



**Walter Bruno de Oliveira Minucci**

**OTIMIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS  
ALTERNATIVOS EM FORNOS VERTICAIS  
DE FLUXO PARALELO REGENERATIVO  
NA INDÚSTRIA DA CAL**

**BAMBUÍ - MG**

**Junho/2018**

**Walter Bruno de Oliveira Minucci**

**OTIMIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS  
ALTERNATIVOS EM FORNOS VERTICAIS  
DE FLUXO PARALELO REGENERATIVO  
NA INDÚSTRIA DA CAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais – IFMG como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração: Ciências Ambientais  
Linha de Pesquisa: Tecnologias Ambientais  
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Carrasco Carpio

**BAMBUÍ - MG**

**Junho/2018**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE MINAS GERAIS

Avenida Professor Mário Werneck, nº. 2590, Bairro Buritis, Belo Horizonte, CEP 30575-180,  
Estado de Minas Gerais



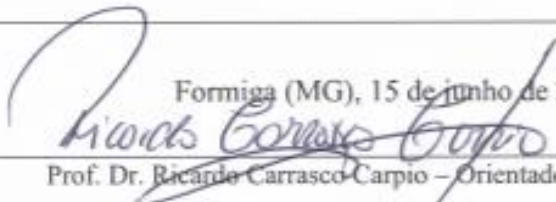
## FICHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado, intitulada “*Otimização de Combustíveis Alternativos em Fornos Verticais de Fluxo Paralelo Regenerativo na Indústria da Cal*”, de autoria do mestrando em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental **Walter Bruno de Oliveira Minucci**, aprovado pela Banca Examinadora de Defesa, em 15/06/2018, com a média de pontuação de 85,5.

Título do Trabalho – houve alteração ( ) Sim (X) Não


Se sim, qual o título \_\_\_\_\_

Formiga (MG), 15 de junho de 2018.

  
Prof. Dr. Ricardo Carrasco Carpio – Orientador (IFMG/Arcos)

  
Prof. Dr. Ramiro Gustavo Ramirez Camacho – membro externo (UNIFEI)

  
Prof. Dr. Washington Santos da Silva (IFMG/Formiga)

  
Prof.ª Dra. Simone Magela Moreira – (IFMG/Bambuí)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental do IFMG – Campus Bambuí

M668o Minucci, Walter Bruno de Oliveira.

Otimização de combustíveis alternativos em fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo na indústria da cal. / Walter Bruno de Oliveira Minucci. – Bambuí, 2018.

96 f.: il.; color.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Carrasco Carpio.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais – Campus Bambuí, MG, Curso Mestrado Profissional em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental, 2018.

1. Cal. 2. Otimização. 3. Combustíveis. I. Carpio, Ricardo Carrasco. II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais – Campus Bambuí, MG. III. Título.

CDD 662

# **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu filho: João Bruno pelos momentos de ausência para os estudos. Dedico especialmente à minha esposa Daiane, pela paciência e incentivo, aos meus pais que me ensinaram o caminho da persistência e ao Professor Ricardo Carrasco Carpio pela grande dedicação dispensada para o sucesso do trabalho.

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Deus Eterno, que tem sido meu Provedor durante toda minha vida. Por ver suas promessas se cumprindo em meu viver.

À minha esposa, Daiane, por ser tão importante na minha vida. Sempre a meu lado, me pondo para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Obrigado por ter feito do meu sonho o nosso sonho!

Ao meu amado filho, João Bruno, por sempre me receber com um abraço gostoso depois de um dia de batalha. Por ser o motivo de todo meu esforço em busca do crescimento pessoal e profissional.

Aos meus pais, Gil e Liliene, simplesmente por terem me feito existir, por tanto amor, por tudo o que sou, por cada oração, por terem me proporcionado educação e amor pelos estudos, e, apesar das inúmeras dificuldades, por sempre me estimularem a continuar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Carrasco Carpio e ao amigo de pesquisa Carlos Antônio Rufino Júnior, pela competência e dedicação neste trabalho.

Aos amigos da Mineração Belocal, este trabalho não seria o mesmo sem a contribuição de cada um de vocês.

Agradeço aos irmãos de fé por cada oração. É muito confortável poder contar com as orações da Igreja, principalmente nos momentos de provas.

Aos meus amigos e grandes incentivadores desse trabalho, Marcos Vinícius e Wellington.

Finalmente, gostaria de agradecer à equipe do Mestrado Profissional em Sustentabilidade e Tecnologia Ambiental por abrirem as portas para que eu pudesse realizar este sonho que era a minha Dissertação de Mestrado.

Ninguém vence sozinho... OBRIGADO A TODOS!

*Mas, buscai primeiro o reino de Deus,  
e a sua justiça, e todas estas coisas  
vos serão acrescentadas.*

*(Mateus 6:33)*

## **Resumo**

O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma solução para o problema de minimização do custo de combustíveis através da otimização da dosagem de matéria-prima e combustíveis, considerando as restrições ambientais. Como estudo de caso é analisado uma produção de cal de uma empresa localizada na região Centro Oeste de Minas Gerais. Foram comparados os resultados obtidos por três algoritmos de otimização, sendo eles: Programação Sequencial Quadrática (SQP), Otimização Baseada no Ensino-Aprendizagem (TLBO) e Ponto Interior (PI). Os algoritmos utilizados mostraram uma solução satisfatória, com uma pequena diferença entre eles para os valores ótimos. Como resultados alcançados pelo modelo pode se citar: Composição da mistura de combustíveis, substituindo um percentual de Coque por Moinha de Carvão e Casca de Café, Custo de produção utilizando combustíveis alternativos.

**Palavras-chave:** Cal, Otimização, Combustíveis, Matéria-prima.

## **ABSTRACT**

This work aims at presenting a solution to minimize the cost of fuels by optimizing the dosing of raw-materials and fuels, considering environmental restrictions. As case study, a lime production of a company located in the Center-West region of Minas Gerais was analyzed. The results were compared using three optimization algorithms, that is: Sequential Quadratic Programming (SQP), Teaching-Learning-Based Optimization (TLBO) and Interior Point (PI). The algorithms used showed a satisfactory solution, with a small difference between them for the optimal values. As results obtained by the model can be mentioned: Composition of the fuel mixture, replacing a percentage of Coke by Charcoal and Coffee hull, Cost of production using alternative fuels.

**Keywords:** Lime, Optimization, Fuels, Feedstock.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Forno Vertical de Fluxo Paralelo Regenerativo.....	17
Figura 2. Produção Mundial de Cal em 2015.....	18
Figura 3. Fluxograma do processo de Fabricação da Cal.....	21
Figura 4. Ciclo da cal .....	22
Figura 5. Cal Calcítica.....	23
Figura 6. Cal Dolomítica.....	23
Figura 7. Aplicação da cal produzida no Brasil. ....	24
Figura 8. Características do Forno FPR de Cuba Retangular.....	32
Figura 9. Características do Forno FPR de Cuba Circular. ....	33
Figura 10. Modelo de uma esfera de calcário. ....	34
Figura 11. Visão microscópica de calcário poroso.....	36
Figura 12. Pilha de Calcário para produção de cal.....	37
Figura 13. Cal calcinada acima da temperatura ideal.....	39
Figura 14. Cal calcinada com temperatura abaixo do ideal. ....	39
Figura 15. Cal mal calcinada com residual de calcário.....	39
Figura 16. Crescimento dos cristais na cal devido ao aumento da temperatura.....	40
Figura 17. Ciclo de vida de Dioxinas e Furanos .....	42
Figura 18. Combustíveis utilizados para produção da cal.....	44
Figura 19. Produção de Coque de Petróleo no Brasil.....	46
Figura 20. Pilha de Coque de Petróleo .....	46
Figura 21. Pilha de Moinha de Carvão.....	48
Figura 22. Produção de carvão vegetal no Brasil.....	48
Figura 23. Produtores de Café no Brasil .....	50
Figura 24. Pilha de Casca de Café.....	51
Figura 25. Mínimo de $f(x)$ é o mesmo que o Máximo de $-f(x)$ .....	60
Figura 26. Técnicas de Otimização .....	61
Figura 27: Processo de Modelagem Matemática .....	63
Figura 28. Problema de otimização com restrições não lineares e restrições lineares .....	65
Figura 29: Problema com função objetiva quadrática e restrições lineares e função objetivo linear com restrições lineares. ....	65
Figura 30: Esquema de funcionamento do algoritmo TLBO .....	67
Figura 31: Fluxograma do algoritmo TLBO.....	68

Figura 32: Diferença entre os métodos Simplex e de Ponto Interior .....	70
Figura 33. Fluxograma do modelo quando se realiza mistura de combustíveis na fabricação da cal. ....	72
Figura 34. Entrada de dados da planta. ....	78
Figura 35. Dados de entrada do custo do calcário.....	79
Figura 36. Dados de entrada dos custos dos combustíveis.....	79
Figura 37. Dados de entrada do calcário. ....	80
Figura 38. Dados de entrada dos combustíveis. ....	80
Figura 39. Dados de entrada das restrições. ....	81
Figura 40. Métodos utilizados para cálculo do modelo.....	81
Figura 41. Resultados do modelo proposto. ....	82
Figura 42. Mistura ótima dos combustíveis utilizando o algoritmo SQP.....	84
Figura 43. Mistura dos combustíveis utilizando o algoritmo PI. ....	85
Figura 44. Mistura ótima de combustíveis utilizando o algoritmo TLBO. ....	86
Figura 45. Custo de Produção por algoritmo utilizado no modelo.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção mundial de cal nos últimos anos.....	18
Tabela 2. Tipos de Cal produzida no Brasil. ....	23
Tabela 3. Consumo de Cal no Brasil em 2012. ....	24
Tabela 4. Aplicações da Cal por setor. ....	24
Tabela 5. Propriedades Físicas da Cal Virgem.....	26
Tabela 6. Propriedades Químicas da Cal Virgem. ....	28
Tabela 7. Composição da Cal Virgem e Hidratada, a partir do Calcário. ....	30
Tabela 8. Características dos Fornos Verticais. ....	31
Tabela 9. Padrões de Qualidade da Cal.....	35
Tabela 10. Limite Máximo de Dioxinas e Furanos na Cal.....	42
Tabela 11. Limites de Metais Pesados na Cal. ....	43
Tabela 12. Características do Coque de Petróleo produzido no Brasil. ....	46
Tabela 13. Características da Moinha de Carvão. ....	49
Tabela 14. Características da Casca de Café utilizada na Indústria da Cal. ....	51
Tabela 15. Níveis de CO <sub>2</sub> por tipo de Cal. ....	54
Tabela 16. Níveis de Emissão de CO <sub>2</sub> por tipo de Forno.....	55
Tabela 17. Limite de Emissão de SO <sub>x</sub> .....	56
Tabela 18. Limite de Emissão de NO <sub>x</sub> . ....	57
Tabela 19. Limite de Emissão de MP. ....	58
Tabela 20. Composição química da matéria-prima (% em peso).....	73
Tabela 21. Composição química dos combustíveis utilizados (% em peso).....	73
Tabela 22. Resultados da otimização utilizando o algoritmo SQP. ....	83
Tabela 23. Resultados da otimização utilizando o algoritmo PI. ....	84
Tabela 24. Resultados da otimização utilizando o algoritmo TLBO. ....	85
Tabela 25. Comparação do melhor resultado do modelo com o custo real.....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPC	Associação Brasileira dos Produtores de Cal
APF	Alto Ponto de Fluidez
ATE	Alto Teor de Enxofre
BEN	Balanco Energético Nacional
BPF	Baixo Ponto de Fluidez
BTE	Baixo Teor de Enxofre
CEMPRE	Comissão Empresarial para Reciclagem
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COPAM	Conselho de Política Ambiental
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
CS	Cuba Simples
DN	Deliberação Normativa
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EBC	Núcleo de Estudos de Economia de Baixo Carbono
EIPPCB	Agência Europeia de Controle da Prevenção da Poluição
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FH-R	Forno Horizontal Rotativo
FPR	Fornos de Fluxo Paralelo Regenerativo
FV	Forno Vertical.
FV-A	Forno Vertical de Alvenaria
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
IEA	Agência Internacional de Energia
IFMG	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
I-TEQ	Índice de Toxidade Equivalente
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil).
MCT	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
MMA	Ministério de Meio Ambiente
PCI	Poder Calorífico Inferior

PET	Polietileno tereftalato
RSU	Resíduos sólidos urbanos
UCR	Unidade de Coqueamento Retardado
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos

### **Unidades**

$\text{g/cm}^3$	grama por centímetro cúbico
$\text{cal/cm}^2$	calorias por centímetro quadrado
$\text{kJ/kg}$	Quilo joules por quilogramas
mm	Milímetros
$\text{kg/m}^3$	Quilogramas por metros cúbicos
km	Quilômetros
J	Joule
m	Metros
$\text{Nm}^3$	Normal metro cúbico
TEQ/kg	Toxicidade equivalente por quilograma
pg	Picograma
$\text{m}^3$	Metro cúbico
$\text{mm}^2$	Milímetro quadrado
s	Segundo
ton/ano	Toneladas por ano
ton/dia	Toneladas por dia
t	Toneladas
wt %	Porcentagem em peso
kcal	Quilocaloria
MJ	Megajoule

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	19
1.2 OBJETIVOS .....	20
1.2.1 Objetivo geral .....	20
1.2.2 Objetivos específicos .....	20
<b>2. CARACTERÍSTICAS E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CAL .....</b>	<b>21</b>
2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CAL.....	21
2.2 TIPOS E APLICAÇÕES DE CALES PRODUZIDAS NO BRASIL .....	22
2.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA CAL .....	26
2.4 DECOMPOSIÇÃO DO CALCÁRIO .....	30
2.4.1 Fornos .....	30
2.4.2 Teoria da Calcinação .....	34
<b>3. QUALIDADE NA INDÚSTRIA DA CAL .....</b>	<b>35</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	35
3.2 INFLUÊNCIA DO CALCÁRIO NA QUALIDADE DA CAL .....	35
3.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO FORNO NA QUALIDADE DA CAL .....	38
3.4 INFLUÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS NA QUALIDADE DA CAL.....	40
3.5 INFLUÊNCIA DE DIOXINAS E FURANOS NA QUALIDADE DA CAL .....	41
3.6 INFLUÊNCIA DE METAIS PESADOS NA QUALIDADE DA CAL.....	43
<b>4. COMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA DA CAL .....</b>	<b>44</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	44
4.2 COQUE DE PETRÓLEO .....	45
4.3 MOINHA DE CARVÃO .....	47

4.4	CASCA DE CAFÉ.....	49
<b>5.</b>	<b>EMISSÃO DE POLUENTE ATMOSFÉRICOS.....</b>	<b>52</b>
5.1	EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> .....	53
5.2	EMISSÕES DE SO <sub>x</sub> .....	55
5.3	EMISSÕES DE NO <sub>x</sub> .....	56
5.4	EMISSÕES DE MATERIAL PARTICULADO (MP).....	57
<b>6.</b>	<b>INTRODUÇÃO DA OTIMIZAÇÃO.....</b>	<b>59</b>
6.1	INTRODUÇÃO.....	59
6.2	PROBLEMA GERAL DA OTIMIZAÇÃO.....	60
6.3	TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO UTILIZADAS NO TRABALHO.....	62
6.3.1	Programação Quadrática Sequencial (SQP).....	64
6.3.2	Otimização Baseada no Ensino-Aprendizagem (TLBO).....	65
6.3.3	Algoritmo de Ponto Interior.....	69
<b>7.</b>	<b>MODELO DE OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DA CAL.....</b>	<b>71</b>
7.1	INTRODUÇÃO.....	71
7.2	CONSTRUÇÃO DO MODELO DA MISTURA DA MATÉRIA-PRIMA E DOS COMBUSTÍVEIS.....	73
7.3	EXEMPLO DE CÁLCULO.....	77
7.4	RESULTADOS.....	82
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>88</b>
8.1	RECOMENDAÇÕES.....	89
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O mundo vive uma época de constantes mudanças, onde a globalização está quase sempre em evidência. Com isso as organizações, estão sempre buscando a eficiência para ocupar, de forma definitiva, seu espaço nesse universo globalizado. Porém, não basta somente adaptar-se aos ambientes que estão em transformação, a busca pela inovação e por novas descobertas devem se tornar constantes, para assim as organizações tornarem-se competitivas.

O aumento da competitividade no mercado internacional e nacional, após a abertura dos mercados, fez com que as empresas buscassem um diferencial competitivo (Campos, 2002). Devido a isso e ao agravamento dos problemas ambientais decorrentes da atividade humana, que passaram a refletir de maneira significativa nas condições de vidas do ser humano, fez com que organizações e empresários tomassem medidas, organizacional e estrategicamente, para a preservação do meio ambiente, fazendo da questão ambiental e dos produtos biodegradáveis um diferencial para as empresas.

Nas últimas décadas, a otimização tem se tornado uma ferramenta importante para a obtenção do melhor resultado dos processos industriais com o máximo de eficiência.

Na indústria da cal, as pesquisas que utilizam técnicas de otimização estão direcionadas para as condições do processo de hidratação da cal, como: Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Óxido de Cálcio (Silva, 2007).

Atualmente, a indústria da cal tem procurado soluções no que diz respeito aos combustíveis utilizados para a fabricação da cal virgem, ao controle de emissões de poluentes, tudo isto, sem perder a qualidade do produto final. Estas soluções devem atender aos requisitos de qualidade do produto às restrições ambientais e permitir alcançar um menor custo de produção 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 (Carpio, 2005). O Forno Vertical de Fluxo Paralelo Regenerativo (Paralell Flow Regenerative Kilns - PFRI Kiln) de uma empresa da

região Centro-Oeste de Minas Gerais é representado na Figura 1, o qual será objeto de estudo desta pesquisa.



Figura 1. Forno Vertical de Fluxo Paralelo Regenerativo. Fonte: (Lhoist, 2017)

Estima-se que a produção mundial de cal esteja em torno de 350 milhões de toneladas por ano. A Tabela 01 e a Figura 02 apresentam a produção de cal nos últimos anos (USGS, 2016).

Tabela 1. Produção de mundial de cal nos últimos anos.

Países	2010		2014		2015	
	Mt/ano	%	Mt/ano	%	Mt/ano	%
China	190,0	61,3	230,0	64,0	230,0	66,0
EUA	18,0	5,8	19,5	5,0	19,0	5,0
Índia	14,0	4,5	16,0	4,0	16,0	5,0
Rússia	7,4	2,4	11,0	3,0	11,0	3,0
Brasil	7,7	2,5	8,3	2,0	8,3	2,0
Japão	9,4	3,0	7,9	2,0	7,8	2,0
Alemanha	6,8	2,2	6,9	2,0	6,9	2,0
Outros	56,7	18,3	60,4	17,0	51,0	15,0
Total	310,0	100,0	360,0	100,0	350,0	100,0

Fonte: Adaptado de (USGS, 2016)

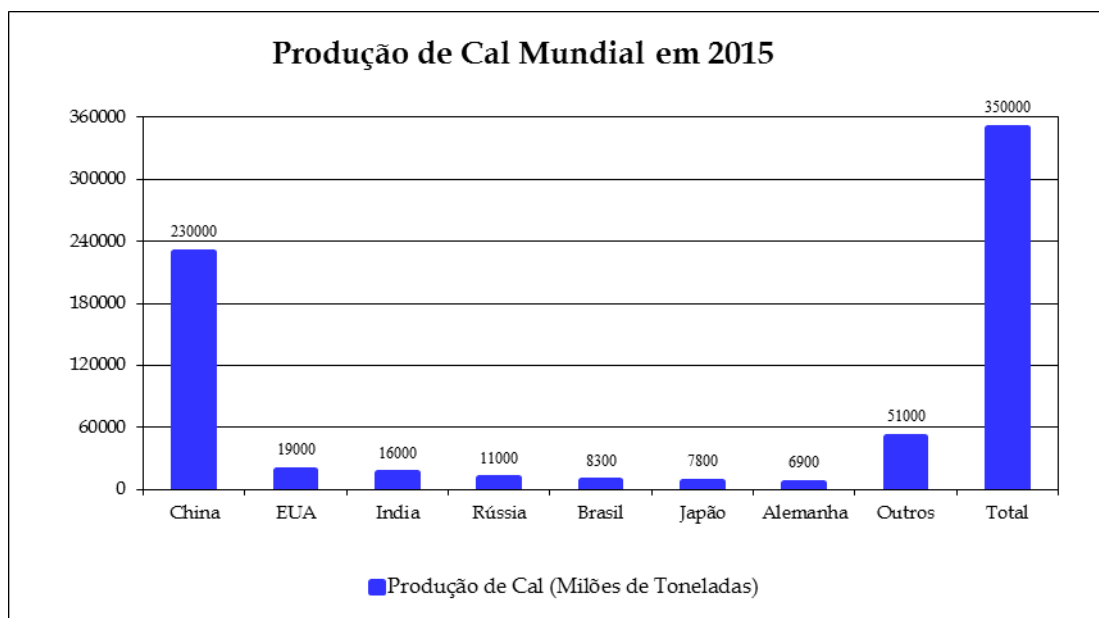


Figura 2. Produção Mundial de Cal em 2015. Fonte: (USGS, 2016)

O presente trabalho visa contribuir para esse estudo, através do desenvolvimento de um modelo de otimização aplicado a fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo da indústria da cal, quando se utiliza combustíveis alternativos. Através desse modelo será possível avaliar os efeitos dos combustíveis alternativos, na qualidade da cal, no meio ambiente e no custo de fabricação. Isto possibilitará um entendimento da ocorrência das reações químicas e um estudo das influências dos principais parâmetros operacionais durante a operação do forno.

## **1.1 Justificativa**

A Indústria da Cal é uma indústria dinâmica, com novos métodos de produção, novos produtos e novos usos continuamente sendo desenvolvidos. Tornando-se particularmente interessante e desafiadora, devido à grande variedade de produtos fabricados e à gama ainda maior de aplicações. A indústria da cal está sendo profundamente afetada pela exigência geral de melhorar o desempenho ambiental. O combustível utilizado atualmente em fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo é o coque de petróleo e pode representar de 40 a 50% do custo de produção por tonelada de cal. Por um lado, isso representa um desafio para as empresas, que estão fazendo investimentos pesados, fusões e até mesmo fechamentos. Por outro lado, apresenta novas oportunidades de desenvolvimento de combustíveis alternativos. Outro grande fator, que afeta o segmento é o aumento da produtividade e a rentabilidade. (Oates, 1998).

Uma das principais contribuições do presente trabalho é a apresentação de um modelo aplicando técnicas de otimização para a indústria da cal, 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 da cal, entre outros parâmetros, quando se utiliza combustíveis alternativos no processo.

Na maioria dos casos quando se testa um novo combustível ou a mistura de combustível “*mix*”, as indústrias 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 combustíveis no forno. É evidente que a fabricação da cal 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 vertical de fluxo paralelo regenerativo da indústria da cal.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo utilizar técnicas de otimização, o qual possa auxiliar a indústria da cal nos controles das dosagens dos combustíveis, que entram no forno, respeitando a qualidade do produto e emissões, durante o processo de fabricação da cal, quando se utilizam combustíveis alternativos.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

Avaliar os efeitos da utilização de combustíveis alternativos na qualidade da cal, no meio ambiente, dos metais e, dioxinas e furanos incorporados na cal, e nos custos de fabricação da cal;

Analisar os vários problemas considerados (custos, qualidade, impacto ambiental) implementando um modelo de otimização aplicado e técnicas clássicas e heurísticas para obter-se a melhor solução ao problema;

Incentivar o uso de combustíveis alternativos em fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo da indústria da cal.

## 2. CARACTERÍSTICAS E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CAL

### 2.1 Processo de Fabricação da Cal

De forma geral, a produção da cal virgem passa pelas seguintes etapas: mineração do calcário, britagem, calcinação e moagem. Já a produção da cal hidratada agrega as fases de moagem, hidratação e empacotamento (Votorantim, 2017).

As descrições das principais etapas da fabricação da cal virgem e hidratada são apresentadas na Figura 3, na sequência de produção.

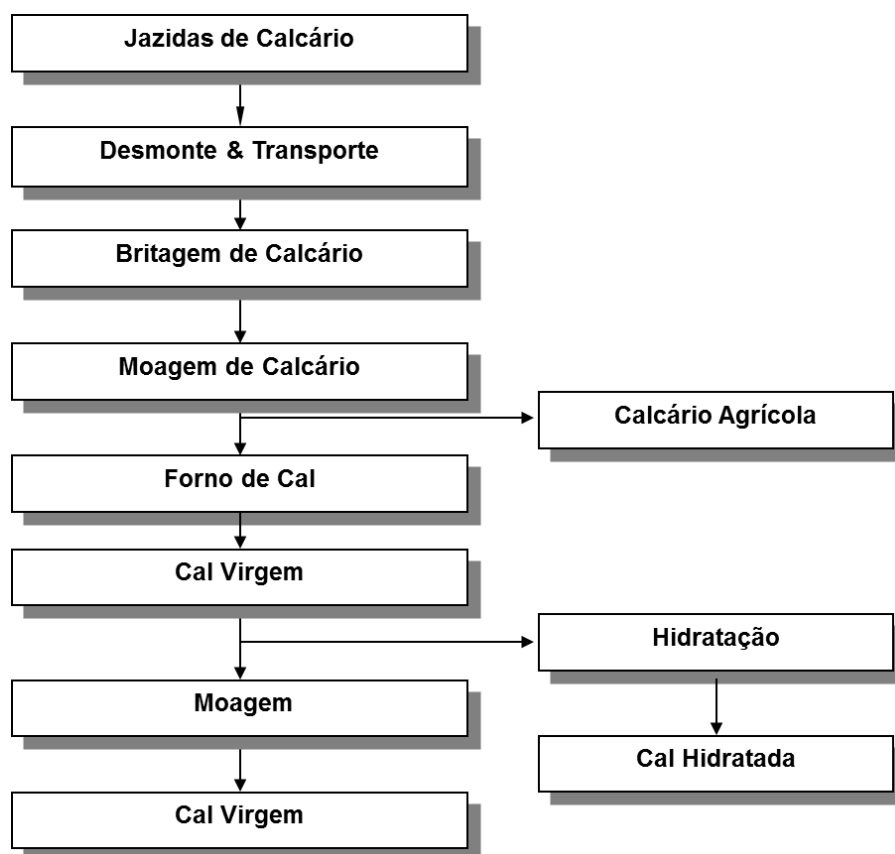


Figura 3. Fluxograma do processo de Fabricação da Cal. Fonte: (Carpio, 2013)

O Ciclo da Cal é apresentado na Figura 4, que demonstra de forma simples e objetiva as transformações do produto. O Ciclo se inicia com o carbonato de cálcio

elevado a uma temperatura de aproximadamente 1000°C, onde nesta reação ocorre a liberação de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) para a formação do Óxido de Cálcio (CaO) (Calcinação), em seguida, o Óxido de Cálcio passa pelo processo de Hidratação adicionando água para a formação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e o leite de cal. Por último, a cal passa pelo processo de recarbonatação, sendo adicionado Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) para a formação do Precipitado de Carbonato de Cálcio (PCC CaCO<sub>3</sub>).

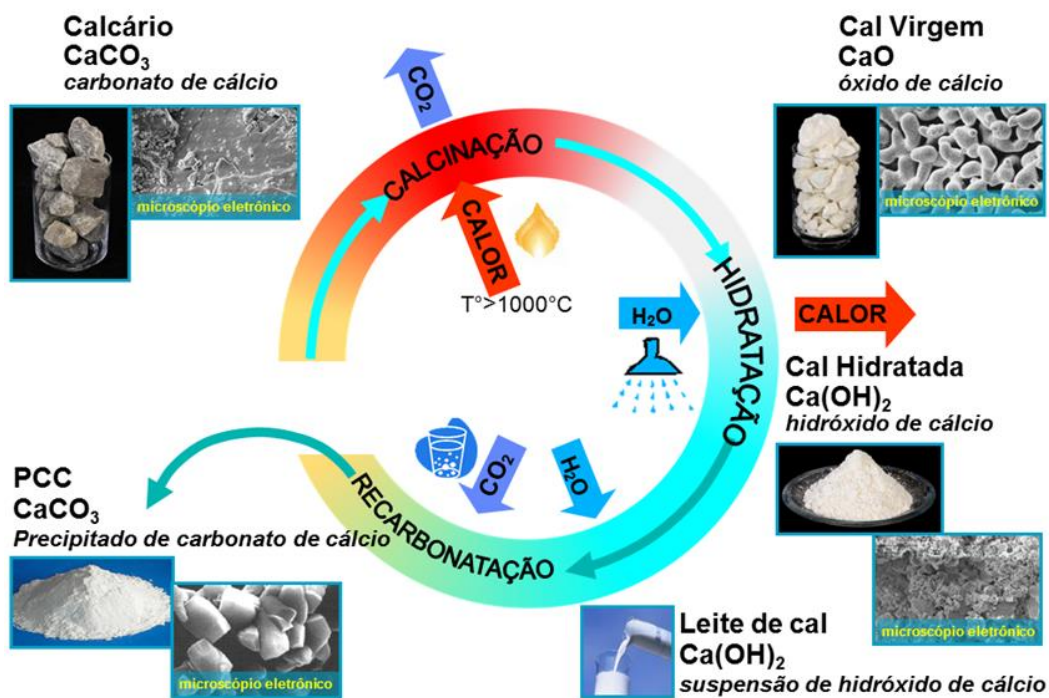


Figura 4. Ciclo da cal. Fonte: (Lhoist, 2017)

## 2.2 Tipos e Aplicações de Cales Produzidas no Brasil

A maioria da cal produzida no Brasil resulta da calcinação de calcários/dolomitos metamórficos, de idades geológicas diferentes; geralmente muito antiga (pré-cambriana) e pureza variável. O principal produto da calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas é a cal virgem (Carpio, 2013).

Segundo Silva (2009), o termo cal virgem é referenciado na literatura brasileira e nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, para designar o produto composto predominantemente por óxido de cálcio ou por óxido de cálcio e

óxido de magnésio, resultantes da calcinação, à temperatura de 900 – 1200°C, de calcários, calcários magnesianos e dolomitos. A Tabela 2 classifica a cal conforme o óxido predominante:

Tabela 2. Tipos de Cal produzida no Brasil.

<b>Tipos de Cal</b>	<b>Descrição</b>
1 - Cal Virgem Calcítica	Com óxido de cálcio entre 90% e 100% do óxido total presente.
2 - Cal Virgem Dolomítica	Com óxido de cálcio entre 58% e 65% do óxido total presente.

Fonte: (Carpio, 2013).

Nas figuras 5 e 6 são apresentados registro de cal virgem calcítica e cal virgem dolomítica. Observamos a coloração mais escura da cal virgem dolomítica devido ao teor de Óxido de Magnésio (MgO).



Figura 5. Cal Calcítica. Fonte: (Minucci, 2017).



Figura 6. Cal Dolomítica. Fonte: (Minucci, 2017).

Os principais mercados consumidores de cal no Brasil são siderurgia e construção civil. Outros segmentos consumidores também são destacados como o de saneamento básico, sucoenergético, papel e celulose, metalurgia de não ferrosos. A Tabela 3 apresenta o consumo de cal no Brasil no ano de 2012.

Tabela 3. Consumo de Cal no Brasil em 2012.

Segmento Industrial	Contribuição (%)
Siderurgia	30 – 45
Construção Civil	20 – 30
Outros: agricultura, papel e celulose, metalurgia, etc	30

Fonte: (MME, 2013).

A Figura 7 a seguir apresenta a distribuição das aplicações do volume de cal produzida no Brasil nos últimos anos:

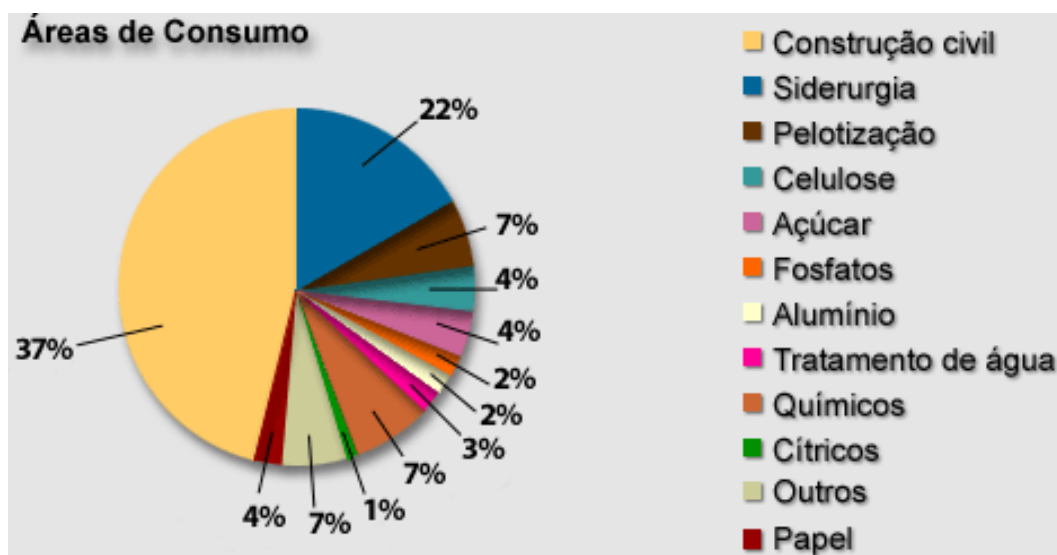


Figura 7. Aplicação da cal produzida no Brasil. Fonte: (Willemann, 2017).

A Tabela 6 descreve as principais aplicações da Cal por setor, produzida no Brasil:

Tabela 4. Aplicações da Cal por setor.

Setor	Descrição
1 - Tratamento de efluentes e gases	Tratamento de água para abastecimento geral, de esgoto doméstico e industrial e como agente dessulfurante no controle de emissões atmosféricas da indústria.
2 - Agricultura,	Componente de fertilizantes, estabilizador do pH do solo,

silvicultura e piscicultura	alcalinização de lagoas, proteção de área de criação de frangos.
3 - Celulose e papel	Neutralização do licor negro, como agente redutor na produção de papéis alcalinos.
4 - Água e combustão de gases	Tratamento de água potável e águas residuais, purificação de gases de combustão (lavagem úmida e seca).
5 - Indústria alimentícia	Redutor de acidez e/ou clarificador no setor cítrico, sucro-alcooleiro, de laticínios, na produção de alimentos (humanos e animal) etc.
6 - Indústria farmacêutica e saúde	Agente saneador de ambiente e bactericida, para manufatura de produtos fitofarmacêuticos, perfumes e fragrâncias, pomadas etc.
7 - Indústria química	Fundente ou agente de ligação, fonte de cálcio e alcalinidade, na manufatura de produtos como carbonato de cálcio precipitado, carbureto de cálcio, óxido de propeno, cloreto de cálcio, hipoclorito de cálcio, entre outros.
8 - Indústria de aço	Na siderurgia é usada como aglomerante na pelotização do minério de ferro, na produção de sinter, na dessulfuração do gusa, protetor de revestimento refratário dos fornos, lubrificante na trefilaria, aciaria a oxigênio.
9 - Indústria de metais não ferrosos	Cal usada para o refino de metais não ferrosos. Na produção do alumínio primário é usada para aumentar a solubilidade da alumina e controlar o teor de fósforo.
10 - Outras indústrias	Na produção de vidros (como fundente), refratários, pigmentos, borrachas, têxteis, couro e pele, equipamentos elétricos, informáticos, eletrônicos e óticos, fabricação geral de máquinas, veículos, móveis.

11 - Construção	Na composição de argamassa de alvenaria, tintas, pavimentação asfáltica, estabilização de solo etc.
-----------------	---

Fonte: (EBC, 2014).

### 2.3 Características e Propriedades da Cal

Segundo Carpio (2013), para produzir a cal é necessário converter o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), comumente chamado de calcário, em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), normalmente chamado de cal virgem ou de cal viva.

Este processo de conversão é realizado em altos-fornos, os quais, normalmente, são fornos do tipo vertical, devido a sua alta eficiência, comparados aos outros tipos de fornos (Bes, 2006). Para que esta conversão seja realizada, eleva-se a temperatura do calcário (no intervalo de  $900^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ ), para liberar o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) contido no carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Hill, 1997).

Na Tabela 5, é descrita as propriedades físicas da cal virgem, segundo Oates (1998).

Tabela 5. Propriedades Físicas da Cal Virgem.

Características	Descrição
1 - Peso molecular	Os valores para os óxidos de cálcio e magnésio são 56,08 g/mol e 40,31 g/mol, respectivamente.
2 - Cor	A maioria das cales virgens são brancas. Impurezas, particularmente ferro e manganês, podem resultar em tons cinza, marrom ou amarelo.
3 - Odor	A cal virgem tem um ligeiro odor terroso.
4 - Textura	Todas as cales virgens são micro-cristalinas, mas visualmente parecem ser amorfas.
5 - Estrutura Cristal	As estruturas cristalinas de óxido de cálcio e óxido de magnésio

	são cúbicos.
6 - Porosidade	Parte da porosidade das partículas de cal virgem provém da porosidade do calcário e parte do processo de decomposição. A porosidade da cal virgem pode chegar a 55% (em volume), quando um calcário poroso é levemente queimado.
7 - Peso Específico	Os valores reportados para o peso específico do óxido de cálcio (com porosidade zero) variam de 3,25 a 3,38 g/cm <sup>3</sup> . O valor da dolomita calcinada é de 3,5 a 3,6 g/cm <sup>3</sup> .
8 - Densidade Aparente	As cales tem densidade aparente na faixa de 900 a 1200 kg/m <sup>3</sup> .
9 - Dureza	A cal virgem tem uma dureza de 2 a 3 Mohs.
10 - Coeficiente de Expansão	A cal virgem possui coeficiente de expansão aproximadamente de $140 \times 10^{-7}$ °C, enquanto a cal hidratada possui coeficiente de expansão aproximadamente de $3,34 \times 10^{-5}$ °C.
11 - Condutividade Térmica	Valores de 0,0015 a 0,002 cal/cm <sup>2</sup> .sec.°C.
12 - Calor Específico	O calor específico médio a 20 °C é de 0,182 a 0,198 cal/g.°C.
13 - Calor de Formação	Valores de 151.900 cal/mol e 143.800 cal/mol foram citados para óxido de cálcio e óxido de magnésio, respectivamente.
14 - Solubilidade	A solubilidade em equilíbrio em água é a de cal hidratada 1,33 gCaO/l a 10°C.

Fonte: (Oates, 1998).

As propriedades químicas da cal virgem são apresentadas na Tabela 6, segundo descrição de Oates (1998).

Tabela 6. Propriedades Químicas da Cal Virgem.

<b>Características</b>	<b>Descrição</b>
1 - Estabilidade	A cal virgem é uma substância refratária, como evidenciada pelos seus altos pontos de fusão. Eles reagem com água tanto no estado de líquido quanto de vapor.
2 - Calor da Hidratação	O calor liberado pela reação da cal virgem com a água é de 1140 kJ/kg de CaO. O valor para a cal dolomítica é 880 kJ/kg de CaO.MgO.
3 - Impurezas e traços maiores	<p>O óxido de magnésio em níveis superiores a 5% podem tornar uma cal virgem inadequada para algumas aplicações (por exemplo, gesso e processo amoníaco-soda).</p> <p>O silício, o alumínio, o ferro e o enxofre estão geralmente presentes no calcário, mas os níveis podem ser significativamente aumentados quando se utiliza combustível sólido para calcinar o calcário.</p> <p>Os níveis de elementos como o chumbo, o antimônio, o arsênio, o cádmio, o cromo, o molibdênio, o níquel e o selênio podem tornar a cal virgem inadequada para aplicações como o tratamento de água potável.</p>
4 - Reatividade	A reatividade à água é medida pela taxa de liberação do calor na hidratação, ou pela velocidade à qual uma suspensão aquosa produz ions hidroxilo (que são neutralizados a pH 9,2 pelo ácido clorídrico). No processo produtivo da cal, a reatividade encontra-se listada como uma das variáveis mais importantes referentes à sua qualidade em termos de seu poder de neutralização. O método de determinação da reatividade da cal virgem baseia-se na neutralização progressiva da alcalinidade liberada na hidratação do óxido a hidróxido de cálcio com solução de ácido clorídrico.
5 - Reação com dióxido de carbono	Na prática, a cal virgem reage com dióxido de carbono em condições ambientais. Isso ocorre porque a cal virgem produzida

	sempre contém hidróxido de cálcio suficiente (produzido pela reação com o vapor de água atmosférico na zona de resfriamento do forno de cal) para que o dióxido de carbono seja absorvido pelo hidróxido. Essa reação libera água, a qual está disponível para reagir com mais cal virgem para produzir mais hidróxido até que a cal virgem seja completamente convertida em carbonato de cálcio.
--	---

Fonte: (Oates, 1998)

A determinação da reatividade pode ser realizada através do Método Wührer conforme apresentado na Equação 3.1.

$$RW = VHCl * f \quad (2.3)$$

Onde:

- ✓ *RW*: Reatividade Wührer
- ✓ *VHCl*: Volume titulado HCl
- ✓ *f*: Fator de correção do HCl

A reação da cal virgem com dióxido de carbono é representada nas Equações 2.4 e 2.5.



Onde:

- ✓ *Ca(OH)<sub>2</sub>*: Cal Hidratada
- ✓ *CO<sub>2</sub>*: Dióxido de Carbono
- ✓ *CaCO<sub>3</sub>*: Carbonato de Cálcio
- ✓ *H<sub>2</sub>O*: Fórmula Química da Água

O calcário, os tipos de combustíveis e os refratários são os principais fatores que podem influenciar na qualidade da cal. A Tabela 7 mostra a composição da cal virgem e hidratada, a partir do calcário (Medeiros, 2008).

Tabela 7. Composição da Cal Virgem e Hidratada, a partir do Calcário.

<b>Composição</b>	<b>Calcário</b>	<b>Cal Virgem</b>	<b>Cal Hidratada</b>
CaO - Óxido de Cálcio	51,32%	90,36%	71,84%
MgO - Óxido de Magnésio	1,20%	1,70%	1,45%
SiO <sub>2</sub> - Dióxido de silício	2,30%	2,83%	2,53%
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Óxidos de Ferro e Alumínio	40,18%	1,10%	0,88%

Fonte: (Medeiros, 2008).

## **2.4 Decomposição do Calcário**

A transformação da rocha calcária em cal virgem ou hidratada pode utilizar tecnologias muito variadas segundo o grau de desenvolvimento local ou o porte do fabricante. Os fornos de calcinação se caracterizam em razão da matéria prima utilizada, quantidade produzida e tipo de combustível empregado (Carpio, 2013).

Os fornos são o núcleo do processo de transformação, pois transformam um material carbonático bruto num óxido – cal calcítica ou cal dolomítica – que oferece uma extensa lista de propriedades que podem ser utilizadas em diversos segmentos (Lhoist, 2017).

### **2.4.1 Fornos**

A escolha dos fornos de calcinação é de uma importância primordial. Deve ser adequado para queimar o calcário de alimentação selecionado e para produzir a qualidade exigida da cal virgem. Deve ter custos de capital e de operação suficientemente baixos para produzir uma cal virgem a um preço competitivo. Sua capacidade também deve ser apropriada para os requisitos do mercado. Uma grande variedade de técnicas e projetos de forno tem sido usada ao longo dos séculos e ao redor do mundo.

O conceito de forno de calcinação foi modernizado em vários projetos; as características típicas de alguns fornos comuns estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8. Características dos Fornos Verticais.

<b>Características</b>	<b>Cuba Simples</b>	<b>Alimentação Mista</b>	<b>Cuba Anular</b>	<b>FPR</b>
Capacidade, t/d	150-300	100-200	200-600	200-800
Diâmetro interno, m	2,0-3,0	2,5-5,0	3,0-4,5	2,5-3,5
Área Transversal, m <sup>2</sup>	3-7	6-30	20-23	6-10
Altura queimador, m	10-15	15-20	15-25	15-20
Fluxo de saída, t/d/m <sup>2</sup>	40-45	10-25	15-30	20-30
Velocidade part., m/h	1,8-2,0	0,5-1,0	0,6-0,7	0,6-1,4
Fluxo ar, CFM/CMM	0,6-0,7	0,1-0,12	0,6-0,8	0,8-1,1
Tamanho calcário, mm	30-150	20-200	30-250	20-160
Pressão, mbar	200-250	10-30	200-400	300-400
Con. energia, kcal/kg <sub>cal</sub>	910-1150	930-1080	910-980	790-950
Temperatura, °C	1400-1600	1100-1400	1100-1300	1100-1300
Reatividade da cal	Baixa	Baixa/Média	Média/Alta	Alta

Fonte: (Do, 2012).

O forno PFR é um forno moderno com duas cubas definido pela operação de queima alternativa e sem queima direta do calcário. A Figura 8 e a Figura 9 mostram as características de um forno PFR, que consistem em duas cubas verticais interligadas de forma retangular ou circular. Cada cuba é submetida a dois modos distintos de operação, modo queima e regeneração (não queima). Enquanto uma cuba funciona no modo de queima (fornecido pelo combustível e pelo ar de combustão), a outra cuba funciona no modo regeneração.

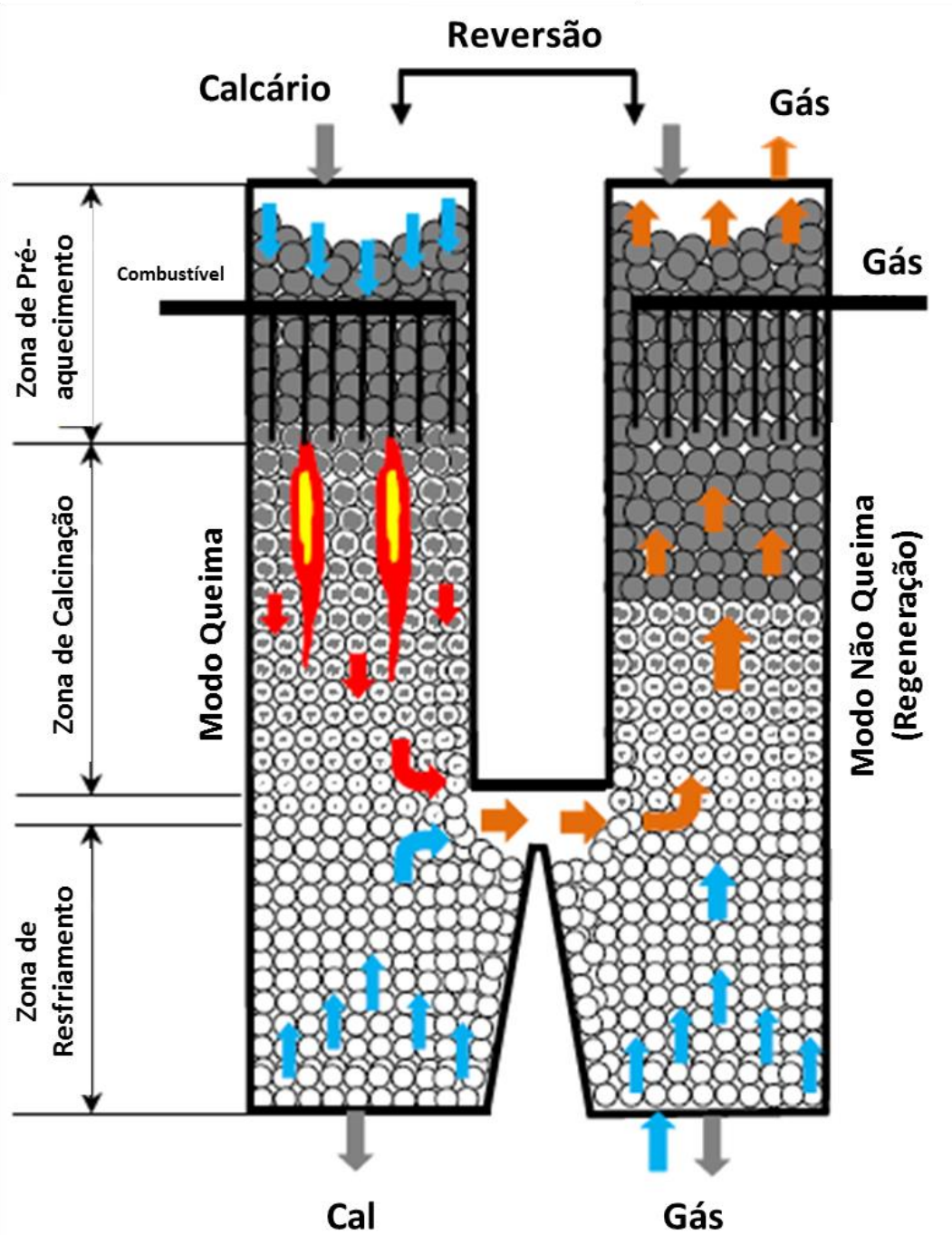


Figura 8. Características do Forno FPR de Cuba Retangular. Fonte: (Do, 2012).

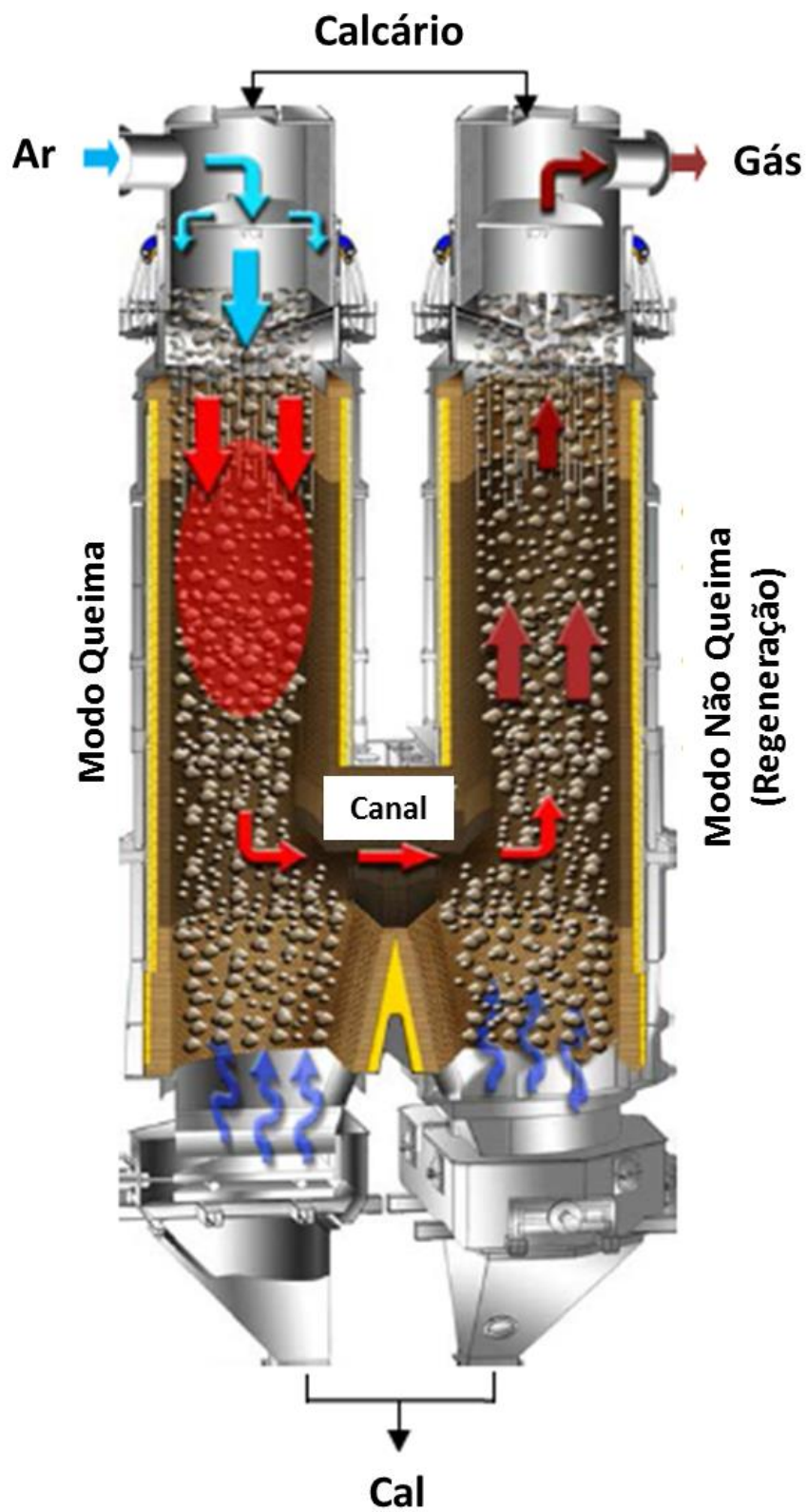
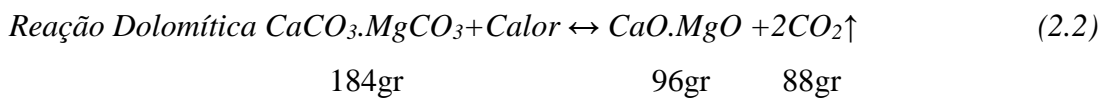
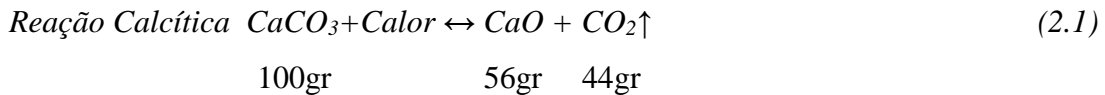


Figura 9. Características do Forno FPR de Cuba Circular. Fonte: (Do, 2012).

### 2.4.2 Teoria da Calcinação

A produção da cal virgem ou cal viva (CaO) é um processo industrial relativamente simples, que envolve a dissociação de calcários e/ou mármore de composição calcítica (CaCO<sub>3</sub>) ou dolomítica (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), através do calor, para formar cal de composição correspondente como mostra as Equações 2.1 e 2.2 (Oates, 1998).



O processo de dissociação do carbonato de cálcio é uma reação altamente endotérmica, sendo o consumo de calor de aproximadamente 1.452 Kcal/kg<sub>CaO</sub> (Oates, 1998).

A reação começa na superfície exterior da pedra calcária e avança radialmente em direção ao centro, com uma interface cal-calcário perfeitamente definida (frente de reação), como se apresenta na Figura 10. Esta reação é controlada pela pressão parcial do CO<sub>2</sub>. Tanto o calor de reação como a temperatura de dissociação varia em função do tipo e dimensões da pedra calcária, de suas características físico-químicas assim como, da atmosfera onde acontece o processo de calcinação.

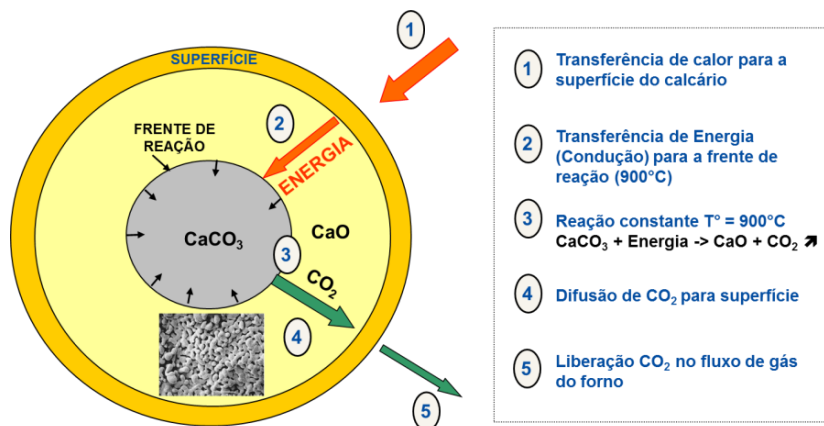


Figura 10. Modelo de uma esfera de calcário. Fonte: (Lhoist, 2017).

### 3. QUALIDADE NA INDÚSTRIA DA CAL

#### 3.1 Introdução

A qualidade da cal depende dos seguintes fatores:

- ✓ Calcário;
- ✓ Combustíveis;
- ✓ Parâmetros do Forno;
- ✓ Dioxinas e Furanos.

A produção de cal virgem com qualidade exige a seleção de calcário combustível apropriado com a finalidade de obter o controle dos parâmetros de operação do forno (temperatura, fluxo de ar, pressão) para garantir que a qualidade do produto esteja consistentemente dentro da especificação do mercado consumidor (Oates, 1998).

#### 3.2 Influência do Calcário na Qualidade da Cal

A qualidade da cal está ligada diretamente ao tipo de calcário utilizado no processo de fabricação. Ao selecionar um calcário para a produção de cal virgem, os testes necessários devem ser feitos para garantir que o calcário seja adequado em todos os aspectos (Oates, 1998).

A Tabela 12 apresenta as especificações de qualidade da cal produzida por uma empresa da região Centro-Oeste do Estado de Minas Gerais e que atende a maioria dos segmentos consumidores da cal citados no item 2.2, além de serem os padrões a serem utilizados para elaboração do modelo de otimização.

Tabela 9. Padrões de Qualidade da Cal.

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	CO <sub>2</sub>
89,00%	1,50%	0,20%	1,50%	1,00%	1,60%	0,01%	2,00%

Fonte: (Lhoist, 2017).

Os seguintes requisitos devem ser levados em consideração ao avaliar a qualidade de um depósito de pedra calcária (Oates, 1998).

- ✓ Porosidade do calcário;
- ✓ Densidade do calcário;
- ✓ Resistência do calcário à degradação térmica;
- ✓ Reatividade do produto;
- ✓ Composição do  $\text{CaCO}_3$  e do  $\text{MgCO}_3$ ;
- ✓ Quantidade de impurezas que podem afetar a operação do forno ou a aceitabilidade da cal.

A Figura 10 apresenta uma visão microscópica de um calcário poroso.

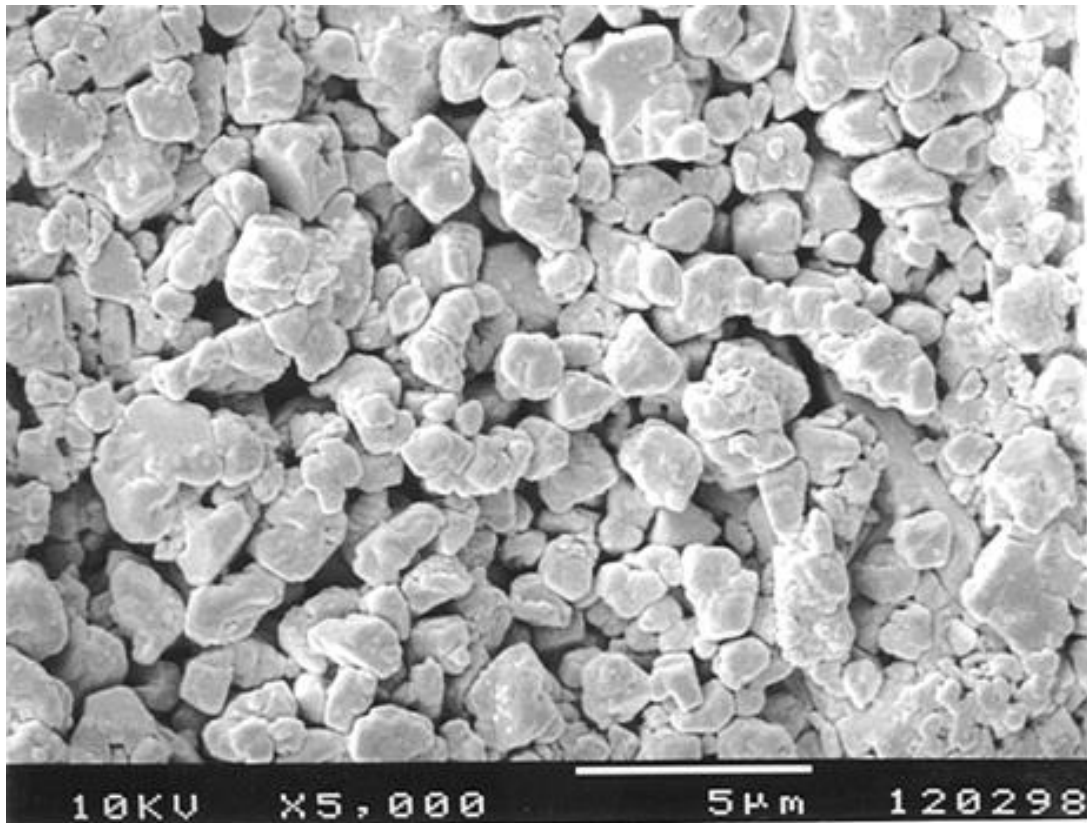


Figura 11. Visão microscópica de calcário poroso. Fonte: (Lhoist, 2017).

Hassibi (2009) explica que as impurezas no calcário afetam a qualidade da cal final. O calcário típico é composto dos seguintes minerais:

- ✓ Carbonato de cálcio;
- ✓ Carbonato de magnésio;
- ✓ Sílica;
- ✓ Alumina;
- ✓ Ferro;
- ✓ Enxofre e outros minerais,

Dos minerais acima, apenas o carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio são de interesse. Estes dois minerais constituem 85% a 95% da composição total do calcário.

A Figura 12 apresenta o calcário beneficiado pronto para a produção de cal virgem em fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo.



Figura 12. Pilha de Calcário para produção de cal. Fonte: (Minucci, 2017).

A estrutura cristalina afeta a taxa de calcinação, a resistência interna do calcário, bem como o tamanho do cristal CaO resultante. Os cristais menores aglomeram-se durante a calcinação, formando cristais maiores, provocando assim

retração e redução de volume. Quanto maior for a temperatura do forno, maior a aglomeração, quanto mais aglomerada, maior o encolhimento do volume do produto final (Oates, 1998).

A densidade do calcário e sua estrutura cristalina estão ligadas. A forma dos cristais determina o espaço vazio entre os mesmos, e conseqüentemente, a densidade do calcário. Vazios maiores permitirão passagem fácil para gases de CO<sub>2</sub> durante a calcinação, mas também resulta numa redução do volume durante a calcinação (Oates, 1998).

Alguns calcários, devido à sua estrutura cristalina, vão desmoronar no processo de calcinação. Este tipo de calcário não tem qualquer valor para o processo de calcinação. Outros calcários vão agir o oposto e vão se tornar tão densos durante a calcinação que vão impedir a fuga de CO<sub>2</sub> e tornar-se não porosos. Novamente, este tipo de calcário não é adequado para o processo de calcinação (Hassibi, 2009).

### **3.3 Influência dos Parâmetros de Operação do Forno na Qualidade da Cal**

A produção da Cal de alta qualidade requer de uma seleção adequada dos parâmetros de operação do forno. A qualidade da cal está em função da porcentagem de óxido de cálcio (CaO) e de sua reatividade.

Segundo Hassibi (2009), um dos fatores mais importante no processo de calcinação é a temperatura utilizada para calcinar calcário. A temperatura teórica requerida para a calcinação é de cerca de 900 °C. No entanto, na prática, encontramos esta temperatura muito maior cerca de 1350 °C. Para determinar a temperatura correta no forno depende do tamanho de calcário, bem como o tipo de forno e do tipo de combustível utilizado.

Se a cal virgem for calcinada em temperatura acima do ideal forma-se uma camada superficial de aproximadamente 0,8 a 1,2 mm de composto de cálcio sinterizado de alta dureza que não é solúvel em água, conforme apresentado no item A da Figura 13 o que torna a cal menos reativa, enquanto seu interior forma-se o Óxido de Cálcio, conforme item B (Quallical, 2017).

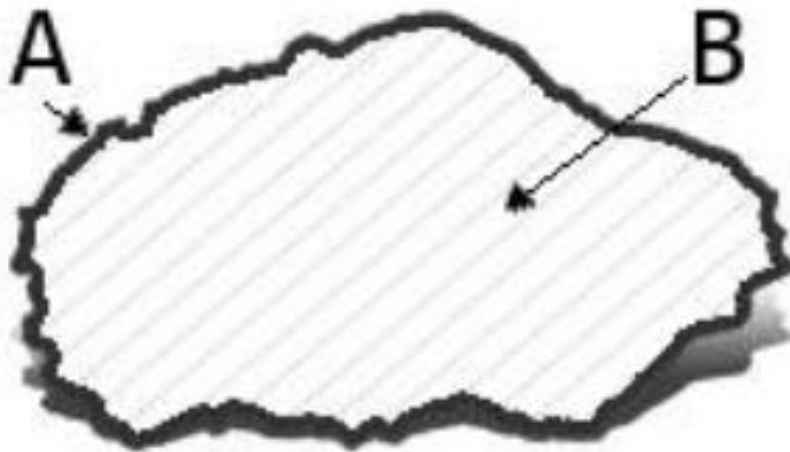


Figura 13. Cal calcinada acima da temperatura ideal. Fonte: (Quallical, 2017).

Se a cal virgem for calcinada em temperatura abaixo do ideal, o núcleo da pedra permanecerá na forma de calcário diminuindo assim o teor de cálcio disponível e aumentando o teor de  $\text{CO}_2$ . As Figuras 19 e 20 mostram uma pedra de cal virgem mal calcinada. A parte indicada em A na Figura 14 é a parte calcinada na forma de óxido de cálcio, enquanto a parte indicada em B é a parte mal calcinada que apresenta residual de calcário que é pouco solúvel em água (Quallical, 2017).

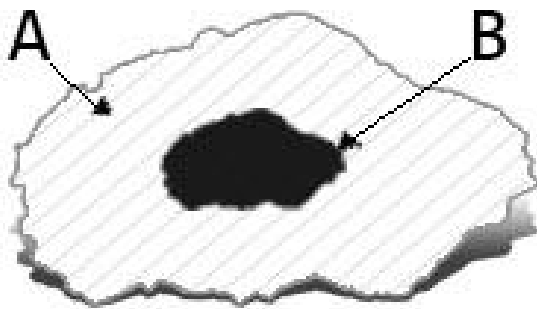


Figura 14. Cal calcinada com temperatura abaixo do ideal. Fonte: (Quallical, 2017).



Figura 15. Cal mal calcinada com residual de calcário. Fonte: (Minucci, 2017).

Em geral, é melhor usar a temperatura mais baixa com o menor tempo de permanência possível para conseguir a calcinação completa. Uma temperatura de

calcinação mais elevada provocará um aumento do encolhimento e uma redução do volume (Hassibi, 2009).

A Figura 16 apresenta o crescimento dos cristais da cal devido ao aumento da temperatura. Alta temperatura no processo de calcinação representa cal com baixa reatividade.

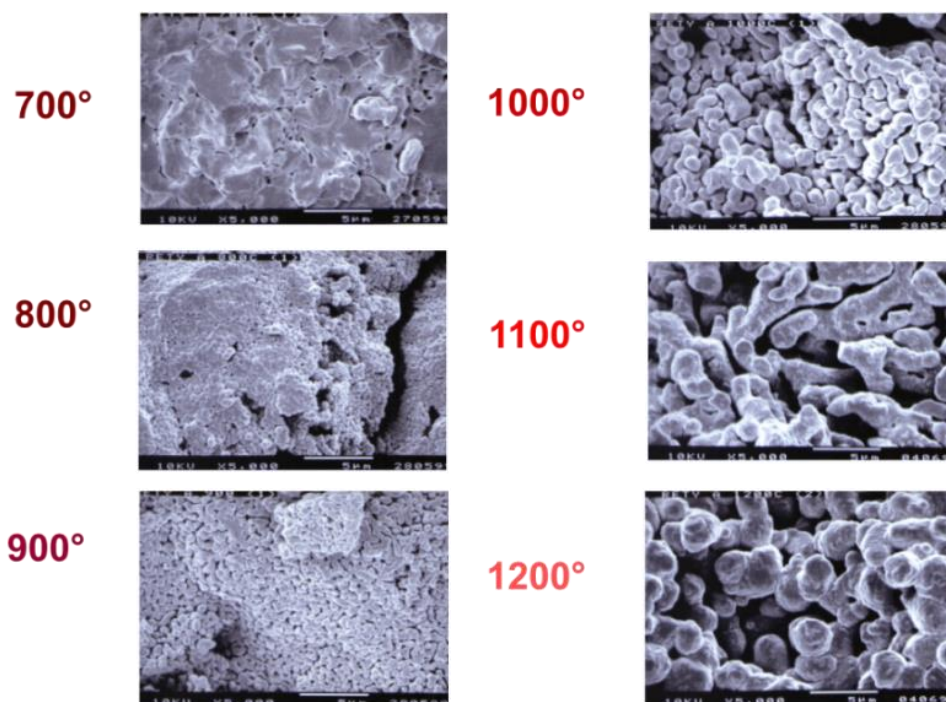


Figura 16. Crescimento dos cristais na cal devido ao aumento da temperatura. Fonte: (Lhoist, 2017).

### 3.4 Influência dos Combustíveis na Qualidade da Cal

A escolha do combustível para o processo de calcinação é muito importante, pois um combustível inadequado pode causar grandes problemas de operação, além de influenciar na qualidade da cal devido sua composição química.

No presente trabalho, toma-se como base o petcoke utilizado atualmente pela indústria da cal como o principal combustível para forno de FPR. A presente pesquisa consistira na criação de um modelo de otimização para adicionar a moinha de carvão e a casca de café ao petcoke para utilização em forno de FPR. A descrição e composição de cada combustível serão abordadas com detalhes no Capítulo 4.

### 3.5 Influência de Dioxinas e Furanos na Qualidade da Cal

As dioxinas e furanos são substâncias organocloradas, algumas das quais possuem compostos altamente tóxicos. (IPT/CEMPRE, 1995).

Segundo Gripp (1998), as dioxinas e os furanos constituem-se num grupo químico encontrado principalmente em regiões urbanizadas e/ou industrializadas. Tais substâncias fazem parte do grupo de Poluentes Orgânicos Persistentes, denominados POP, e são subprodutos formados a partir de processos industriais e de incineração, mas também originam-se de queimadas e da queima de combustíveis em veículos, podendo as emissões serem transportadas a longas distâncias por correntes atmosféricas, pelas águas dos rios e correntes marinhas.

Segundo Bizzo et Goldstein (1995), essas substâncias são tidas como altamente tóxicas e existe grande controvérsia a respeito de seus efeitos e de sua verdadeira periculosidade, que tem sido alimentada pela falta de dados científicos suficientes para os limites de concentração toleráveis à vida humana.

A formação de Dioxinas e Furanos ocorre de forma não-intencional em determinadas condições. Além dessa formação, eles podem estar presentes em determinadas matérias-primas, contaminando então os processos em que são introduzidos. Assim, podem ocorrer mesmo quando não são formados no processo em análise. As Rotas de formação de Dioxinas e Furanos podem ser divididas em duas grandes categorias: formação em processos térmicos e formação em processos industriais químicos (MMA, 2013).

Dioxinas e Furanos são formados em quantidades traço em processos de combustão quando carbono, oxigênio, hidrogênio e cloro estão presentes em uma faixa de temperatura entre 200 ° C e 650 ° C (MMA, 2013).

A Figura 17 representa o ciclo de vida para Dioxinas e Furanos; o item (1) representa as etapas que podem formar/gerar os compostos de Dioxinas e Furanos como: processos industriais, térmicos e químicos, e o item (2) representa os compartimentos/meio que podem conter Dioxinas e Furanos após a sua formação, como os ambientes naturais, produtos e resíduos.

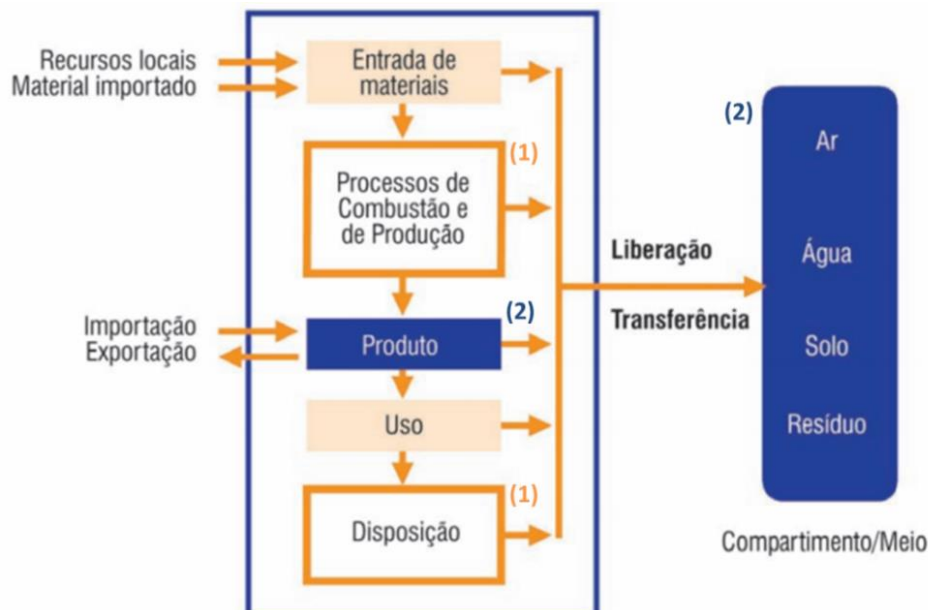


Figura 17. Ciclo de vida de Dioxinas e Furanos. Fonte: (MMA, 2013).

No processo de calcinação as dioxinas e furanos podem estar presentes diretamente na cal e, independentemente de sua destinação, a presença de dioxinas e furanos e demais indicadores deverão atender a limites máximos estabelecidos em regulamento. A Tabela 10, que será utilizada para elaboração do modelo de otimização apresenta o limite máximo para dioxinas e furanos estabelecido na Instrução Normativa 05 do MAPA de 21 de Março de 2003 que não pode ser superior a 500 (quinhentos) picogramas por quilograma, expresso com base no I-TEQ – Índice de Toxicidade Equivalente ao Composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (TCDD).

Tabela 10. Limite Máximo de Dioxinas e Furanos na Cal.

Descrição	Limite
Dioxinas e Furanos	500 pg/kg

Fonte: (MAPA, 2013).

A cal como citada no item 2.2 pode ser utilizada na agricultura ou no refino do açúcar, e caso haja presença de dioxinas e furanos estes podem ser levados a contaminação até o consumidor desses alimentos.

### 3.6 Influência de Metais Pesados na Qualidade da Cal

Os metais pesados se encontram distribuídos por toda a natureza. Nos solos, os metais são originários da rocha de origem e de outras fontes adicionadas ao solo, como precipitação atmosférica, cinzas, calcário, fertilizantes químicos e adubos orgânicos (esterços de animais, lixo domiciliar e bio sólidos) (Tsutiya, 1999).

Segundo Tsutiya (1999), metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm<sup>3</sup> ou número atômico maior do que 20. Entretanto, o termo “metais pesados” é utilizado para elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diferentes danos à biota, podendo ser metais, semi-metais e mesmo não metais como o selênio.

Os metais pesados são monitorados diretamente na cal utilizada como fertilizante agrícola. A Tabela 11, que será utilizada para elaboração do modelo de otimização apresenta os limites máximos para metais pesados estabelecido na Instrução Normativa 27 do MAPA de 05 de Junho de 2006.

Tabela 11. Limites de Metais Pesados na Cal.

<b>Descrição</b>	<b>Limite</b>
1 - Arsênio	10 mg/kg
2 - Cádmio	20 mg/kg
3 - Chumbo	100 mg/kg
4 - Cromo	200 mg/kg

Fonte: (MAPA, 2006).

## 4. COMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA DA CAL

### 4.1 Introdução

Oates (1998) enumera a importância da escolha do combustível para a fabricação da cal:

- ✓ O custo do combustível por tonelada de cal pode representar 40 a 50% do custo de produção;
- ✓ Um combustível inadequado pode causar grandes problemas de operação;
- ✓ O combustível pode influenciar na qualidade da cal, notadamente no nível de CaO, na reatividade da cal, no teor de enxofre e nas impurezas tais como SO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- ✓ Combustíveis diferentes contribuem de diferentes maneiras para o impacto ambiental nas emissões de gases.

Os combustíveis utilizados para a produção da cal virgem vão depender do tipo de forno e podem ser: óleos combustíveis, carvão mineral, carvão vegetal, coque de petróleo, gás natural, lenha e seus derivados, combustíveis não-convencionais, para uso em co-processamento (Silva, 2009).

A Figura 18 apresenta os tipos de combustíveis utilizados em fornos de calcinação no Brasil.

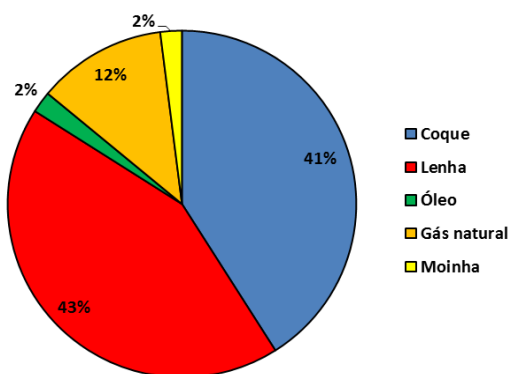


Figura 18. Combustíveis utilizados para produção da cal. Fonte: (EBC, 2014).

A seguir serão apresentadas as características dos principais combustíveis que são utilizadas na indústria da cal, assim como os combustíveis alternativos que farão partes da construção do modelo de otimização.

## 4.2 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, 2013).

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 coque de petróleo é o principal combustível utilizado por algumas indústrias de cal, devido ao tipo de forno, ao custo em relação a outros combustíveis convencionais, o alto poder calorífico e o baixo teor de cinzas (0,1 a 0,2% wt).

O coque de petróleo vem sendo utilizado pela indústria da cal desde os anos 1980. O coque despertou o interesse como combustível por ter características similares e até mais vantajosas quando comparado ao óleo mineral. Características como maior poder calorífico, menor teor de cinzas e preço competitivo incentivaram a pesquisa e o avanço tecnológico para a queima do combustível.

A Figura 19 mostra o crescimento da produção de Coque de Petróleo ao longo dos últimos anos, enquanto a Figura 20 apresenta pilha de coque a ser beneficiada para utilização em fornos de calcinação.

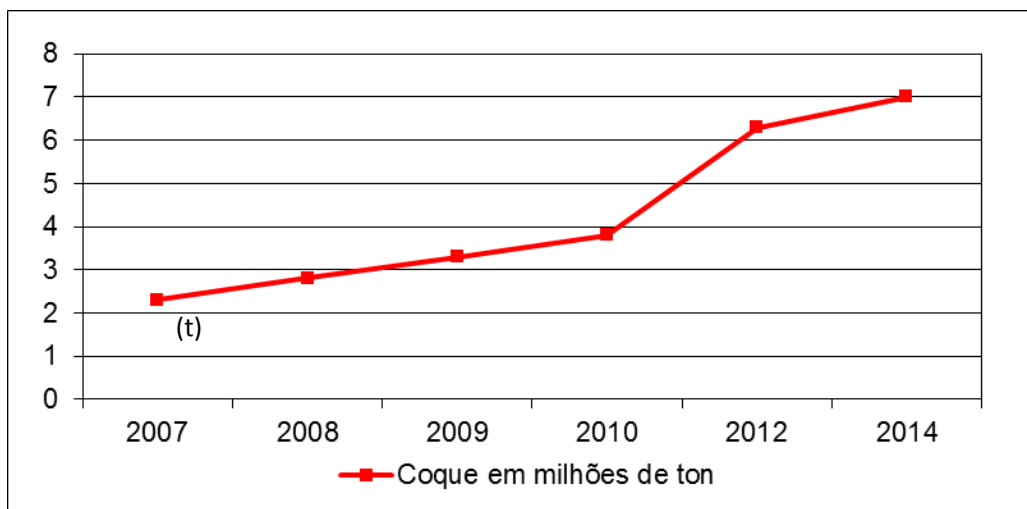


Figura 19. Produção de Coque de Petróleo no Brasil. Fonte: BEN, 2015.



Figura 20. Pilha de Coque de Petróleo. Fonte: Minucci, 2017.

Na Tabela 12 são apresentadas as características do Coque de Petróleo produzido no Brasil e que serão utilizadas para construção do modelo de otimização.

Tabela 12. Características do Coque de Petróleo produzido no Brasil.

<b>Componentes</b>	<b>Coque de Petróleo (% em peso)</b>
<b>C</b>	85
<b>H</b>	4,80
<b>O</b>	2,70
<b>N</b>	2,50

<b>S</b>	1,50
<b>Cinzas</b>	1,00
<b>Voláteis</b>	9,00
<b>PCI</b>	32216,8 KJ/kg
<b>Arsênio</b>	1,52 mg/kg
<b>Cádmio</b>	1,01 mg/kg
<b>Chumbo</b>	2,02 mg/kg
<b>Cromo</b>	4,55 mg/kg
<b>Dioxinas e Furanos</b>	7,40 ng/kg

Fonte: (Petrobrás, 2017).

### 4.3 Moinha de Carvão

O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de carvão vegetal e, produzindo, segundo o Balanço Energético Nacional (2015), 10,5 milhões de toneladas/ano. Este insumo energético é usado preponderantemente na produção de ferro-gusa e aço. A indústria da cal do Brasil vem utilizando nos últimos anos a moinha de carvão vegetal, não utilizada na indústria siderúrgica. O seu uso é, geralmente em mistura com outro combustível geralmente o coque de petróleo.

Por ser muito facilmente desagregado, o carvão vegetal produz muitos finos, devido sua quebra durante a produção, transporte e manuseio, chegando a 20% em peso do total produzido (Carneiro, 2007). O sistema de peneiramento para o carvão vegetal existente nas usinas gera finos com fração abaixo de 6 mm, denominado moinha. A moinha não tem aplicação industrial nos altos fornos, sendo considerado um subproduto, é vendida a terceiros por um preço mais baixo. Esses finos possuem praticamente as mesmas vantagens do carvão vegetal em valor energético, constituindo-se em um combustível alternativo interessante para a indústria da cal.

A Figura 21 apresenta uma pilha de moinha de carvão utilizada na indústria da cal no forno de FPR.



Figura 21. Pilha de Moinha de Carvão. Fonte: (Minucci, 2017).

A Figura 22 apresenta os maiores produtores de carvão vegetal do Brasil, onde o Estado de Minas Gerais tem se destacado com produção de aproximadamente 1.800.000 toneladas por ano.

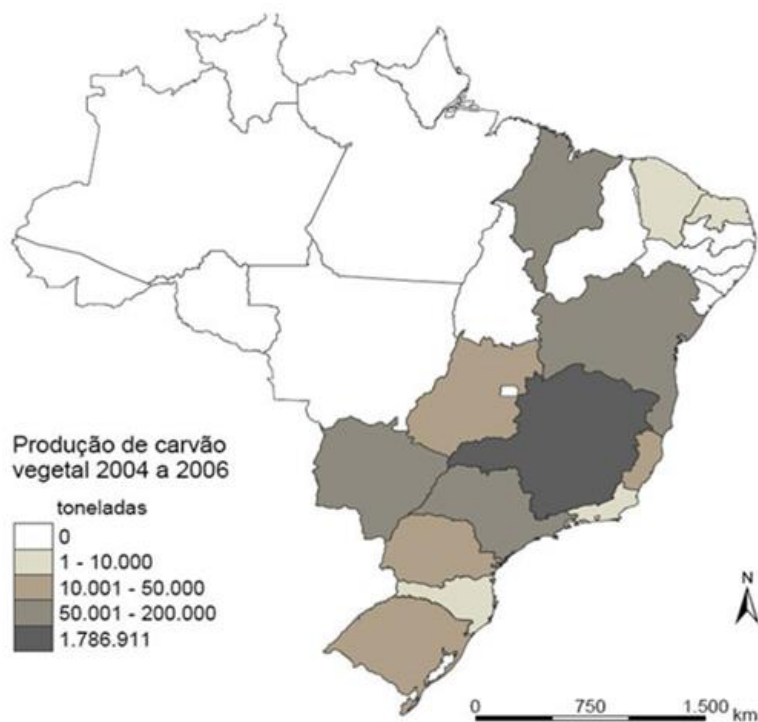


Figura 22. Produção de carvão vegetal no Brasil. Fonte: (IBGE, 2008).

A Tabela 13 apresenta as características da moinha de carvão utilizada nos fornos de calcinação e que serão utilizadas para construção do modelo de otimização com a finalidade de substituição do coque de petróleo.

Tabela 13. Características da Moinha de Carvão.

<b>Componentes</b>	<b>Moinha de Carvão (% em peso)</b>
<b>C</b>	46,45
<b>H</b>	5,70
<b>O</b>	42,65
<b>N</b>	1,41
<b>S</b>	0,07
<b>Cinzas</b>	4,40
<b>Voláteis</b>	76,10
<b>PCI</b>	20920 KJ/kg
<b>Arsênio</b>	1,69 mg/kg
<b>Cádmio</b>	1,13 mg/kg
<b>Chumbo</b>	2,26 g/kg
<b>Cromo</b>	62,50 mg/kg
<b>Dioxinas e Furanos</b>	-

Fonte: (Lhoist, 2017).

#### **4.4 Casca de café**

O Brasil, maior produtor e exportador mundial de café, e segundo maior consumidor do produto, apresenta, atualmente, um parque cafeeiro estimado em 2,25 milhões de hectares. São cerca de 287 mil produtores, predominando mini e pequenos produtores, em aproximadamente 1.900 municípios, que, fazendo parte de associações e cooperativas, distribuem-se em 15 Estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia e São Paulo. Com dimensões continentais, o país possui uma variedade de climas, relevos, altitudes e latitudes que permitem a produção de uma ampla gama de tipos e qualidades de cafés (MAPA, 2012).

A Figura 23 apresenta os principais regiões produtoras de café no Brasil com destaque para o Estado de Minas Gerais.

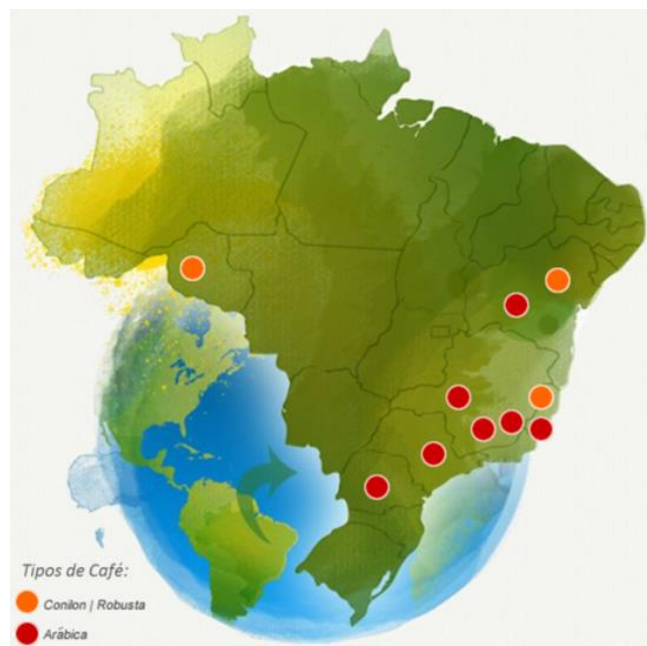


Figura 23. Produtores de Café no Brasil. Fonte: (MAPA, 2012).

Existem três maneiras predominantemente usado para processar os grãos de café, o processo seco, semi-seco e molhado. O objetivo de todos os três métodos é remover os grãos de café a partir de sua embalagem de camadas múltiplas. Principais sub-produtos do processamento de café são cascas de café e a polpa. Como 75 % do café produzido no Brasil é proveniente do método de via seca, estima-se que nosso país produza todos os anos aproximadamente 30 milhões de sacas de casca, muito próximo da produção do grão de café.

Além da grande quantidade de casca de café gerada no processamento alguns estudos já apontaram algumas características desejáveis para possível aplicação energética desse produto.

Segundo Saenger et al.(2001), uma das razões do baixo uso de casca de café como combustível para combustão direta é a falta de informação a respeito da combustão e emissões características desse resíduo.

A casca de café, apresentada na Figura 24, é uma boa alternativa de combustível em plantas industriais de cal, devido ao baixo teor de cinzas e baixo teor de umidade, além de possuir bons valores calóricos (Lechtenberg e Diller, 2012).



Figura 24. Pilha de Casca de Café. Fonte: (Minucci, 2017).

A Tabela 14 apresenta as características da casca de café utilizada nos fornos de calcinação e que serão utilizadas para construção do modelo de otimização com a finalidade de substituição do coque de petróleo.

Tabela 14. Características da Casca de Café utilizada na Indústria da Cal.

<b>Componentes</b>	<b>Moinha de Carvão (% em peso)</b>
<b>C</b>	11,94
<b>H</b>	-
<b>O</b>	-
<b>N</b>	0,15
<b>S</b>	0,05
<b>Cinzas</b>	15,00
<b>Voláteis</b>	30,00
<b>PCI</b>	20920 KJ/kg
<b>Arsênio</b>	1,71 mg/kg
<b>Cádmio</b>	1,14 mg/kg
<b>Chumbo</b>	2,28 mg/kg
<b>Cromo</b>	5,13 mg/kg
<b>Dioxinas e Furanos</b>	-

Fontes: (Lhoist, 2017).

## 5. EMISSÃO DE POLUENTE ATMOSFÉRICOS

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, químicas, cimento, entre outras) e a queima de carvão e petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento domésticos (Carpio, 2005).

A produção de cal, inevitavelmente resulta em uma série de efeitos ambientais, portanto, é de grande importância um sistema de gestão ambiental que garanta que as ações apropriadas sejam tomadas para minimizar o impacto ambiental de suas operações.

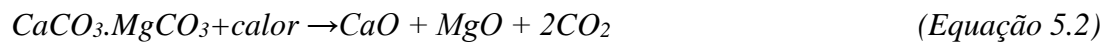
A produção de cal emite além do dióxido de carbono, outros gases como óxido de nitrogênio, resultante da reação de alta temperatura entre o nitrogênio e o oxigênio no ar de combustão ou da reação dos compostos nitrogenados presentes no combustível com o oxigênio do ar de combustão. As emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) dependem do tipo de forno e combustível utilizados. Os compostos orgânicos voláteis (VOC) são resultantes da queima incompleta de combustíveis, onde relacionam-se com as emissões de CO e costumam ser baixas. Ainda há a emissão de cloreto de hidrogênio (HCl), fluoreto de hidrogênio (HF), compostos orgânicos, metais pesados, dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD/F) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Os gases são resultantes e variam segundo o tipo de forno, condições de funcionamento, tipos de combustíveis, características da matéria-prima e técnica de redução de emissões empregadas (EIPPCB, 2016).

No contexto da produção de cal devido à utilização de coque de petróleo utilizado em fornos de Fluxo Paralelo Regenerativo (FPR), ocorre as seguintes emissões merecem uma análise detalhada:

- ✓ Emissões de CO<sub>2</sub>;
- ✓ Emissões de SO<sub>x</sub>;
- ✓ Emissões de NO<sub>x</sub>;
- ✓ Emissões de Material Particulado (MP).

## 5.1 Emissões de CO<sub>2</sub>

Um impacto importante do processo produtivo em âmbito global é a alta emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que ocorre principalmente na etapa de calcinação devida à descarbonatação do calcário e à queima de combustíveis para geração de energia (calor). Parte importante das emissões de CO<sub>2</sub> são inerentes ao processo de transformação (descarbonatação) e sua proporção em relação à quantidade de produto final (cal virgem) pode ser estimada por meio do cálculo estequiométrico, conforme as Equações 5.1 e 5.2:



Onde:

- ✓ *CaO*: Óxido de Cálcio
- ✓ *CO<sub>2</sub>*: Dióxido de Carbono
- ✓ *CaCO<sub>3</sub>*: Carbonato de Cálcio
- ✓ *MgO*: Óxido de Magnésio
- ✓ *MgCO<sub>3</sub>*: Carbonato de Magnésio

Com base no Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa (MCT, 2010), a produção de uma tonelada de cal virgem cálcica emite 785 kg de CO<sub>2</sub> e de cal virgem dolomítica, 913 kg de CO<sub>2</sub>.

A quantidade de CO<sub>2</sub> emitida por tonelada de cal também depende da temperatura no processo de calcinação e tempo de residência do produto no forno, que pode fazer variar a fração de calcário decomposto, do teor de calcário residual, do teor de óxidos não hidratados; do conteúdo e natureza das impurezas existentes na matéria-prima; e granulometria da matéria-prima.

As emissões de CO<sub>2</sub> também variam em função do tipo de matéria-prima e de cal que é produzida, pois algumas cales hidratadas para a construção civil podem conter mais de 30% de calcário moído, reduzindo tanto o consumo de energia (e as emissões associadas) quanto às emissões por descarbonatação. Além das emissões

pela descarbonatação do calcário deve-se considerar aquelas provenientes da queima de combustíveis no processo de manufatura. O tipo de combustível e quantidade consumida, que depende da tecnologia empregada, interfere nas emissões de CO<sub>2</sub> (EBC, 2014).

Um forno vertical metálico de tanques múltiplos e fluxos paralelos (tipo Maerz), por exemplo, pode consumir até três vezes menos energia que um forno “de barranco” descontínuo para a produção de cal virgem. Neste exemplo, usando a mesma fonte energética (óleo combustível), o primeiro forno emitiria cerca de 262 kgCO<sub>2</sub>/t de cal virgem, enquanto o segundo, 823 kgCO<sub>2</sub>/t pela queima de combustível. (EBC, 2014).

Segundo dados da ABPC (2014), no Brasil, o emprego típico de combustíveis por tipo de forno segue da seguinte maneira:

- ✓ Forno vertical de fluxo paralelo regenerativo (FV-FPR) emprega, primordialmente, coque de petróleo e moinha de carvão vegetal.
- ✓ Forno vertical de cuba simples (FV-CS) emprega, primordialmente, madeira (lenha e resíduos), em particular gaseificada.
- ✓ Forno horizontal rotativo (FH-R) emprega, primordialmente, coque de petróleo e moinha de carvão vegetal.
- ✓ Forno vertical de alvenaria (FV-A) emprega, primordialmente, madeira (lenha e resíduos).

Conforme pesquisas realizadas pelo Núcleo de Estudos de Economia de Baixo Carbono em 2014, a Tabela 15 apresenta os níveis de emissões de CO<sub>2</sub> por tipo de cal, enquanto a Tabela 16 apresenta os níveis de emissões de CO<sub>2</sub> por tipo de forno durante o processo de produção.

Tabela 15. Níveis de CO<sub>2</sub> por tipo de Cal.

<b>Descrição</b>	<b>Emissão Mínima (KgCO<sub>2</sub>/tcal)</b>	<b>Emissão Máxima (KgCO<sub>2</sub>/tcal)</b>
Cal virgem (calcítica)	464	786
Cal virgem (dolomítica)	560	868

Fonte: (EBC, 2014).

Tabela 16. Níveis de Emissão de CO<sub>2</sub> por tipo de Forno.

<b>Descrição</b>	<b>Emissão Mínima (KgCO<sub>2</sub>/tcal)</b>	<b>Emissão Máxima (KgCO<sub>2</sub>/tcal)</b>
Forno artesanal ou de alvenaria (FV-A)	479	1.475
Fornos vertical fluxo paralelo regenerativo (FV-FPR)	188	337
Forno vertical de cuba simples (FV-CS)	399	624
Forno horizontal rotativo (FH-R)	564	565

Fonte: (EBC, 2014).

## 5.2 Emissões de SO<sub>x</sub>

Segundo Oates (1998), a emissão de dióxido de enxofre nas emissões dos fornos de cal depende de uma série de fatores, sendo os mais importantes:

- ✓ Tipo do forno;
- ✓ Teor de enxofre do combustível;
- ✓ Granulometria do calcário;
- ✓ Teor de enxofre do calcário.

Geralmente o tipo de forno e o teor de enxofre no combustível são os fatores determinantes.

Segundo EBC (2014), se for necessário reduzir a emissão de dióxido de enxofre, o produtor de cal tem várias opções:

- ✓ Utilização de um combustível que contenha menos enxofre;
- ✓ Ajustar as condições do forno e aumentar a reatividade do produto para reter mais enxofre na cal;
- ✓ Utilização de técnicas padrão de dessulfuração de gases de combustão;
- ✓ Utilização de técnicas de dessulfurização "não padronizadas".

Uma técnica de dessulfuração não-padrão, utilizada num forno rotativo por um produtor de cal dolomítica, é incluir uma porcentagem de finos de calcário no calcário de alimentação (Oates, 1998).

Os finos calcinados são aerotransportados como resultado da ação dos equipamentos internos do forno (isto é, trevos e elevadores) e removem uma quantidade significativa do dióxido de enxofre. Não se sabe se esta técnica seria tão bem sucedida com calcário calcítico, que calcina à temperaturas mais altas do que o dolomítico. Outras técnicas serão, sem dúvidas, avaliadas como a injeção de cal hidratada na parte inferior do forno. Seria necessário avaliar a relação custo-eficácia de tais técnicas em relação às alternativas e os seus efeitos na operação do forno (Oates, 1998).

Na Tabela 17, é apresentado o limite de emissão de SO<sub>x</sub> em fornos de calcinação, conforme estabelecido na Deliberação Normativa COPAM Nº 187, de 19 de setembro de 2013 .

Tabela 17. Limite de Emissão de SO<sub>x</sub>.

<b>Parâmetro</b>	<b>Limite</b>
SO <sub>x</sub> – Óxidos de Enxofre	470 mg/Nm <sup>3</sup>

Fonte: (COPAM, 2013).

### **5.3 Emissões de NO<sub>x</sub>**

Para os fornos verticais de calcinação, a emissão de óxidos de nitrogênio não é um problema.

Em muitos fornos verticais, o combustível é queimado como uma chama bem definida e, conseqüentemente, as temperaturas do gás dentro do forno são geralmente baixas. Como resultado, os níveis de NO<sub>x</sub> estão bem dentro dos limites de emissão requeridos. Se fosse necessário reduzir os níveis de NO<sub>x</sub> por outros meios além dos queimadores com baixo teor de NO<sub>x</sub> e diminuir as temperaturas do forno/excesso de oxigênio, teriam de ser consideradas as técnicas normais de destruição de NO<sub>x</sub> (Oates, 1998).

Na Tabela 18, é apresentado o limite de emissão de NO<sub>x</sub> em fornos de calcinação, conforme estabelecido na Deliberação Normativa COPAM N° 187, de 19 de setembro de 2013.

Tabela 18. Limite de Emissão de NO<sub>x</sub> .

<b>Parâmetro</b>	<b>Limite</b>
NO <sub>x</sub> – Óxidos de Nitrogênio	470 mg/Nm <sup>3</sup>

Fonte: (COPAM, 2013).

#### **5.4 Emissões de Material Particulado (MP)**

Sob a denominação geral de Material Particulado, encontra-se um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera em função do seu pequeno tamanho (CETESB, 2010).

Os particulados são originados de uma variedade de fontes, estacionárias ou móveis, e podem ser emitidos diretamente para o ar ou formados na atmosfera pela reação química de gases como o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (USEPA, 1996).

Os fornos de cal produzem volumes relativamente grandes de emissões de particulado (aproximadamente 3,50 a 4,00 Nm<sup>3</sup>/ton de cal) e as temperaturas dos gases podem variar de 100 °C a mais de 1000 °C (Oates, 1998).

A concentração de material particulado pode ser elevada, dependendo da fonte de alimentação e do tipo de forno, variando, aproximadamente em 500 mg/Nm<sup>3</sup> a mais de 5.000 mg/Nm<sup>3</sup>. O material particulado oriundo dos fornos de cal contém calcário, calcário e argila, bem como qualquer cinza do combustível, e sulfato de cálcio produzido pela reação de qualquer dióxido de enxofre nos gases emitidos. Vários sistemas de controles alternativos são utilizados para captação do material particulado. Eles incluem ciclones, filtros de mangas, precipitadores eletrostáticos e lavador de gases (Oates, 1998).

O limite de emissão de Material Particulado (MP) é apresentado na Tabela 19, conforme estabelecido na Deliberação Normativa COPAM Nº 187, de 19 de setembro de 2013.

Tabela 19. Limite de Emissão de MP.

<b>Parâmetro</b>	<b>Limite</b>
MP – Material Particulado	100 mg/Nm <sup>3</sup>

Fonte: (COPAM, 2013).

## 6. INTRODUÇÃO DA OTIMIZAÇÃO

### 6.1 Introdução

A otimização pode ser definida de diferentes maneiras. Alguns definem como "A arte de fazer as coisas da melhor maneira". Curiosamente, muitas pessoas não gostam dessa definição, pois pode não ser razoável, sendo mesmo possível. Na prática, fazer algo tão bem, dentro das restrições práticas é muito desejado (Carpio, 2005).

Projetar um produto fazendo tudo o que possível para aumentar o lucro, é muito desejável. Estes comentários podem começar a dar uma ideia do que a otimização está tentando fazer na prática. Ele nos fornece os meios para fazer que as coisas acontecem da melhor maneira prática possível.

Agora, podemos perguntar como isso é diferente do que todos os engenheiros, todos os analistas financeiros, e a maioria dos outros profissionais tenta fazer? Bem, a resposta a esta pergunta é importante de fato. Sem otimização, conseguimos isso usando experiência, intuição ou apenas sorte simples. Com a otimização, fazemos isso de maneira sistemática, onde usamos o poder de um computador para examinar as possibilidades do que qualquer ser humano poderia tentar. Além disso, a abordagem de otimização garante que a busca seja feita de forma tão eficiente quanto possível.

Do ponto de vista matemático podemos definir que: Os problemas de otimização são caracterizados por situações em que se deseja maximizar ou minimizar uma ou mais funções objetivo de várias variáveis, num contexto em que pode ou não existir restrições. Tanto a função objetivo como as restrições dependem dos valores assumidos pelas variáveis de projeto ao longo do procedimento de otimização. Estes problemas aparecem em praticamente todas as áreas do conhecimento: negócios, ciências físicas, químicas e biológicas, engenharia, arquitetura, economia e administração.

Para resolver um problema, é preciso primeiro formulá-lo. A Função Objetivo é uma função  $f(x)$  que associa cada ponto no espaço de soluções a um número real.

Este número permite medir a qualidade de uma resposta: no problema de minimização, quanto menor este valor, melhor a resposta. No problema de maximização, o inverso ocorre. Na Figura 25 um ponto  $x^*$  corresponde ao valor

mínimo da função  $f(x)$ , o mesmo ponto também corresponde ao valor máximo do negativo da função,  $-f(x)$ .

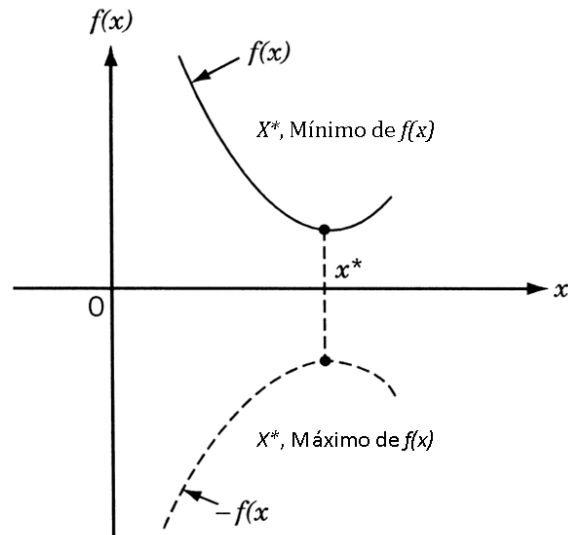


Figura 25. Mínimo de  $f(x)$  é o mesmo que o Máximo de  $-f(x)$ . Fonte: (Rao, 2016)

## 6.2 Problema Geral da Otimização

Os problemas de otimização podem ser classificados de várias maneiras, de acordo com as características envolvidas em suas formulações (Yang, 2010). A Figura 27 apresenta algumas dessas possíveis classificações, bem como as características que as justificam.

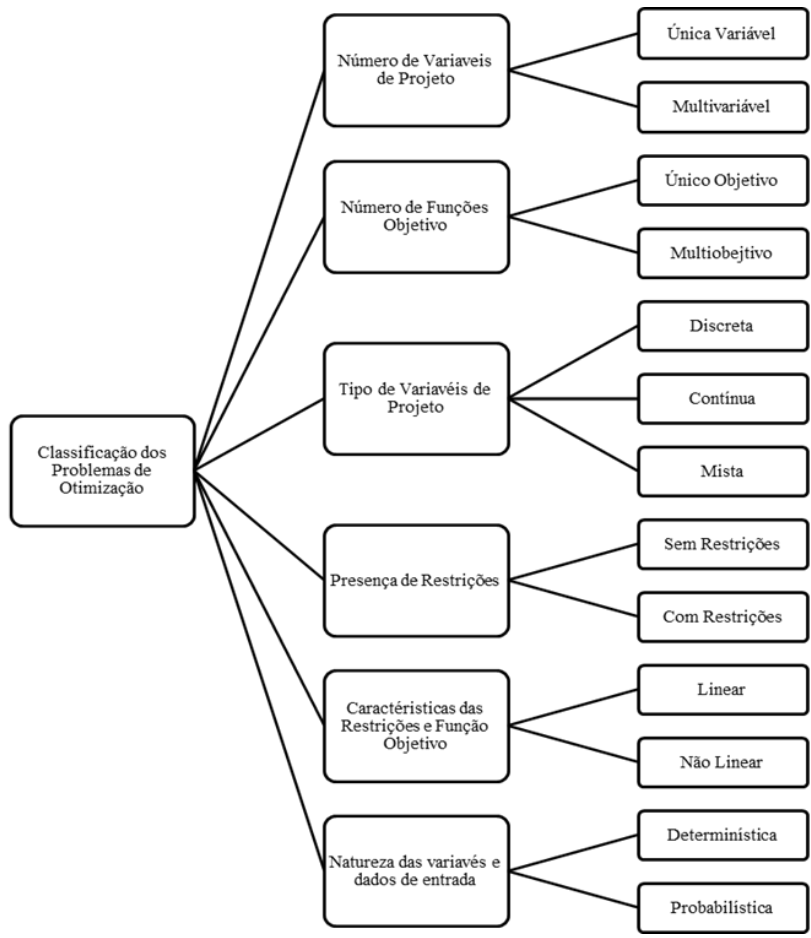


Figura 26. Técnicas de Otimização. Fonte: (Adaptado Duarte, 2015).

A formulação de um modelo geral de programação linear é representada matematicamente na Equação 6.3.1:

$$\text{Max ou Min } Z = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n \tag{6.2.1}$$

Sujeito a:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1n}x_n & [\geq, =, \leq] b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \dots + a_{2n}x_n & [\geq, =, \leq] b_2 \\ \dots\dots\dots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + a_{m3}x_3 + \dots + a_{mn}x_n & [\geq, =, \leq] b_m \end{aligned} \tag{6.2.2}$$

$$\text{Onde:} \tag{6.2.3}$$

$$x_1 + x_2 + x_3, \dots, x_n \geq 0$$

Ou:

$$x^{low} \leq x_j \leq x^{up} \quad (j = 1, 2, \dots, n. \text{ Limites inferiores e superiores}) \quad (6.2.4)$$

Os problemas de otimização chamados também de problemas de programação matemática, constam de três partes:

A função  $Z = f(x)$  na equação (6.2.1) a qual pode ser maximizada ou minimizada é chamada de função objetivo.

- ✓  $x_j$  são variáveis de decisão, principais ou controláveis,  $j = 1, 2, \dots, n$ .
- ✓  $c_j$  é a constante ou coeficiente, da  $j$ -ésima variável da função objetivo,  $j = 1, 2, \dots, n$ .

As equações em (6.2.2) representam as restrições de igualdade e desigualdade.

- ✓  $a_{ij}$  é a constante ou coeficiente, da  $i$ -ésima variável,  $i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n$ .
- ✓  $b_i$  é o termo independente, ou quantidade de recursos disponíveis da  $i$ -ésima restrição,  $i = 1, 2, \dots, m$ .

A equação (6.2.3) representa as restrições de não-negatividade. Todas as variáveis de decisão são não negativas. Esta característica se aplica a problemas de Programação Linear.

A equação (6.2.4) representa os Limites inferiores e superiores. Explícitos nas variáveis de decisão. Podem representar também restrições de desigualdade como na equação (6.2.2). Esta característica se aplica a problemas de Programação Não Linear.

### 6.3 Técnicas de Otimização Utilizadas no Trabalho

Para modelar o problema em estudo neste trabalho utilizam-se duas técnicas de otimização: a determinística, através do método de Programação Quadrática

Sequencial (SQP), a qual permite gerar números aleatórios com uma distribuição especificada; e as heurísticas, com a finalidade de validar os resultados obtidos através da Otimização Baseada no Ensino-Aprendizagem e do Algoritmo de Ponto Interior. Na sequência descrevem-se brevemente as técnicas que serão utilizadas. O ambiente de programação adotada para modelar o trabalho proposto é o software Matlab© da Mathworks R2017a.

Para a tomada da decisão o presente trabalho realizou o Processo de Modelagem Matemática, conforme apresentado na Figura 27. O Processo de Modelagem Matemática requer o desempenho cíclico das quatro etapas descritas na Figura 27. Os principais passos são: 1) Observação e estudo da situação do mundo real associado ao problema prático, 2) Construção do modelo matemático com base nos parâmetros do problema, 3) Solução do modelo matemático aplicando métodos de otimização e 4) Aplicação prática e avaliação do resultado. Após a etapa 4 pode ser necessário ajustar os parâmetros e refinar o modelo, o que resultará em um novo problema matemático a ser resolvido e avaliado.

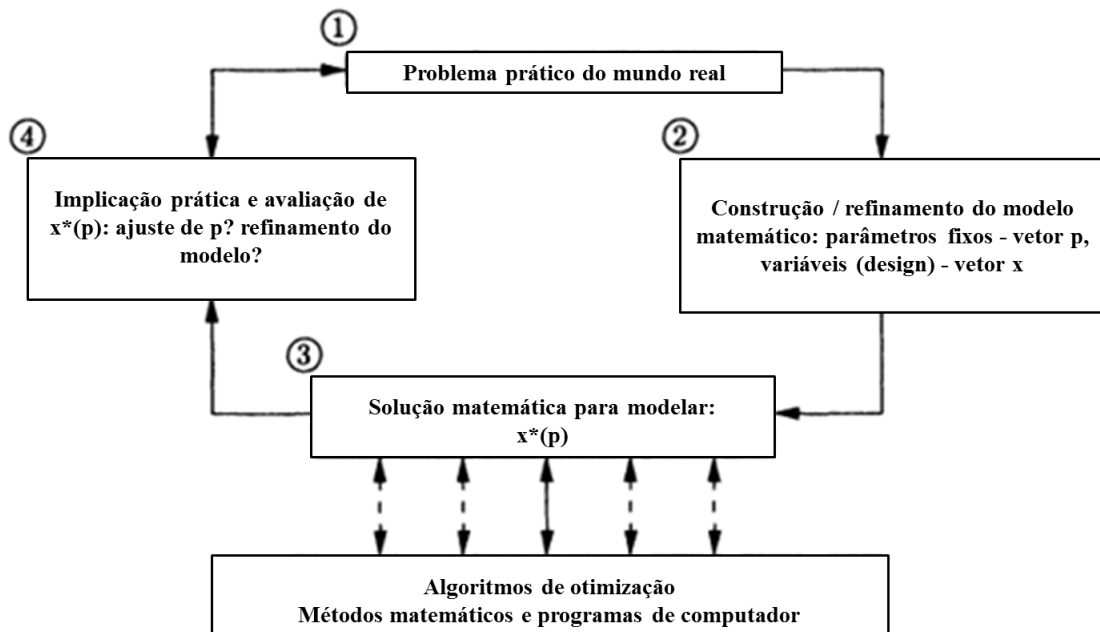


Figura 27: Processo de Modelagem Matemática. Fonte: (Adaptado de Rao, 2016).

### 6.3.1 Programação Quadrática Sequencial (SQP)

A programação quadrática sequencial (ou sucessiva) (SQP) representa um dos métodos de última geração e mais populares para transformar problemas com restrições em não restrições. É também um dos métodos robustos para um problema geral de otimização (Yang, 2010).

O método baseia-se no gradiente e é sequencial, pois a partir de um conjunto de variáveis iniciais, atualiza iterativamente a função objetivo para obter uma solução para o problema quadrático (Kim et al., 2015). A Equação 6.4.1 mostra as formas de aproximação quadrática:

$$1/2d^T B d + f(x)^T d,$$

Sujeito a:

$$h_i(x)^T d + h_i(x) = 0 \tag{6.4.1}$$

$$g_i(x)^T d + g_i(x) = 0$$

Onde:

- ✓  $d$  é o vetor de direção e  $B$  é a matriz de aproximação de Lagrange. O processo de otimização busca atualizar o valor de  $x$ , para obter um vetor de direção  $d$  ótimo, como mostra a Equação 6.4.2.

$$x^{k+1} = x^k + \alpha^k \cdot d^k,$$

Sujeito a:

$$h_i(x)^T d + h_i(x) = 0 \tag{6.4.2}$$

$$g_i(x)^T d + g_i(x) = 0$$

Onde:

- ✓  $k$  significa o número da iteração e  $\alpha$  o passo do algoritmo.

O método SQP 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 28. A principal ideia do método de programação sequencial quadrática é de se obter uma direção de busca através da solução de um problema

quadrático, isto é, um problema com função objetivo quadrática e restrições lineares, conforme apresentado na Figura 29 (Nash e Sofer, 1996)

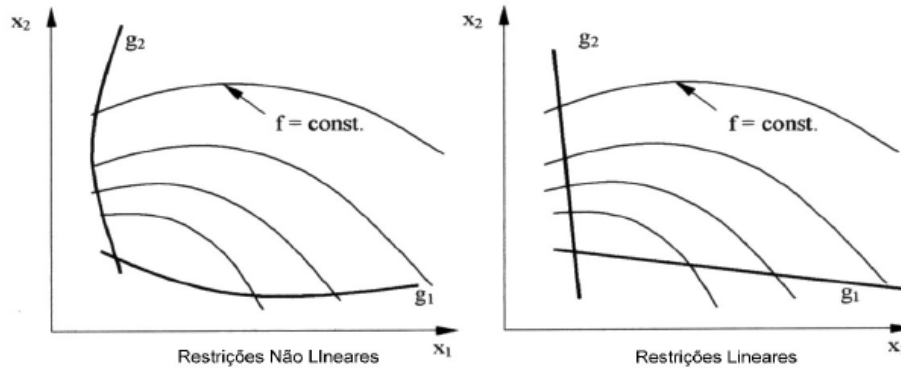


Figura 28. Problema de otimização com restrições não lineares e restrições lineares. Fonte: (Nash e Sofer, 1996).

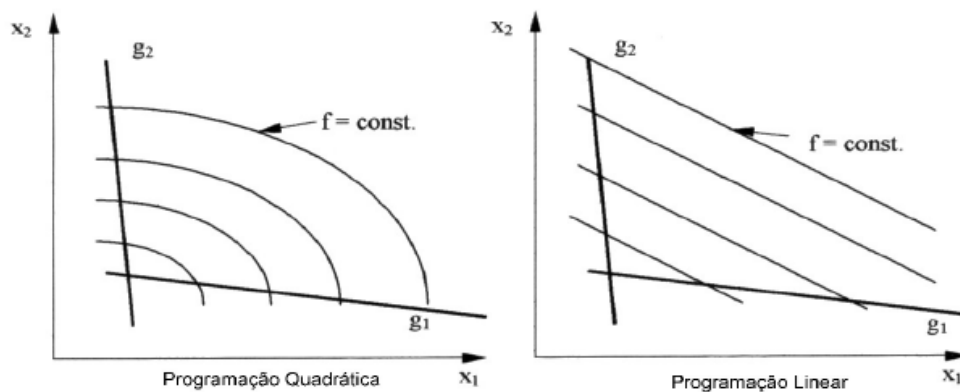


Figura 29: Problema com função objetiva quadrática e restrições lineares e função objetivo linear com restrições lineares. Fonte: (Nash e Sofer, 1996)

### 6.3.2 Otimização Baseada no Ensino-Aprendizagem (TLBO)

O algoritmo de otimização baseado em ensino-aprendizagem ou teaching learning based optimization (TLBO), foi proposto por Rao, Savsani e Vakharia em 2011 para a otimização de problemas de projeto mecânico. O método baseia-se na

influência de um professor sobre os estudantes. Assim como outros algoritmos inspirados na natureza, TLBO é também um método baseado em populações e utiliza uma população de soluções para atingir a solução global. A população, neste caso, corresponde a uma classe de estudantes. O algoritmo TLBO é dividido em duas fases, a Fase do Professor (Teacher Phase) e a Fase do Aluno (Learner Phase). Fase do Professor significa aprender através do professor, e Fase do Aluno significa aprender através da interação com outros estudantes.

Em cada iteração, na Fase do Professor é selecionado um professor, que é o indivíduo com melhor aptidão. Após essa escolha, os indivíduos (estudantes) aprendem com o professor, se movendo na sua direção, por meio do fator de aprendizado, calculado de forma aleatória.

Depois, na Fase do Aluno, cada indivíduo é comparado a um a outro escolhido aleatoriamente, e um novo indivíduo é criado de forma a se mover na direção do melhor novo indivíduo.

No TLBO, os aprendizes em uma sala de aula são considerados uma população. O algoritmo admite que o professor é o indivíduo que apresenta o valor de avaliação da função objetivo mais ajustado. O professor dissemina conhecimento na classe, desta forma a média da turma está diretamente associada à capacidade do professor. Se o professor for competente a média da turma passará de A para B, conforme apresentado na Figura 30 e o um novo professor surgirá. O processo é repetido até atingir-se o número especificado de iterações e o mínimo global corresponde ao melhor professor obtido (Degertekin e Hayalioglu, 2012).

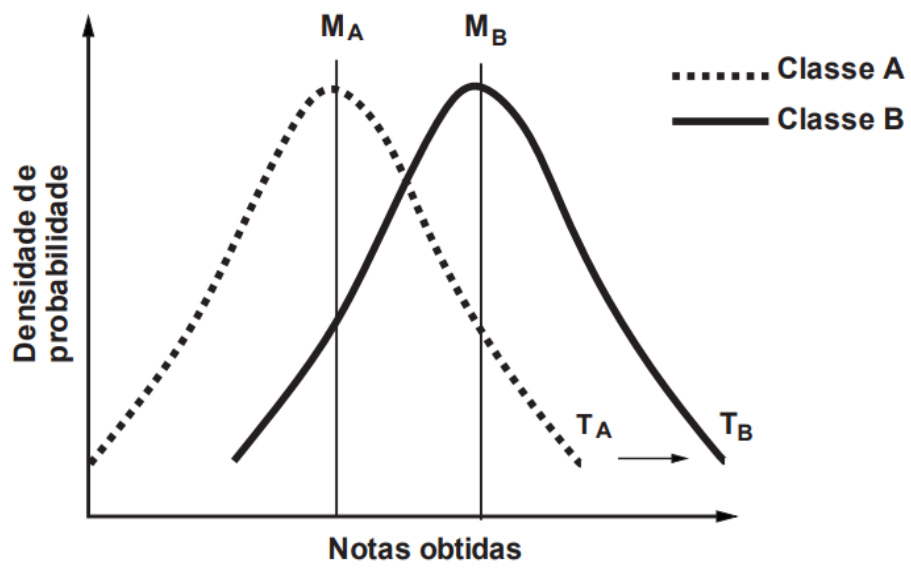


Figura 30: Esquema de funcionamento do algoritmo TLBO. Fonte: (Degertekin e Hayaloglu, 2012)

A demonstração do funcionamento do algoritmo TLBO é apresentada no fluxograma da Figura 31.

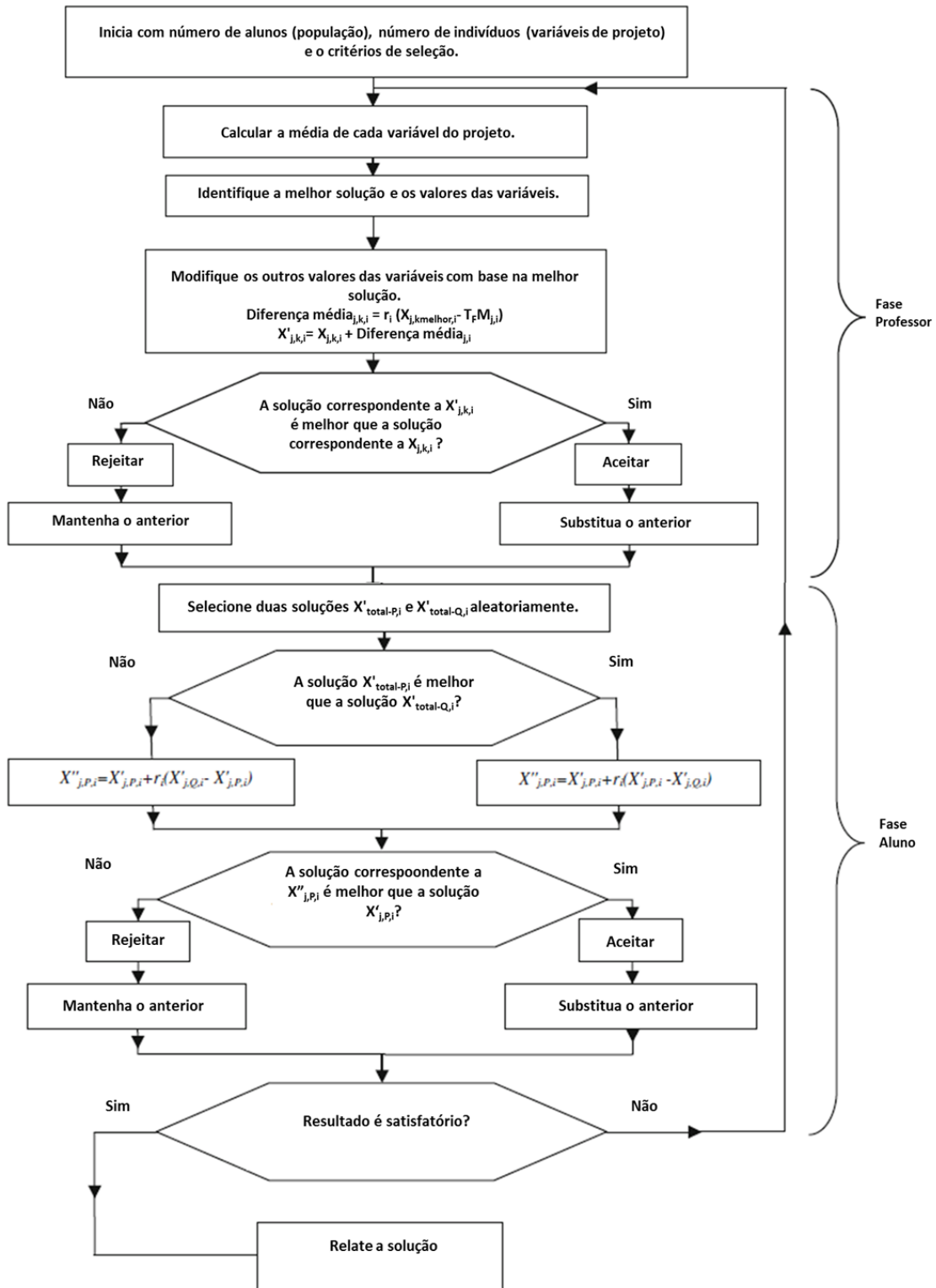


Figura 31: Fluxograma do algoritmo TLBO. Fonte: (Rao, 2012)

### 6.3.3 Algoritmo de Ponto Interior

Por muito tempo, os Algoritmos de Ponto Interior foram desenvolvidos apenas pelos matemáticos russos, no final da década de 1960 por Dikin e Antsyz e no início da década de 1970 por Evtushenko, Zhadan e Zorkaltsev. A partir da década de 1970, esses algoritmos eram usados ativamente na implementação dos modelos de engenharia de energia. Na segunda metade da década de 1980, esses algoritmos receberam maior atenção em muitos países.

O resultado de alguns estudos experimentais independentes mostrou a alta eficiência computacional estabelecida, a partir dos algoritmos de ponto interior. Através dos resultados alcançados ficou claro que os algoritmos de ponto inferior são tão eficientes quanto os algoritmos do método simplex para resolver os problemas de programação linear.

O método simplex e suas variantes começam com uma solução de ponto extremo na região viável e em cada iteração move-se para um ponto extremo adjacente com um valor objetivo melhorado, sempre percorrendo o limite da região viável. A Figura 31 ilustra a sequência de pontos após cada iteração (mostrada como "1,2,3") pelo método simplex, onde as setas ao longo do limite mostram o caminho. Examinar apenas soluções adjacentes reduz o esforço computacional em cada iteração (Ravindran et. al, 2006).

Ao contrário do método simplex, os métodos do ponto interior, atravessam o interior da região viável, como mostra a Solução Ótima na Figura 32.

O principal problema com os métodos de pontos interiores é a necessidade de identificar as melhores dentre todas as direções possíveis em uma dada solução. A ideia básica é reduzir o número de iterações, embora cada iteração envolva um enorme esforço computacional.

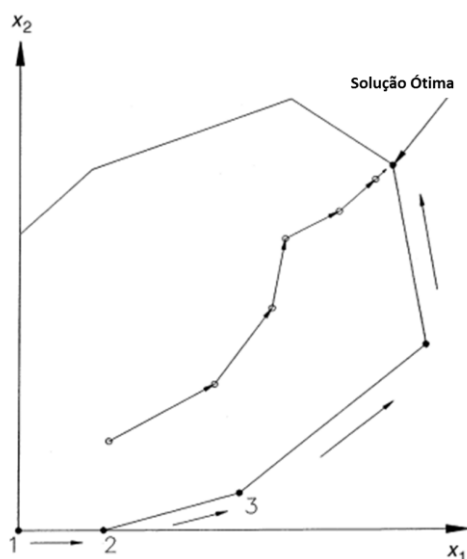


Figura 32: Diferença entre os métodos Simplex e de Ponto Interior. Fonte: (Ravindran et. al, 2006).

Nos algoritmos de ponto interior, a solução ótima é realizada no domínio dos pontos interiores em relação às restrições de desigualdade, ou seja, todas as restrições de desigualdade são cumpridas de forma estrita em cada iteração. Isso determina o nome que é usado para esses algoritmos (Zorkaltsev e Mokryi, 2017).

O algoritmo de Ponto Interior é um algoritmo amplamente utilizado em problemas de programações lineares os quais possuem restrições de desigualdade, conforme apresentado na Equação 6.4.3.

Min  $f(x)$

Sujeito a:

$$A.x \leq b \tag{6.4.3}$$

$$A_{eq}.x \leq b_{eq}$$

$$lb.x \leq ub$$

Onde:

- ✓  $A$  é matriz de igualdade e  $b$  é um vetor;
- ✓  $A_{eq}$  é a matriz de desigualdade e  $b_{eq}$  é um vetor;
- ✓  $lb$  é um vetor com os limites inferiores das variáveis do espaço de busca e  $ub$  é o vetor com os limites superiores das variáveis do espaço de busca.

## **7. MODELO DE OTIMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DA CAL**

### **7.1 Introdução**

Atualmente, é importante para a indústria da cal contar com um modelo para auxiliar na avaliação de seu desempenho durante o processo de fabricação, considerando os custos, qualidade e impacto ambiental, quando se utilizam combustíveis alternativos.

Na revisão de literatura realizada, encontram-se poucos trabalhos relacionados ao emprego de técnicas de otimização direcionadas ao processo de fabricação da cal.

Neste capítulo, apresenta-se a metodologia utilizada, assim como os critérios e etapas adotados com a finalidade de elaborar o modelo de otimização para a indústria da cal.

A coleta de dados foi realizada através da legislação pertinente em relação às restrições de emissões atmosféricas, metais pesados e, dioxinas e furanos no produto, enquanto as características do calcário, dos combustíveis e qualidade da cal foram através de análises químicas fornecidas pela empresa estudada.

Para obter os resultados do modelo matemático de otimização foi utilizado o “software” MATLAB® versão R2017a. Os algoritmos de otimização TLBO e de Ponto Interior foram adaptados para o problema de otimização com restrições e o algoritmo SQP foi obtido pela toolbox do software Matlab.

A função objetivo custo é composta dos custos da matéria-prima e custos de combustíveis durante o processo. A matéria-prima utilizada neste modelo de otimização é o calcário. Como combustíveis, foram utilizados o Coque Verde de Petróleo, a Moinha de Carvão Vegetal e a Casca de Café.

Para a elaboração das restrições referentes às emissões atmosféricas de material particulado, óxidos enxofre e óxidos de nitrogênio foram baseadas na legislação pertinente. As restrições referentes à qualidade da cal são representadas pelo teor de metais pesadas, dioxinas e furanos.

Com as funções objetivo e restrições feitas, pode-se obter os pontos ótimos aplicando as técnicas de otimização.

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 apresentado na Figura 33 apresenta a ordem dos cálculos do modelo quando se realiza a mistura de combustíveis no processo de fabricação da cal.

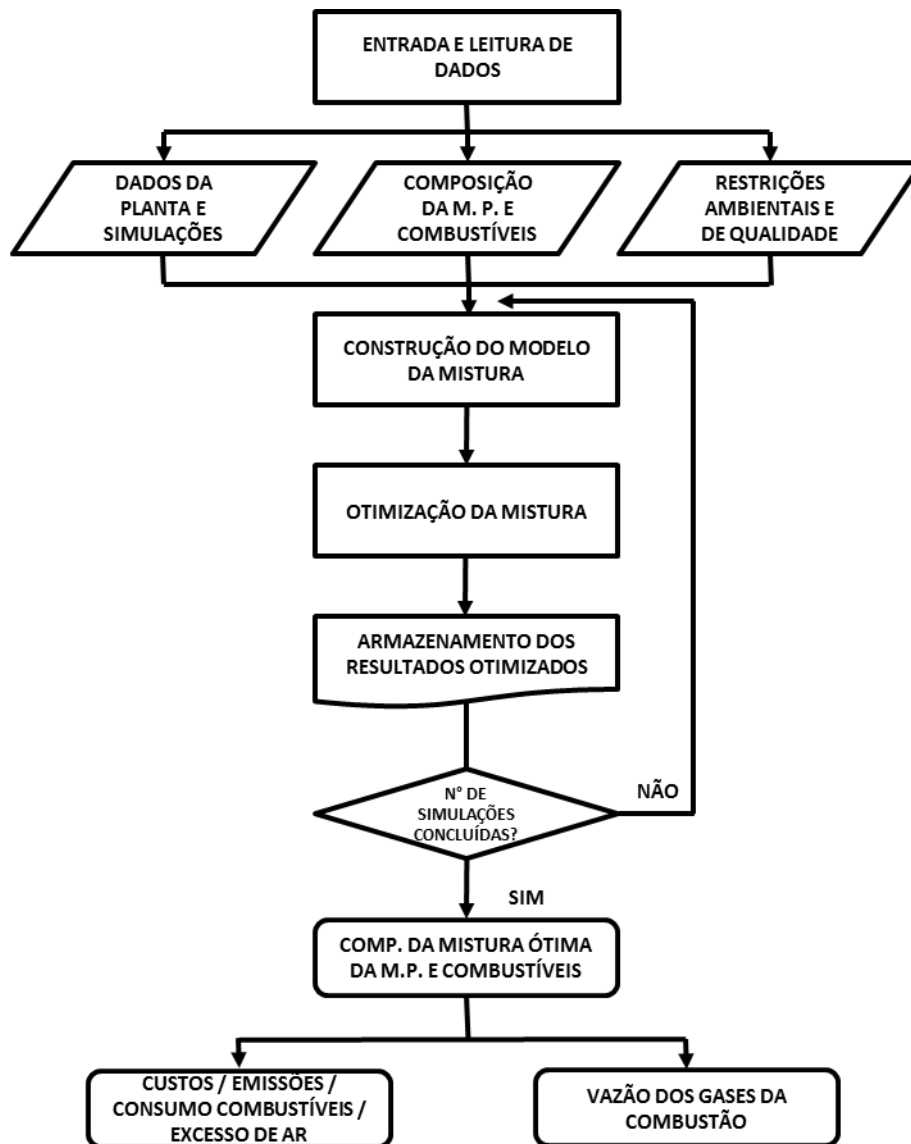


Figura 33. Fluxograma do modelo quando se realiza mistura de combustíveis na fabricação da cal. Fonte: (Minucci, 2017).

## 7.2 Construção do Modelo da Mistura da Matéria-Prima e dos Combustíveis

O objetivo do modelo que forma parte do fluxograma proposto (Figura 32) é de obter a composição ótima da matéria-prima e combustíveis para a fabricação da cal. 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 Tabelas 21 e 22 apresentam as características da matéria-prima e dos combustíveis utilizados para a fabricação da cal que servirão para a construção do presente modelo.

Tabela 20. Composição química da matéria-prima (% em peso)

Matéria Prima		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	CO <sub>2</sub>
Calcário	X <sub>1</sub>	55,00	0,03	0,07	0,28	0,068	0,54	0,011	40,00

Fonte: (Lhoist, 2017)

Tabela 21. Composição química dos combustíveis utilizados (% em peso)

Componentes	Coque de Petróleo (% em peso)	Moinha de Carvão (% em peso)	Casca de Café (% em peso)
	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
<b>C</b>	85	46,45	11,94
<b>H</b>	4,80	5,70	-
<b>O</b>	2,70	42,65	-
<b>N</b>	2,50	1,41	0,15
<b>S</b>	1,50	0,07	0,05
<b>Cinzas</b>	1,00	4,40	15,00
<b>Voláteis</b>	9,00	76,10	30,00
<b>PCI</b>	7.700 kcal/kg	3.941 kcal/kg	5.000 kcal/kg
<b>Arsénio</b>	1,52 mg/kg	1,69 mg/kg	1,71 mg/kg
<b>Cádmio</b>	1,01 mg/kg	1,13 mg/kg	1,14 mg/kg
<b>Chumbo</b>	2,02 mg/kg	2,26 mg/kg	2,28 mg/kg
<b>Cromo</b>	4,55 mg/kg	62,50 mg/kg	5,13 mg/kg
<b>Dioxinas e Furanos</b>	7,40 ng/kg	-	-

Fonte: (Lhoist, 2017).

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 quatro variáveis que representam a matéria prima e os combustíveis, estas variáveis são: Calcário ( $X_1$ ), Coque de Petróleo ( $X_2$ ), Moinha de Carvão ( $X_3$ ), Casca de Café ( $X_4$ ) representadas por porcentagens.

Cabe mencionar que, os valores da composição da matéria-prima e dos combustíveis apresentados nas Tabelas 21 e 22 podem mudar em função da região onde é extraída a matéria-prima e a origem dos combustíveis.

Uma vez identificadas as principais variáveis de decisão e com a composição dos combustíveis e da matéria-prima, procede-se a construção do modelo 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 paralelo de fluxo regenerativo, a qualidade da cal produzida e o custo mínimo da composição utilizada, onde todas essas variáveis são consideradas no modelo linear proposto através da função objetivo representada na Equação 7.1.

$$C = \sum_{i=1}^n p_i \cdot x_i \quad (7.1)$$

A função objetivo (C) do modelo deverá procurar a obtenção de um custo mínimo na produção da cal, levando em consideração os custos da matéria-prima e dos combustíveis.

Tomando como base os valores da Tabela 21 e Tabela 22 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 da matéria-prima e dos combustíveis. Inicialmente, são adotados custos da matéria-prima e dos combustíveis como uma média, os valores são apresentados na forma de variáveis e representam os diferentes componentes que parte do processo como: Calcário ( $W_1$ ), Coque de Petróleo ( $W_2$ ), Moinha de Carvão ( $W_3$ ), Casca de Café ( $W_4$ ), sendo W o custo da matéria-prima e dos combustíveis.

As restrições do modelo foram construídas atendendo à operação estável do forno, os padrões de emissões atmosféricas e a qualidade da cal.

$$\text{Min } W_1X_1 + W_2X_2 + W_3X_3 + W_4X_4 \quad (7.2)$$

Sujeito a:

$$55x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \geq 89 \quad (7.3)$$

$$55x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 100 \quad (7.4)$$

$$0,03x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 1,50 \quad (7.5)$$

$$0,07x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 0,20 \quad (7.6)$$

$$0,28x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 1,50 \quad (7.7)$$

$$0,068x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 1,00 \quad (7.8)$$

$$0,54x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 1,60 \quad (7.9)$$

$$0,011x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 0,01 \quad (7.10)$$

$$40,00x_1 + 0x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 2,00 \quad (7.11)$$

$$0x_1 + 1,50x_2 + 0,07x_3 + 0,05x_4 \leq 470,00 \quad (7.12)$$

$$0x_1 + 2,50x_2 + 1,41x_3 + 0,15x_4 \leq 470,00 \quad (7.13)$$

$$0x_1 + 1,52x_2 + 1,69x_3 + 1,71x_4 \leq 10,00 \quad (7.14)$$

$$0x_1 + 1,01x_2 + 1,13x_3 + 1,14x_4 \leq 20,00 \quad (7.15)$$

$$0x_1 + 2,02x_2 + 2,26x_3 + 2,28x_4 \leq 100,00 \quad (7.16)$$

$$0x_1 + 4,55x_2 + 62,50x_3 + 5,13x_4 \leq 200,00 \quad (7.17)$$

$$0x_1 + 7,40x_2 + 0x_3 + 0x_4 \leq 500,00 \quad (7.18)$$

$$0x_1 + 0x_2 + 16489,14x_3 + 20920x_4 = 1715,44 * [1 - (\% \text{Percentual Pet Coke} / 100)] \quad (7.19)$$

$$0x_1 + 32216,8x_2 + 0x_3 + 0x_4 = 1715,44 * (\% \text{Percentual Pet Coke} / 100) \quad (7.20)$$

A Equação 7.3 e 7.4 representa a restrição referente à porcentagem de óxido de cálcio (CaO) presente na cal. O teor de CaO da cal deve ficar acima de 89 e 100% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.5 representa o limite referente à porcentagem de Óxido de Alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentes na cal. O teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da cal não deve ficar acima de

1,50% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.6 representa o limite referente à porcentagem de Óxidos de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presentes na cal. O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da cal não deve ficar acima de 0,20% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.7 representa o limite referente ao Óxido de Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) presentes na cal, onde esta pode reagir com a sílica e a alumina dando silicatos de cálcio, ou aluminossilicato de cálcio o que se associa à água lentamente, com fraco desenvolvimento de calor e pouco aumento de volume. O teor de  $\text{SiO}_2$  da cal não deve ficar acima de 1,50% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.8 representa o limite referente à porcentagem de Óxido de Fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) presentes na cal. O teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  da cal não deve ficar acima de 1,00% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.9 representa o limite referente à porcentagem de Óxido de Magnésio ( $\text{MgO}$ ) presentes na cal. O teor de  $\text{MgO}$  para a cal calcítica não deve ficar acima de 1,60% , pois é considerado impureza para alguns segmentos, como para fabricação de Precipitado de Carbonato de Cálcio, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.10 representa o limite referente à porcentagem de Óxido de Manganês ( $\text{MnO}$ ) presentes na cal. O teor de  $\text{MnO}$  da cal não deve ficar acima de 0,01% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A Equação 7.11 representa a restrição referente à porcentagem de Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) presentes na cal. O teor de Dióxido de Carbono da cal tem como função verificar se o minério foi bem calcinado ou se ficou parte sem reagir, não deve ficar acima de 2,00% para que se tenha uma cal de excelente qualidade, conforme descrito no item 2.2 do Capítulo 2 (Tabela 7).

A restrição apresentada na Equação 7.12 refere-se às emissões de enxofre contido nos combustíveis utilizados. Os valores para os modelos foram adotados da Tabela 15 no item 2.4.2 do Capítulo 2.

A restrição apresentada na Equação 7.13 refere-se às emissões de nitrogênio contido nos combustíveis utilizados. Os valores para os modelos foram adotados da Tabela 16 no item 2.4.3 do Capítulo 2.

As restrições das Equações 7.14 até 7.17 são referentes às concentrações dos metais pesados, como arsênio (Equação 7.14), cádmio (Equação 7.15), chumbo (Equação 7.16) e cromo (Equação 7.17), contidos geralmente nos combustíveis utilizados no processo de calcinação. Os valores das restrições foram extraídos da Tabela 9 no item 2.2.5 do Capítulo.

A restrição da Equação 7.18 é referente às concentrações de dioxinas e furanos, contidos, geralmente, nos combustíveis utilizados no processo de calcinação. O valor da restrição foi extraído da Tabela 8 no item 2.2.4 do Capítulo.

As Equações 7.19 e 7.20 representam o consumo específico de calor, requerido pelo forno de fluxo paralelo regenerativo. O valor de 1.715,44 KJ/Kg é um valor utilizado pelos fornos da região e este valor pode oscilar entre um máximo e um mínimo, dependendo do calcário e dos tipos de combustíveis utilizados no processo de calcinação.

### **7.3 Exemplo de Cálculo**

Na sequência, mostra-se 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, inicialmente, requerer uma considerável entrada de dados. Entre as principais características do programa têm-se:

- ✓ Que pode trabalhar com 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);

- ✓ O software implementa três técnicas de otimização de busca global e o usuário pode avaliar os resultados de cada técnica individualmente;
- ✓ Que o próprio programa constrói os principais modelos, como o da matéria-prima e dos combustíveis.

Na sequência, são apresentadas as telas do programa com os dados de entrada e os resultados, com a finalidade dar uma ideia de como é realizado a simulação.

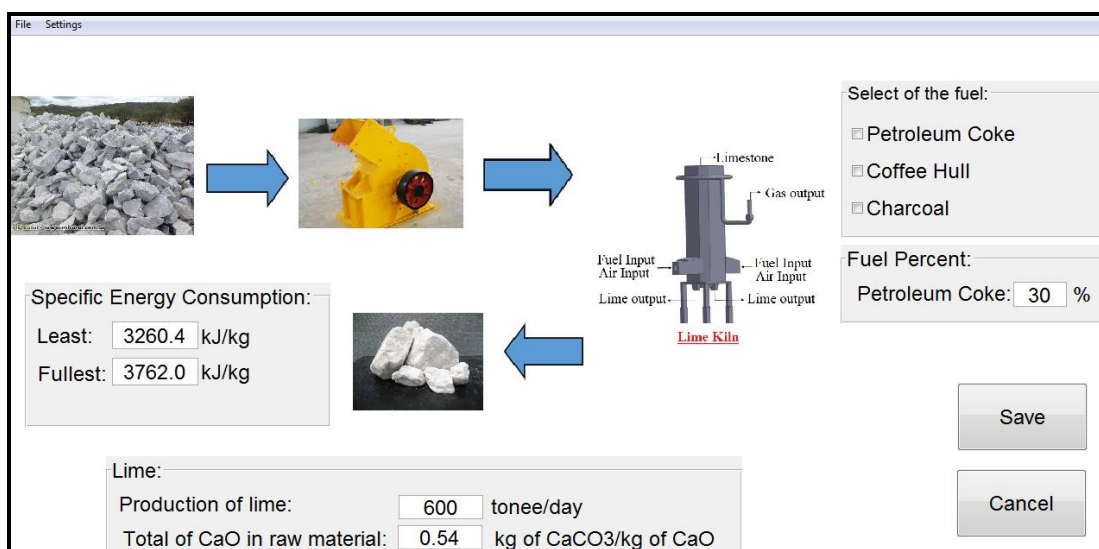


Figura 34. Entrada de dados da planta.

Na Figura 34, são fornecidos os principais dados da planta como produção diária de cal, consumo específico de calor que o forno precisa para a fabricação da cal, o percentual de combustível coque a ser utilizado e o total de Óxido de Cálcio (CaO) presente na matéria-prima.

As Figuras 35 e 36 mostram os custos do calcário e dos 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.

<b>Feedstock</b>		
Limestone:	<input type="text" value="10.50"/>	R\$/ton
<input type="button" value="Cancel"/>		<input type="button" value="Accept"/>

Figura 35. Dados de entrada do custo do calcário.

<b>Average fuel cost</b>		
Fuel cost:		
Petroleum Coke:	<input type="text" value="520"/>	R\$/ton
Charcoal:	<input type="text" value="225"/>	R\$/ton
Coffee Hull:	<input type="text" value="170"/>	R\$/ton
<input type="button" value="Cancel"/>		<input type="button" value="Accept"/>

Figura 36. Dados de entrada dos custos dos combustíveis.

Os dados de entrada referentes à composição química do calcário e dos combustíveis são apresentados nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

### Composition of feedstock

Oxides	%Weight
CaO:	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0.07
SiO <sub>2</sub> :	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	0.068
MgO:	0.54
MnO:	0.011
CO <sub>2</sub> :	40

Cancel
Accept

Figura 37. Dados de entrada do calcário.

### Chemical Composition of Fuels

Petroleum Coke	%weign	Charcoal	%Weight	Coffee Hull	%weign
C:	85	C:	46.45	C:	11.94
H:	4.80	H:	5.70	H:	0
O:	2.70	O:	42.65	O:	0
N:	2.50	N:	1.41	N:	0.15
S:	1.50	S:	0.07	S:	0.05
Minerals:	1.00	Minerals:	4.40	Minerals:	15
Volatiles:	9.00	Volatiles:	76.10	Volatiles:	30
PCI:	7.70	PCI:	5.00	PCI:	5.00
Arsenic:	1.52	Arsenic:	1.69	Arsenic:	1.71
Cadmium:	1.01	Cadmium:	1.13	Cadmium:	1.14
Plumb:	2.02	Plumb:	2.26	Plumb:	2.28
Chrome:	4.55	Chrome:	62.50	Chrome:	5.13
Dioxins and furans:	7.40	Dioxins and furans:		Dioxins and furans:	

Figura 38. Dados de entrada dos combustíveis.

A Figura 39 apresenta as restrições ambientais, qualidade e energia do modelo proposto.

**Constraints of Standards**

Oxide Constrains			Constraints of the oxides:		Constraints of the fuels	
	Min %Weight	Max %Weight		Max		
CaO:	89	100	Sulfur oxide:	470 mg/Nm <sup>3</sup>	Heat in kiln:	3800 kJ/kg
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :		1.50	Nitrogen oxides:	470 mg/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> :	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :		0.20	Particulate matter:	100 mg/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> free (%):	7
SiO <sub>2</sub> :		1.50	Arsenic:	10 mg/kg		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :		1.00	Cadmium:	20 mg/kg		
MgO:		1.60	Plumb:	100 mg/kg		
MnO:		0.01	Chrome:	200 mg/kg		
CO <sub>2</sub> :		2.00	Dioxins and furans:	500 pg/kg		

Figura 39. Dados de entrada das restrições.

A Figura 40 apresenta as opções dos métodos utilizados para cálculo do modelo proposto, enquanto a Figura 41 apresenta os resultados do modelo de otimização.

**Optimization**

Select the optimization algorithm:

Figura 40. Métodos utilizados para cálculo do modelo.

RESULTS	
<b>Optimization:</b>	
	Tonne
Limestone:	1,78
Petroleum Coke:	0,080675
Coffee Hull:	0,001112
Charcoal:	0,004455
<b>Cost:</b>	61,70
<b>Fuel Flow:</b>	
Dry Base:	134 Nm <sup>3</sup> /s
Wet Base:	143 Nm <sup>3</sup> /s

Figura 41. Resultados do modelo proposto.

## 7.4 Resultados

Os resultados obtidos respondem, satisfatoriamente, às restrições impostas ao modelo. O próprio modelo penaliza quando alguma restrição de qualidade, ambiental ou outra é violada, procurando obter a composição ótima para os combustíveis utilizados no processo com o menor custo.

Através do modelo apresentado é possível otimizar a composição dos combustíveis quando se deseja queimar combustíveis alternativos em Fornos Verticais de Fluxo Paralelo Regenerativo, calculando os níveis de substituição do coque por moinha de carvão e casca de café. Este modelo mostrou-se satisfatório com base nos resultados apresentados, tanto por manter os valores de composição química dentro dos padrões de qualidade como também por encontrar custos menores de produção.

O cenário ideal seria substituir completamente o Coque de Petróleo por outros combustíveis alternativos. Porém, em aplicações práticas na empresa estudada ainda não é possível este cenário.

Sendo assim, um estudo a respeito da quantidade de Coque de Petróleo que deve entrar no forno de cal foi conduzido de modo que foi fixado a porcentagem de Coque de Petróleo que deve entrar no forno e avaliou-se o custo final.

Na Tabela 22, são apresentados os resultados alcançados utilizando o algoritmo de Programação Quadrática Sequencial (SQP); em seguida, nas Tabelas 23 e 24 são

utilizados os algoritmos de Ponto Interior (PI) e Otimização Baseado em Ensino-Aprendizagem (TLBO), respectivamente, para validação dos resultados do primeiro método.

Nas Tabelas de 22 a 24 a coluna “% Fixa de Coque” representa a porcentagem de poder calorífico inferior (PCI) a que o combustível coque de petróleo deve fornecer para a queima no forno. As colunas “Coque”, “Moinha de Carvão” e “Casca de Café” apresenta a quantidade em toneladas de cada combustível necessário para produzir 1 tonelada de cal, em seguida a coluna “Custo” apresenta o custo de produção por tonelada de cal considerando os valores de combustíveis e o do calcário.

Observa se na Tabela 22 e na Figura 42 que o menor custo de produção alcançado pelo modelo utilizando o algoritmo SQP foi de R\$ 73,30 para cada tonelada de cal produzida. Esse custo de produção corresponde a seguinte mistura de combustíveis: 0,0354 toneladas de Coque e 0,161 toneladas de Moinha de Carvão.

Tabela 22. Resultados da otimização utilizando o algoritmo SQP.

<b>% Fixa de Coque</b>	<b>Calcário (ton/ton de cal)</b>	<b>Coque (ton/ton de cal)</b>	<b>Moinha de Carvão (ton/ ton de cal)</b>	<b>Casca de Café (ton/ton de cal)</b>	<b>Custo (R\$/ton de cal)</b>
30%	1,77	0,0354	0,161	0	73,30
40%	1,77	0,0472	0,138	0	74,30
50%	1,77	0,059	0,115	0	75,20
60%	1,77	0,0708	0,0923	0	76,20
70%	1,77	0,0826	0,0692	0	77,10
80%	1,77	0,0945	0,0461	0	78,10
90%	1,77	0,106	0,0231	0	79,02

A Figura 42 mostra um gráfico da composição da mistura dos combustíveis em função da porcentagem fixada de coque de petróleo utilizando o método SQP. De acordo com este gráfico, é possível perceber que é inviável o uso de Casca de Café na mistura e que a medida que a quantidade de Coque de Petróleo aumenta, a quantidade de Moinha de Carvão diminui.

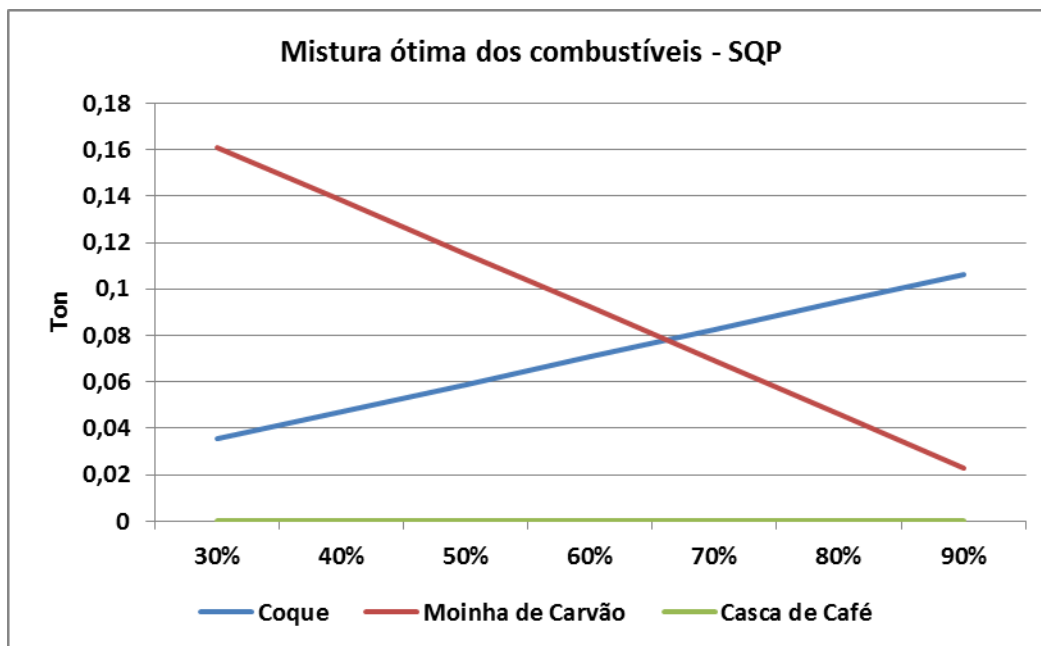


Figura 42. Mistura ótima dos combustíveis utilizando o algoritmo SQP.

Observa-se na Tabela 23 e na Figura 43, que o menor custo de produção alcançado pelo modelo utilizando o algoritmo Ponto Interior foi de R\$ 73,90 para cada tonelada de cal produzida. Esse custo de produção aconteceu na mistura com 30% mínimo de Coque: 0,0354 toneladas de Coque, 0,161 toneladas de Moinha de Carvão e 0,00000542 toneladas de Casca de Café.

Tabela 23. Resultados da otimização utilizando o algoritmo PI.

% Fixa de Coque	Calcário (ton/ton de cal)	Coque (ton/ton de cal)	Moinha de Carvão (ton/ ton de cal)	Casca de Café (ton/ton de cal)	Custo (R\$/ton de cal)
30%	1,83	0,0354	0,161	0,00000542	73,90
40%	1,83	0,0472	0,138	0,00000357	75,00

50%	1,84	0,059	0,115	0,00000719	76,00
60%	1,85	0,0708	0,0923	0,00000465	77,01
70%	1,86	0,0826	0,0692	0,00000376	78,04
80%	1,87	0,0944	0,0461	0,00000994	79,10
90%	1,87	0,106	0,0233	0,00000072	80,20

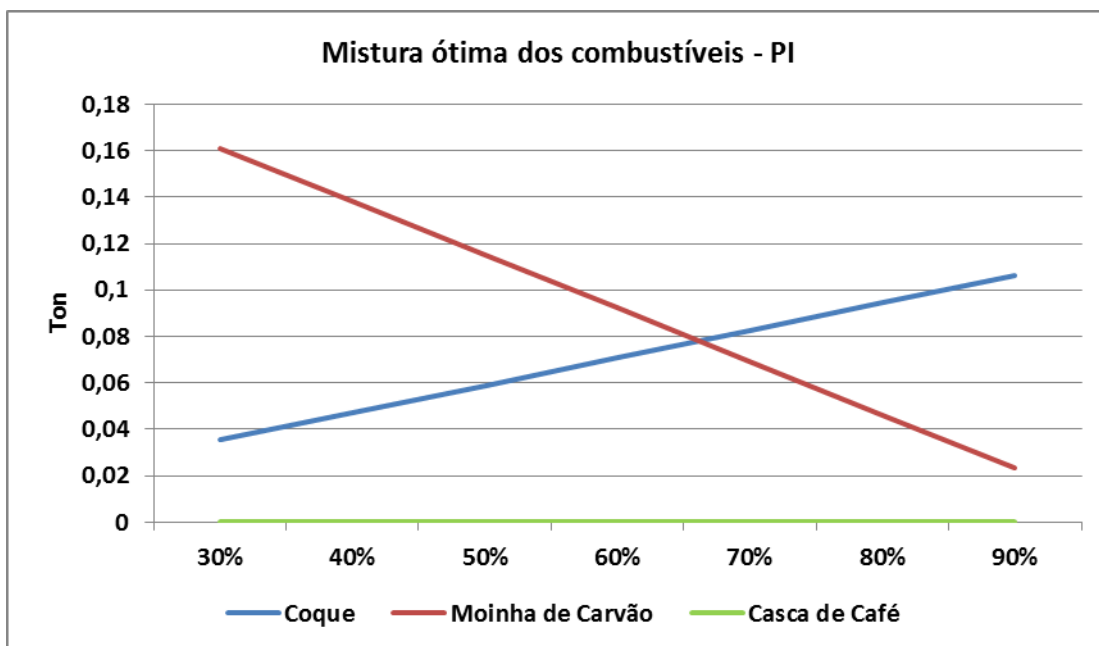


Figura 43. Mistura dos combustíveis utilizando o algoritmo PI.

Observa-se na Tabela 24 e na Figura 44 que o menor custo de produção alcançado pelo modelo utilizando o algoritmo TLBO foi de R\$ 61,70 para cada tonelada de cal produzida. Esse custo de produção corresponde a seguinte mistura de combustíveis: 0,080675 toneladas de Coque, 0,001112 toneladas de Moinha de Carvão e 0,004455 toneladas de Casca de Café.

Tabela 24. Resultados da otimização utilizando o algoritmo TLBO.

% Fixa de Coque	Calcário (ton/ton de cal)	Coque (ton/ton de cal)	Moinha de Carvão (ton/ton de cal)	Casca de Café (ton/ton de cal)	Custo (R\$/ton de cal)
30%	1,78	0,0801	0,00014	0,00839	61,80

40%	1,78	0,080675	0,001112	0,004455	61,70
50%	1,78	0,080275	0,000149	0,007478	61,77
60%	1,78	0,0805	0,001103	0,005368	61,73
70%	1,78	0,0806	0,000638	0,005693	61,80
80%	1,78	0,0807	0,002161	0,00509	62,05
90%	1,78	0,080967	0,002012	0,00322	61,90

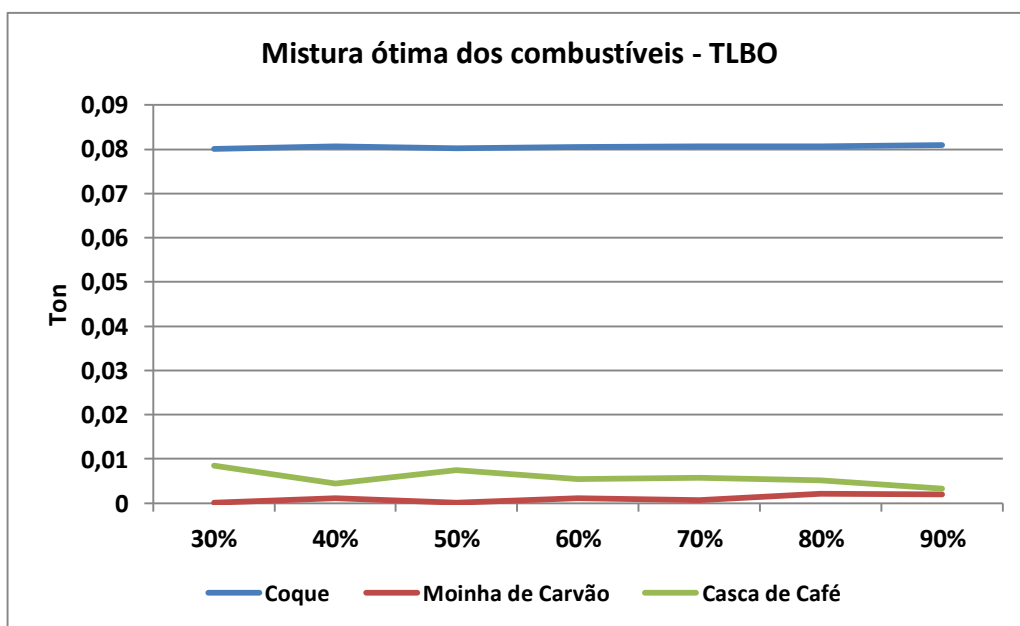


Figura 44. Mistura ótima de combustíveis utilizando o algoritmo TLBO.

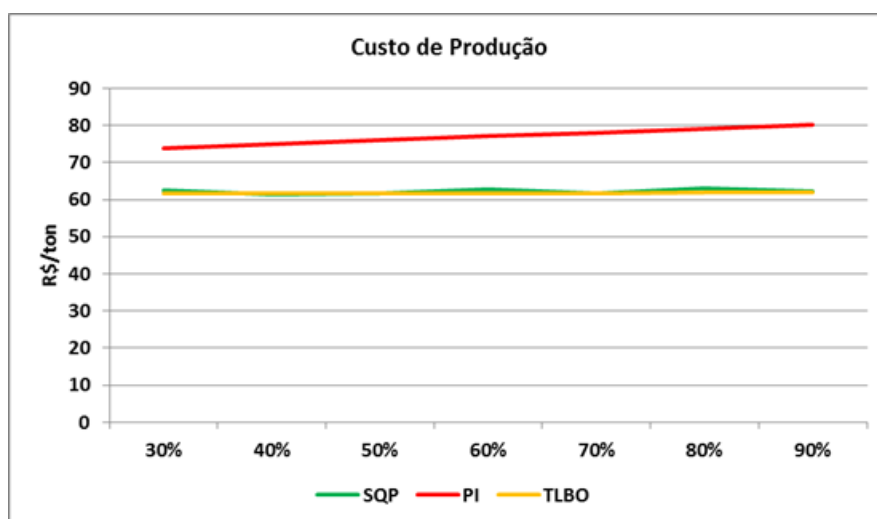


Figura 45. Custo de Produção por algoritmo utilizado no modelo.

Comparando os métodos utilizados concluímos que o menor custo de produção alcançado pelo modelo foi utilizando o algoritmo TLBO com o valor de R\$ 61,70 para cada tonelada de cal produzida em Fornos de Fluxo Paralelo Regenerativo. Esse custo de produção corresponde a seguinte mistura de combustíveis: 0,080675 toneladas de Coque, 0,001112 toneladas de Moinha de Carvão e 0,004455 toneladas de Casca de Café.

A Tabela 25 compara o melhor resultado alcançado pelo modelo com o custo real da mistura de combustíveis para produzir uma tonelada de cal. Esse custo é praticado atualmente por uma empresa do Centro Oeste de Minas Gerais em Fornos Verticais de Fluxo Paralelo Regenerativo.

Tabela 25. Comparação do melhor resultado do modelo com o custo real.

<b>Descrição</b>	<b>Resultado do Modelo</b>	<b>Praticados pela empresa</b>
Coque (ton/ton de cal)	0,080675	0,0912
Moinha de Carvão (ton/ton de cal)	0,001112	0,00961
Casca de Café (ton/ton de cal)	0,004455	-
Custo (R\$/ton)	R\$ 61,70	R\$ 65,78

Na Tabela 25 observa se que o Custo de Produção em Reais por Tonelada de Cal produzida pode ser reduzido em até R\$ 4,08 quando se aplica o algoritmo TLBO na mistura de combustíveis, substituindo um percentual do Coque por Moinha de Carvão e Casca de Café.

## 8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Como descrito no início deste trabalho, a indústria da cal tem procurado soluções no que diz respeito aos combustíveis utilizados para a fabricação da cal virgem e ao controle de emissões de poluentes tudo isto, com o objetivo de atender a qualidade do produto final e às normas ambientais.

Com a queima direta no forno, através do chamado teste de queima, pode-se obter o comportamento destes combustíveis no forno de fluxo paralelo regenerativo, mas a legislação vigente é bastante rigorosa a esse respeito, devendo-se cumprir uma série de requisitos impostos pelos órgãos ambientais antes de realizar qualquer teste, motivo pelo qual a modelagem apresentada pode ser uma ferramenta para as indústrias da cal, ajudando a compreender o comportamento dos principais parâmetros que influenciam em um determinado processo, com menores custos para as indústrias. Claro está que estes modelos não refletem a realidade, devido à complexidade do mundo real. Mas no caso da indústria da cal, através da modelagem, é possível simular o comportamento da utilização de combustíveis alternativos como substitutos parciais do coque verde de petróleo em fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo.

No trabalho apresentado, é possível calcular os níveis de substituição do combustível primário pelos combustíveis alternativos, se considerando os níveis aceitáveis de emissões de poluentes e as normas de qualidade da cal.

O trabalho foi realizado com a finalidade de obter uma análise de sensibilidade sobre os principais parâmetros que podem afetar a qualidade da cal, o meio ambiente, a estabilidade do forno e o custo de produção da cal utilizando técnicas de otimização. Pode-se observar:

- ✓ A composição química dos combustíveis e do calcário que são utilizados no processo;
- ✓ A produção de cal e o consumo específico de calor;
- ✓ O custo da matéria-prima e dos combustíveis;
- ✓ Os limites de emissões estabelecidos pela legislação e a qualidade da cal, podendo realizar simulações em situações críticas com finalidade de verificar como pode afetar novos limites ao produto final.

Como resultados alcançados pelo trabalho pode-se citar:

- ✓ Composição da mistura de combustíveis, substituindo um percentual de Coque por Moinha de Carvão e Casca de Café;
- ✓ Custo de produção utilizando combustíveis alternativos.

De acordo com os resultados apresentados na Seção 7.4 deste trabalho, é possível perceber que o custo de produção obtido com a substituição do Coque por combustíveis alternativos foi reduzido em R\$ 4,08 por tonelada de cal produzida, quando se utiliza o modelo.

Além da redução do custo de produção, cabe ressaltar que a substituição dos combustíveis não-renováveis por combustíveis alternativos e o atendimento aos padrões de qualidade e à legislação ambiental vigente fazem parte do desenvolvimento estratégico da empresa e é de suma importância para o futuro da empresa.

Finalmente, concluímos que o modelo apresentado pode se tornar uma ferramenta indispensável para a indústria da cal, quando se deseja a obtenção de melhores resultados de um processo. Os benefícios são aqueles procurados pela empresa: diminuição dos custos e aumento dos lucros, sem deixar de lado a qualidade do produto e o respeito ao meio ambiente.

## **8.1 Recomendações**

Ao analisar os resultados gerados pelo presente trabalho, recomenda-se:

- ✓ A aplicação real de técnicas de otimização na operação de um Forno de Fluxo Paralelo Regenerativo na indústria da cal;
- ✓ Verificar a influência da perda de calor do forno em condições reais no modelo de otimização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 06453. Cal virgem para Construção Civil. 2003. 5.p.

ABPC. Associação Brasileira dos Produtores de Cal. Visão Geral do Setor da Cal, São Paulo, 2014.

AP. Apoio Projetos 2016. Produtos e Equipamentos. Disponível em: < <http://www.apoioprojetos.com.br/produtos-e-equipamentos.html> >. Acesso em 10 mar. 2017.

BEN. Balanço Energético Nacional 2015. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Energia. Disponível em: < [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br) >. Acesso em 10 fev. 2017.

BES, A. Dynamic process simulation of limestone calcinations in normal shaft kilns. Doctoral Thesis, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, 2006. Disponível em: < <http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2006/agnbes.pdf> >. Acesso em: 02 mar. 2017.

BIZZO, W; GOLDSTEIN Jr., L. Incineração de lixo urbano com geração de energia elétrica. In: Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 1995, Campinas. Unicamp, 1995. 6 p.

BOYNTON, R. S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. USA, 1980.

BRASIL. 2003. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa 05/2003. Disponível em: < <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=658207411> >. Acesso em 05 abr. 2017.

\_\_\_\_\_. 2010. Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT). Segundo inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa relatórios de referência emissões de gases de efeito estufa nos processos industriais - produtos

minerais. Parte II. Produção de Cal. Outros Usos do Calcário e Dolomita. Produção e Uso de Barrilha. Brasília. MCT, 2010.

\_\_\_\_\_. 2012. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos. Disponível em: < [http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E99F974D/Doc\\_PNRS\\_consultaspublicas1.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E99F974D/Doc_PNRS_consultaspublicas1.pdf) > . Acesso em: 19 mar. 2017.

\_\_\_\_\_. 2013. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo. Brasília: MMA, 2013. 188 p.

\_\_\_\_\_. 2006. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa 27/2006. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=76854> >. Acesso em 05 abr. 2017.

\_\_\_\_\_. 2012 Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Anuário Estatístico 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/cultura/cafes/saibamais>. Acesso em 26 mai. 2016.

BRITO, J. O. Carvão Vegetal no Brasil: Gestões econômicas e ambientais. São Paulo, 1990.

CAL PONTA. Ciclo da Cal. 2017. Disponível em: < <http://www.calponta.com.br/> >. Acesso em: 25 mar. 2017.

CAMPOS, C. A. Monografia: Planejamento Estratégico de Marketing: O caso da Cooperaríso, Lavras: UFLA, 2002.

CARPIO, R. C. Estado da arte do processo produtivo da cal na região Centro Oeste de Minas Gerais. ForSci.: r. cient. IFMG campus Formiga, Formiga, v. 1, n. 1, p. 49-60, jul./dez. 2013.

CARPIO, R. C. Otimização no coprocessamento de resíduos na indústria de cimento envolvendo custos, qualidade e impacto ambiental. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá. 2005. 194 p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1ºRelatório de Referência do Estado de São Paulo de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa, período de 1990 – 2008. Inventário das Emissões de CO2 por queima de combustíveis no Estado de São Paulo, 1990 a 2008: Abordagem de Referência (Top Down). São Paulo, 2010.

COELHO, S. T., LATA, K. Traditional Biomass Energy: Improving its Use and Moving to Modern Energy Use. In: International Conference for Renewable Energies, 2004, Bonn. Thematic Background Paper, Germany, 2004.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2015. Cal. Brasília, 2015. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> > Acesso em: 02 mar. 2017, p 36-37.

DEGERTEKIN, S. O., HAYALIOGLU, M. S. Sizing Optimization of truss structures using teaching-learning-based optimization. Comput. Struct. 2012.

DUARTE, G. R. Um algoritmo inspirado em colônias de abelhas para otimização numérica com restrições. Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, 2015.

EBC. Núcleo de Estudos de Economia de Baixo Carbono. Produção de Cal. Ribeirão Preto, 2014.

EIPPCB; IPTS. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control - Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. European Union, 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Resíduos Agrofloretais e Agroindustriais para produção de briquetes e paletes. Brasília, 2015.

EULA. The European Lime Association - A Competitive and Efficient Lime Industry, Cornerstone for a Sustainable Europe. European Union, 2014.

FLETCHER, K., GROSE, L. Moda e Sustentabilidade: Design para mudança. São Paulo: Senac, 2012.

- GARCIA, R. Combustíveis e Combustão Industrial. Editora Interciência, 2013.
- GOMES, P. A., OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. In: SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC, 1982.
- GRIPP, W. G. Aspectos técnicos e ambientais da incineração de resíduos sólidos urbanos: considerações sobre a proposta para São Paulo. São Carlos. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) UFCS, 1998. 208 p.
- GUIMARÃES, J. E. P. A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil. Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 341 p., 2002.
- GUTIÉRREZ, A. S. et al. Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba. Journal of Cleaner Production, v. 31, p. 126-136, aug. 2012.
- HASSIBI, M. Factors Affecting the Quality of Quicklime (CaO): From Mining to Manufacturing to Usage 2009. Revisão 01 - 05 mar. 2009.
- HILL, N.; MASON, K. How to calculate the energy efficiency of your lime burning process. Practical Action, World Cement, 1997.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Anuário Estatístico 2008. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2008> >. Acesso em 26 mai. 2016.
- IEA. 2001. International Energy Agency. The Use of Petroleum Coke in Coal-fired Plant. Disponível em: < <http://www.iea-coal.org/documents/81057/5401/The-use-of-petroleum-coke-in-coal-fired-plant> >. Acesso em 05 abr. 2017.
- \_\_\_\_\_. 2012. International Energy Agency. World Energy Outlook. Disponível em: < <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/English.pdf> >. Acesso em 05 mar. 2017.

IPT; CEMPRE. Instituto de Pesquisas Tecnológicas - Comissão Empresarial para Reciclagem. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo, 1995. 278 p.

YANG, X. S. Engineering Optimization: An Introduction with Metaheuristic Applications. University of Cambridge. Cambridge, United Kingdom. 2012.

KIM, H. J., CHOI, J. E. and CHUN, H.H. Hull-form optimization using parametric modification functions and particle swarm optimization. Vol. 21. 2015

LECHTENBERG, D., DILLER, H. Alternative Fuel and Raw Material Handbook for the Cement and Lime Industry, MVW Lechtenberg e Partner. Germany, 2012.

LEE, S. et al. Handbook of Alternative Fuel Technologies, Taylor & Francis Group. England, 2002.

LHOIST. Transformando Rocha em Cal. 2017. Disponível em: < [http://www.lhoist.com/pt\\_br/transformando-rocha-em-cal-calc%C3%ADtica-ou-dolom%C3%ADtica](http://www.lhoist.com/pt_br/transformando-rocha-em-cal-calc%C3%ADtica-ou-dolom%C3%ADtica) >. Acesso em: 25 mar. 2017.

MALIK, A. K. Optimization Techniques. In: I K International Publishing House, 2012.

MATTOS, K. M. C. et al. A importância do gerenciamento de resíduos sólidos do setor de fabricação de artefatos de couro. In: 29º Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2009.

MEDEIROS, P. T. Processos de Fabricação e Controle de Qualidade de Cal e Cimento, UFPB, 2008. p.22.

MENEGUCCI, F. et al. Resíduos têxteis: Análise sobre descarte e reaproveitamento nas indústrias de confecção. In: 16º Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 2015.

METSO. Calcinação de Cal. 2017. Disponível em: < <http://www.metso.com.br/produtos/piroprocessamento/calcinacao/> >. Acesso em: 05 abr. 2017.

MINAS GERAIS, 2013. Deliberação Normativa COPAM Nº 187, de 19 de setembro de 2013. Estabelece condições e limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=29875> >. Acesso em 17 mar. 2017.

NASH, S. G., SOFER, A. Linear and Nonlinear Programming. McGraw-Hill. New York, USA. 1996.

OATES, O. A. H. Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses. Weinheim : Wiley-VCH, 1998.

PETROBRÁS. Óleos Combustíveis: Informações Técnicas. 2017. Disponível em: < <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual-tecnico-oleo-combustivel-assistencia-tecnica-petrobras.pdf> >. Acesso em: 22 mar. 2017.

PINHEIRO, P. C. C. et al. A produção de carvão vegetal: teoria e prática. Belo Horizonte, 2006.

QUALLICAL. Cal Virgem e Cal Hidratada. 2017. Disponível em: < <http://www.quallical.com.br/download.html> >. Acesso em: 15 fev. 2017.

RAO, R. V. Teaching Learning Based Optimization Algorithm and Its Engineering Applications. Sardar Vallabhbhai National Institute of Technology Surat. Gujarat, India. 2016.

RAVINDRAN, A., RAGSDELL, K. M., REKLAITIS, G. V. Engineering Optimization: Methods and Applications. New Jersey, Canada. 2006.

SAGASTUME, A. G. Exergy-based indicators to evaluate the possibilities to reduce fuel consumption in lime production. Universidad de Cienfuegos. Cienfuegos, Cuba. 2010.

SILVA, A. C. Estudo e Otimização da Reação de Hidratação do Óxido de Cálcio. Uberlândia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) UFU, 2007.125 p.

SILVA, J. O. Perfil da Cal. Ministério de Minas e Energia (MME), 2009

TSUTIYA, M. T. Metais Pesados: O Principal Fator Limitante para o Uso Agrícola De Biossólidos das Estações de Tratamento de Esgotos. In: 20° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, São Paulo. USP, 1995, p. 753-761.

U.S. EPA. United States Environmental Protection Agency. Soil Screening Guidance: Technical Background Document, 1996.

USGS. U. S. Geological Survey - Mineral Commodity Summaries 2016. Virginia, 2016. Disponível em: < <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf> >. Acesso em: 12 mar. 2017, p 98-99.

VOTORANTIM. Processo de Fabricação da Cal. 2017. Disponível em: < [http://www.vcimentos.com.br/htms-ptb/Produtos/Cal\\_procFabricacao.html](http://www.vcimentos.com.br/htms-ptb/Produtos/Cal_procFabricacao.html) >. Acesso em: 24 mar. 2017.

WILLEMANN, G. T. Setor da Cal no Brasil 2010. Disponível em: < <http://mati2010aguitenfen.blogspot.com.br/>. Acesso em: 05 abr. 2017.

ZORKALTSEV, V. I., MOKRYI, I. V. Interior Point Algorithms in Linear Optimization. Melentiev Energy Systems Institute. Russia, 2017.