

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização no Co-processamento de Resíduos na
Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade
e Impacto Ambiental**

Autor: **Ricardo Carrasco Carpio**

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

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

Itajubá, Novembro de 2005

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização no Co-processamento de Resíduos na
Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade
e Impacto Ambiental**

Autor: **Ricardo Carrasco Carpio**

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 2005

MG – Brasil

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização no Co-processamento de Resíduos na
Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade
e Impacto Ambiental**

Autor: **Ricardo Carrasco Carpio**

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. Leandro dos Santos Coelho – PUC-PR

Prof. Dr. Sebastião Varella - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Genésio José Menon - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Nelson Manzanares Filho - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge - IEM/UNIFEI (Co-Orientador)

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

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe (“in memoriam”).

Agradecimentos

A realização de uma tese de doutorado apóia-se em teorias, idéias e técnicas que são aprendidas durante a formação para poder assim aprofundar no conhecimento de aspectos pouco conhecidos e desenvolver, no melhor dos casos, novas metodologias. É difícil avaliar quanto tem realmente de aporte pessoal no resultado do trabalho. Mas sem dúvida o mais genuinamente próprio é o esforço e dedicação investidos na realização da tese. No entanto, esse esforço e dedicação são compartilhados por todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente têm me apoiado durante estes anos.

Nesse sentido agradeço:

À Universidade Federal de Itajubá, pela oportunidade da realização deste trabalho.

A toda minha família pelo incentivo e apoio à minha decisão, pela palavra de ânimo e estímulo que muitas vezes foi o principal reforço para a realização deste trabalho.

Aos professores Rogério José da Silva e Ariosto Bretanha Jorge, pela atenciosa ajuda e incentivo, transmitindo conhecimentos ao longo deste trabalho e apoiando sempre o desenvolvimento desta tese de Doutorado.

Aos amigos Benjamim, Carlos, Ramiro, Francisco, Aldo e aos meus amigos estrangeiros e brasileiros, pelo companheirismo e amizade durante esta jornada. Ao meu amigo e colega Leandro Coelho pela ajuda na realização deste trabalho. E a Verônica por sua paciência e compreensão.

Aos funcionários da PRPPG, do DRA e da BIM pela atenção dispensada durante todo o curso.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos

Ricardo Carrasco Carpio

*“Embora ninguém possa voltar atrás
e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora
e fazer um novo fim”*

(Chico Xavier)

Resumo

CARPIO, R. C. (2005), *Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental*, Itajubá, 194p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Esta tese apresenta um modelo de otimização para o uso de resíduos industriais como combustíveis alternativos considerando restrições de qualidade, consumo específico de calor, emissões de poluentes, entre outras. O modelo leva em consideração os custos de matéria-prima, de combustíveis e um outro fator importante que é o custo do consumo de energia elétrica requerida para moagem. Na modelagem foram utilizadas duas técnicas de otimização: (i) a determinística, através do método de Programação Seqüencial Quadrática (SQP) em combinação com o método de Monte Carlo e (ii) as heurísticas, através do Algoritmo Genético (AG) e Evolução Diferencial (ED) aplicando funções de penalização para validar os resultados obtidos. Dos algoritmos utilizados, os Algoritmos Genéticos não mostraram uma solução satisfatória, apresentando problemas de convergência devido à necessidade de satisfazer todas as restrições impostas. Já para a SQP e a ED, os resultados foram satisfatórios com uma pequena diferença entre os valores ótimos obtidos. O método de ED demandou um maior tempo computacional quando comparado com a SQP devido ao grande número de avaliações da função objetivo, característica inerente a ED. Os resultados obtidos através da modelagem mostraram-se satisfatórios, sendo possível calcular os níveis de substituição do combustível primário pelo combustível alternativo derivado dos resíduos industriais, levando-se em conta os limites aceitáveis de emissões de poluentes, as normas de qualidade do cimento assim como outros parâmetros específicos da indústria de cimento.

Palavras Chave

Otimização, Programação Sequencial Quadrática, Algoritmo Genético, Evolução Diferencial, Custos, Impacto Ambiental, Co-processamento de Resíduos Industriais, Indústria de Cimento.

Abstract

CARPIO, R. C. (2005), *Optimization in the Co-Processing of Waste in the Cement Industry* *Comprising Cost, Quality and Environmental Impact*, Itajubá, 194p. PhD. Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

This PhD thesis presents an optimization model for the use of industrial waste as alternative fuels taking into account targets such as quality, specific heat consumption, and pollutant emissions constraints, among others. The model takes into account the raw material and fuel cost, and also the electric power consumption cost requested for grinding which is another important factor. In the modeling, two optimization techniques were used: (i) the deterministic approach, through the Quadratic Sequential Programming (SQP) method in a combination with Monte Carlo's method and (ii) the heuristic approach, through the Genetic Algorithm (GA) and Differential Evolution (DE) techniques applying penalty functions in order to validate the obtained results. Among the employed algorithms, the GAs didn't show a satisfactory solution, presenting convergence problems due to the need of satisfying all the imposed restrictions. On the other hand, for the SQP and the DE algorithms, the results were satisfactory with a small difference between the obtained optimum values. The DE method demanded a larger computational time when compared with the SQP due to the great number of objective function evaluations, an inherent characteristic of the DE. The results obtained from the modelling were quite satisfactory, being possible to evaluate the levels of substitution of the primary fuel for the alternative fuel derived from the industrial wastes, taking into account the acceptable limits of pollutant emissions, the cement quality standards as well as others parameters specific which are for the cement industry.

Keywords

Optimization, Sequential Quadratic Programming, Genetic Algorithms, Differential Evolution, Cost, Environmental Impact, Co-processing of Industrial Wastes, Cement Industry.

Sumário

SUMÁRIO	I
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VIII
SIMBOLOGIA	XI
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	6
1.2 Contribuição do Trabalho.....	7
1.3 Organização do Trabalho.....	7
CAPÍTULO 2 CARACTERÍSTICAS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO.....	9
2.1 Introdução.....	9
2.2 Características e Propriedades do Cimento Portland.....	9
2.2.1 Qualidade e Tipos de Cimentos Fabricados no Brasil.....	11
2.2.2 Propriedades e Características Físico-Químicas do Cimento Portland	14
2.3 Processo da Fabricação do Cimento	18
2.3.1 Reações na Formação do Clínquer	26
2.3.2 Módulos de Controle da Mistura.....	32
2.3.3 Composição Típica dos Cimentos	34
2.3.4 Constituição Mineralógica e Características do Clínquer	36
CAPÍTULO 3 QUALIDADE NA INDÚSTRIA DO CIMENTO.....	38
3.1 Introdução.....	38

3.2	Efeitos da Composição do Clínquer e Superfície Específica na Resistência do Cimento	38
3.2.1	Efeito da Composição Química do Clínquer na Moagem e no Consumo de Eletricidade.....	45
3.2.2	Moagem do Cimento com Multicomponentes	48
3.3	Influência dos Metais Pesados.....	50
3.3.1	Comportamento dos Metais Pesados no Processo de Fabricação de Cimento.....	50
3.3.2	Efeitos dos Metais Pesados na Estrutura do Clínquer e nas Propriedades do Cimento	52
3.4	Influência dos Mineralizadores	56
CAPÍTULO 4 COMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA DO CIMENTO		61
4.1	Introdução.....	61
4.2	Combustíveis Convencionais na Indústria do Cimento.....	64
4.2.1	Carvão Mineral.....	64
4.2.2	Coque de Petróleo.....	67
4.3	Combustíveis Alternativos na Indústria do Cimento.....	70
4.3.1	Classificação dos Resíduos Segundo a Norma Brasileira	70
4.3.2	Mudanças Prioritárias Quando se Queimam Combustíveis Alternativos	71
4.3.3	Borra Oleosa (Óleo Lubrificante Usado).....	72
4.3.4	Pneus.....	74
4.3.5	Combustíveis Alternativos da Agroindústria	76
4.4	Resíduos Perigosos.....	78
CAPÍTULO 5 EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA INDÚSTRIA DO CIMENTO.....		81
5.1	Introdução.....	81
5.2	Efeitos das Emissões de Poluentes	82
5.2.1	Efeito Global	82
5.2.2	Efeito Regional	83
5.2.3	Efeito Local	85
5.3	Análises das Emissões de Poluentes.....	85
5.3.1	Emissões de CO ₂	86
5.3.2	Emissões de SO ₂	88
5.3.3	Emissões de NO _x	92

5.3.4	Emissões de Pó	96
5.3.5	Outras Emissões (Metais Pesados)	96
CAPÍTULO 6 OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO		102
6.1	Introdução	102
6.2	Problema Geral de Otimização	103
6.3	Uma Forma de Classificação dos Métodos	104
6.4	Técnicas de Otimização Utilizadas no Trabalho	105
6.4.1	Programação Sequencial Quadrática (SQP)	106
6.4.2	Algoritmo Genético (AG)	107
6.4.3	Simulação de Monte Carlo (MC)	110
6.4.4	Evolução Diferencial (ED)	111
CAPÍTULO 7 MODELO DE OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO		115
7.1	Introdução	115
7.2	Construção do Modelo da Mistura das Matérias-Primas e Combustíveis	120
7.3	Construção do Modelo da Mistura da Superfície Específica quando são Considerados outros Componentes Durante a Fase de Moagem	128
7.4	Exemplo de Cálculo	131
7.5	Validação dos resultados	145
CAPÍTULO 8 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES		148
8.1	Conclusões	148
8.2	Recomendações para Trabalhos Futuros	150
APÊNDICE I CÁLCULO DA VAZÃO DOS GASES DA COMBUSTÃO PARA UM PROCESSO DE VÍA SECA E DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PESADOS NOS COMBUSTÍVEIS		152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		161

Lista de Figuras

Figura 2.1 Etapas do processo de fabricação do cimento Portland.	10
Figura 2.2 Agulha de Le Chatelier	17
Figura 2.3 Identificação das etapas de fabricação do cimento	21
Figura 2.4 Esquema de um forno de via úmida com resfriador de grelhas	23
Figura 2.5 Esquema de uma instalação de um forno rotativo com pré-aquecedor de 4 estágios	24
Figura 2.6 Esquema de uma instalação de um forno rotativo com pré-calcinador e resfriador de grelhas	24
Figura 2.7 Relação da energia requerida versus a superfície específica	26
Figura 2.8 Identificação das diferentes zonas para um processo de via úmida	28
Figura 2.9 Identificação das diferentes zonas para um processo de via seca	30
Figura 2.10 Efeitos do módulo de sílica na clinquerização.....	33
Figura 2.11 Efeitos do módulo de alumina na clinquerização.	33
Figura 3.1 Resistência à compressão do cimento medida e calculada	40
Figura 3.2 FCH versus. Resistência aos 28 dias	41
Figura 3.3 Resistência medida versus calculada aos 3 dias	42
Figura 3.4 Resistência medida versus calculada aos 7 dias	42
Figura 3.5 Resistência medida versus calculada aos 28 dias	42
Figura 3.6 Efeito do SO_3 e C_3S na resistência do cimento	44

Figura 3.7 Efeito do C_3S e superfície específica (<i>Blaine</i>) na resistência do cimento	44
Figura 3.8 Efeito do SO_3 e C_3A na resistência do cimento	45
Figura 3.9 Efeito do SO_3 e C_2S na resistência do cimento	45
Figura 3.10 Relação entre o módulo de sílica e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.	47
Figura 3.11 Relação entre o módulo de alumina e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.	47
Figura 3.12 Relação entre o total de álcalis e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.	48
Figura 3.13 Processo simplificado da indústria de cimento.	51
Figura 3.14 Porcentagem de cal livre a diferentes temperaturas para uma mistura com e sem mineralizadores	58
Figura 3.15 Relação entre o conteúdo a cal livre e a temperatura de queima da mistura com mineralizadores	58
Figura 4.1 Combustíveis utilizados na indústria do cimento.	62
Figura 4.2 Consumo de energia em porcentagem no Setor Cimento Brasileiro – 1987/2002	63
Figura 4.3 Classificação do Carvão Mineral.	65
Figura 4.4 Geração Global de Eletricidade em 2000	65
Figura 4.5 Consumo Global de Energia em 2000	66
Figura 4.6 Mercado do coque verde de petróleo no mundo em 1999	69
Figura 4.7 Recuperação de Material dos Pneus Usados	75
Figura 4.8 Pneu radial de automóvel	76
Figura 5.1 Mecanismo do aquecimento global	83
Figura 5.2 Mecanismo da acidificação, com efeito, através da chuva ácida.	84
Figura 5.3 Emissões de CO_2 em função dos combustíveis utilizados durante a fabricação do cimento	87
Figura 5.4 Fluxograma para calcular as emissões de CO_2 da matéria-prima.	88

Figura 5.5 Mecanismo de formação do SO ₂	89
Figura 5.6 Mecanismo de formação do NO _x	93
Figura 6.1 Técnicas de Otimização.	104
Figura 6.2 Problema de otimização com restrições não lineares e restrições lineares.	106
Figura 6.3 Problema com função objetivo quadrática e restrições lineares e função objetivo linear com restrições lineares.	107
Figura 6.4. Esquema de um cromossomo	108
Figura 6.5 Ciclo do Algoritmo Genético.	109
Figura 6.6 Processo de Cruzamento para D = 7 parâmetros.	113
Figura 6.7 Exemplo de como funciona a ED para uma função simples.	114
Figura 7.1 Entrada de dados da planta e número de iterações.	132
Figura 7.2 Dados de entrada dos custos das matérias-primas e combustíveis.	133
Figura 7.3 Dados de entrada da matéria-prima 1 e metais pesados.	134
Figura 7.4 Dados de entrada da matéria-prima 2 e metais pesados.	134
Figura 7.5 Dados de entrada da matéria-prima 3 e metais pesados.	135
Figura 7.6 Dados de entrada da matéria-prima 4 e metais pesados.	135
Figura 7.7 Dados de entrada do combustível 1 e metais pesados.	136
Figura 7.8 Dados de entrada do combustível 2 e metais pesados.	137
Figura 7.9 Dados de entrada do combustível 3 e metais pesados.	137
Figura 7.10 Restrições dos óxidos, módulos da mistura e metais pesados.	138
Figura 7.11 Resultado do custo do clínquer, emissões e consumo de combustível.	139
Figura 7.12 Resultado da composição dos óxidos clínquer e módulos de controle da mistura.	139
Figura 7.13 Volume dos gases emitidos durante o processo de combustão.	140
Figura 7.14 Mistura ótima das matérias-primas e combustíveis.	141
Figura 7.15 Concentração dos principais metais pesados do combustível 1.	142
Figura 7.16 Concentração dos principais metais pesados do combustível 2.	142

Figura 7.17 Concentração dos principais metais pesados do combustível 3.....	143
Figura 7.18 Resistência à compressão da pasta de cimento.	144
Figura 7.19 Temperatura adiabática da Chama.....	144
Figura 7.20 Principais parâmetros de controle do ED.....	146

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Principais tipos de cimentos Portland normalizados no Brasil.....	15
Tabela 2.2 Características físicas e mecânicas.....	16
Tabela 2.3 Limites máximos dos componentes químicos.....	18
Tabela 2.4 Características dos tipos de processo em fornos rotativos.....	25
Tabela 2.5 Composição química das matérias-primas.....	27
Tabela 2.6 Componentes e constituintes do clínquer.....	27
Tabela 2.7 Temperatura de reação dos compostos do clínquer.....	31
Tabela 2.8 Efeitos do FSC na farinha e no clínquer.....	34
Tabela 2.9 Composição química mineralógica do cimento Portland.....	35
Tabela 2.10 Composição típica dos compostos do clínquer.....	35
Tabela 3.1 Variáveis utilizadas na análise de sensibilidade.....	43
Tabela 3.2 Relação entre os parâmetros químicos e as constantes <i>A</i> e <i>B</i>	46
Tabela 3.3 Influência da porcentagem dos componentes do cimento na obtenção da superfície específica.....	49
Tabela 3.4 Limites dos componentes do cimento e superfície específica.....	50
Tabela 3.5 Concentração de metais pesados no cimento.....	53
Tabela 3.6 Efeitos dos metais no processo de clínquerização.....	56

Tabela 3.7 Efeitos dos metais nas propriedades do cimento	57
Tabela 4.1 Consumo de Combustível em tonelada equivalente de petróleo (10^3 tEP) no Setor Cimenteiro Brasileiro – 1986/2002	63
Tabela 4.2 Consumo de Combustível em porcentagem no Setor Cimenteiro Brasileiro – 1986/2002	63
Tabela 4.3 Principais Características dos Carvões Brasileiros	66
Tabela 4.4 Componentes das cinzas em amostras de carvão mineral	67
Tabela 4.5 Análise das cinzas do carvão “Vapor do Leão”	67
Tabela 4.6 Características do Coque verde de Petróleo da RPBC	69
Tabela 4.7 Comparação do valor do calor disponível a 700 °C para diferentes combustíveis	72
Tabela 4.8 Composição química média de um pneu.	76
Tabela 4.9 Características de alguns resíduos agrícolas	77
Tabela 4.10 Análise da composição das cinzas de casca de arroz, carvão e coque	78
Tabela 4.11 Resíduos perigosos gerados por algumas indústrias selecionadas	80
Tabela 5.1 Categoria do efeito ou impacto das emissões na indústria do cimento	82
Tabela 5.2 Formação e remoção do SO ₂ na zona de moagem e diferentes zonas do forno	92
Tabela 5.3 Emissões de SO ₂	92
Tabela 5.4 Emissões de NOx	95
Tabela 5.5 Emissões de pó para a atmosfera.	96
Tabela 5.6 Riscos a saúde devido às emissões na indústria de cimento.....	97
Tabela 5.7 Efeitos dos metais na saúde humana	97
Tabela 5.8 Utilização e fontes dos metais (elementos traços)	98
Tabela 5.9 Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD.....	100
Tabela 5.10 Limites Máximos de Emissão	100
Tabela 5.11 Faixa de emissões nas indústrias de cimento européias	101

Tabela 7.1 Composição química das matérias-primas do cru	120
Tabela 7.2 Composição dos combustíveis primários e alternativos utilizados.	121
Tabela 7.3 Limites do conteúdo do material e superfície específica.....	129
Tabela 7.4 Resultado da otimização da função objetivo, para diferentes valores do fator de mutação (F) com a ED	145
Tabela 7.5 Resultado da otimização do valor da função objetivo, usando diferentes métodos de otimização	146
Tabela 7.6 Resumo dos resultados de otimização	147

Simbologia

Símbolos Latinos

Símbolo	Descrição	Equação	Página
A, B	constantes que dependem da composição química	3.8	46
C	porcentagem de cada componente	3.9	49
C_i	coeficiente imposta para a violação de i-ésima restrição	6.3	110
CR	constante de cruzamento	6.7	113
D	número de dimensões	6.7	113
F	constante de mutação	6.5	112
FCH	característica química do cimento	3.4	41
NP	tamanho da população	6.4	112
p	energia requerida	7.1	122
P	energia consumida	3.8	46
p_i	custos das matérias-primas	7.1	122
R	resistência à compressão	3.1	39
R^2	coeficiente de determinação múltipla	3.5	41
S	superfície específica (Blaine)	3.8	46
SD	desvio padrão	3.5	41
S^q	vetor direção de busca no espaço de projeto	6.1	107
S_w	granulometria (superfície) específica	3.1	39
$u_{j_i,G+1}$	vetor teste	6.6	112
$v_{i,G+1}$	vetor mutante	6.5	112
X^o	variáveis do projeto	6.1	107

x	variáveis do modelo	7.1	122
$X_{Al_2O_3}$	porcentagem de óxido de alumínio	2.5	35
X_{CaO}	porcentagem de óxido de cal	2.5	35
$X_{Fe_2O_3}$	porcentagem de óxido de ferro	2.5	35
$x_{i,G}$	vetor de geração D-dimensional	6.4	112
X_{SiO_2}	porcentagem de óxido de silício	2.5	35
X_{SO_3}	porcentagem de tri-óxido de enxofre	2.5	35

Símbolos Gregos

Símbolo	Descrição	Equação	Página
α^*	escalar que define o passo	6.4	107
δ_i	valor da restrição i	6.3	110

Índices

Símbolo	Descrição	Equação	Página
3D	três dias	3.1	39
7D	sete dias	3.2	39
28D	vinte oito dias	3.3	39
K	clínquer	3.9	49
Z	pozolâna	3.10	49
S	escória	3.11	49
C	cinzas volantes	3.12	49
q	representa o número de iterações	6.1	107
q-1	representa o número de iterações menos um	6.1	107
r_1, r_2, r_3	números aleatórios	6.5	112

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o campo da otimização vem apresentando uma maior aplicação nas mais variadas áreas das ciências. Um problema de otimização tem a finalidade de maximizar (ou minimizar) um determinado critério (custo, lucro, tempo, emissões, etc), sendo que as restrições impostas levam a uma solução dentro dos parâmetros fixados, que seja a melhor possível.

Na indústria de cimento, a maioria de trabalhos que utilizam as mais variadas técnicas de otimização está direcionada para estimar o desenvolvimento da resistência do cimento ao longo do tempo. Simuladores de plantas de cimento como ferramenta de treinamento também são utilizadas por algumas indústrias.

Atualmente, a indústria de cimento tem procurado soluções no que diz respeito aos combustíveis utilizados para a fabricação do clínquer¹, à eletricidade consumida no processo de produção, ao controle das emissões de poluentes, a utilização de adições ativas, e tudo isto, sem perder a qualidade de seu principal produto final, que é o cimento. Estas soluções devem atender aos requisitos de qualidade do produto às restrições ambientais e permitir alcançar um menor custo final de produção.

Com a finalidade de melhorar o processo e reduzir o impacto ambiental, sem perder a qualidade, é possível utilizar técnicas de otimização visando determinar a melhor configuração do sistema, melhorando ainda mais a eficiência da produção e possibilitando menores custos. As técnicas de otimização têm como vantagens diminuir o tempo dedicado ao projeto, possibilitando o tratamento simultâneo de uma grande quantidade de variáveis e restrições de difícil visualização gráfica, e possibilitando a obtenção de soluções com um menor custo.

O forno rotativo da indústria de cimento consome grandes quantidades de combustíveis tais como carvão mineral, óleo combustível, gás natural e outros. Cerca de 80% da energia

¹ Componente base de fabricação do cimento

total consumida numa instalação de produção de cimento Portland é referente à produção de clínquer (Carvalho Filho, 2001).

Devido ao alto consumo de calor no processo de fabricação de clínquer para a produção de cimento, esta indústria sempre preocupou-se, ao longo de sua história, com a utilização de combustíveis de baixo custo sem perda de qualidade. Uma das alternativas encontradas para se obter a economia de recursos energéticos foi o co-processamento de resíduos industriais e urbanos, o que, por outro lado, veio a ser uma solução para o tratamento e disposição desses resíduos. Esses resíduos tanto substituem o combustível primário quanto fornecem matéria-prima para a produção do clínquer através de suas cinzas, que são incorporadas ao clínquer. O processo consiste basicamente na substituição de uma parcela do combustível tradicional por um resíduo. Considerando-se que os fornos operam em altas temperaturas, os mesmos podem ser considerados ideais para a queima desses resíduos, permitindo a destruição térmica destes com alta eficiência (acima de 99,99% de eficiência de destruição).

A grande preocupação atual é com a garantia da eficiência de destruição de resíduos perigosos no processo de queima de combustíveis alternativos, para que os níveis de emissões de poluentes sejam, pelo menos, considerados aceitáveis e seguros do ponto de vista ambiental.

A indústria cimenteira tem no co-processamento uma solução que satisfaz as atuais exigências de controle ambiental (CONAMA, 1999a), pois proporciona, no momento da destruição térmica dos resíduos no sistema do forno, o aproveitamento térmico de seu poder calorífico, substituindo parcialmente a queima de combustíveis fósseis não renováveis, constituindo uma forma adequada de destinação aos resíduos industriais gerados. Além disso, os vários componentes das matérias-primas reagem com as cinzas que se encontram nos gases, permitindo a sua incorporação na forma de sólidos no clínquer.

A utilização de resíduos como combustíveis na produção de cimento não é novidade. Este processo é amplamente utilizado na Europa e nos Estados Unidos e a cada dia vem sendo mais utilizado no Brasil. Os primeiros testes de queima com resíduos em fornos de cimenteiras foram realizados, em 1970, nos Estados Unidos (Benoit e Hamel, 1993). Na década de 1980, o co-processamento tornou-se uma opção para as entidades ambientalistas reguladoras e para o público conscientizado quanto aos problemas do meio ambiente, passando a ser uma alternativa preferida para a disposição final de certos tipos de resíduos perigosos gerados (Benoit e Hamel, 1993). Atualmente, nos Estados Unidos, a substituição de combustíveis tradicionais por meio do co-processamento tem permitido uma economia anual equivalente a um milhão de toneladas de carvão (Silcon, 2002). No Brasil foram co-

processados entre 1991 e 2003 aproximadamente 1,6 milhões de toneladas de resíduos, e atualmente a indústria cimenteira nacional tem a capacidade de poder co-processar mais de 1,5 milhão t/a de resíduos (FIMAI, 2004).

Segundo Hansen (2003) quando se utilizam resíduos como combustíveis nos fornos de cimento é importante conhecer cada um deles, bem como as alterações que estes podem ocasionar na qualidade, na operação do forno e nas emissões de poluentes. Tais alterações podem ser verificadas: na queda da temperatura de chama devido a existência de maior umidade em muitos combustíveis residuais, na dificuldade de medições pela alimentação não uniforme dos resíduos em um determinado tempo da combustão, pelas modificações no processo de transferência de calor devido à queda da temperatura pelo excesso de ar utilizado, e a dificuldade na ignição que alguns combustíveis alternativos apresentam.

Cabe mencionar que os resíduos que podem ser utilizados nos fornos de cimento devem ter características orgânicas que permitam a substituição do uso de combustíveis não renováveis e respeitem a classificação de resíduos da Norma Brasileira NBR 10.004 (1987).

Um outro fator a ser considerado durante a fabricação do cimento é o consumo de eletricidade. Cerca de 60% da energia elétrica requerida para produzir uma tonelada de cimento é consumida nos processos de moagem das matérias-primas e do clínquer. Isto representa uma porcentagem significativa do custo total de produção do cimento. A energia consumida nos moinhos está na faixa entre 16,5 a 63,5 kWh/t com uma média de 36 kWh/t (Tokyay, 1999).

Cabe mencionar que a energia consumida é uma função da superfície específica desejada na fabricação de um determinado tipo de cimento, e dos principais parâmetros químicos do clínquer, tais como: Al_2O_3 , cal livre, módulo de sílica, módulo de alumina, fase líquida, álcalis, entre outros, que afetam o consumo de energia durante a fase de moagem.

Além disso, dependendo do tipo de cimento a ser fabricado durante o processo de moagem, diferentes adições são misturadas conjuntamente com o clínquer com a finalidade de obter o cimento desejado. Tsivilis *et al.* (1992) formularam correlações usando uma mistura do clínquer com outros componentes como: as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos² naturais e as cinzas voláteis, com a finalidade de determinar a porcentagem de participação de cada componente no cimento, assim como calcular a superfície específica ótima quando se realiza a mistura destes componentes.

² Material de origem natural ou artificial ricos em sílica.

Sabe-se que a qualidade é um fator importante a ser considerado quando o cimento é fabricado. A resistência à compressão é vista como uma propriedade de qualidade, sendo que a resistência tem uma relação direta com *a composição química e o tamanho da partícula* (superfície específica). Por outro lado, existem também outros componentes que têm uma influência sobre a qualidade do cimento durante a fase de fabricação, como os *metais pesados e mineralizadores*, contidos na matéria-prima e nos combustíveis.

Os metais pesados se encontram, em quantidades pequenas, nos combustíveis utilizados na indústria de cimento (carvão mineral, coque de petróleo, óleo combustível ou os resíduos utilizados como combustíveis) e nas matérias-primas (calcário, argila e areia). Alguns destes metais, como ferro e alumínio, são componentes essenciais do cimento.

Devido à alta temperatura de chama, em torno de 2000°C, os sólidos alcançam temperaturas máximas entre 1400°C a 1500°C o forno queima a parte orgânica, deixando os compostos metálicos. Estes compostos metálicos reagem quimicamente com a argila, o calcário e com outras matérias-primas, formando uma estrutura cristalina resistente. Os metais ficam então permanentemente confinados a essa estrutura, tornando-se parte do clínquer. A presença de metais pesados em níveis elevados, ao mesmo tempo em que podem trazer benefícios à qualidade de clínquer, podem também afetar a formação das fases cristalinas do clínquer, e como consequência afetar a moagem e a resistência do cimento. Se estas concentrações aumentam além de certos níveis, podem ter uma influência significativa no processo de produção de clínquer e nas propriedades do cimento. Cabe mencionar que nem todos os metais pesados têm efeitos prejudiciais para o clínquer ou a saúde.

Os mineralizadores são componentes minoritários que estimulam a formação de silicato tricálcico ou alita (C_3S). Caracterizam-se pelo efeito *fundente e mineralizador* no processo de clinquerização.

Define-se como *fundente* aquela substância capaz de abaixar a temperatura na formação da fase líquida, e *mineralizadora* aquela substância que acelera a velocidade de um processo de reação que tem lugar em estado sólido, dentro da fase líquida ou na interfase sólido-líquido. Os mineralizadores utilizados na fabricação são de origem natural (sulfato de cálcio, fluoretos) ou industrial como silicofluoretos de sódio, que são utilizados com a finalidade de realizar economia e superar os problemas pelo uso de combustíveis com alto conteúdo de cinzas.

Como descrito anteriormente, no sistema de produção de cimento consome-se uma quantidade significativa de combustíveis fósseis, como principal fonte de energia térmica e, de forma secundária, para os diversos equipamentos auxiliares, tais como máquinas

escavadoras, veículos de transporte, grupos geradores etc. Também se consome eletricidade para os sistemas de básculas, moagem, esteiras transportadoras etc.

O consumo desses combustíveis origina a emissão de gases à atmosfera, como por exemplo, dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), com seus efeitos correspondentes ao meio ambiente. Os diferentes tipos de efeitos no meio ambiente, originados pela produção de cimento, estão associados ao tipo de impacto num âmbito geográfico, podendo ser de atuação global (efeito estufa), regional (acidificação e eutrofização³) e local (contaminação do ar).

Estas emissões ambientais têm motivado o setor cimenteiro a realizar planejamentos ambientais, dedicados a reduzir a geração e as emissões de poluentes, e melhorar o processo de produção do clínquer (Carvalho Filho, 2001). No Brasil, existem resoluções por parte dos órgãos ambientais que regulam as emissões quando se realiza co-processamento de resíduos em fornos de clínquer como, por exemplo, a Resolução nº 264, de 26 de Agosto de 1999 (CONAMA, 1999a), além de outras Resoluções ou Deliberações Normativas dos diferentes Estados da Federação, que tratam do mesmo assunto.

Cabe mencionar que a maioria de trabalhos voltados para o setor cimenteiro tendem à resolução de problemas específicos, quais sejam: na área de resistência, nos efeitos das incorporações de metais no clínquer, nas emissões de poluentes, dentre outros. Deve-se atentar que a complexidade do processo de fabricação do cimento abrange uma variedade de aspectos que devem ser considerados, tais como: a qualidade, o meio ambiente, os custos e a redução do consumo de combustíveis fósseis.

Portanto, como consequência do co-processamento de resíduos industriais e urbanos nos fornos rotativos da indústria de cimento, surgiu a necessidade de um estudo mais aprofundado, aplicando técnicas de otimização (clássicas e heurísticas), com o objetivo de garantir uma melhor estabilidade de operação do forno, a redução no consumo de energia e a minimização dos impactos ambientais.

O presente trabalho visa contribuir para esse estudo, através do desenvolvimento de um modelo matemático aplicado a fornos rotativos da indústria de cimento, quando se realiza o co-processamento de resíduos industriais. Através desse modelo será possível avaliar os efeitos dos resíduos utilizados, na qualidade do clínquer, no meio ambiente no custo de fabricação, no consumo de energia elétrica, entre outros. Isto possibilitará um entendimento

³ Elevado conteúdo de nitrogênio nas reservas hidrológicas e solos agrícolas, provocando desequilíbrio do ecossistema.

da ocorrência das reações químicas e um estudo das influências dos principais parâmetros operacionais durante a operação do forno.

1.1 Objetivos

Neste trabalho de tese tem-se como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático com base em algoritmos de otimização, o qual possa auxiliar a indústria de cimento nos controles das dosagens de matérias-primas, dos combustíveis, do processo de combustão, e de qualidade do produto, durante a fabricação do clínquer, quando se utilizam resíduos industriais, como combustíveis alternativos.

Através desse modelo é possível avaliar os efeitos da utilização de combustíveis alternativos na qualidade do clínquer, no meio ambiente e na saúde humana, através das emissões de poluentes e dos níveis de metais incorporados, e nos custos de fabricação do clínquer.

Além disso, o modelo leva em conta um outro fator importante, que é o custo do consumo de energia elétrica requerida para moagem, para uma determinada superfície específica, sendo que esta estará em função de outros componentes durante a fase de moagem, tais como: material pozolânico, escória de alto-forno e cinzas volantes. Uma vez obtida a composição ótima do clínquer, esta é modelada através de equacionamento estimando a resistência à compressão para as diferentes idades do cimento, considerando os limites estabelecidos pelas normas NBR 5737 (1992), NBR 5736 (1991), NBR 5735 (1991), entre outras.

O modelo tem como base ferramentas de otimização para modelar os vários problemas considerados (custos, qualidade, impacto ambiental), uma vez definidas as funções objetivo e as correspondentes restrições. Como restrições a serem satisfeitas pelo modelo, pode-se citar restrições para a qualidade do cimento produzido e o controle das emissões, no sentido de que estas fiquem abaixo dos limites impostos pela Legislação Ambiental, e para a presença de metais pesados, juntamente com a queima de resíduos industriais.

São implementados algoritmos de otimização buscando mínimos globais, combinando-se métodos probabilísticos como Monte Carlo, técnicas clássicas e heurísticas, para obter-se a melhor solução ao problema. A seleção dos algoritmos de otimização constitui um elemento chave na formulação do problema, com a finalidade que o modelo funcione em condições ótimas de operação.

1.2 Contribuição do Trabalho

Uma das principais contribuições do presente trabalho é a apresentação de um modelo matemático aplicado à indústria de cimento, abrangendo diversos aspectos, muitas vezes não considerados, tais como custos, qualidade e impacto ambiental. Nesse modelo, através da simulação, é possível obter informações a respeito das emissões, consumo de combustível, composição do clínquer, entre outros parâmetros, quando se utilizam resíduos industriais no processo.

Na maioria de casos quando se testa um novo resíduo ou a mistura de resíduos “blend”, as indústrias de cimento realizam os denominados testes em branco e testes de queima para observar o que acontece com os diversos parâmetros citados anteriormente. Com a modelagem permite-se prever o comportamento destes parâmetros sem ter que realizar uma queima direta desses resíduos no forno. É evidente que a fabricação de cimento é um processo dinâmico, complexo e de grande sensibilidade, mas a modelagem pode ajudar a compreender em menor tempo, através do equacionamento, o que ocorre no interior de um forno rotativo da indústria de cimento.

1.3 Organização do Trabalho

No Capítulo 2 apresenta-se, do ponto de vista geral, as etapas do processo de fabricação do cimento, seus principais constituintes mineralógicos, assim como uma breve discussão das características físico-químicas e das propriedades do clínquer, apresentando as especificações técnicas através das Normas Técnicas Brasileiras, as quais servirão de base para a construção do modelo.

No Capítulo 3 são tratados os efeitos e a importância da *resistência* do cimento como uma propriedade de qualidade, sendo que a resistência tem uma relação direta com a *composição química e o tamanho da partícula* (superfície específica). Por outro lado, existem também outros componentes que têm uma influência sobre a qualidade do cimento durante a fase de fabricação, tais como os *metais pesados e os mineralizadores* contidos na matéria-prima e nos combustíveis.

No Capítulo 4 são apresentados os principais combustíveis utilizados, atualmente, pela indústria do cimento, assim como os combustíveis alternativos, que podem ser utilizados como combustíveis substitutos dos convencionais. Foram levantadas as características básicas destes combustíveis convencionais e alternativos, como também dos resíduos perigosos, que possam ser utilizados nos fornos de cimento.

No Capítulo 5 são analisadas as principais emissões de poluentes tais como: dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), e outras substâncias, como, por exemplo: material particulado (pó), alguns metais pesados, compostos orgânicos voláteis, entre outros. Analisam-se o seu impacto no meio ambiente e na saúde humana, verificando os limites permitidos pelas instituições ambientais, na Europa, Estados Unidos e no Brasil.

No Capítulo 6 é apresentada uma classificação das principais técnicas de otimização, para logo mostrar, de uma forma simples, as técnicas utilizadas, em função da aplicação do problema proposto. Cabe mencionar que se realiza uma combinação de técnicas probabilísticas através de Monte Carlo e métodos determinísticos e heurísticos como ferramentas para modelar o presente trabalho de tese.

No Capítulo 7 é apresentado o modelo de otimização e a validação do mesmo, quando se realiza o co-processamento de resíduos industriais na fabricação do cimento. O modelo é baseado na descrição dos limites restritivos apresentados nas capítulos anteriores, porque são eles que dão suporte para a construção do modelo.

No Capítulo 8 são apresentadas as conclusões e algumas propostas para trabalhos futuros.

No Apêndice I é descrito um exemplo de cálculo da vazão dos gases produto da combustão assim como o cálculo da concentração dos metais pesados no combustível, sendo estes cálculos parte importante do modelo, que foram utilizados no Capítulo 7.

A principal finalidade de calcular as concentrações é verificar a porcentagem que pode ficar retida na estrutura do clínquer e a porcentagem emitida ao meio ambiente, sendo que estas concentrações emitidas devem ficar abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente, sem prejudicar a saúde humana.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

2.1 Introdução

Atualmente, o cimento Portland é o principal tipo de cimento utilizado em todo o mundo, sendo sua produção a maior em quantidade, se comparada a outros produtos produzidos pelo homem (Chatterjee, 1993). Segundo o BNDES (2005), a produção mundial de cimento em 2004 foi em torno de 1,8 bilhões de t/ano, com destaque para a produção da China, de cerca de 750 milhões de toneladas. A produção mundial de cimento supera a produção mundial de aço bruto, que no mesmo ano de 2004, teve uma produção de 1,050 bilhão de toneladas (IBS, 2005). No Brasil a produção de cimento foi de 40.000,00 milhões de t/ano, sendo a oitava maior no mundo.

O cimento Portland é composto de *clínquer* e *adições*. O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento Portland. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente elas que definem os diferentes tipos de cimento. Na Figura 2.1 se apresenta o processo de fabricação do cimento Portland, sendo cada etapa descrita no item 2.3.

2.2 Características e Propriedades do Cimento Portland

Uma das melhores formas de conhecer as características e propriedades dos diversos tipos de cimento é estudar sua composição.

O *clínquer*, componente base do cimento Portland, é obtido a partir da moagem, homogeneização e posterior queima, em altas temperaturas ($\approx 1450^{\circ}\text{C}$), no interior de um forno rotativo de cimento, a partir de uma mistura pulverizada, denominada de cru ou farinha, proveniente da matéria-prima composta de: calcário, argila, areia, minério de ferro, etc. Os principais elementos químicos que constituem o clínquer são a cal (CaO) e a sílica (SiO_2), que reagem entre si formando silicatos de cálcio, os quais são os principais componentes ativos do cimento.

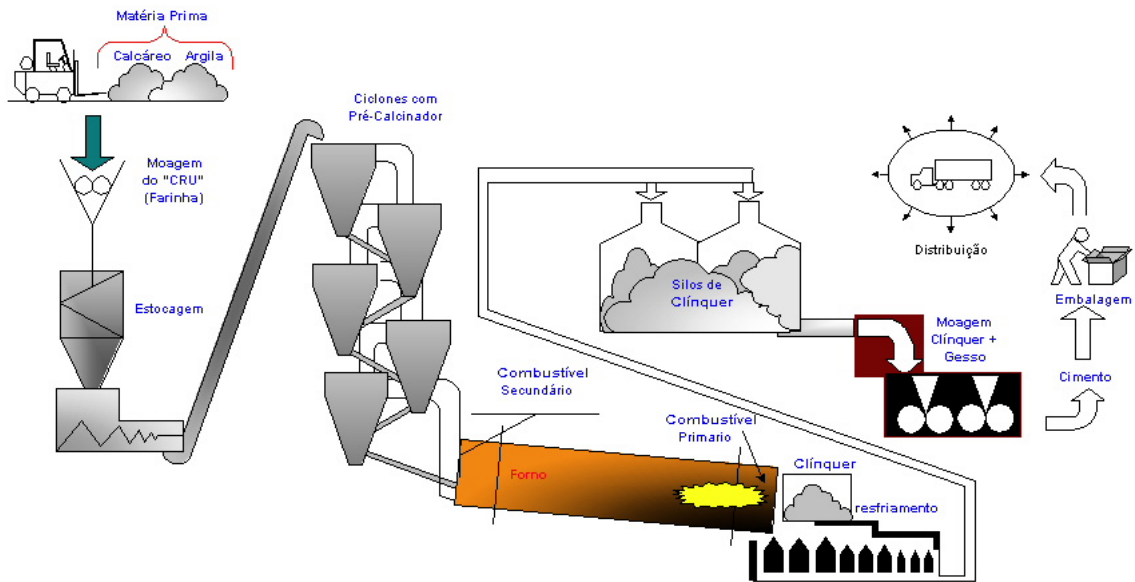


Figura 2.1 Etapas do processo de fabricação do cimento Portland.

As *adições* são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento Portland hoje disponíveis no mercado. Essas outras matérias-primas são o *gesso*, as *escórias de alto-forno*, os *materiais pozolânicos* e os *materiais carbonáticos*.

A adição de *gesso* ao clínquer tem a finalidade de controlar o tempo de endurecimento ou pega, isto é, o início do endurecimento do clínquer quando este é misturado com água. Por isso, o gesso é uma adição presente em todos os tipos de cimento Portland. A quantidade adicionada é pequena: em geral, 3% de gesso para o total de clínquer, em massa (Duda, 1977).

As *escórias de alto-forno* são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Antigamente, as escórias de alto-forno eram consideradas como um material sem maior utilidade, até ser descoberto que elas também tinham a propriedade de ligante hidráulico resistente, ou seja, que reagem em presença de água, desenvolvendo características aglomerantes de forma semelhante à do clínquer. Os níveis de substituição pelo clínquer variam entre 6% a 70% dependendo do tipo de cimento a ser fabricado. Seu uso apresenta melhorias de algumas propriedades, como maior durabilidade e maior resistência final.

Os *materiais pozolânicos* ricos em sílica podem ser de origem natural ou obtidos artificialmente, como por exemplo: cinzas volantes (derivados da queima de carvão mineral

nas usinas termelétricas), argilas calcinadas, rochas vulcânicas, sílica ativa ou matérias orgânicas fossilizadas encontradas na natureza, entre outros. Os materiais pozolânicos, moídos em grãos muito finos e misturados com o clínquer, passam a apresentar propriedades de ligante hidráulico, da mesma forma que no caso da escória de alto-forno. Os níveis de substituição por clínquer podem chegar até a 50%, dependendo do tipo de cimento e sua aplicação, motivo pelo qual a adição de materiais pozolânicos ao clínquer moído com gesso é perfeitamente viável até um determinado limite, sendo que uma das vantagens é a de conferir maior impermeabilidade aos concretos e às argamassas.

Os *materiais carbonáticos* são rochas moídas que apresentam carbonato de cálcio (CaCO_3) em sua constituição, tais como o próprio calcário. Quando presentes no cimento, são conhecidos como “fíler” calcário. Sua adição no cimento torna os concretos e argamassas mais trabalháveis (ABCP, 2002).

As adições como as *escórias de alto-forno*, os *materiais pozolânicos* e os *materiais carbonáticos*, acabaram unindo o útil ao agradável. Além de melhorar certas características do cimento, tais como a impermeabilidade, diminuição da porosidade, maior resistência aos sulfatos e redução do calor de hidratação (reação cimento-água, que libera uma certa quantidade de calor e provoca o progressivo endurecimento da pasta de cimento), as adições contribuíram para diminuir o consumo de energia durante o processo de fabricação e para aproveitar subprodutos poluidores, como as *escórias de alto-forno* e as cinzas voláteis (ABCP, 2002).

2.2.1 Qualidade e Tipos de Cimentos Fabricados no Brasil

A determinação da qualidade e da quantidade das matérias-primas que vão constituir os diferentes tipos de cimento Portland não pode ser feita atendendo simplesmente a vontade unilateral de um produtor ou consumidor.

No Brasil, a *Associação Brasileira de Normas Técnicas –ABNT-* prepara e divulga normas técnicas que são usadas no mercado como padrão de referência. A normalização adotada no Brasil dá maior ênfase às propriedades do cimento, diferentemente da normalização americana, que dá maior ênfase à composição química (Silva, 1994). A qualidade é aferida pela *Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP)*, entidade de Utilidade Pública Federal, com base nas normas da ABNT e nos princípios do *Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO)*.

Existem no Brasil vários tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição. Os principais tipos oferecidos no mercado, ou seja, os mais empregados nas obras de construção civil, são descritos a seguir.

2.2.1.1 Cimento Portland Comum

O cimento Portland comum é adequado em construções em geral, quando não há exposição a sulfatos, ao solo ou a águas subterrâneas (ABCP, 2002). Constituídos basicamente de clínquer e gesso, são designados pelas siglas:

CPI – Cimento sem adições, no qual o teor de clínquer e gesso deve ser 100%; e

CPI-S – Cimento com adições em teores de 1% a 5%.

Estas adições são materiais pozolânicos, recomendados para construções em geral com as mesmas características do cimento CPI.

2.2.1.2 Cimento Portland Composto

Este tipo de cimento gera calor de hidratação (reação cimento-água, que libera uma certa quantidade de calor e provoca o progressivo endurecimento da pasta de cimento), numa velocidade menor do que o gerado pelo Cimento Portland Comum. Seu uso é indicado para obras com grande volume de concreto (Silva, 1994). Este cimento também apresenta melhor resistência ao ataque dos sulfatos contidos no solo. Atualmente, os cimentos Portland compostos são os mais encontrados no mercado, respondendo por aproximadamente 75% da produção brasileira, são utilizados na maioria das aplicações usuais (ABCP, 2002). São cimentos designados pelas siglas CPII, dando origem aos seguintes tipos:

CPII-E – Cimento Portland Composto com Escória (com adição de escória granulada de alto-forno). Recomendado para estruturas que exijam um desprendimento de calor moderadamente lento ou que possam ser atacadas por sulfatos (ABCP, 2002).

CPII-Z – Cimento Portland Composto com Pozolâna (com adição de material pozolânico). Empregado em obras civis em geral, subterrâneas, marítimas e industriais. O concreto feito com este produto é mais impermeável e por isso mais durável (ABCP, 2002).

CPII-F – Cimento Portland Composto com Filer (com adição de material carbonático – filer calcário). Para aplicações gerais. Pode ser usado no preparo de argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armada, concretos simples, pisos e pavimentos de concreto, solo-cimento, entre outros (ABCP, 2002).

2.2.1.3 Cimento Portland de Alto-Forno

O consumo apreciável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca, pelo setor, de medidas para diminuição do consumo energético. Uma das alternativas de sucesso foi o uso de escórias granuladas de alto-forno. Este tipo de cimento apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, assim como alta resistência à compressão, à medida que o concreto avança em idade. É um cimento que pode ter aplicação geral em argamassas de assentamento, revestimento e outras. Mas é particularmente vantajoso em obras de concreto-massa, tais como: barragens, peças de grandes dimensões, fundações de máquinas, pilares, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, pilares de pontes ou obras submersas, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos (ABCP, 2002). É designado pela sigla CPIII que significa Cimento Portland de Alto-Forno (com adição de escória granulada de alto-forno).

2.2.1.4 Cimento Portland Pozolânico

O cimento pozolânico, de maneira similar ao cimento de alto-forno, apresenta menor calor de hidratação em relação ao clínquer, o que favorece sua aplicação em peças de grandes dimensões. O cimento com adição de matérias pozolânicas pode apresentar menor desenvolvimento inicial de resistência mas, na prática, verifica-se que a resistência mecânica à compressão é superior à do concreto com Cimento Portland Comum, à medida que o concreto avança em idade. É especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos. O concreto feito com este produto se torna mais impermeável e durável (ABCP, 2002). É designado pela sigla CPIV que denota Cimento Portland Pozolânico (com adição de material pozolânico).

2.2.1.5 Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

Este tipo de cimento tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias de aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade (ABCP, 2002). O cimento Portland de alta resistência é recomendado em construções nas quais exista pressa em se remover as fôrmas do concreto, como em elementos arquitetônicos pré-moldados e pré-fabricados. Mas este tipo de cimento

possui um inconveniente de apresentar maior calor de hidratação e maior quantidade de cal de hidratação. É designado pela sigla CPV-ARI.

2.2.1.6 Cimento Portland Resistente aos Sulfatos

Os cimentos são considerados resistentes aos sulfatos, desde que se enquadrem em pelo menos uma das seguintes condições:

- Teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições de carbonáticos de no máximo 8%.
- Cimentos do tipo alto-forno (CPIII), cujo teor de escória granulada seja igual ou superior a 60%.
- Cimentos do tipo pozolânico (CPIV) que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa.
- Cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos (ABCP, 2002).

A característica desse tipo de cimento é que oferece resistência aos meios agressivos sulfatados, como redes de esgotos de águas servidas ou industriais, água do mar e alguns tipos de solos (ABCP, 2002). Este tipo de cimento é designado pela sigla CPV-ARI – RS.

Todos os tipos de cimentos mencionados anteriormente, dependendo do processo de fabricação, das matérias-primas empregadas, bem como das adições feitas, são regidos pela ABNT, que não somente define as características e propriedades mínimas que os cimentos Portland devem apresentar como também os métodos de ensaios empregados para verificar se esses cimentos atendem às exigências das respectivas normas. A Tabela 2.1 apresenta os teores da composição e adições dos principais tipos de Cimentos Portland normalizados no Brasil.

2.2.2 Propriedades e Características Físico-Químicas do Cimento Portland

Os cimentos Portland são especificados por suas propriedades físico-químicas. Estas propriedades são: granulometria (finura), expansibilidade, tempo de pega, falsa pega, resistência à compressão, calor de hidratação, perda ao fogo, óxido de magnésio e massa específica. Na Tabela 2.2 são apresentadas as características físicas e mecânicas e os limites máximos dos componentes químicos.

Granulometria (Finura): A granulometria (finura) e a composição química são propriedades fundamentais do cimento, pois influem diretamente na resistência e na velocidade das reações (Zhang e Napier-Munn, 1995). Sabe-se que a resistência do cimento à

compressão aumenta com a granulometria, ou superfície específica, que depende diretamente da distribuição e tamanho das partículas no processo de moagem do cimento.

Tabela 2.1 Principais tipos de cimentos Portland normalizados no Brasil.

TIPOS	Sigla	Composição em massa (%)				Normas Técnicas
		Clínquer + Gesso	Escória Alto-Forno	Material Pozolânico	Material Carbonático	
Cimento Portland Comum	CPI	100	-	-	-	NBR 5732
	CPI-S	95 - 99	1 - 5	1 - 5	1 - 5	
Cimento Portland Composto	CPII-E	56 - 94	6 - 34	-	0 - 10	NBR 11578
	CPII-Z	76 - 94	-	6 - 14	0 - 10	
	CPII-F	90 - 94	-	-	6 - 10	
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25 - 65	35 - 70	-	0 - 5	NBR 5735
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	45 - 85	-	15 - 50	0 - 5	NBR 5736
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	95 - 100	-	-	0 - 5	NBR 5733
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial e Resistente aos Sulfatos	CPV-ARI-RS	95 - 100	-	-	0 - 5	NBR 5737

Fonte: (NBR 5732, 1991) (NBR 5733, 1991) (NBR 5735, 1991) (NBR 5736, 1991) (NBR 5737, 1992).

A granulometria do cimento pode ser determinada através de peneira ou malha nº 200 ou permeâmetro ao ar de Blaine (Almeida e Kattar, 1999). Este ensaio consiste em medir o tempo necessário para que uma dada quantidade de ar atravesse uma amostra de densidade conhecida, determinando-se a superfície específica pela comparação dos resultados obtidos com os determinados para uma amostra padrão de superfície conhecida (Silva, 1994). Os limites para a finura e superfície ou área específica são mostrados na Tabela 2.2.

Expansibilidade: Pode ocorrer após a pega final, ou ao longo do tempo, provocando fissuras devido à queima do clínquer, teor de Magnésio ou se a porcentagem de cal livre (CaO) for elevada (Almeida e Kattar, 1999). Estas expansões podem ser medidas pelas agulhas de Le Chatelier (Figura 2.2), que são constituídas por uma forma cilíndrica de chapa de latão ou vidro, com 30 mm de altura e 30 mm de diâmetro, com uma fenda aberta segundo uma geratriz. O ensaio pode ser feito a frio ou quente, conforme as agulhas sejam imersas na água à temperatura ambiente, ou em água fervente. No primeiro caso, é posta em evidência a influência do MgO e, no segundo caso, a da cal livre.

Tabela 2.2 Características físicas e mecânicas.

TIPOS	Sigla	Classe de Resistencia.	Finura		Tempo de pega inicio de pega (h)	Expansão A Quente (mm)	Resistência à Compressão		
			Resíduo 75% $\mu\text{m}(\%)$	Área Específica (m^2/kg)			3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
Cimento Portland Comum	CPI	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	≤ 5	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32	≤ 12	≥ 260			≥ 10	≥ 20	≥ 32
	CPI-S	40	≤ 10	≥ 280			≥ 15	≥ 25	≥ 40
Cimento Portland Composto	CPII-E	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	≤ 5	≥ 8	≥ 15	≥ 25
	CPII-Z	32	≤ 12	≥ 260			≥ 10	≥ 20	≥ 32
		CPII-F	40	≤ 10			≥ 280	≥ 15	≥ 25
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25	≤ 8	-	≥ 1	≤ 5	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32					≥ 10	≥ 20	≥ 32
		40					≥ 15	≥ 25	≥ 40
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	25	≤ 8	-	≥ 1	≤ 5	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32					≥ 10	≥ 20	≥ 32
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	-	≤ 6	≥ 300	≥ 1	≤ 5	≥ 14	≥ 24	≥ 32
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial e Resistente aos Sulfatos	CPV-ARI RS	-	≤ 6	≥ 300	≥ 1	≤ 5	≥ 14	≥ 24	≥ 32

Fonte: (NBR 5732, 1991) (NBR 5733, 1991) (NBR 5735, 1991) (NBR 5736, 1991) (NBR 5737, 1992).

Tempo de Pega: Este ensaio se destina a verificar a ação do gesso no retardamento da pega. O tempo de pega do cimento é importante, para permitir a aplicação adequada de pastas, argamassas ou concretos, isto é, sem perda de plasticidade e trabalhabilidade⁴. Para controlar o tempo de pega é adicionado o gesso na moagem do cimento (Almeida e Kattar, 1999).

Falsa pega: É um fenômeno que ocorre quando a mistura em que está sendo empregado o cimento (pasta, argamassa ou concreto) perde a plasticidade com um tempo menor que o previsto. Isto ocorre quando, na moagem do cimento, a temperatura deste ultrapassa 128°C, provocando uma dissociação do sulfato de cálcio do gesso interferindo nas características do seu efeito retardador de pega (Almeida e Kattar, 1999).

⁴ Propriedade do concreto fresco que identifica sua maior ou menor aptidão de ser empregado com determinada finalidade, sem perda da sua homogeneidade.

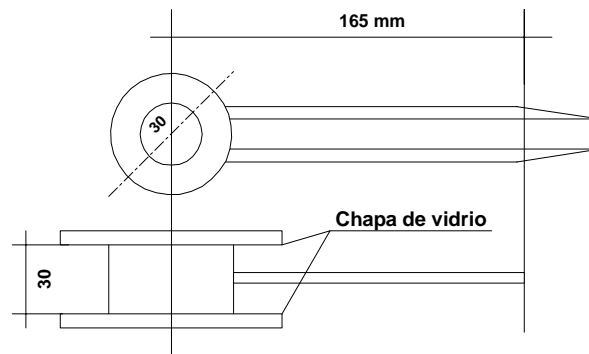


Figura 2.2 Agulha de Le Chatelier (Tartuce e Giovannetti, 1990).

Calor de Hidratação: No preparo do concreto, quando a água e o cimento reagem, há liberação do calor de hidratação. À semelhança de muitas outras reações químicas, a hidratação dos compostos do cimento é exotérmica, chegando-se à liberação de até 500 J/g (120 cal/g) de cimento (Neville, 1982). Esse efeito poderá acontecer durante meses, em função do volume concretado. A quantidade de calor gerado depende da composição química do cimento, quantidade e tipo de adições, finura, etc. (Almeida e Kattar, 1999).

Existe uma equação empírica obtida por Woods, Steinour, e Starke, para calcular o calor de hidratação (cal/g) de 1g de cimento = $136 (C_3S) + 62 (C_2S) + 200 (C_3A) + 30 (C_4AF)$, sendo que os termos entre parêntesis representam as porcentagens em massa dos componentes individuais presentes no cimento (Neville, 1982).

Resistência do Cimento: Os ensaios de resistência são feitos, para se determinar a resistência do cimento, argamassas (cimento e areia) e concretos (Neville, 1982). Diversos tipos de cimento, com suas características de finura e composição têm curvas de resistência a idades distintas, que normalmente definem seu uso, ou não, em determinadas aplicações (Almeida e Kattar, 1999). Na maioria dos tipos de cimento, são especificadas resistências mínimas nas idades de 3, 7 e 28 dias, conforme apresentado na Tabela 2.2 (Silva, 1994). Este ensaio é importante para o controle de qualidade do cimento.

Perda ao Fogo: Este ensaio é determinado com uma amostra de cimento, passando primeiro por um processo de pesagem, para logo ser levada até uma temperatura em torno de 950°C a 1000°C em uma mufla (Almeida e Kattar, 1999). Em função da diferença do peso inicial, é possível determinar a água de cristalização liberada e matérias carbonáticas, se existentes (Silva, 1994). Através deste ensaio, controla-se o teor de adições de material carbonáticos. De acordo com a NBR-5732 (1991), a perda ao fogo deve ser no máximo 4,5%.

Na Tabela 2.3 se apresenta as diferentes perdas ao fogo para os diferentes tipos de cimentos fabricados no Brasil.

Óxido de Magnésio: O teor de magnésio é indicado pela norma NBR-5732, e apresentado na Tabela 2.3, deve ter um valor menor que 6,5%. Um valor acima cria expansibilidade ou aumento de volume, provocando a formação de fissuras no concreto.

Tonalidade do Cimento: Existe uma idéia generalizada fora do meio técnico de que os cimentos com tonalidade escura são mais resistentes que os claros. Isto não corresponde à realidade. A cor do cimento é influenciada pela composição química das matérias-primas, principalmente o teor de óxido de ferro (Fe_2O_3), não existindo nenhuma relação entre cor de cimento e sua resistência (Almeida e Kattar, 1999).

Tabela 2.3 Limites máximos dos componentes químicos.

TIPOS	Sigla	Resíduo Insolúvel (%)	Perda ao Fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)
Cimento Portland Comum	CPI	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0
	CPI-S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0
Cimento Portland Composto	CPII-E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0
	CPII-Z	≤ 16				
	CPII-F	≤ 2,5				
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	≤ 1,5	≤ 4,5	-	≤ 4,0	≤ 3,0
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	-	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	≤ 5,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,5	≤ 3,0
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial e Resistente aos Sulfatos	CPV-ARI-RS	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 3,5 ⁽¹⁾ ≤ 4,5 ⁽²⁾	≤ 3,0

Fonte: (NBR 5732, 1991) (NBR 5733, 1991) (NBR 5735, 1991) (NBR 5736, 1991) (NBR 5737, 1992).

⁽¹⁾ Quando C₃A do Clínquer ≤ 8%. ⁽²⁾ Quando C₃A do Clínquer ≥ 8%.

2.3 Processo da Fabricação do Cimento

Existem dois tipos principais de processos de produção de clínquer: *por via úmida* e *por via seca*. Nas unidades de via úmida, a matéria-prima é moída juntamente com água, cujo conteúdo de umidade pode atingir valores entre 28 e 43% em peso, sendo fornecida ao forno

na forma de pasta. Nestes fornos, para a produção do clínquer, é necessário fornecer energia em excesso para proceder primeiro á evaporação da água contida na matéria-prima. Os fornos de via seca não usam água para moer a matéria-prima, apresentando umidade muito reduzida, só da própria matéria-prima (menos de 1%), e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino, chamado farinha ou cru (Silva, 1994). Além destes dois processos, existem ainda processos intermediários denominados de *via semi-seca e semi-úmida*. As principais características destes processos são detalhadas no item sobre queima do clínquer.

O denominador comum aos processos de fabricação do cimento mencionados anteriormente envolve as seguintes etapas (Figura 2.3):

- Extração e britagem das matérias-primas (minas);
- Preparação das matérias-primas;
- Preparação dos combustíveis;
- Queima do clínquer;
- Moagem do cimento;
- Expedição.

Extração e Britagem das Matérias-Primas (Minas)

As matérias-primas naturais (primárias), tais como calcário/cal e argila, são extraídas de minas que, na maioria dos casos, são localizadas em torno da fábrica de cimento. Após a extração, essas matérias-primas são britadas na própria pedreira e transportadas para a fábrica de cimento, para estocagem intermediária, homogeneização e posterior preparação.

Os materiais “corretivos”, tais como bauxita, minério de ferro ou sílica, podem ser necessários para adequar a composição química da mistura, de acordo com as necessidades do processo e com as especificações do produto. A quantidade destes materiais corretivos é pequena, comparada com a massa das matérias-primas principais.

As matérias-primas secundárias (ou alternativas) originadas de fontes industriais são usadas como substitutos das matérias-primas principais e corretivas, em uma quantidade limitada. Da mesma maneira que as matérias-primas tradicionais, elas podem ser adicionadas ao britador da pedreira ou, mais comumente, diretamente no sistema de preparo das matérias-primas, na fábrica de cimento (CEMBUREAU, 1999).

Preparação das Matérias-Primas

Depois da estocagem intermediária e da pré-homogeneização, as matérias-primas são secas e depositadas juntas em proporções definidas e bem controladas em um moinho para

produzir a farinha ou “cru” para os processos via seca e semi-seca. Nos processos úmido e semi-úmido, as matérias-primas são misturadas com água suficiente para produzir uma pasta.

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

Existe uma relação pela qual aproximadamente 1,5 a 1,6 toneladas de matéria-prima seca são necessárias para produzir uma tonelada de clínquer (CEMBUREAU, 1999).

Preparação dos Combustíveis

Os combustíveis convencionais (fósseis) usados no processo de fabricação do clínquer são, principalmente, o carvão, o coque de petróleo, e os óleos pesados (CEMBUREAU, 1999). Na atualidade existe a técnica denominada *co-processamento*, que, por definição, permite a destruição térmica de resíduos industriais a alta temperatura em fornos de fabricação de clínquer, com o aproveitamento do conteúdo energético, sem produzir qualquer efluente líquido ou sólido e contribuindo para a economia de combustíveis e matérias-primas minerais não-renováveis. Os diferentes tipos de resíduos industriais vêm sendo utilizados na fabricação de cimento, sejam como substitutos das matérias-primas, sejam como substitutos dos combustíveis tradicionais, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer (RESOTEC, 2003). No Brasil, as indústrias de cimento estão utilizando o coque de petróleo juntamente com outros resíduos tais como combustíveis alternativos (pneus inservíveis, borras oleosas, lodos de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), entre outros), devido a seu baixo custo.

O preparo dos combustíveis passa por um processo de moagem, secagem, homogeneização e estocagem, para depois alimentar o forno de cimento (CEMBUREAU, 1999).

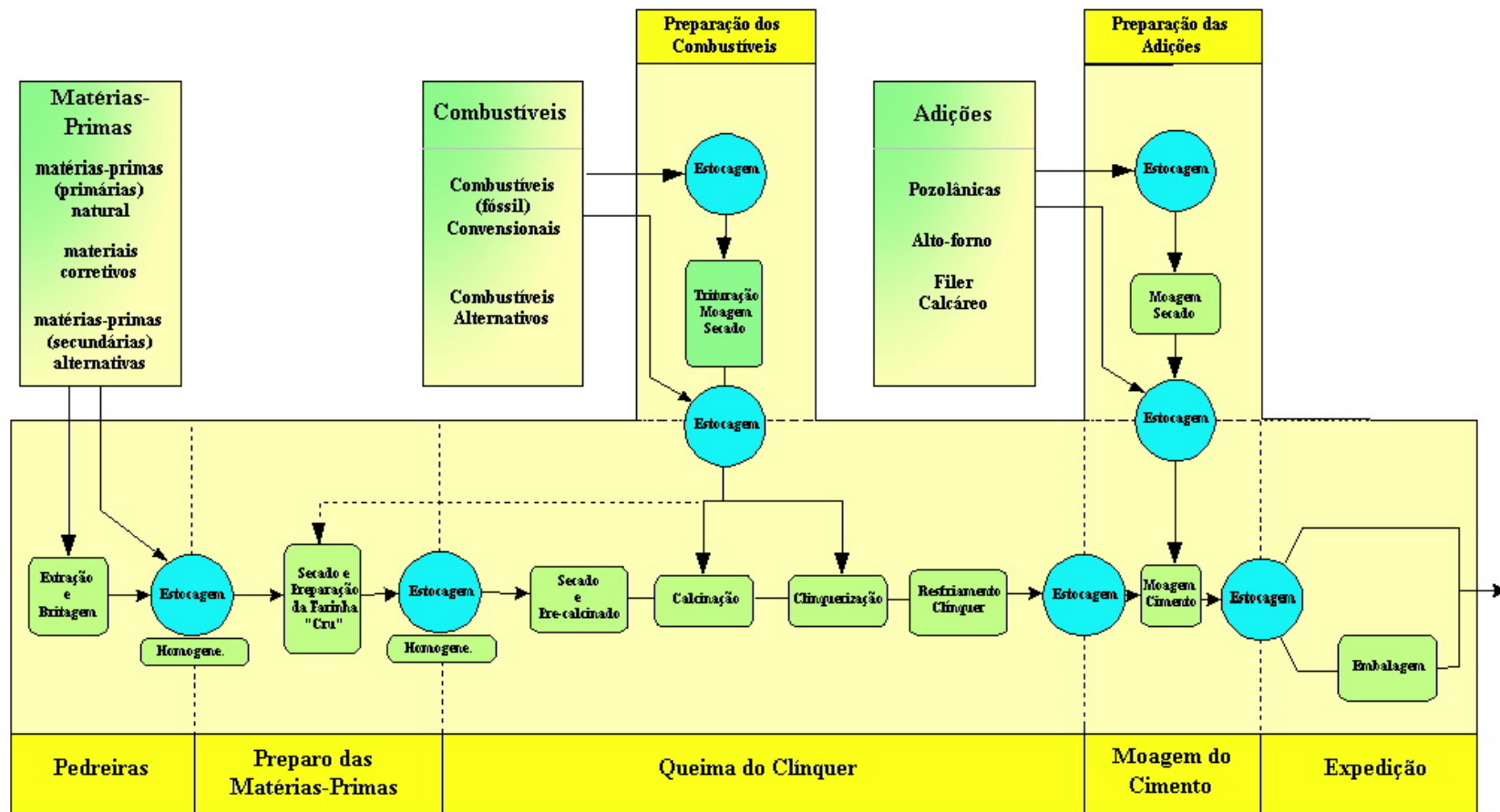


Figura 2.3 Identificação das etapas de fabricação do cimento (CEMBUREAU, 1999).

Queima do Clínquer

Esta parte do processo é a mais importante em termos de emissões, qualidade do produto e custo. A matéria-prima preparada é introduzida no forno de cimento e fica sujeita a um processo de tratamento térmico que consiste de etapas consecutivas de secagem/preaquecimento, calcinação (liberação de CO₂ do calcário) e sinterização (ou clinquerização, formação dos minerais do clínquer a temperaturas em torno de 1400 a 1500°C, sendo a temperatura dos gases em torno de 2000°C). O clínquer é resfriado com ar para 100°C a 200°C, e é transportado para uma estocagem intermediária (CEMBUREAU, 1999). Cabe mencionar que os gases de exaustão passam por um processo de limpeza utilizando precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas, antes de serem lançados à atmosfera.

A estratégia do sistema de queima em fornos rotativos é reduzir o consumo de energia, assegurar a operação estável do forno, assegurar a qualidade do clínquer produzido dentro da zona de queima, nas quais acontecem as principais reações de clinquerização.

O forno usado para clinquerização consiste de um cilindro com comprimento e diâmetro variável de acordo com o tipo de processo utilizado, *via úmida* ou *via seca*.

O forno tem uma inclinação entre 2,5 a 4,5 % e uma rotação entre 0,5 – 4,5 revoluções por minuto (IPCC, 2000). O comprimento do forno depende principalmente do tempo necessário para se elevar os materiais do cru à temperatura de clinquerização (\approx 1400 a 1500°C).

O processo de *via úmida* é o mais antigo e tradicional processo de fabricação do cimento, mas na atualidade está sendo substituído gradualmente pelos fornos de via seca, devido ao alto consumo de energia. A umidade introduzida no forno de cimento, através do material na forma de pasta, deve ser evaporada, o que leva este processo a consumir grande quantidade de energia. O forno necessita de uma zona adicional para efetuar a evaporação da água, o que faz com que, a partir de uma determinada capacidade instalada, os fornos de via úmida (ver Figura 2.4) sejam excessivamente grandes (Duarte, 1999). A vantagem neste processo é que as perdas de pó são pequenas e os gases de exaustão do forno rotativo possuem temperaturas relativamente baixas.

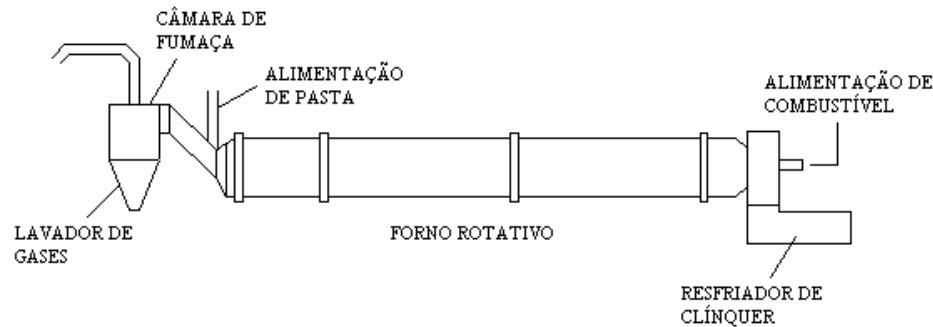


Figura 2.4 Esquema de um forno de via úmida com resfriador de grelhas (Silva, 1994).

O processo de *via seca* é mais moderno e proporciona razoável economia no consumo de combustível, possibilitando também a utilização de fornos de maior capacidade. Neste processo, os gases de exaustão do forno têm uma temperatura em torno de 1000°C , e são utilizados na secagem e preaquecimento do cru ou farinha, recuperando-se assim parte do calor residual contido nestes, em pré-aquecedores de correntes no caso de fornos longos, de grelhas no caso de fornos do tipo Lepol⁵ (Duarte, 1999). Os sistemas de ciclones com pré-aquecedores em quatro estágios (Figura 2.5) começaram a ser utilizados a partir dos anos 1970, quando algumas plantas foram construídas para uma capacidade de produção entre 1000 a 3000 t/d (IPCC, 2000).

A partir dos anos 1970 passou-se a utilizar os fornos rotativos com pré-calcinador (Figura 2.6), cuja câmara permite a queima de 60% do total do combustível utilizado no processo. Esta energia é utilizada para calcinar o cru antes de sua entrada no forno rotativo. O material leve é calcinado a uma temperatura de 850°C (IPCC, 2000).

Os processos de via úmida necessitam de valores de energia térmica acima de 5,0 GJ por tonelada de clínquer. Um processo por via seca com sistema pré-aquecedor e com pré-calcinador, pode consumir 3,0 GJ de energia térmica por tonelada de clínquer produzida (IPPC, 2000). Os processos por via semi-úmida e semi-seca têm consumos de energia intermediários entre estes dois extremos (Tabela 2.4).

Devido à sua ineficiência energética, os sistemas por via úmida estão sendo abandonados, e atualmente na Europa 78% da produção de cimento é efetuada em fornos por via seca, sendo somente 6% por via úmida (IPPC, 2000). No caso do Brasil, mais do 99% da produção nas cimenteiras é realizado em fornos por via seca (FIMAI, 2004).

⁵ Forno para a produção de cimento por via semi-seca, inventado por Otto Lellep em 1928, o nome Lepol é composto pela primeira sílaba do nome de seu inventor e a primeira do nome da empresa Polysius.

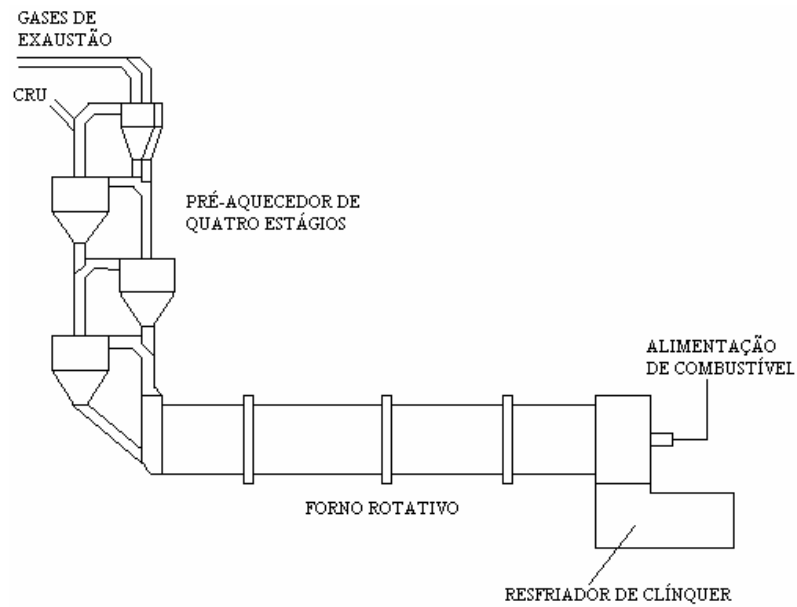


Figura 2.5 Esquema de uma instalação de um forno rotativo com pré-aquecedor de 4 estágios (Silva, 1994).

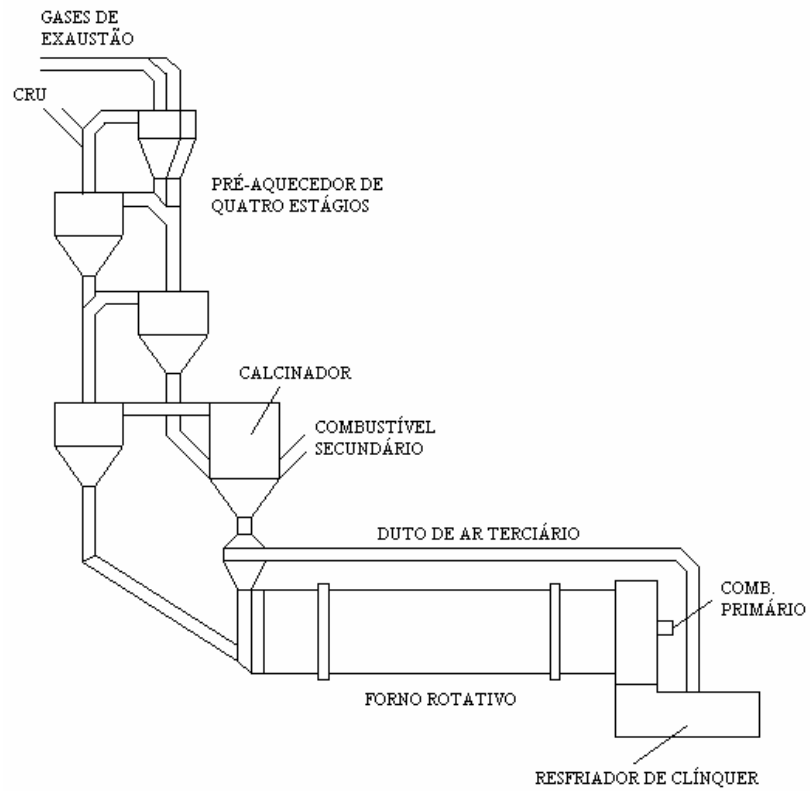


Figura 2.6 Esquema de uma instalação de um forno rotativo com pré-calcinador e resfriador de grelhas (Silva, 1994).

A Tabela 2.4 apresenta as principais características dos tipos de processos e do forno rotativo de fabricação de clínquer.

Tabela 2.4 Características dos tipos de processo em fornos rotativos (CEMBUREAU, 1999).

Tipo de Processo		Seco			Semi-seco		Semi-úmido		Úmido	
Tipo de forno		Longos	4 Estágios	Pré- aquecedor	Longos	Lepol	Lepol (3 Câmaras)	3 e 4 Estágios SP e PC com Secador	Longos	Pré- aquecedor 2 estágios PC com Secador
Lepol: pré-aquecedor e esteira rolante.		De 1 e 2	SP.	de 4 a 6						
SP: Forno com pré-aquecedor.		Estágios		Estágios						
PC: Forno com pré-aquecedor e pré-calcinador.		SP.		PC.						
Características do Forno	Umidade (%)	0,5 - 1,0			10 - 12		16 - 21		28 - 43	
	Capacidade do Forno [t/d]	300-2800	300-4000	2000 -10000	300-1500	300 - 2000	300-3000	2000-5000	300-3600	2000-5000
	Consumo Específico de calor [GJ/t]	3,6 - 4,5	3,1 - 3,5	3,0 - 3,2	3,5 - 3,9	3,2 -3,6	3,6 - 4,5	3,4 - 3,6	5,0 - 7,5	4,5 - 5,0

Moagem do Cimento

O Cimento Portland é produzido pela moagem entre o clínquer, as adições e uma pequena porcentagem de gesso, no moinho de cimento. Os cimentos compostos contêm outros constituintes adicionados, tais como: escória de alto-forno, pozolana natural ou industrial (cinzas vulcânicas ou cinzas volantes de usinas termelétricas) ou filer calcário. Os diferentes tipos de cimentos devem ser estocados separadamente em silos, antes da etapa de embalagem e despacho.

O produto moído deve estar dentro de determinados limites de granulometria, de modo a criar melhores condições para o processo de endurecimento (Duda, 1977). Aproximadamente 30% da energia requerida para produzir uma tonelada de cimento é consumida na moagem. Isto é uma porcentagem significativa do custo total do cimento. A energia consumida nos moinhos está na faixa entre 16,5 – 63,5 kWh/t com uma média de 36 kWh/t (Tokyay, 1999).

Existe uma relação entre a energia requerida na moagem e a superfície específica (Tokyay, 1999). Quanto maior a finura do cimento (granulometria) maior será a superfície específica e, como consequência, haverá um consumo maior de energia (Figura 2.7).

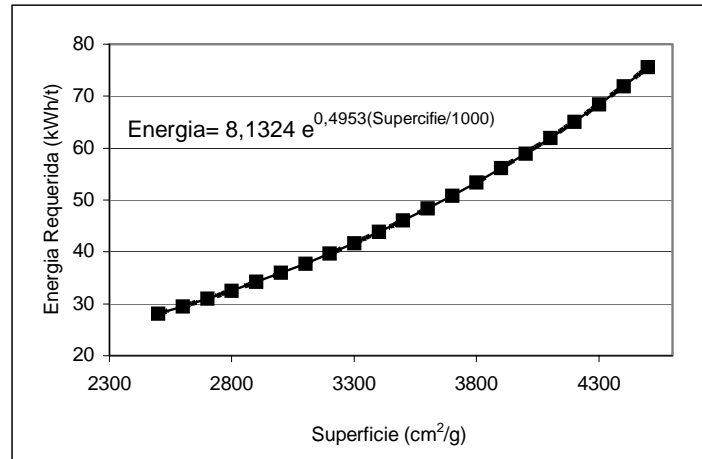


Figura 2.7 Relação da energia requerida versus a superfície específica (Tokuyay, 1999).

Expedição

Depois de moído, o cimento é transportado para silos de estocagem, de onde é extraído e ensacado em ensacadeiras automáticas em sacos de 50 ou 25 kg. Permite-se a variação menor ou igual a 2% no peso do saco (Basílio,1983). O método usado para o transporte (rodovia, ferrovia ou hidrovia) depende das necessidades e condições locais; no Brasil, o transporte é rodoviário na sua maior parte (CEMBUREAU, 1999).

2.3.1 Reações na Formação do Clínquer

O clínquer é produzido a partir das mistura das matérias-primas, que em sua composição mineralógica apresentam os seguintes óxidos: C = CaO (óxido de cálcio), S= SiO₂ (sílica), A = Al₂O₃ (alumina) e F = Fe₂O₃ (minério de ferro) como elementos principais (Tabela 2.5). Quando misturados em proporções corretas e passando pelo processo de sinterização (clínquerização) no forno a temperaturas de $\approx 1450^{\circ}\text{C}$, novos minerais com propriedades hidráulicas são formados, dando origem aos constituintes básicos do clínquer, a saber: C₂S - Silicato dicálcico (2CaO.SiO₂); C₃S - silicato tricálcico (3CaO.SiO₂); C₃A - Aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃); e o C₄AF – Ferro-aluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃), conforme se mostra na Tabela 2.6.

Outros componentes podem ser encontrados na composição do cru e por sua vez no clínquer. A presença destes minerais não se deve apenas às matérias-primas, mas também à incorporação de cinzas presentes em alguns dos combustíveis utilizados.

Tabela 2.5 Composição química das matérias-primas (% em peso).

Matéria-Prima	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Calcário	50,66	5,04	1,19	0,67
Argila	1,23	61,62	16,59	9,01
Areia	1,13	93,00	2,87	1,20
Minério de Ferro	0,71	7,60	1,13	82,97

Fonte: Carvalho *et al.*, (1997).

No caso das matérias-primas podem ser encontrados em sua composição em maior proporção: óxido de magnésio (MgO), anidrido sulfúrico (SO₃), óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O), estes dois últimos chamados de *álcalis*, que são normalmente encontrados na areia e na argila, e que não causam problemas devidos a reações com água ou outros compostos do cimento. O teor de álcalis totais presentes no cimento é igual ou inferior a 0,6% de Na₂O da massa do cimento. Outros elementos como metais pesados, mercúrio, cromo, cádmio, zinco, entre outros, provenientes das cinzas dos combustíveis utilizados, são incorporados na estrutura mineral do clínquer.

Tabela 2.6 Componentes e constituintes do clínquer.

Nomenclatura	Fórmula		Fórmula Abreviada
<u>Componentes óxidos</u>			
Óxido de Cálcio	CaO		C
Sílica	SiO ₂		S
Alumina	Al ₂ O ₃		A
Minério de ferro ou óxido de ferro	Fe ₂ O ₃		F
<u>Constituintes</u>			
Silicato tricálcico	3CaO + SiO ₂	3CaO.SiO ₂	C ₃ S - Alita
Silicato dicálcico	2CaO + SiO ₂	2CaO.SiO ₂	C ₂ S - Belita
Aluminato tricálcico	3CaO + Al ₂ O ₃	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A - Aluminato
Ferro-aluminato tetracálcico	4CaO+Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF- Ferrita

2.3.1.1 Processo de Formação do Clínquer

O processo de formação de clínquer se dá ao longo do comprimento do forno rotativo, passando por diferentes zonas como secagem (processo de via úmida), pré-aquecimento,

calcinação, transição, clínquerização e resfriamento. Os limites destas zonas dependem da temperatura e das reações químicas que ocorrem no material (Duarte, 1999).

As Figura 2.8 e Figura 2.9 mostram as diferentes zonas de um forno para um processo de via úmida e via seca; cabe mencionar que, num processo de via seca com pré-aquecedor, não há as zonas de secagem e de pré-aquecimento. Neste caso, o próprio pré-aquecedor se encarrega de secar e pré-aquecer o material até à temperatura inicial de calcinação.

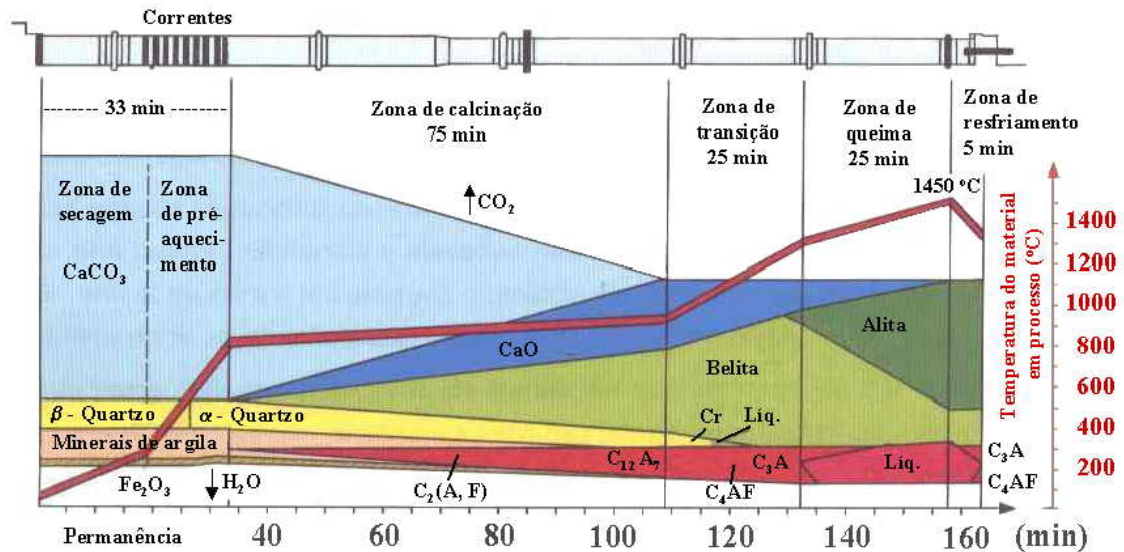


Figura 2.8 Identificação das diferentes zonas para um processo de via úmida (Duarte, 1999).

A seguir se apresentam a descrição de cada uma das zonas e as reações que ocorrem em cada uma delas:

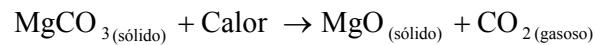
Zona de Secagem (processo de via úmida): Nesta zona, ocorre toda a evaporação da água contida na pasta, e conseqüentemente o aumento inicial da temperatura é retardado. Existem vários tipos de trocadores de calor para retirar a umidade da pasta. Entre os mais usados são as correntes, que absorvem o calor dos gases e transmitem o calor ao alimentador do forno, que se encontram na entrada do forno (Peray e Waddell, 1972).

Zona de pré-aquecimento (processo de via úmida ou forno longo de via seca): Nesta zona não ocorre reação, somente se aquece o material até à temperatura inicial da calcinação, entre 700 e 800°C.

No caso de processos de via seca, os pré-aquecedores mais comuns são constituídos por uma torre de ciclones montados em cascata, na vertical (Figura 2.9), descendo a farinha da parte superior na forma de pó em suspensão, em contracorrente com os gases de queima

provenientes do forno rotativo. Os sistemas com 4 a 6 estágios de ciclones e com alturas de 50 a 120 metros são comuns. Nesses sistemas há uma mistura íntima entre a matéria-prima e os gases de combustão, permitindo uma troca de calor eficaz. Os gases entram na base da torre de ciclones com temperaturas em torno de 800 °C e saem no topo da torre com temperaturas em torno de 300 °C.

Cabe mencionar que o calcário da matéria-prima é constituído basicamente de carbonato de cálcio (CaCO₃) e dependendo de sua origem geológica pode conter várias impurezas, tais como magnésio e silício, alumínio de ferro. Estas impurezas, no caso do magnésio, dependendo do teor que ele apresenta, passam por um processo de decomposição do carbonato de magnésio (MgCO₃) a temperaturas em torno de 340 °C, de acordo a seguinte reação:



O MgO_(sólido) liberado vai dissolver-se na fase líquida na zona de queima. O MgO não se combina com os demais óxidos presentes, ficando livre na forma cristalina denominada periclásio.

Zona de calcinação:

A zona de calcinação é onde ocorre o processo de decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃), do calcário. Como o que interessa nas reações é o óxido de cálcio (CaO), é necessário o aquecimento da matéria-prima a fim de se atingir a temperatura de reação de calcinação (CaCO₃ ↔ CaO + CO₂) de ≈ 800 °C.

A decomposição do carbonato de cálcio (descarbonatação) é uma das etapas principais para obtenção do clínquer. É imprescindível que o material esteja completamente calcinado antes de entrar na zona de queima (zona de clinquerização). Caso contrário, a queima será difícil; e poderá causar transtornos no forno (Peray e Waddell, 1972). Nesta fase, consome-se a maior parte do calor fornecido ao processo (reação endotérmica).

Nos fornos com pré-calcinadores, cerca de 94% da descarbonatação ocorre no pré-calcinador e o restante no forno. Em fornos sem pré-calcinadores, 60% da descarbonatação ocorre nos ciclones.

Zona de transição:

Normalmente, esta zona se divide em duas partes, uma fria (zona de segurança) e outra quente. A temperatura nesta zona varia entre 950 °C e 1300 °C. Neste ponto a calcinação já

temperatura de 1450°C (Silva, 1994), onde a cal livre se combina completamente. Esta temperatura assegura que o clínquer teve uma boa queima e que o mesmo será de boa qualidade.

Zona de Resfriamento:

As reações realizadas na zona de queima ou clínquerização podem ser afetadas pelo resfriamento sofrido pelo clínquer. A maneira como o clínquer é resfriado, a velocidade do resfriamento e o tempo requerido para que todo o líquido do clínquer seja solidificado, é importante para sua qualidade (Peray e Waddell, 1972). Um resfriamento rápido é benéfico para a qualidade do clínquer, resultando numa melhor moagem. Um resfriamento lento pode resultar na formação de cristais grandes e menos reativos, o que leva a um cimento de baixa qualidade.

O primeiro resfriamento ocorre dentro do forno, após o clínquer passar pela zona de máxima temperatura de 1450 °C para cerca de 1300 °C a 1350 °C. Em seguida, externamente ao forno, num resfriador próprio, o clínquer é resfriado para temperaturas entre 100 °C e 200 °C, dependendo do tipo de equipamento utilizado (Silva, 1994).

O clínquer resfriado é armazenado em depósitos de grandes dimensões e posteriormente moído junto com as adições e o gesso, permitindo a obtenção de cimentos com características diferenciadas. A Tabela 2.7 apresenta os vários níveis de temperatura nos quais ocorrem as reações de formação do clínquer citadas.

Tabela 2.7 Temperatura de reação dos compostos do clínquer.

Aproximadamente acima de 800°C	Início da liberação do dióxido de carbono (CO ₂) a partir do calcário. Início do processo de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO ₃).
Entre 800 °C e 1200 °C	Formação de C ₂ S (Silicato dicálcico).
Entre 1095 °C e 1205 °C	Formação do C ₃ A (Aluminato tricálcico) e C ₄ AF (Ferro-aluminato tetracálcico).
De 1260 °C até 1455 °C	Formação do C ₃ S (Silicato tricálcico) a partir do C ₂ S com extinção de cal livre (CaO).
De 1455 °C até 1300 °C	Cristalização da fase líquida do C ₃ A e C ₄ AF. Os silicatos C ₂ S e C ₃ S praticamente não sofrem modificações tanto na forma quanto na composição.

Fonte: (Bye, 1983 e Ghosh, 1983 apud Silva,1994).

2.3.2 Módulos de Controle da Mistura

Como descrito anteriormente, o clínquer é constituído principalmente por quatro óxidos, denominados componentes principais do cimento, que são CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e, em menor proporção, outros elementos oriundos das impurezas das matérias-primas ou dos combustíveis. Entre esses, os mais importantes são MgO, SO₃ e álcalis.

O efeito sobre a queima dos componentes principais depende das relações de teores entre os mesmos. Essas relações são representadas pelos módulos de controle da mistura.

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

Módulo de sílica

O módulo de sílica é expresso pela relação do teor de SiO₂ e a soma de Al₂O₃ e Fe₂O₃ conforme a Equação (2.1) (ABCP, 1984). O módulo de sílica exerce uma influência sobre a queima da farinha, a formação de colagem⁶, a granulometria do clínquer, o desgaste dos refratários e principalmente com o desenvolvimento da fase líquida. O aumento do módulo de sílica provoca um aumento na proporção de C₃S e C₂S, uma diminuição na quantidade de C₃A e C₄AF (fase líquida), e um maior consumo de combustível. Um módulo de sílica baixo aumenta a fase líquida e formação de colagens, beneficiando a queima. Tais características são otimizadas quando esta relação se apresenta no intervalo entre 2,3 e 2,7. Na Figura 2.10 são apresentados os efeitos do módulo de sílica na clinquerização.

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

⁶ Massa de clínquer ou de partículas em pó que se aderem à parede do forno, tendo partido de um estado líquido ou semilíquido para um estado solidificado.

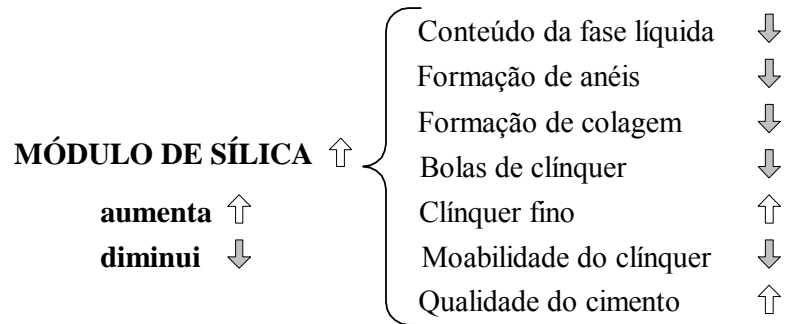


Figura 2.10 Efeitos do módulo de sílica na clínquerização.

Módulo de Alumina

O módulo de alumina é obtido pela relação (% em peso) entre as proporções dos óxidos de alumínio e os óxidos de ferro presentes na matéria-prima (Equação 2.2), apresentando influência principalmente no processo de queima e atuando na velocidade de reação entre o calcário e sílica (ABCP, 1984). Os valores ótimos para uma boa queima encontram-se entre 1,3 e 2,7. Um módulo de alumina baixo torna a fase líquida menos viscosa, facilita a cinética das reações e melhora a granulação (nodulização) do clínquer. Um módulo de alumina alto acarreta um aumento na proporção de aluminatos (C₃A) e na viscosidade da fase líquida, dificultando a cinética das reações. Na Figura 2.11 são apresentados os efeitos do módulo de alumina na clínquerização.

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \tag{2.2}$$

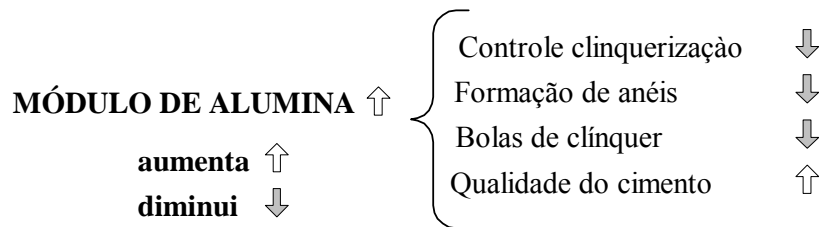


Figura 2.11 Efeitos do módulo de alumina na clínquerização.

Fator de saturação de cal

O fator de saturação de cal (FSC) é dado pela Equação 2.3. Seu valor ótimo se encontra entre 90 e 100 % em peso (ABCP, 1984). Este módulo determina a quantidade máxima de CaO que pode reagir com os outros óxidos, bem como o conteúdo de C₃S do clínquer. Na Tabela 2.8 apresentam-se os efeitos de uma saturação muito alta ou baixa do FSC na farinha e no clínquer.

Tabela 2.8 Efeitos do FSC na farinha e no clínquer.

FSC alto	Farinha difícil de queimar; maior consumo de combustível; cal livre alto.
FSC baixo	Farinha fácil de queima; menos consumo de combustível; clínquer muito queimado.
FSC alto	Clínquer de excelente qualidade (C ₃ S > 50%); baixa resistência.
FSC baixo	Clínquer de péssima qualidade (C ₃ S < 50%); baixa resistência.

Fonte: (Assunção e Pires, 1999).

$$FSC = \frac{100 \text{ CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad 2.3$$

Módulo hidráulico

Este módulo tem uma relação similar ao fator de saturação de cal. Sendo pouco utilizado atualmente, seu valor se encontra entre 1,8 e 2,2 (Xirokostas e Zoppas, 1977), sendo calculado pela seguinte expressão:

$$MH = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad 2.4$$

2.3.3 Composição Típica dos Cimentos

A composição do cimento Portland tem como base os constituintes básicos do clínquer, C₂S - Silicato dicálcico; C₃S - silicato tricálcico; C₃A - Aluminato tricálcico; e o C₄AF – Ferro-aluminato tetracálcico que juntos com o gesso e as adições na fase de moagem constituem o cimento. A composição química mineralógica do cimento é mostrada na Tabela 2.9, a qual indica que o cimento Portland é uma mistura complexa de um número de compostos.

Tabela 2.9 Composição química mineralógica do cimento Portland (CEMBUREAU, 1999).

Componente	% em peso
SiO ₂	19,71 – 24,25
Al ₂ O ₃	3,76 – 6,78
CaO	63,76 – 70,14
Fe ₂ O ₃	1,29 – 4,64
MgO	0,00 – 4,51
SO ₃	0,20 – 2,07
K ₂ O	0,31 – 1,76
Na ₂ O	0,03 – 0,33
TiO ₂	0,21 – 0,52
P ₂ O ₅	0,02 – 0,27

A Tabela 2.10 mostra a composição típica dos componentes do clínquer assim como o teor (em porcentagem) de cada componente. Cada componente do clínquer é calculada através do Cálculo Potencial de Bogue (Bogue, 1952 *apud* SILVA, 1994), assumindo estequiometria ideal e equilíbrio químico no forno, cujas equações são apresentadas a seguir, nas quais X_i corresponde à porcentagem do componente indicado em relação a 1 kg de cru ou farinha.

$$C_3S = 4,07 \cdot X_{CaO} - [(7,60 \cdot X_{SiO_2}) + (6,72 \cdot X_{Al_2O_3}) + (1,43 \cdot X_{Fe_2O_3}) + (2,85 \cdot X_{SO_3})] \quad 2.5$$

$$C_2S = 2,87 \cdot X_{SiO_2} - 0,754 \cdot C_3S \quad 2.6$$

$$C_3A = 2,65 \cdot X_{Al_2O_3} - 1,69 \cdot X_{Fe_2O_3} \quad 2.7$$

$$C_4AF = 3,04 \cdot X_{Fe_2O_3} \quad 2.8$$

Tabela 2.10 Composição típica dos compostos do clínquer (CEMBUREAU, 1999).

Compostos do clínquer	Faixa de porcentagem (% em peso)
C ₂ S - Silicato dicálcico	0,2 – 27,1
C ₃ S - silicato tricálcico	51,5 – 85,2
C ₃ A - Aluminato tricálcico	6,8 – 15,6
C ₄ AF – Ferro-aluminato tetracálcico	4,0 – 16,2
CaO _{livre}	0,08 – 5,58

2.3.4 Constituição Mineralógica e Características do Clínquer

Para conseguir a qualidade e o comportamento ótimo das obras, cada elemento do composto do clínquer é responsável pelas propriedades físico-químicas do cimento.

ALITA - O C_3S , quando observado ao microscópio em superfícies polidas de clínquer, convenientemente tratado apresenta-se em cristais pseudo-hexagonais, normalmente de contornos bem definidos. O C_3S desenvolve um grande calor de hidratação (≈ 120 kcal/kg) sendo responsável pela resistência de curto prazo do concreto. Os cimentos ricos em C_3S ($\approx 60\%$) têm uma resistência inicial elevada e, por desprenderem grandes quantidades de calor, podem sofrer fissuras em consequência uma retração térmica, o que leva à sua pouca durabilidade e mais ainda frente a águas agressivas. A grande quantidade de cal liberada na hidratação do C_3S confere aos concretos um alto grau de alcalinidade (\approx pH 12 a 13). Assim, uma grande reserva alcalina favorece a evitar ou retardar a corrosão das armaduras, no caso de concretos armados (Cardim, 2002).

BELITA - O C_2S apresenta-se sob a forma de cristais arredondada e às vezes, dentados. Desenvolve menos calor de hidratação que o C_3S . Apresenta menores resistências iniciais que o C_3S , proporcionando maior resistência de longo prazo. O C_2S é o constituinte principal dos cimentos Portland chamados normais ou lentos. Nos cimentos Portland, os silicatos C_2S e C_3S podem-se considerar como valores conjugados, cuja soma é constante ($\approx 70\%$), de tal maneira que o aumento de um implica na diminuição do outro (Cardim, 2002). Este mineral pode apresentar-se em 3 formas principais de cristalização, denominadas α , β e δ . Cada uma dessas formas é estável a uma determinada temperatura, passando para outra forma quando ultrapassados os limites dessas faixas.

A forma αC_2S é estável acima de $1400^\circ C$, razão pela qual é raramente encontrada em clínqueres comerciais, pois com o resfriamento abaixo daquela temperatura ocorre sua transformação para βC_2S .

A forma βC_2S é estável no intervalo de $670^\circ C$ a $1400^\circ C$, sendo a mais comum em clínqueres de fornos modernos, em que sua transição para a forma δ é impedida por resfriamento rápido no interior do resfriador de clínquer. É a forma do C_2S que apresenta maior hidraulicidade.

Quando o resfriamento não é o suficientemente rápido, o βC_2S passa a δC_2S , que é uma forma que apresenta maior volume específico, ocorrendo nessa expansão uma pulverização do clínquer. Esse problema é raro nos fornos modernos e relativamente freqüente em instalações antigas. A forma δC_2S não apresenta hidraulicidade.

O C_3A e C_4AF apresentam-se como materiais intersticiais, preenchendo o espaço vazio deixado pelos cristais de C_3S e C_2S . O C_4AF apresenta-se como material intersticial claro. O material intersticial escuro não cristalino é o “vidro”, material resultante do resfriamento brusco do clínquer (“quenching”), e que se forma em lugar de uma cristalização total dos elementos presente no clínquer.

O C_3A possui uma grande velocidade de hidratação, e, portanto elevado calor de hidratação (≈ 207 kcal/kg). É responsável pela trabalhabilidade da argamassa. Quanto mais alto o conteúdo de C_3A , maior será a plasticidade da argamassa (Silva, 1994). É o constituinte causador da pega rápida do cimento, exigindo, portanto, a adição de gesso para retardar, regular e normalizar a pega. É sensível aos sulfatos em geral (terrenos sulfatados), os quais provocam a destruição do concreto, e em outras palavras, perda de durabilidade. Os cimentos ricos em C_3A não devem ser empregados em obras, estruturas ou elementos de concreto que irão ter contato com meios agressivos, devendo-se utilizar então cimentos com baixo teor de C_3A , chamados resistentes aos sulfatos RS (Cardim, 2002).

O C_4AF possui lenta velocidade de hidratação e por conseqüência pouco calor de hidratação. Contribui com uma pequena parcela para as resistências mecânicas em qualquer idade. Possui boa resistência química frente ao ataque dos sulfatos.

Os cimentos ricos em C_4AF e C_2S são aptos a climas quentes, ou para executar obras com grandes volumes de concreto como, por exemplo, barragens.

CAPÍTULO 3

QUALIDADE NA INDÚSTRIA DO CIMENTO

3.1 Introdução

As normas de qualidade (características físico-químicas, limites máximos dos componentes químicos), para os diferentes tipos de cimento fabricados foram apresentadas no capítulo anterior, sendo que estas normas são aferidas pela *Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP)* com base nas normas da ABNT. Neste capítulo serão tratados os efeitos e a importância da *resistência* do cimento como uma propriedade de qualidade, sendo que a resistência tem uma relação direta com *a composição química e o tamanho da partícula* (superfície específica ou Blaine). Por outro lado, existem também outros componentes que têm uma influência sobre a qualidade do cimento durante a fase de fabricação, como os *metais pesados e mineralizadores* contidos na matéria-prima e nos combustíveis. Neste capítulo serão explicados com detalhe tais pontos.

3.2 Efeitos da Composição do Clínquer e Superfície Específica na Resistência do Cimento

Uma das propriedades importantes do cimento é a resistência do concreto, e a qualidade do cimento é estimada em função da resistência sob condições padronizadas. É conhecido que a resistência à compressão do cimento se incrementa com a granulometria ou área de superfície específica, e que cimentos com uma pequena distribuição do tamanho da partícula têm alta resistência (Frigione e Marra, 1976). Mas segundo Alexander (1972), Zhang e Napier-Munn (1995), Tsivilis e Parissakis (1995), e Akkurt *et al.* (2003), a composição química é também um fator determinante na resistência do cimento.

Segundo os trabalhos de Alexander (1972), Zhang e Napier-Munn (1995), Tsivilis e Parissakis (1995), e Akkurt *et al.* (2003), fazem uso de diversas ferramentas - estatísticas, técnicas evolucionárias, entre outros - que combinam granulometria e composição química

para prever a resistência do cimento, sendo que na maioria de casos, estão baseados em dados experimentais.

No modelo apresentado por Alexander (1972), tomam-se como base os testes experimentais realizados e trabalhos publicados num período de 40 anos, realizando uma análise estatística de regressão com a finalidade de determinar a relação entre a resistência, a composição e granulometria do cimento. O modelo descreve que a resistência desenvolvida por C_3S (silicato tricálcico) durante as primeiras semanas depende da proporção de C_3A (aluminato tricálcico) no cimento. A análise de dados mostra a sensibilidade de C_3S para C_3A conforme o tempo de endurecimento avança, chegando a um período máximo de 28 dias, e que as diferentes resistências obtidas durante os testes são atribuídas à diferença de C_3A . Alexander (1972) obtém, através da análise de regressão, as equações 3.1, 3.2 e 3.3, que estimam a resistência à compressão do cimento aos 3, 7 e 28 dias para uma granulometria do cimento (S_w).

$$R_{3D} = -8,61 + 0,154 C_3S (1 + 0,030 C_3A) + 0,0468 S_w \quad (R = 0,82) \quad 3.1$$

$$R_{7D} = -5,33 + 0,236 C_3S (1 + 0,043 C_3A) + 0,0329 S_w \quad (R = 0,84) \quad 3.2$$

$$R_{28D} = 7,79 + 0,106 C_3S (1 + 0,181 C_3A) + 0,0325 S_w \quad (R = 0,81) \quad 3.3$$

Cabe mencionar que durante os primeiros dias, quando o cimento está na fase de hidratação, a granulometria do cimento tem uma contribuição principal na resistência do cimento. Além disso, Alexander (1972) menciona que este modelo pode ser utilizado para o cálculo da resistência do concreto.

Para Tsivilis e Parissakis (1995), a granulometria do clínquer tem um fator significativo na resistência do cimento. Se aos 2 dias o tamanho da partícula tem valores menores que 3 μm , e valores entre 3-16 μm e 16-24 μm , ter-se-á um efeito positivo na resistência do cimento. Mas se este valor se encontra entre 24-32 μm , haverá um efeito contrário. A resistência do cimento aos 7 dias é afetada pela relação C_3S/C_2S e a porcentagem do fator de saturação de cal (FSC) neste período, se a porcentagem do tamanho da partícula for menor que 3 μm , terá um efeito negativo na resistência. Aos 28 dias, a resistência é afetada pelo fator de saturação de cal (FSC) e as relações C_3S/C_2S e C_3A/C_4AF . Cabe mencionar que tamanhos da partícula entre 16-24 μm propiciam um efeito positivo, seguido de frações menores de 3 μm , e entre 3-16 μm , e para valores entre 24-32 μm tem-se um efeito contrário. Na Figura 3.1 mostra-se a resistência à compressão calculada pelo modelo e medida experimentalmente.

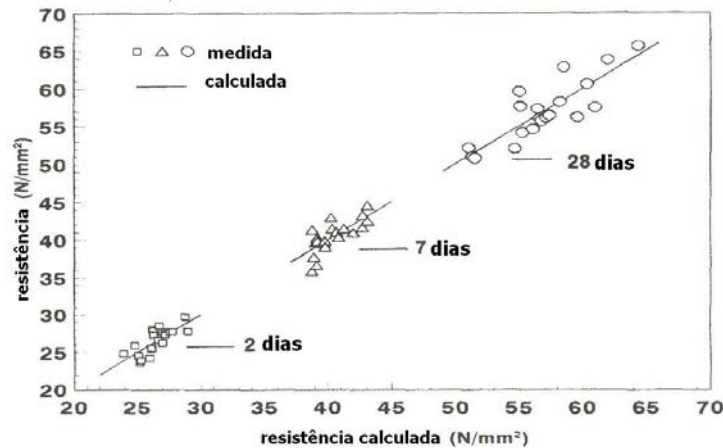


Figura 3.1 Resistência à compressão do cimento medida e calculada (Tsilivilis e Parissakis, 1995).

O modelo de Zhang e Napier-Munn (1995) está baseado numa coleção de 144 conjuntos de dados do tamanho da distribuição da partícula (superfície específica) em 4 indústrias de cimento, na Austrália. Os testes de resistência foram realizados para 4 diferentes tipos de cimento com diferentes composições e superfícies específicas.

O trabalho descreve que dos quatros principais componentes químicos que existem no cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), os silicatos C_3S (Silicato tricálcico) e C_2S (Silicato dicálcico) são os componentes mais importantes na resistência e responsáveis pela hidratação da pasta de cimento, sabendo-se que a soma deles tem uma média de 72% aproximadamente. Cimentos com uma alta porcentagem de C_3S ganham resistência mais rapidamente que aqueles com alta porcentagem de C_2S , apesar de que a resistência pode ser menor à medida que o período de endurecimento avança com os dias. A presença de C_3A no cimento Portland comum numa porcentagem entre 10-11% contribui significativamente só nos primeiros dias. O C_4AF esta presente em pequenas quantidades, aproximadamente 9-10% no cimento comum, não afetando significativamente a resistência do cimento.

Zhang e Napier-Munn (1995), antes de estabelecerem as equações que descrevem a resistência do cimento, primeiro definem uma correlação para os quatro maiores componentes do cimento em função das características químicas que estes componentes têm aos 28 dias, obtendo-se a equação 3.4. Na Figura 3.2 mostra-se a relação dos componentes químicos do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) através da característica química do cimento (FCH) e a resistência aos 28 dias.

$$FCH = C_3S + C_2S + C_3A - C_4AF$$

3.4

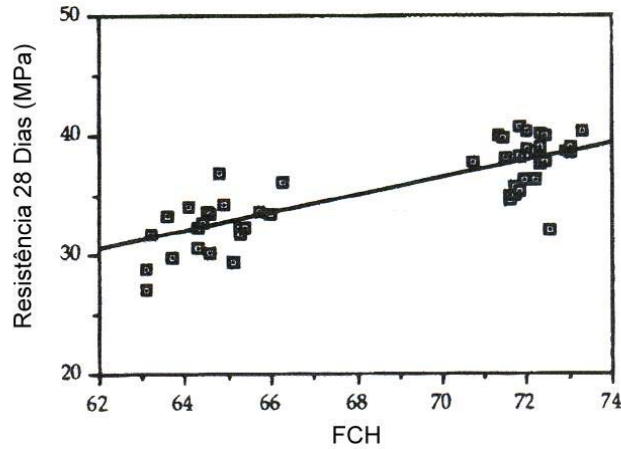


Figura 3.2 FCH versus. Resistência aos 28 dias (Zhang e Napier-Munn, 1995).

Assim mesmo, as equações 3.5, 3.6 e 3.7 mostram o cálculo da resistência do cimento para os diferentes períodos de endurecimento da pasta e as Figura 3.3, Figura 3.4 e Figura 3.5 acompanham as equações 3.5, 3.6 e 3.7 respectivamente. Estas resistências estão, por sua vez, em função da característica química do cimento (FCH) e o tamanho da distribuição da partícula (área da superfície específica), que foram variados numa faixa de 3 μm até 48 μm .

No mesmo trabalho de Zhang e Napier-Munn (1995) também se mostra que um tamanho da partícula de cerca de 8 μm afeta significativamente a resistência do cimento aos 3 e 7 dias, enquanto que para um período de 28 dias um tamanho da partícula da ordem de 32 μm afeta fortemente a resistência do cimento.

$$3D = 0,2726 FCH + 0,04698 Sw - 18,34$$

$$R^2 = 0,833 \quad SD = 0,059$$

3.5

$$7D = 0,5855 FCH + 0,03818 Sw - 28,84$$

$$R^2 = 0,823 \quad SD = 0,0785$$

3.6

$$28D = 0,4714 FCH + 0,04231 Sw - 12,7$$

$$R^2 = 0,798 \quad SD = 0,07925$$

3.7

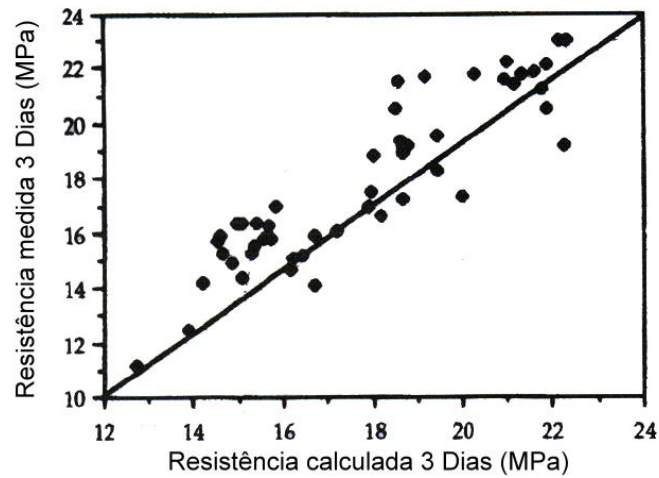


Figura 3.3 Resistência medida versus calculada aos 3 dias (Zhang e Napier-Munn, 1995).

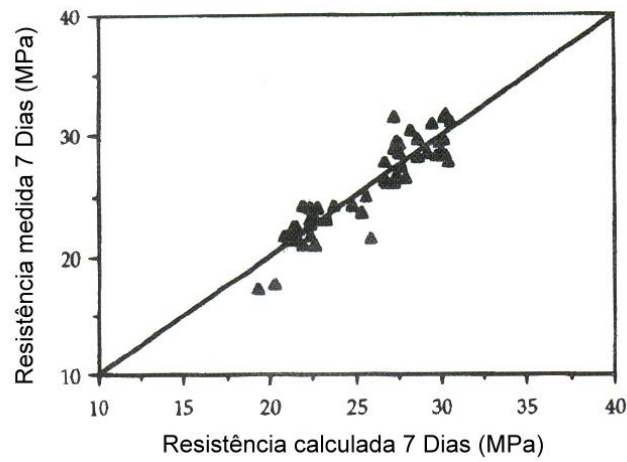


Figura 3.4 Resistência medida versus calculada aos 7 dias (Zhang e Napier-Munn, 1995).

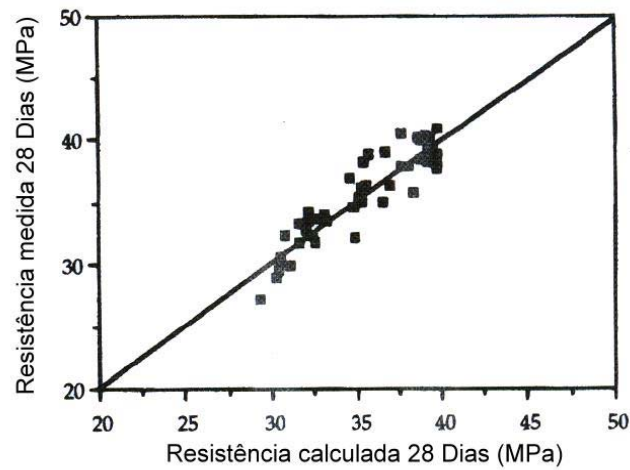


Figura 3.5 Resistência medida versus calculada aos 28 dias (Zhang e Napier-Munn, 1995).

Por último, o trabalho de Akkurt *et al.* (2003) modela a resistência à compressão do cimento utilizando técnicas da inteligência computacional, tais como algoritmos genéticos (AG) e redes neurais inteligentes. O modelo apresentado tem como base dados das propriedades físico-químicas coletadas durante 6 meses. O modelo foi sujeito a uma análise de sensibilidade das variáveis que têm influência na resistência, como se mostra na Tabela 3.1. Como resultado indica-se que um incremento de C_3S , SO_3 e a superfície específica (*Blaine*) levam a um incremento da resistência (Figura 3.6 e Figura 3.7). Por outro lado, as quantidades de C_3A e C_2S podem diminuir ou incrementar a resistência dependendo do nível de SO_3 contido na composição (Figura 3.8, Figura 3.9).

Os modelos apresentados anteriormente mostram como a resistência do cimento pode ser calculada e comparada frente a dados experimentais considerando a composição química, assim como o tamanho da distribuição da partícula (superfície específica).

Tabela 3.1 Variáveis utilizadas na análise de sensibilidade (Akkurt *et al.* 2003)

Variáveis	Faixa de variação na análise de sensibilidade
SO_3	2,25 – 3,12
Cal livre (CaO)	0,58 – 1,64
Na_2O	0,1 – 0,3
K_2O	0,7 – 0,8
C_3S	51,66 – 68,35
C_2S	3,63 – 18,28
C_3A	6,26 – 8,86
Superfície específica (<i>Blaine</i>)	3210 – 4080
Tamanho da distribuição da partícula 32 μm	8,2 – 25,5

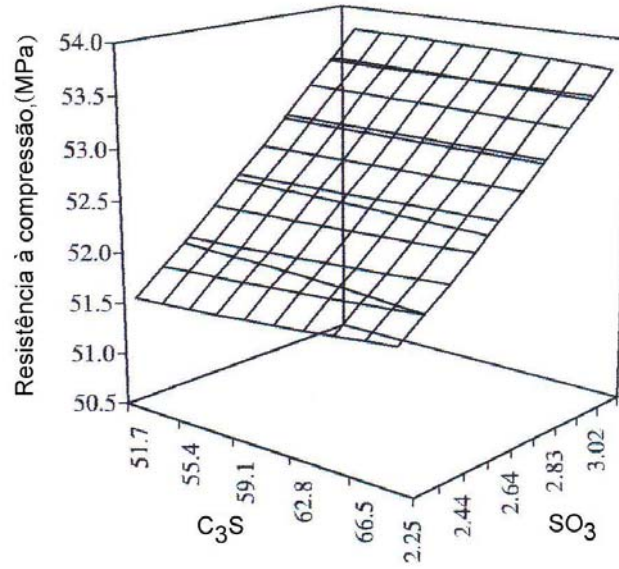


Figura 3.6 Efeito do SO_3 e C_3S na resistência do cimento (Akkurt *et al.* 2003)

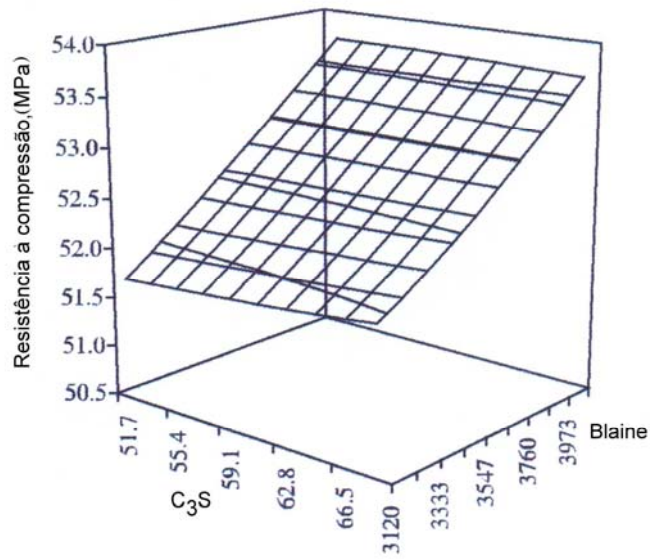


Figura 3.7 Efeito do C_3S e superfície específica (*Blaine*) na resistência do cimento (Akkurt *et al.* 2003)

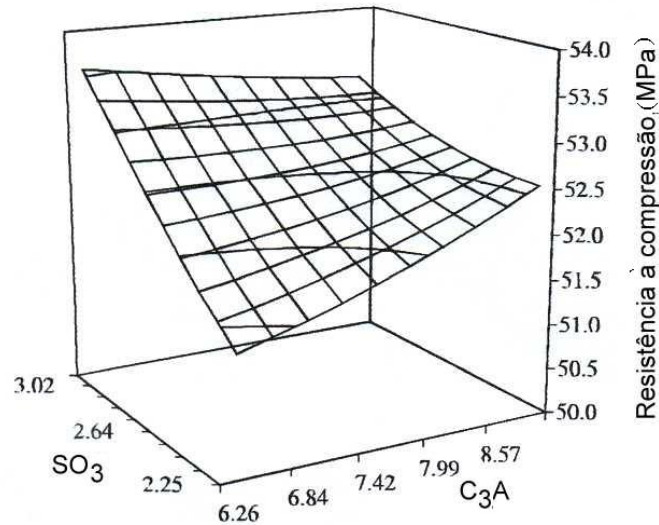


Figura 3.8 Efeito do SO_3 e C_3A na resistência do cimento (Akkurt *et al.* 2003)

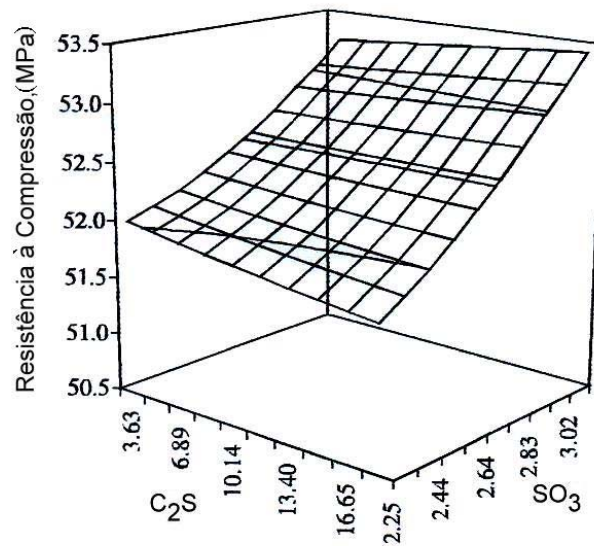


Figura 3.9 Efeito do SO_3 e C_2S na resistência do cimento (Akkurt *et al.* 2003)

3.2.1 Efeito da Composição Química do Clínquer na Moagem e no Consumo de Eletricidade

Existe outro efeito que deve ser considerado durante a modelagem da resistência, a relação entre a composição química do clínquer e a moagem. Um clínquer que apresenta uma composição química fora dos parâmetros normais pode trazer dificuldades na fase de moagem e, como consequência, um maior consumo de eletricidade (Gouda, 1979).

Como descrito no Capítulo 2, aproximadamente 30% da energia requerida para produzir uma tonelada de cimento é consumida na moagem. Isto é uma porcentagem significativa do custo total do cimento. A energia consumida nos moinhos está na faixa entre 16,5 – 63,5 kWh/t com uma média de 36 kWh/t.

Tokyay (1999) e Frigione e Zenone (1983) apresentam a equação 3.8, que representa a energia consumida durante a moagem em função da superfície específica e outros parâmetros:

$$P = A \cdot \exp^{(BS)} \tag{3.8}$$

onde P é a energia consumida em kWh/t, S é a superfície específica (*Blaine*) em cm^2/g , e A e B são constantes que dependem da composição do clínquer. Na Tabela 3.2 são mostradas as correlações entre A e B e os principais parâmetros químicos do clínquer (Al_2O_3 , cal livre, módulo de sílica MS, módulo de alumina MA, fase líquida Lp, álcalis, outros), que afetam o consumo de energia durante a fase de moagem.

Tabela 3.2 Relação entre os parâmetros químicos e as constantes A e B (Tokyay, 1999).

Parâmetro	A	B
Módulo de Sílica (MS)	$5,76 \cdot (\text{MS}) - 5,82$	$-0,2 \cdot (\text{MS}) + 0,98$
Módulo de Alumina (MA)	$11,23 \cdot \exp^{-0,25 \cdot (\text{MA})}$	$0,07 \cdot \ln(\text{MA}) + 0,49$
Fase Líquida Lp (1400°C)	$-0,81 \cdot \text{Lp} + 26,81$	$-0,026 \cdot \text{Lp} - 0,103$
C_3A	$10,75 \cdot \exp^{-0,04 \cdot \text{C}_3\text{A}}$	$8,4 \times 10^{-3} \cdot \text{C}_3\text{A} + 0,45$
C_4AF	$2,33 \cdot (\text{C}_4\text{AF})^{0,5}$	$0,74 \cdot (\text{C}_4\text{AF})^{-0,15}$
Total de Álcalis	$11,84 \cdot \exp^{-0,49 \cdot (\text{álcalis})}$	$0,09 \cdot (\text{álcalis}) + 0,44$

Nas Figura 3.10, Figura 3.11 e Figura 3.12 são mostradas algumas relações dos efeitos de alguns parâmetros químicos na energia requerida durante a moagem; pode-se verificar também que este consumo de energia está em função da superfície específica (*Blaine*).

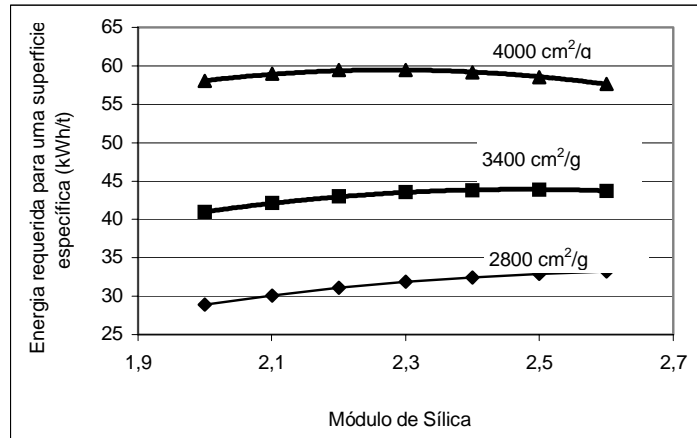


Figura 3.10 Relação entre o módulo de sílica e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.

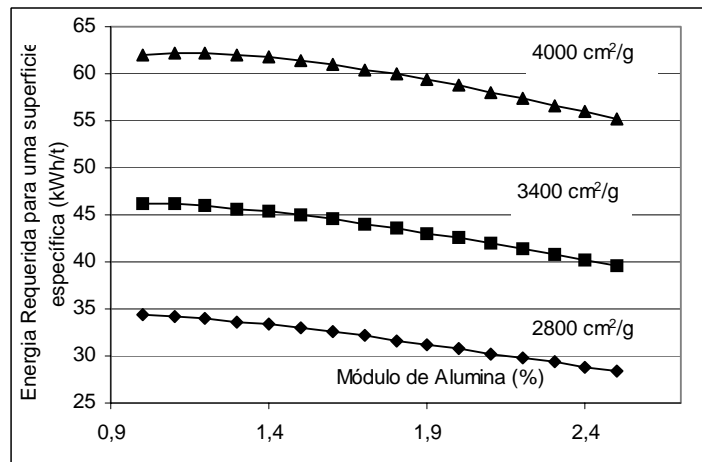


Figura 3.11 Relação entre o módulo de alumina e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.

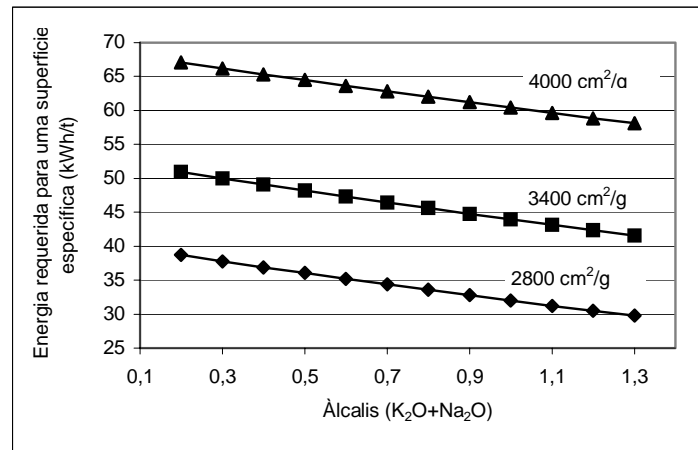


Figura 3.12 Relação entre o total de álcalis e a energia requerida na moagem para uma superfície específica.

Gouda (1979) considera que a fase líquida é uma característica essencial na formação do clínquer. Uma determinada quantidade de fase líquida é requerida para que exista uma fácil queima e formação de colagem, a qual protege o revestimento do forno. Uma desvantagem do excesso da fase líquida é a alta resistência durante a moagem e, como consequência, um alto consumo de energia. A fase líquida é responsável pela facilidade ou dificuldade na moagem do clínquer, pela formação de uma estrutura formada pela mistura dos silicatos. O controle da quantidade da fase líquida e a composição química na alimentação do forno são essenciais na economia durante o processo de moagem do clínquer.

Um clínquer poroso é mais fácil de moer que um clínquer mais denso. O tamanho e distribuição dos poros dependem principalmente da temperatura de clínquerização, da composição química do cru e a porcentagem da fase líquida.

3.2.2 Moagem do Cimento com Multicomponentes

Dependendo do tipo de cimento a ser fabricado, durante o processo de moagem, diferentes constituintes são misturados conjuntamente com o clínquer com a finalidade de obter o cimento desejado. Tsivilis *et al.* (1992) formularam correlações usando uma mistura do clínquer (k) com outros componentes, como as escórias de alto-forno (s), os materiais pozolânicos naturais (z) e cinzas voláteis (c), com a finalidade de determinar uma superfície específica e a porcentagem de participação de cada componente no cimento. Tsivilis *et al.* (1992) examinaram 88 tipos de cimentos obtendo as equações 3.9, a 3.12, nas quais S_k , S_z , S_s e S_c são as superfícies de cada componente em relação à superfície específica do cimento S_b , determinado por norma, estando estes valores numa faixa de 3350 – 4700 cm²/g de acordo com *Blaine*, e C_k , C_z , C_s e C_c são as porcentagem de cada componente no cimento.

$$S_k = 0,935 \cdot S_b + 2,022 \cdot C_k - 23,742 \cdot C_z - 19,160 \cdot C_s - 72,168 \cdot C_c \quad 3.9$$

$$S_z = 1,759 \cdot S_b + 21,139 \cdot C_k - 85,673 \cdot C_z + 102,181 \cdot C_s - 66,103 \cdot C_c \quad 3.10$$

$$S_s = 0,171 \cdot S_b - 4,475 \cdot C_k - 11,912 \cdot C_z + 153,841 \cdot C_s - 8,266 \cdot C_c \quad 3.11$$

$$S_c = 0,142 \cdot S_b - 1,621 \cdot C_k - 5,986 \cdot C_z - 13,538 \cdot C_s + 563,429 \cdot C_c \quad 3.12$$

Na Tabela 3.3 é apresendo a influência de cada um destes componentes, escórias de alto-forno, materiais pozolânicos natural e cinzas voláteis, quando são moídos conjuntamente com o clínquer (k) na obtenção de uma superfície específica, para um determinado tipo de cimento.

Para o estudo realizado foram propostos limites aos componentes, tanto para o conteúdo de cada componente como para a superfície específica mínima na busca da superfície ótima da mistura do cimento, segundo apresentado na Tabela 3.4.

Finalmente, durante a fase de moagem, quando o clínquer é moído com outros componentes, a saber: escórias de alto-forno, materiais pozolânicos natural e cinzas voláteis, é possível determinar qual componente influencia no incremento ou diminuição da superfície específica e a porcentagem com que este participa no cimento.

Tabela 3.3 Influência da porcentagem dos componentes do cimento na obtenção da superfície específica (Tsivilis *et al.* 1992).

Conteúdo Incremento	Influência na superfície específica			
	Clínquer	Pozolâna Natural	Escória de alto- forno	Cinzas voláteis
Clínquer	+	+	-	-
Pozolana natural	-	-	-	-
Escória de alto- forno	-	+	+	-
Cinzas voláteis	-	-	-	+
+ : incremento da superfície específica - : diminuição da superfície específica				

Tabela 3.4 Limites dos componentes do cimento e superfície específica.

Componente	Conteúdo (%)		Superfície mínima (cm ² /g)
	Mínimo	Máximo	
Clínquer	65	75	3300
Pozolana natural	5	20	5500
Escória de alto-forno	10	20	2700
Cinzas voláteis	10	20	6000

Fonte: Tsivilis *et al.* (1992)

3.3 Influência dos Metais Pesados

Como descrito no Capítulo 2, a indústria cimenteira vem utilizando a tecnologia de co-processamento de resíduos industriais como uma das formas de diminuir seus custos e evitar a queima desnecessária de combustíveis fósseis não renováveis.

Esta técnica é capaz de queimar grande parte dos resíduos industriais gerados atualmente, sem produzir qualquer efluente líquido ou sólido. Dependendo do tipo e quantidade dos resíduos, este processo também possibilita a transformação do resíduo industrial em combustível alternativo, que poderá alimentar os fornos das indústrias de cimento.

Pode-se obter com o co-processamento vantagens de ordem técnica e econômica, sem sacrificar a qualidade do cimento. Vale dizer que algumas indústrias cimenteiras até recebem dividendos por eliminar estes subprodutos em seus fornos, diminuindo os custos relacionados com as fontes de energia.

A principal preocupação com o uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais é a incorporação de metais pesados no clínquer e seus efeitos no desempenho do cimento. Estes efeitos dependem do tipo de metais contidos na matéria-prima e no combustível, seu nível de concentração e das condições de operação do forno. Diferentes tipos de resíduos industriais têm sido utilizados na fabricação de cimento, sejam como substitutos das matérias-primas, sejam como substitutos dos combustíveis tradicionais.

3.3.1 Comportamento dos Metais Pesados no Processo de Fabricação de Cimento

Segundo a Associação Européia de Cimento (CEMBUREAU, 1999) consideram-se metais pesados todos aqueles cujos pesos específicos são maiores que o do titânio (4,51 g/cm³). Os metais pesados se encontram, em quantidades pequenas, nos combustíveis

utilizados na indústria de cimento (carvão, coque, óleo ou resíduos combustíveis) e nas matérias-primas (calcário, argila e areia). Alguns destes metais, como ferro e alumínio, são componentes essenciais do cimento. Cabe mencionar que nem todos os metais pesados têm efeitos prejudiciais para o clínquer ou a saúde.

Como os metais não podem ser destruídos, o co-processamento os trata eficientemente de três maneiras:

- A primeira e mais importante é o cálculo das taxas de alimentação dos resíduos ao forno, de forma a manter as emissões abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.
- Segunda, o material particulado (CKD – *cement kiln dust*) retido na torre de arrefecimento é removido da corrente gasosa, e através de um circuito fechado é retornado ao forno de cimento.
- Terceira, o material particulado (CKD), de granulometria mais fina é capturado por modernos e eficientes equipamentos, como precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas dentre outros, sendo emitida apenas uma quantidade realmente muito pequena, que fica abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental; este material retido retorna também ao forno de cimento, conforme mostrado na Figura 3.13.

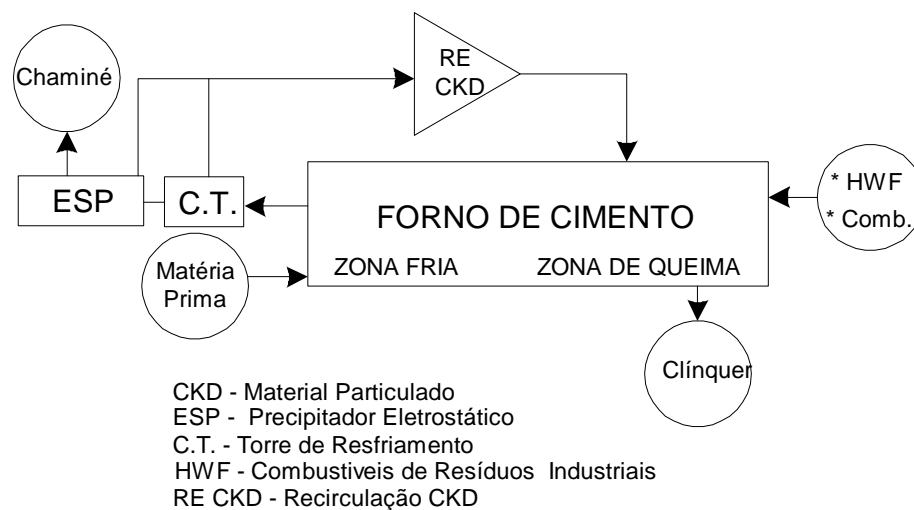


Figura 3.13 Processo simplificado da indústria de cimento.

Os metais são incorporados ao cimento da seguinte maneira: as matérias-primas, combustíveis tradicionais e os resíduos industriais utilizados como combustíveis na fabricação do cimento contêm compostos orgânicos e inorgânicos (metais pesados). Devido à alta

temperatura (da ordem de 1400°C a 1500°C), o forno destrói a parte orgânica, deixando os compostos metálicos. Os compostos metálicos reagem quimicamente com a argila, o calcário e com outras matérias-primas, formando uma estrutura cristalina bastante resistente. Os metais ficam então permanentemente confinados a essa estrutura, tornando-se parte do clínquer.

Os metais pesados controlados pela legislação são: antimônio, arsênico, bário, berílio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, prata e tálio. Todos os fornos de clínquer em que se pretende queimar resíduos necessitam fazer o monitoramento da emissão desses metais.

Os órgãos ambientais responsáveis pela regulamentação do co-processamento têm estabelecido ainda que as indústrias cimenteiras que queimam resíduos em seus fornos são obrigadas a realizar testes de monitoramento das emissões gasosas e avaliar se os materiais emitidos são perigosos. Se as emissões gasosas não são aprovadas no teste, o resíduo não é aprovado para ser co-processado nos fornos de clínquer.

Os riscos potenciais das emissões de metais à saúde da população que reside nas imediações e ao meio ambiente podem efetivamente diminuir com a queima de resíduos, porque a licença para o co-processamento de resíduos estabelece padrões de emissão mais rigorosos do que os estabelecidos para as fábricas que utilizam apenas insumos tradicionais.

O cimento não é perigoso pelo fato de conter metais vindos de resíduos; na verdade, o cimento feito com resíduos contém a mesma quantidade de metais que o cimento feito à base de combustíveis fósseis tradicionais. Testes de lixiviação comprovam que o cimento feito com resíduos tem os mesmos resultados que o cimento que não foi fabricado com resíduos. Isto mostra que os metais não são mais ou menos lixiviáveis pelo fato de virem da matéria-prima ou do resíduo.

3.3.2 Efeitos dos Metais Pesados na Estrutura do Clínquer e nas Propriedades do Cimento

Segundo Moir e Glasser (1992), os principais óxidos componentes do clínquer de cimento Portland (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) normalmente representam em peso em torno de 96–97% da análise química. Os componentes secundários que se responsabilizam pelos restantes 3–4% contêm pequenas quantidades de metais pesados (chamados também de elementos traços), tais como cloro (Cl), cromo (Cr), zinco (Zn), chumbo (Pb), dentre outros, cujos níveis de concentração são menores que 0,02%, ou 100 ppm (Bathy, 1995). Se estas concentrações aumentam além de certos níveis, podem ter uma influência significativa no processo de produção de clínquer e nas propriedades do cimento. Os trabalhos publicados por

Mantus (1992) e Tanna e Schipholt (2003) apresentam, níveis máximos aceitáveis para a concentração de metais pesados no cimento, estes valores podem mudar de acordo as características da matéria-prima e dos combustíveis utilizados (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 Concentração de metais pesados no cimento (Mantus, 1992; Tanna e Schipholt, 2003).

Metal	Níveis Aceitáveis [ppm]
Antimônio	50.000
Arsênico	200
Bário	50.000
Berílio	50
Cádmio	1.000
Cromo III	50.000
Cromo VI	100
Chumbo	5.000
Mercúrio	5.000
Níquel	--
Selênio	--
Tálio	10.000

Cabe mencionar que à presença de metais pesados em níveis elevados, ao mesmo tempo em que podem trazer benefícios à qualidade de clínquer, podem também afetar a formação das fases cristalinas do clínquer, e como consequência afetar a moagem e a resistência do cimento. Com base na Tabela 3.5, descrevem-se alguns metais que se encontram em quantidades razoáveis na composição dos combustíveis e matérias-primas utilizados atualmente pela maioria das indústrias de cimento no Brasil.

O zinco (Zn) é introduzido no forno como elementos, menor, através da matéria-prima como o calcário (22-24 ppm) e na argila (59-115 ppm). O zinco também se encontra em alguns resíduos que podem ser utilizados como combustíveis alternativos, tais como óleos usados, que contém acima de 3000 ppm, e os pneus, os quais podem conter 10000 ppm (Barros *et al.* 2004), os quais são considerados resíduos não perigosos e utilizados atualmente por muitas indústrias de cimento no Brasil (Andrade *et al.* 2003). Dependendo da quantidade contida no combustível pode ter uma influência no processo de queima, na formação das principais fases do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) e na hidratação do cimento.

Andrade *et al.* (2003) mostram que o Zn tem uma influência na moagem do cimento quando se incorpora 1wt.% (porcentagem em pesos) de ZnO ao clínquer, incrementando o conteúdo da fase líquida, reduzindo a porosidade do clínquer e consequentemente reduzindo a

moabilidade. Segundo Barros *et al.* (2004) o ZnO reduz a temperatura na formação da fase líquida (efeito mineralizador) de 50 a 100 °C. O zinco aparece no C₃S e C₂S em grandes quantidades e também se encontra no periclásio quando o calcário contém um alto conteúdo de óxido de magnésio (MgO). Cabe mencionar que o Zn é retido na estrutura do clínquer na forma de soluções sólidas e sua incorporação no clínquer é de aproximadamente entre 75% a 86,6% mas esta incorporação depende da quantidade de cloro contido na matéria-prima, principal responsável pela retenção do zinco no clínquer (Caponero e Tenório, 2000).

Segundo Stephan *et al.* (1999a) para concentrações com 2,5 wt% de zinco, se mostra um incremento da alita (C₃S) e uma correspondente diminuição de belita (C₂S); este incremento é devido a substituição de Zn por Ca, sendo que cal livre pode reagir com a belita formando mais alita. Assim mesmo, Stephan *et al.* (1999b), Stephan *et al.* (1999c) e Stephan *et al.* (1999d) concluem que, para concentrações menores de 0,5 wt% de introdução de zinco, este não tem uma influência nas fases C₃S, C₃A, e C₄AF, sendo que para concentrações de 2,5 e 5,0 wt% de zinco tem um efeito nas propriedades de hidratação.

Outro elemento importante é o vanádio (V), presente em pequenas quantidades no carvão e coque de petróleo. Para concentrações de 0,78 wt% de vanádio incrementa-se o conteúdo da fase líquida reduzindo a porosidade do clínquer e conseqüentemente reduzindo a moagem do cimento, com uma incorporação no clínquer de 69,9 %, cabe mencionar que este elemento tem um efeito menor que o Zn (Andrade *et al.* 2003). Segundo Kolovos *et al.* (2005) o vanádio é retido preferencialmente nos silicatos C₃S seguido de C₂S. Segundo Bhatti (1995), 1 wt% de V₂O₅ pode reduzir a cal livre no clínquer quando queimado a 1200°C. Para uma concentração de 1,5 wt% de V₂O₅ pode aumentar as qualidades hidráulicas da alita (C₃S), entretanto, grandes concentrações afetam a moabilidade do clínquer resultante devido à diminuição da porosidade (Tsivilis e Kakali, 1997).

O cromo (Cr) está presente no coque de petróleo, carvão mineral e pneus; segundo Stephan *et al.* (1999c) e Stephan *et al.* (1999d), o cromo só tem influência na estrutura e reatividade no clínquer quando a concentração é 20 vezes maior que a normal encontrada nos cimentos Portland comuns. Assim mesmo, Stephan *et al.* (1999c) mostra que para concentrações maiores de 0,5 wt% de cromo existe uma decomposição de C₃S para C₂S e um considerável incremento de cal livre, sendo uma das possíveis causas o comportamento da valência do cromo dentro do forno e como este é incorporado na estrutura do clínquer. O mesmo Stephan *et al.* (1999a) mostra que uma concentração de até 0,5 wt% de cromo tem um efeito positivo na queimabilidade do clínquer e um efeito mineralizador. Segundo Murat e Sorrentino (1996), o cromo pode ficar retido até em um 84% na estrutura do clínquer; assim

mesmo, o efeito positivo do cromo na moagem do clínquer esta associado ao incremento da porosidade (Tsivilis e Kakali, 1997).

O elemento chumbo (Pb) se encontra nas matérias-primas como argila e xisto, e nos combustíveis como carvão mineral, coque de petróleo, óleos usados e pneus (ATSDR, 1999). Segundo Murat e Sorrentino (1996), só uma quantidade pequena de chumbo é retido no cimento Portland (~ 54%) e o resto que se volatiliza se mistura junto com o material particulado (CDK), e é re-introduzido novamente ao forno de cimento.

Segundo Barros, *et al.* (2004), a evaporação do chumbo ocorre em duas etapas; na primeira ocorre uma alta evaporação, até uma temperatura de 1319 °C, e uma baixa evaporação depois de 1319 °C. Este decréscimo esta associado a o começo das reações de clínquerização, formação da fase líquida e formação do C₂S, sendo a formação do C₂S a fase mais afetada pelo o chumbo. No mesmo trabalho menciona-se que adições de até 0,05 wt% de PbO são incorporados ao clínquer.

Já no trabalho de Andrade *et al.* (2003), o chumbo tem uma retenção no clínquer de aproximadamente 37,1% para uma adição de 0,67 wt% de PbO. Segundo Andrade *et al.* (2003), estas taxas de incorporação do Pb variam em função dos experimentos realizados, as adições de Pb nos diferentes compostos e particularmente a presença de cloro, que diminui a retenção do Pb no clínquer.

Outro elemento também importante a ser mencionado é o Cloro (Cl), segundo Ftikos e Kiatos (1994), os sais de cloro têm sido reconhecidos como mineralizadores na formação do clínquer desde os trabalhos de Lê Chatelier. Mas sua utilização foi inibida devido à sua baixa efetividade comparada com outros compostos que na sua composição contem flúor. Além de outro fator, o efeito corrosivo, que este tem no concreto.

Segundo Bathy (1995), o cloro é freqüentemente encontrado no calcário, argila e alguns combustíveis como o carvão na forma de cloreto de sódio (NaCl). Este elemento se volatiliza na zona de queima e se condensa na zona de resfriamento do clínquer.

O cloro tem a propriedade de melhorar a queimabilidade (uma proporção entre 2 a 3 wt%) no forno de clínquer e reduzir o conteúdo de cal livre (Ftikos e Kiatos, 1994). Assim mesmo, Tsivilis e Kakali (1997) concluem que o cloro modifica a estrutura e as propriedades do clínquer, provocando efeitos importantes na cinética de clínquerização durante a fase líquida, tendo como consequência uma moderada moabilidade.

Nas Tabela 3.6 e Tabela 3.7 são apresentadas os efeitos que os metais podem causar no processo de clínquerização e nas propriedades do cimento, quando este reage com a água e os elementos do concreto, conforme os estudos realizados por Bathy (1995).

Sabendo os efeitos que tem os metais pesados (elementos traços), pretende-se analisar as influências que estes, uma vez incorporados, podem ter nas características e nas propriedades do cimento através de um modelo que será detalhado no Capítulo 7.

Tabela 3.6 Efeitos dos metais no processo de clinquerização (Bathy, 1995)

Metal	Efeitos no processo de clinquerização
Antimônio	Este metal é incorporado ao clínquer como antimoniato de cálcio sob condições oxidantes e a altas temperaturas.
Arsênico	Incorpora-se ao material particulado (CKD), também incorpora-se ao clínquer como arsenatos de cálcio pouco voláteis, reduz a formação de C_4AF .
Bário	Reduz a temperatura de fusão, substitui Ca em nas fases do clínquer exceto C_4AF .
Berílio	Incorpora-se ao clínquer na forma de traços.
Cádmio	Forma haletos/sulfatos voláteis, incorpora-se ao material particulado (CKD), reduz a temperatura do fundido, melhora a queimabilidade.
Cromo	Reduz a viscosidade do fundido, entra amplamente na belita (C_2S), melhora a moabilidade, provoca a coloração.
Chumbo	Incorpora-se ao material particulado (CKD), os efeitos a altos níveis é incerto.
Níquel	Incorpora-se ao material particulado (CKD), substitui Ca na alita (C_3S) e estabiliza a forma monocíclica, vai para C_4AF .
Selênio	Incorpora-se ao material particulado (CKD) quando se volatiliza.
Tálio	Incorpora-se ao clínquer na forma de traços, incorpora-se ao material particulado (CKD), também forma ciclos internos.
Mercúrio	Até certo grau é inerte, incorpora-se ao ao material volátil que vai junto com as emissões dos gases de escape.
Vanádio	Incorpora-se à alita (C_3S), forma cristais grandes, reduz a viscosidade do fundido e cal livre, afeta a moabilidade e colagem.
Zinco	Entra na belita e alita, modifica cristais de alita, reduz a formação de cal livre, melhora a clinquerização.

3.4 Influência dos Mineralizadores

Outros componentes atualmente utilizados por algumas indústrias de cimento no mundo, na procura de novas soluções que envolvam economia no processo de fabricação, são os mineralizadores (Gimenez-Molina *et al.* 1991; Raina e Janakiraman 1998). A utilização destes novos componentes tem que levar em conta os seguintes aspectos:

- Fácil adaptação aos atuais processos de fabricação;
- Significativa economia da energia, reduzindo o custo total de produção;
- Obter um produto igual ou de melhor desempenho que os cimentos de fabricação atual;
- Redução dos níveis de emissões ambientais com respeito aos processos tradicionais.

Os mineralizadores utilizados na fabricação são de origem natural (sulfato de cálcio, fluoretos) ou industrial (como silicofluoretos de sódio) com a finalidade de realizar economia e superar os problemas pelo uso de combustíveis com alto conteúdo de cinzas, embora as principais restrições da utilização destes mineralizadores seja a viabilidade econômica devido ao custo elevado que estes possuem atualmente no mercado e o impacto que estes podem causar nas propriedades do cimento, as quais não são conhecidas na sua totalidade. Nesse contexto, uma tentativa de utilizar mineralizadores de baixo custo sintetizados, provenientes de resíduos industriais, tais como silicofluoretos de cálcio, silicofluoretos de ferro e silicofluoretos de sódio, baseados no flúor, estão sendo avaliados nas diferentes plantas de cimento (Gandhe *et al.* 1997).

Tabela 3.7 Efeitos dos metais nas propriedades do cimento (Bathy, 1995)

Metal	Efeitos nas propriedades do cimento
Antimônio	Informação não disponível
Arsênico	Retarda hidratação
Bário	Ativa hidráulidade ⁷ , melhora o desempenho
Berílio	Sem efeitos
Cádmio	Oxida à medida que a mistura é retardada
Cromo	Aumenta a resistência inicial, provoca expansão dos sulfatos
Chumbo	Retarda a hidratação, mas a resistência final é razoável
Níquel	Incrementa a resistência, e as sais solúveis funcionam como aceleradores
Selênio	Informação não disponível
Tálio	Informação não disponível
Merúrio	Sem efeitos
Vanádio	Aumenta hidráulidade, provoca expansão de sulfatos
Zinco	Oxida à medida que a mistura é retardada, baixa resistência inicial mas altas resistências finais

Raina e Janakiraman (1998) mostram que o emprego de pequenas quantidades de flureto de cálcio (CaF₂) entre (0,5 – 1%) e sulfato de cálcio (CaSO₄), quando são misturados com o cru da matéria-prima num forno vertical, não têm efeitos adversos nas propriedades do cimento, nem sob a resistência, e que a emissão de flúor em pequenas quantidades não tem grande efeito no meio ambiente. A Figura 3.14 mostra a mudança que existe na queima do cru expressada pela quantidade da cal livre, na presença de mineralizadores os valores da cal livre menores de 2% correspondem a uma boa queima, e podem ser obtidos a uma temperatura entre 1400°C e 1450°C numa queima normal. Quando se utiliza o par de mineralizadores

⁷ Capacidade para dar pega e endurecer na presença da água, formando compostos estáveis.

CaF₂/CaSO₄ em diferentes proporções, esta temperatura pode atingir valores numa faixa de 1300 a 1350°C. Pode-se observar que o uso de CaF₂ - flureto de cálcio proporciona uma melhora na qualidade do clínquer devido à sua interação com a fase líquida durante a formação do C₃S.

O trabalho de Sanjaasuren e Rymyantsev (1997) apresenta os resultados no uso de basalto misturado na matéria-prima com Fe₂O₃ + CaF₂ (flureto de cálcio) como mineralizadores. Essa adição provoca aceleração na velocidade de reação dos componentes do cru; a Figura 3.15 mostra a relação da cal livre e a temperatura de queima da mistura (cru) com mineralizadores.

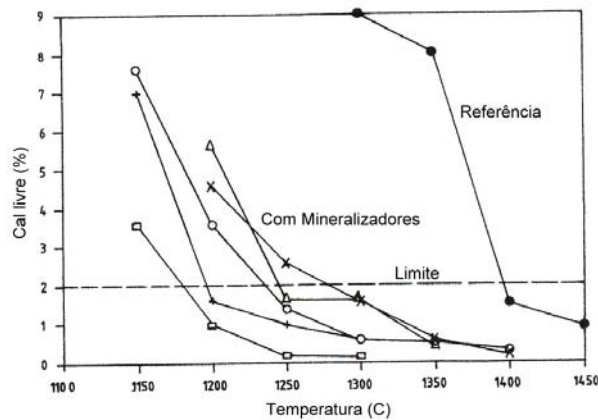


Figura 3.14 Porcentagem de cal livre a diferentes temperaturas para uma mistura com e sem mineralizadores (Raina e Janakiraman, 1998).

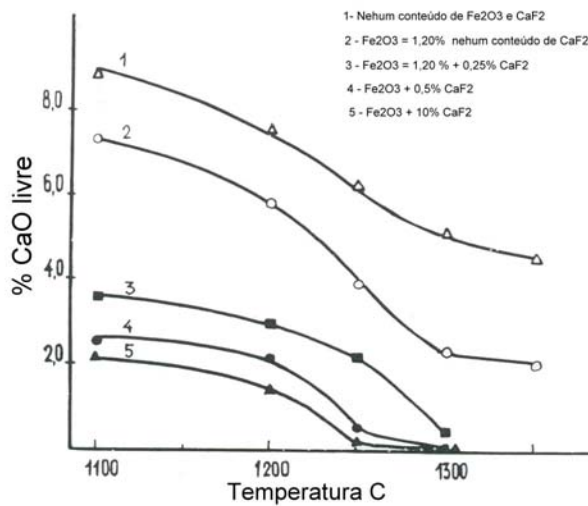


Figura 3.15 Relação entre o conteúdo a cal livre e a temperatura de queima da mistura com mineralizadores (Sanjaasuren e Rymyantsev, 1997).

O uso de mineralizadores não é novo; os trabalhos de Blanco-Varela *et al.* (1986) Blanco-Varela *et al.* (1996) e Blanco-Varela *et al.* (1997) descrevem a influência do par de mineralizadores CaF_2 (flureto de cálcio) e CaSO_4 (sulfato de cálcio), na fabricação de cimento branco, obtendo excelentes resultados (Gimenez-Molina *et al.* 1992).

Uma nova solução consiste em substituir parcialmente o uso de matéria-prima por outras matérias que contém na sua composição CaF_2 (flureto de cálcio) numa proporção de 0,5 a 2%, e CaSO_4 (sulfato de cálcio), formando um novo sistema ($\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$). Estes mineralizadores têm a finalidade de reduzir a temperatura de clinquerização, acelerar o processo de formação de alita (C_3S) e aumentar a quantidade de clínquer na saída no forno.

A idéia é obter economia da energia na clinquerização através da substituição parcial da fase de aluminatos e ferro-aluminatos por uma fase denominada fluorellestaeadita ($3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$). Para isto, é necessária a mistura dos mineralizadores (fluorita e gipsita), junto com as matérias-primas tradicionais no cru. Assim mesmo, o uso da fluorita e gipsita como mineralizadores fornecem ao clínquer excelentes propriedades de resistência aos sulfatos e água de mar, devido ao baixo conteúdo de aluminatos (Gimenez-Molina *et al.* 1995).

A fluorita (CaF_2 - flureto de cálcio) e a Gipsita ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - sulfato de cálcio) caracterizam-se pelo efeito *fundente* e *mineralizador* no processo de clinquerização. Define-se como *fundente* aquela substância capaz de abaixar a temperatura de formação da fase líquida, e *mineralizadora* aquela substância que acelera a velocidade de um processo de reação que tem lugar em estado sólido, dentro da fase líquida ou na interfase sólido-líquido. O termo mineralizador se aplica fundamentalmente aos componentes minoritários que estimulam a formação de silicato tricálcico ou alita (C_3S).

A importância que tem a utilização da fluorita (CaF_2) na clinquerização é devida às propriedades únicas que tem respeito a sua capacidade *fundente* e *mineralizadora*. O CaF_2 favorece a estabilidade termodinâmica do C_3S (alita) com respeito à C_2S (belita), permitindo formar o silicato tricálcico (C_3S) em temperaturas inferiores a 1250°C (caso do cimento branco). Além disso, reduz a temperatura da primeira formação de líquido, assim como sua viscosidade⁸ e tensão superficial⁹, aumentando a velocidade de formação da alita (Puertas *et al.* 2002).

⁸ Está relacionada com o atrito entre as moléculas do fluido, e que se define como a resistência ao escoamento. Varia inversamente em função da variação da temperatura e diretamente em função da pressão.

Por sua parte, a gipsita (CaSO_4) tem um efeito *fundente* muito positivo, diminuindo a temperatura da fase líquida e alterando as características físico-químicas do fundido, porque diminui a viscosidade e tensão superficial, incrementando a mobilidade iônica do Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , Fe^{3+} no seio do líquido. Alguns autores coincidem em opiniões de que a presença de SO_3 evita ou impede a formação da fase alita (C_3S), favorecendo a formação de belita (C_2S), ainda que pequenas proporções de certos óxidos como MgO (óxido de magnésio) ou álcalis podem causar um efeito negativo (Blanco-Varela *et al.* 1997).

Segundo Puertas *et al.* (2002) a presença conjunta da fluorita (CaF_2) e a gipsita (CaSO_4) e a substituição parcial do fundente tradicional Al_2O_3 na composição no cru do cimento afetam significativamente o processo de clinquerização, porque diminuem a temperatura de formação da fase líquida e melhoram a estabilidade termodinâmica do C_3S (alita) com respeito a C_2S (belita); possibilitam a formação de alita (C_3S) em temperaturas de 1050°C (caso do cimento branco), isto é, 200°C abaixo de seu limite, dando lugar à formação de novos compostos ternários e quaternários com uma fase intersticial formada por fluorellestaeadita ($3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$). e $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ (Gimenez-Molina, *et al.* 1991/1992).

Os mineralizadores são componentes que estão presentes muitas vezes nas matérias-primas e combustíveis como elementos menores, misturados conjuntamente com metais pesados, e sua presença pode afetar o processo e as propriedades do cimento. Segundo Moir e Glasser (1992) é necessário realizar uma análise dos elementos menores e o impacto que estes podem causar durante o processo de queima e nas propriedades do clínquer.

⁹ A tensão superficial de um líquido é a quantidade de energia requerida para reduzir ao mínimo a sua área superficial.

CAPÍTULO 4

COMBUSTÍVEIS

NA INDÚSTRIA DO CIMENTO

4.1 Introdução

A produção de Cimento Portland é um processo que demanda um alto consumo de energia; segundo Carvalho Filho (2001), a fabricação de 1kg de Cimento Portland Tipo I requer entre 3000 a 3600 kJ/kg de energia térmica. A energia térmica necessária para a fabricação de cimento é derivada do combustível utilizado no processo de combustão no interior do forno. Já no caso da eletricidade, os principais consumidores são os moinhos (moinho de cru e moinho de clínquer) e os ventiladores de exaustão (forno / moinho de cru e moinho de clínquer) os quais, juntos, consomem mais do 80% da energia elétrica da planta. Segundo IPPC (2000), a demanda de eletricidade pode variar de 90 a 130 kWh por tonelada de cimento.

O forno de cimento é o maior consumidor de energia, sendo cerca de 80% da energia total consumida numa instalação de produção de cimento referente à produção de clínquer (Duarte, 1999). Para este processo requer-se que matérias-primas como o calcário e a argila sejam aquecidas gradualmente em fornos de cimento a uma temperatura máxima de aproximadamente 1500 °C, para o qual são exigidas grandes quantidades de combustível; tradicionalmente utiliza-se óleo combustível, carvão, coque de petróleo e gás natural para alcançar tais temperaturas e, conseqüentemente, as reações químicas associadas, necessárias ao processo.

Devido ao alto consumo de calor no processo, a indústria de cimento sempre se preocupou com a utilização de combustíveis de baixo custo, sem perda da qualidade. Uma das alternativas encontradas para se obter a economia dos recursos energéticos foi o co-processamento de resíduos industriais, denominados também de combustíveis alternativos ou secundários. Durante o desenvolvimento do presente Capítulo foram levantadas as características básicas dos combustíveis convencionais e alternativos, como também os

resíduos perigosos, que possam ser utilizados nos fornos de cimento. Na Figura 4.1 apresenta-se os diferentes tipos de combustíveis utilizados atualmente pela indústria do cimento.

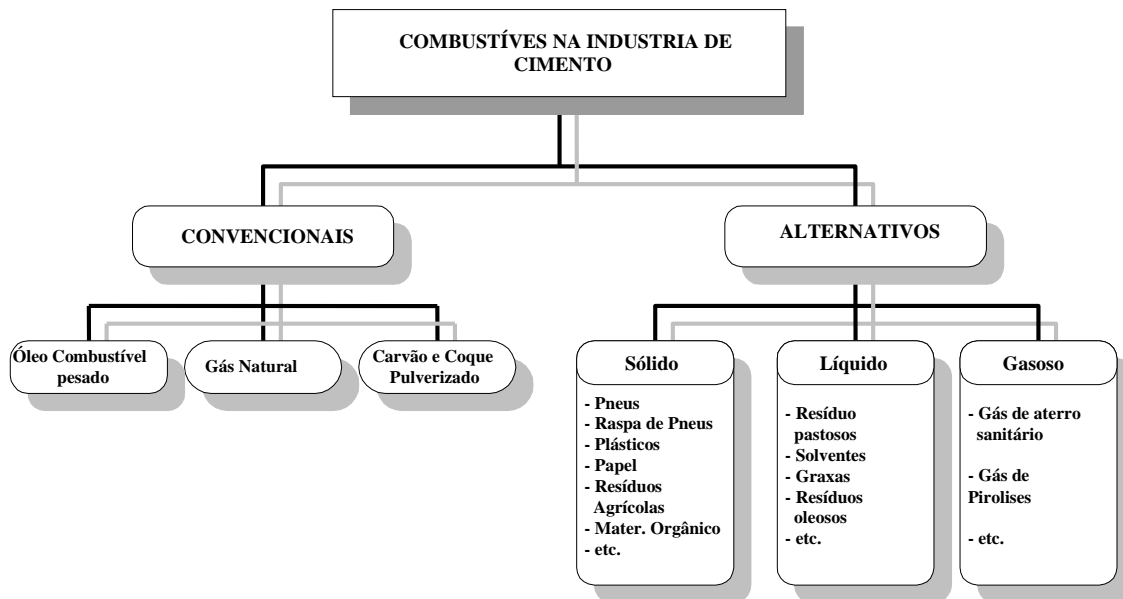


Figura 4.1 Combustíveis utilizados na indústria do cimento.

É importante conhecer também como os combustíveis utilizados atualmente pela indústria do cimento vem-se comportando com o decorrer dos anos, para o qual nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2 apresentam-se o consumo de combustível no setor cimenteiro brasileiro durante os anos de 1986 a 2002, de acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2003).

Além disso, na Figura 4.2 mostra-se graficamente que durante o período de 1987 a 2002 houve uma redução significativa no consumo de carvão mineral e carvão vegetal com um respectivo aumento no consumo de óleo combustível. Entretanto, com o aumento no preço do óleo combustível a partir de 1998, o óleo combustível vem sendo substituído pelo coque de petróleo, o qual atualmente é economicamente mais viável. Com relação ao consumo de energia elétrica, este se mantém praticamente estável neste mesmo período (BEN, 2003).

Tabela 4.1 Consumo de Combustível em tonelada equivalente de petróleo (10³ tEP) no Setor Cimenteiro Brasileiro – 1986/2002 (BEN, 2003).

Identificação	1986	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Gás Natural	18	39	39	35	5	5	24	27	33	47	51	49	24	88
Carvão Mineral	1166	583	807	412	334	351	406	478	528	324	184	184	180	135
Lenha	7	2	0	1	1	1	2	4	1	8	13	22	9	16
Óleo Diesel	20	11	10	10	13	17	16	16	20	22	26	24	23	25
Óleo Combustível	210	982	897	978	1117	1068	1270	1505	1769	1720	923	510	229	134
Eletricidade	258	253	265	245	255	262	281	314	371	382	382	383	375	366
Carvão Vegetal	675	350	250	205	228	259	283	365	241	203	196	233	211	200
Coque de Petróleo	0	3	13	10	0	3	25	38	104	490	1388	1845	2198	2125
Outras não especificadas	45	44	78	58	46	46	52	55	89	106	146	112	132	136
Total	2399	2267	2360	1956	1999	2012	2357	2802	3154	3303	3309	3363	3381	3225

Tabela 4.2 Consumo de Combustível em porcentagem no Setor Cimenteiro Brasileiro – 1986/2002 (BEN, 2003).

Identificação	1986	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Carvão Mineral	48,6	25,7	34,2	21,1	16,7	17,4	17,2	17,0	16,7	9,8	5,6	5,5	5,3	4,2
Óleo Combustível	8,7	43,3	38,0	50,0	55,9	53,1	53,9	53,7	56,1	52,1	27,8	15,2	6,8	4,3
Eletricidade	10,8	11,2	11,2	12,5	12,7	13,1	11,9	11,2	11,8	11,6	11,6	11,4	11,1	11,4
Carvão Vegetal	28,1	15,4	10,6	10,5	11,4	12,9	12,0	13,1	7,6	6,2	5,9	6,9	6,2	6,2
Coque de Petróleo	0,0	0,2	0,6	0,5	0,0	0,1	1,1	1,4	3,3	14,8	42,0	54,8	65,1	65,9
Outras	3,8	4,2	5,4	5,4	3,3	3,4	3,9	3,6	4,5	5,5	7,1	6,2	5,5	8,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

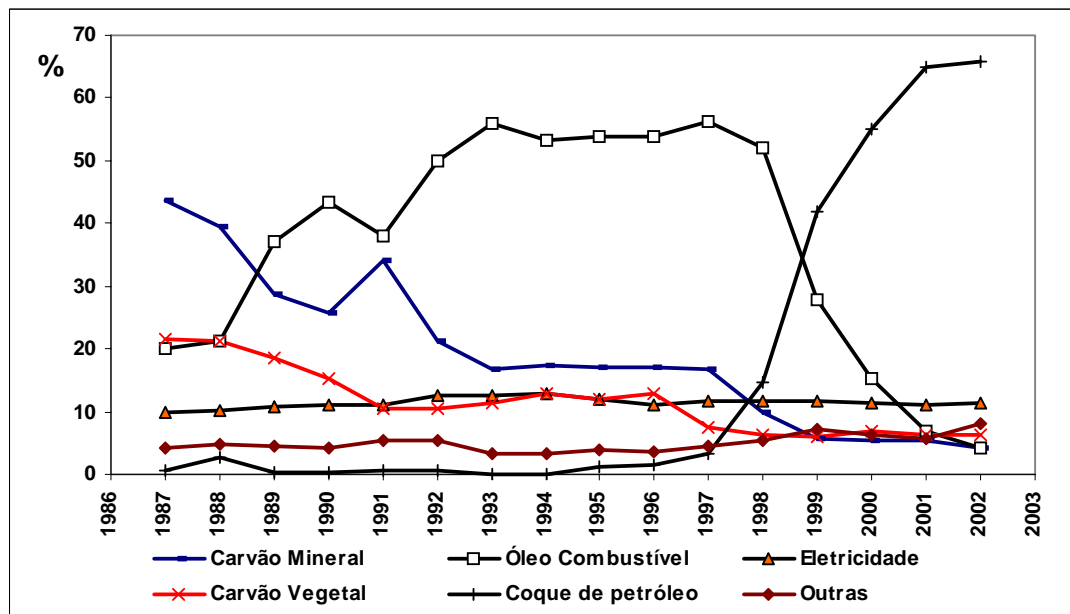


Figura 4.2 Consumo de energia em porcentagem no Setor Cimento Brasileiro – 1987/2002 (BEN, 2003)

4.2 Combustíveis Convencionais na Indústria do Cimento

4.2.1 Carvão Mineral

O carvão mineral – ou simplesmente carvão – é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação da pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica¹⁰, os restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam, em um processo denominado carbonificação (DNPM, 2001). A matéria inorgânica (óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio e magnésio) foi incorporada ao carvão mineral devido ao contato com os minerais nas camadas do solo durante a formação das camadas carboníferas (Santos, 2000).

O carvão pode ser classificado segundo a quantidade de carbono, hidrogênio, enxofre, cinzas e poder calorífico. A Figura 4.3 mostra uma classificação em função do conteúdo de carbono, bem como as reservas no mundo e seus diferentes usos.

Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial. Na composição da matriz energética global, o carvão fica abaixo apenas do petróleo. Entretanto, na geração de eletricidade, o mesmo passa à condição de principal recurso mundial, como mostrado nas Figura 4.4 e Figura 4.5.

4.2.1.1 Características dos Carvões Brasileiros

Deve-se destacar que o carvão nacional apresenta características muito diferentes daqueles encontrados em outros países. Comparativamente, os carvões nacionais se assemelham muito com os produtos da Austrália, Índia e alguns linhetos da Alemanha (MCT, 2002). O elevado teor de cinzas dos carvões brasileiros é o principal problema para a utilização desses energéticos. Na maioria dos casos é necessário submetê-los a um beneficiamento com a finalidade de reduzir seu teor de cinzas, antes do mesmo ser enviado para a sua aplicação industrial.

¹⁰ Conjunto de fenômenos que levam à formação de montanhas. Diz-se dos movimentos que produzem o relevo da crosta terrestre.

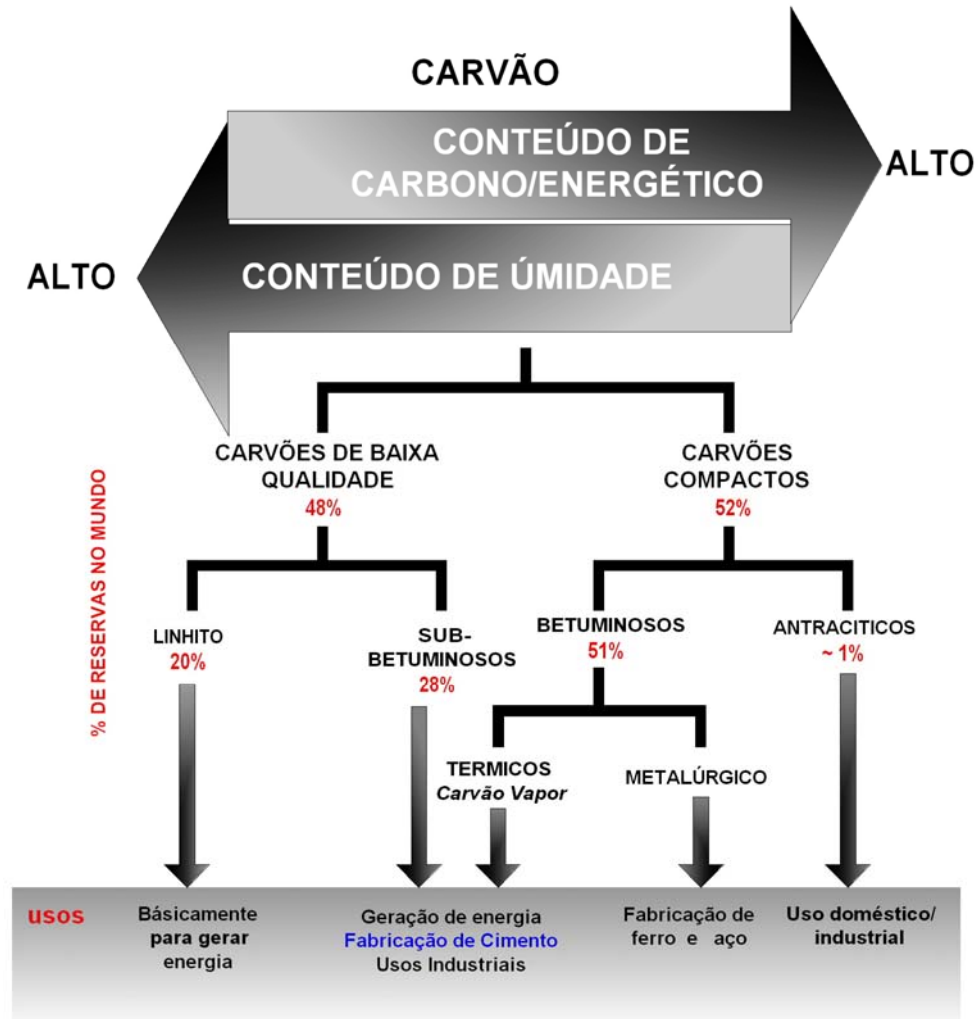


Figura 4.3 Classificação do Carvão Mineral.

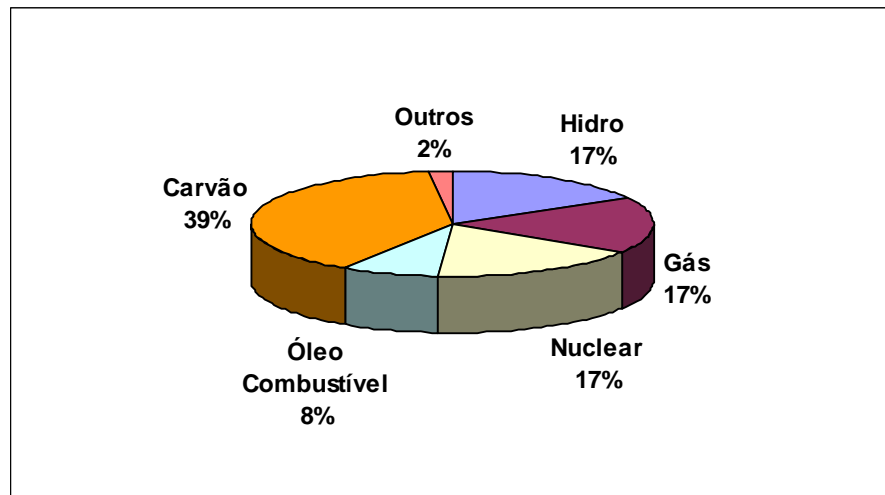


Figura 4.4 Geração Global de Eletricidade em 2000 (IEA, 2004)

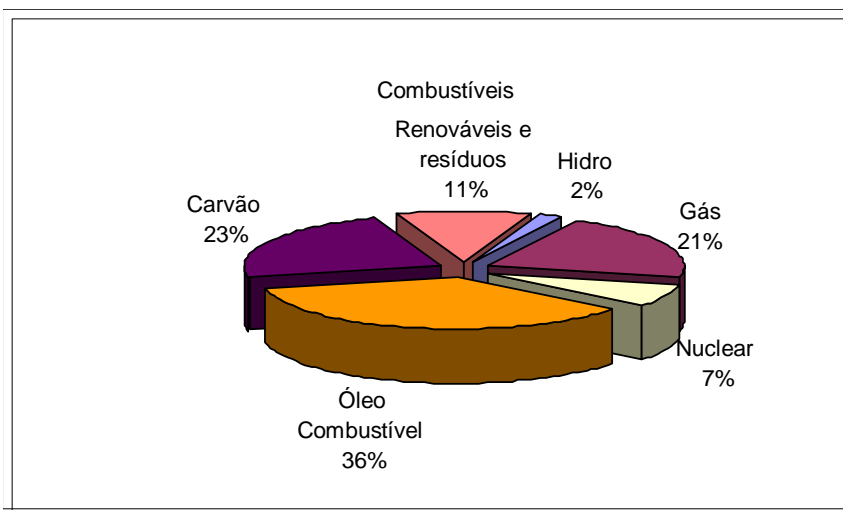


Figura 4.5 Consumo Global de Energia em 2000 (IEA, 2004)

Na Tabela 4.3 pode-se observar a qualidade dos principais carvões produzidos em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul.

Tabela 4.3 Principais Características dos Carvões Brasileiros (Garcia, 2002).

Carvão	Cinzas % massa	Enxofre % massa	Umidade % massa	PCS kJ/kg
Pré-Lavado de Santa Catarina	31,7	2,0	2,4	23.582,5
Candiota – RS	51,4	1,3	15,0	13.810,5
Charqueadas – I1F - RS	56,6	1,6	8,0	12.262,0
Charqueadas – I2B – RS	45,0	1,2	8,8	16.698,2
Leão – RS	52,0	1,5	9,6	-

4.2.1.2 Composição Química das Cinzas

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

A presença de cinzas no carvão mineral acarreta a redução no seu poder calorífico. Os carvões brasileiros apresentam várias possibilidades de beneficiamento para redução considerável dos teores de cinzas (a norma NBR 8289 (1983) da ABNT, descreve o método para determinação do teor de cinzas em carvão mineral). Porém, esses resultados se refletem

diretamente no custo final do produto obtido. Neste caso, as relações entre teor de cinzas, poder calorífico e custo do produto possuem relação direta (MCT, 2002).

Os diversos minerais encontrados estão divididos conforme sua participação percentual em elementos principais e elementos traços. Na Tabela 4.4 são apresentados os componentes químicos das cinzas minerais. Da mesma forma, na Tabela 4.5, são apresentadas as análises das cinzas do carvão vapor da Mina do Leão.

Cabe mencionar também que o enxofre existente no carvão mineral ocorre tanto na forma orgânica como na inorgânica. São reconhecidas três formas de ocorrência do enxofre nas amostras de carvão mineral: enxofre orgânico, enxofre sulfático e enxofre pirítico.

Tabela 4.4 Componentes das cinzas em amostras de carvão mineral (MCT, 2002).

Elementos Principais	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , CaO, MgO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, SO ₂ e SO ₃ .
Elementos traços	Mn, Li, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, As, outros.

Tabela 4.5 Análise das cinzas do carvão “Vapor do Leão” (Garcia, 2002).

Constituinte	% Massa
SiO ₂	52,4
Fe ₂ O ₃	14,1
Al ₂ O ₃	23,7
TiO ₂	1,2
CaO	2,4
MgO	0,9
P ₂ O ₅	0,2
Na ₂ O	0,4
K ₂ O	0,7
SO ₃	2,0

4.2.2 Coque de Petróleo

O coque de petróleo, também conhecido como coque, *coke*, *petcoke*, coque verde de petróleo, *green petcoke*, *petroleum coke* e *petroleum coal*, é obtido a partir do craqueamento de óleos residuais pesados em unidades de conversão de resíduos denominadas unidades de coqueamento retardado (UCR), existindo também um outro processo denominado coqueamento fluidizado, mas no Brasil não existe este tipo de sistema (Garcia, 2002).

O coque de petróleo é um produto sólido, composto essencialmente de carbono (90 a 95%) e que queima sem deixar cinzas, embora sua composição contenha um alto conteúdo de enxofre (> 5%) e metais pesados como vanádio e níquel (IEA, 2001).

O interesse pelo coque de petróleo se dá principalmente porque ele é um combustível barato comparado com o carvão mineral, de alto poder calorífico, baixo teor de cinzas (0,1 a 0,2 %wt) e voláteis (8 a 10 %wt) (Milenkova *et al.*, 2003).

Segundo IEA (2001), a produção mundial de coque em 1999 foi de 48 milhões de toneladas e a expectativa é que para o ano 2010 se alcance 100 milhões de toneladas. Segundo a Petrobras (2004) a produção mundial encontra-se no nível de 60 milhões de toneladas anuais, com 70% concentrados nos EUA.

O coque de petróleo pode ser utilizado na siderurgia, cimento, termoelétricas a carvão, ferro-gusa, ferro-ligas, fundição metalurgia dos não ferrosos (cobre, chumbo, níquel, alumínio, zinco), calcinação, cerâmica, gaseificação, secagem de grãos e alguns usos químicos (Petrobras, 2004).

4.2.2.1 Coque de Petróleo no Cimento

O coque de petróleo vem sendo consumido pela indústria de cimento mundial desde os anos 1980. Inicialmente, serviu para melhorar as características do carvão mineral. Já no final da década de 1990, com o desenvolvimento de queimadores especiais, passou a combustível principal, chegando a representar 100% do consumo térmico dos fornos.

O coque despertou interesse como combustível por ter características similares e em alguns casos, até mais vantajosas quando comparado ao carvão mineral. Características como maior poder calorífico, menor teor de cinzas e preço competitivo incentivaram a pesquisa e o avanço da tecnologia para a queima deste combustível. Segundo IEA (2001), da produção total de coque verde no ano de 1999, 40% foi utilizada na indústria do cimento, conforme mostrado na Figura 4.6.

Cabe mencionar que o enxofre contido no coque reage com o óxido de cálcio, presente em grande quantidade na matéria-prima para produzir sulfatos e sais, contribuindo para a redução do enxofre contido nos gases - produto da combustão no forno. Os metais pesados, principalmente vanádio e níquel, quando encontrados no coque, não resultam em grandes problemas para o cimento e são incorporados à estrutura do clínquer.

Atualmente, o Brasil exporta coque verde de petróleo para o mercado mundial, devido aos baixos teores de enxofre (~ 0,80 %). Só em dezembro do 2003, a Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC), exportou 1 milhão de toneladas de coque verde para os

Estados Unidos e Canadá. Na Tabela 4.6 são apresentadas as características típicas do coque verde de petróleo da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC).

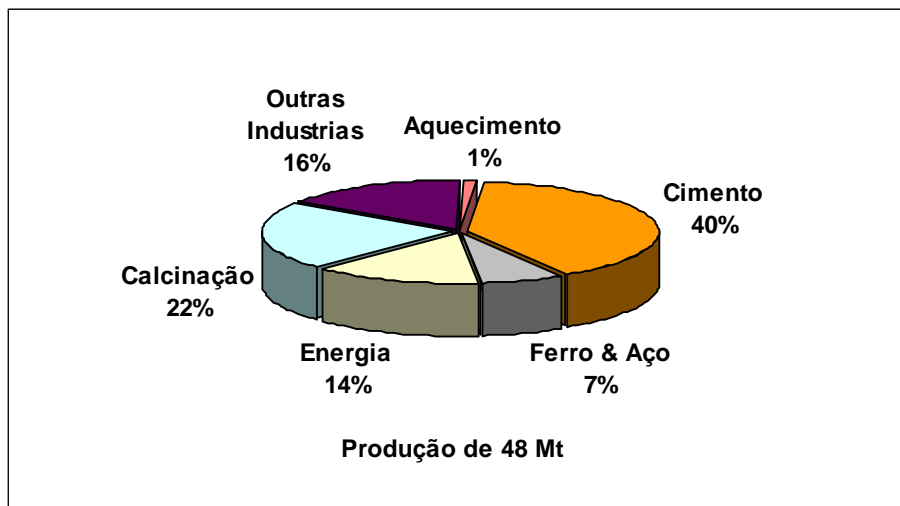


Figura 4.6 Mercado do coque verde de petróleo no mundo em 1999 (IEA, 2001)

Tabela 4.6 Características do Coque verde de Petróleo da RPBC (Neves, 2004)

Carbono Fixo	90% em massa
Teor de Material Volátil (VCM)	9,7% em massa (*)
HGI (<i>Hardgrove Grindability Index</i>)	80 máx. (*)
Contaminantes	
Enxofre	0,80% em massa
Níquel	190 ppm
Vanádio	240 ppm
Ferro	90 ppm
Silício	30 ppm
Sódio	50 ppm
Cálcio	30 ppm
Cinzas	0,02 – 0,20% em massa
PCI = 8434 kcal/kg	PCS = 8634 kcal/kg (base seca)
(*) Para o coque verde combustível, o VCM e o HGI poderão atingir 12% massa.	

4.3 Combustíveis Alternativos na Indústria do Cimento

Atualmente, o alto grau da atividade industrial e, conseqüentemente a elevação do padrão de vida das sociedades têm sido acompanhados por uma geração crescente de resíduos, representando hoje um dos mais sérios problemas ambientais. As restrições impostas para o descarte destes resíduos tornam-se cada vez mais severas, exigindo soluções tecnológicas e economicamente factíveis para a destinação dos milhares de toneladas geradas anualmente.

Neste contexto, segundo Formosinho e seus colaboradores (2000), a destruição térmica tem ocupado nos últimos anos um lugar de destaque frente aos métodos tradicionais de destinação de resíduos. Estas técnicas de tratamento tradicionais são: tratamento biológico, tratamento físico de resíduos, tratamento químico, aterros de resíduos industriais, dentre outros. A possibilidade de utilização de alguns resíduos industriais na fabricação do cimento, como fontes alternativas de matérias-primas secundárias, assim como de combustíveis secundários alternativos, tem sido um caminho viável para diminuir os custos de produção das indústrias de cimento (Salomon, 2002). Cabe mencionar que os resíduos que podem ser utilizados nos fornos de cimento devem ter características orgânicas que substituam o uso de combustíveis não renováveis e respeitem a classificação de resíduos da Norma Brasileira.

4.3.1 Classificação dos Resíduos Segundo a Norma Brasileira

O conceito de resíduo se fundamenta no nível de nocividade que ele representa ao homem e ao meio ambiente, podendo variar de acordo com a legislação ambiental estabelecida em cada país. No Brasil, a norma NBR-10.004 (1987) da ABNT classifica os resíduos em três classes:

Classe I – Resíduos Perigosos

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

Classe II – Resíduos Não Inertes

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

Classe III – Resíduos Inertes

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

Esta classificação esta baseada na sua totalidade na classificação da EPA (1994) (*Environmental Protection Agency*), legislação considerada modelo para a implementação na maioria dos países.

Atualmente, algumas indústrias de cimento que contam com o devido licenciamento de operação estão co-processando resíduos das classes I, II e III sob supervisão dos órgãos ambientais. Entretanto, é expressamente proibido o uso de resíduos como agrotóxicos, organoclorados, domiciliares, aqueles provenientes do serviço de saúde e formadores de dioxinas e furanos (FIMAI, 2004).

4.3.2 Mudanças Prioritárias Quando se Queimam Combustíveis Alternativos

Quando se utilizam resíduos como combustíveis nos fornos de cimento é importante conhecer cada um deles, bem como as mudanças que estes podem ocasionar na qualidade, na produção ou no aumento das emissões. Tais mudanças podem ser generalizadas dentro das seguintes categorias:

- Baixa Temperatura da Chama: Existem resíduos que contêm uma alta quantidade de hidrogênio quando comparado com os combustíveis tradicionais. Isto se deve ao conteúdo de hidrocarbonetos ou a presença de água na sua composição. A queima do hidrogênio forma vapor de água, o qual tem uma capacidade de calor maior do que quando se queima carvão gerando CO₂ (Hansen, 2003).

Para se evitar este excesso de calor disponível nos resíduos que tenham alto conteúdo de hidrogênio e água na sua composição, Hansen (2003) apresenta um parâmetro denominado “valor do calor disponível”, o qual serve para comparar os diferentes tipos de combustíveis alternativos. O valor deste parâmetro deve estar acima de 700 °C, sendo que esta temperatura deve ser maior que a temperatura de calcinação com a finalidade de garantir uma boa combustão. Na Tabela 4.7, apresenta-se uma comparação dos calores disponíveis a 700 °C para diferentes tipos de combustíveis.

- Dificuldade para Medição: Alguns combustíveis alternativos como pneus, raspa de pneus, resíduos municipais e outros são de difícil medição uniforme, para um determinado tempo da combustão. Devido à alimentação do combustível alternativo, que não é totalmente uniforme,

mesmo assim, existe um período de tempo no qual é necessário um excesso de oxigênio para manter os níveis de CO. Cabe mencionar que o excesso de ar afeta desfavoravelmente a disponibilidade de calor de um determinado tipo de combustível.

- Dificuldade na Ignição: Alguns combustíveis alternativos têm características de ignição diferentes das apresentadas pelos combustíveis convencionais. Frequentemente os resíduos têm ignição retardada devido ao conteúdo de voláteis e ao tamanho da partícula.

Na prática, a queima de combustíveis secundários pode apresentar baixa temperatura, dificuldade para medição e dificuldade na ignição simultaneamente, podendo ter como resultado a perda da produção, uma qualidade inferior do clínquer e uma instabilidade do forno de clínquer.

Tabela 4.7 Comparação do valor do calor disponível a 700 °C para diferentes combustíveis (Hansen, 2003).

	PCS kJ/kg	PCI kJ/kg	Calor disponível a 700 °C kJ/kg
Pneus usados	33.015,4	31.492,1	25.181,1
Coque de Petróleo	30.224,1	28.683,9	20.778,5
Carvão	28.960,2	27.780,1	22.427,4
Combustíveis Derivados de Resíduos	25.808,9	22.582,3	13.601,3
Madeira	20.690,6	19.192,4	14.731,2
Resíduos Municipais	15.112,1	13.283,2	8.462,1

4.3.3 Borra Oleosa (Óleo Lubrificante Usado)

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o seu uso (Ali *et al.* 1995). Os fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a geração de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivação e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades do processo de regeneração após o uso.

Os óleos usados de base mineral não são biodegradáveis e podem ocasionar sérios problemas ambientais quando não são adequadamente dispostos. O uso de produtos lubrificantes de origem vegetal biodegradável ainda se encontra em estágio pouco avançado de desenvolvimento para a maior parte das aplicações (Zhang *et al.* 2003).

A poluição gerada pelo descarte de 1 t/dia de óleo usado para o solo ou cursos de água equivale ao esgoto doméstico diário de 40 mil habitantes. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado, sem tratamento prévio de desmetalização, gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos, como as dioxinas e óxidos de enxofre (Meio Ambiente Industrial, 2001).

Os contaminantes pesados dos óleos usados são provenientes do desgaste do motor (limalhas), aditivos e borras que se formam devido às altas temperaturas de trabalho em condições oxidantes; os contaminantes leves são combustíveis não queimados nos motores ou solventes que são coletados no mesmo tambor que os óleos usados. A retirada desses contaminantes pelo processo clássico gera grandes quantidades de borra ácida; já os processos mais modernos utilizam evaporadores especiais e geram resíduos que podem ser usados tais como impermeabilizantes, revestimentos plásticos e asfálticos.

O resíduo borra ácida passa por um processo de neutralização com correção do PH e posteriormente é encaminhado para o co-processamento na indústria cimenteira; cabe mencionar que o poder calorífico do óleo usado é de 41.850 kJ/kg, mas a queima deve ser precedida de uma etapa de desmetalização (CEMPRE, 2004).

Foram criadas pela ANP (1999) portarias que regulamentam o mecanismo de coleta de óleos lubrificantes usados, cujos conteúdos objetivam reforçar o cumprimento da Resolução Nº 9 instituída pelo CONAMA (1993).

As portarias registradas sob os números 125, 126, 127 e 128 da ANP (1999) ditam normas para o gerenciamento do recolhimento, coleta e destinação final dos óleos lubrificantes usados. Segundo as novas portarias, os produtores e os importadores de óleos lubrificantes são responsáveis pela coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado, proporcionalmente ao volume de óleo acabado que comercializam, podendo contratar empresas coletoras credenciadas e especializadas para esse serviço.

A portaria 127 da ANP (1999) determina que 30,0% do volume de óleo comercializado seja coletado e destinado ao re-refino, processo industrial que transforma o óleo usado em óleo básico, principal matéria-prima da fabricação do lubrificante. Nos Estados Unidos, conforme Gomes-Rico *et al.* (2003), somente 15% dos óleos coletados são re-refinados.

Os tipos de produtos recicláveis são:

- Óleos hidráulicos;
- Óleos de circulação;
- Óleos lubrificantes em geral;

- Óleos para engrenagens industriais (dependendo do grau da viscosidade);
- Óleos de têmpera;
- Fluidos utilizados em operações de lavagem (*flushing*) de sistemas.

Assim mesmo, tem-se que mencionar que o óleo usado contém metais e compostos altamente tóxicos, e por esse motivo, é classificado como resíduo perigoso (classe I), segundo a norma da ABNT. Por este motivo, não pode ser utilizado diretamente como combustível, pois a queima libera para a atmosfera metais pesados como cádmio, chumbo, níquel, todos potencialmente carcinogênicos, além de gases residuais e particulados (CEMPRE, 2004).

4.3.4 Pneus

O Brasil produziu cerca de 45 milhões de pneus em 2003 (CEMPRE, 2004), dos quais um terço disso foi exportado para 85 países e o restante foi destinado ao consumo interno. Apesar do alto índice de recauchutagem no País, que prolonga a vida dos pneus em 40%, a maior parte destes, já desgastados pelo uso, termina nos lixões, nas beiras de rios e estradas e até mesmo no quintal das casas, onde acumulam água que atrai insetos transmissores de doenças.

Segundo pesquisadores do IPT, atualmente no Brasil são reciclados em torno de 10% dos pneus, dos quais 57% foram destinados aos fornos de clínquer. Segundo a EPA (2003), nos Estados Unidos há pelo menos 300 milhões de pneus usados em estoques, só em 2001 foram gerados aproximadamente 281 milhões de pneus usados, sendo que 73% foram destinados aos fornos de clínquer (CEMPRE, 2004).

Existem diversas tecnologias para reciclagem de pneus. As mais simples são aquelas que utilizam processos físicos/mecânicos, através dos quais o pneu é triturado, moído e seus componentes (borracha, fibras, aço) são separados para posterior reutilização. Os processos químicos são os que permitem obter maior leque de produtos. Assim, através de processo pirolítico podem ser obtidos diversos tipos de óleos e gases, os quais posteriormente poderão ser utilizados como matéria-prima para combustíveis e outros produtos químicos. Na Figura 4.7 são apresentadas as diferentes formas de se recuperar os pneus usados.

Um pneu usado tem mais de 57% em peso de borracha e outras matérias orgânicas, tendo em média um poder calorífico de 33 MJ/kg. Um pneu usado de um veículo de passeio pesa aproximadamente 7,2 kg contendo um mínimo de 238 MJ de energia térmica (Ferrer, 1997). Esta energia pode ser aproveitada a um custo menor que quando se utiliza carvão como combustível nos fornos de cimento, já que o poder calorífico do carvão é de 27 MJ/kg e o custo deste combustível está em torno de US\$45/t. Atualmente, muitas indústrias de cimento

nacionais utilizam pneus como combustível, substituindo aproximadamente até 20% do calor requerido nos fornos. Nos Estados Unidos a empresa Genstar Cement na Califórnia substituiu 25% da energia que precisa com 20.000 t/ano de lascas de pneus. A indústria de cimento de Lafarge, na França, tem uma capacidade de queima de 20.000 t de pneus usados por ano (Ferrer, 1997).

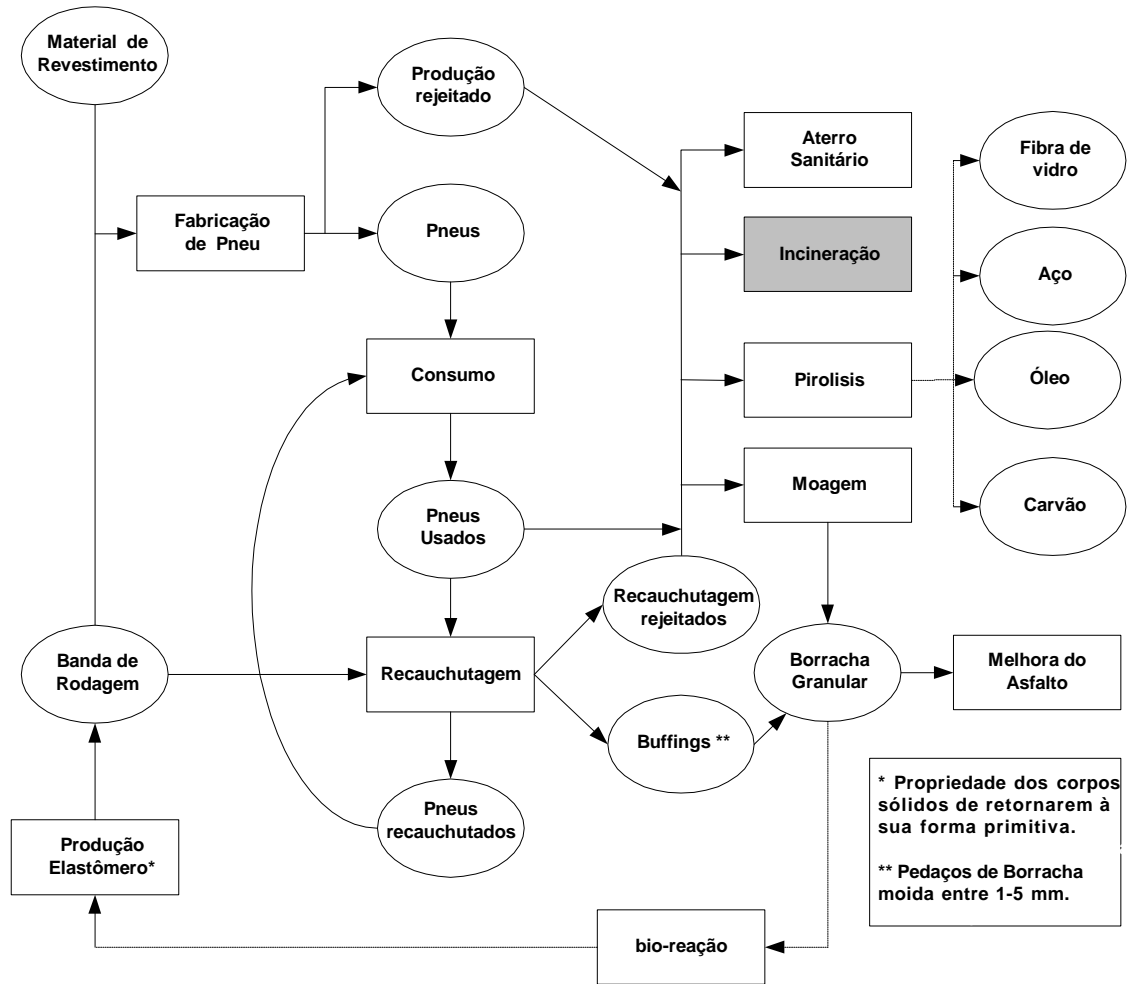


Figura 4.7 Recuperação de Material dos Pneus Usados (Ferrer, 1997).

Os pneus usados, embora sendo um material residual especial, são excelentes fontes de energia, principalmente quando utilizados como combustíveis secundários. A alta temperatura, o elevado tempo de residência, o ambiente alcalino que neutraliza o enxofre e a incorporação das cinzas geradas ao clínquer apresentam-se como condições favoráveis para que a queima de pneus ocorra em fornos de fábricas de cimento (Salomon, 2002). Na Tabela 4.8 apresenta-se a composição química média de um pneu. Ainda assim, na Figura 4.8 é mostrado um corte de um pneu radial de automóvel com suas várias camadas de formação e seus respectivos materiais componentes.

Tabela 4.8 Composição química média de um pneu.

Elemento/ composto	%
Carbono	70,0
Hidrogênio	7,0
Óxido de Zinco	1,2
Enxofre	1,3
Ferro	15,0
outros	5,5

Fonte: Reciclar é preciso, 2003.

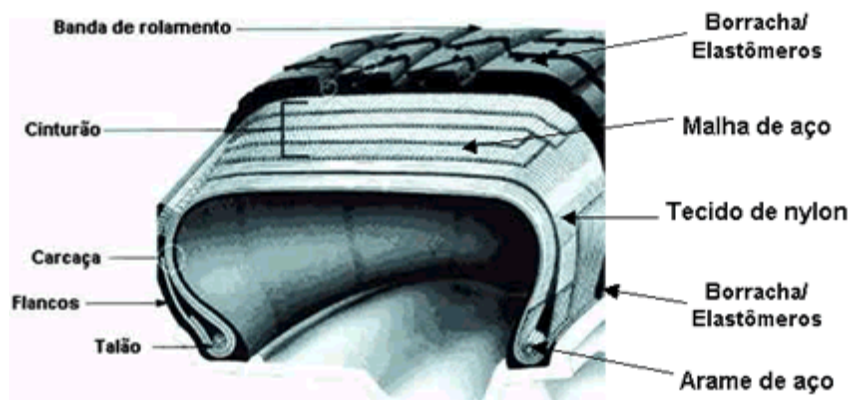


Figura 4.8 Pneu radial de automóvel (Reciclar é Preciso, 2003).

Visando diminuir o passivo ambiental dos pneus inservíveis no país, a Resolução N° 258, de 26 de Agosto de 1999 do CONAMA (1999b), regulamenta a destinação final dos pneus usados. Esta resolução normaliza a forma ambientalmente adequada e segura da reciclagem dos pneumáticos inservíveis. Desta forma, pretende-se chegar a uma relação crescente de reciclagem de modo a liquidar com o passivo ambiental de pneus no país.

4.3.5 Combustíveis Alternativos da Agroindústria

Consideram-se resíduos agrícolas os subprodutos de origem vegetal, gerados pelas indústrias de transformação agrícolas e industriais, sendo considerados resíduos industriais aqueles provenientes do uso de carvão vegetal no setor siderúrgico de ferro-gusa e aço, assim como o gás de alto-forno a carvão vegetal. Também as indústrias madeireiras, serrarias e de mobiliário e produzem resíduos do beneficiamento das toras. Os tipos de resíduos produzidos são cascas, cavaco e pó de serra.

As indústrias de alimentos e bebidas produzem resíduos na fabricação de sucos e aguardente (laranja, caju, abacaxi, cana de açúcar, etc), no beneficiamento de arroz, café, trigo, milho (sabugo e palha), coco da Bahía, amendoim, castanha-de-caju, dentre outros.

É inegável o impacto ambiental gerado por tais resíduos: contaminação atmosférica, impacto paisagístico, difusão e ampliação de pragas, contaminação de águas subterrâneas, etc. Portanto, há a necessidade de se aplicar um plano de gestão a tais resíduos.

Um plano integral de gestão de resíduos agrícolas tem como objetivo principal converter os resíduos em recursos. Para atingir este objetivo, estabelecem-se as seguintes finalidades por ordem de prioridade:

- Valoração agronômica, ou seja, obter um produto de qualidade que possa ser aplicado ao solo como adubo orgânico ou que seja adequado para a formulação de substratos de cultivo;
- Valoração energética (combustão/gaseificação).

Atualmente vários tipos de resíduos agrícolas vêm sendo utilizados com a finalidade de substituir parcialmente os combustíveis utilizados nos fornos de cimento, como a casca de arroz, por exemplo. A Tabela 4.9 apresenta o poder calorífico, o conteúdo de umidade e o teor de cinzas de alguns resíduos agrícolas.

Tabela 4.9 Características de alguns resíduos agrícolas (Ahluwala e Page, 1992).

Resíduos	Umidade (% peso)	Cinzas (% em peso)	Poder Calorífico (kJ/kg)
Casca/palha de arroz	10,6	20,1	12.540
Palha de trigo	9,2	18,0	15.900
Caule de algodão	12,0	13,5	13,800
Palha de milho	11,5	14,2	19.670
Sabugo de milho	8,6	13,8	14.650
Casca de mamona	-	-	15.340
Pó de bambu	-	10,0	15.890

A casca de arroz se destaca como resíduo agrícola mais utilizado na indústria do cimento em países como China, Índia, México, dentre outros, sendo os principais problemas o teor de cinzas, o controle da chama e a estocagem, pois deve-se evitar seu umedecimento (Silva, 1994).

Segundo a FAO (2004), a produção mundial de arroz em 2003 foi de aproximadamente 399 milhões de toneladas. No Brasil, a produção no mesmo ano foi de 10 milhões de toneladas. Durante o processamento industrial do arroz, 20% do seu peso corresponde aos resíduos (cascas de arroz). Essas cascas, quando não são queimadas visando ao aproveitamento energético, são deixadas no meio ambiente, criando problemas de estética, que se agravam quando levadas pelo vento para outras áreas.

As cascas de arroz têm baixa densidade e peso específico, além de lenta biodegradação, permanecendo em sua forma original por longo período de tempo. Entretanto, apresentam um alto poder energético, já que contêm quase 80% de seu peso em carbono. Suas cinzas são compostas basicamente de sílica e, portanto, bastante alcalinas. Tanto nas cascas de arroz como em suas cinzas não existem compostos tóxicos. Barkakati *et. al.* (1994) apresentam a análise das cinzas de casca de arroz quando comparadas com o carvão e coque de petróleo, na utilização nos fornos de cimento (vide Tabela 4.10).

Tabela 4.10 Análise da composição das cinzas de casca de arroz, carvão e coque (Barkakati *et al.* 1994).

Constituinte	Cinzas de casca de arroz	Carvão	Coque
CaO	1,85	3,14	4,05
SiO ₂	88,60	40,50	54,64
Al ₂ O ₃	3,54	7,40	29,65
Fe ₂ O ₃	0,26	37,05	9,72
MgO	0,46	1,12	1,45
Cinzas (%)	19,50	5,10	31,09
Materiais Voláteis (%)	65,18	40,18	8,70
Poder Calorífico (kJ/kg)	13.438,70	33.674,08	22.128,92

4.4 Resíduos Perigosos

Segundo EPA (2004), os resíduos perigosos apresentam-se em uma variedade de formas. Podem ser líquidos, sólidos, gases em recipientes ou águas residuais. Podem ser subprodutos de processos de fabricação ou simplesmente produtos comerciais rejeitados, tais como líquidos para limpeza ou pesticidas. Um adequado manejo e descarte desses resíduos são essenciais para proteger a saúde pública e o meio ambiente.

De acordo com os cálculos da EPA (2003), das 13 bilhões de toneladas de resíduos industriais, agrícolas, comerciais e domésticos gerados anualmente, mais de 279 milhões de toneladas (2%) são “perigosos” segundo a definição dos regulamentos da RCRA (Lei de Recuperação e Conservação de Recursos).

O termo RCRA é utilizado para se referir às leis e regulamentos no programa de manejo dos resíduos; estes regulamentos podem se encontrar sob o Título 40 do Código de Regulamento Federal (CFR), partes 238 a 282. Vale mencionar também que as principais metas da RCRA são:

- Proteger a saúde e o meio ambiente do possível perigo do descarte de resíduos;
- Conservação de energia e recursos naturais;
- Reduzir a quantidade de resíduos gerados; e
- Assegurar que os resíduos sejam manejados de maneira ambientalmente sensata.

A EPA estabeleceu os regulamentos da RCRA para assegurar o manejo apropriado de resíduos perigosos desde o momento que o resíduo é gerado até seu descarte final.

4.4.1.1 Características dos Resíduos Perigosos

Um resíduo é perigoso se exibe uma ou mais das seguintes características:

- Inflamabilidade - Resíduos inflamáveis podem produzir incêndios sob certas condições. Como exemplos têm-se resíduos de óleos e solventes usados.
- Corrosividade - Resíduos corrosivos são ácidos ou bases que são capazes de corroer metais, tais como tanques de armazenagens, recipientes e barris. O ácido da bateria de carro é um bom exemplo.
- Reatividade - Resíduos reativos são instáveis em condições “normais”. Podem causar explosões, fumaça tóxica, gases, ou vapores quando se misturam com água. Exemplos: baterias de lítio-enxofre e explosivos.
- Toxicidade - Resíduos tóxicos são prejudiciais ou letais à saúde quando ingeridos ou absorvidos pelo organismo. Quando se despejam resíduos tóxicos no solo, o líquido contaminado pode lixiviar e contaminar a água subterrânea. A toxicidade se define por meio de um procedimento de laboratório chamado Procedimento de Lixiviação Característico de Toxicidade (TCLP). O TCLP ajuda a identificar resíduos com probabilidade de lixiviar concentrações de contaminantes que podem ser danosas para a saúde pública ou para o meio ambiente. Certos resíduos químicos e metais pesados são exemplos de resíduos potencialmente tóxicos.

Na Tabela 4.11 apresenta-se uma lista de resíduos perigosos gerados por algumas indústrias. Vale ressaltar que todos os resíduos citados na Tabela 4.11 são considerados perigosos, independente da concentração de seus constituintes. Estes devem ser tratados de acordo com os regulamentos de resíduos perigosos da EPA.

Tabela 4.11 Resíduos perigosos gerados por algumas indústrias selecionadas (EPA, 2004).

Gerador de Resíduo	Tipo de Resíduo
Fabricantes de produtos químicos	Ácidos e bases fortes Resíduos inflamáveis Produtos químicos e comerciais descartáveis Resíduos reativos
Oficinas de manutenção de veículos	Resíduos de tintas Resíduos inflamáveis Solventes usados
Indústria impressoras	Resíduos fotográficos com metais pesados Soluções com metais pesados Resíduos de tintas Solventes usados
Indústria de papel	Resíduos inflamáveis Resíduos corrosivos Resíduos de tintas incluindo solventes e metais
Indústria da construção	Resíduos inflamáveis Resíduos de tintas Solventes usados Ácidos e bases fortes

CAPÍTULO 5

EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

NA INDÚSTRIA DO CIMENTO

5.1 Introdução

A poluição atmosférica caracteriza-se basicamente pela presença de gases tóxicos e partículas sólidas no ar. As principais causas desse fenômeno é a eliminação de resíduos por certos tipos de indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento, etc.) e a queima de carvão e petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico.

No sistema de produção de cimento consome-se uma quantidade significativa de combustíveis fósseis como principal fonte de energia térmica e, de forma secundária, para acionar os diversos equipamentos auxiliares, tais como máquinas escavadoras, veículos de transporte, grupos geradores, etc. Também consome-se eletricidade para os sistemas de básculas, moagem, esteiras transportadoras, etc. Esses elevados consumos, com conseqüências ambientais têm motivado o setor cimenteiro a realizar planejamentos ambientais dedicados a reduzir o uso desses recursos (Carvalho Filho, 2001).

O resultado destes consumos energéticos se apresenta, principalmente, em forma de gases emitidos à atmosfera, como por exemplo, dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2) com seus efeitos correspondentes ao meio ambiente.

Ao mesmo tempo, originam-se outros efeitos inerentes ao processo de produção de clínquer, como, por exemplo, as reações químicas de descarbonatação do calcário no forno de cimento, processo no qual se gera CO_2 , e em distinta intensidade, outras substâncias como, por exemplo; SO_2 , material particulado (pó), alguns metais pesados e compostos orgânicos voláteis.

No decorrer do presente Capítulo são analisadas as principais emissões de poluentes e seus impactos ao meio ambiente e na saúde humana, verificando os limites permitidos pelas instituições ambientais.

5.2 Efeitos das Emissões de Poluentes

Os diferentes tipos de efeitos no meio ambiente, originadas pela produção de cimento, estão associados à categoria de impacto num âmbito geográfico, podendo ser de atuação global, regional e local, como mostra a Tabela 5.1. A seguir são descritas algumas dessas categorias de impacto relacionadas com as emissões na fabricação do cimento.

Tabela 5.1 Categoria do efeito ou impacto das emissões na indústria do cimento (Carvalho Filho, 2001).

Âmbito do impacto	Categoria do impacto	Emissões atmosféricas			
		CO ₂	SO ₂	NO _x	MP*(pó)
Global	Efeito estufa				
Regional	Acidificação				
	Eutrofização				
Local	Contaminação do ar				

*MP Material Particulado

5.2.1 Efeito Global

De forma esquemática, na Figura 5.1 resume-se o mecanismo de aquecimento global no meio ambiente. Durante o processo, os gases de efeito estufa formam uma “barreira” que captura localmente parte da energia irradiada. Devido a isso, as capas mais baixas da atmosfera se aquecem, propiciando o aquecimento da superfície do planeta. A grande preocupação dos elevados índices de Dióxido de Carbono (CO₂), que se têm medido desde o século passado, e que tendem a aumentar, podem vir a provocar um aumento na temperatura terrestre suficiente para trazer graves conseqüências em escala global, pondo em risco a sobrevivência dos seus habitantes.

Convém mencionar também que nas recentes “Reuniões Internacionais” sobre a mudança climática (Protocolo de Quioto), os países industrializados firmaram protocolos nos quais se comprometem a reduzir as emissões de CO₂, dando origem ao *Mercado de Créditos de Carbono*, que nasce como conseqüência da busca de soluções para o aquecimento global e efeito estufa. Esses mecanismos permitem que os países industrializados financiem projetos de redução de CO₂ ou comprem os volumes de redução de emissões dos países não industrializados, como é o caso do Brasil.

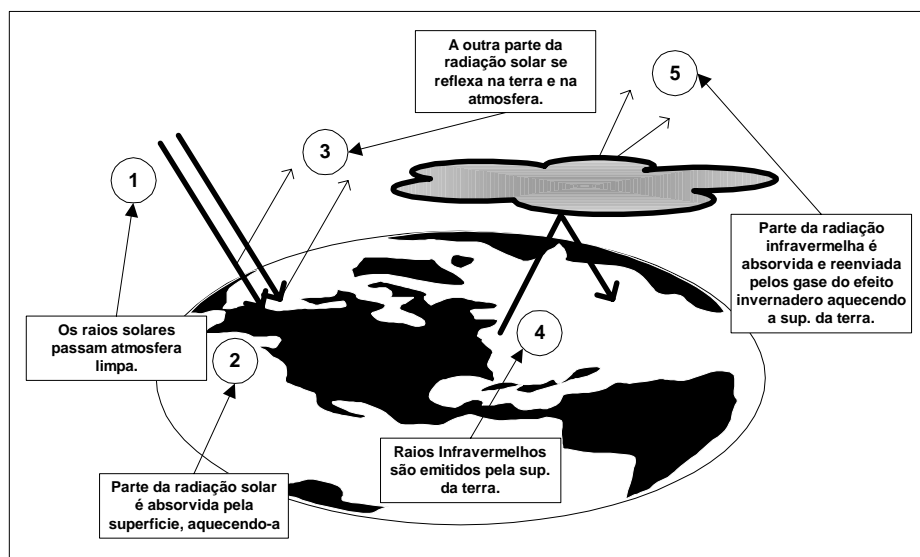


Figura 5.1 Mecanismo do aquecimento global (Carvalho Filho, 2001).

A indústria do cimento responde por aproximadamente 7% da emissão anual de gás carbônico (CO_2) na atmosfera. Na produção de cada tonelada de cimento são lançadas aproximadamente 0,6 toneladas ao ar. De acordo com o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), no ano de 2002, somente o Brasil, com uma produção anual de 38 milhões de toneladas de cimento Portland (comum), liberou para a atmosfera aproximadamente 22,8 milhões de t/ano de gás carbônico (CNPq, 2002). Do total de CO_2 emitido, 53% provém da descarbonatação do calcário no forno; 40% das reações produzidas também no forno pela combustão do carvão e só 7% provém da fabricação do clínquer, e consumo de eletricidade e gasolina (Carvalho Filho, 2001). Como pode-se verificar, as emissões de CO_2 provenientes da indústria do cimento são altas e contribuem com o efeito estufa.

5.2.2 Efeito Regional

Entre as categorias do efeito regional, tem-se: *Acidificação* e a *Eutrofização*, cujos impactos ambientais são originados principalmente pelas emissões de SO_2 e NO_x .

Acidificação – Conduz à deterioração do meio ambiente e, como consequência, à permanência por tempo limitado de substâncias acidificantes na atmosfera e na zona próxima ao ponto de emissão. Esta categoria é considerada regional, como se mostra na Figura 5.2.

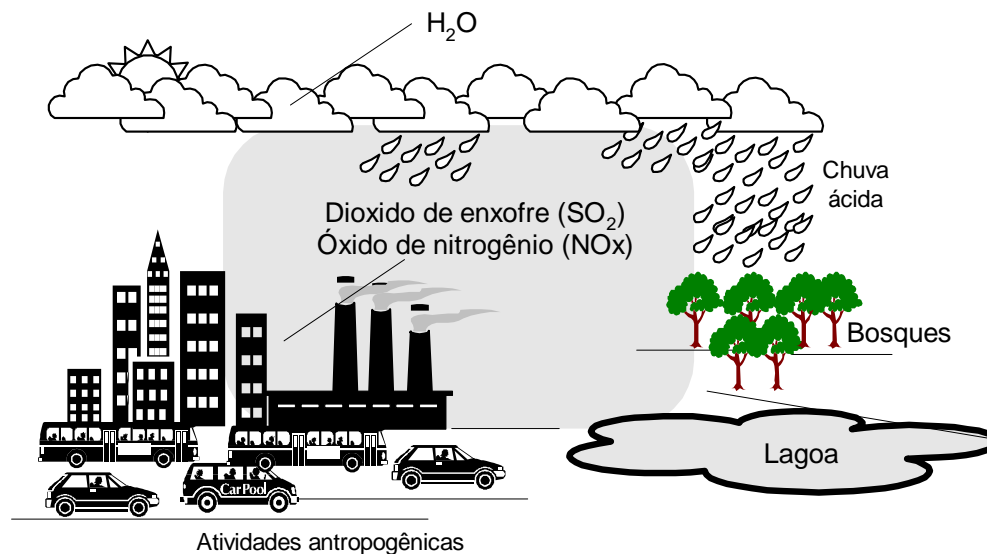


Figura 5.2 Mecanismo da acidificação, com efeito, através da chuva ácida.

O SO₂ (dióxido de enxofre) constitui a principal substância que causa a acidificação. Outras substâncias, entre elas o NO_x (óxido de nitrogênio), presentes nos sistemas de fabricação do cimento, são também responsáveis pelos efeitos acidificantes.

O SO₂ é um ácido anidro e, ao absorver a umidade da atmosfera (H₂O), reage originando a criação do ácido sulfuroso (H₂SO₃); além disso, quando os íons de hidrogênio (2H⁺) se dissociam, originam outro ácido anidro (SO₃²⁻). Este último também absorve a umidade e muda para ácido sulfúrico (H₂SO₄), com grande poder corrosivo para lixiviar seu cátion SO₄²⁻. A *chuva ácida* define claramente este fenômeno, ao precipitar-se sobre a superfície terrestre ou aquática (Figura 5.2), onde se produzem algumas reações como a liberação de íons de hidrogênio e a possível lixiviação dos cátions, provocando a diminuição da quantidade de substâncias que neutralizam o H⁺, alterando então a capacidade do meio para neutralizar os ácidos.

Do mesmo modo, o NO_x que também é um ácido anidro, tem seu efeito acidificante na troposfera, a partir de sua reação com o ozônio (O₃), transformando-se em um ácido nítrico (HNO₃), provocando o mecanismo de acidificação do solo.

A principal fonte de emissão do SO₂ corresponde ao consumo de combustível fóssil, que depende do conteúdo de enxofre no combustível e da quantidade de combustível queimado, assim como, a quantidade de enxofre na matéria-prima no caso da indústria do cimento. Com respeito às emissões de NO_x, as mesmas estão atribuídas exclusivamente aos

processos que utilizam combustíveis fósseis (fornos, máquinas mecânicas e veículos de transporte).

Eutrofização - As mesmas emissões de NO_x mencionadas favorecem também ao enriquecimento das reservas aquáticas e solos agrícolas. A elevação no conteúdo de nitrogênio, que resulta na liberação do NO₃⁻ (Nitrato) nos ecossistemas, causa um desequilíbrio que favorece o crescimento sem controle de algas nas reservas hidrológicas, as quais acabam por reduzir a quantidade de oxigênio necessário para que os outros seres vivos sobrevivam. Por outra parte, nos sistemas agrícolas o enriquecimento do solo com nitrogênio provoca desequilíbrio na carga de sais nutrientes e coloca em perigo a subsistência de determinadas espécies vegetais.

5.2.3 Efeito Local

Nesta categoria de efeito local se apresenta o mecanismo de impacto através do pó. Este tipo de contaminante da atmosfera conduz a uma categoria conhecida como *contaminação do ar por material particulado*, que se manifesta com mais intensidade no período de inverno, devido principalmente à falta de chuvas neste período.

Os efeitos das emissões das partículas sólidas (pó) no ar são prejudiciais para a saúde humana e outros seres vivos de acordo com o tempo e a concentração que tais partículas se mantenham em suspensão no ar. Ao serem aspiradas podem causar danos irreversíveis ao sistema respiratório. Nas espécies vegetais, estas partículas se depositam nas folhas, obstruindo o sistema de absorção do ar pelas plantas.

O fato de permanecer pouco tempo em suspensão no ar e se depositar rapidamente no solo resulta da influência da força e direção das correntes de ar, como seu principal dispersor, dado que dificilmente conseguem ficar longe da fonte emissora.

As emissões que provocam este tipo de impacto local são em realidade o pó, fuligem ou outras partículas finas que os filtros não conseguem capturar e saem pelas chaminés das indústrias ou se originam durante a extração da matérias-primas.

5.3 Análises das Emissões de Poluentes

A razão do estudo das principais emissões (CO₂, SO_x, NO_x e material particulado) é pelo impacto que elas têm sobre o meio ambiente. Assim mesmo, sabe-se que durante a fabricação de cimento são emitidas à atmosfera diferentes quantidades de cada um destes poluentes, razão pela qual os órgãos ambientais estão permanentemente controlando se estas emissões se encontram dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

A seguir, serão analisados com maiores detalhes cada uma das emissões mencionadas e as principais fontes de emissão.

5.3.1 Emissões de CO₂

A principal emissão de CO₂ provém da seguinte etapa durante a fabricação de cimento:

- da decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e CO₂, na zona de calcinação;
- do tipo de combustível utilizado, para a fabricação do clínquer.

Existem também outras fontes de emissão que muitas vezes não são consideradas, tais como os combustíveis utilizados na mineração, transporte, distribuição, etc.

Na Figura 5.3 pode-se observar as principais fontes de emissão de CO₂ durante a produção de cimento. Pode-se ver que na fase de mineração e distribuição as emissões representam 1% e 3% , respectivamente, do consumo de energia.

O procedimento para estimar as emissões de CO₂ provenientes da matéria-prima pela descarbonatação do calcário é mostrado na Figura 5.4. Estas emissões estão em função da quantidade de CaO (óxido de cálcio), contidos na farinha (cru), na quantidade de clínquer ou cimento. No caso das emissões do combustível, essas dependerão do tipo de combustível utilizado. O CO₂ é estimado através da reação estequiométrica com ou sem excesso de ar. No Anexo II, apresenta-se com maior detalhe a estimativa destas emissões, dentro do cálculo da vazão de gases.

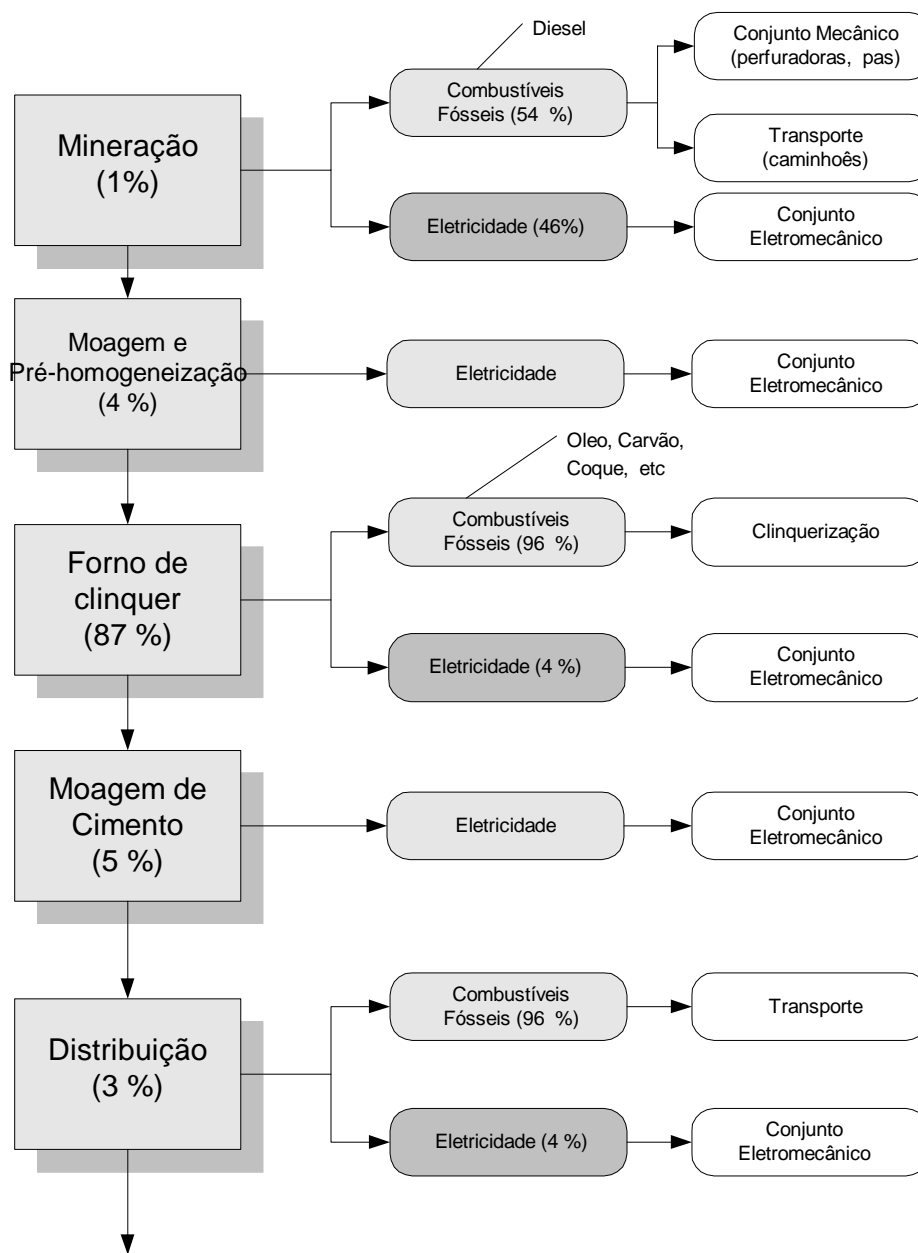


Figura 5.3 Emissões de CO₂ em função dos combustíveis utilizados durante a fabricação do cimento (Carvalho Filho, 2001).

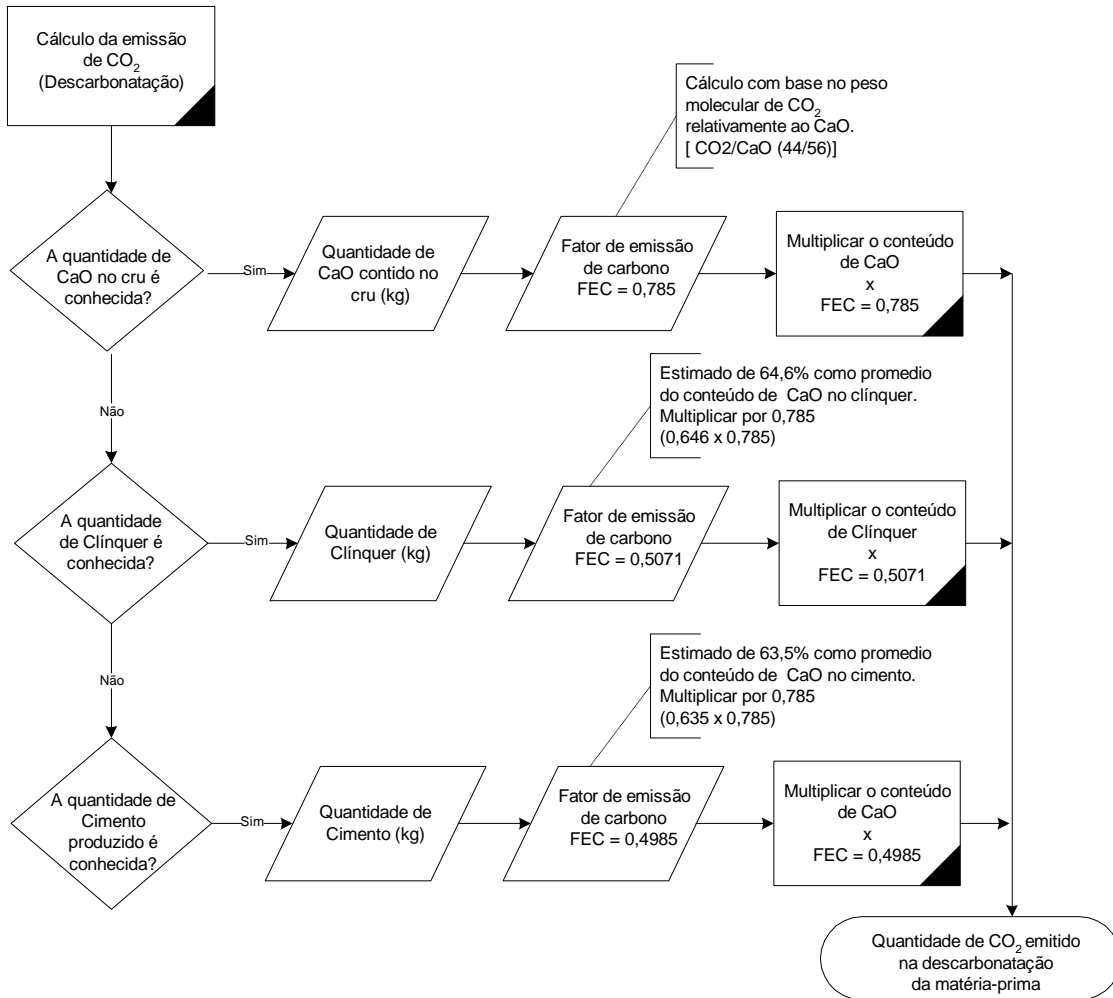


Figura 5.4 Fluxograma para calcular as emissões de CO₂ da matéria-prima.

5.3.2 Emissões de SO₂

Das emissões de SO_x, a principal é o SO₂. Usualmente pequenas quantidades de SO₃ (trióxido de enxofre) são emitidas conjuntamente com o SO₂ pela chaminé. As emissões de SO₂ no sistema de fabricação do cimento correspondem às seguintes etapas:

- Resultado da reação química que se produz no forno na obtenção do clínter a partir do conteúdo de enxofre nas matérias-primas empregadas;
- A queima do enxofre contido no combustível utilizado no forno de cimento;

Segundo CEMBUREAU (1999), do total de SO₂ emitido durante o processo de fabricação do clínter, uma porcentagem de até 95%, pode ser absorvida pelo próprio processo.

5.3.2.1 Mecanismos de Formação do Dióxido de Enxofre

Dependendo da temperatura, o nível de excesso de oxigênio (O_2), nível de álcalis, nível de cloro, presença de monóxido de carbono (CO) e outros elementos menores, a formação de enxofre no forno de cimento, podem sofrer uma grande variação. A formação do enxofre no forno de cimento também é determinada por considerações termodinâmicas e por reações da cinética química. De acordo com Seebach *et al.* (2001), algumas das variáveis acima mencionadas são responsáveis pelo controle enquanto outras requerem especial atenção.

A Figura 5.5 apresenta o mecanismo de formação do dióxido de enxofre no forno de cimento.

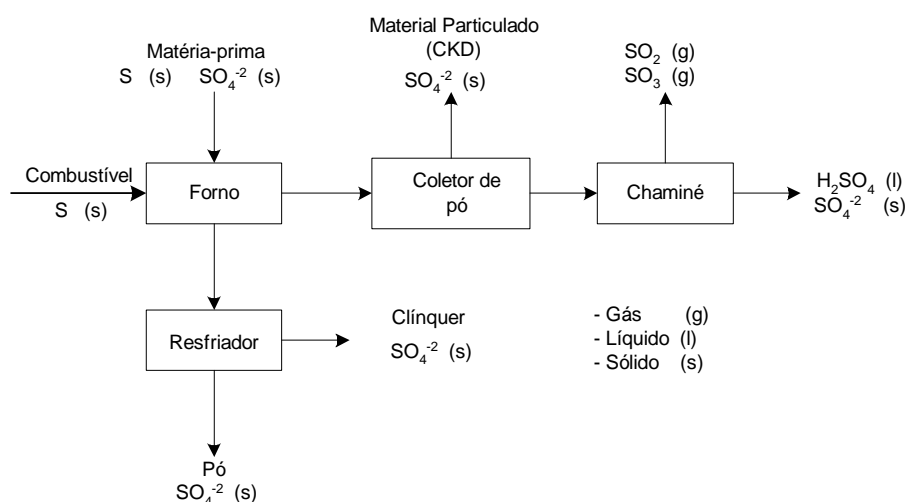


Figura 5.5 Mecanismo de formação do SO_2 (Greer, 1989).

Matéria-prima

As emissões de SO_2 nas fábricas de cimento parecem estar correlacionadas à quantidade de sulfetos (S^{2-}) contidos nas matérias-primas. Na matéria-prima o enxofre pode existir na forma de metais contendo sulfetos, compostos orgânicos, onde o enxofre está combinado junto com o carbono, elementos de enxofre (S) ou sulfatos (SO_4^{2-}).

A parte de enxofre que entra na forma de compostos orgânicos de enxofre ou sulfetos pode ser transformada em SO_2 . Sulfetos contidos na pirita são oxidados em temperaturas na faixa de 300-600 °C.

Os sulfatos comumente encontrados na matéria-prima são a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e anidro ($CaSO_4$), os quais são estáveis a baixas temperaturas, sendo que estes prevalecem na

zona de queima do forno. O enxofre que entra na matéria-prima na forma de sulfato tende a ser retido dentro do forno.

A maior parte de enxofre (70-95%) é retido no forno de cimento, não sendo emitido para atmosfera na forma de gás, sendo controlado pelos lavadores de gases.

Resumindo, as formas de enxofre na matéria-prima estão na forma de sulfetos (contidos na pirita), sulfatos (gipsita) e compostos orgânicos, onde o enxofre está combinado com o carbono.

Combustíveis

A forma do enxofre no combustível é a mesma que na matéria-prima, sulfatos, sulfetos e enxofre orgânico. O enxofre no combustível raramente afeta as emissões de SO_2 porque os combustíveis são queimados na zona de queima ou na zona de calcinação. O SO_2 gerado na zona de queima do forno pode ser rapidamente absorvido na zona de calcinação ou combinado com os álcalis durante a queima ou ainda absorvido também na zona de transição. Na zona de calcinação a abundante cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) está disponível para absorver esses gases, e a temperatura é ótima para a reação de desulfurização (eliminação do enxofre).

5.3.2.2 Técnicas de Controle do SO_2

Na seqüência apresenta-se uma lista de várias formas de controle de SO_2 nos fornos de cimento; algumas têm provada sua efetividade, e outras estão ainda sendo testadas.

- a) Limitação de entrada de combustíveis (Eficiência dos fornos);
- b) Aparelhos de controle de absorção de particulados;
- c) Retenção de SO_2 na moagem da matéria-prima;
- d) Sistema de absorção pelo próprio sistema;
- e) Seleção da matéria-prima;
- f) Matéria-prima alternativa;
- g) Combustíveis com baixo conteúdo de enxofre;
- h) Combustíveis alternativos.

A seguir apresenta-se uma breve discussão sobre cada uma das formas de controle das emissões de SO_2 , a saber:

- a) Os dados sugerem que existe uma eficiência do forno quando se limita a entrada de combustível por causa do enxofre contido nele, tendo como consequência uma

diminuição das emissões. Embora isto seja uma exceção, essa limitação causa problemas com a matéria-prima.

- b) A literatura freqüentemente sugere o filtro de mangas na remoção do SO_2 e particulados, porém o precipitador eletrostático é um equipamento também utilizado pelas indústrias de cimento na remoção de particulados, mas atualmente está sendo voluntariamente deixado de ser utilizado pelas indústrias de cimento ou como resultado da regulação da EPA.
- c) Os gases de saída contendo SO_2 passam pela zona de moagem da matéria-prima para uma possível reação em contato com o calcário (CaCO_3). O excesso de enxofre contido nos gases pode ser reduzido para menos de 160 mg/Nm^3 quando os gases são passados através de unidades de moagem via seca (Seebach *et al.*, 2001). O SO_2 reage com o carbonato de cálcio (CaCO_3) para formar Sulfato de Cálcio (CaSO_4), acelerado pelo alto conteúdo de vapor de água. Num moinho de cru que recupera o calor dos gases de saída do sistema, o CaCO_3 que alimenta o forno consegue capturar uma porção significativa do SO_2 do processo, devido principalmente à alta umidade relativa. Uma quantidade menor de SO_2 pode ser capturado no coletor de material particulado.
- d) Cabe mencionar que na remoção de SO_2 pelo próprio processo, em sistemas que contam com pré-aquecedor, a eficiência de remoção está em uma faixa entre 38% a 98,8%. Esta faixa de remoção varia devido ao tipo de forno, ao equilíbrio químico entre o enxofre e os álcalis presentes (sódio, potássio e magnésio) no cru da matéria-prima. Na Tabela 5.2 é apresentada a formação e remoção nas diferentes zonas do forno.
- e) É necessário realizar uma seleção da matéria-prima durante a mineração com a finalidade de evitar matérias-primas com alto conteúdo de enxofre.
- f) Se a matéria-prima contém enxofre orgânico, a substituição por outra matéria-prima que contenha menos enxofre pode reduzir as emissões de SO_2 . Se na alimentação da matéria-prima o teor enxofre excede ao teor de álcalis, o teor de álcalis terá que ser incrementado na alimentação com a finalidade de reduzir o SO_2 por retenção do enxofre no clínquer como sais (sulfatos).
- g) Uma alternativa de reduzir as emissões de SO_2 é a utilização de combustíveis com baixo conteúdo de enxofre na sua composição.
- h) Com a finalidade de reduzir os custos e com a evolução da tecnologia do co-processamento, as indústrias de cimento vêm substituindo os combustíveis

tradicionais (óleo e carvão mineral) por resíduos industriais com baixo conteúdo de enxofre, reduzindo significativamente as emissões de SO₂.

Tabela 5.2 Formação e remoção do SO₂ na zona de moagem e diferentes zonas do forno (Seebach *et al.*, 2001).

Parte da planta	Formação de SO ₂	Absorção de SO ₂
Zona de moagem do cru	Não tem formação	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de Preaquecimento	$\text{Sulfetos} + \text{O}_2 \rightarrow \text{óxidos} + \text{SO}_2$ $\text{Comp.Org.}(\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de calcinação	$\text{Comb.}(\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}$	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Zona de queima	$\text{Comb.}(\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

5.3.2.3 Limites do SO₂

As emissões dos fornos de cimento dependem de muitos fatores, como a operação do forno, as matérias-primas e tipo de combustível utilizado, a idade e desenho da planta assim como os requerimentos dos Órgãos Ambientais competentes (IPCC, 2000). Na Tabela 5.3 se mostra a faixa de emissões de SO₂ nos fornos de cimento europeus, nos EUA e no Brasil.

Tabela 5.3 Emissões de SO₂.

	mg/Nm ³	kg/t clínquer
Europa*	10 – 3500	0,02 - 7
Estados Unidos	-	até 1,58**
Brasil	350 mg/Nm ³ (a 7% de O ₂) - Limites do Estado de SP	

*estas emissões estão baseadas para uma produção 1 milhão de ton clínquer/ano (IPCC,2000). ** (EPA, 1998).

5.3.3 Emissões de NO_x

O NO_x expressa as emissões de dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido de nitrogênio (NO). Estes gases se emitem principalmente na seguinte fase:

- No combustível utilizado para a fabricação do clínquer;

Das emissões de NO_x nos sistemas de combustão resultam dois processos relevantes, quais sejam, a formação de:

- NO_x térmico;
- NO_x do combustível.

O NO_x térmico é formado pela oxidação do nitrogênio atmosférico, e depende diretamente da temperatura da chama. O NO_x do combustível é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio no combustível, e é diretamente dependente do conteúdo de nitrogênio no combustível.

O NO_x térmico é a principal fonte de NO_x em sistemas de combustão gasosos e NO_x do combustível é principal fonte de NO_x em sistemas de queima a carvão (Hill, 2000). Na Figura 5.6 é apresentado o mecanismo de formação do NO_x no forno de cimento.

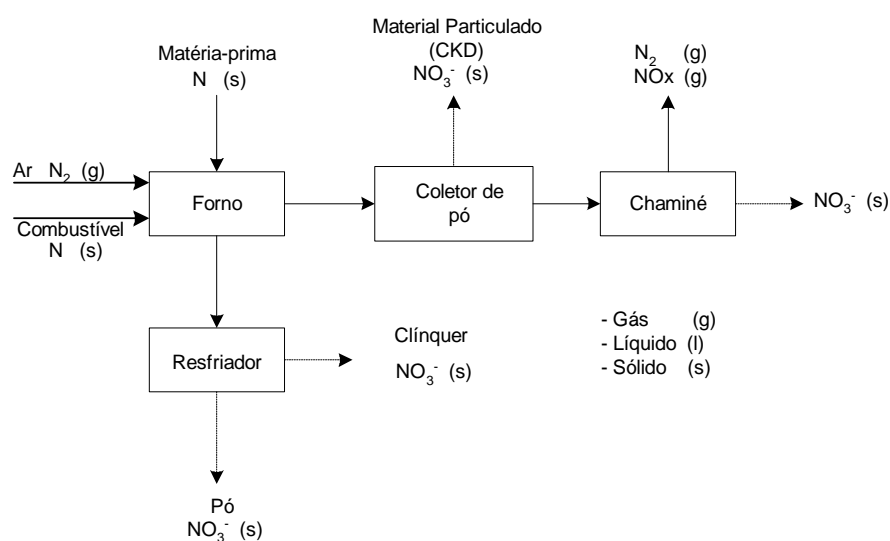


Figura 5.6 Mecanismo de formação do NO_x (Greer, 1989).

O cálculo das emissões de NO_x é bastante complexo e a compreensão dos modelos de combustão e dos processos de reação de NO_x são ferramentas importantes, que podem ser usadas no estudo dos processos de formação dos poluentes. A modelagem da formação de NO_x em sistemas de combustão turbulentos necessita da descrição de vários processos físicos, incluindo as condições fluidodinâmicas, processos de mistura local, transferência de calor e cinética química.

5.3.3.1 Formação de NO_x na Alimentação da Matéria-prima na Indústria do Cimento.

Semelhante ao carvão, a matéria-prima usada na produção do cimento pode conter concentrações significativas de nitrogênio. Na maioria dos casos o calcário é a principal

matéria-prima, constituído de mineral sedimentar que contém pequenas frações de nitrogênio contido em sua estrutura, possivelmente de origem orgânica.

Estudos recentes indicam que a concentração de nitrogênio na alimentação pode variar numa concentração de 20 a 1000 ppm, 100 ppm de nitrogênio contidos na alimentação de um forno, equivale à formação de aproximadamente 500 gramas de NO_x /ton. de clínquer (para 100% de conversão) (EPA, 1995). Contudo, as fontes mais importantes de formação de NO_x continuam sendo o NO_x térmico e o NO_x do combustível.

5.3.3.2 Tecnologia de controle de emissão de NO_x em forno da indústria do cimento.

Os controles dos óxidos de nitrogênio (NO_x) na indústria do cimento são agrupados em três categorias:

- a) A modificação do processo na indústria do cimento geralmente reduz o consumo de energia, melhora a qualidade do clínquer e aumenta a vida útil dos equipamentos. Assim como melhora a eficiência de queima do combustível e a transferência de calor, reduz custos operacionais e aumenta a capacidade e a estabilidade operacional do forno, através da estabilização dos parâmetros de processo. Dentre os muitos elementos que podem ser modificados no processo estão: instrução e treinamento dos operadores do forno, homogeneização do material cru, medidas de dosagem do carvão uniformes, melhorando as operações de resfriamento e aquisição de novos equipamentos. Uma outra modificação de processo que vem apresentando resultados positivos na indústria do cimento é o processo CemStar, que pode reduzir até 30% as emissões de NO_x em qualquer tipo de forno pela adição de pequenas quantidades de escória de alto-forno ao material cru alimentado no forno. Muitas das reações químicas necessárias para converter a escória de alto-forno no clínquer já ocorreram no alto-forno das siderúrgicas, reduzindo, assim a quantidade de combustível necessário para a formação do clínquer no forno rotativo (EPA, 1995).
- b) A modificação da combustão é uma forma eficiente para reduzir a formação do NO_x , geralmente aplicável a todos os tipos de fornos; isto é conseguido modificando-se o nível de concentração de oxigênio e a forma com que o combustível é fornecido à combustão. Um estudo experimental mostrou uma redução na emissão de NO_x para um excesso de oxigênio abaixo de 2 a 3% num sistema de base seca (Duckett, 2002). A redução da emissão de NO_x pela diminuição do excesso de ar varia significativamente dependendo das

características do combustível e do queimador. A redução na emissão do NO_x é devida à baixa concentração de oxigênio na chama, onde a formação de NO_x é elevada. O efeito da baixa concentração de oxigênio é parcialmente compensada pelo aumento do NO_x térmico devido a alta temperatura com baixo volume de gás (Duckett, 2002).

- c) O controle de remoção de NO_x baseia-se na tecnologia de pós-combustão, em que o NO_x é eliminado após sua formação no processo de combustão. Existem dois tipos de controle de remoção: redução catalítica seletiva (SCR) e redução não catalítica seletiva (SNCR). A primeira tecnologia está baseada no fato de que o NO_x pode ser convertido em água e nitrogênio, através da adição de amônia na presença de um catalisador¹¹, alcançando uma eficiência de 80 a 90%. No segundo sistema de controle, a redução do NO_x até N_2 por injeção de amônia ou uréia sem a utilização de catalisadores tem as mesmas reações via processo SCR, reduzindo assim o NO_x à água e nitrogênio. Sua utilização depende da temperatura dos reagentes, mistura do reagente no gás, tempo de residência do reagente, razão NH_3/NO_x , e a quantidade de enxofre no combustível podendo causar formações de sais de amônio, este sistema pode alcançar eficiências de 30 a 80% (Duckett, 2002).

5.3.3.3 Limites de NOx

Os limites para as emissões de NOx são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Emissões de NOx (como NO_2).

	mg/Nm^3	$\text{kg}/\text{t}_{\text{clínquer}}$
Europa*	200 – 3000	0,4 - 6
Estados Unidos	-	até 4,4**
Brasil	800 mg/Nm^3 (a 7% de O_2) - Limites do Estado de SP	

*estas emissões estão baseadas para uma produção 1 milhão de $\text{ton}_{\text{clínquer}}/\text{ano}$ (IPCC,2000). ** (EPA, 1998).

¹¹ Os catalisadores mais utilizados são uma mistura de dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) por apresentarem maior resistência a contaminação com SO_x (Duckett, 2002).

5.3.4 Emissões de Pó

Como descrito no efeito local, as pequenas partículas de pó e fuligem (restos da combustão), causam a contaminação do ar, provocando problemas ao meio ambiente e ao ser humano. Na Tabela 5.5 se mostra alguns limites para estas emissões

Tabela 5.5 Emissões de pó para a atmosfera.

	mg/Nm ³	kg/t clínquer
Europa*	5 – 200	0,01 – 0,4
Estados Unidos	-	-
Brasil**	70 mg/Nm ³ (farinha seca) corrigido a 11% de O ₂ (base seca)	

*estas emissões estão baseadas para uma produção 1 milhão de t clínquer/ano (IPCC,2000). **Resolução No 264. Art.30 CONAMA, 1999a).

5.3.5 Outras Emissões (Metais Pesados)

Existem outros tipos de emissões da magnitude de microgramas por quilograma de cimento produzido, como os metais pesados (cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, etc). Como descrito no Capítulo 4, estas emissões são produzidas principalmente pelo uso de combustíveis fosseis ou outros tipos de combustíveis alternativos. Apesar das pequenas quantidades emitidas, seus efeitos sobre a contaminação podem ser negativos para a saúde humana.

5.3.5.1 Efeitos dos metais pesados na saúde

O ser humano, os animais e os vegetais podem vir a ser gravemente afetados quando a concentração de poluentes emitidos no ar venha a ultrapassar os limites estabelecidos. Com relação ao estudo realizado por Schuhmacher *et al.* (2004) sobre os riscos à saúde na população que vive nas vizinhanças de uma indústria de cimento, a Tabela 5.6 mostra as concentrações dos metais pesados que podem causar riscos carcinogênicos (via oral e nasal) e as concentrações que não têm efeito cancerígeno.

Quando os níveis de concentração são ultrapassados, as emissões podem causar enfermidades carcinogênicas com danos aos diferentes órgãos, como fígado, rim e o sistema nervoso e imunológico. A Tabela 5.7 mostra o principal efeito que tais metais podem causar na saúde devido à exposição ou contato com eles (ATSDR, 1999). Na Tabela 5.8 é apresentado o uso e fontes dos metais na fabricação dos diversos produtos da atividade humana.

Tabela 5.6 Riscos a saúde devido às emissões na indústria de cimento (Schuhmacher *et al.* 2004).

Poluente	Risco não Carcinogênico		Risco Carcinogênico oral		Risco Carcinog. inalação	
	Conc. Méd. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. Máx. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. Méd. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. Máx. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. Méd. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Conc. Máx. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Arsênico	5.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}	6.9×10^{-9}	2.9×10^{-8}	6.6×10^{-7}	1.7×10^{-6}
Cádmio	4.7×10^{-4}	3.2×10^{-3}	-	-	4.7×10^{-7}	1.2×10^{-6}
Chumbo	3.6×10^{-5}	1.3×10^{-4}	-	-		
Cromo *	5.7×10^{-5}	1.0×10^{-6}	-	-	1.2×10^{-6}	3.0×10^{-6}
Mercúrio	-	-	-	-	-	-
Níquel	4.6×10^{-5}	1.1×10^{-4}	-	-	-	-
Zinco	8.4×10^{-6}	1.8×10^{-5}	-	-	-	-

* Cr: é considerado como Cr⁶⁺, o qual é considerado um elemento carcinogênico.

Tabela 5.7 Efeitos dos metais na saúde humana (ATSDR, 1999).

Metal	Efeitos na saúde humana
Antimônio	Inalação provoca irritação dos olhos e causa problemas nos pulmões, coração e no estômago.
Arsênico	Altos níveis de concentração podem causar a morte.
Bário	Altos níveis causam problemas estômago, fígado, rins e outros órgãos.
Berílio	Alta exposição causa câncer ao pulmão.
Cádmio	Irrita o tubo digestivo, rins e pulmões (ao respirar a fumaça do tabaco).
Cromo	Altos níveis de concentração de cromo (VI) produz câncer no ser humano.
Chumbo	Causa dano ao sistema nervoso, rins e sistema reprodutivo.
Níquel	Provoca câncer de pulmão, bronquites crônica e efeitos na pele.
Selênio	Altos níveis de concentração causam efeitos neurológicos, deformidades nas unhas, a inalação causa fadiga, tontura, efeitos respiratórios.
Tálio	Altos níveis alteram o sistema nervoso, vômitos diarreias, queda do cabelo.
Mercúrio	Altos níveis danificam o cérebro os rins e o feto no período de gestação.
Vanádio	Este pode causar irritação dos pulmões, dor no peito, tos e outros efeitos.
Zinco	Pode causar cólicas estomacais, anemia e alterar os níveis de colesterol.

Tabela 5.8 Utilização e fontes dos metais (elementos traços) (ATSDR, 1999).

Metal	Utilização e fontes
Antimônio	Óxido de antimônio se utiliza na liga de metais, tintas, vidros, têxtil e plásticos.
Arsênico	Encontra-se no minério de ferro, carvão mineral e coque de petróleo.
Bário	Utilizado na indústria do petróleo e gás para fazer lama de perfuração, tintas, tijolos, cerâmicas, borrachas e vidros.
Berílio	Utilizado na fabricação de espelhos, e ligas especiais na indústria aeronáutica.
Cádmio	Utilizados no revestimento de metais e plásticos e na fabricação de baterias. Encontra-se no minério de ferro, carvão mineral, coque de petróleo e pneus.
Cromo	Encontra-se no minério de ferro, bauxita, carvão mineral, coque de petróleo e pneus.
Chumbo	Utilizado na fabricação de munições, soldas, ligas de metais, e cobertas protetoras contra fontes de radiação. Encontra-se carvão mineral, coque de petróleo e pneus.
Tálio	Era obtido como produto de fundição de outros metais, utilizado em pequenas quantidades pela indústria eletrônica. Encontra-se no minério de ferro, carvão mineral, coque de petróleo e pneus.
Mercúrio	Utilizado nos dispositivos de detonação, cosméticos, produtos farmacêuticos, pesticidas e baterias. Encontra-se no coque de petróleo.
Vanádio	Encontra-se no carvão mineral e coque de petróleo.
Zinco	Encontra-se no pneu e carvão mineral.

5.3.5.2 Limites para a Incorporação dos Metais Pesados

Devido à toxicidade dos resíduos perigosos, há necessidade de se estabelecerem padrões para as possíveis emissões de contaminantes presentes no resíduo, durante sua destruição. No *Best Available Techniques – BAT*, documento publicado pela *European Cement Association* (IPCC, 2000), existe uma classificação dos metais em função de sua toxicidade e possíveis efeitos adversos à saúde humana:

- Classe I: Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Tálio (TI);
- Classe II: Arsênico (As), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Selênio (Se) e Telúrio (Te);
- Classe III: Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Vanádio (V), Estanho (Sn) e Antimônio (Sb).

Segundo Linak e Wendt (1993), os metais mais importantes em termos de preocupação são aqueles que, por sua toxicidade, causam enfermidades carcinogênicas, danos aos diferentes órgãos como fígado, rins, sistema nervoso, sistema imunológico.

Com respeito ao comportamento dos metais pesados no forno de cimento, pode-se classificar ou distinguir as três classes:

Metais não voláteis (As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V, Zn): estes metais quando presentes na matéria-prima ou combustível são incorporados em sua totalidade no clínquer. Praticamente não aparecem emissões nos gases de exaustão. A *European Cement Association* (CEMBUREAU, 1999) adota que a soma das emissões de todos os metais não voláteis deve ser menor que 0,1% dos correspondentes metais na entrada no forno de cimento.

Metais sem-voláteis (Cd, Pb): parte destes metais volatiliza-se devido à alta temperatura na zona de clinquezação no forno de cimento, para logo se condensar na zona de entrada (zona mais fria) do forno, reingressando novamente junto com a matéria-prima, realizando um processo cíclico dentro do forno. A maior parte do cádmio e chumbo são incorporados no clínquer e a parte que não é condensada vai junto com o material particulado (CKD – *cement kiln dust*) sendo capturado pelos filtros na saída dos gases na chaminé.

Metais voláteis: tais como o mercúrio e tálio, são os metais com maior facilidade de volatilização e condensação. Estes se condensam nas partículas da matéria-prima em baixas temperaturas (tálio a aproximadamente 300-350 °C, mercúrio entre 120-150 °C). Enquanto o tálio é quase completamente precipitado com o material particulado (CKD), somente uma parte do mercúrio é coletado no sistema de filtros, sendo o resto emitido na forma de vapor junto com gases de exaustão, devendo-se controlar a entrada de mercúrio na matéria-prima e no combustível.

Conforme Tabela 5.9 apresentada por Kleppinger (1993), onde mostra estudos realizados por Seebach e Tompkins (1990) e Roth (1992), com as percentagens de retenção dos metais pesados no clínquer e material particulado (CKD), aparecendo o mercúrio e tálio como metais com alta volatilidade.

No Brasil, através da resolução Nº 264 de 26 de Agosto de 1999 (CONAMA, 1999a) na seção VII no seu artigo 28 diz: “O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deverá observar os limites máximos de emissão atmosférica, fixados na Tabela 5.10 [...]”. Os limites estabelecidos são para os metais de caráter mais nocivos a saúde humana e se toma como base um conteúdo de 7% de oxigênio (O₂) livre nos gases de exaustão na chaminé sem contabilizar o vapor de água evaporado (base seca). As concentrações dos metais pesados na matéria-prima e no combustível deverão ser menores que os limites estabelecidos por essa resolução.

Tabela 5.9 Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD (Kleppinger, 1993).

Metal	Seebach e Tompkins(1990)	Roth (1992)
Antimônio	$\geq 99,77 \pm 0,08$	99,89
Arsênico	$\geq 99,89 \pm 0,29$	99,91
Bário	$\geq 99,88 \pm 0,29$	99,97
Berílio	$\geq 99,87 \pm 1,33$	99,99
Cádmio	$\geq 99,56 \pm 0,44$	99,88
Cromo	$99,86 \pm 0,40$	99,97
Chumbo	$99,85 \pm 0,20$	99,91
Mercúrio	$\geq 61,3 \pm 32,5$	88,39
Níquel	$\geq 99,96 \pm 0,01$	99,93
Selênio	$\geq 95,40 \pm 1,78$	92,56
Prata	$\geq 99,84 \pm 0,18$	99,96
Tálio	$90,12 \pm 10,71$	99,80
Vanádio	$\geq 99,99 \pm 0,00$	88,37
Zinco	$99,79 \pm 0,26$	99,97

Tabela 5.10 Limites Máximos de Emissão (CONAMA, 1999a).

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCL	1,8kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂ (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (TI)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

Na Europa a classificação dos metais é realizada em função de sua toxicidade; na Tabela 5.11 apresentam-se os limites propostos para os metais pesados nos fornos de cimento na Europa (IPCC, 2000).

Tabela 5.11 Faixa de emissões nas indústrias de cimento européias (IPCC, 2000).

Emissões	[mg /Nm³]
Classe 1 (Hg, Cd, Tl)	0,01 – 0,1
Classe 2 (As, Co, Ni, Se, Te)	0,001 – 0,1
Classe 3 (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0,005 – 0,3

Os limites estabelecidos por normas estrangeiras e nacionais para as emissões de metais pesados e manipulação de resíduos perigosos têm como base critérios ligados à periculosidade desses elementos químicos quanto à saúde humana. Entende-se que esses limites garantem a segurança ambiental necessária à queima dos resíduos nos fornos de produção de clínquer.

CAPÍTULO 6

OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA

DO CIMENTO

6.1 Introdução

Otimizar é melhorar o que já existe e/ou projetar o novo com mais eficiência e menor custo. A otimização visa determinar a melhores critérios de projeto sem ter que implementar todas as possibilidades envolvidas.

Os problemas de otimização são caracterizados por situações em que se deseja maximizar ou minimizar uma função objetivo de várias variáveis, num contexto em que podem existir restrições. Tanto a função objetivo como as restrições dependem dos valores assumidos pelas variáveis de projeto ao longo do procedimento de otimização.

Os problemas de otimização ocorrem nas mais variadas áreas, como na conômica e em projetos científicos, visando minimizar custos ou tempo, maximizar qualidade ou lucro ou ainda maximização da eficiência, como é caso da indústria do cimento.

A otimização tem como vantagens diminuir o tempo dedicado ao projeto, possibilitar o tratamento simultâneo de uma considerável quantidade de variáveis e restrições de difícil visualização gráfica.

Como uma limitação tem-se o aumento do tempo computacional quando se aumenta o número de variáveis de projeto, podendo surgir funções descontínuas que apresentam lenta convergência ou funções com presença de muitos mínimos locais, nas quais o mínimo global é de difícil obtenção (multimodalidade¹²).

As técnicas clássicas de otimização (técnicas determinísticas), são conhecidas há mais de um século, sendo utilizadas na Física, Engenharia e na Geometria, servindo-se de ferramentas associadas às equações diferenciais. A sofisticação dos recursos computacionais (aumento da capacidade de processamento), desenvolvidos nos últimos anos, tem motivado

¹² São aquelas que apresentam vários mínimos locais, na qual pelo menos um deles é um minimizador global.

um avanço significativo nas técnicas de otimização, aliado ao fato de que os problemas propostos nas diferentes áreas, tornam-se cada vez mais complexos.

As técnicas clássicas de otimização são confiáveis e possuem aplicações nos mais diferentes campos de engenharia e outras ciências. Porém, tais técnicas podem apresentar algumas dificuldades numéricas e problemas de robustez relacionados com a falta de continuidade das funções a serem otimizadas ou de suas restrições, funções não convexas, multimodalidade, necessidade de se trabalhar com valores discretos para as variáveis, existência de mínimos ou máximos locais, dentre outros.

Assim, os métodos heurísticos, com busca aleatória controlada por critérios probabilísticos, reaparecem como uma forte tendência nos últimos anos, principalmente devido ao avanço dos recursos computacionais, pois um fator limitante desses métodos é a necessidade de um número elevado de avaliações da função objetivo (Coelho e Coelho, 1999).

Estes métodos heurísticos denominados chamados também de computação evolutiva (CE) ou algoritmos evolutivos (AEs) são baseados em mecanismos de busca, inspirados nos processos de seleção natural proposto por Darwin e da genética de populações, estudado por Mendel. Atualmente, a CE constitui-se numa alternativa às técnicas convencionais de busca e otimização (Coelho e Coelho, 1999). Nas seções seguintes serão abordados com maiores detalhes os métodos utilizados para o presente trabalho.

6.2 Problema Geral de Otimização

O problema geral de otimização consiste em minimizar (ou maximizar), uma função objetivo, sujeita ou não a restrições de igualdade e desigualdade.

A função objetivo e as funções de restrições podem ser funções lineares ou não-lineares em relação às variáveis de projeto, implícitas ou explícitas, calculadas por técnicas analíticas ou numéricas.

Seja o problema geral de otimização dado por:

Minimizar $F(X)$, $X = [X_1, X_2, \dots, X_n]^T$, $X \in \mathcal{R}^n$

Sujeito a:

$$g_j(X) \geq 0, \quad j = 1, 2, \dots, J$$

$$h_k(X) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, k$$

$$X_i^{(L)} \leq X \leq X_i^{(U)}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

na qual $F(X)$ representa a função objetivo, g_j e h_k são as restrições de desigualdade e de igualdade, $X_i^{(L)}$ e $X_i^{(U)}$ limites. Todas estas funções assumem valores em \mathcal{R}^n e são, na maioria dos casos, não-lineares.

6.3 Uma Forma de Classificação dos Métodos

Segundo Ribeiro Filho *et al.* (1994), os métodos para a solução de problemas de otimização se dividem em três grupos: os métodos baseados no Cálculo (*Deterministic Optimization*), métodos estocásticos (*Random Strategies*) e os métodos enumerativos (*Enumerative Techniques*). Na Figura 6.1 apresenta-se um esquema com as diferentes técnicas de otimização.

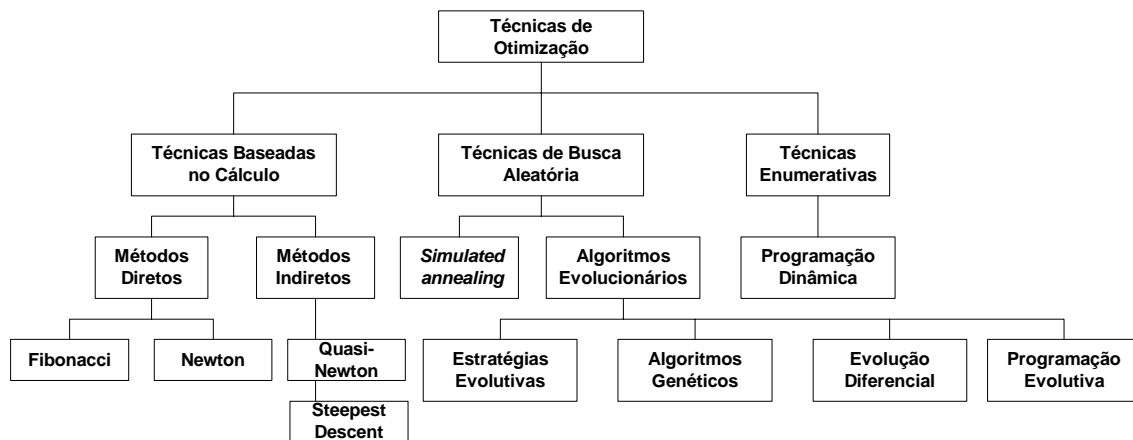


Figura 6.1 Técnicas de Otimização.

Quanto à presença de limitantes ao problema, tem-se a otimização irrestrita e a otimização restrita. Na otimização restrita tem-se os métodos indiretos (Métodos Sequenciais) e os métodos diretos (Programação Linear e outros), como se mostra na Figura 6.1. Quanto ao número de variáveis, os métodos determinísticos não-lineares se classificam da seguinte forma:

- Para funções de uma única variável utilizam-se métodos de busca unidimensional como o método de busca uniforme, busca de Fibonacci, método da Seção Áurea, Aproximação Polinomial, Newton-Raphson, Bisseção, etc.
- Para funções de várias variáveis utilizam-se métodos de primeira ordem que são baseados no cálculo do gradiente (primeira derivada), métodos de segunda ordem utilizam a segunda derivada da função objetivo (Vanderplaats, 1984), que são

baseados no cálculo da matriz Hessiana e métodos Quasi-Newton que utilizam uma matriz pseudo-Hessiana.

No grupo dos métodos estocásticos encontram-se os métodos de ordem zero, aqueles que não precisam de derivadas, Algoritmos Genéticos, *Simulated Annealing*, entre outros.

6.4 Técnicas de Otimização Utilizadas no Trabalho

Como já mencionado, existe uma variedade de métodos para a solução de problemas de otimização. Os algoritmos de otimização são utilizados em função da aplicação do problema, complexidade, precisão, robustez, levando-se em consideração o tempo computacional, que é de vital importância neste tipo de problemas.

No caso da indústria do cimento, a idéia é simular o que acontece quando na fabricação do cimento se realiza o co-processamento de resíduos industriais, seja:

- modelando-se os efeitos que estes resíduos podem causar:
 - na qualidade do clínquer, através da composição química da matéria-prima e combustível;
 - na temperatura do forno, através do uso de mineralizadores;
 - no meio ambiente, através das emissões de CO₂ e SO₂ da matéria-prima e do combustível;
 - na saúde humana, através das emissões dos metais pesados contidos na matéria-prima e combustíveis;
 - no custo de fabricação do clínquer, levando em consideração os custos da matéria-prima e combustíveis;
- modelando-se o custo e consumo de energia elétrica requerida na moagem do clínquer para a fabricação do cimento Portland (Tokyay, 1999). O produto moído deve estar dentro de determinados limites de granulometria, de modo a criar melhores condições para o processo de endurecimento (Duda, 1977). A equação que representa a energia elétrica requerida na moagem está em função da superfície específica e dos módulos de controle da mistura. Na modelagem da superfície específica, consideram-se outros componentes durante a fase de moagem conjuntamente com o clínquer, como material pozolânico, escória de alto-forno e cinzas volantes (Tsilivilis *et al.* 1992), e os módulos de controle indicam a quantidade presente de cada óxido na farinha ou cru, e indicam uma maior ou menor dificuldade de reação entre eles.
- modela-se também a resistência à compressão para diversos períodos de tempo (3, 7 e 28 dias), verificando se os valores obtidos encontram-se dentro dos limites estabelecidos

pela norma da ABNT. Além disso, segundo as características da superfície específica e composição, tem-se curvas de resistências por idades distintas, que normalmente definem o seu uso ou não, em determinadas aplicações (Almeida e Kattar, 1999). A superfície específica e a composição química são fatores determinantes na resistência do cimento.

Para modelar o problema em estudo nesta tese utilizam-se duas técnicas de otimização: a *determinística*, através do método de Programação Sequencial Quadrática (SQP) com uma combinação da simulação de Monte Carlo, a qual permite gerar números aleatórios com uma distribuição especificada; e as *heurísticas*, com a finalidade de validar os resultados obtidos através de Algoritmos Genéticos e de Evolução Diferencial. Na seqüência descrevem-se brevemente as técnicas que serão utilizadas. A ambiente de programação adotada para modelar o trabalho proposto é o *software* Matlab© da Mathworks versão 6.5.

6.4.1 Programação Sequencial Quadrática (SQP)

Este método é utilizado com êxito quando se pretende otimizar um problema com uma função objetivo (f), cujas restrições sejam não lineares ou lineares (g_1 , g_2), como mostra a Figura 6.2. A principal idéia do método de programação sequencial quadrática (SQP) é a de se obter uma direção de busca através da solução de um problema quadrático, isto é, um problema com função objetivo quadrática e de restrições lineares, conforme apresentado na Figura 6.3 (Nash e Sofer, 1996).

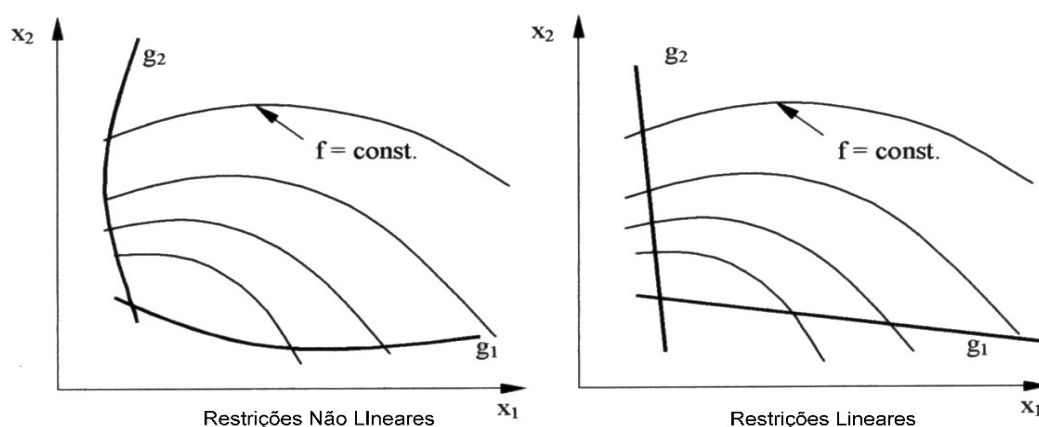


Figura 6.2 Problema de otimização com restrições não lineares e restrições lineares.

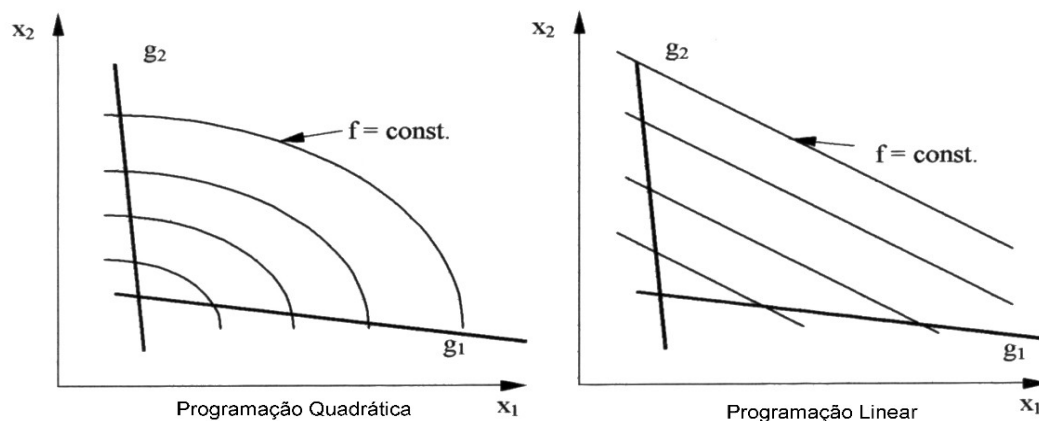


Figura 6.3 Problema com função objetivo quadrática e restrições lineares e função objetivo linear com restrições lineares.

A maioria dos algoritmos seqüenciais de otimização requer um conjunto inicial de variáveis de projeto, X^0 (Vanderplaats, 1984). A partir daí, o projeto é atualizado iterativamente (Equação 6.1):

$$X^q = X^{q-1} + \alpha^* S^q \quad 6.1$$

na qual q representa o número de iterações, S o vetor direção de busca no espaço de projeto, α^* é o escalar que define o passo que se deseja dar na direção de S . Os algoritmos de otimização não-linear, baseados no Cálculo Diferencial, necessitam da determinação da direção de busca S e do parâmetro escalar α^* . O método utilizado na busca do vetor direção S tem que garantir uma rápida convergência para o ponto de ótimo e ter um baixo custo computacional. Entre os algoritmos de otimização não-linear pode-se citar o método Quasi-Newton e o método Máxima Descida (Steepest Descent) (Nash e Sofer, 1996).

6.4.2 Algoritmo Genético (AG)

O uso de algoritmos genéticos (AG) para a solução de problemas não é novo. O trabalho pioneiro de J. H. Holland na década de 1970 provou ter uma contribuição significativa em aplicações científicas e na engenharia (Man *et al.* 1996). Os princípios básicos de AG foram propostos por Holland. Depois disso, vários trabalhos foram desenvolvidos e publicados, tornando-se disponíveis, dentre eles citam-se: Goldberg (1989), Ribeiro Filho *et al.* (1994) e Srinivas e Patnaik (1994).

Os AG estão inspirados nos mecanismos de seleção natural da genética, um processo biológico na qual os indivíduos mais aptos (fortes) são os vencedores dentro de uma

competição entre si. Neste processo, os mais aptos representam uma melhor solução para um determinado problema. Esta solução pode ser representada por um conjunto de parâmetros. Estes parâmetros são considerados como genes de um cromossomo, como se mostra na Figura 6.4, sendo este gene estruturado por uma cadeia de valores binários, na qual cada valor binário é denominado de alelo.

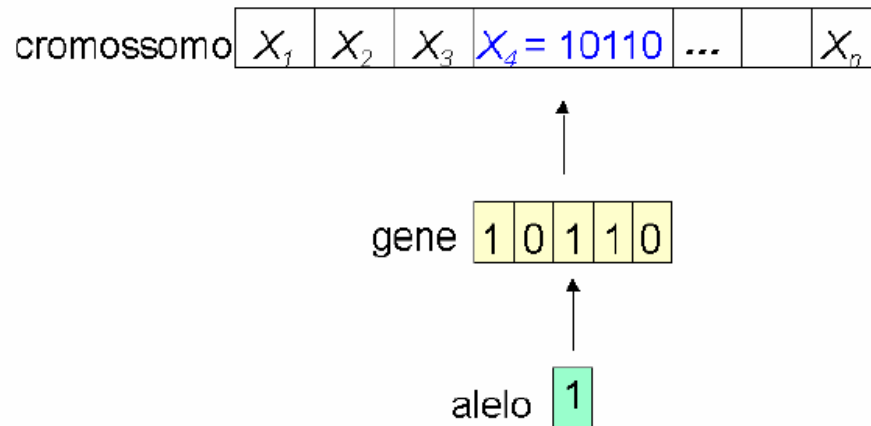


Figura 6.4. Esquema de um cromossomo (AG binário ou canônico).

Os AG são métodos iterativos, e a cada iteração a população é modificada, usando as melhores características dos elementos da geração anterior, pela aplicação de operadores genéticos para melhorar os resultados. Os operadores genéticos (Seleção, Cruzamento e Mutação) operam através dos estágios do ciclo do AG, como se mostra na Figura 6.5. Por sua vez, os passos são descritos na seqüência:

- a) Criação de uma população (cromossomos e genes);
- b) Avaliação de cada cromossomo;
- c) Seleção dos melhores cromossomos;
- d) Manipulação genética através dos operadores cruzamento e mutação, para criar uma nova população de cromossomos.

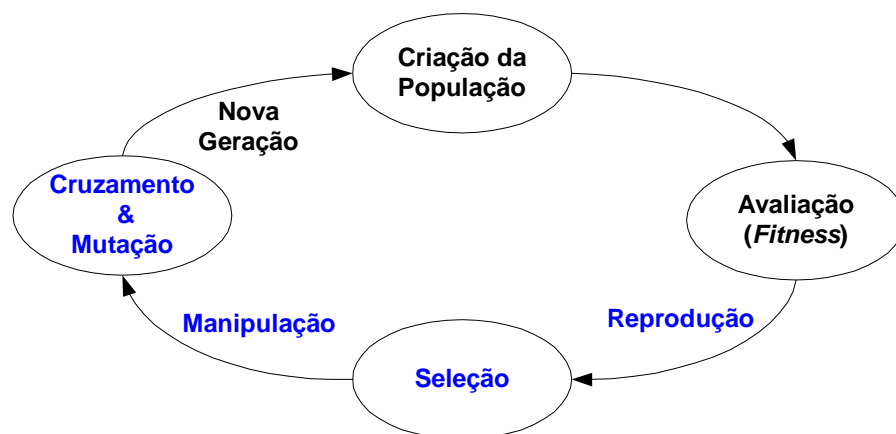


Figura 6.5 Ciclo do Algoritmo Genético.

6.4.2.1 Comparação com os Métodos Clássicos

Segundo Saavedra e Unsihuay (2002), os Algoritmos Genéticos são diferentes dos métodos clássicos de otimização e de processos de busca em quatro aspectos:

- trabalham com uma codificação do conjunto de parâmetros (genes e cromossomos) e não com os parâmetros por si mesmos, mas na atualidade existem algoritmos que trabalham com uma codificação real;
- procuram uma população de pontos e não apenas um único ponto;
- utilizam uma função objetivo diretamente como direção de busca e não derivadas ou outro tipo de conhecimento auxiliar;
- utilizam regras de transição probabilísticas e não determinísticas.

6.4.2.2 Métodos de Tratamento de Restrições em AG e ED: Funções de Penalização

Na maioria de situações reais, os problemas de otimização têm restrições, pelo que o algoritmo genético tem que satisfazer todas elas (Crossley e Williams, 1997). Segundo Michalewicz (1995a), existe uma variedade de métodos de manipulação ou tratamento de restrições tais como: modificar os operadores genéticos reparo de algoritmos, funções de penalização, entre outros (Michalewicz *et. al.* 1996), (Smith e Coit, 1995), (Joines e Houck 1994).

Os AG utilizam as funções de penalização para resolver este tipo de problema. Segundo a equação 6.2, a penalidade(x) é zero se não ocorre nenhuma violação e todas as restrições são satisfeitas, caso contrário assume um valor positivo e deve ser tratado segundo os métodos de Homairfar, Joines e Houck, Schoenauer e Xanthakis, Powell e Skolnick. Estes métodos

foram revisados por Michalewicz (1995a), Michalewicz (1995b), Morales e García (1994) e Joines e Houck (1994).

$$F(x) = \begin{cases} f(x) & x \in \text{região viável} \\ f(x) + \text{penalidade}(x) & x \notin \text{região viável} \end{cases} \quad 6.2$$

Uma forma simples para penalizar soluções inexecutáveis é aplicar uma penalidade constante (Smith e Coit, 1995). Assim, a função objetivo penalizada toma o valor da função objetivo não penalizada, adicionando a penalidade para os casos de problemas de minimização (Equação 6.3). Assim, a função objetivo penalizada para o problema de minimização com m restrições é:

$$f_{\text{penalizada}}(x) = f(x) + \sum_{i=1}^m C_i \delta_i \quad 6.3$$

$f_{\text{penalizada}}(x)$ é a função objetivo penalizada;

$f(x)$ é a função objetivo;

$\delta = 1$, se a restrição i -ésima é violada;

$\delta = 0$, se a restrição i -ésima é satisfeita;

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

A função de penalização descrita está baseada somente no número de restrições violadas.

6.4.3 Simulação de Monte Carlo (MC)

A técnica de simulação de Monte Carlo é um método abrangente, no qual as formas de investigação estão baseadas no uso de números *aleatórios* e *estatísticos de probabilidade*, tendo aplicações em diferentes ramos da ciência (Machline et al. 1970 ; Scollnik, 1996).

O método de simulação de Monte Carlo gera contínua e aleatoriamente números a fim de criar vários eventos ou cenários possíveis. Essa geração “*aleatória*” representa um cenário provável de ocorrer, que pode ser ótima ou não dependendo do projetista. Cada geração de novos valores é inserida numa distribuição de probabilidade na qual se avalia a probabilidade de ocorrência de cada evento, através de medidas de estatística descritiva, como a média e o desvio padrão (Bruni, 1998).

De acordo com Laubsch e Ulmer (2001), dentre as principais vantagens da aplicação do método de Monte Carlo está na possibilidade de que os dados de entrada sejam tratados não de forma determinística, mas como uma distribuição de valores. Deste modo, a análise proporcionada pela simulação de Monte Carlo é mais rica em relação a algumas técnicas existentes, graças à montagem de cenários que são gerados em função dos valores que as variáveis de entrada podem assumir, respeitando a distribuição de probabilidade associada a cada variável.

Para um determinado problema a resolver, identificam-se as variáveis que serão geradas aleatoriamente. Estas variáveis aleatórias normalmente apresentam seus possíveis valores dentro de uma faixa identificada por um valor mínimo e um máximo. A geração dos números pode ser efetuada através de tabelas de números aleatórios ou mais comumente através de geração computacional. Os recursos computacionais disponíveis atualmente permitem que este método seja facilmente utilizado e seus resultados sejam apresentados de várias formas, inclusive graficamente.

Ao final de todas as iterações, têm-se uma série de resultados. Quanto maior o número de iterações mais essa distribuição deve se aproximar de uma distribuição de probabilidade normal ou em forma de sino. A partir desta distribuição, pode-se aplicar a medida de concentração estatística média e a medida de dispersão desvio padrão. A análise da média e o desvio padrão são mais adequadas para uma grande geração de resultados. Para o presente trabalho utilizou-se a simulação de Monte Carlo para as variáveis de entrada e resultados do problema, assim como para aleatoriedade no processo de otimização.

6.4.4 Evolução Diferencial (ED)

Dentre os métodos heurísticos (evolucionários) destaca-se a Evolução Diferencial (ED). Este método foi desenvolvido por Storn e Price (1997), visando a busca por melhores resultados com uma abordagem um pouco diferente da utilizada nos algoritmos genéticos. Como algumas das potencialidades da ED são a rapidez de convergência da otimização e a facilidade de implementação e de avaliação (Storn, 1996).

Geralmente os usuários demandam que as técnicas de otimização têm que cumprir alguns pré-requisitos tais como:

- Capacidade de lidar com funções não-diferenciáveis, não-lineares e multimodais;
- Utilizar computação paralela para acelerar a avaliação da função objetivo;
- Que possua um valor reduzido de variáveis de controle, com a finalidade de facilitar a minimização. Estas variáveis devem ser confiáveis e de fácil escolha;

- Propriedade de boa convergência para encontrar o mínimo global (Storn e Price, 1997).

Segundo Price (1996), a ED satisfaz os pré-requisitos citados anteriormente. Os parâmetros da função a ser otimizada na ED são codificados como variáveis reais na população (conjunto de soluções possíveis para as variáveis X_1, X_2, \dots, X_n), e são realizadas mutações com operações aritmética simples. Storn e Price (1997) relataram resultados impressionantes que mostram que a ED supera outros AEs em diversos problemas de otimização.

A ED é um método de busca paralela a qual utiliza uma população inicial aleatória NP de geração G, na forma de vetores D-dimensional, segundo a equação 6.4.

$$x_{i,G}, i = 1, 2, \dots, NP \tag{6.4}$$

Mutação

Para cada vetor gerado na equação anterior, um vetor mutante é gerado pela diferença entre dois valores desta variável segundo a equação 6.5, na qual o valor de F pode ser real e constante numa faixa [0,2].

$$v_{i,G+1} = x_{r_1,G} + F \cdot (x_{r_2,G} - x_{r_3,G}) \tag{6.5}$$

em que $r_1, r_2, r_3 \in \{1, 2, \dots, NP\}$ são números aleatórios, inteiros, mutuamente diferentes e $F > 0$.

Cruzamento

Com a finalidade de incrementar a diversidade dos vetores perturbados na mutação, o cruzamento é introduzido para, no final, se obter um vetor teste (Equação 6.6). Para formar este vetor teste aplica-se a condição da equação 6.7, na qual o valor de $randb(j)$ é um número aleatório com distribuição uniforme que se encontra entre [0,1]. CR é a constante de cruzamento $\in [0,1]$, o qual tem que ser determinado pelo usuário. $Rnbr(i)$ é um índice de escolha aleatório $\in 1, 2, \dots, D$, o qual decide qual parâmetro do vetor $v_{i,G+1}$ vai ser testado com a CR e fará parte do vetor $u_{i,G+1}$. A Figura 6.6 se mostra o mecanismo de cruzamento para um vetor de 7 dimensões.

$$u_{i,G+1} = (u_{1i,G}, u_{2i,G+1}, \dots, u_{Di,G+1}) \tag{6.6}$$

$$u_{ji,G+1} = \begin{cases} v_{ji,G+1} & \text{se } (\text{randb}(j) \leq \text{CR}) \text{ ou } j = \text{mbr}(i) \\ x_{ji,G} & \text{se } (\text{randb}(j) > \text{CR}) \text{ e } j \neq \text{mbr}(i) \end{cases}$$

6.7

$j = 1, 2, \dots, D.$

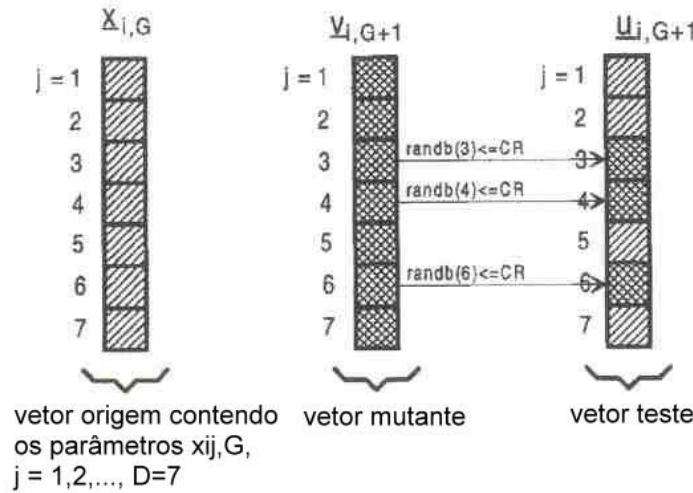


Figura 6.6 Processo de Cruzamento para $D = 7$ parâmetros.

Seleção

Para decidir qual será o membro da próxima geração $G+1$, o vetor teste é comparado com o vetor origem através da função objetivo. Se o valor do vetor teste $u_{i,G+1}$ é menor do que o valor do vetor origem $x_{i,G}$ então o valor do vetor $u_{i,G+1}$ é substituído, caso contrário o valor do vetor $x_{i,G}$ é retido.

Com a finalidade de visualizar melhor o método da ED, apresentamos um exemplo para uma função simples como se mostra na Figura 6.7; cabe mencionar que a ED trabalha diretamente com valores reais (pontos flutuantes) na função objetivo, e não com código binário (Lampinen e Zelinka, 2000).

Os métodos apresentados serão utilizados como ferramentas no desenvolvimento do presente trabalho.

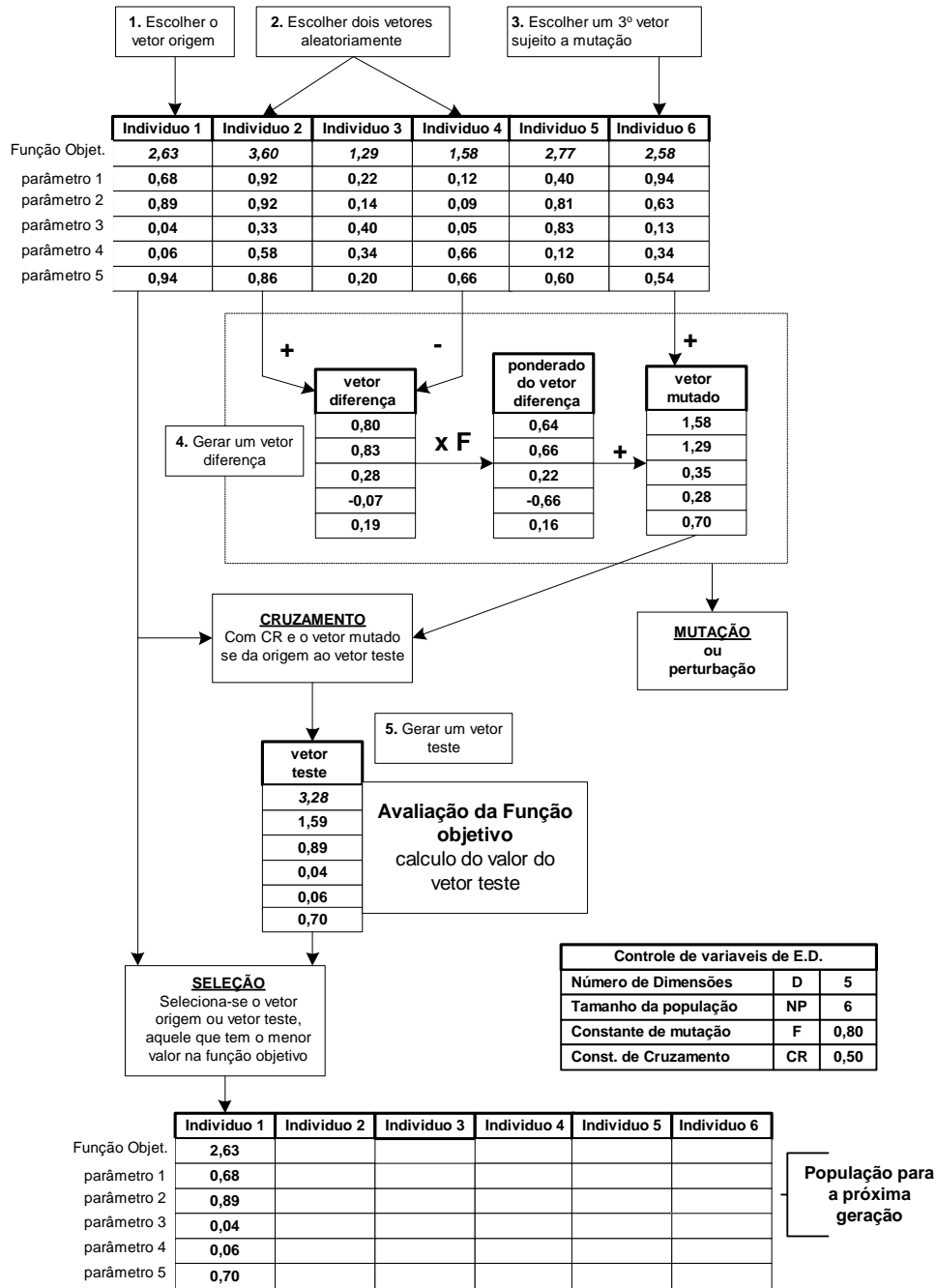


Figura 6.7 Exemplo de como funciona a ED para uma função simples.

$$f(x) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5.$$

CAPÍTULO 7

MODELO DE OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO

7.1 Introdução

Atualmente é importante para a indústria de cimento contar com um modelo para auxiliar na avaliação de seu desempenho durante a fabricação do clínquer, considerando os custos, qualidade e impacto ambiental, quando se utilizam resíduos industriais como combustíveis alternativos.

Na revisão de literatura realizada encontram-se poucos trabalhos relacionados ao emprego de técnicas de otimização direcionadas ao processo de fabricação do cimento.

A maioria dos trabalhos publicados aplicam técnicas de otimização à resistência do cimento com a finalidade de prever o desempenho deste em um determinado período de tempo, não incluindo dentro desta análise os custos, o processo de fabricação e o impacto ambiental.

A existência de simuladores de plantas de cimento como ferramenta de treinamento para operadores, engenheiros e pessoal de apoio é o mais comum. Segundo Binninger e Wedag (2004) os simuladores trazem benefícios econômicos à indústria do cimento, evitando altos custos antes e durante a produção de cimento. Estes custos estão relacionados à diminuição de erros por parte dos operadores, e ao conhecimento e controle dos equipamentos, evitando paradas desnecessárias para manutenção.

Por tanto, no presente capítulo apresenta-se um modelo que descreve uma parte importante do processo de fabricação do cimento e busca descrever em condições de estado permanente ou estável, o que acontece quando na fabricação do cimento se realiza o co-processamento de resíduos industriais.

O modelo de otimização será baseado na descrição dos capítulos anteriores, dando suporte à construção do modelo através:

- das Normas Técnicas, nas quais são especificadas as propriedades físico-químicas, assim como as características físicas e mecânicas do cimento.

- da influência da qualidade do cimento durante a fase de fabricação dos **metais pesados e mineralizadores** contidos na matéria-prima e combustíveis.
- da utilização de combustíveis de baixo custo, que consiste basicamente na substituição de uma parte do combustível tradicional por um resíduo, denominado também de combustível alternativo ou secundário.
- da relação de consumo energético versus gases emitidos para a atmosfera, como por exemplo, dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO₂) e seus efeitos correspondentes ao meio ambiente.

A modelagem utilizará algoritmos de otimização, os quais terão como objetivo garantir uma melhor estabilidade da operação do forno, a redução no consumo de energia e a minimização do impacto ambiental, sendo que serão modelados os seguintes aspectos:

a) Os efeitos que a utilização de combustíveis alternativos possam causar:

- na qualidade do clínquer, através da composição química da matéria-prima e combustível;
- na temperatura do forno, através do uso de mineralizadores;
- no meio ambiente, através das emissões de CO₂ e SO₂ da matéria-prima e do combustível;
- na saúde humana, através das emissões dos metais pesados contidos na matéria-prima e combustíveis;
- no custo de fabricação do clínquer, levando em consideração os custos da matéria-prima e combustíveis, obtendo como resultado uma composição ótima de matéria-prima e combustíveis para a fabricação do clínquer.

b) O custo e o consumo de energia elétrica requerida na moagem do clínquer para a fabricação do cimento Portland (Tokyay, 1999). O produto moído deve atender a determinados limites de granulometria de modo a criar melhores condições para o processo de endurecimento (Duda, 1977). A equação que representa a energia elétrica requerida na moagem deverá ser expressa em função da superfície específica e dos módulos de controle da mistura.

c) A superfície específica, quando são considerados outros componentes durante a fase de moagem conjuntamente com o clínquer, como material pozolânico, escória de alto-forno e cinzas volantes (Tsivilis *et al.* 1992). Os módulos de controle indicam a quantidade presente de cada óxido na farinha ou cru, e indicam uma maior ou menor dificuldade de reação entre eles.

d) A resistência à compressão, para diversas idades do concreto (3, 7 e 28 dias), após a fabricação do cimento, verificando-se se os valores obtidos encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela norma da ABNT. Além disso, segundo as características da superfície específica e composição, têm-se curvas de resistências por idades distintas, que normalmente definem o seu uso ou não em determinadas aplicações (Almeida e Kattar, 1999). A superfície específica e a composição química são fatores determinantes na resistência do cimento.

Para realizar a modelagem dos aspectos mencionados anteriormente é necessário contar com um procedimento de cálculo que descreva os passos que devem ser realizados para atingir tais objetivos. O fluxograma da Figura 7.1 apresenta a ordem dos cálculos do modelo quando se realiza o co-processamento de resíduos industriais. O modelo inclui as principais características do processo de fabricação do clínquer que serão descritas nos parágrafos seguintes.

No modelo, primeiramente é necessário conhecer os dados gerais da planta de cimento, como consumo específico de energia, produção diária de clínquer, assim como a composição química das matérias-primas e dos combustíveis, os custos das matérias-primas e combustíveis, as restrições ambientais, entre outros parâmetros.

Em seguida, procede-se ao cálculo de uma parte importante do modelo, que são os módulos de controle da mistura, os quais representam os constituintes principais do cimento como CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo os principais responsáveis pelas reações de clinquerização no forno de clínquer.

Na seqüência, o modelo é aplicado considerando os custos iniciais das matérias-primas e combustíveis, gerando a partir daí, para cada iteração através da média e do desvio padrão, novos custos dentro dos limites fixados, utilizando como ferramenta o método Monte Carlo. A finalidade desta aleatoriedade é que os custos adotem valores possíveis de ocorrer na realidade, sem a intervenção do projetista e que o modelo responda de uma maneira eficiente qual poderia ser o menor custo para a fabricação do clínquer. Cabe mencionar que cada geração de valores está inserida numa distribuição de probabilidade na qual se avalia a probabilidade de ocorrência de cada evento, através de medidas de estatística, como a média e o desvio padrão.

Assim, em continuação, se realiza a construção e a otimização do modelo da mistura das matérias-primas e dos combustíveis, considerando-se através da função objetivo o custo mínimo da composição e o consumo de energia elétrica.

Cabe mencionar que o modelo da mistura deve atender restrições operacionais do forno, como consumo específico de calor, restrições de qualidade e restrições ambientais que possam ter um efeito negativo no meio ambiente ou no produto final, que é o clínquer. A otimização utiliza o algoritmo Programação Seqüencial Quadrática (SQP) para obter o custo mínimo de fabricação do clínquer considerando o consumo de eletricidade e atendendo as restrições impostas. No item 7.2 apresenta-se com mais detalhe esta parte importante do modelo.

Na seqüência realiza-se a construção e otimização do modelo da superfície específica quando são considerados outros componentes, tais como material pozolânico, escória de alto-forno e cinzas voláteis durante a fase de moagem do clínquer. Cabe mencionar que a moagem está diretamente relacionada com o consumo de energia e a composição da superfície específica. No item 7.3 apresenta-se com mais detalhe esta parte do modelo.

Depois do cálculo dos principais modelos, realizam-se os cálculos das concentrações dos principais metais pesados, como cádmio, chumbo, mercúrio, e tálio, contidos nas matérias-primas e combustíveis. Esta parte do modelo tem como finalidade calcular a porcentagem de metais que pode ficar retida na estrutura do clínquer e a porcentagem emitida ao meio ambiente, sendo que as concentrações emitidas devem ficar abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente, para não prejudicar a saúde humana.

Nesta parte do modelo aplica-se novamente a aleatoriedade, devido ao fato que as concentrações dos metais pesados que seriam retidos e/ou emitidos ao meio ambiente variam com o tempo, sofrendo influências de diversos fatores, como excesso de ar, maior concentração de alguns metais pesados nos combustíveis utilizados, entre outros fatores. Por esta razão, o modelo, a cada iteração, muda estas concentrações através de medidas de estatística, como a média e o desvio padrão.

As concentrações e seus limites formam parte das restrições ambientais do modelo e são otimizadas conjuntamente com a composição ótima da mistura, das matérias-primas e dos combustíveis.

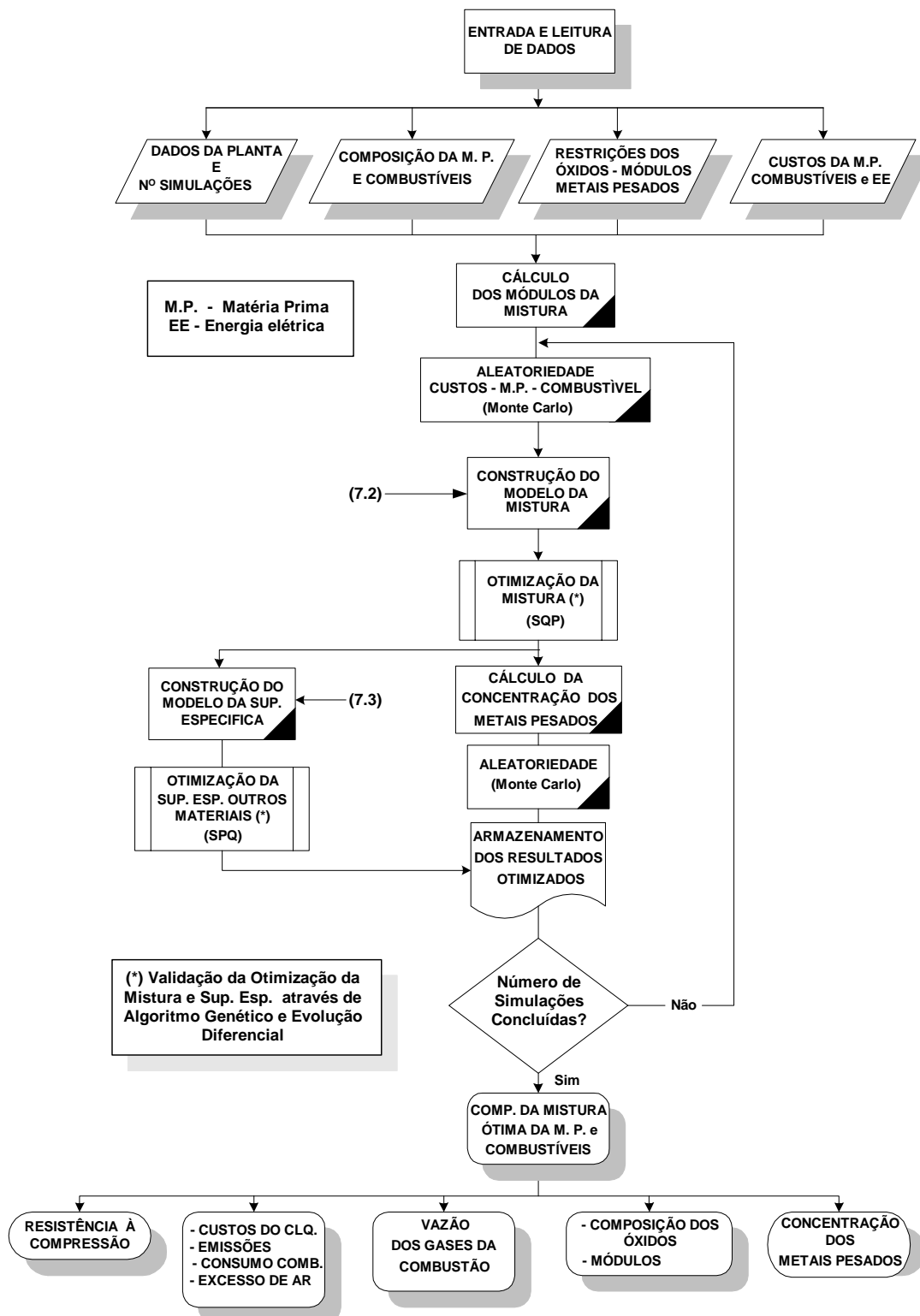


Figura 7.1 Fluxograma do modelo quando se realiza co-processamento de resíduos industriais.

Os resultados, obtidos da otimização do modelo foram validados utilizando técnicas de otimização heurísticas como os Algoritmos Genéticos (AG) e Evolução Diferencial (ED); a finalidade do uso destas técnicas é a busca dos ótimos globais, já que as técnicas clássicas como o algoritmo Programação Seqüencial Quadrática (SQP) podem apresentar algumas dificuldades numéricas como a falta de continuidade das funções a serem otimizadas.

Na realização do modelo é preciso contar com uma ferramenta computacional, para o qual foi utilizado o MATLAB, versão 6.5. A utilização deste software se deve principalmente à sua versatilidade, as ferramentas de interface com o usuário, à existência de códigos computacionais que são de fácil incorporação e as funções existentes na sua biblioteca.

Uma vez apresentado o fluxograma da Figura 7.1, descreve-se de forma mais detalhada a construção do modelo da mistura ótima das matérias-primas e combustíveis (*Blend*) para a fabricação do clínquer, assim como o modelo da superfície específica ótima quando o clínquer é misturado com outros componentes durante a fase de moagem, na fabricação do cimento.

Os detalhes dos principais cálculos, como da vazão dos gases de combustão, as emissões de CO₂ da matéria-prima e combustível, consumo de combustível, assim como o cálculo da concentração dos metais pesados, encontram-se no Apêndice I.

7.2 Construção do Modelo da Mistura das Matérias-Primas e Combustíveis

O objetivo desta parte do modelo que forma parte do fluxograma proposto (Figura 7.1) é de obter a composição ótima das matérias-primas e combustíveis (*Blend*) para a fabricação do clínquer, utilizando algoritmos de otimização. Para se construir o modelo de otimização é necessário obter dados, bem como identificar as variáveis de decisão mais importantes, que representem a mistura. As Tabela 7.1 e 7.2 apresentam as principais matérias-primas e combustíveis utilizados para a fabricação do clínquer, assim como sua composição química, que servirão para a construção do presente modelo.

Tabela 7.1 Composição química das matérias-primas do cru (% em peso).

Material		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Calcário	X ₁	50,60	5,04	1,19	0,67	0,78	0,1	0,1	0,3
Argila	X ₂	1,23	61,62	16,59	9,01		0,3	0,3	5
Areia	X ₃	1,13	93,00	2,87	1,20	0,10	0,5	0,5	1
Minério de Ferro	X ₄	0,71	7,60	1,13	82,97	-	-	-	

Tabela 7.2 Composição dos combustíveis primários e alternativos utilizados.

Componentes	Carvão Mineral^(a) % em peso	Coque de Petróleo^(b) % em peso	Pneus Usados^(c) % em peso
	X ₅	X ₆	X ₇
C	63,9	80 – 100	72,15
H	3,6	3,5	6,74
S	4,6	0,5 – 7,0	1,23
O	0,9		9,67
N	1,8	1,5	0,36
Cl	-		0,149
Cinzas	24,9	1 – 4	8,74
CaO	1,03	-	0,93
SiO ₂	9,32	-	1,93
Al ₂ O ₃	5,08	-	0,79
Fe ₂ O ₃	7,21	-	0,13
MgO	0,44	-	0,12
Zinco	0,04	85 ppm	
Cádmio	0,001	1 ppm	0,0006
Cromo	0,008	23 ppm	0,0097
Níquel	0,008	30 - 420 ppm	
Chumbo	0,027	1 - 10 ppm	0,0065
Tálio	0,0004	1 – 80 ppm	0,00001
Mercúrio	-	0,1 – 10 ppm	
Arsênico	0,00017	0,1 – 10 ppm	
Vanádio	0,0648	130-2300 ppm	
PCI [kJ/kg]	25.392	32.447 - 36.425	32.100

Fonte: (a) Carvalho, 1997, (b) ABCP 2002, (c) Salomon, 2001.

O modelo foi elaborado com a finalidade de permitir que seja processado um grande número de variáveis de decisão. Mas, para uma melhor compreensão, exemplifica-se com sete variáveis que representam à matéria-prima e os combustíveis; estas variáveis são: Calcário (X₁), Argila (X₂), Areia (X₃), Minério de Ferro (X₄), Carvão Mineral (X₅), Coque de petróleo (X₆) e Pneus usados (X₇) representadas por porcentagens. O modelo pode ainda trabalhar com

combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, sendo que em cada estado, pode trabalhar com quatro combustíveis diferentes.

Cabe mencionar que os valores da composição das matérias-primas e dos combustíveis primários e alternativos apresentados nas Tabela 7.1 e 7.2 podem mudar em função da região onde são extraídas as matérias-primas e a origem dos combustíveis.

Uma vez identificadas as principais variáveis de decisão e com a composição dos combustíveis e matérias-primas, procede-se a construção do algoritmo de otimização, o qual terá uma função objetivo e suas respectivas restrições que serão detalhadas nos parágrafos seguintes.

A otimização da mistura deve considerar a operação estável do forno rotativo, a qualidade do clínquer produzido, o custo mínimo da composição utilizada, e o consumo de energia elétrica; todas estas variáveis são consideradas no modelo não-linear proposto através da seguinte função objetivo.

$$C = \sum_{i=1}^n p_i \cdot x_i + p \cdot A \cdot \exp^{(B \cdot S)} \quad 7.1$$

A função objetivo (C) do modelo deverá procurar a obtenção de um custo mínimo na produção de clínquer, levando em consideração os custos das matérias-primas, assim como o consumo da energia requerida para moagem.

O primeiro termo (linear) representa o custo das matérias-primas e dos combustíveis (primários e alternativos) usados na produção do clínquer (p_i , é o custo das matérias-primas e combustíveis $i = 1, 2, \dots, n$, que participam na queima com suas respectivos porcentagens x_1, x_2, \dots, x_n).

O segundo termo (não linear) representa o consumo de energia elétrica requerida para moagem do clínquer com as adições. Cabe mencionar que esta equação foi apresentada no capítulo 3 (Equação 3.8), onde 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, Alumina, etc) apresentadas na Tabela 3.2; podendo-se utilizar a relação que melhor represente aos componentes do cimento e S representa a superfície específica (cm^2/g) determinada pelo modelo da mistura quando são considerados outros componentes.

Tomando como base os valores da Tabela 7.1 e Tabela 7.2 e a Equação 7.1, montou-se a função objetivo (Equação 7.2), que é um problema de Minimização de Custos, o qual considera os custos das matérias-primas e combustíveis. Inicialmente são adotados custos

para cada matéria-prima e combustíveis como uma média, mas a cada a cada iteração estes valores mudam em função do desvio padrão fornecido no modelo, razão pela qual são apresentados na forma de variáveis e representam os diferentes componentes que formam parte do processo como: W_1 (Calcário), W_2 (Argila), W_3 (Areia), W_4 (Minério de Ferro), W_5 (Carvão Mineral), W_6 (Coque de Petróleo), W_7 (Pneus) sendo W o custo das materias-primas e combustíveis, por outro lado o custo da eletricidade, é representado por W_{EE} , as constantes A e B da Equação 7.1 são representadas pela relação do Módulo de Sílica da Tabela 3.2, podendo ser considerado outro parâmetro da mesma Tabela 3.2, o valor de S (superfície específica) é um valor de entrada assumido para a primeira iteração. Depois este valor será calculado pelo modelo da superfície específica. Cabe mencionar que para este caso, foi utilizado a relação do Módulo de Sílica, apresentada na Equação 2.1 e os valores adotados das Tabela 7.1 e Tabela 7.2.

As restrições do modelo foram construídas atendendo à operação estável do forno, o consumo de energia e a qualidade do clínquer. Assim como foram consideradas restrições ambientais, as emissões dos metais pesados, e as características físicas e mecânicas do cimento, estas são apresentadas com maior detalhe nas equações 7.3 a 7.32, os valores adotados foram extraídas das Tabela 7.1 Tabela 7.2 e 2.9

$$\text{Min } W_1 X_1 + W_2 X_2 + W_3 X_3 + W_4 X_4 + W_5 X_5 + W_6 X_6 - W_7 X_7 + W_{EE} * \{(5,76(\text{MS}) - 5,82) * e^{(-0,2(\text{MS}) + 0,98)*S}\} \quad 7.2$$

$$\text{onde } \text{MS} = \frac{5,04 X_1 + 61,62 X_2 + 93 X_3 + 7,6 X_4 + 9,32 X_5 + 1,93 X_7}{1,86 X_1 + 25,6 X_2 + 4,07 X_3 + 84,1 X_4 + 12,29 X_5 + 0,92 X_7}$$

Sujeito a:

$$50,60 X_1 + 1,23 X_2 + 1,13 X_3 + 0,71 X_4 + 1,03 X_5 + 0,93 X_7 \geq 63,76 \quad 7.3$$

$$50,60 X_1 + 1,23 X_2 + 1,13 X_3 + 0,71 X_4 + 1,03 X_5 + 0,93 X_7 \leq 70,14 \quad 7.4$$

$$5,04 X_1 + 61,62 X_2 + 93 X_3 + 7,6 X_4 + 9,32 X_5 + 1,93 X_7 \geq 19,71 \quad 7.5$$

$$5,04 X_1 + 61,62 X_2 + 93 X_3 + 7,6 X_4 + 9,32 X_5 + 1,93 X_7 \leq 24,25 \quad 7.6$$

$$1,19 X_1 + 16,59 X_2 + 2,87 X_3 + 1,13 X_4 + 5,08 X_5 + 0,79 X_7 \geq 3,76 \quad 7.7$$

$$1,19 X_1 + 16,59 X_2 + 2,87 X_3 + 1,13 X_4 + 5,08 X_5 + 0,79 X_7 \leq 6,78 \quad 7.8$$

$$0,67 X_1 + 9,01 X_2 + 1,2 X_3 + 82,97 X_4 + 7,21 X_5 + 0,13 X_7 \geq 1,29 \quad 7.9$$

$$0,67X_1 + 9,01X_2 + 1,2X_3 + 82,97X_4 + 7,21X_5 + 0,13X_7 \leq 4,64 \quad 7.10$$

$$0,78X_1 + 0,10X_3 + 0,44X_5 + 0,12X_7 \leq 6,5 \quad 7.11$$

$$0,762X_1 + 2,74X_2 + 83,64X_3 - 185,83X_4 - 18,96X_5 - 0,186X_7 \geq 0 \quad 7.12$$

$$-0,018X_1 + 7,5X_2 - 82,011X_3 + 219,47X_4 + 23,88X_5 + 0,554X_7 \geq 0 \quad 7.13$$

$$0,319X_1 + 4,877X_2 + 1,31X_3 - 106,73X_4 - 4,29X_5 + 0,621X_7 \geq 0 \quad 7.14$$

$$0,619X_1 + 7,737X_2 + 0,37X_3 + 222,88X_4 + 14,387X_5 - 0,439X_7 \geq 0 \quad 7.15$$

$$38,24X_1 - 155,67X_2 - 173,6X_3 - 164,34X_4 - 37,86X_5 - 4,2X_7 \geq 0 \quad 7.16$$

$$-35,48X_1 + 190,65X_2 + 212,43X_3 + 201,0X_4 + 46,51X_5 + 5,34X_7 \geq 0 \quad 7.17$$

$$25392X_5 + 34436X_6 + 32100X_7 = 3600 \quad 7.18$$

$$0,046X_5 + 0,07X_6 + 0,0123X_7 \leq 0,1 \quad 7.19$$

$$0,1X_1 + 0,3X_2 + 0,5X_3 \geq 0,20 \quad 7.20$$

$$0,1X_1 + 0,3X_2 + 0,5X_3 \leq 2,07 \quad 7.21$$

$$0,1X_1 + 0,3X_2 + 0,5X_3 \geq 0,03 \quad 7.22$$

$$0,1X_1 + 0,3X_2 + 0,5X_3 \leq 0,33 \quad 7.23$$

$$0,3X_1 + 5X_2 + 1X_3 \geq 0,31 \quad 7.24$$

$$0,3X_1 + 5X_2 + 1X_3 \leq 1,76 \quad 7.25$$

$$A_5X_5 + A_6X_6 + A_7X_7 \leq 0,10 \quad 7.26$$

$$B_5X_5 + B_6X_6 + B_7X_7 \leq 0,35 \quad 7.27$$

$$C_6X_6 \leq 0,05 \quad 7.28$$

$$D_5X_5 + D_6X_6 + D_7X_7 \leq 0,10 \quad 7.29$$

$$0,04X_5 + 0,0085X_6 \leq 0,5 \quad 7.30$$

$$0,0648X_5 + 0,23X_6 \leq 0,5 \quad 7.31$$

$$0,008X_5 + 0,0023X_6 + 0,0097X_7 \leq 1,0 \quad 7.32$$

As Equações 7.3 e 7.4, representam as restrições referente à porcentagem de óxido de cálcio (CaO) presente no clínquer. Das equações apresentadas o calcário na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) contribui com 95 – 100% do CaO necessário ao processo de fabricação do clínquer, as outras matérias-primas como argila, areia, e os outros componentes contribui CaO numa porcentagem menor. O teor de CaO no clínquer deve ficar entre 63,76 e

70,14%, um excesso de CaO pode provocar um elevado teor de cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) tendo como consequência um efeito expansivo no concreto, devido ao aumento de volume do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) resultantes na hidratação. Um aumento ou diminuição também afeta o Fator de Saturação de Cal (FSC), como descrito no item 2.3.2 do Capítulo 2 (Tabela 2.9).

As Equações 7.5 e 7.6 representam os limites do óxido de silício (SiO_2) presente no clínquer, sendo este óxido um elemento importante na formação dos principais silicatos como: Silicato tricálcico (C_3S) e Silicato dicálcico (C_2S), os quais são a base da constituição mineralógica do clínquer. Como se pode observar, a argila e areia são os que contribuem com a maior quantidade de SiO_2 para o processo, já as outras matérias-primas participam em menor proporção. É importante mencionar que um excesso ou diminuição na dosagem de óxido de silício (SiO_2) afeta diretamente o módulo de sílica e conseqüentemente a qualidade do clínquer, como descrito no item 2.3.2 do Capítulo 2 (Tabela 2.9).

Seguindo a descrição das restrições apresentam-se as Equações 7.7 e 7.8 referente aos limites do óxido de alumina (Al_2O_3). Este elemento tem a finalidade de atuar como um fundente na cinética das reações no forno, facilitando as iterações entre os diversos componentes da mistura reagente. Notamos das Equações 7.7 e 7.8 que a argila apresenta uma considerável quantidade de óxido de alumina na sua composição, seguido pela areia em menor proporção.

As Equações 7.9 e 7.10 apresentam os limites de outro elemento de importância, o óxido de ferro (Fe_2O_3). Este elemento é igual que o óxido de alumina (Al_2O_3), tem a propriedade de atuar como fundente e responsável pela formação da fase líquida, devido ao baixo ponto de fusão que possui. Da mesma forma que o óxido de silício e óxido de alumina uma quantidade maior ou menor afeta o módulo de alumina como descrito no item 2.3.2 do Capítulo 2 (Tabela 2.9). A matéria-prima que possui uma considerável quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) é o minério de Ferro. Cabe mencionar que na literatura encontrada as matérias-primas areia e minério de Ferro são chamados de corretivos.

A Equação 7.11 representa a restrição referente a óxido de Magnésio (MgO). O MgO presente na farinha é proveniente do calcário e argila principalmente, assim como a existência de MgO nas cinzas do carvão mineral e pneus. Uma pequena parte do MgO pode se encontrar como impurezas das fases principais do clínquer, como Alita (C_3S) e Belita (C_2S). A maior parte do MgO , encontra-se como óxido livre ou como constituinte da fase líquida. O teor máximo de magnésio dever ser limitado em 6,5%. Um valor acima forma cristais denominado periclásio, trazendo expansibilidade e fissuras no concreto, como explicado no item 2.2.2 do Capítulo 2. O valor limite de 6,5% é indicado para condições no Brasil. Cabe mencionar que

existem outros fatores, tais como temperatura elevada de queima, tempo de queima prolongado e velocidade lenta de resfriamento, que influenciam o aumento do periclásio no clínquer.

As Equações 7.12 a 7.17, referentes às restrições dos módulos de controle da mistura, determinam a porcentagem de cada matéria-prima (calcário, argila e corretivos) que deve compor a mistura, e estão em função da composição do cimento Portland desejado.

As Equações 7.12 e 7.13 representam o módulo de sílica (MS), descrito no item 2.3.2, sendo importante que este módulo se encontre numa faixa entre 2,3 e 2,7, uma vez que um aumento de MS provoca um aumento na proporção de C_3S e C_2S , e uma diminuição na quantidade de C_3A e C_4AF (na fase líquida) e maior consumo de combustível. Um MS baixo implica um aumento da fase líquida e formação mais fácil de colagens, beneficiando a queima.

As Equações 7.14 e 7.15 representam o módulo de alumina (MA). Um MA baixo perto de 1,3 torna a fase líquida menos viscosa, facilita a cinética das reações e melhora a granulação do clínquer. Um MA alto perto de 2,7 acarreta um aumento na proporção de aluminatos (C_3A) e na viscosidade da fase líquida, dificultando a cinética das reações.

As Equações 7.16 e 7.17 representam o fator de saturação de cal (FSC), sendo que uma saturação muito alta exige uma quantidade de calor maior, e uma saturação muito baixa resulta em clínquer de péssima qualidade. No item 2.3.2 se descreve de forma mais detalhada o que acontece na farinha (cru) e no clínquer quando os valores estão fora dos limites estabelecidos. Os valores dos coeficientes nas Equações 7.12 a 7.17 apresentadas podem mudar em função da composição das matérias-primas utilizadas na fabricação do clínquer.

A Equação 7.18 representa o consumo específico de calor, requerido pelo forno de clínquer. Por ser uma restrição de igualdade o algoritmo de otimização muitas vezes não consegue satisfazer no valor exacto, para o qual no programa se tem uma tolerancia de 10^{-16} . O valor de 3600 kJ/kg é um valor adotado da literatura como exemplo, já no modelo proposto este valor pode oscilar entre um máximo e um mínimo, dependendo do tipo de forno utilizado. Cabe mencionar que neste caso foram utilizados 3 tipos de combustíveis, podendo se utilizar um número maior de combustíveis que não afetem a qualidade, a produção ou incrementem as emissões, como descrito no Capítulo 4.

A restrição apresentada na Equação 7.19 refere-se às emissões do enxofre contido nos combustíveis utilizados. Os valores para o modelo foram adotados da Tabela 7.2, o valor para a restrição foi limitado a 10% devido à existência de combustíveis como o coque de petróleo importado com altos teores de enxofre na sua composição. No modelo calcula-se a

concentração de SO_2 contida nos gases de exaustão, sendo que o SO_2 é retido devido à presença de álcalis que absorvem grande parte do enxofre gerado nas diferentes partes do forno, e durante a moagem da matéria-prima. Geralmente o enxofre se encontra no calcário e nos combustíveis utilizados, sendo um parâmetro importante a se controlar durante a fabricação do clínquer. No Capítulo 5, o item 5.3.2 descreve com mais detalhes os mecanismos de formação e as técnicas de controle de SO_2 .

As Equações 7.20 e 7.21 representam os limites para o trióxido de enxofre (SO_3) no clínquer; como pode-se observar na Tabela 7.1, a areia é a matéria-prima que contém um alto conteúdo de SO_3 . Segundo as normas no Brasileiras, o conteúdo pode estar presente entre 3,5% a 4,5% dependendo do tipo de cimento (Tabela 2.3). Os limites adotados para o modelo foram extraídos da Tabela 2.9, na qual um intervalo menor assegura uma menor concentração de SO_3 no clínquer. Cabe mencionar que existe uma relação direta entre os álcalis presentes na farinha e o teor de enxofre. Na medida em que se aumenta o teor de SO_3 do clínquer, a maior parte dos álcalis combina-se com este óxido, resultando em sulfatos alcalinos. Quando o teor de SO_3 supera o teor de álcalis, começam a se formar silicatos/sulfatos complexos de cálcio, como spurrita ($(2\text{CaO}.\text{SiO}_2).\text{CaSO}_4$), de baixo ponto de fusão, que acarreta a formação de incrustações no pré-aquecedor e dentro do forno.

As restrições das Equações 7.22 a 7.25 são referidas aos álcalis (Na_2O , K_2O) presentes no clínquer e que provém da matéria-prima, principalmente da argila e areia, que contém a maior porcentagem de K_2O e Na_2O , como mostra a Tabela 7.1. Os valores adotados para as restrições foram extraídos da Tabela 2.9. A existência de álcalis no cimento com um teor acima dos limites pode ocasionar ao mesmo uma propriedade conhecida como “reatividade alcalina”. Assim, mesmo quando o teor de álcalis é maior que o teor de SO_3 no clínquer, parte desses álcalis é dissolvido nos cristais de alita e a parte maior é volatilizado, sendo responsável por problemas de incrustações ou anéis, nos pré-aquecedores ou no forno. E quando o teor de álcalis é igual ao teor de SO_3 , existe uma formação somente de sulfatos alcalinos, que normalmente não causa problemas de operação ao forno.

As restrições das Equações 7.26 até 7.29 são referentes às concentrações dos metais pesados mais voláteis e perigosos, como o cádmio (Equação 7.26), chumbo (Equação 7.27), mercúrio (Equação 7.28) e tálio (Equação 7.29), contidos geralmente nos combustíveis e em algumas matérias-primas. No Capítulo 3, item 3.3.2, se discute de uma forma mais detalhada os efeitos de cada um destes metais e seus possíveis efeitos na estrutura do clínquer e do cimento. Os valores das restrições foram extraídos da Tabela 5.10 e dos trabalhos

referenciados no item 3.3.2; cabe mencionar que o modelo penaliza um determinado metal pesado quando este excede a restrição imposta.

Os coeficientes das equações escritas como A_5 , A_6 , A_7 , B_5 , B_6 , B_7 , C_6 , D_5 , D_6 , D_7 , dizem respeito ao cálculo das concentrações dos metais pesados nos gases de exaustão corrigido a 7% de O_2 , e são valores que o modelo adota em cada iteração, de forma aleatória, segundo o estudo realizado por Seebach (1990), e apresentado na Tabela 5.9, devido ao fato de não se poder afirmar que a porcentagem de retenção dos metais pesados no clínquer é constante. No Apêndice I apresenta-se um exemplo de cálculo de como são obtidos os coeficientes das concentrações dos metais pesados.

Cabe mencionar que as restrições referentes à concentração dos metais pesados são incorporadas ao modelo a partir da segunda iteração, uma vez que, para o cálculo da concentração, faz-se necessária a reação estequiométrica, conforme o cálculo descrito no Apêndice I.

As restrições das Equações 7.30 a 7.32 representam as porcentagens de entrada de metais pesados, como o zinco (Equação 7.30), vanádio (Equação 7.31) e cromo (Equação 7.32). Uma entrada maior de algum destes metais pode trazer alterações de ordem operacional ao forno de clínquer, e conseqüentemente na moagem e no cimento, como é descrito de forma detalhada no Capítulo 3, (item 3.3.2). Os valores dos coeficientes nas Equações 7.30 a 7.32 foram extraídos da Tabela 7.2. Pode-se observar que as quantidades destes metais presentes nos combustíveis são pequenas; mas no caso do coque de petróleo contém uma elevada porcentagem de vanádio na sua composição, a qual pode ter uma influência na estrutura do clínquer.

Finalmente, nesta parte do modelo pode seguir-se incrementando outras restrições de ordem operacional, de qualidade e ambiental, com a finalidade de que o modelo fique mais completo e próximo às condições de operação real.

7.3 Construção do Modelo da Mistura da Superfície Específica quando são Considerados outros Componentes Durante a Fase de Moagem

É comum nas indústrias de cimento que na fase da moagem do clínquer com o gesso sejam adicionados outros componentes, como material pozolânico, escória de alto-forno e cinzas voláteis para a fabricação de um determinado tipo de cimento. Isto é possível sempre que sejam respeitadas as Normas dadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), as quais definem os teores da composição e a porcentagem das adições dos principais tipos de Cimentos Portland fabricados no Brasil.

A relação que existe entre a construção deste modelo com o modelo da mistura das matérias-primas e combustíveis está no cálculo da superfície específica, a qual está relacionada diretamente com o consumo de energia (segundo termo da função objetivo do modelo da mistura), a composição do clínquer e, por sua vez, com a resistência do cimento.

Para uma melhor compressão deste modelo, que forma parte do fluxograma apresentado na Figura 7.1, apresenta-se na Tabela 7.3 as faixas de variação e os limites de alguns componentes utilizados na moagem do cimento.

Tabela 7.3 Limites do conteúdo do material e superfície específica

Componente	Conteúdo em porcentagem (%)		Superfície Mínima Procurada (cm ² /g)
	Mínimo	Máximo	
Clínquer	65	95	3300
Pozolâna	5	20	5500
Escória de alto-forno	10	20	2700
Cinzas voláteis	10	20	6000

Fonte: Tsivilis *et.al.* 1992.

Baseado na Tabela 7.3 apresentada, propõe-se a seguinte função objetivo, a qual considera a mistura ótima dos diferentes compostos que intervêm na fabricação do cimento, e as restrições que são dadas pelas equações das superfícies específicas de cada componente em relação à porcentagem da superfície específica do cimento e de cada componente. Os coeficientes da Equação 7.33 foram obtidos do Capítulo 3 (Equações 3.9 a 3.12).

$$\text{Min } C_k S_k + C_z S_z + C_s S_s + C_c S_c$$

na qual:

$$S_k = 0,935S_b + 2,022C_k - 23,742C_z - 19,160C_s - 72,168C_c \tag{7.33}$$

$$S_z = 1,759S_b + 21,139C_k - 85,673C_z + 102,181C_s - 66,103C_c$$

$$S_s = 0,171S_b - 4,475C_k - 11,912C_z + 153C_s - 8,266C_c$$

$$S_c = 0,142S_b - 1,621C_k - 5,986C_z - 13,538C_s + 563,429C_c$$

sendo:

C_k = Porcentagem de clínquer;

S_k = Superfície do clínquer;

C_z = Porcentagem de material pozolânico;

S_z = Superfície do material pozolânico;

C_s = Porcentagem de escória de alto-forno;

S_s = Superfície da escória de alto-forno;

C_c = Porcentagem das cinzas volantes;

S_c = Superfície das cinzas volantes;

S_b = Superfície específica do cimento.

Sujeito a:

$$0,935S_b + 2,022C_k - 23,742C_z - 19,160C_s - 72,168C_c \geq 3300 \quad 7.34$$

$$1,759S_b + 21,139C_k - 85,673C_z + 102,181C_s - 66,103C_c \geq 5500 \quad 7.35$$

$$0,171S_b - 4,475C_k - 11,912C_z + 153C_s - 8,266C_c \geq 2700 \quad 7.36$$

$$0,142S_b - 1,621C_k - 5,986C_z - 13,538C_s + 563,429C_c \geq 6000 \quad 7.36$$

$$S_b \geq 3350 \quad 7.37$$

$$S_b \leq 4700 \quad 7.38$$

$$C_k \geq 65 \quad 7.39$$

$$C_k \leq 95 \quad 7.40$$

$$C_z \geq 5 \quad 7.41$$

$$C_z \leq 20 \quad 7.42$$

$$C_s \geq 10 \quad 7.43$$

$$C_s \leq 20 \quad 7.44$$

$$C_c \geq 10 \quad 7.45$$

$$C_c \geq 20 \quad 7.46$$

$$C_k + C_z + C_s + C_c = 100 \quad 7.47$$

As restrições das Equações 7.33 a 7.36 representam as superfícies específicas de cada componente que intervier na moagem do clínquer. Os coeficientes destas equações foram baseados no trabalho de Tsivilis *et.al.* (1992). A superfície específica do cimento deve estar entre 3350 e 4700 cm^2/g , conforme Equações 7.37 e 7.38. As Equações 7.39 a 7.46 representam as porcentagens dos componentes na fase de moagem. Observa-se que estas porcentagens podem mudar em função dos diferentes tipos de cimentos Portland fabricados. A última restrição (Equação 7.47) refere-se ao fato de que a soma dos diferentes componentes que vão formar parte do cimento tem resulta 100%. Deve-se levar em consideração a influência de cada componente durante a fase de moagem, como mostrado na Tabela 3.3.

Uma vez apresentada a construção dos principais modelos e demais equações, formulou-se um programa computacional baseado no fluxograma da Figura 7.1, com a finalidade de que os cálculos referentes à própria construção dos modelos, aleatoriedade,

otimização, número de simulações, entre outros, fossem automatizados utilizando como ferramenta computacional o MATLAB, versão 6.5.

A otimização dos modelos descritos anteriormente (sistemas não lineares) foi realizada através da utilização do algoritmo de Programação Sequencial Quadrática (SQP) descrito no Capítulo 6, sendo implementado da biblioteca do MATLAB 6.5. Para validar os resultados dos modelos utilizando o algoritmo de programação sequencial quadrática (SQP) utilizaram-se técnicas heurísticas como Algoritmos Genéticos (AG) e Evolução Diferencial (ED) descritas no Capítulo 6. As técnicas determinísticas como Programação Sequencial Quadrática (SQP) tendem geralmente a buscar um ponto de mínimo local, que pode ser um mínimo global, mas existem duas desvantagens principais; a necessidade de avaliações do gradiente e a falta da garantia do mínimo global. No caso das técnicas heurísticas, estas não necessitam do cálculo do gradiente e são aptas a encontrar a solução global; contudo, o número de avaliações da função objetivo necessárias para encontrar a solução é geralmente maior que o número requerido pelos métodos determinísticos (Vasconcelos *et. al.* 1999).

7.4 Exemplo de Cálculo

Na seqüência procede-se a mostrar um exemplo de cálculo através do programa desenvolvido para o modelo proposto. Cabe mencionar que o programa foi estruturado para ter uma interface amigável com o usuário, devido a que inicialmente se requer uma considerável entrada de dados. Entre as principais características do programa te-se:

- que pode trabalhar com um grande número de iterações;
- que não existem limites para os diferentes dados de entrada, podendo o usuário realizar simulações em situações críticas (fora dos limites estabelecidos);
- que inicialmente se utiliza o algoritmo de otimização por Programação Sequencial Quadrática (SQP), sendo que serão utilizadas outras técnicas de busca global para validar os resultados;
- que o próprio programa constrói os principais modelos, como o das matérias-primas e combustíveis, assim como o da superfície específica e módulos da mistura (Figura 7.1);
- no caso dos combustíveis, este pode trabalhar com até sete combustíveis simultaneamente, entre sólidos, líquidos e gasosos;
- que todos os resultados mostram a média e o desvio padrão para o número de simulações dadas pelo usuário;
- que alguns resultados são mostrados de forma gráfica.

Os dados da composição química das matérias-primas e combustíveis para o exemplo da simulação foram extraídos da Tabela 7.1, Tabela 7.2 e Tabela 7.3. Os dados da produção do clínquer, consumo específico de calor, custos da matéria-prima e combustíveis foram adotados a partir de valores pesquisados na literatura e no meio comercial.

Na seqüência são apresentadas as telas do programa com os dados de entrada e os resultados, com a finalidade dar uma idéia de como é realizada a simulação.

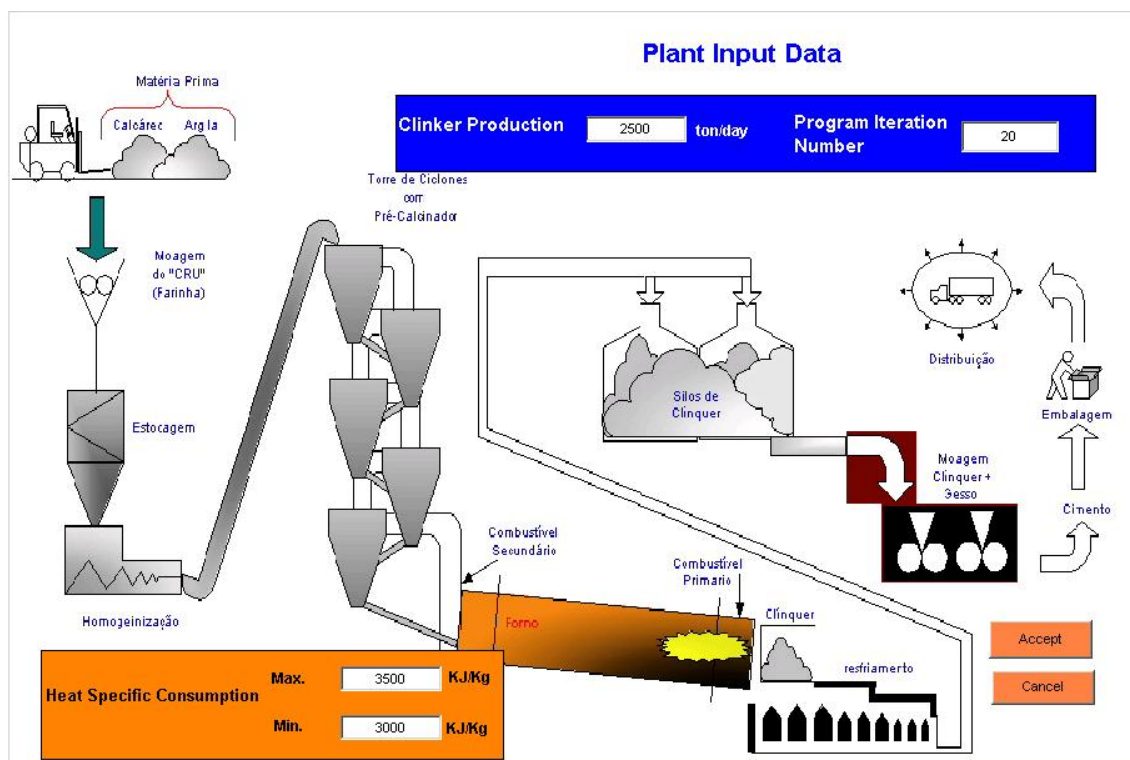


Figura 7.1 Entrada de dados da planta e número de iterações.

Na Figura 7.1 são fornecidos os principais dados da planta como: produção diária de clínquer, consumo específico de calor que o forno precisa para a fabricação do clínquer e o número de iterações, sendo que estes dados podem mudar em função da planta a ser simulada.

A Figura 7.2 mostra o custo das principais matérias-primas e combustíveis utilizados para o presente modelo; cabe mencionar que os valores dos custos fornecidos são adotados pelo modelo como uma média, sendo importante fornecer o desvio padrão com a finalidade de que estes preços possam variar em cada iteração.

Os dados de entrada referente às matérias-primas e metais pesados são apresentados nas Figura 7.3 a Figura 7.6. Estes valores são lidos pelo programa para logo formar parte do modelo de fabricação de clínquer.

Raw Material Average Cost - Fuels and Electric Energy (EE)

Raw Material & EE

	U\$ / ton		U\$ / ton
Raw Material 1	0.93	Mineralizer 1	
Raw Material 2	0.57	Mineralizer 2	
Raw Material 3	1.54	Mineralizer 3	
Raw Material 4	0.77	Standard Deviation Raw Material (%)	10
Electric Energy	0.031	U\$ / KWh	

Fuels

	U\$ / ton		U\$ / ton
Fuel 1	35	Fuel 5	0
Fuel 2	40	Fuel 6	0
Fuel 3	45	Fuel 7	0
Fuel 4	0	Standard Deviation Fuel (%)	10

Accept Cancel

Figura 7.2 Dados de entrada dos custos das matérias-primas e combustíveis.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_MP01' with a sub-header 'Raw Material Data and Heavy Metals 1'. It contains two main sections: 'Oxide' and 'Heavy Metals', each with a list of elements and their corresponding '% Weight' values in input fields. At the bottom, there are 'Accept' and 'Cancel' buttons.

Oxide		Heavy Metals	
	% Weight		% Weight
CaO	50.66	Chlorine	0
SiO2	5.04	Antimony	0
Al2O3	1.19	Arsenic	0
Fe2O3	0.67	Barium	0
MgO	0.78	Beryllium	0
SO3	0.1	Cadmium	0
Na2O	0.1	Chromium	0
K2O	0.3	Lead	0
		Mercury	0
		Silver	0
		Thallium	0

Figura 7.3 Dados de entrada da matéria-prima 1 e metais pesados.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_MP02' with a sub-header 'Raw Material and Heavy Metals 2'. It contains two main sections: 'Oxide' and 'Heavy Metals', each with a list of elements and their corresponding '% Weight' values in input fields. At the bottom, there are 'Accept' and 'Cancel' buttons.

Oxide		Heavy Metals	
	% Weight		% Weight
CaO	1.23	Chlorine	0
SiO2	61.62	Antimony	0
Al2O3	16.59	Arsenic	0
Fe2O3	9.01	Barium	0
MgO	0	Beryllium	0
SO3	3	Cadmium	0
Na2O	0.3	Chromium	0
K2O	5	Lead	0
		Mercury	0
		Silver	0
		Thallium	0

Figura 7.4 Dados de entrada da matéria-prima 2 e metais pesados.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_MP03' with a subtitle 'Raw Material and Heavy Metals 3'. It contains two main sections: 'Oxide' and 'Heavy Metals', each with a table of chemical species and their respective weight percentages. The 'Oxide' section lists CaO, SiO2, Al2O3, Fe2O3, MgO, SO3, Na2O, and K2O. The 'Heavy Metals' section lists Chlorine, Antimony, Arsenic, Barium, Beryllium, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, Silver, and Thallium. At the bottom, there are 'Accept' and 'Cancel' buttons.

Oxide	% Weight
CaO	1.13
SiO2	93
Al2O3	2.87
Fe2O3	1.2
MgO	0.1
SO3	0.5
Na2O	0.5
K2O	1

Heavy Metals	% Weight
Chlorine	0
Antimony	0
Arsenic	0
Barium	0
Beryllium	0
Cadmium	0
Chromium	0
Lead	0
Mercury	0
Silver	0
Thallium	0

Figura 7.5 Dados de entrada da matéria-prima 3 e metais pesados.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_MP04' with a subtitle 'Raw Material and Heavy Metals 4'. It contains two main sections: 'Oxide' and 'Heavy metals', each with a table of chemical species and their respective weight percentages. The 'Oxide' section lists CaO, SiO2, Al2O3, Fe2O3, MgO, SO3, Na2O, and K2O. The 'Heavy metals' section lists Chlorine, Antimony, Arsenic, Barium, Beryllium, Cadmium, Chromium, Chumbo, Mercury, Silver, and Thallium. At the bottom, there are 'Accept' and 'Cancel' buttons.

Oxide	% Peso
CaO	0.71
SiO2	7.6
Al2O3	1.13
Fe2O3	82.97
MgO	0
SO3	0
Na2O	0
K2O	0

Heavy metals	% Peso
Chlorine	0
Antimony	0
Arsenic	0
Barium	0
Beryllium	0
Cadmium	0
Chromium	0
Chumbo	0
Mercury	0
Silver	0
Thallium	0

Figura 7.6 Dados de entrada da matéria-prima 4 e metais pesados.

Os dados de entrada referente aos combustíveis utilizados são apresentados nas Figura 7.7 a Figura 7.9. Cabe mencionar que os combustíveis utilizados para o presente modelo podem mudar em função do tipo de forno a ser simulado e do combustível que pode ser queimado neste.

Assim mesmo, a Figura 7.10 apresenta as restrições do modelo proposto, sendo estas agrupadas da seguinte forma: módulos referente à presença dos principais óxidos presentes no clínquer, assim como os módulos de controle da mistura, sendo que estes devem ficar entre um valor mínimo e um máximo.

Também é possível modelar a porcentagem de oxigênio (O₂) livre nos gases de exaustão, sendo que no modelo é realizada a reação de combustão estequiométrica e com excesso de ar com a finalidade de poder calcular a vazão dos gases de exaustão e a concentração dos metais pesados.

No modelo é possível limitar a entrada de alguns metais pesados como zinco, vanádio e cromo assim como controlar a saída de outros como: cádmio, chumbo, mercúrio e tório, que têm um efeito prejudicial ao meio ambiente e saúde humana.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_combust01' with a sub-window 'Fuels Data and Heavy Metals 1'. It contains two main sections: '% Weight' for fuel components and 'Heavy Metals' for various elements. Each element has a corresponding input field with a numerical value. At the bottom right, there are 'Accept' and 'Cancel' buttons.

% Weight		Heavy Metals	
Component	Value	Component	Value
CaO	1.03	Chlorine	0
SiO ₂	9.32	Antimony	0
Al ₂ O ₃	5.08	Arsenic	0.00017
Fe ₂ O ₃	7.21	Barium	0
MgO	0.44	Beryllium	0
Carbon	63.9	Cadmium	0.001
Hydrogen	3.6	Chromium	0.008
Sulfur	4.6	Lead	0.027
Oxygen	0.9	Mercury	0
Nitrogen	1.8	Silver	0
LHV	25392 KJ/Kg	Thalium	0.0004
		Vanadium	0.0648
		Zinc	0.04

Figura 7.7 Dados de entrada do combustível 1 e metais pesados.

Fuels Data and Heavy Metals 2

% Weight	
CaO	0
SiO2	0
Al2O3	0
Fe2O3	0
MgO	0
Carbon	80.5
Hydrogen	3.3
Sulfur	7
Oxygen	0.05
Nitrogen	1.6
LHV	34436 KJ/Kg

Heavy Metals % Weight	
Chlorine	0
Antimony	0
Arsenic	0.001
Barium	0
Beryllium	0
Cadmium	1e-005
Chromium	0.0023
Lead	0.001
Mercury	0.001
Silver	0
Thallium	0.008
Zinc	0.0085
Vanadium	0.1215

Figura 7.8 Dados de entrada do combustível 2 e metais pesados.

Fuels Data and Heavy Metals 3

% Weight	
CaO	0.93
SiO2	1.93
Al2O3	0.79
Fe2O3	0.13
MgO	0.12
Carbon	72.15
Hydrogen	6.74
Sulfur	1.23
Oxygen	9.67
Nitrogen	0.36
LHV	32100 KJ/Kg

Heavy Metals % Weight	
Chlorine	0
Antimony	0
Arsenic	0
Barium	0
Beryllium	0
Cadmium	0.0006
Chromium	0.0097
Lead	0.0065
Mercury	0
Silver	0
Thallium	1e-005
Zinc	0
Vanadium	0

Figura 7.9 Dados de entrada do combustível 3 e metais pesados.

The screenshot shows a software window titled 'cem_gui_restricoes' with a subtitle 'Oxide Constrains - Modulus Mixture - Heavy Metals - O2 free'. The interface is divided into three main sections: Oxide Constrains, Modulus, and Heavy Metals.

Oxide Constrains: A table with columns for 'Min % Weight' and 'Max % Weight'.

	Min % Weight	Max % Weight
CaO	62	67
SiO2	19	25
Al2O3	2	9
Fe2O3	1	5
MgO	6.5	
SO3	0.2	2.07
Na2O	0.03	0.33
K2O	0.31	1.76

Modulus: A table with columns for 'Min % Weight' and 'Max % Weight'.

	Min % Weight	Max % Weight
Silica Modulus	2.3	2.7
Alumina Modulus	1.3	2.7
Lime Sat. Fator	93	98

Heavy Metals: A table with columns for 'Lim. Max' and units.

	Lim. Max	Units
Cadmium	0.1	mg/Mm3
Lead	0.35	mg/Mm3
Mercury	0.05	mg/Mm3
Thallium	0.1	mg/Mm3
Zinc	0.5	% Weight
Vanadium	1	% Weight
Chromium	0.5	% Weight
Sulfur	0.05	%

At the bottom, there is an 'O2 free (%)' field with the value '3' and two buttons: 'Accept' and 'Cancel'.

Figura 7.10 Restrições dos óxidos, módulos da mistura e metais pesados.

Os resultados da simulação realizada são apresentados a partir da Figura 7.11. Como pode-se observar, a Figura 7.11 apresenta os possíveis custos que o clínquer pode adotar, sendo que estes valores estão em função dos custos propostos para a presente simulação. Por outro lado, é apresentado o excesso de ar que participa durante o processo de combustão, sendo um parâmetro de importância para controlar as emissões de CO₂ nos gases de exaustão, das matérias-primas e dos combustíveis utilizados.

O consumo das matérias-primas e dos combustíveis também são apresentados na tela de resultados da Figura 7.11. Cabe mencionar que todos os resultados mostram a média e o desvio padrão, sendo que estes resultados podem variar em cada iteração.

Na Figura 7.12 é apresentada a composição dos principais óxidos presentes na estrutura do clínquer, sendo que estes valores devem ficar dentro dos limites adotados para a presente simulação. Também são apresentados os valores para a composição dos principais silicatos que formam o clínquer.

A Figura 7.13 apresenta o volume dos gases emitidos ao meio ambiente durante o processo de combustão, sendo que este pode ser em base seca ou em base úmida quando é desconsiderada ou considerada a água na sua composição.

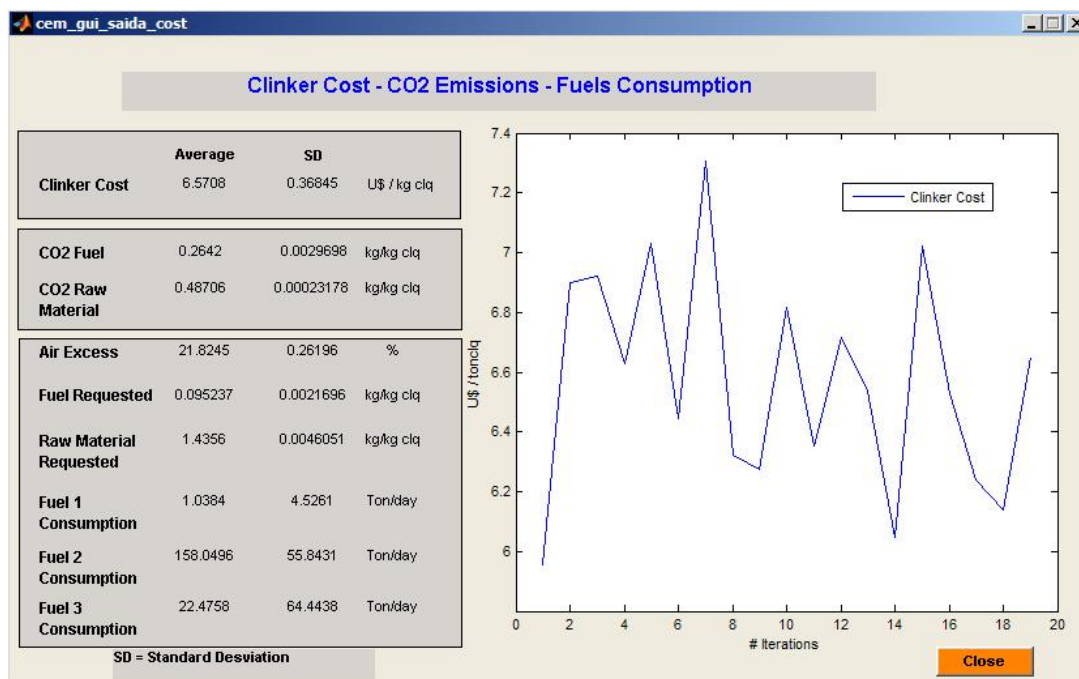


Figura 7.11 Resultado do custo do clínquer, emissões e consumo de combustível.

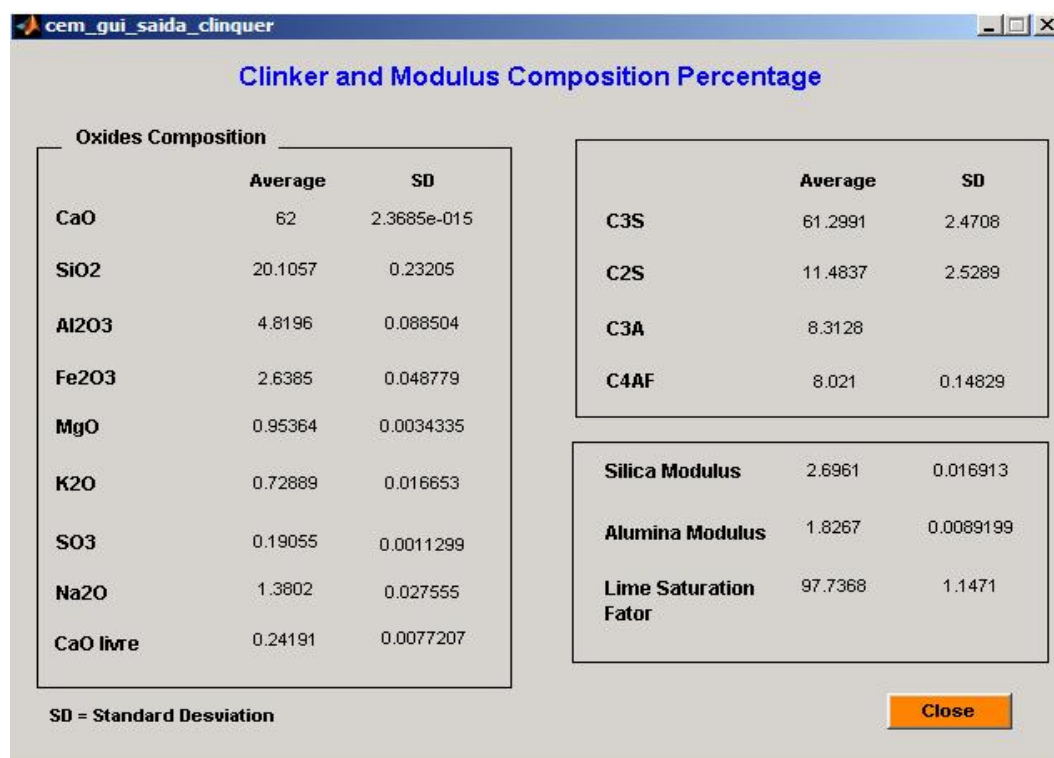


Figura 7.12 Resultado da composição dos óxidos clínquer e módulos de controle da mistura.

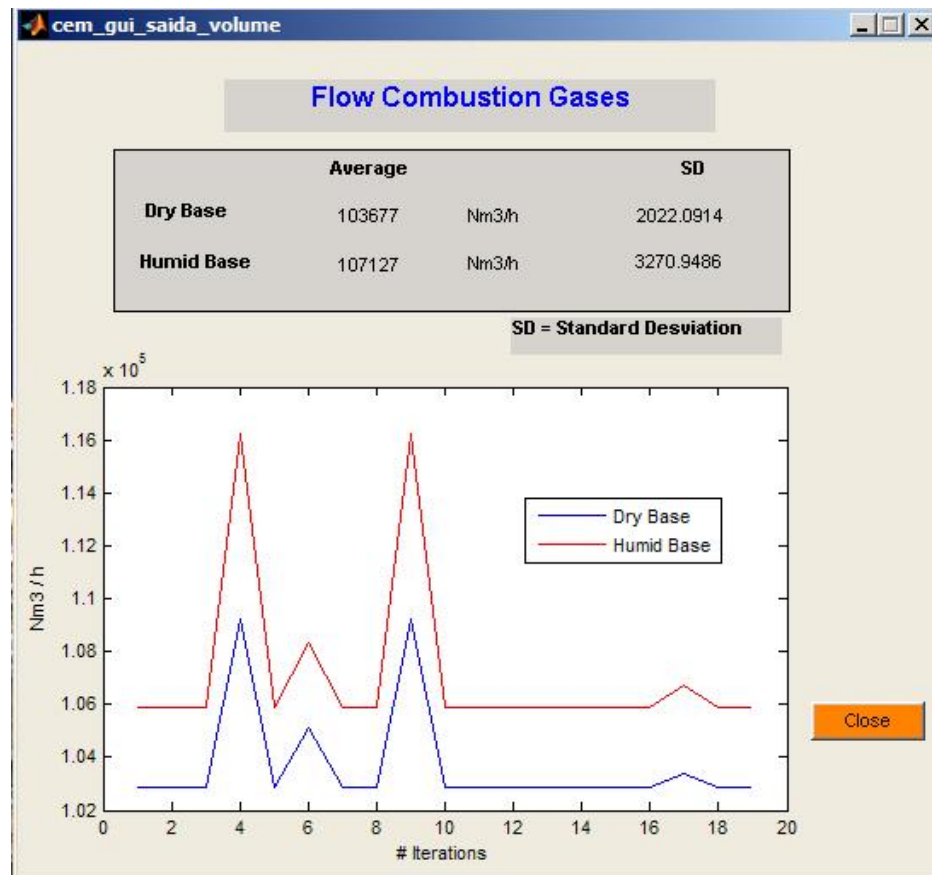


Figura 7.13 Volume dos gases emitidos durante o processo de combustão.

A Figura 7.14 apresenta um resultado importante, que é a mistura ótima das matérias-primas e dos combustíveis para a fabricação do clínquer. Observa-se como através da simulação existe uma mudança e troca de combustíveis. Como por exemplo, a substituição do combustível 2 pelo combustível 3 na iteração 4, devido a violação de alguma restrição no modelo.

A troca do combustível na iteração 4 da Figura 7.14 deve-se ao fato da concentração do tálcio do combustível 2 superar os limites estabelecidos (Figura 7.16), sendo penalizado e tomando valores perto de zero na iteração 4. Por outro lado, na Figura 7.17 apresenta os valores para o tálcio do combustível 3, sendo que este fica dentro dos limites adotados para a presente simulação.

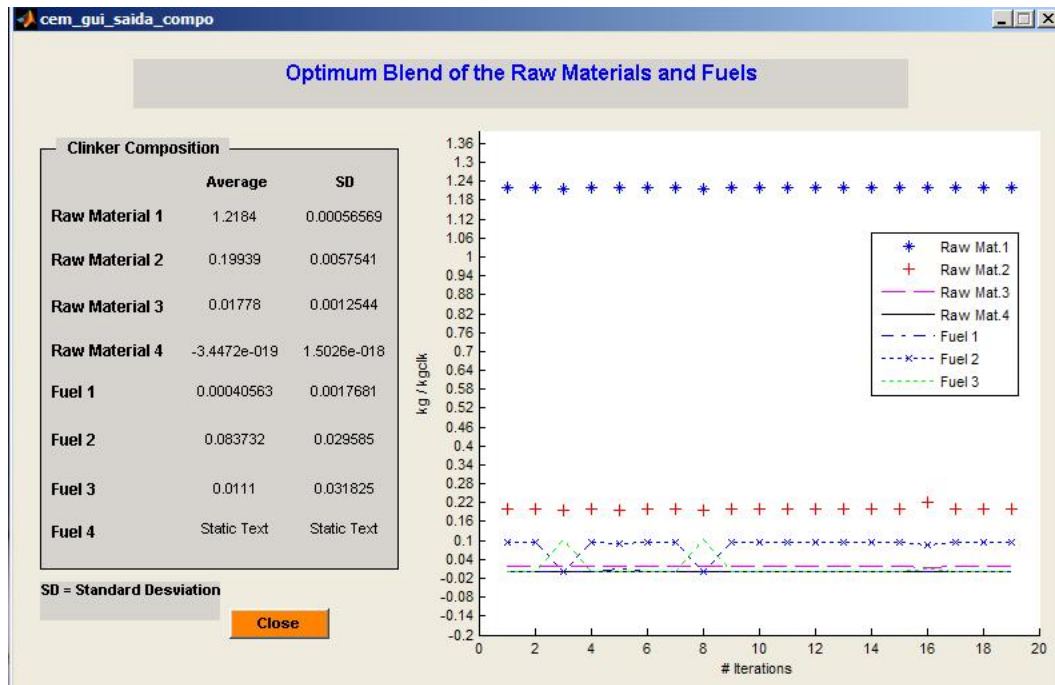


Figura 7.14 Mistura ótima das matérias-primas e combustíveis.

Finalmente, a Figura 7.15 mostra que a maior concentração dentre os principais metais pesados do combustível 1 ocorre para o mercúrio na iteração 6, sendo que estes valores não superam os limites adotados nas restrições impostas.

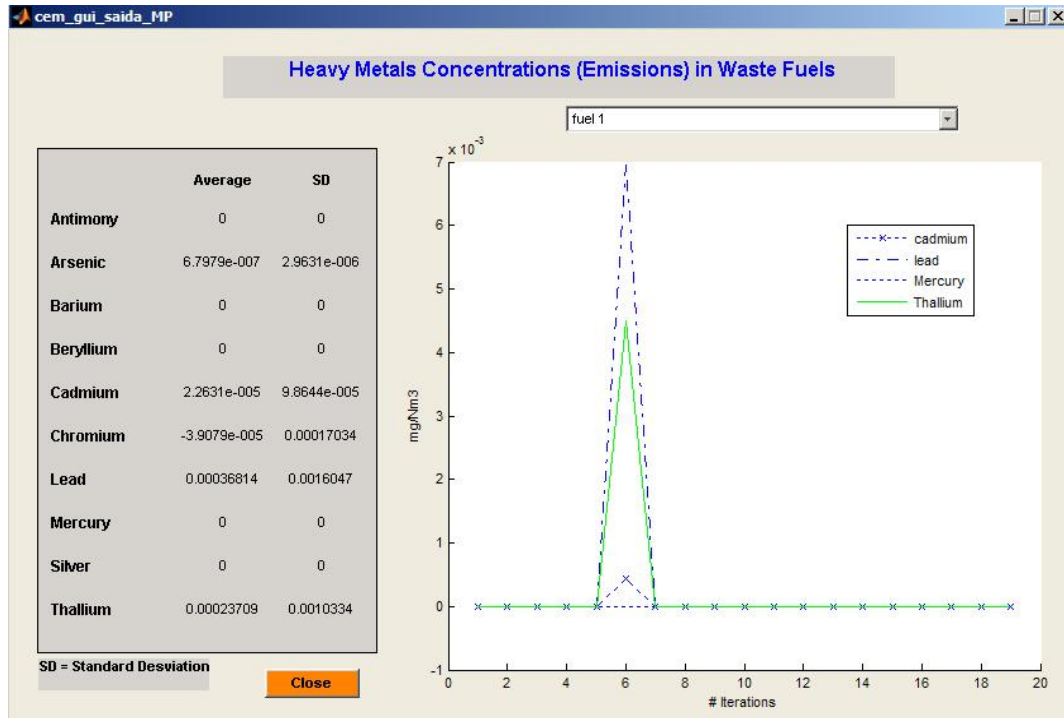


Figura 7.15 Concentração dos principais metais pesados do combustível 1.

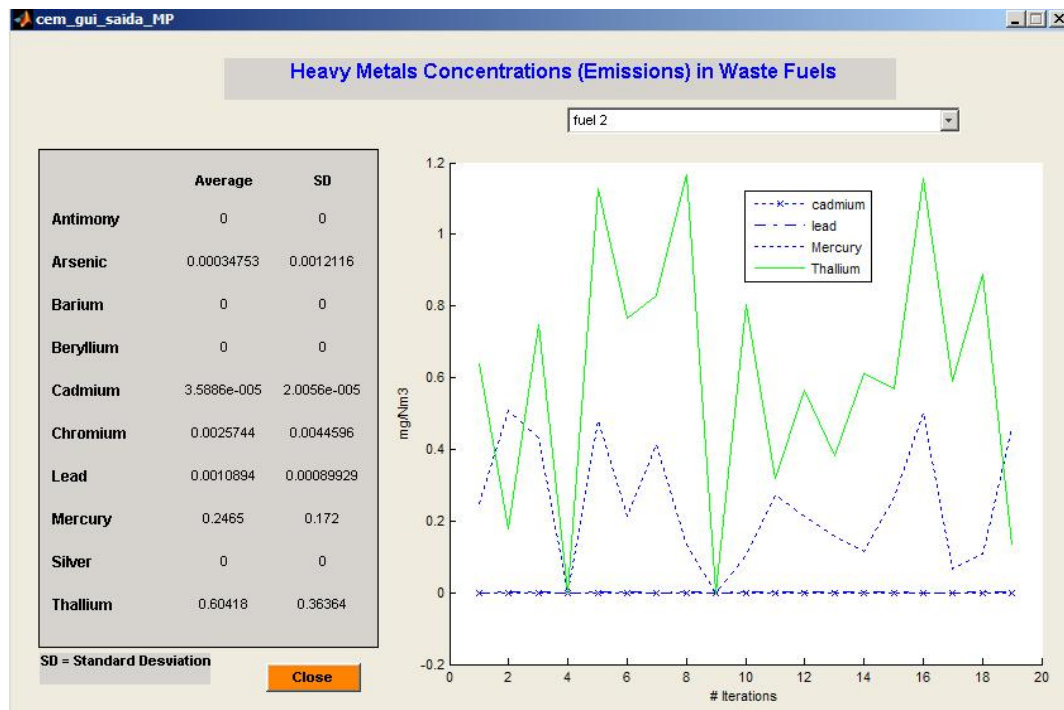


Figura 7.16 Concentração dos principais metais pesados do combustível 2.

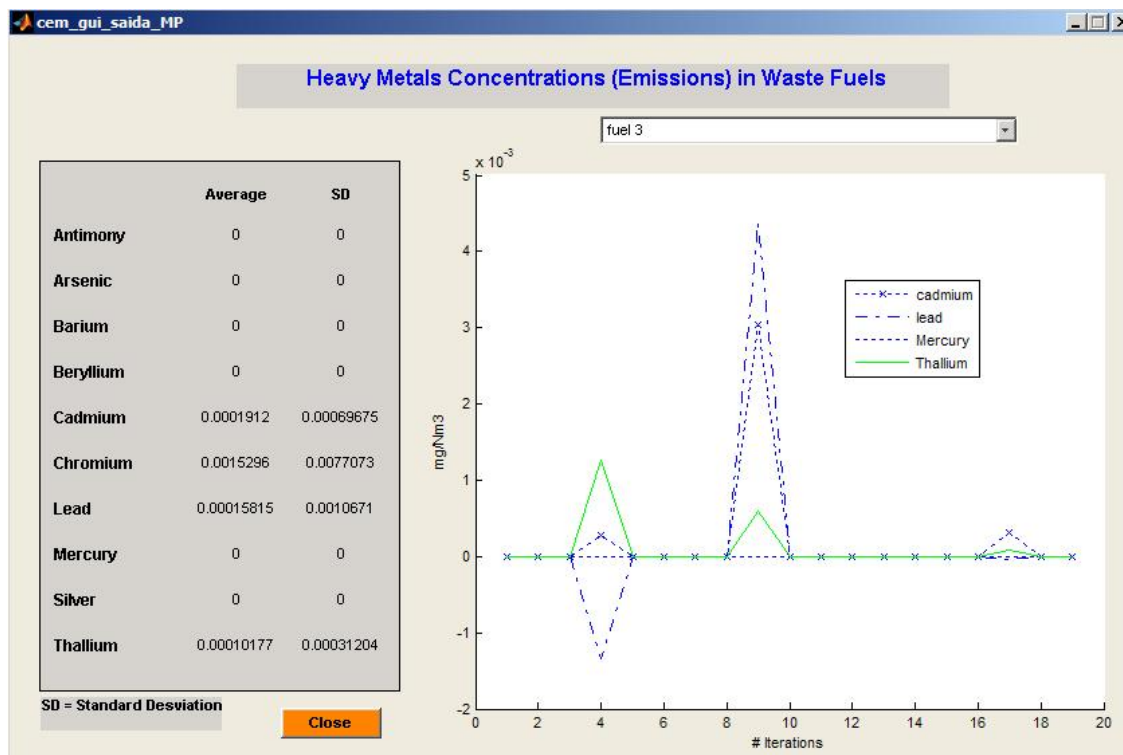


Figura 7.17 Concentração dos principais metais pesados do combustível 3.

Outro parâmetro de interesse é a resistência à compressão para a pasta de cimento; a Figura 7.18 mostra como esta se comporta para o número de iterações adotadas. Cabe mencionar que em cada iteração no cálculo da resistência aos 3, 7 e 28 dias existe um desvio padrão adotado, como se apresenta nas equações 3.5, 3.6 e 3.7 do Capítulo 3.

A Figura 7.19 apresenta o resultado do cálculo da temperatura adiabática da chama, parâmetro que indica qual é a temperatura que se atinge no maçarico do forno de clínquer quando são utilizados diversos tipos de combustíveis, sendo que esta temperatura é responsável pela formação de NO_x térmico no forno. Cabe mencionar que para o cálculo da temperatura adiabática da chama foram estudados e testados dois métodos: o método da variação de entalpia utilizando a entalpia de formação e o método da variação de entalpia utilizando o PCI, sendo que para o presente modelo foi utilizado o primeiro método, já que muitas vezes é difícil a obtenção do PCI de todos os combustíveis.

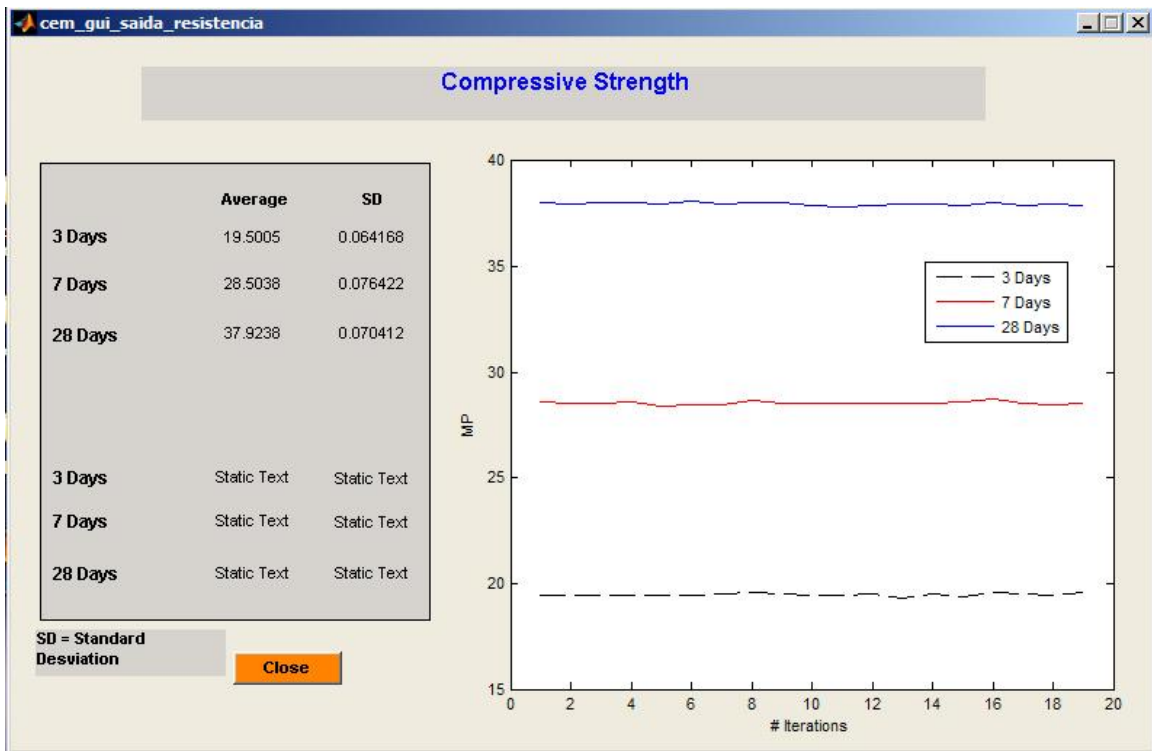


Figura 7.18 Resistência à compressão da pasta de cimento.

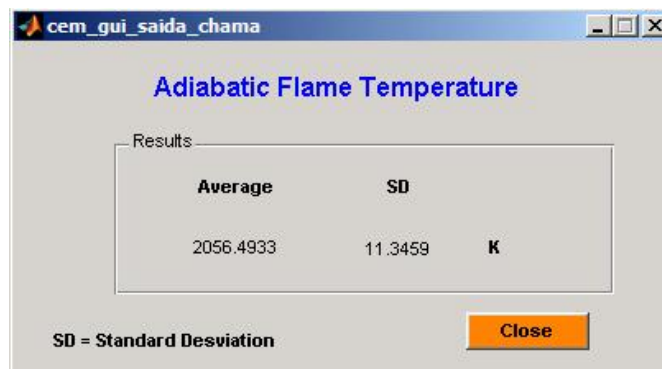


Figura 7.19 Temperatura adiabática da Chama.

Como pode-se observar, os resultados obtidos respondem satisfatoriamente às restrições impostas ao modelo. Está claro que o próprio modelo penaliza quando alguma restrição de qualidade, restrição ambiental ou outra é violada, procurando obter a composição ótima para as matérias-primas e combustíveis, utilizados no processo. Com estes resultados é possível calcular outros parâmetros que são de grande interesse para a indústria de cimento, tais como resistência à compressão, vazão dos gases da combustão, emissões de CO₂, concentração dos metais pesados, temperatura da chama, entre outros.

Finalmente, através do modelo apresentado é possível prever a composição do cru quando se deseja queimar resíduos como combustíveis secundários nos fornos rotativos nas fábricas de cimento. Também é possível calcular os níveis de substituição do combustível primário pelo combustível alternativo derivado de resíduos, considerando-se os níveis aceitáveis de emissões de poluentes. Este modelo mostrou-se satisfatório com base nos resultados apresentados, tanto por manter os valores de composição química dentro dos parâmetros de qualidade como também por encontrar custos menores de produção.

7.5 Validação dos resultados

Para validar os resultados dos principais modelos, inicialmente foram utilizadas duas técnicas de otimização global: Algoritmos Genéticos (AGs) e Evolução Diferencial (ED).

Com o primeiro método não se obteve resultados satisfatórios, gerando um tempo computacional muito elevado devido principalmente ao grande número alcançado na geração da população inicial e problemas de convergência, já que o algoritmo tem de satisfazer as restrições (penalidades) impostas pelos dois modelos.

No segundo método utilizado se obteve soluções satisfatórias ao modelo proposto, pois o algoritmo é eficiente e rápido na busca por uma boa solução, resolvendo de uma forma adequada as restrições (penalidades) impostas. Na Tabela 7.4 apresentam-se os resultados do trabalho de Carpio *et al.* (2004a), quando se utiliza ED como único algoritmo de solução. Foram realizadas formas diferentes de gerar o valor de F (fator de mutação) obtendo-se diferentes números de iterações para convergir à solução ótima.

Tabela 7.4 Resultado da otimização da função objetivo, para diferentes valores do fator de mutação (F) com a ED (Carpio *et al.*, 2004a).

Técnica	F	melhor função objetivo F(X) obtida	iterações para convergir para a melhor função objetivo F(X)
ED(1)	F = 0,4 (valor constante durante as gerações)	4,71336917371888	925
ED(2)	F ∈ [0,05; 1,50] (aleatório com distribuição uniforme)	4,71331074547578	670
ED(3)	F ∈ [0,02; 1,20] (aleatório com distribuição uniforme)	4,71331074494350	599
ED(4)	F ∈ [0,10; 1,20] (aleatório com distribuição uniforme)	4,71331074496230	482

Na Figura 7.20 apresentam-se os principais parâmetros de controle do algoritmo de Evolução Diferencial (ED) utilizados para validar o presente modelo.

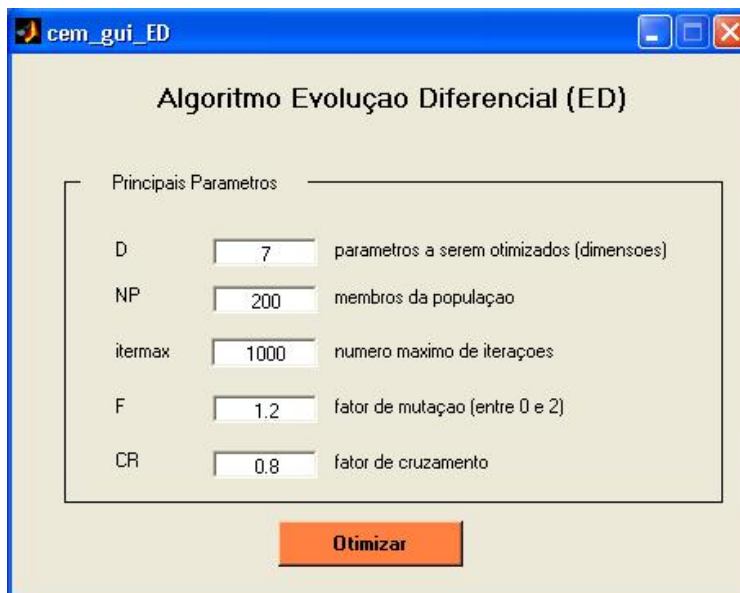


Figura 7.20 Principais parâmetros de controle do ED.

Na Tabela 7.5 apresentam-se os resultados do trabalho de Carpio *et al.* (2005) quando se realiza uma comparação entre os algoritmos utilizados para o presente trabalho, nota-se que as melhores soluções foram para o SQP e ED.

Tabela 7.5 Resultado da otimização do valor da função objetivo, usando diferentes métodos de otimização (Carpio *et al.* 2005).

Método de Otimização	Melhor	Pior	Médio	Desvio padrão
SQP	4,761624	4,761624	4,761624	0,000000
AG	5,367260	13,58700	9,131185	13,68720
ED	4,713311	5,319867	4,781955	0,189859

Foram realizadas 20 avaliações da função objetivo, tendo um tempo de 14,53 segundos, num computador pentium4, 1,5 GHz.

Assim mesmo, no trabalho de Carpio *et al.* (2004b) utilizou-se uma técnica de otimização híbrida, combinando evolução diferencial para a realização de busca global e o método simplex de Nelder-Mead para a realização de buscas locais. A aplicação do método híbrido de ED com método simplex (ED-SP) visa otimizar o(s) melhor (es) indivíduo(s) da população por λ iterações a cada geração da ED, após a operação de cruzamento. Os

resultados usando ED e ED-SP foram bastante próximos, com uma ligeira vantagem da ED-SP como se apresenta na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 Resumo dos resultados de otimização (Carpio *et. al.* 2004b)

Técnica	Melhor F(X) obtida	Avaliações (média) da F(X) para convergir
ED	4,71331074547578	18201
ED-SP	4,71331074494350	16904

Cabe destacar que no início deste trabalho de tese, foram utilizados métodos de otimização simples como a Programação Linear Sequencial (SLP), programas de fácil uso como o LINGO, deixando claro que inicialmente o modelo também era pequeno e sem muitas restrições, como se apresenta nos trabalhos de Carpio *et al.* (2003a) e Carpio *et al.* (2003b). Conforme se incrementavam as restrições e outros cálculos, o modelo se tornava mais complexo e não linear razão pela qual foi preciso utilizar outras técnicas para garantir um melhor resultado.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

8.1 Conclusões

Como descrito no início deste trabalho de tese, a preocupação atual das indústrias de cimento é a eficiência de destruição de resíduos oriundos da queima de combustíveis alternativos, como eles podem se comportar no interior do forno, e as mudanças que estes podem ocasionar na qualidade, produção e o incremento nas emissões.

Com a queima direta no forno, através do chamado teste de queima, pode-se obter o comportamento destes combustíveis no forno de clínquer, mas a legislação vigente é bastante rigorosa a esse respeito, devendo-se cumprir uma série de requisitos impostos pelos órgãos ambientais antes de se realizar qualquer teste, motivo pelo qual a modelagem apresentada pode ser uma ferramenta para as indústrias de cimento, ajudando a compreender o comportamento dos principais parâmetros que influenciam num determinado processo, com menores custos para as indústrias. Claro está que estes modelos não refletem a realidade, devido à complexidade no mundo real. Mas no caso da indústria do cimento, através da modelagem é possível simular o comportamento da utilização de alguns resíduos, como substitutos parciais dos combustíveis tradicionais.

No modelo apresentado, é possível prever a composição do cru quando se deseja queimar resíduos como combustíveis secundários nos fornos rotativos nas fábricas de cimento. Também é possível calcular os níveis de substituição do combustível primário pelo combustível alternativo derivado de resíduos, considerando-se os níveis aceitáveis de emissões de poluentes e considerando as normas de qualidade do cimento.

O modelo foi realizado com a finalidade de realizar análise de sensibilidade sob os principais parâmetros que podem afetar a qualidade do clínquer, o meio ambiente, a estabilidade do forno, e o custo de produção do clínquer, tais como:

- A composição química dos combustíveis e matérias-primas que são utilizados no processo;
- a produção do clínquer e consumo específico de calor;

- o custo da matéria prima e combustíveis, podendo estes custos por sua vez ser simulados numa faixa determinada pelo usuário;
- os limites de emissões (metais pesados) e qualidade estabelecidos pela legislação, podendo realizar simulações em situações críticas com a finalidade de verificar como pode afetar novos limites ao produto final que é o clínquer e as emissões;
- a composição do cimento desejado, através do modelo da mistura da superfície específica, entre outros.

Como resultados alcançados pelo modelo pode-se citar:

- a composição dos óxidos, dos módulos de controle da mistura e composição mineralógica do clínquer;
- consumo dos combustíveis, sendo que estes podem ser penalizados pelo modelo quando um deles excede os limites estabelecidos pela legislação;
- temperatura da chama, a qual depende dos tipos de combustíveis utilizados, sendo que a mesma tem uma influência direta na formação do NOx térmico dentro do forno;
- as emissões de CO₂ tanto da matéria-prima como dos combustíveis utilizados no processo;
- a vazão dos gases da combustão, sendo que a reação é realizada pelo modelo;
- a resistência à compressão para as diferentes idades da pasta, entre outros.

A utilização do algoritmo de otimização no modelo apresentado se deve ao fato de o mesmo ser uma ferramenta indispensável quando se deseja a obtenção de melhores resultados de um processo, ajudando muitas vezes na tomada de decisões. Os benefícios são aqueles procurados pelas empresas: diminuição dos custos e aumento dos lucros, sem deixar de lado a qualidade do produto e o respeito ao meio ambiente.

Como uma conclusão referente aos algoritmos de otimização utilizados, pode-se dizer que inicialmente foram utilizados algoritmos básicos, tais como a Programação Linear Seqüencial (SLP), e programas comerciais como o LINGO, mas a fabricação de cimento é um processo complexo e não-linear, sendo necessário a utilização de algoritmos mais eficientes e confiáveis, capazes de resolver funções não lineares, para o qual foram utilizados para o presente trabalho duas técnicas de otimização: (i) a determinística, através do método de Programação Seqüencial Quadrática (SQP) com uma combinação do método de Monte Carlo e (ii) as heurísticas, através do Algoritmo Genético (AG) e Evolução Diferencial (ED)

aplicando funções de penalização, para validar os resultados obtidos.

Dos algoritmos utilizados, os Algoritmos Genéticos não mostraram uma solução satisfatória, apresentando problemas de convergência, referente a satisfazer todas as restrições impostas. Em relação aos outros dois métodos, Programação Sequencial Quadrática (SQP) e Evolução Diferencial (ED), os resultados foram satisfatórios, com uma pequena diferença entre eles para os valores ótimos, embora a convergência do método Evolução Diferencial (ED) apresente um maior esforço computacional para a solução devido ao grande número de avaliações na função objetivo.

Com respeito ao uso dos mineralizadores na fabricação do cimento, como apresentado no Capítulo 3, com a finalidade de obter economia de energia na clinquerização através da substituição parcial dos aluminatos e ferro-aluminatos, o modelo apresenta uma grande dificuldade, a falta de um modelo térmico em regime transiente, com o qual seria possível obter os perfis de temperatura do sólido e dos gases no interior do forno, verificando a redução da temperatura na formação da fase líquida quando se utiliza tais mineralizadores, muitas vezes presentes nas matérias-primas e combustíveis como elementos menores.

Finalmente, o modelo apresentado não poderia ser realizado sem que um vasto conjunto de informações sobre o processo de fabricação do cimento, sobre as características e propriedades dos combustíveis, assim como sobre a legislação vigente fosse realizado, para o qual os capítulos iniciais servem como base para o desenvolvimento do presente modelo.

8.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

Para que se tenha uma aproximação ainda maior das condições reais de operação de um forno rotativo e uma maior flexibilidade de aplicação do presente modelo, apresenta-se as seguintes sugestões para o aprimoramento do mesmo:

- Desenvolvimento de um modelo térmico unidimensional em regime transiente, assim como um modelo de dispersão atmosférica associado ao modelo apresentado no presente trabalho de tese, com a finalidade de poder obter melhores resultados quando se realiza o co-processamento de mineralizadores e outros resíduos, como combustíveis alternativos;
- Desenvolvimento de um modelo para analisar a existência da colagem em determinadas regiões do forno;
- Cálculo do tempo de residência dos gases de combustão no forno, calcinador e pré-aquecedores;

-
- Desenvolvimento de um modelo para calcular a formação de NO_x e procurar mecanismos de redução, já que sua formação está intimamente relacionada com o processo de combustão no interior do forno;
 - Desenvolvimento de um modelo para calcular as emissões e controle das dioxinas e furanos, sendo este um dos problemas que atualmente enfrentam as indústrias quando realizam a conversão térmica dos combustíveis;
 - Aplicação de métodos híbridos de otimização estocásticos e determinísticos, como por exemplo Evolução Diferencial (busca global) e Programação Seqüencial Quadrática (busca local);
 - Aplicação de métodos de otimização de múltiplos objetivos, para o qual será necessário obter outras funções objetivos;
 - Aplicação de outros métodos de penalização.

APÊNDICE I

Cálculo da vazão dos gases da combustão para um processo de via seca e das concentrações dos metais pesados nos combustíveis

A) Cálculo da vazão dos gases da combustão

Na seqüência apresenta-se um exemplo que tem como objetivo ilustrar o cálculo da vazão dos gases da combustão. Mas para obter a vazão dos gases é necessário realizar calculos prévios, como as emissões de CO₂, consumo de combustível, dentre outros.

1) Dados gerais da planta:

- Produção de Clínquer (P_{clq}): 2000 t/d

- Consumo específico de energia (CEE):

Mínimo: 3050 kJ/kg

Máximo: 3140 kJ/kg

2) **Composição do combustível (Cc):** Na Tabela I 1se apresenta a composição do petcoke e do pneu

Tabela I 1 Composição do Combustível

Composição (Cc)	Petcoke	Pneu
	% peso	% peso
Carbono, C	80,50%	78,90%
Hidrogênio, H	3,30%	6,97%
Enxofre, S	4,35%	1,51%
Oxigênio, O	0,05%	5,42%
Nitrogênio, N	1,60%	0,09%
PCI (kJ/kg)	32000	32098

3) Cálculo das emissões de CO₂ das matérias-primas (MP)

Existem várias formas de calcular as emissões de CO₂ da matéria-prima conforme se apresenta na Figura II.1. Para este caso procedemos ao cálculo das emissões de CO₂ quando se conhece a quantidade de CaO presente nas matérias-primas (cru).

Total de CaO na matéria-prima: 0,62 kg_{CaO}/kg_{clq} (dados calculados da M.P.)

Fator de Emissão (CO₂ /CaO): 0,785 kg_{CO2}/kg_{CaO} (MM_{CO2} = 44, MM_{CaO}=56)

Quantidade de CO₂ emitido na MP: 0,488 kg_{CaO}/kg_{clq}

0,2564 kmol_{CO2}/seg

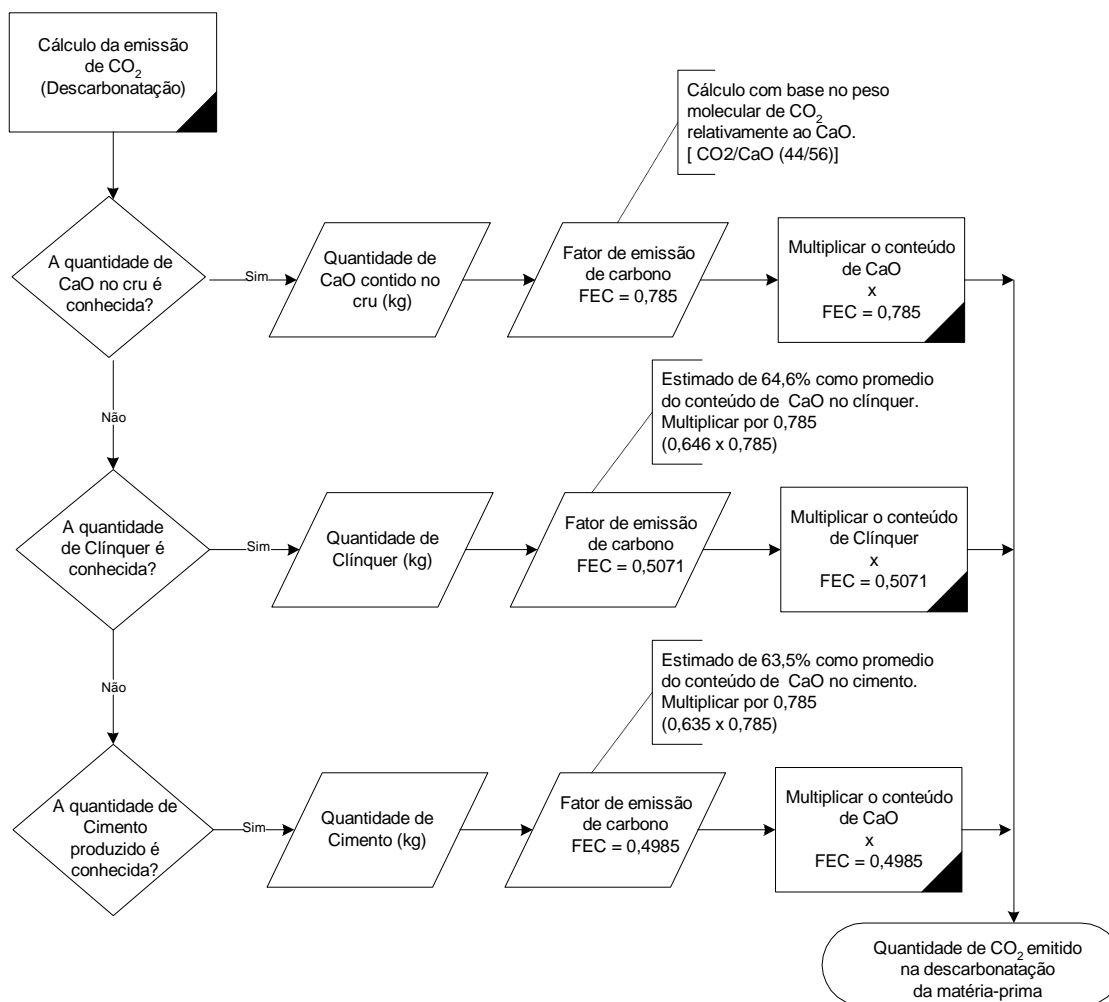


Figura I.1 Fluxograma para calcular as emissões de CO₂ das matérias-primas.

4) Cálculo do Consumo de Combustível (Q_{tdcomb}): Precisa-se saber qual será o consumo de cada combustível para a fabricação de clínquer, para o qual utilizamos a Equação 1, os resultados são mostrados na Tabela I .2.

$$Q_{tdcomb} = \frac{\text{Produção}_{clínquer} \times \text{CEE}}{\text{PCI}} \quad (1)$$

Tabela I .2 Consumo de Combustível.

Petcoke	Pneu	Unidade
1,791087963	0,446405	kg/s
154,75	38,57	t/dia

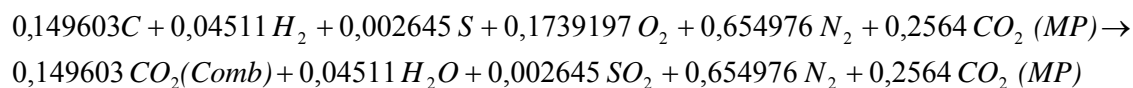
5) Cálculo do Número de moles do Combustível (N_{mol}): A Equação (2) calcula o número de moles na que participa cada elemento dos combustíveis no processo. Os resultados são mostrados na Tabela I .3.

$$N_{mol} = \frac{Q_{tdcomb} \times \% \text{ elemento}}{\text{MM}_{\text{elemento}}} \quad (2)$$

Tabela I .3 Cálculo do número de moles do Combustível.

N_{mol}	MM	Petcoke	Pneu	N_{mol} Totais
	kg/kmol	kmol/s	kmol/s	kmol/s
C	12	0,120152	0,029351	0,149503
H ₂	1	0,029553	0,015557	0,045110
S	32	0,002435	0,000211	0,002645
O ₂	16	0,000028	0,000756	0,000784
N ₂	14	0,0010235	0,000014	0,001038

6) Equação Estequiométrica: Baseados na Tabela I.3 procede-se a realizar a equação de combustão estequiométrica.



-Balanço do O₂: Cabe mencionar que a quantidade de oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) que intervem na equação estequiométrica não foram determinadas, para o qual é necessário realizar o balanço de oxigênio (O₂), como descrito a seguir.

0,149503	+	C
0,045110 ÷ 2	+	H ₂
0,002645	+	S
0,000784	-	O ₂
0,17391987		O₂ (que se precisa para a combustão)
N ₂ = 0,17391987 x 3,76 = 0,654976		

7) Cálculo do O₂ livre (em base seca - sem H₂O): Na maioria das reações de combustão esta se realiza com um excesso de oxigênio (O₂), com a finalidade de assegurar uma combustão completa. Para o qual se utiliza a Equação (3).

$$\%O_2 \text{ livre} = \frac{O_2 \text{ livre}}{V_{gc} + 4,76 O_2 \text{ livre}} \quad (3)$$

Sendo:

- *O₂ livre*: É a porcentagem de oxigênio (O₂) que se deseja como excesso na saída dos gases, no Brasil para testes de combustíveis alternativos se utiliza 7% como padrão, nos Estados Unidos a porcentagem é 7% e no Reino Unido a porcentagem esta entre 10% e 11%.

- *V_{gc}*: Representa a soma dos gases de combustão sem considerar a água (CO₂, SO₂, N₂), tomando como base a equação estequiométrica procede-se ao calculo de *V_{gc}*.

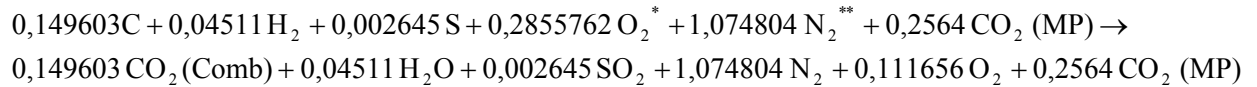
$$V_{gc} = 0,149503 CO_2(Comb) + 0,002645 SO_2 + 0,654976 N_2 + 0,2564 CO_2(MP) = 1,0636,8 \text{ kmol/s}$$

Como resultado da substituição dos valores obtemos o valor do O₂ livre e do nitrogênio.

$$O_2 \text{ livre} = 0,111656 \text{ kmol/s}$$

$$N_2 = 0,419828 = (0,111656 * 3,76) \text{ kmol/s}$$

8) Equação de reação considerando O₂ livre: Seguidamente procede-se a realizar a equação de combustão com excesso de oxigênio (O₂).



$$(*) O_2 = 0,111656 + 0,1739197$$

$$(**) N_2 = 0,419828 + 0,654976$$

9) Cálculo do porcentagem de excesso de ar

$$\% \text{ excesso de ar} = \frac{\text{Ar (real)}}{\text{Ar (teórico)}} \quad (4)$$

10) Cálculo das emissões de CO₂ do combustível: Da equação de reação com excesso de O₂ livre, obtemos o valor de 0,149603 kmol/s para o CO₂ dos produtos dos gases da combustão.

Transformado as unidades temos: **0,2842 kCO₂/kg_{clq.}**

11 Cálculo da vazão dos gases da combustão (V_{gc}): Com os cálculos realizados anteriormente pode-se obter a quantidade de gases que são emitidos durante o processo de combustão no forno de cimento. Pode-se considerar o vapor de água (*base úmida*) e sem ela (*base seca*).

A equação que permite calcular a vazão dos gases é:

$$V_{gc} = \frac{R \cdot T \cdot \dot{V}_{gc}}{Pa} \quad (5)$$

Sendo:

\dot{V}_{gc} = Vazão dos gases, produto da combustão (pode ser em base seca ou úmida) (kmol/s)

R = Constante universal dos gases (J/kmol K)

T = temperatura absoluta (K)

Pa = Pressão atmosférica (N/m²)

Substituindo os valores na Equação (5) obtemos os valores da vazão dos gases em base úmida e base seca.

$$\dot{V}_{gc(CO_2+H_2O+SO_2+O_2)} = 1,64020 \text{ kmol/s (base úmida)}$$

$$\dot{V}_{gc(CO_2+SO_2+O_2)} = 1,5950927 \text{ kmol/s (base seca)}$$

$$R = 8314 \text{ J/kmol K}$$

$$T = 25 + 273,15 = 298,15$$

$$P_a = 101325 \text{ N/m}^2$$

Substituindo tem-se:

$$V_{gc} = 40,1259936 \text{ Nm}^3/\text{s (base úmida)}$$

$$V_{gc} = 39,0224167 \text{ Nm}^3/\text{s (base seca)}$$

B) Cálculo da concentração de metais pesados no combustível

Como descrito no Capítulo 7, apresentamos o cálculo dos coeficientes das equações escritas como $A_5, A_6, A_7, B_5, B_6, B_7, C_6, D_5, D_6$ e D_7 , os quais representam as concentrações dos metais pesados nos gases de exaustão corrigida a 7% de O_2 .

Na Tabela I 4 se apresenta a quantidade de metais pesados que entra nos combustíveis utilizados.

Tabela I 4 Composição dos metais pesados dos Combustíveis Utilizados como Primários e Alternativos.

Componentes	Representação das Concentrações	Carvão Mineral (% em peso)	Coque de Petróleo (% em peso)	Pneus Usados (% em peso)
		X_5	X_6	X_7
Cádmio	A	0,001	0,0001	0,0006
Chumbo	B	0,027	0,001	0,0065
Mercúrio	C	-	0,001	
Tálio	D	0,0004	0,008	0,00001

A seguir é calculada a quantidade de cada metal que entra no forno de clínquer dos combustíveis utilizados. Esta quantidade esta em função do consumo de combustível que é utilizado na fabricação do clínquer, na Tabela I .5 apresenta-se na forma de exemplo o consumo de cada combustível. Na Tabela I. 6 se apresenta os resultados deste cálculo.

Tabela I .5 Consumo de cada combustível utilizado.

Carvão Mineral	Petcoke	Pneu	Unidade
0,0524	0,6461	0,7745	kg/s
4,53	55,83	64,44	t/dia

Tabela I. 6 Quantidade de cada metal presente no forno de clínquer.

Componentes	Representação das Concentrações	Carvão Mineral kg/s	Coque de Petróleo kg/s	Pneus Usados kg/s
		X ₅	X ₆	X ₇
Cádmio	A	0,000000524	0,0000000524	0,00000032
Chumbo	B	0,00001414	0,000000524	0,0000034
Mercúrio	C	-	0,000000524	-
Tálio	D	0,00000021	0,0000042	5,24x10 ⁻⁹

Procede-se então ao cálculo da quantidade de metais pesados que pode ficar retido na estrutura do clínquer assim como, a quantidade que pode ser emitido ao meio ambiente, junto com os gases da combustão.

Nesta parte do cálculo utilizamos a Tabela 5.9 do Capítulo 5, como pode-se observar a retenção dos metais pesados na estrutura do clínquer não é contante podendo variar de forma aleatória, razão pela qual no modelo utiliza-se a aleatoriedade. A Tabela I .7 apresenta os resultados.

Tabela I .7. Quantidade de metais pesados que são incorporado no clínquer e a quantidade que são emitidos junto com os gases produto da combustão.

Componentes	Representação das Concentrações	Porcentagem de retenção %	Carvão Mineral		Coque de Petróleo		Pneus Usados	
			kg/s		kg/s		kg/s	
			X ₅		X ₆		X ₇	
			Incorpo.	Emitido	Incorpo.	Emitido	Incorpo.	Emitido
Cádmio	A	99,56 ± 0,44	5,216E-07	2,305E-09	5,216E-08	2,305E-10	3,1859E-07	1,408E-09
Chumbo	B	99,85 ± 0,20	1,4119E-05	2,121E-08	5,2321E-07	7,86E-10	3,3949E-06	5,1E-09
Mercúrio	C	61,3 ± 32,5	-	-	3,2121E-07	2,0279E-07	-	-
Tálio	D	90,12 ± 10,71	1,8925E-07	2,0748E-08	3,785E-06	4,1496E-07	4,7223E-09	5,177E-10

Finalmente procede-se o cálculo da concentração dos metais emitidos ao meio ambiente, estas concentrações emitidas formaram parte do modelo e deverão ficar abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

O cálculo da concentração é realizada através da Equação 6, sendo a relação entre a vazão emitida do metal pesado (Tabela I.7) e da dos gases em base seca (V_{gc}) produto da combustão. Na Tabela I .8 se apresenta os resultados.

$$\text{Concentração de cada metal pesado} = \frac{\text{vazão emitida do metal pesado(kg/s)}}{V_{gc \text{ base seca}} (\text{Nm}^3/\text{s})} \quad (6)$$

Tabela I .8. Concentração dos metais pesados emitidos ao meio ambiente.

Componentes	Representação das Concentrações	Carvão Mineral	Coque de Petróleo	Pneus Usados
		(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³)
		X ₅	X ₆	X ₇
		Concentração Emitida	Concentração Emitida	Concentração Emitida
Cádmio	A	0,0000558	0,0000056	0,0000341
Chumbo	B	0,0005134	0,0000190	0,0001235
Mercúrio	C	-	0,0049091	-
Tálio	D	0,0005023	0,0100453	0,0000125

Da Tabela I .8 pode-se obter os valores para $A_5 = 0,0000558$, $A_6 = 0,0000056$, $A_7 = 0,0000341$, $B_5 = 0,0005134$, $B_6 = 0,0000190$, $B_7 = 0,0001235$, $C_6 = 0,0049091$, $D_5 = 0,0005023$, $D_6 = 0,0100453$ e $D_7 = 0,0000125$, estes coeficientes formam parte das restrições do modelo da mistura, cabe mencionar que a cada iteração estes coeficientes mudam aleatoriamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP (1984). Associação Brasileira de Cimento Portland. **Curso de Microscopia de Clínquer de Cimento Portland**. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química. São Paulo, SP - Brasil.
- ABCP (2002). Associação Brasileira de Cimento Portland. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7^a.ed. São Paulo, 28 p. (BT-106) Brasil.
- ALMEIDA, N. J., KATTAR, J. E., (1999). **Normalização Brasileira para o Concreto Estrutural**. Editora Interciência, RJ, Brasil.
- ABETRE (2003) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTOS DE RESÍDUOS. **Apenas 22% dos Resíduos Industriais têm Tratamento Adequado**. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br>>. Acesso em: 02 de maio de 2003.
- ACQUATELLA, J., (2001). **Oportunidades para América Latina y el Caribe dentro Del Mercado del Carbono**. División Medio Ambiente, CEPAL UNCTAD Policy Fórum 30-31 agosto 2001, Rio de Janeiro, Brasil.
- AHLUWALA, S.C., PAGE, C.H., (1992). **Effect of Low Grade Fuels, Combustible Wastes and Non-traditional Raw Material**. 9th International Congress on the Chemistry of Cement.
- AKKURT, S., OZDEMIR, S., TAYFUR, G., AKYOL, B., (2003). **The Use of GA-ANNs in the Modeling of Compressive Strength of Cement Mortar**. Cement and Concrete Research. vol. 33, pp. 973 - 979.
- ALEXANDER, K.M., (1972). **The Relationship Between Strength and the Composition and Fitness of Cement**. Cement and Concrete Research, vol. 2, pp. 663-680.
- ALI, M. F., RAHMAN, F., HAMDAN, A. J., (1995). **Techno-economic Evaluation of Waste Lube Oil Re-refining**. International Journal of Production Economics, vol. 42, pp. 263 - 273.
- ANDRADE, F.R.D., MARINGOLO, V., KIHARA, Y., (2003). **Incorporation of V, Zn and Pb into the Crystalline Phases of Portland Clinker**. Cement Concrete Research, vol. 33, pp. 63 - 71.
- ANP (1999). **Portarias para Lubrificantes**. Disponível em:

- <<http://www.anp.gov.br/petro/lubrificantes.asp>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.
- ASSUNÇÃO, A. C., e PIRES, C. S., (1999). **Produção de Cimento**. Trabalho de Conclusão de Curso de Geologia. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras. Centro Universitário de Formiga UNIFOR-MG.
- ATSDR, (1999). **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em: 7 de Novembro de 2003.
- BARKAKATI, P., BORDOLIO, D., BORTHAKUR, P. CH., (1994). **Paddy Husk as Raw Material and Fuel for Making Portland Cement**. Cement Concrete Research, vol. 24, n.º. 4, pp. 613 - 620.
- BARROS, A.M., TENÓRIO, J.A.S., ESPINOSA, D.C.R., (2004). **Evaluation of the Incorporation Ratio of ZnO, PbO and CdO into Cement Clinker**. Journal of Hazardous Materials, vol. B112, pp. 71 - 78.
- BASILIO, F. A., (1983). **Cimento Portland**. Estudo Técnico (ET-28). Fabricação do cimento, 5ª ed. São Paulo, ABCP.
- BEN (2003). **Balanco Energético Nacional**. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Energia. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: dia 12 de Agosto de 2004.
- BENOIT, M.R., e HAMEL, B.B., (1993). **Tratamento e Destruição de Resíduos Perigosos em Fornos de Cimento Portland**. Revista Brasileira de Engenharia Química, vol. XIII, n.º.2, Dezembro, pp. 10 -16.
- BHATTY, JAVED I., (1995). **Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use**. Research and Development Bulletin RD109T. Portland Cement Association. Skokie, Illinois, USA.
- BINNINGER, T., WEDAG, H., (2004). **The Virtual Cement Plant – The Benefits and Technology of Simulators**. Process Engineer. IEEE. pp. 235 – 244.
- BLANCO-VARELA, M.T., PALOMO, A., PUERTAS, F., VÁZQUES, T., (1997). **CaF₂ and CaSO₄ in White Cement Clinker Production**. Advances in Cement Research, vol. 9. pp. 105-113.
- BLANCO-VARELA, M.T., PALOMO, A., VÁZQUES, T., (1986). **A Study of a New Liquid Phase to Obtain Low-Energy Cements**. Cement and Concrete Research. vol. 16, pp. 97-104.

- BLANCO-VARELA, M.T., PUERTAS, F., PALOMO, A., VÁZQUES, T., (1996). **Modeling of the Burnability of White Cement Raw Mixes Made with CaF_2 and CaSO_4** . Cement and Concrete Research. vol. 26, pp. 457-464.
- BNDES (1995). **Cimento**. BNDES Setorial, Relatos Setoriais, Maio, pp. 1-16.
- BNDES (2005). Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Notícias**. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/noticias/not249_05.asp. Acesso em: 28 de Setembro de 2005.
- BRUNI, A. L. (1998). **Risco, Retorno e Equilíbrio: Uma Análise do Modelo de Precificação de Ativos Financeiros na Avaliação de Ações Negociadas na Bovespa (1988-1996)**. Projeto de pesquisa para a elaboração de dissertação de mestrado, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo.
- BYE, G.C., (1983). **Portland Cement: Composition, Production and Properties**. Pergamon Press; USA, Oxford.
- CAPONERO, J., TENÓRIO, J.A. S., (2000). **Laboratory Testing of the Use of Phosphate-coating Sludge in Cement Clinker**. Resources, Conservation and Recycling, vol. 29, pp 169-179.
- CARDIM, A., (2002). **Constituintes do Cimento**. Escola Politécnica de Pernambuco. Departamento de engenharia civil. Disponível em: <http://www.eusoupolivalente.net/arquivos/3220_constituientes_do_cimento_.pdf>. Acesso em: 3 de Maio de 2003.
- CARPIO, R. C., COELHO, L. S., SILVA, R. J. and JORGE A. B., (2005). **Case Study in Cement Kilns Alternative Secondary Fuels Mixing Using Sequential Quadratic Programming, Genetic Algorithms, and Differential Evolution**. 6th World Congress on Structural and Multidisciplinary Optimization - WCSMO6, Rio de Janeiro, RJ.
- CARPIO, R. C., COELHO, L. S., SILVA, R. J., JORGE A. B., (2004a). **Otimização da Mistura de Combustíveis Secundários Alternativos em Fornos de Cimenteiras Usando Evolução Diferencial**. Proceedings of the 10^o Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering - ENCIT 2004. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering - ABCM, RJ, Brazil, Nov. 29 - Dec.
- CARPIO, R. C., COELHO, L. S., SILVA, R. J., JORGE A. B., (2004b). **Differential Evolution with Local Search Applied to Optimization of a Mixing of Alternative Secondary Fuels in Cement Kilns**. VI Conference International of Industry

Applications, INDUSCON, Joinville, SC, Brasil.

CARPIO, R. C., SILVA, R. J. and JORGE A. B., (2003a). **Optimization of a Mixing of Alternative Secondary Fuels to Comply with Operational and Environmental Restrictions in Cement Kilns.** XXIV Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, CILAMCE, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brazil.

CARPIO, R. C., SILVA, R. J. and JORGE A. B., (2003b). **Otimização da Mistura de Combustíveis Secundários Alternativos Visando Atender as Restrições Operacionais e Ambientais em Fornos de Cimenteiras.** XXXV Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional., SBPO, Natal – RN, Brasil.

CARPIO, R. C., SILVA, R. J. and JORGE A. B., (2004c). **Heavy Metals Influence in the Mixture Optimization of Industrial Waste Fuels in Cement Industry.** XXV Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, CILAMCE, Recife, Brazil.

CARPIO, R.C., TEIXEIRA, F. N., ELECTO S.L., (2002). **Geração de Energia Elétrica em Pequena Escala Utilizando Ciclos a Vapor e Lenha como Combustível.** 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Agrener 2002, UNICAMP, Campinas, SP.

CARVALHO FILHO, A. C., (2001). **Análisis del Ciclo de Vida de Productos Derivados del Cemento – Aportaciones al Análisis de los Inventarios del Ciclo de Vida del Cemento.** (Teses Doctoral). Universidad Politécnica de Cataluña. España.

CARVALHO, V.O., SILVA, R.J., MENON, G.J., (1997). **Aplicação das Técnicas de Otimização no Co-processamento de Resíduos em Fornos Rotativos de Fábricas de Cimento.** Anais do ENEGEP - Encontro Nacional de Engenharia de Produção (em CD-ROM), Gramado, RS, Brasil.

CEMBUREAU., (1999). The European Cement Association. **Best Available Techniques for the Cement Industry.** Disponível em: <<http://www.cembureau.be>>. Acesso em: 5 de Maio de 2003.

CEMPRE (2004). Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Óleo Lubrificante Usado – Mercado para rerrefino.** Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>> Acesso em: 16 de Agosto de 2004.

- CHATTERJEE, A. K., (1993). **Special & New Cement in a Historical Perspective**. 3^o Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo – SP, vol.II, pp. 693 – 793.
- CNPq (2002). Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. **Notícias**. Disponível em: <<http://www.cnpq.br/noticias/050902.htm>>. Acesso em: 15 de Julho de 2004.
- COELHO, L.S., COELHO, A. A, R., (1999). **Algoritmos Evolutivos em Identificação e Controle de Processos: Uma visão Integrada e Perspectivas**. SBA Controle & Automação, vol, 10, n^o. 01. Abril.
- CONAMA (1993). Conselho Nacional de Meio Ambiente; **Resolução n^o 9, de 31 de Agosto de 1993**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.
- CONAMA (1999a). Conselho Nacional de Meio Ambiente; **Resolução n^o 264, de 26 de Agosto**. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 12 de Maio de 2003.
- CONAMA (1999b). Conselho Nacional de Meio Ambiente; **Resolução n^o. 258, de 26 de Agosto**. MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 12 de Maio de 2003.
- CROSSLEY, W.A., WILLIAMS, E. A., (1997). **A Study of Adaptive Penalty Functions for Constrained Genetic Algorithm Based Optimization**. Purdue University Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics. Disponível em: <<http://www.cs.cinvestav.mx/~constraint/papers/crossley97.pdf>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2004.
- DNPM (2001). Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanço Mineral Brasileiro**. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/bmb2001.html>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2004.
- DUARTE, V. C., (1999). **Estudo da Transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento**. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia), Tombo, 1040, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, MG.
- DUCKETT, E. J., (2002). **NOx Controls for Steel Industry Sources Aise Steel**

Technology. April pp. 43-52.

DUDA, W. H., (1977). **Manual Tecnológico del Cemento.** Editores Técnicos Asociados. Barcelona, Espanha.

ECOINVEST (2004). Esparta. A R. J. Disponível em: <www.ecoinvest.com>. Acesso em: 16 de Agosto de 2003.

EPA (1994). **Alternative Control Techniques Document no Emissions from Cement Manufacturing.** Emission Standards Division. EPA – 453/R-94-004.

EPA (1995) – US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 02 de maio de 2003.

EPA (1998). **National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Proposed Standards for Hazardous Air Pollutants Emissions for the Portland Cement Manufacturing Industry: Proposed Rule.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.

EPA (2004). **Management of Scrap Tires.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires/index.htm>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.

FAO (2004). **Food and Agriculture Organization of the United Nations.** Disponível em: <http://www.fao.org/rice2004/es/index_es.htm>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.

FERRER, G., (1997). **The Economics of Tire Remanufacturing.** Resources Conservation and Recycling, vol. 19, pp. 221 – 255.

FIMAI (2004) **VI Feira Internacional de Meio Ambiente Industrial.** Seminário de Co-processamento. Destinação final de resíduos em fornos de cimento. Uma solução inteligente. 4 de Novembro. Disponível em: CD-ROM. São Paulo.

FORMOSINHO, S.J., CASIMIRO, A P., BARROS, J. H., CAVALHEIRO, J. R., (2000). **Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos.** Disponível em: <www.fe.up.pt/~jotace/cci/Relatorio/Rcom.pdf>. Acesso em: 7 de Novembro de 2003.

FRIGIONE, G., MARRA, S., (1976). **Relationship Between Particle Size Distribution and Compressive Strength in Portland Cement.** Cement and Concrete Research, vol. 6, pp. 113 - 128.

FRIGIONE, G., ZENONE F., (1983). **The Effect of Chemical Composition on Portland**

- Cement Clinker Grindability.** Cement and Concrete Research. vol. 13, pp. 483 - 492.
- FTIKOS, CH., KIATOS, D., (1994). **The effect of Chlorides on the Formation of Belite and Alinite Phase.** Cement and Concrete Research. vol. 24, pp. 49-54.
- GANDHE, S.P., GHOSH, D., CHATTERJEE, A.K., (1997). **Synthesis of Mineralisers for Clinker Making.** Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, vol 1, pp, 239-246. Sweden.
- GARCIA, R., (2002). **Combustíveis e Combustão Industrial.** Editora Interciência, RJ.
- GHOSH, S. N., (1983). **Advances in Cement Technology.** Pergamon Press, Oxford.
- GIMENEZ-MOLINA, S., BLANCO-VARELA, M.T., (1995). **Solid State Phases Relationship in the Ca-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂-CaSO₄ system.** Cement and Concrete Research. vol. 25, pp. 870-882.
- GIMENEZ-MOLINA, S., BLANCO-VARELA, M.T., MARR, J., GLASSER, F.P., (1991/1992). **Phase Relations in the System Ca₂SiO₄-CaOSO₄-CaF₂ relevant to Cement Clinkering.** Advances in Cement Research. vol. 4, n^o. 14, pp 81-86.
- GIMENEZ-MOLINA, S., BLANCO-VARELA, M.T., PUERTAS, F., (1991). **Production of Cement Requiring Low Energy Expenditure - An Industrial Test.** Zement Kalp Gips n^o 1, pp. 870-882.
- GIMENEZ-MOLINA, S., GARCÍA, S., BLANCO-VARELA, M.T., PALOMO, A., (1992). **The Behavior of a Low Energy Cement in Na₂SO₄ and Sea Water Media.** Cement and Concrete Research. vol. 22, pp. 793-803.
- GOLDBERG, D.E., (1989). **Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning.** Addison-Wesley, USA.
- GÓMEZ-RICO, M.F., GULLÓN, I. M., FULLANA, A., CONESA, J. A., FONT, R., (2003). **Pyrolysis and Combustion Kinetics and Emissions of Waste Lube Oils.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 68 - 69, pp. 527 – 546.
- GOUDA, G.R., (1979). **Effect of Clinker Composition on Grindability.** Cement and Concrete Research. vol. 9, pp. 209-218.
- GREER, W.L., (1989). **SO₂/NO_x Control Compliance with Environmental Regulations.** 30th IEEE Cement Industry Technical Conference, vol 25, n^o 3, pp. 251-259.
- HANSEN, E. R., (2003). **Changing Process Priorities when Firing Alternative Fuels.**

- Technical Consultant to Cadence Environmental Energy, IEEE, Inc. Cement Industry Technical Conference. pp. 219 – 230.
- HILL, S.C., SMOOT, D. L., (2000). **Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems**. Progress in Energy and Combustion Science. vol. 26, pp. 417–458.
- IBS, 2005. Insitituto Brasilerio de Siderurgia. **A Siderurgia no Mundo**. Disponível em: http://www.ibs.org.br/siderurgia_historia_mundo5.asp. Acesso em: 02 de Agosto de 2005.
- IEA (2001) International Energy Agency. **The Use of Petroleum Coke in Coal-fired Plant**. Clean Coal Centre. Disponível em: <http://www.iea-coal.org.uk/>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2004.
- IEA (2004) International Energy Agency. **Sustainable Development in the Production and Use of Coal**. Clean Coal Centre. Disponível em: <http://www.iea-coal.org.uk/>. Acesso em: 22 de Janeiro de 2004.
- IPCC (2000). **Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries**. Integrated Pollution Prevention and Control. Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Seville, Spain. March. Disponível em: <http://eipcc.jrc.es>. Acesso em: 15 de Maio de 2003.
- JOINES, J.A., HOUCK, C.R., (1994). **On the Use of Non-Stationary Penalty Functions to Solve Nonlinear Constrained Optimization Problems with GA's**. World Congress on Computational Intelligence, Proceeding of the 1st IEEE Conference Evolutionary Computation, vol. 2, pp.579-584.
- KLEPPINGER, E,W., (1993). **Cement Clinker: An Environmental Sink for Residues from Hazardous Waste Treatment in Cement Kilns**. Original Contribution. Waste Management, vol. 13, nº 8, pp. 553-572.
- KOLOVOS, K., TSIVILIS, S., KAKALI, G., (2005). **SEM Examination of Clinkers Containing Foreign Elements**. Cement & Concrete Composites. vol. 27, pp. 163-170.
- LAMPINEN, J., ZELINKA, I., (2000). **On Stagnation of the Differential Evolution Algorithm**. Proceedings of MENDEL 2000, 6th International Mendel Conference on Soft Computing, June 7.–9. Disponível em: <http://www.lut.fi/~jlampine/MEND2000.ps>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2004.

- LAUBSCH, A. J., ULMER, A., (2001). **Risk Management – A Practical Guide**. Riskmetrics Group. Disponível em: <www.riskmetrics.com>. Acesso em: 27 de Janeiro 2004.
- LINAK, W., WENDT, J, O, L., (1993). **Total Metal Emissions From Incineration: Mechanisms and Control**. Program. Energy Combustion, vol. 19, pp. 145-185.
- MACHLINE, C., MOTTA, I. S., SCHOEPS, W., WEIL, K. E., (1970). **Manual de Administração da Produção**. vol. 2, Fundação Getúlio Vargas, RJ.
- MAN, K.F., TANG, K.S., KWONG,S., (1996). **Genetic Algorithms: Concepts and Applications**. IEEE Transactions on industrial Electronics, vol.43 n°.5, pp. 519-531.
- MANTUS, E. K., (1992). **All Fired Up – Burning Hazardous Waste in Cement Kilns**. Environmental Toxicology International, Washington, USA.
- MCT (2002). Ministério de Ciência e Tecnologia. **Emissões fugitivas da Mineração e do Tratamento de Carvão Mineral**. Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/energia.htm>. Acesso em : 2 de Fevereiro de 2004.
- MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL., (2001). **Óleos Lubrificantes**. Ano VI, ed. 31, n° 30 Maio/Junho da 2001. Disponível em: <<http://www.meioambienteindustrial.com.br>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2004.
- MICHALEWICZ, Z., (1995a). **A Survey of Constraint Handling Techniques in Evolutionary Computation Methods**. Proceedings of the 4th Annual Conference on Evolutionary Programming, MIT Press, Cambridge, MA, 1995, pp. 135-155. Disponível em: <<http://www.coe.uncc.edu/~zbyszek/>>. Acesso em : 15 de Janeiro de 2004.
- MICHALEWICZ, Z., (1995b). **Genetic Algorithms, Numerical Optimization, and Constraints**. Proceedings of the 6th International Conference on Genetic Algorithms, Pittsburgh, USA, pp. 151-158. Disponível em: <<http://www.coe.uncc.edu/~zbyszek/>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2004.
- MICHALEWICZ, Z., DASGUPTA, D., Le RICHE, R. G., SCHOENAUER, M., (1996). **Evolutionary Algorithms for Constrained Engineering Problems**. Computers Industry Engineering, vol. 30, n° 4, pp. 851-870.
- MILENKOVA, K.S., BORREGO A.G., ALVAREZ D., XIBERTA J., MENÉNDEZ R.,

- (2003). **Devolatilisation Behaviour of Petroleum Coke under Pulverized Fuel Combustion Conditions**. Fuel, vol. 82. pp. 1833-1891.
- MOIR, G. K., GLASSER, F. P., (1992). **Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clinkering**. Process, Proc. 9th International, Congress Chemical Cement, New Delhi, India, pp. 125 - 152.
- MORALES, A. F., GARCÍA, J. G., (1994). **Penalty Function Methods for Constrained Optimization with Genetic Algorithms: a Statistical Analysis**. Disponível em: <<http://www.cs.cinvestav.mx/~constraint/papers/kuri.pdf>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2004.
- MURAT, M., SORRENTINO, F., (1996). **Effect of Large Additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to Cement Raw Meal on the Composition and the Properties of the Clinker and the Cement**. Cement and Concrete Research. vol. 26, pp. 377-385.
- NASH, S. G. SOFER, A., (1996). **Linear and Nonlinear Programming**. McGraw-Hill, New York, USA.
- NBR 10004 (1987). **Resíduos Sólidos, Classificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, RJ.
- NBR 5732 (1991). **Cimento Portland Comum, Especificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, RJ.
- NBR 5733 (1991). **Cimento Portland de Alta Resistência Inicial Especificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, RJ.
- NBR 5735 (1991). **Cimento Portland de Alto-Forno, Especificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, RJ.
- NBR 5736 (1991). **Cimento Portland Pozolânico, Especificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- NBR 5737 (1992). **Cimento Portland Resistentes a Sulfatos, Especificação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, RJ.
- NBR 8289 (1983). **Método para Determinar o Teor de Cinzas em Carvão Mineral**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. RJ.
- NEVES, C., (2004). Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC). [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <rccarpio@unifei.edu.br> em 14 Janeiro 2004.

- NEVILLE, A. M., (1982). **Propriedades do Concreto**. São Paulo, Editora PINI.
- OCAMPO, J. A., (2001). **Oportunidades para América Latina y el Caribe dentro del Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL)** - Seminario Regional CEPAL/Banco Mundial NSS, Santiago, Chile.
- PERAY, K.E., WADDELL, J.J., (1972). **The Rotary Cement Kiln**. New York, Ed. Chemical Publishing Co., Inc.
- PETROBRAS (2004). **Coque Energético**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/portabr>> Acesso em: 22 de Janeiro de 2004.
- PLANTAR (2003). **Project Finance**. Disponível em: <<http://www.plantar.com.br/#>>. Acesso em: 16 de Agosto de 2003.
- PORTARIA 127 (1999). Regulamenta a atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado. ANP. Disponível em: <<http://www.petroquimicasul.com.br/anp127.htm>>. Acesso em: 10 de maio de 2004.
- PRICE, K.V., (1996). **Differential Evolution: a Fast and Simple Numerical Optimizer**. Biennial Conference of the North American, Fuzzy Information Processing Society. NAFIPS., pp. 524 – 527.
- PRICE, K.V., (1997). **Differential Evolution versus the Functions of the 2nd ICEO**. IEEE, International Conference Evolutionary Computation, pp. 153 – 157.
- PUERTAS, F., BLANCO-VARELA, M.T., PALOMO, A., VÁZQUES, T., (2002). **Cemento Blaco Mineralizado. Fundamentos Teóricos y Experiencia Industrial**. Comunicação Pessoal, 5 de maio 2004.
- RAINA, K., JANAKIRAMAN, L.K., (1998). **Use of Mineralizer in Black Meal Process for Improved Clinkerization and Conservation of Energy**. Cement and Concrete Research, vol. 28, pp. 1093 - 1099.
- RECICLAR É PRECISO** (2003). **Pneus e Meio Ambiente: um Grande Problema Requer uma Grande Solução**. Disponível em: <<http://www.reciclarepreciso.hpg.ig.com.br>>. Acesso em: 02 de maio de 2005.
- RESOTEC (2003). Disponível em: <<http://www.resotec.com.br>>. Acesso em: 7 de Novembro de 2003.
- RIBEIRO FILHO, J.L., TRELEAVEN, P. C., ALIPPI, C. (1994). **Genetic-Algorithm**

- Programming Environments.** IEEE, Computer, vol. 27, pp. 28 - 43.
- ROTH, A., (1992). **BIF Rule Metals Stack Emissions, Removal Efficiencies and Fate in a Conditional Preheater-Type Cement Kiln.** 85th Annual Meeting of the Air & Waste Management Association (Paper 92-41.02), Kansas City, MO, USA.
- SAAVEDRA, O. R., UNSIHUAY, C., (2002) **Apostila de Algoritmos Genéticos.** Grupo de Sistemas de Energia Elétrica. Dpto. de Engenharia de Eletricidade. Universidade Federal de Maranhão. [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <rccarpio@unifei.edu.br> em 14 Junho 2004.
- SALOMON, V. G., (2002). **Avaliação dos Efeitos da Presença de Metais Pesados nos Resíduos Co-Processados Quando Utilizados como Combustíveis Alternativos e Matéria-Prima na Indústria Cimenteira.** Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia). Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, MG.
- SANJAASUREN, R., RYMYANTSEV, P.F., (1997). **Synthesis of Low Temperature Portland Cement Clinker by Using Composite Mineralizer.** Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Sweden, vol. 1, pp. 267-276.
- SANTOS, N. O., (2000). **Termodinâmica Aplicada às Termelétricas – Teoria e Prática.** Editora Interciencia, RJ.
- SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L., GARRETA, J., (2004). **Pollutants Emitted by a Cement Plant: Health Risks for the Population Living in the Neighborhood.** Environmental Research, vol. 95, pp.198-206.
- SCOLLNIK, D. P. M., (1996). **An Introduction to Markov Chain Monte Carlo Methods and Their Actuarial Applications.** Casualty Actuarial Society, Proceedings, vol. LXXXIII, Part 1, n^o. 158.
- SEEBACH, V. M., TOMPKINS, J. B., (1990). **The Behavior of Metals in Cement Kilns.** Rock Products 26th International Cement Seminar, New Orleans, LA, USA.
- SEEBACH, V., YOUNG, G. L., MILLER, F. M., (2001). **Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems.** Research Development Information, PCA R&D n^o. 2460.
- SILCON (2002). Silcon Ambiental. **Co-processamento.** Disponível em: <<http://www.silcon.com.br>>. Acesso em: 02 de maio de 2003.

- SILVA, R.J., (1994). **Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland**. Campinas, UNICAMP. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica.
- SMITH, A.E., COIT, D. W., (1995). **Penalty Functions**. University of Pittsburgh. Disponível em: <<http://www.cs.cinvestav.mx/~constraint/papers/chapter.pdf>>. Acesso em: 15 de Janeiro de 2004.
- SRINIVAS, M., PATNAIK, L.M., (1994). **Genetic Algorithms: A Survey**. IEEE, Computer, vol. 27, pp. 17-26.
- STEPHAN, D., MALEKI, H., KNOFEL, D., EBER, B., HARDTL, R., (1999c). **Influence of Cr, Ni, and Zn on the Properties of Pure Clinker Phases Part I. C₃S**. Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 545-552.
- STEPHAN, D., MALEKI, H., KNOFEL, D., EBER, B., HARDTL, R., (1999d). **Influence of Cr, Ni, and Zn on the Properties of Pure Clinker Phases Part II. C₃A and C₄AF**. Cement and Concrete Research, vol.29, pp. 651-657.
- STEPHAN, D., MALLMANN, R., KNOFEL, D., HARDTL, R., (1999a). **High Intakes of Cr, Ni, and Zn in Clinker. Part I. Influence on Burning Process and Formation of Phases**. Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1949-1957.
- STEPHAN, D., MALLMANN, R., KNOFEL, D., HARDTL, R., (1999b). **High Intakes of Cr, Ni, and Zn in Clinker. Part II. Influence on the Hydration Properties**. Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1959-1967.
- STORN, R., (1996). **On the Usage of Differential Evolution for Function Optimization**. Biennial Conference of the North American, Fuzzy Information Processing Society, NAFIPS, pp. 519 - 523.
- STORN, R., PRICE, K., (1997). **Differential Evolution — A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces**. Journal of Global Optimization, vol. 11, no. 4, pp. 341-359.
- STORN, R.; PRICE, K., (1996). **Minimizing the Real Functions of the ICEC'96 Contest by Differential Evolution**. Proceedings of IEEE International Conference on Evolutionary Computation, vol. 20-22, pp 842 – 844.
- TANNA, B., SCHIPHOLT, B., (2003). **Waste-derived Fuel use in Cement Kilns**. Disponível em: <<http://www.eratech.com/>>. Acesso em: 7 de Novembro de 2003.

- TARTUCE, R., GIOVANNETTI, E., (1990). **Princípios Básicos sobre Concreto de Cimento Portland**. São Paulo, Editora PINI.
- TOKYAY, M., (1999). **Effect of Chemical Composition of Clinker on Grinding Energy Requirement**. Cement and Concrete Research, Pergamon Press, vol. 29, pp. 531-535.
- TSIVILIS, S., KAKALI, G., (1997). **A Study on the Grindability of Portland Cement Clinker Containing Transition Metal Oxides**. Cement Concrete Research. vol. 27 – pp. 673-678.
- TSIVILIS, S., PARISSAKIS, G., (1995). **A Mathematical Model for the Prediction of Cement Strength**. Cement and Concrete Research. vol. 25, n° 1, pp. 9-14.
- TSIVILIS, S., TSIMAS, S., MOUTSATSOU, A., (1992). **Contribution to the Problems Arising from the Grinding of Multicomponent Cements**. Cement and Concrete Research. vol.22, pp.95-102.
- VANDERPLAATS, G.N., (1984). **Numerical Optimization Techniques for Engineering Design with Applications**. McGraw-Hill.
- VASCONCELOS, J. A., SALDANHA, R. R., KRÄHENBÜHL, L., NICOLAS, A., (1999). **Genetic Algorithm Coupled with a Deterministic Method for Optimization in Eletromagnetics**. IEEE Transactions on Magnetics, vol. 33, no. 3, pp. 1860-1863.
- XIROKOSTAS, D.A., ZOPPAS, C.E., (1977). **Mathematical Programming Approach to the problem of Cement Blending Optimization**. Cement Concrete Research. vol. 7, pp 503-514.
- ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M., (2003). **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment**. Bioresource Technology, vol. 89, pp. 1-16.
- ZHANG, Y.M., NAPIER-MUNN, T.J., (1995). **Effect of Particle Size Distribution, Surface Area and Chemical Composition on Portland Cement Strength**. Power Technology, vol. 83, pp. 245-252.