

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ricardo André Dal Molin Filho

**VIABILIDADE DE QUEIMA DE CASCA DE EUCALIPTO EM FORNOS DE
CIMENTO**

Sorocaba

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ricardo André Dal Molin Filho

**VIABILIDADE DE QUEIMA DA CASCA DE EUCALIPTO EM FORNOS DE
CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba

2020

André Dal Molin Filho, Ricardo

Viabilidade de queima de casca de eucalipto em fornos de cimento /
Ricardo André Dal Molin Filho -- 2020.

80f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Fábio Minoru Yamaji

Banca Examinadora: Gabriela Tami Nakashima, João Lúcio de Barros

Bibliografia

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo André Dal Molin Filho, realizada em 31/07/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Profa. Dra. Gabriela Tami Nakashima (UFSCar)

Prof. Dr. João Lúcio de Barros (IFSP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

DEDICATÓRIA

A minha filha Ana Beatriz e a meu pai Antonio Carlos, este “in memoriam”.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao “Eterno” por toda a minha vida, por essa oportunidade de crescimento profissional e com certeza também pessoal. Ao professor Dr. Yamaji e toda sua equipe de laboratório, em especial ao Gabriel, braço forte nessa jornada. Também agradeço a Eng. Química Iara Farrapo por um apoio incondicional e fundamental na elaboração deste projeto. Ao Analista Químico Giovani Oliveira dos Santos. E claro não menos, a minha esposa, Regina, que me incentivou e ficou sempre ao meu lado.

RESUMO

MOLIN FILHO, Ricardo André Dal. Viabilidade de queima da casca de eucalipto em fornos de cimento. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais - Universidade Federal de São Carlos, *campus Sorocaba*, Sorocaba, 2020.

Fábricas de cimento, possuem fornos rotativos que utilizam combustíveis, tanto fósseis, coprocessados ou renováveis (biomassas), aos quais são capazes de absorver todas as cinzas produzidas durante o processo, bem como permitem adequar a matéria-prima aos novos combustíveis. Atualmente, as cimenteiras já coprocessam pneus, combustíveis líquidos ou pastosos e sinalizam uma crescente demanda por biomassas. O objetivo foi estudar a viabilidade de queima das cascas de eucaliptos em fornos de cimento. Foram utilizadas aproximadamente 10 toneladas de cascas de eucalipto (resíduo de uma indústria de painéis). Foi realizada a caracterização da casca de eucalipto por meio de análise imediata (teor cinzas – ASTM D1102-84, teor voláteis – ASTM E872-82 e carbono fixo pela diferença), densidade a granel (DIN 14778), umidade (ASTM E871-2013.30), PCS por bomba calorimétrica (IKA C200), análise termogravimétrica (TGA / Perkin Elmer), microscopia eletrônica de varredura (MEV / HITACHI TM 3000) acoplado a espectroscopia de Raio X por dispersão de energia (EDS). Os resultados da análise imediata mostraram um teor de cinzas de 4,89%, voláteis de 78,46% e carbono fixo de 16,65%. As análises de MEV/EDS indicaram alumínio e sílica com mais de 30% sugerindo contaminação do material. A umidade variou entre 20 a 45%, e densidade de 33 a 52 kg/m³ indicando um material bem heterogêneo. O PCS do eucalipto foi de 4206 kcal/kg, valor considerado atrativo para as indústrias cimenteiras. O TGA mostrou uma temperatura final de decomposição em 600°C favorecendo uma queima rápida nos fornos de cimento, onde a temperatura de controle é próxima a 880°C. Com isso, a queima da casca de eucalipto tornou-se viável no forno de cimento com 2,5t/h, possibilitando 7% de substituição térmica, preservando a qualidade e o meio ambiente. Os resultados também indicam a possibilidade de aumentar a dosagem da casca de eucalipto, sendo necessário um período maior de testes para assegurar o limite exigido para a qualidade do clínquer.

Palavras-chave: eucalipto, coprocessamento, substituição térmica, e clínquer.

ABSTRACT

MOLIN FILHO, Ricardo André Dal Molin. Viability of burning eucalyptus bark in cement kilns: 2020. Master Thesis in Materials Science – Federal University of São Carlos, *Campus of Sorocaba*, Sorocaba, 2020.

Cement factories, have rotary kilns that use fuels, either fossil, coprocessed or renewable (biomass) and are capable of absorbing all the ash produced during the process, as well as allowing the raw material to be adapted to new fuels. Currently, cement companies already coprocess tires, liquid or paste fuels and signal and increasing demand for biomasses. The objective was to study the of this research is to study the viability of burning eucalyptus bark in cement kilns. Approximately 10 tonnes of eucalyptus bark (waste from a panel industry) were used. Eucalyptus bark was characterized by immediate analysis (ash content – ASTM D1102-84, volatile content – ASTM E872-82 and fixed carbon by difference), bulk density (DIN 14778), moisture (ASTM E871-2013.30), PCS by calorimetric pump (IK C200), thermogravimetric analysis (TGA/Perkin Elmer), scanning electron microscopy (SEM/HITACHI TM 3000) coupled to X-Ray spectroscopy by energy dispersion (EDS). The results by immediate analysis showed an ash content of 4.89%, volatiles of 78,46% and a fixed carbon of 16.65. The SEM/EDS analyzes indicated aluminum and silica with more than 30% suggesting material contamination. The moisture varied between 20 to 45% and density from 33 to 52 kg/m³ indicating a very heterogeneous material. The PCS of the eucalyptus bark was 4206 kcal/kg, a value considered attractive for the cement industries. The TGA showed a final decomposition temperature of 600 ° C favoring a rapid burning in cement kilns, where the control temperature is close to 880 ° C. As a result, the burning of the eucalyptus bark became viable in the cement kiln at 2.5t / h, allowing for 7% thermal replacement, preserving quality and the environment. The results also indicate the possibility of increasing the dosage of the eucalyptus bark, requiring a longer period of tests to ensure the required limit for the quality of the clinker.

Keywords: eucalyptus, coprocessing, thermal replacement, and clinker.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Balança comercial de árvores plantadas entre 2012 e 2018.....	19
Figura 2. Balança comercial por produto	19
Figura 3. Distribuição de área plantada de eucalipto em 2018.....	20
Figura 4. Resíduos sólidos gerado em 2018 no Brasil	24
Figura 5. Processo de fabricação do cimento	28
Figura 6. Processo de troca de calor entre a farinha e os gases do sistema.....	30
Figura 7. Cristais de alita em vários tamanhos.....	31
Figura 8. Cristais de belita arredondados e azulados	32
Figura 9. Fusão intersticial da mistura de cristais de ferrita e aluminato	33
Figura 10. Fase cristalina da formação da farinha crua em clínquer.....	34
Figura 11. Casca de eucalipto para queima no forno de cimento.....	39
Figura 12. Armazenamento de CDR e também disponível para casca de eucalipto com cobertura e armazenamento	39
Figura 13. Sistemas transportadores via correia (A) ou leito fluidizado (B).....	40
Figura 14. Balança dosadora (A) e esteira de alimentação do forno (pneu inteiro) (B).....	40
Figura 15. Painel para controles dos coprocessados (A) ou casca de eucalipto/ pneu inteiro (B)	41
Figura 16. Chegada do caminhão com a casca de eucalipto (A) e vista superior da casca no caminhão (B)	46
Figura 17. Material recebido (A), separação da granulometria da casca de eucalipto (B).....	46
Figura 18. Material armazenado dentro do barracão.....	47
Figura 19. Material sendo abastecido no leito fluidizado	47
Figura 20. MEV ampliada em 100x da casca de eucalipto "in natura"	52
Figura 21. EDS caracterizado do MEV 100x.....	52
Figura 22. MEV ampliada em 180x da casca de eucalipto "in natura"	53
Figura 23. EDS caracterizado do MEV 180x.....	53
Figura 24. MEV ampliada em 600x da casca de eucalipto "in natura"	54
Figura 25. EDS caracterizado do MEV 600x.....	54
Figura 26. MEV ampliada em 1000x da casca de eucalipto "in natura"	55
Figura 27. EDS caracterizado do MEV 1000x.....	55
Figura 28. Análises termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada da casca de eucalipto "in natura" sob atmosfera de N ₂ . Amostra de 12 mg, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹ , tendo uma razão de aquecimento de 20°C.min ⁻¹ , no intervalo de 50 a 750°C	56
Figura 29. Tendência das variáveis de processo durante a operação normal sem casca de eucalipto em um forno de cimento para a produção de clínquer	61
Figura 30. Tendência das variáveis de processo durante a operação com queima da casca de eucalipto em um forno de cimento para produção de clínquer	62
Figura 31. Fotomicrografia da visão geral da amostra de clínquer na matriz. Ampliação de 100x	65
Figura 32. Fotomicrografia dos destaques dos cristais de alita. Ampliação de 400x.....	66
Figura 33. Fotomicrografia dos destaques dos cristais de belita em início de digestão (A/B) e com deficiência para moagens de grãos de sílica (A/B'). Ampliação de 100x.....	67
Figura 34. Fotomicrografia da fase intersticial "em rede" mostrando o segundo resfriamento normal. Ampliação de 400x	68
Figura 35. Fotomicrografia da porosidade de forma dispersa. Ampliação de 100x.....	68
Figura 36. Fotomicrografia do CaO livre disperso. Ampliação de 100x	69

Figura 37. Fotomicrografia dos periclasos subdiomórficos e dispersos com grãos de MgO. Ampliação de 100x..... 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de lignina insolúvel e teor de extrativos para eucalipto	21
Tabela 2. Análise imediata e de poder calorífico superior para as diversas biomassas	22
Tabela 3. Caracterização da madeira de eucalipto	23
Tabela 4. Análises físicas e químicas da casca e da madeira de <i>E. urograndis</i>	25
Tabela 5. Resultados referentes às análises de poder calorífico, análise química elementar e imediata	26
Tabela 6. Resumo das variáveis entre a casca de eucalipto e a madeira de eucalipto.....	26
Tabela 7. Caracterização da casca de eucalipto	27
Tabela 8. Composição dos componentes mineralógicos em distintos clínqueres	33
Tabela 9. Parâmetros de fabricação do clínquer (T0 e T1)	45
Tabela 10. Resultado do cálculo de substituição térmica.....	48
Tabela 11. Média da análise imediata da casca de eucalipto	48
Tabela 12. Poder calorífico superior (PCS) e teor de umidade da casca de eucalipto limpo	49
Tabela 13. Densidade a granel da casca de eucalipto e umidade média	51
Tabela 14. Parâmetros químicos do clínquer referência (T0 e T1)	64
Tabela 15. Parâmetros físicos da distribuição granulométrica do clínquer (T0 e T1).....	65
Tabela 16. Classificação da reatividade do clínquer, base C ₃ S, orientada pela empresa de cimento....	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Variações polimórficas da alita	31
Quadro 2. Comparativo dos valores encontrados entre as variáveis de processo para a produção de clínquer em branco (T0) e com T1 (casca de eucalipto)	58
Quadro 3. Parâmetros de controle para melhorias na qualidade clínquer	71
Quadro 4. Comparação do clínquer sem e com a queima da casca de eucalipto	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

BS- Base Seca

CP- Cimento Portland

CDR- Composto Derivado de Resíduo

CDRU- Composto Derivado de Resíduo Urbano

C2S- Belita

C3A- Fase aluminato

C3S- Alita

C4AF- Ferrita

DTA- Análise Térmica Diferencial

EDS- Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

EPI- Equipamento de Proteção Individual

FSC- Fator de Saturação de CaO

GCV- Gross Calorific Value

HA- Hectare

HDF- High Density Fiberboard

MA- Módulo de Alumina

MDF- Medium Density Fiberboard

MDP- Medium Density Particleboard

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

mmCA- Milímetros de Coluna d'água

MP- Material particulado

MS- Módulo de Sílica

NBR- Norma Brasileira

rpm- Rotação por minuto

PCI- Poder Calorífico Inferior

PCS- Poder Calorífico Superior

PI- Pneu Inteiro

PIB- Produto Interno Bruto

ppm- Partes por milhão

Pré-cal- Pré Calcinador

T0- Clínquer referência

T1- Clínquer com casca de eucalipto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1 Eucalipto	18
2.2 Madeira de eucalipto	21
2.2.1 Resíduos de eucalipto.....	23
2.3 Casca de eucalipto.....	24
2.4 Produção de cimento	27
2.5 Processo de clínquerização.....	29
2.6 Combustíveis e coprocessamento.....	34
2.7 Cenário de produção de cimento	35
2.8 Legislação	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Análises laboratoriais	39
3.1.1 Recebimento, armazenamento e utilização no coprocessamento da casca de eucalipto	39
3.1.2 Umidade	41
3.1.3 Separação, moagem e granulometria.....	41
3.1.4 Densidade a granel	42
3.1.5 Análise imediata.....	42
3.1.6 Poder calorífico superior (PCS)	43
3.1.7 Análises termogravimétrica (TGA).....	43
3.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	44
3.2 Coleta e controle da amostra de clínquer referência e teste (T0 e T1)	44
3.2.1 Coleta de clínquer.....	44
3.2.2 Caracterização do clínquer referência e teste (T0 e T1).....	44
3.2.3 Parâmetros para fabricação do clínquer referência e teste (T0 e T1)	44
3.3 Preparo da biomassa.....	46
3.3.1 Preparo da casca de eucalipto para a queima no forno de cimento	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Casca de eucalipto.....	48
4.1.1 Características físicas da casca de eucalipto	51

4.2	Comparativo da fabricação de clínquer referência (T0) e o clínquer obtido com a queima da casca de eucalipto (T1).....	57
5.	CONCLUSÃO	74
6.	REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

As necessidades atuais e futuras de substituição térmicas em fornos de cimento vêm de encontro com as urgências mundiais de redução de combustíveis fósseis, e a busca por fontes renováveis.

Biomassas estão entre as fontes renováveis de maior perspectiva. A biomassa é conhecida por ser um material orgânico de origem biológica e não fóssil, podendo ser encontrada na forma de resíduos vindos de produções agrícolas, sólidos urbanos, culturas florestais, atividades pecuaristas e silvicultural, produzindo um menor valor de emissões de gases (CO₂, NO_x e SO₂) (NAKASHIMA et al., 2017).

Neste trabalho optou-se por trabalhar com a casca de eucalipto (biomassa). A escolha se explica pela grande disponibilidade do material, proximidade entre a fonte geradora (indústria de painéis) e a fonte consumidora (indústria cimenteira), e por ser um resíduo com pouco aproveitamento na fonte geradora.

A queima da biomassa em fornos de cimento pode ser uma alternativa de grande potencial para aproveitamento da casca de eucalipto. O processo baseia-se na queima de diversos combustíveis (incluindo as cascas) para a geração de energia. As cinzas geradas, são incorporadas no produto principal, o clínquer (que é a matéria-prima do cimento). Os gases residuais e fumos são produzidos a níveis aceitáveis e controlados na operação. Na fase posterior, o cimento, que em sua receita possui cerca de 75% do clínquer é controlado por reduções granulométricas ou por adições químicas como gesso, calcário, escória, pozolanas, dependendo do tipo de cimento a ser produzido.

O forno de cimento tem uma produção de 4000 t/dia de clínquer. O combustível principal é o coque verde de petróleo (330 t/dia) e coprocessa cerca de 32% (105 t/dia) entre pneus e "lixo" urbano (denominado CDR- composto derivado de resíduo). Com uma temperatura de 880 °C.

Estima-se realizar uma substituição térmica importante e atrativa (redução de custos) para a fábrica em relação aos combustíveis injetados no forno, sendo realizada sem perdas importantes na produção de clínquer. Durante a queima, variáveis de processos serão controladas para garantir a qualidade do clínquer, entre as principais: temperatura da pré-calção, temperatura da zona de queima, oxigênio de escape da torre e produtividade. Os parâmetros de qualidade serão analisados por fluorescência de raio-x também no decorrer da operação, tais como: FSC (fator de saturação de CaO), MA (módulo de alumínio), MS (módulo

de sílica) (farinha e clínquer), C_3S (alita) e C_3A (fase aluminato) (clínquer), que são determinantes para um produto final bem reativo. Por fim, as amostras do clínquer foram caracterizadas por ensaios químicos, físicos e, mineralógicos.

O objetivo foi utilizar a casca de eucalipto, ver sua viabilidade de queima como combustível em fornos de cimento. Neste estudo foram considerados e analisados os impactos da queima da casca no processo, meio ambiente e os aspectos restritivos no clínquer produzido.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Eucalipto

A área de florestas plantadas no Brasil chegou à marca de 7,83 milhões de hectares em 2018, onde 72,41% desse total era representado por eucaliptos, 20,05% por Pinus e 7,54% por outros tipos (seringueira, acácia, teca e paricá). Essa área de plantio está localizada em Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, Espírito Santo, Bahia, Tocantins, Piauí, Maranhão, Pará e Amapá (IBÁ, 2019). Dentre toda essa extensão tem-se 6,3 milhões de hectares certificados em manejo florestal (área produtiva, de conservação e outros usos), e 3,5 milhões de hectares certificados para área de árvores plantadas (IBÁ, 2019).

O setor de árvores cultivadas para fins industriais cresceu grandemente nos últimos 3 anos no Brasil, esse crescimento representou cerca de 1,3% do PIB brasileiro e 6,9% do PIB industrial, fazendo com que o país se tornasse líder mundial na exportação de celulose de fibra curta (IBÁ, 2019).

Pode-se acreditar que o Brasil é referência mundial em árvores plantadas e em ramos originários da madeira como produção de papel, celulose e painéis. Esta sustentabilidade tem feito do Brasil um país competitivo e inovador gerando em todas as regiões brasileiras empregos e rendas (IBÁ, 2018). Atualmente a celulose se encontra como o 3º maior produto do agronegócio a ser exportado no país (IBÁ, 2019).

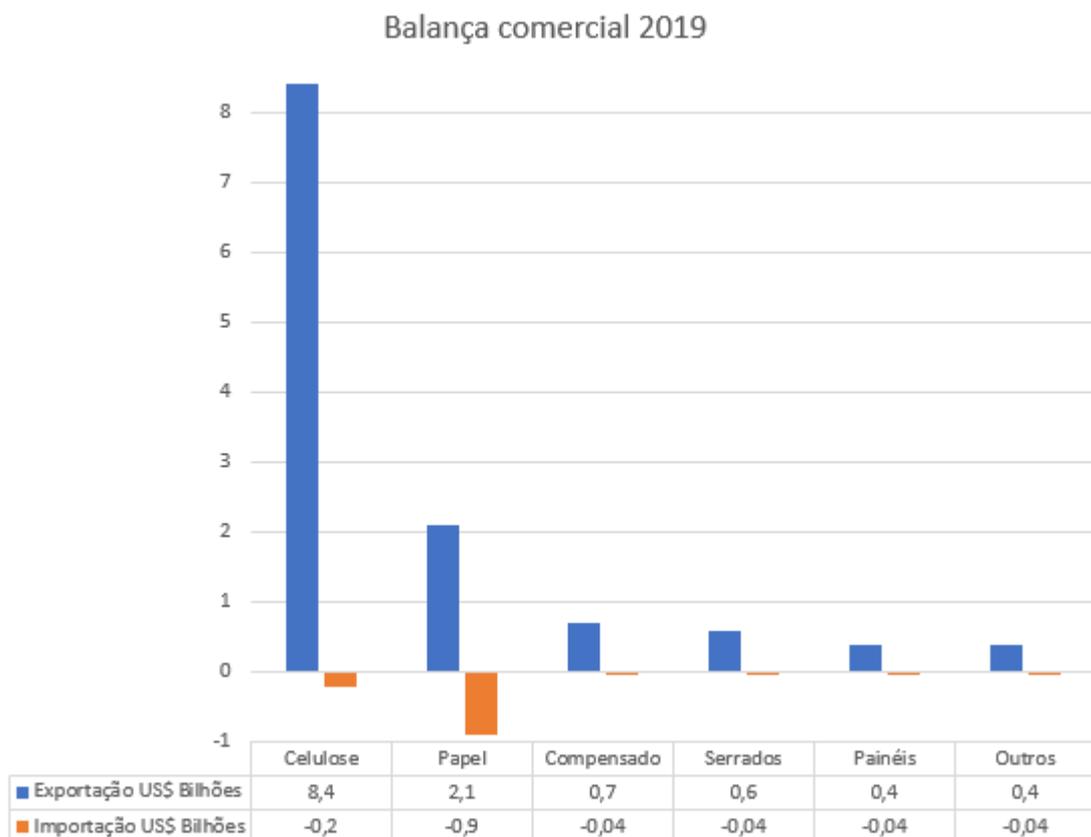
O índice de exportação do setor de árvores plantadas cresceu 12,3% desde 2012 até 2018 (Figura 1), onde no ano de 2018 teve-se um aumento de exportação com a celulose (Figura 2). Os maiores receptores da exportação vinda do Brasil é a China, Europa e Estados Unidos.

Figura 1. Balança comercial de árvores plantadas entre 2012 e 2018



Fonte: Adaptado IBÁ, 2019.

Figura 2. Balança comercial por produto



Fonte: Adaptado IBÁ, 2019.

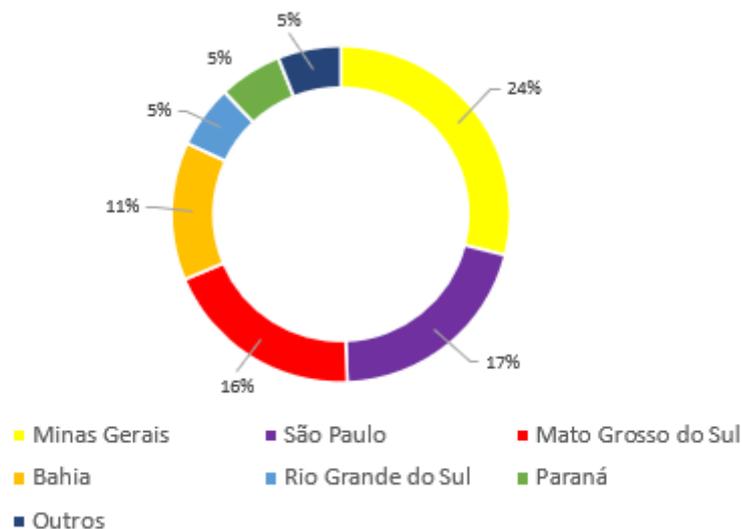
Em 2018 o país se encontrava como o 2º maior produtor de celulose, com uma alta de 8% em relação ao ano anterior, onde 30% eram destinados para o mercado doméstico e 70% para a exportação, de um montante de 14,7 milhões de toneladas. Dentre todo o papel produzido, 100% vinham de florestas plantadas, totalizando 10,4 milhões de toneladas, onde 19% era destinado à exportação e 81% ao mercado doméstico. O Brasil também é um dos dez

maiores produtores mundiais de painéis de madeira (8º lugar), levando um valor de 8,2 milhões de m³ (crescente de 2,8% em relação ao ano anterior), com 23 unidades produtoras. Já na produção de aço/ ferro-gusa/ ferro-ligas, por meio do carvão vegetal, o país se encontra em 1º lugar no ranking mundial (11% de toda a produção global), comparado aos outros países, com um total de 4,6 milhões de toneladas para consumo interno (aumento de 2,5% comparado a 2017) (IBÁ, 2019).

Dentre as empresas produtoras de celulose e papel, o Brasil conta com cerca de mais de 220 empresas, distribuídas em 540 cidades diferentes, onde pelo menos 44 delas são associadas a Indústria Brasileira de Árvores-IBÁ (IBÁ, 2019; LIMA, et al., 2017). Em 2018 teve-se uma grande consolidação desse setor com a união de duas grandes empresas, a Suzano e a Fibria, fazendo assim, com que o país possuísse a maior empresa de celulose do mundo (IBÁ, 2019).

Dentre os estados de maior produção de eucalipto tem-se o de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (16%) (Figura 3) (IBÁ, 2019; OLIVEIRA, BORGES e RODRIGUES, 2018). De toda a matriz energética do país, 36% provém de fontes renováveis, ao qual cerca de 18% desse total vem da biomassa (IBÁ, 2019; OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 3. Distribuição de área plantada de eucalipto em 2018



Fonte: Adaptado IBÁ, 2019.

No Brasil o plantio de eucalipto aumentou significativamente devido algumas características peculiares, como: crescimento rápido da espécie, variedade de aplicações e a boa adaptação em diferentes climas e solos (LIMA et al., 2017).

Outro atrativo para o consumo de eucalipto, pode ser visto devido sua utilização como matéria-prima para a fabricação de móveis, papel, carvão vegetal, fibras, chapas de madeira, madeira serrada, lenha, painéis de madeira de reflorestamento (MDF/HDF e MDP), entre outros

(BACHA, 2017; CAI et al., 2016; PUIG et al., 2019; ROMANÍ et al., 2019; SANTOS et al., 2014).

2.2 Madeira de eucalipto

A madeira é constituída de 3 principais componentes, sendo a celulose, hemicelulose e lignina, além disso, em seu manejo podem ser encontrados materiais como extrativos (lipídios, carboidratos, silício), cinzas e inorgânicos (SANTOS et al., 2014; TREVORAH et al., 2017).

A celulose é composta por uma cadeia longa e cristalina de polissacarídeo altamente recalcitrante, e pode ser encontrada no eucalipto por meio da glicose (TREVORAH et al., 2017).

A hemicelulose é uma cadeia de polissacarídeo menor e ramificada, composta predominantemente pela xilose encontrada no eucalipto (TREVORAH et al., 2017).

O teor de lignina encontrado na madeira é diretamente relacionado com o rendimento gravimétrico da etapa de carbonização e sua qualidade, sendo essa responsável por 50% do carbono fixo presente. Trata-se de um material polimérico, com alta massa molar e anéis aromáticos, sua função é vital para a transformação da madeira em carvão vegetal. Sendo assim, vê-se que ela é a mais resistente termicamente, dentre a celulose e a hemicelulose (SANTOS et al., 2014; SILVA e ATAÍDE, 2019).

Os parâmetros físico-químicos da madeira levam em consideração o teor de lignina, poder calorífico, teor de umidade, densidade básica e sua constituição química (OLIVEIRA, BORGES e RODRIGUES, 2018).

A Tabela 1 mostra os valores de teor de lignina insolúvel e o teor de extrativos para o eucalipto.

Tabela 1. Teor de lignina insolúvel e teor de extrativos para eucalipto

Biomassa	Lignina insolúvel (%)	Teor de extrativos (%)
Eucalipto	17,12	15,88
Serragem de eucalipto 1	26,52	8,00
Serragem de eucalipto 2	25,44	5,86

Fonte: Adaptado NAKASHIMA et al., 2017.

A Tabela 2 demonstra os valores encontrados nas análises químicas de alguns componentes do eucalipto e dos carvões, para efeito de comparação.

Tabela 2. Análise imediata e de poder calorífico superior para as diversas biomassas

Biomassa	Teor de cinzas (%)	Teor de voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Poder calorífico superior (MJ/kg)
Finos de carvão vegetal + 10% amido	18,33	27,50	54,17	18,29
Carvão vegetal + 2,5% amido	2,37	33,19	64,44	30,79
Carvão mineral + 2,5% amido	42,35	16,39	41,25	15,90
Eucalipto 1	0,44	88,65	10,80	17,69
Eucalipto 2	0,30	82,20	17,50	19,49
Eucalipto 3	31,35	79,35	19,30	18,13
Serragem eucalipto 1	1,57	80,54	17,90	19,18
Serragem eucalipto 2	1,60	82,56	15,83	19,68
Serragem eucalipto 3	1,32	83,48	15,20	18,56

Fonte: Adaptado NAKASHIMA et al., 2017.

Estima-se que para a constituição química do eucalipto exista um baixo teor de oxigênio e altos teores de carbono e hidrogênio, para que por meio dessas variáveis, ocorra um aumento de seu poder calorífico, objeto esse de maior interesse quando relacionado à queima. As relações entre carbono e hidrogênio quando estão baixas, podem resultar em altos valores energéticos, onde 1% de aumento do hidrogênio resulta em 515 kcal/kg, e 1% de aumento de carbono resultam em 64,14 kcal/kg, sendo assim, entende-se que com os compostos de carbono e hidrogênio quando estão altos, resultam em maiores energias de queima. A presença do nitrogênio para o processo de combustão é totalmente indesejável, já que seu valor alto aumenta a emissão de óxidos nitrosos, produzindo um poder calorífico baixo, além de ser altamente

tóxico. Para teores de enxofre na ordem 0,01%, os impactos não são significativos na formação de óxido de enxofre e nem na de ácido após a combustão, já para valores altos de enxofre a produção de ferro-gusa e ferros em geral pode ser comprometida, já que o teor de escória aumenta em aproximadamente 2/3 (CAMPOS, 2008; HUANG et al., 2009; KUMAR et al., 2010; PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011; SCHNEIDER et al., 2005).

A Tabela 3 indica a caracterização das diferentes espécies de madeira de eucalipto, sendo que Mep significa os valores médios da massa específica aparente, o PCS como poder calorífico, o Tcf representa o teor de carbono fixo, o Tmv como teor de materiais voláteis, e por fim, o Tc como teor de carbono.

Tabela 3. Caracterização da madeira de eucalipto

Caracterização da madeira					
Espécie	Mep (g/cm ³)	PCS (kcal/kg)	Tcf (%)	Tmv (%)	Tc (%)
<i>E. saligna</i>	0,652	4737	17,42	82,24	0,35
<i>E. viminalis</i>	0,571	4468	16,04	83,45	0,51
<i>E. robusta</i>	0,572	4654	18,89	80,76	0,36
<i>E. dunni</i>	0,519	4700	16,15	83,32	0,53
<i>E. pellita</i>	0,535	4820	18,61	81,00	0,39
<i>E. globulus</i>	0,587	4669	15,67	83,75	0,58
<i>E. deanel</i>	0,506	4753	18,48	81,17	0,35
<i>E. phaotrica</i>	0,558	4632	16,37	83,14	0,49
<i>E. grandis</i>	0,510	4643	14,47	85,19	0,35

Fonte: Adaptado JUIZO, LIMA e SILVA, 2017.

Existe uma similaridade entre os valores médios apresentados pela massa específica aparente das espécies de eucalipto, porém as que mais se distanciam em relação a essa massa específica é a *E. saligna* e a *E. deanel*. Para o PCS, Tcf e Tmv, as amostras não diferem tanto entre si de maneira estatística. Já para o Tc, os resultados variam bastante a depender da espécie analisada.

2.2.1 Resíduos de eucalipto

Existem alguns resíduos gerados a partir da fabricação do eucalipto, os mais comuns são a casca, folhas, galhos, serragem, costaneiras, pontas de tora, pó de serra, dentre outras. Um dos principais resíduos gerados, é a casca de eucalipto, que representa de 6-10% da massa total. Esses materiais podem ser utilizados para a geração de energia, como fonte alternativa de biomassa, para a biorrefinamento, melhoramento de solo ou até mesmo em controle de ervas daninhas (ALÓ, et al., 2017; PUIG et al., 2019; ROMANÍ et al., 2019; TREVORAH et al., 2017).

Em 2018 o Brasil gerou 52,22 milhões de resíduos sólidos aproximadamente, dos quais 70,57% provinham de atividades florestais (sendo 98% de cascas, folhas e galhos e 2% de graxas, óleos e embalagens de agroquímicos), e 29,43% vinham das indústrias (sendo 63,2% destinados para a geração de energia, 29,4% reutilizados como matéria-prima por empresas de setor de árvores plantadas, 4,6% reutilizados como matéria-prima por outros setores industriais, e 2,8% destinados para aterros industriais) (IBÁ, 2019). A Figura 4 apresenta as frações utilizadas para cada item e suas destinações finais, complementando as informações ilustradas anteriormente.

Figura 4. Resíduos sólidos gerado em 2018 no Brasil

Atividade Activity	Item Item	Milhões t Million t	%	Destinação final Final Destination
Florestal Forest (70,9%)	Cascas, galhos e folhas <i>Bark, branches, and leaves</i>	36,11	98,0	Mantidos no campo, como proteção e adubação do solo <i>Kept in the fields to protect and fertilize the soil</i>
	Óleos, graxas e embalagens de agroquímicos <i>Oils, grease, and agrochemical packaging</i>	0,74	2,0	Encaminhados atendendo critérios legais até a sua destinação final <i>Sent to final destination in compliance with legal requirements</i>
	Subtotal	36,85	100,0	
Industrial Industry (29,1%)	Cavacos, Serragem e Licor Preto <i>Chips, Sawdust, and Black Liquor</i>	9,72	63,2	Destinados para geração de energia, por meio da queima em caldeiras <i>Destined for power generation, burned to fire boilers</i>
	Cavacos, Serragem e Aparas de Papel <i>Chips, Sawdust, and Paper Scraps</i>	4,52	29,4	Reutilizados como matéria-prima por empresas do setor de árvores plantadas <i>Reused as raw materials by companies in the planted tree sector</i>
	Lama de Cal e Cinza de Caldeiras <i>Lime Sludge and Boiler Ash</i>	0,70	4,6	Reutilizados como matéria-prima por outros setores industriais <i>Reused as raw materials by other industrial sectors</i>
	Compostos Químicos e Outros <i>Chemical Compounds and Others</i>	0,43	2,8	Encaminhados para aterros industriais atendendo aos critérios legais <i>Sent to industrial landfills according to legal criteria</i>
	Subtotal	15,37	100,0	
	Total	52,22	100,0	

Fonte: IBÁ, 2019.

2.3 Casca de eucalipto

Uma alternativa para a utilização da casca de eucalipto, é por meio da queima de sua biomassa, onde sua aplicação entra no lugar do carvão mineral encontrado na produção de ferro-gusa. Essa prática atua como uma maior sustentabilidade econômica e ambiental (JUIZO et al.,

2017). Outra maneira de utilizá-lo é na fabricação de painéis de madeira, como adubo verde, produção de papel, briquetes, dentre outros (CAI et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2017; PUIG et al., 2019; ROMANÍ et al., 2019). No entanto, deve-se levar em consideração que um dos problemas de sua aplicação é a impureza que o material pode conter (teor de cinzas), além de que biomassas podem apresentar características desiguais de umidade (HANSTED et al., 2018).

A Tabela 4 demonstra uma análise realizada entre a madeira de eucalipto e sua casca, onde se pode analisar os teores de materiais voláteis (MV), o de carbono fixo (CF), o teor de cinzas (TC), poder calorífico em kJ/kg (PC), densidade aparente (DA) e a densidade energética (DE) de cada uma delas.

Tabela 4. Análises físicas e químicas da casca e da madeira de *E. urograndis*

Biomassa	MV (%)	CF (%)	TC (%)	PC (kJ/kg)	DA (kg/m ³)	DE (kJ/m ³)
Casca	79,1*	17,3	3,6	16401*	250 (10)	4,14x10 ^{6*}
Madeira	83,1	16,7	0,3	19485	260 (20)	5,10x10 ⁶

Fonte: Adaptado JÚNIOR et al., 2018.

A injeção de misturas de casca de eucalipto com outros combustíveis também é uma maneira encontrada para favorecer a queima, e reduzir custos operacionais de uma planta, levando sempre em consideração as variáveis do processo e a disponibilidade de mercado em relação à matéria-prima (OLIVEIRA, ASSIS e ASSIS, 2016). A Tabela 5 apresenta uma análise de comparação entre a injeção de misturas da casca de eucalipto com o carvão mineral de alto forno. Nota-se que o material volátil do carvão é 7,72 vezes menor que o total encontrado na casca, já o carbono fixo da casca é 4,48 vezes menor que o valor encontrado no carvão, vê-se também que o carbono elementar da casca representa 1,65 vezes menos do total previsto no carvão. Para o hidrogênio, a taxa de enxofre e teor de cinzas, os valores encontrados entre a casca e o carvão mineral encontram-se próximos entre si, e abaixo do limite estabelecido (OLIVEIRA, ASSIS e ASSIS, 2016). O teor de oxigênio do carvão mineral, que foi calculado por meio da diferença, representa 12,28 vezes menos do total encontrado na casca de eucalipto, já a capacidade calorífica do carvão mineral é maior quando comparada a casca de eucalipto, esse valor de 7442 kcal/kg é dado devido ao maior percentual encontrado de carbono fixo (73,04%).

Tabela 5. Resultados referentes às análises de poder calorífico, análise química elementar e imediata

	Análises	Carvão mineral	Casca de eucalipto
Elementar	Carbono (%)	80,6	48,9
	Hidrogênio (%)	3,85	5,29
	Oxigênio (%)	3,34	41,02
	Nitrogênio (%)	1,81	0,47
	Enxofre (%)	0,30	0,25
Imediata	Cinzas (%)	10,10	4,07
	Materiais voláteis (%)	16,87	79,60
	Carbono fixo (%)	73,04	16,32
Poder calorífico superior (kcal/kg)		7442	4206

Fonte: Adaptado OLIVEIRA, ASSIS e ASSIS, 2016.

Para fins de combustão, o alto poder de volatilização da casca compensa a falta do carbono, e acelera o início de ignição, já que a temperatura de queima é mais baixa.

A Tabela 6 apresenta a comparação entre a casca de eucalipto e a madeira de eucalipto, podendo levar em consideração algumas variáveis como, massa específica (ao qual ocorre uma mudança significativa), teor de cinzas (que também possuiu uma mudança significativa) poder calorífico, o teor de carbono e os teores de voláteis (sendo uma mudança não significativa para as três últimas variáveis). Ao qual tem-se ** significativo pelo teste F ($\rho < 0,01$), * significativo pelo teste F ($0,01 > \rho \geq 0,05$), e ns para não significativo pelo teste F ($\rho > 0,05$).

Tabela 6. Resumo das variáveis entre a casca de eucalipto e a madeira de eucalipto

Material lignocelulósico	Massa específica (g/cm³)	Poder calorífico superior (kcal/kg)	Teor de carbono fixo	Teor de voláteis(%)	Teor de cinzas
Casca	*	**	**	**	**
Madeira	**	ns	ns	ns	**

Fonte: JUIZO, LIMA e SILVA, 2017.

A Tabela 7 indica a caracterização das diferentes espécies de casca de eucalipto, sendo que Mep significa os valores médios da massa específica aparente, o PCS como poder calorífico superior, o Tcf representa o teor de carbono fixo, o Tmv como teor de materiais voláteis, e por fim, o Tc como teor de carbono.

Tabela 7. Caracterização da casca de eucalipto

Espécie	Caracterização da casca				
	Mep (g/cm ³)	PCS (kcal/kg)	Tcf (%)	Tmv (%)	Tc (%)
<i>E. saligna</i>	0,317	4350	27,24	69,66	3,11
<i>E. viminalis</i>	0,323	3805	28,31	63,64	8,05
<i>E. robusta</i>	0,276	4119	31,30	62,26	6,44
<i>E. dunni</i>	0,393	4136	25,49	70,05	4,46
<i>E. pellita</i>	0,202	4418	27,88	68,89	3,23
<i>E. globulus</i>	0,381	3945	26,81	65,73	7,47
<i>E. deanel</i>	0,372	3308	30,29	55,64	14,06
<i>E. phaeotrica</i>	0,418	4670	22,96	75,12	1,93
<i>E. grandis</i>	0,378	3997	27,05	66,68	6,27

Fonte: JUIZO, LIMA e SILVA, 2017.

2.4 Produção de cimento

O cimento atual da construção civil teve sua primeira fabricação no século XIX em fornos verticais, por Willian Aspadin, na época foi uma grande descoberta, agregando valor de maneira única para a construção civil (STROTHER, 2019). Seu nome, cimento Portland, só foi dado devido a sua similaridade com as pedras da ilha de Portland, na Inglaterra (MADDALENA, ROBERTS e HAMILTON, 2018).

O termo cimento foi, e é bastante empregado para misturas de água com materiais particulados, dando origem a um produto pastoso e que após algumas horas enrijece-se e ganha uma alta resistência. Essa reação faz com que a água reaja com o cimento e produza hidratos de silicato de cálcio, fazendo com que os grãos de cimento se mantenham juntos em uma pasta sólida (HARRISSON, 2019).

Para a fabricação de cimento faz-se necessário algumas matérias-primas como: clínquer, gesso e outros componentes, dependendo do tipo de cimento a ser fabricado (STROTHER, 2019).

A fim de garantir uma maior sustentabilidade e diminuir a quantidade utilizada de clínquer na composição do cimento, empresas reutilizam resíduos sólidos para a incorporação na produção de cimento, resíduos esses que são encontrados como escórias de aço, cinzas volantes, rejeitos de minério, rejeitos de cobre, e resíduos de iodo (YOUNG e YANG, 2018; WU et al., 2018).

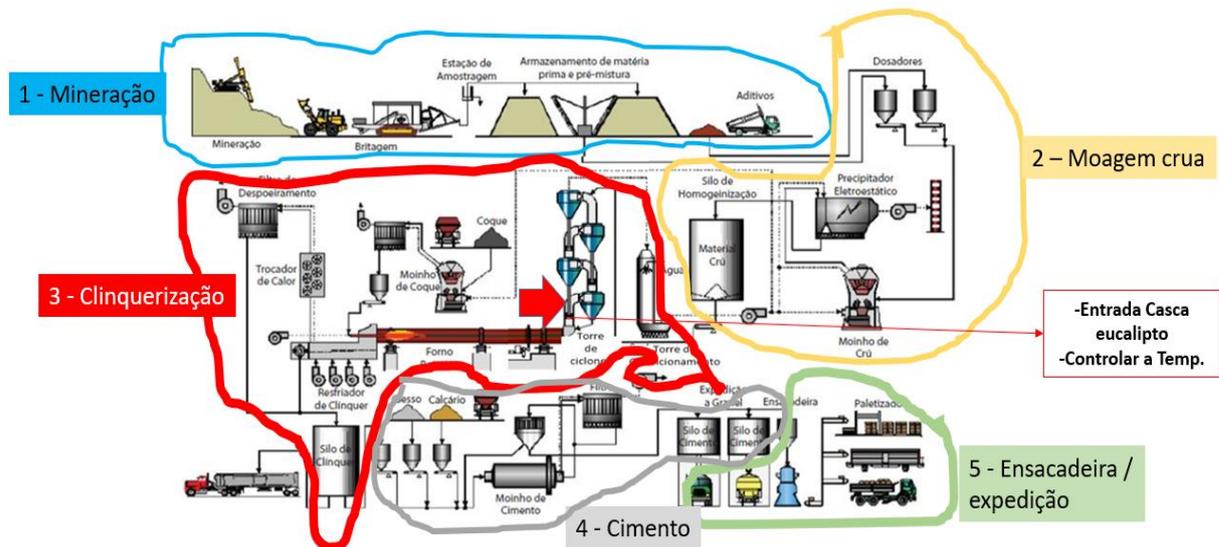
Uma maneira de reduzir as emissões de CO₂ que a moagem de cimento ocasiona, é variando o tipo de compostos que podem ser adicionados. Uma matéria-prima bastante utilizada

para esse fim é o calcário, que atualmente está ganhando bastante espaço e visibilidade com a mudança da norma para cimento Portland (SHAKER, RASHAD e ALLAM, 2018; SHI et al., 2019).

No processo de fabricação do cimento, a principal matéria-prima (calcário) é retirada das grandes minas a céu aberto e passa por um processo de ajuste de granulometria. Após sua estocagem, suas pilhas de pré-homogeneização devem possuir um controle de sua litologia (composição química), para serem utilizadas de forma correta na produção do cimento. Materiais como argila e minério de ferro, são adicionados ao calcário para o processo de moagem, e após passarem pelos moinhos de cru, seu produto (a farinha produzida), deve ser armazenada em um silo (HARRISSON, 2019). No processo de produção de clínquer, a farinha crua entra pela torre de ciclones trocando calor em contracorrente com os gases que sobem do forno, e vão avançando de estágios até entrarem no forno. Dentro do forno a farinha se transforma em fase líquida e posteriormente, forma os nódulos de clínquer, que devem ser resfriados rapidamente e armazenados em silos. Finalmente, a produção de cimento se dá pela moagem de clínquer, gesso e aditivos (principalmente o calcário), que passam por um ajuste de granulometria e são armazenados em silos, para que posteriormente sejam ensacados ou distribuídos a granel.

A Figura 5 representa o processo de fabricação do cimento descrito anteriormente.

Figura 5. Processo de fabricação do cimento



Fonte: Adaptado CEMBUREAU, 1999.

2.5 Processo de clinquerização

A farinha produzida pela moagem de cru é essencial para a formação do clínquer, já que seu produto (farinha) serve de matéria-prima para o forno. A farinha deve ser composta por uma fonte de calcário, sílica, alumina e óxido de ferro (STROTHER, 2019).

Para o controle da farinha produzida, e sucessivamente o controle da produção do clínquer, a mesma deve ser monitorada por meio do módulo de clínquer, módulo esse que leva em consideração o fator de saturação de cálcio (FSC), módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA) (YOUNG e YANG, 2018).

A Equação 1 representa o cálculo para FSC, a Equação 2 evidencia o cálculo de MS e a Equação 3 o cálculo para o MA (PAINE, 2019).

$$FSC = \frac{100. CaO}{(2,8. SiO_2 + 1,18. Al_2O_3 + 0,65. Fe_2O_3)} \quad (1)$$

$$MS = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \quad (2)$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

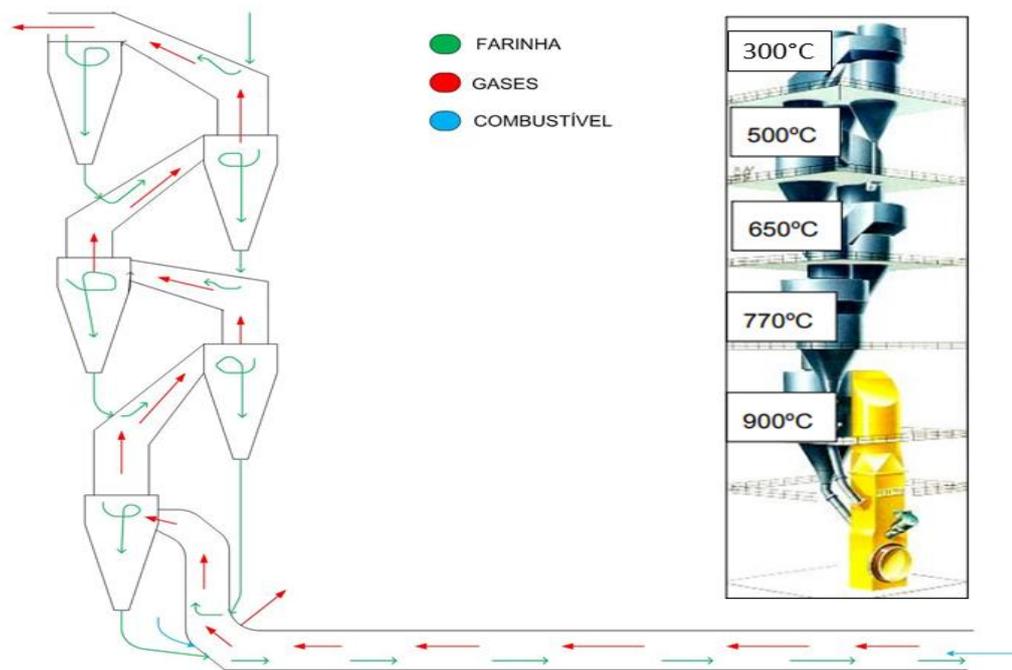
De maneira geral o clínquer pode conter alguns óxidos em sua composição como, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, SO₃, devido ao seu processo de produção, que envolve a descarbonatação da farinha (YOUNG e YANG, 2018).

As reações químicas se iniciam com a desidratação dos minerais da argila, e as matérias orgânicas presentes no meio. Quando a farinha chega a um estágio acima da entrada do forno, ela entra em contato com uma temperatura de aproximadamente 800 °C, fazendo com que os óxidos incorporados na farinha se desprendam. O carbonato de cálcio perde em torno de 44% da sua massa total durante o processo de calcinação, indo de sua composição de CaCO₃ para CaO e CO₂ (STROTHER, 2019).

Depois de passar pela torre de ciclones (comumente chamadas de pré-aquecedores ou pré-cal), a farinha entra no forno já aquecido, e dá início ao processo de clinquerização.

A Figura 6 apresenta o processo de troca térmica que ocorre entre a farinha e os gases que são produzidos dentro do forno.

Figura 6. Processo de troca de calor entre a farinha e os gases do sistema



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Ao decorrer do processo de clínquerização algumas fases cristalinas são formadas nos nódulos de clínquer. As fases mineralógicas mais importantes e conhecidas são a Alita (C_3S), Belita (C_2S), Aluminato (C_3A) e Ferrita (C_4AF) (OLIVEIRA et al., 2019). A sigla C_3S é dada por existir um silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) em sua composição, já para o C_2S têm-se um silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), no C_3A a sigla se refere ao aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$) e por fim, no termo C_4AF têm-se o ferro aluminato tetracálcio (Ca_2AlFeO_5) (HARRISSON, 2019).

Levando em consideração as características dadas ao cimento e as principais fases mineralógicas do clínquer, entende-se que a função da alita é de dar a resistência inicial do cimento, a da belita é de produzir uma resistência mecânica mais lenta, sendo essa adquirida após o período de 28 dias de utilização, a do aluminato é de garantir a pega do cimento, hidratando-o mais facilmente, pôr fim a Ferrita é responsável pela resistência à corrosão química (MA, LI, e SHEN, 2019; HARRISSON, 2019).

Dentre os cristais formados dentro do forno, pode-se encontrar até 7 estruturas cristalinas diferentes, entre as fases mineralógicas. Esses sistemas cristalinos são conhecidos como triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico, sua existência é devido à mudança de temperatura no interior do forno, sendo essa responsável pelo polimorfismo e o equilíbrio de fases do clínquer (HARRISSON, 2019).

Para a alita existem 3 fases polimórficas que ocorrem ao longo de sua formação, sendo o sistema cristalino triclínico ocorrendo entre 620 °C e 920 °C, e outro entre 920 °C e 990°C,

mais 2 sistemas cristalinos monoclônicos ocorrendo entre 980 °C e 1070 °C, e por último a fase polimórfica de romboédrico, podendo ser encontrada em temperaturas acima de 1070 °C. No processo de resfriamento do clínquer pode ocorrer uma transformação parcial reversível, onde a fase romboédrica (R) de alta temperatura tende a se transformar em fases monoclônicas e triclínicas, portanto, pode-se entender que a fase cristalina predominante da alita é a romboédrica. O Quadro 1 demonstra as fases polimórficas e suas respectivas temperaturas de conversão citadas anteriormente.

Quadro 1. Variações polimórficas da alita

Fase Polimórfica	Temperatura de conversão (°C)
R	1070
M ₃	1060
M ₂	990
M ₁	980
T ₃	920
T ₂	620
T ₁	20

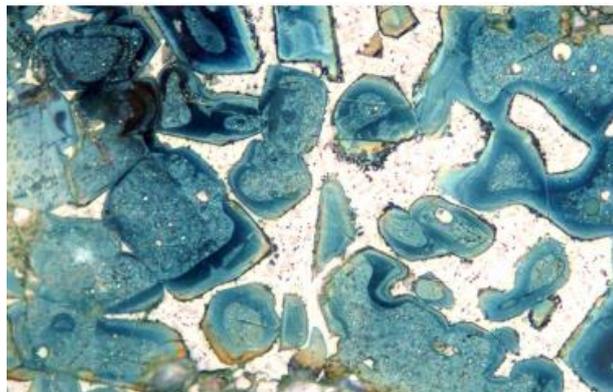
$$T_1 \xleftrightarrow{620^\circ\text{C}} T_2 \xleftrightarrow{920^\circ\text{C}} T_3 \xleftrightarrow{980^\circ\text{C}} M_1 \xleftrightarrow{990^\circ\text{C}} M_2 \xleftrightarrow{1060^\circ\text{C}} M_3 \xleftrightarrow{1070^\circ\text{C}} R$$

T= triclínico; M=monoclínico e R=romboédrico

Fonte: Adaptado HARRISSON, 2019.

A Figura 7 demonstra os cristais de alita encontrados na microscopia do clínquer em diferentes tamanhos.

Figura 7. Cristais de alita em vários tamanhos



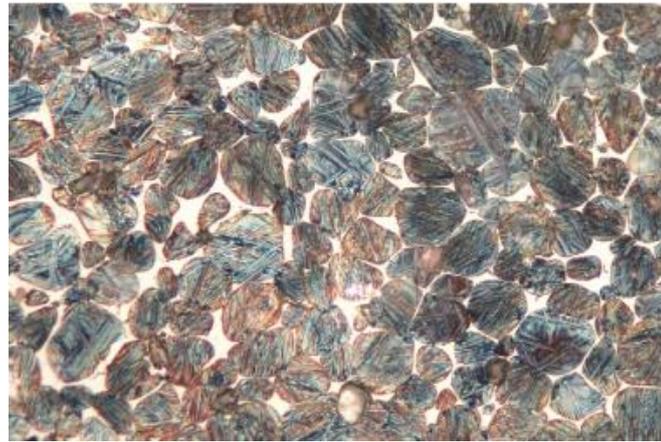
Fonte: HARRISSON, 2019.

Para a belita existem até 5 estados polimórficos diferentes que podem ser encontrados em seus cristais, dependendo do tipo de resfriamento que a mesma passou. Dentre os

polimorfismos tem-se: α trigonal, α' ortorrômbica alta, α' ortorrômbica baixa, β monoclínica e γ ortorrômbica, sendo essa última forma a mais estável de todas. A maioria dos clínquer industriais possui em sua composição a forma polimórfica β -C₂S. Entende-se que as formas mais reativas também são a de maior temperatura como a α e α' , sendo a γ a forma mais inerte (HARRISSON, 2019).

A Figura 8 demonstra por meio de microscopia do clínquer, os cristais de belita encontrados.

Figura 8. Cristais de belita arredondados e azulados



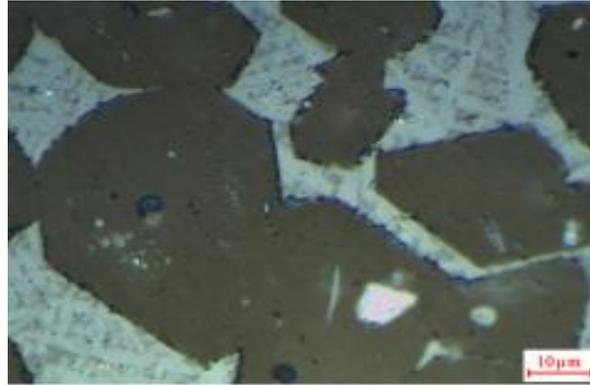
Fonte: HARRISSON, 2019.

A estrutura da fase aluminato pura é composta por anéis de Al₆O₁₈ ligados por íons Ca, seu sistema cristalino é cúbico, porém sua simetria pode ser encontrada como ortorrômbica, monoclínica ou tetragonal (HARRISSON, 2019).

Na fase ferrita a estrutura cristalina mais presente é a ortorrômbica, onde existe a união entre octaedros e tetraedros por meio de compartilhamento de átomos de oxigênio, onde seus vazios deixados são preenchidos por íons cálcio. Devido os parâmetros de cela entre o C₄AF e o C₃A serem parecidos, é comum que cresçam misturados os dois componentes dentro do clínquer (HARRISSON, 2019).

A Figura 9 apresenta os cristais de ferrita e aluminato encontrados na microscopia do clínquer.

Figura 9. Fusão intersticial da mistura de cristais de ferrita e aluminato



Fonte: YOUNG e YANG, 2018.

Utilizando a equação de Bogue que foi desenvolvida em 1947 para os cálculos potenciais dos 4 componentes mineralógicos, pode-se determinar a composição aproximada de cada fase na produção de clínquer. A Tabela 8 mostra a composição desses componentes em 3 tipos de clínqueres distintos.

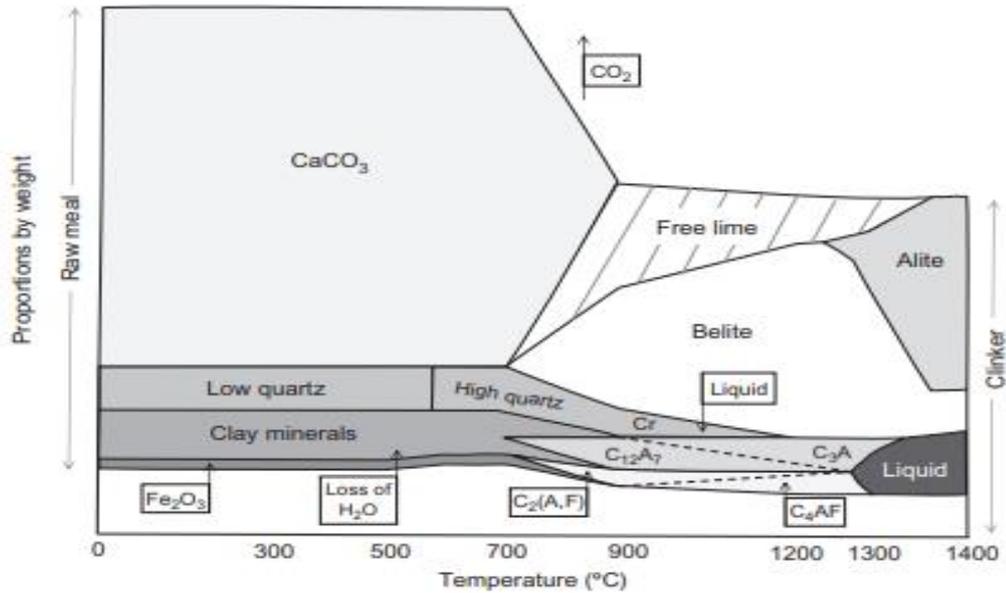
Tabela 8. Composição dos componentes mineralógicos em distintos clínqueres

	Clínquer de cimento Portland (%)	Clínquer de cimento branco (%)	Clínquer de cimento resistente a sulfato (%)
Alita	60	71	60
Belita	16	14	20
Aluminato	10	13	<3
Ferrita	8	<1	15

Fonte: Adaptado HARRISSON, 2019.

A Figura 10 demonstra a formação das fases mineralógicas citadas anteriormente no processo de clínquerização, apresentando os tipos de cristais formados em cada fase e em sua respectiva temperatura.

Figura 10. Fase cristalina da formação da farinha crua em clínquer



Fonte: STROTHER, 2019.

A temperatura máxima que o forno deve atingir é de 1450 °C em seu maçarico, essa temperatura é a ideal para a formação do cristal de alita, que é a de maior interesse para o clínquer (MA et al., 2019).

Após o processo de clinquerização, o clínquer sai de dentro do forno e passa por um processo de resfriamento, de maneira rápida como um choque térmico, para garantir que não haja mais a formação de belita (C_2S) (YOUG e YANG, 2018).

2.6 Combustíveis e coprocessamento

Os tipos mais comuns de combustíveis utilizados em fornos de cimento para a produção de clínquer são óleos e carvões (STROTHER, 2019). Para a escolha de um tipo de combustível deve-se levar em consideração a sua dimensão, umidade, volatilidade, condutividade térmica, poder calorífico etc.

Além da composição química que deve ser levada em consideração na queima de combustíveis, outro fator importante a ser considerado é sua granulometria, pois, entende-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior será sua área superficial, o que em muitos casos é um ponto vantajoso na queima (HARRISSON, 2019).

Devido à preocupação com a escassez dos combustíveis fósseis e o aumento dos preços, novas alternativas de combustíveis estão sendo avaliadas, para a substituição parcial e futuramente completa.

Alguns exemplos de substituições para o carvão são os comumente conhecidos materiais coprocessados ou então a biomassa. Dentre os combustíveis alternativos podem ser citados: coque de petróleo, combustíveis derivados do lixo doméstico, pneus picados, solventes residuais, cavacos de madeira, cascas de arroz, lama vermelha, cascas de amêndoa, bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango, palha de trigo, resíduo de óleo de palma, folha de bambu, bagaço de azeitona, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (MADDALENA, ROBERTS e HAMILTON, 2018; SILVA et al., 2015; STROTHER, 2019).

A utilização de biomassa como substituição aos combustíveis fósseis possui algumas desvantagens como o baixo poder calorífico, a logística e transporte, seu manuseio e o armazenamento de seus produtos (NAKASHIMA et al., 2017).

Diversos países ao redor do mundo já adotaram essa prática, inclusive o Brasil. Existem 2 principais tipos de biomassas, sendo, a biomassa energética florestal, abrangendo produtos, subprodutos e resíduos da área florestal, e a biomassa energética agrícola, abrangendo resíduos urbanos, resíduos e subprodutos da área agrícola, agroindustriais e da produção animal (SANTOS, NASCIMENTO e ALVES, 2017).

O coprocessamento é visto de maneira benéfica devido sua abrangência aos três pilares de sustentabilidade, sendo o primeiro pilar o econômico, onde ocorre uma redução de custos e uma nova geração de empregos e impostos, o segundo pilar sendo o ambiental, onde ocorre o aproveitamento dos resíduos e uma diminuição no consumo de recursos não renováveis, e o terceiro pilar sendo o social, onde o uso de combustíveis alternativos, principalmente a biomassa, pode favorecer a produção de pequenos produtores.

2.7 Cenário de produção de cimento

De toda a energia industrial usada globalmente, calcula-se que cerca de 12% a 15% de seu total provenha das indústrias fabricantes de cimento (ABRIYANTORO et al., 2019).

No ano de 2014 a produção mundial de cimento foi de 3.044 milhões de toneladas, computa-se que esse montante tenha atingido em torno de US\$ 40.198 milhões (ABRIYANTORO et al., 2019).

Estima-se um aumento significativo da produção de cimento no mundo até o ano de 2050, sendo uma previsão de 3,7 a 4,4 bilhões de toneladas, conforme o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD). Devido ao rápido desenvolvimento de infraestrutura das economias emergentes que estão ocorrendo ao redor do mundo, esse valor tende a ser cada vez mais real para as grandes indústrias (MADDALENA, ROBERTS e HAMILTON, 2018).

Com a demanda de cimento aumentando e com a mudança de norma permitindo uma maior adição de calcário, estima-se que uma porcentagem média de clínquer irá diminuir com o passar dos anos, fazendo com que o produto final (cimento), fique mais barato, comparado com os valores encontrados atualmente (SHI et al., 2019).

2.8 Legislação

Devido os grandes acúmulos de resíduos sólidos gerados, os âmbitos federais e estaduais viram a necessidade da criação de leis, decretos e resoluções em relação a esse tema (ABCP, 2020).

No nível federal tem-se a utilização de pelo menos 7 diretrizes, sendo:

- PORTARIA INTERMINISTERIAL n°274, de 30 de abril de 2019 - que se refere a disciplina e recuperação dos resíduos sólidos urbanos referida no § 1° do art. 9° da Lei n° 12.305, de 2010 e no art. 37 do Decreto n° 7.404, de 2010.
- RESOLUÇÃO CONAMA 436/11- que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para pedidos de licença de instalação anteriores a 2 de janeiro de 2007 ou para fontes fixas já instaladas.
- DECRETO 7.404, de 23 de dezembro de 2010- onde regulamenta a Lei n° 12.305 de 02 de agosto de 2010, criando o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências.
- PNRS, LEI 12.305 de 02 de agosto de 2010- instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), alterando a Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998.
- RESOLUÇÃO CONAMA 382/06- que limita o máximo de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.
- RESOLUÇÃO CONAMA 316/02- determina os procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos (dioxinas e furanos).

- RESOLUÇÃO CONAMA 264/99- indica os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer para a fabricação de cimento.

Para o nível estadual, cada estado possui seu próprio órgão normativo. Dentre os estados participantes tem-se Minas Gerais, Paraná, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e São Paulo. Para o estado de São Paulo, especificamente, existem as diretrizes encaminhadas para as cimenteiras do estado que possuem fornos de clínquer, para a produção de cimento (ABCP, 2020). As 2 normas são dadas por:

- SMA- Resolução nº 38/2017 - onde estabelece as diretrizes e condições operacionais e de licenciamento, para a recuperação de energia por meio do uso de combustível derivado de resíduos sólidos urbanos (CDRU).
- CETESB- Norma técnica Cetesb P.4.263 - Dispõe sobre procedimento para utilização de resíduos em fornos de clínquer.

As políticas estaduais de resíduos sólidos, abrange 16 estados do Brasil, onde cada estado impõe sua própria Lei (ABCP, 2020).

- Alagoas - Lei 7.749/15
- Bahia - Lei 12.932/14
- Ceará - Lei 16.032/16
- Distrito Federal - Lei 5.418/14
- Espírito Santo - Lei 9.264/09
- Goiás - Lei 14.248/02
- Mato Grosso - Lei 7.862/02
- Mato Grosso do Sul - Lei 2080/00
- Minas Gerais - Lei 21.557/14; Lei 18.031/09
- Paraná - Lei 12.493/99
- Pernambuco - Lei 14.236/10
- Rio de Janeiro - Lei 4.191/03
- Rio Grande do Sul - Lei 14.528/14
- Santa Catarina - Lei 5.857/06

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A indústria cimenteira está localizada na região de Sorocaba-SP. A capacidade produtiva é de 4.000 t/dia de clínquer. O principal combustível utilizado no forno é o coque verde de petróleo (330 t/dia). A indústria faz o coprocessamento (substituição do combustível) até 32% com queima de pneus e CDR (lixo urbano). A casca de eucalipto foi incorporada ao coprocessamento. Foi coletada cerca de 10 toneladas de casca de eucalipto (*Eucalyptus sp*) em uma indústria de painéis localizada no município de Salto - SP.

Foram realizados 2 tratamentos, sendo T0 (referência) e T1 (casca de eucalipto).

T0 (referência): também denominado "branco". Esse tratamento consistiu na produção e caracterização do clínquer utilizando o processo padrão da empresa. Os combustíveis utilizados foram: coque de petróleo (68%), pneus (22%) e CDR (10%).

T1 (casca de eucalipto): consistiu na produção e caracterização do clínquer produzido com a introdução da casca de eucalipto como fonte de energia. Os combustíveis foram: coque de petróleo (61%), pneus (23%), CDR (9%) e casca de eucalipto (7%).

Os cálculos de substituição térmica são baseados nos seus respectivos poderes caloríficos (PCI e PCS), conforme a equação 4 abaixo.

$$SB = \frac{(PC*V)_{combustível}}{\sum_1^n (PC*V)} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

SB = Substituição térmica (%);

PC = Poder calorífico superior ou inferior (kcal/kg);

n = Quantidade de combustíveis utilizados;

V = Vazão de combustível (t/h).

Para a casca de eucalipto e CDR, foram utilizadas as bases de cálculo em cima do valor de PCS, e para as demais fontes de energia térmica (coque e pneu), foram utilizados os valores de PCI. Onde:

- PCS casca de eucalipto: 4206 Kcal/Kg
- PCS CDR: 3500 Kcal/Kg
- PCI coque verde de petróleo: 8000 Kcal/Kg
- PCI pneu inservível: 7000 Kcal/Kg

3.1 Análises laboratoriais

3.1.1 Recebimento, armazenamento e utilização no coprocessamento da casca de eucalipto

A casca de eucalipto recebida (na indústria cimenteira) foi armazenada em um galpão para estoque para sua posterior utilização.

As Figuras 11 e 12 a seguir abordam o sistema de coprocessamento, armazenamento e a operação da casca de eucalipto.

Figura 11. Casca de eucalipto para queima no forno de cimento



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 12. Armazenamento de CDR e também disponível para casca de eucalipto com cobertura e armazenamento



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 13 demonstra o sistema de alimentação do material no processo de queima, que pode ser tanto de maneira via correia, ou por meio de um leito fluidizado (nome dado pelo fabricante).

Figura 13. Sistemas transportadores via correia (A) ou leito fluidizado (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os materiais são transportados (estoque para o forno), por meio de correia ou pelo em leito fluidizado (Figuras 12 e 13). Antes do forno, o material é direcionado para uma balança dosadora (Figura 14) onde sua queda é na região da pré-cal próximo ao combustível principal, para que o coque estabeleça uma queima mais completa possível.

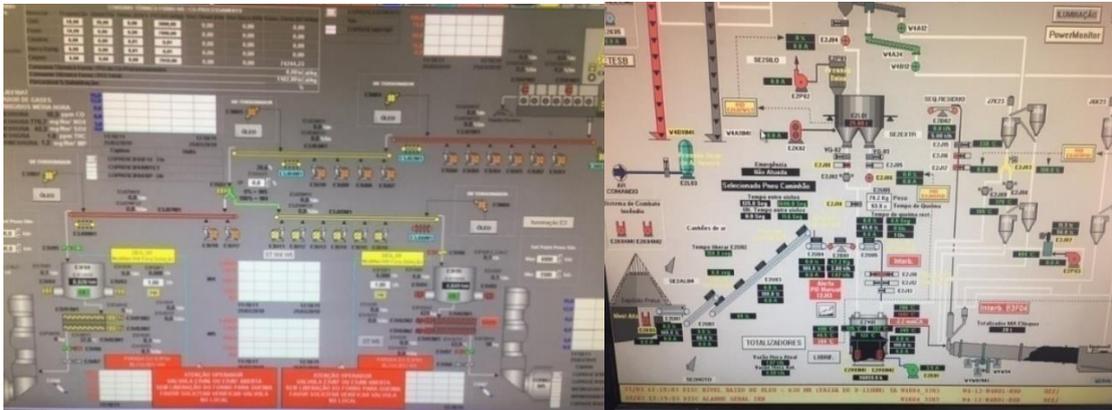
Figura 14. Balança dosadora (A) e esteira de alimentação do forno (pneu inteiro) (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 15 mostra a automação do sistema de dosagem. Este sistema operacionaliza todo sistema de coprocessamento de forma autônoma otimizando a operação e intertravando o sistema para anomalias eventuais no processo (paradas do forno, emissões ambientais acima do limite permitido, etc).

Figura 15. Painel para controles dos coprocessados (A) ou casca de eucalipto/ pneu inteiro (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

3.1.2 Umidade

As análises foram baseadas na norma ASTM E871- 2013.30 e para a seleção de amostragem, utilizou-se por base a norma DIN 14778. As amostras foram pesadas e levadas à estufa (102 °C). O material foi mantido na estufa até atingir massa constante. O cálculo da umidade (base seca) é dado pela Equação 5.

$$U = \frac{(m_i - m_f)}{(m_f)} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

U = Umidade (%);

m_i = Massa inicial (g);

m_f = Massa final (g).

3.1.3 Separação, moagem e granulometria

Em uma estufa de ventilação forçada (Marconi MA-35), secou-se o restante do material, sendo o mesmo mantido em uma temperatura de 60 °C, até atingir massa constante. Após seco, foi moído em um moinho de facas tipo Willey (modelo MA-340) e separado em granulometrias

adequadas para cada teste, sendo essa última técnica realizada por meio de uma peneira vibratória (modelo MA 750). A amostragem para os procedimentos foi com base na norma DIN 14778.

3.1.4 Densidade a granel

Para a densidade a granel baseou-se na norma ABNT NBR 6922/81. Foram utilizados recipientes (copo de becker) com volume conhecido (4000 mL). O material foi inserido nos recipientes até completar o volume de 3000 mL, após a inserção do material, mediram-se suas respectivas massas. O cálculo realizado para determinação da densidade foi a partir das médias das triplicatas, utilizando a Equação 6.

$$Dg = \frac{M}{V} \quad (6)$$

Sendo:

Dg = Densidade a granel (g/cm³);

M = Massa (g);

V = Volume (cm³).

3.1.5 Análise imediata

A análise imediata compreende: teor de cinzas, o teor de voláteis e o teor de carbono fixo.

3.1.5.1 Teor de cinzas

O teor de cinzas baseou-se na norma ASTM D1102-84. Em um cadinho de porcelana, previamente calcinado foi adicionado aproximadamente 1,0 g do material. O material foi levado a um forno do tipo mufla a 600 °C por 6 horas. O cadinho foi resfriado em dessecador e pesado. A análise foi feita em duplicata. O cálculo do teor de cinzas é dado pela Equação 7.

$$TC = \frac{(Pf - Pc)}{Mi} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

TC = Teor de cinzas (%);

Pf = Massa do cadinho + resíduo (g);

P_c = Massa do cadinho (g);

M_i = Massa da amostra (g).

3.1.5.2 Teor de voláteis

O teor de voláteis foi determinado baseando-se na norma ASTM E872-82. Em cadinhos de porcelana com tampa, previamente calcinados e foi adicionado cerca de 1,0 g de material. O cadinho tampado preparado foi levado a um forno do tipo mufla a 900 °C durante 7 minutos. O cadinho foi resfriado em dessecador e pesado. A análise foi realizada em duplicata. O cálculo do teor de voláteis é dado pela Equação 8.

$$TV = \frac{(P_i - P_f)}{M_i} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

TV = Teor de voláteis (%);

P_i = Massa do cadinho + material inicial, antes de ir para o forno (g);

P_f = Massa do cadinho + material final, após ser levado ao forno e resfriado (g);

M_i = Massa inicial da amostra (g).

O carbono fixo foi calculado conforme a Equação 9 a seguir.

$$\text{Teor de cinzas} + \text{Teor de voláteis} + \text{Teor de carbono fixo} = 100\% \quad (9)$$

3.1.6 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido em triplicata por meio da utilização de uma bomba calorimétrica (modelo IKA C200) com base na norma ASTM D5865- 13.

3.1.7 Análises termogravimétrica (TGA)

Para verificar a estabilidade térmica do material foi realizada a análise termogravimétrica (TG/DTG). Foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Utilizou-se aproximadamente 12 mg de amostra, sob atmosfera de N₂, com fluxo de 20 mL.min⁻¹, tendo uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, no intervalo de 50 a 750 °C.

3.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A partir das cinzas obtidas do material, realizou-se uma análise de MEV para observar a morfologia. As amostras foram secas e mantidas em dessecador. Foram colocadas em uma base de alumínio e fixadas com uma fita de carbono. As imagens foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000, operado com voltagem de 15 kV com espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

3.2 Coleta e controle da amostra de clínquer referência e teste (T0 e T1)

3.2.1 Coleta de clínquer

Inicialmente foi feita a coleta do clínquer (T0) referência (denominado "branco"). O clínquer foi produzido com as fontes de energia tradicionais: coque verde de petróleo (68%), pneu (22%) e CDR (lixo urbano) (10%). Já o clínquer (T1) teste (denominado com casca) foi produzido com: coque verde de petróleo (61%), pneu (23%), CDR (lixo urbano) (9%) e cavaco (7%).

A coleta do clínquer em referência e do teste foram feitas conforme procedimento da empresa, a cada 4 horas totalizando duas amostragens. Estes procedimentos seguem as recomendações da Associação Brasileira de Cimento Portland da (ABCP), e da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT NBR NM 11-2:2012.

3.2.2 Caracterização do clínquer referência e teste (T0 e T1)

A caracterização da amostra composta foi analisada em um microscópio óptico, LEICA DMLP. Para melhor visualização, a pastilha do clínquer foi atacada com NH_4Cl 0,1 % em água por 15 segundos a 25°C, e HNO_3 1% em etanol, assim foram avaliadas as características químicas, físicas e mineralógicas, no laboratório da fábrica de cimentos.

3.2.3 Parâmetros para fabricação do clínquer referência e teste (T0 e T1)

Os clínqueres produzidos no forno trabalharam nas seguintes condições operacionais, conforme indicado na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de fabricação do clínquer (T0 e T1)

	Referência (T0)	Teste com casca (T1)
Produtividade (farinha)	284 t/h	279,9 t/h
Produtividade (clínquer)	167,2 t/h	164,8 t/h
Rotação	3,6 rpm	3,6 rpm
Oxigênio da torre	4,5%	3,5%
Monóxido de carbono da torre	198 ppm	206 ppm
Pressão de saída	-432 mmCa	-445 mmCa
Temperatura na zona de queima	1330 °C	1352 °C
Temperatura da pré-calcinação	879 °C	876 °C
Temperatura do clínquer	122 °C	129 °C
Pressão total do maçarico principal	3870 mmCa	4550 mmCa
Pressão axial do maçarico principal	3950 mmCa	4003 mmCa
Pressão radial do maçarico principal	487 mmCa	477 mmCa
Momento (corrente) do forno	568 A	530 A
Combustível principal (coque verde de petróleo)	4,42 t/h	4,90 t/h
Combustível pré-cal (coque verde de petróleo)	8,8 t/h	6,5 t/h
Coprocessamento (pneus inservíveis (PI), CDR e casca de eucalipto)	PI 5,4 t/h CDR 4 t/h Casca de eucalipto 0,0 t/h	PI 5,0 t/h CDR 4,0 t/h Casca de eucalipto 2,5 t/h

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Devido a carga térmica encontrada no forno após a adição da casca de eucalipto, aumentou-se a quantidade de coque inserido no maçarico principal em aproximadamente 10%. Esse aumento (10%) se deve a adição de mais coprocessado, e devido ao tamanho limitado na região do pré-calcinador, o processo tendeu-se a formar zonas redutoras (maior concentração

de CO), sugerindo uma maior oxigenação vindo do processo do forno/resfriador e por seguinte um maior volume de coque (proveniente do maçarico principal).

No coque do pré-calcinador realizou-se uma substituição térmica, como era de se esperar, pois a entrada da casca de eucalipto é em substituição do coque.

3.3 Preparo da biomassa

3.3.1 Preparo da casca de eucalipto para a queima no forno de cimento

Depois da chegada do material na fábrica de cimentos (Figuras 16 e 17) realizou-se o processo de segregação, ao qual retirou-se a parte mais fibrosa, granulometria maior que 500 mm, para não correr riscos de travamentos e entupimentos no sistema do leito fluidizado.

Figura 16. Chegada do caminhão com a casca de eucalipto (A) e vista superior da casca no caminhão (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 17. Material recebido (A), separação da granulometria da casca de eucalipto (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O abastecimento e o manuseio da casca foram feitos com uma pá carregadeira (Figura 18 e 19). A casca de eucalipto foi inserida na tremonha que encaminha o material para o forno.

Figura 18. Material armazenado dentro do barracão



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 19. Material sendo abastecido no leito fluidizado



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para a questão ambiental restringiu-se apenas aos indicadores contínuos já controlados pela empresa, CO, NO_x, O₂, SO_x, THC, HF, HCl e MP (material particulado) sendo que valores fora destes acarretariam a interrupção ou alteração do volume da casca de eucalipto. Este monitoramento foi acompanhado em tempo integral durante todo teste e não será discutido e aberto por critério e determinação da empresa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cálculos de substituição térmica baseados nos seus respectivos poderes caloríficos (PCI e PCS), foram determinados conforme a Tabela 10 a seguir, para as duas condições de operação (fabricação de clínquer) tanto em T0 quanto em T1.

Tabela 10. Resultado do cálculo de substituição térmica

Condição de queima	Substituição térmica (%)
T0	32%
T1	39%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Teve-se um aumento de substituição térmica de 7% devido ao acréscimo da casca de eucalipto.

4.1 Casca de eucalipto

Os resultados das análises das cascas de eucalipto foram realizados no laboratório de Biomassa e Bioenergia da UFSCAR-Campus Sorocaba.

A Tabela 11 mostra a média da análise imediata realizada na casca de eucalipto.

Tabela 11. Média da análise imediata da casca de eucalipto

Material	Análise imediata		
	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Voláteis (%)
Casca 1	5,07%	17,84%	77,09%
Casca 2	4,71%	15,45%	79,84%
Casca 3	4,98%	16,72%	78,63%
Média	4,92%	16,67%	78,52%
Desvio padrão	0,023	0,995	1,266

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os resultados da análise imediata do material estão próximos aos encontrados na literatura. A análise imediata da casca de eucalipto de Oliveira et al. (2016) foi de 4,07% para o teor de cinzas, 16,32% para o teor de carbono fixo e 79,6% para o de teor de voláteis.

O processo de clínquerização (formação do clínquer no forno) requer a presença de minerais (Fe, Si, Mn dentre outros). As cinzas liberadas no processo de queima são incorporadas ao clínquer. O valor de cinzas (5%) poder ser considerado alto para usos em caldeiras, pois causam desgaste dos equipamentos (tubulação, grelhas) e aumentam o custo de manutenção da caldeira (OLIVEIRA et al., 2016). De modo geral, nas indústrias cimenteiras, e nesta fábrica especificamente, as cinzas incorporadas ao produto de 5% são consideradas baixas. As cinzas não devem interferir no produto final, uma vez que o acréscimo na composição final dos combustíveis foi de apenas 0,3%, saindo de 4,13 no T0 e indo para 4,33 no T1 (cinzas do coque 1%, cinzas pneu 11% e cinzas de CDR 11%, sempre constantes para ambos os testes, conforme análise laboratorial da fábrica).

Biomassas apresentam teores de cinzas <1%, e para casca de eucalipto de 3-8% (FOELKEL, 2011). As impurezas desde a colheita (arraste no campo), até durante a estocagem no pátio da empresa (piso de terra desta fonte utilizada), podem explicar as cinzas encontradas e com valores de até 5%.

Para o valor de carbono fixo e voláteis, teve-se um resultado acima de 80% (CF + voláteis) o que sugere uma boa queima. Esses valores são próximos aos dos carvões vegetais que no passado tinham um ótimo desempenho nos fornos.

A Tabela 12 indica o teor de umidade e o poder calorífico superior, para a casca de eucalipto.

Tabela 12. Poder calorífico superior (PCS) e teor de umidade da casca de eucalipto limpo

Análises químicas	
<i>PCS (kcal/kg)</i>	<i>Umidade (%)</i>
4311	25,1%
4148	45,6%
4158	27,0%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Analisando a Tabela 12, observou-se que o poder calorífico superior médio foi de 4206 kcal/kg, valor este condizente com os citados na literatura que é próximo de 4200 kcal/kg (CARRIER et al., 2013; OLIVEIRA, ASSIS e ASSIS, 2016; VALE, 2000). O ensaio de PCS é realizado com o material in natura. Considerando a umidade de 25%, o poder calorífico aproximadamente diminui e fica próximo a 3600 kcal/kg. Para a produção do clínquer é importante que o PCI esteja acima de 3500 kcal/kg para manter a estabilidade do processo. O

principal combustível (coque verde de petróleo) tem um PCS de 8400 kcal/kg para efeito comparativo. A substituição parcial exige a compensação de energia, que é realizada com altas vazões (maior injeção de combustível no forno).

Os fornos de cimento toleram variações de combustíveis desde que respeitados os limites operacionais importantes, como a ventilação. O processo todo trabalha em sistema de pressão negativa. Os gases produzidos na combustão são arrastados (no sentido contracorrente) com a entrada da farinha (matéria-prima do clínquer). Nesta etapa do processo acontece a troca térmica entre ambos. Quando ocorre o uso de combustíveis com menor poder calorífico há necessidade da injeção de maior carga de material. Isso exige uma compensação do fluxo de ar para manter a pressão negativa. O fluxo de ar é realizado por ventiladores que trabalham dentro de uma capacidade e limites que devem ser respeitados.

As indústrias preferem trabalhar com o material seco, uma vez que a umidade da biomassa diminui o poder calorífico. Entretanto, diversos fatores dificultam o controle e a secagem da biomassa. No caso da casca de eucalipto, sua forma fibrosa resulta em baixa densidade à granel (50-200 kg/m³). A estocagem é feita em pátios à céu aberto (exposta a chuvas).

Em geral a umidade da casca de eucalipto, é considerada alta para ser utilizada em caldeiras. Em fornos de cimento, é possível queimar materiais com umidade >30% mantendo a estabilidade do processo. O controle é feito pela dosagem do combustível principal (coque verde de petróleo) mantendo a temperatura dentro dos limites toleráveis de operação (880 °C) mesmo com as oscilações dos demais combustíveis.

A injeção da casca de eucalipto, bem como de todos os demais combustíveis, foi realizada no pré-calcinador. O pré-calcinador representa 65% de toda a queima no forno, e os outros 35% são provenientes do maçarico principal.

Nos dados da Tabela 13 tem-se os valores de densidade a granel e a umidade média da casca de eucalipto.

Tabela 13. Densidade a granel da casca de eucalipto e umidade média

Análise da casca	
Densidade (kg/m ³)	Umidade (média das densidades) (%)
33,1	
45,1	20,4 %
52,4	

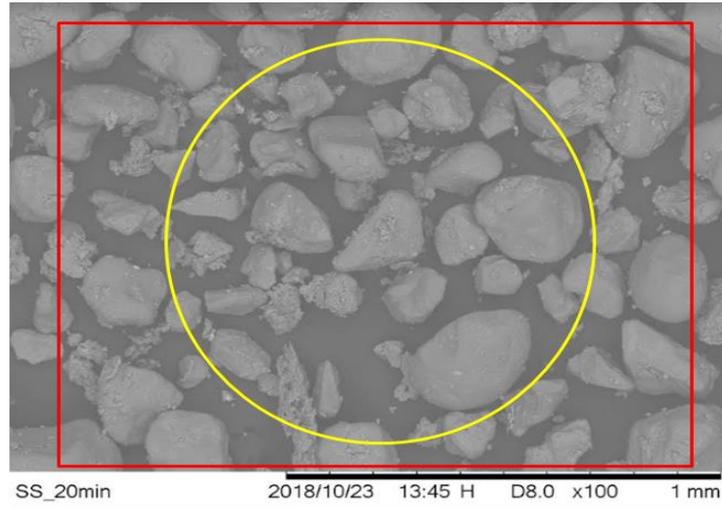
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os valores de densidade à granel pode ser considerado baixo, a umidade (média das amostras) foi realizada para efeito de constatação dos valores próximos conforme encontradas na tabela 12 e conferido a proximidade. Esses resultados podem ser justificados pela dificuldade de obtenção de valores representativos. A forma fibrosa das cascas formava um emaranhado, não permitindo uma acomodação do material dentro do recipiente (copo Becker). A baixa densidade do material interfere no transporte e estocagem do material (maior espaço). Dentro do processo, a baixa densidade pode ser um problema quando grandes volumes precisam ser transportados por correias e esteiras.

4.1.1 Características físicas da casca de eucalipto

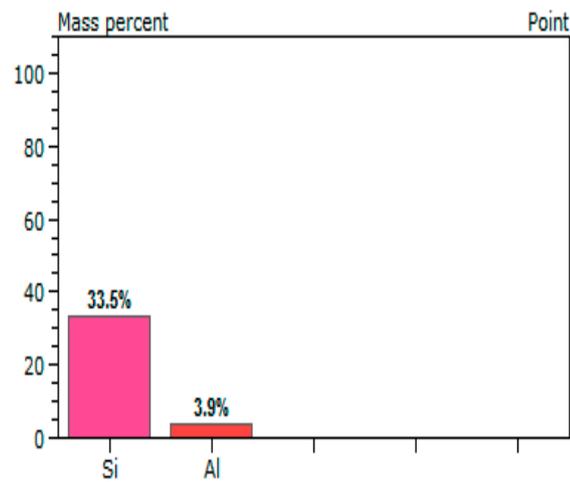
Com o intuito de entender melhor as características físicas da casca de eucalipto, realizou-se análises de MEV e EDS. As Figuras 20 e 21 indicam essas análises para a casca de eucalipto *in natura* com ampliação de 100x.

Figura 20. MEV ampliada em 100x da casca de eucalipto "*in natura*"



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

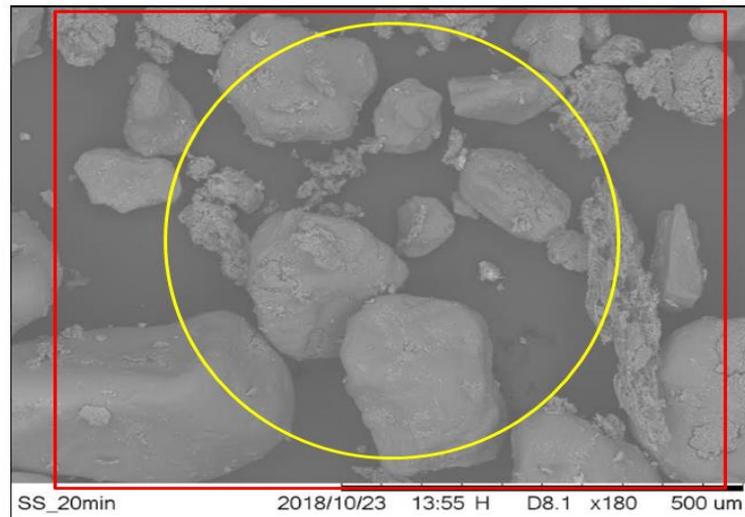
Figura 21. EDS caracterizado do MEV 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

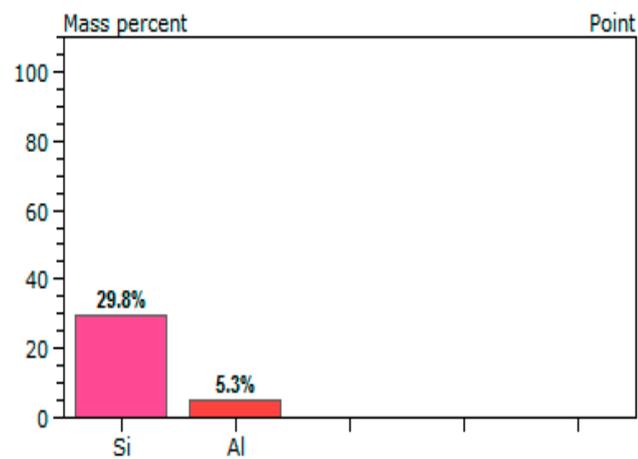
As Figuras 22 e 23 indicam essas análises para a casca de eucalipto *in natura* com ampliação de 180x.

Figura 22. MEV ampliada em 180x da casca de eucalipto "*in natura*"



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

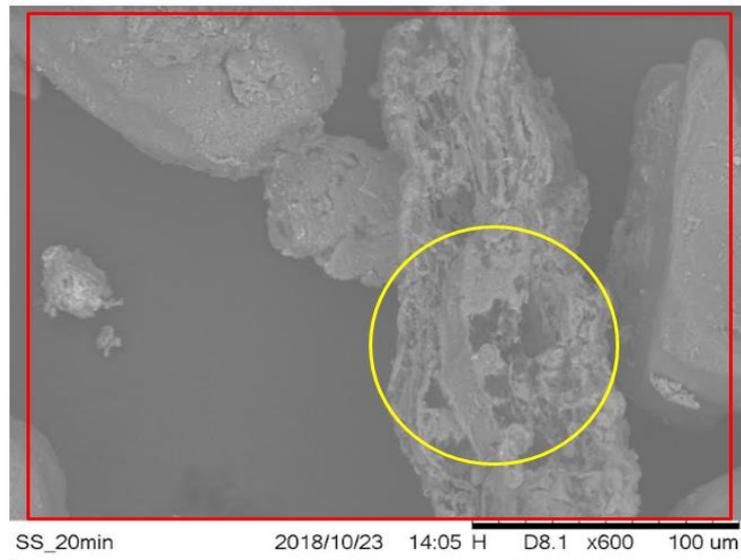
Figura 23. EDS caracterizado do MEV 180x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

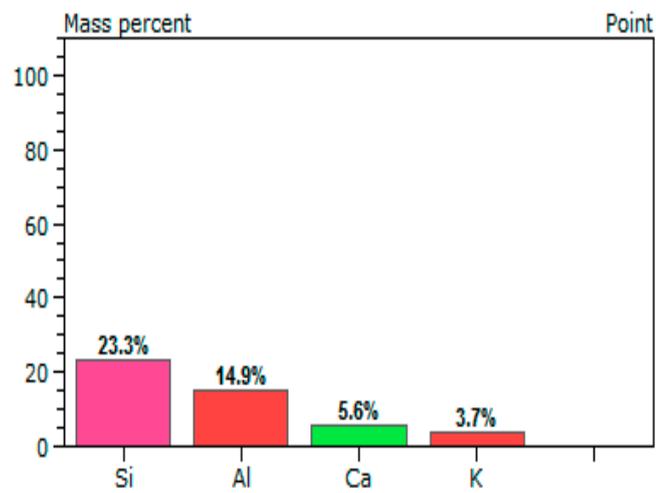
As Figuras 24 e 25 indicam essas análises para a casca de eucalipto *in natura* com ampliação de 600x.

Figura 24. MEV ampliada em 600x da casca de eucalipto "*in natura*"



Fonte:Elaborado pelo autor, 2019.

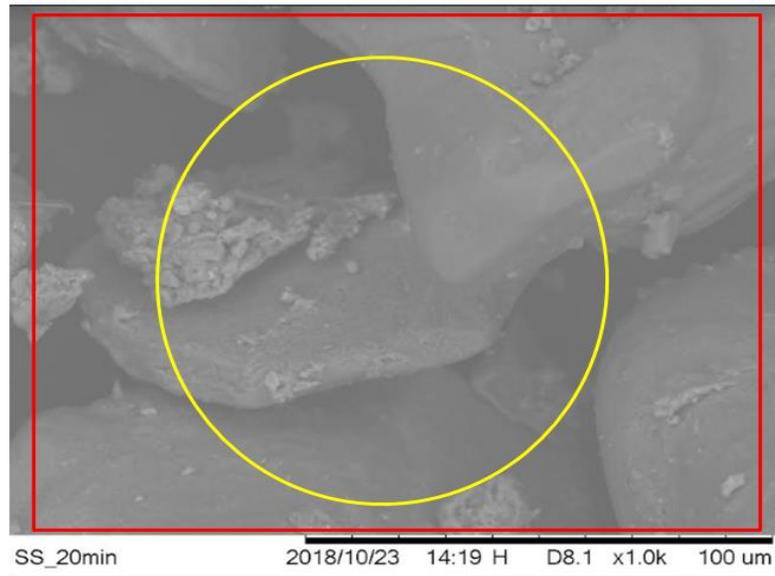
Figura 25. EDS caracterizado do MEV 600x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

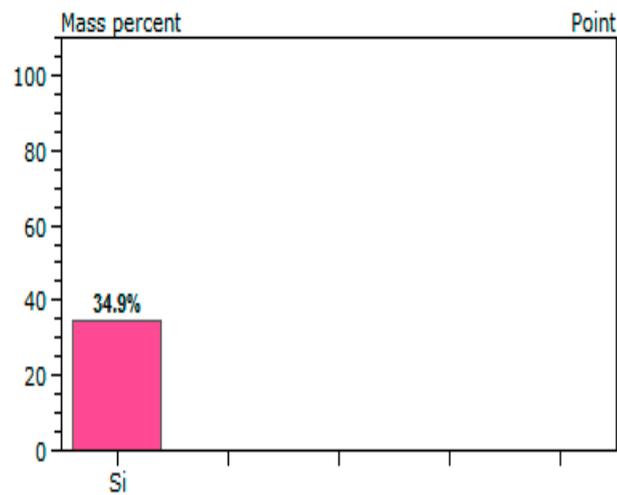
As Figuras 26 e 27 indicam essas análises para a casca de eucalipto *in natura* com ampliação de 1000x.

Figura 26. MEV ampliada em 1000x da casca de eucalipto "*in natura*"



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 27. EDS caracterizado do MEV 1000x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

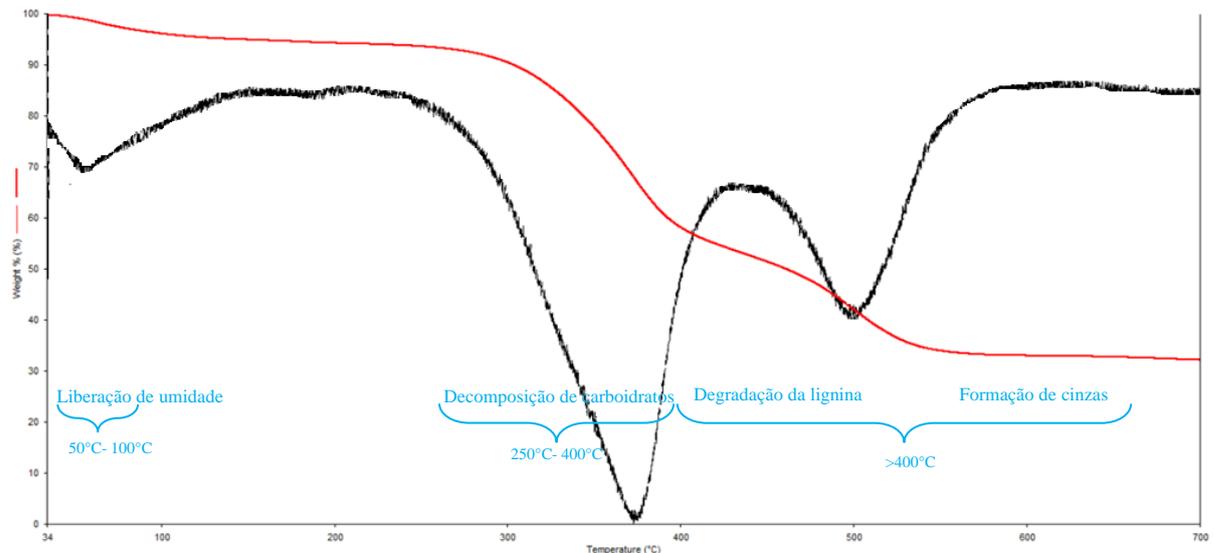
Os resultados do MEV indicaram que as cascas de eucalipto *in natura* possuem muitas impurezas de solo, onde todas as caracterizações indicaram presença de Si e Al.

Para fornos de cimento o cálcio, potássio, sílica e alumínio constituem a receita do clínquer. Esses valores podem ser corrigidos no balanço de massa dos materiais. A dosagem da casca de eucalipto pode participar desse balanço.

O aspecto físico e a composição química da casca foram analisadas por meio do MEV e do EDS. Para verificar o comportamento da casca de eucalipto durante a combustão foi realizada as análises de TGA.

A Figura 28 mostra as curvas de TGA e da termogravimetria derivada da casca de eucalipto *in natura* em ambiente de N₂.

Figura 28. Análises termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada da casca de eucalipto "*in natura*" sob atmosfera de N₂. Amostra de 12 mg, com fluxo de 20 mL.min⁻¹, tendo uma razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, no intervalo de 50 a 750°C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A Figura 28 mostra comportamentos típicos de degradação térmica para biomassas lignocelulósicas, com três etapas bem definidas: liberação de umidade na faixa de 50 a 100 °C, decomposição de carboidratos (hemicelulose e celulose) no intervalo de 250 a 400 °C, e, acima de 400 °C, uma degradação contínua e lenta associada à lignina. Ao final do processo, ocorre a formação de cinzas (RAMBO et al., 2015). Neste caso, todos compatíveis com as características da casca de eucalipto.

Verificou-se também uma perda de massa de aproximadamente 40% com pico máximo em 380°C. Este estágio é representado pela acentuada taxa de perda de massa da madeira, resultante da queima dos componentes com menor resistência à degradação térmica (hemicelulose e celulose) (PROTÁSIO et al., 2015).

O pico em 380°C indica que a casca de eucalipto pode ser usada no início do aquecimento do forno de cimento. Pode ser um substituto do diesel comum usado para ignição do forno. Entretanto, para ser utilizado no sistema de ignição há necessidade de estudos desde

a preparação do material (granulometria, umidade, impurezas) até sua injeção (estoque, transporte e bicos injetores).

A estabilidade mássica final ficou em 30%, com degradação final próximo a 600°C, podendo ser explicada pelo ar de N₂ utilizado no ensaio.

A temperatura de degradação final (600°C), indica que o material é adequado para os fornos de cimento. Esse comportamento favorece a queima do material de forma rápida, pois, o local que será injetado (pré-calcinador) a temperatura fica próximo a 880°C. O coque verde de petróleo (Petcoke) é o principal combustível do forno e sua temperatura média de ignição é de 750°C.

O teor de cinzas interfere no balanço de massas. Um exemplo pode ser o teor de Sílica (Si). O teor de sílica requerido na farinha final é de 19%. Considerando um percentual médio de 30% de Si nas cinzas da casca de eucalipto, a contribuição final será de 1,05% na farinha (kg/kg). Assim, a farinha alimentada (antes do forno) precisa apresentar uma porcentagem de Si de 17,95%.

O importante entre todas as análises realizadas nos estudos da casca de eucalipto para a viabilidade de queima e influência no clínquer, é realizada no controle final do balanço químico. O balanço da farinha e os combustíveis serão determinantes para a composição do clínquer como C₃S, C₃A, MA, MS e outros. Esses ajustes são feitos de diversas maneiras, tais como: redução, aumento ou interrupção da dosagem da casca de eucalipto, redução ou aumento da alimentação de farinha e do combustível principal (coque), e correções da farinha mudando a conformação das dosagens de argilas (diversas fontes).

4.2 Comparativo da fabricação de clínquer referência (T0) e o clínquer obtido com a queima da casca de eucalipto (T1)

Nota-se que alguns exemplos clássicos de observação das tendências de processo são os ambientes redutores (CO > 0,3% e O₂ < 1,5%) que aumentam a porosidade do clínquer e reduzem a formação de C₃S, devido à desfavorabilidade iônica das ligações entre Sílica e Cálcio, pela concorrência deste com o Ferro. Outro exemplo é a perda da temperatura da zona de queima (menor que 1000 °C) que favorece o deslocamento químico para formação maior de Belita e aumento de CaOL (“Cal livre”), reduzindo dessa forma, a reatividade do clínquer. Outro exemplo são as medições mensais do momento de chama, que são medidas feitas para verificar a potência térmica do maçarico pelo ar axial e radial, onde as velocidades destes chegam a 250

m/s (ar injetado por soprador), e assim garantem uma mistura intimamente forte entre o combustível e ar na ponta do maçarico.

Com base nas variáveis, que podem interferir o processo, citadas acima, pode-se notar no Quadro 2 o comparativo entre as condições encontradas para a fabricação do clínquer referência (T0) com a fabricação do clínquer T1 (com queima da casca de eucalipto).

Quadro 2. Comparativo dos valores encontrados entre as variáveis de processo para a produção de clínquer em branco (T0) e com T1 (casca de eucalipto)

Variáveis	T0 (Branco)	T1 (casca de eucalipto)	Valor de Referência	Observações
<i>Produtividade (t/h)</i>	284	279,9	>278	Alimentação de 284 t/h de farinha, convertido em 167,2 t/h de clínquer para T0. Alimentação de 279,9 t/h de farinha, convertida em 164,8 t/h de clínquer T1
<i>Rotação</i>	3,6	3,6	***	0,0125 razão entre rpm/produktividade
<i>Oxigênio da torre (%)</i>	4,5	3,5	>2,5	
<i>Monóxido de carbono da torre (ppm)</i>	198	206	<500	
<i>Pressão de saída (mmCA)</i>	-432	-455	***	Não há referência
<i>Temperatura na zona de queima (°C)</i>	1330	1352	>1100	
<i>Temperatura da pré-calcinação (°C)</i>	879	876	(870-890)	
<i>Temperatura do clínquer (°C)</i>	122	129	<140	Em geral deve ser de 90 °C + temperatura ambiente ()
<i>Pressão total do maçarico principal (mmCA)</i>	3870	4550	***	Calculado pelo momento de chama ()*. Alterado o sistema de dosagem, maior perda de carga em T1

<i>Pressão axial do maçarico principal (mmCA)</i>	3950	4003	***	Calculado pelo momento de chama (*)
<i>Pressão radial do maçarico principal (mmCA)</i>	487	477		Calculado pelo momento de chama (*)
<i>Momento (corrente do forno A)</i>	568	530	***	Sem referência, depende muito das colagens internas
<i>Combustível principal (t/h)</i>	4,42	4,9	***	0,0155 razão entre rpm/produzitividade
<i>Combustível pré-cal (t/h)</i>	8,8	6,5	***	O necessário para o controle da temperatura da pré-cal
<i>Coprocessamento (pneus inservíveis PI e CDR) (t/h)</i>	9,4 (5 t/h PI e 4,4 t/h CDR)	11,5 (5 t/h PI, 4 t/h CDR e 2,5 t/h Casca eucalipto)	***	De acordo com a razão da farinha/ clínquer/ % de substituição

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Nas Figuras 29 e 30 são observados os desempenhos das variáveis, durante o tempo de amostragem, tanto para a amostra T0 (referência) (Figura 29), quanto para a amostra T1 (casca de eucalipto) (Figura 30). Essas análises gráficas mostram as tendências e flutuações do processo, permitindo assim, uma análise mais profunda do clínquer, onde possíveis desvios podem interferir em sua mineralogia.

Para melhor visualização das figuras citadas anteriormente, tem-se a legenda de suas variáveis do processo, sendo apresentadas por ordem decrescente. Onde cada uma delas representa:

- 1) produtividade em farinha;
- 2) combustível principal;
- 3) combustível pré-cal;
- 4) Coprocessamento (CDR e PP);
- 5) Coprocessamento (Pneu);
- 6) Temperatura da pré-calcinação;

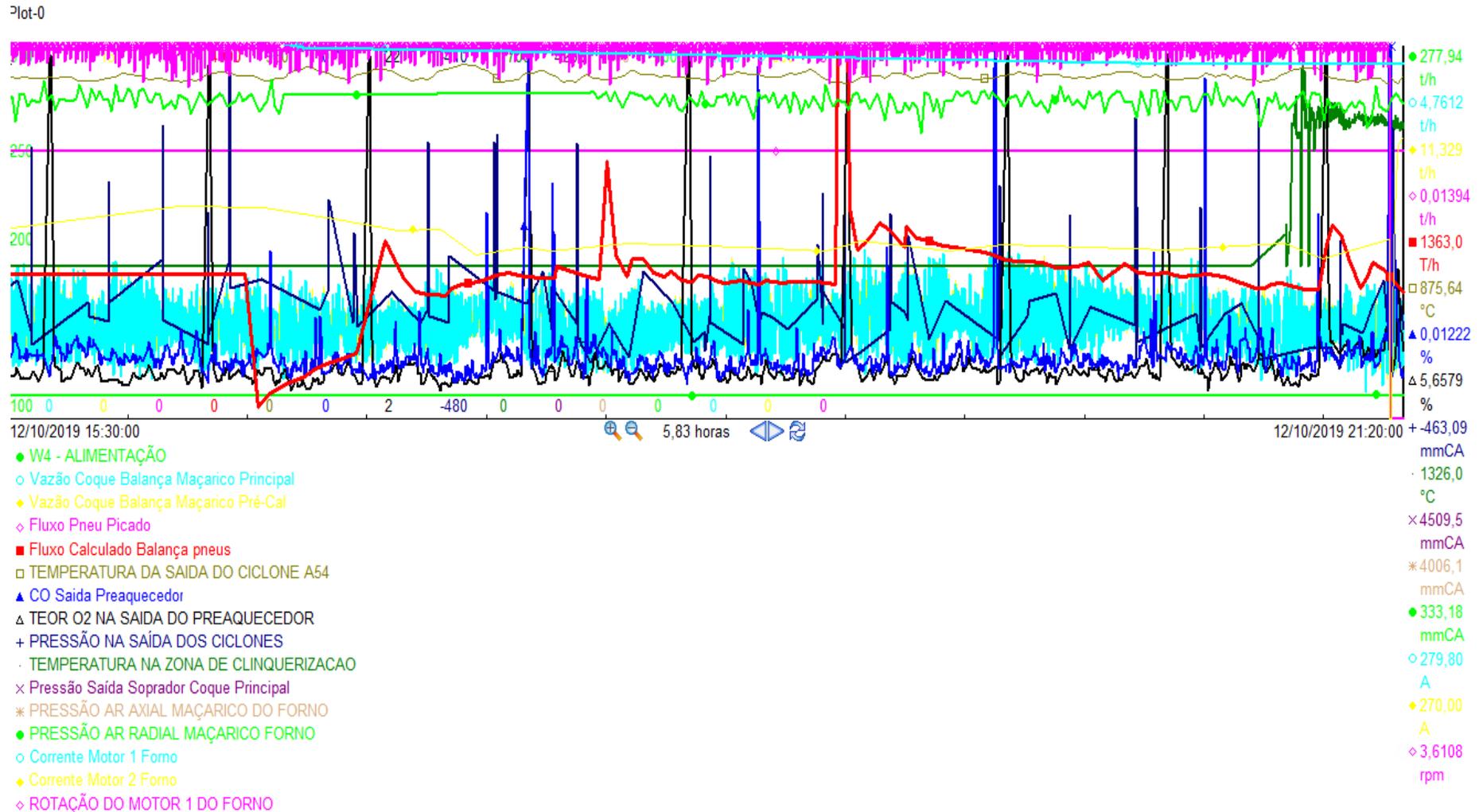
- 7) Monóxido de carbono da Torre;
- 8) Oxigênio da torre;
- 9) Pressão de saída da torre;
- 10) Temperatura da Zona de queima;
- 11) Pressão total do maçarico principal;
- 12) Pressão axial do maçarico principal;
- 13) Pressão radial do maçarico principal;
- 14) Momento (corrente) do forno, Motor A;
- 15) Momento (corrente) do forno, Motor B;
- 16) Rotação do forno.

Figura 29. Tendência das variáveis de processo durante a operação normal sem casca de eucalipto em um forno de cimento para a produção de clínquer



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 30. Tendência das variáveis de processo durante a operação com queima da casca de eucalipto em um forno de cimento para produção de clínquer



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

O processo durante a amostragem “branco” (T0) do clínquer, citado na Figura 29, permaneceu estável com variações mínimas entre os indicadores principais: produtividade, temperatura da pré-cal, temperatura da zona de queima e O_2 , e isto garantiu a regularidade operacional do clínquer produzido.

A produtividade é essencial para referenciar a perda ou não do portfólio de clínquer, pois, as empresas precisam garantir um volume mínimo no mercado, e em fábricas de cimento, a perda de produção aumenta diretamente o consumo específico de energia (kWh/t) e o gasto de combustíveis (kcal/kg clínquer).

A temperatura da pré-cal é essencial para a operação do forno, pois, em sua linha precisa ocorrer 92% de toda descarbonatação da farinha, onde esse tipo de fenômeno de reação ocorre na grandeza de milissegundos (ms). Como a farinha é formada essencialmente de rochas calcárias e argilas, que estão em forma de carbonatos ($--CO_3$), é necessário que ocorra essa transformação em óxidos, para iniciar o processo de clinquerização (formação de clínquer), ao qual ocorre em uma temperatura de 890 °C.

A temperatura da zona de queima, deve possuir uma temperatura acima de 1100 °C. Nesta última etapa, o clínquer dentro do forno passa uma transformação no qual converte mais de 90% de seus cristais de belita (C_2S) para cristais de alita (C_3S).

O oxigênio da torre é um indicador fundamental para caracterização do ambiente do forno. Valores menores que 1,5% indicam ambientes próximos a redutores, desfavorecendo a fase líquida e formação de C_3S . Já ambientes muito ricos, acima de 5%, indicam um excesso de queima, resultando em maior gasto energético.

Para o processo T1 (casca de eucalipto) (Figura 30), não houve qualquer variável crítica que mudasse e/ou impactasse operacionalmente a estabilidade do forno, bem como a qualidade do clínquer. As variações ocorridas no volume do coprocessamento do clínquer referência, partiram de 9,4 t/h para 11,5 t/h, tendo isso ocorrido em função da substituição térmica do forno, entretanto essa ocorrência é dada por uma compensação natural de energia térmica entre combustíveis de diferentes PCS.

A substituição térmica da casca de eucalipto ficou em 7%, com PCS de 4205 kcal/kg de média conforme o ensaio, já o coque ficou com PCI de 8000 kcal/kg, o CDR de 3500 kcal/kg e o pneu inservível de 7000 kcal/kg, dados estes fornecidos e aplicados pela própria fábrica de cimento.

As análises realizadas para o clínquer referência (T0) e o de teste com queima da casca de eucalipto (T1) resultou nos dados apresentados na Tabela 14 a seguir, demonstrando seus resultados químicos, físicos e mineralógicos.

A Tabela 14 mostra as análises químicas do clínquer coletado durante a operação.

Tabela 14. Parâmetros químicos do clínquer referência (T0 e T1)

	T0	T1		T0	T1		T0	T1
C₃S	61,31%	61,03%	Peso Litro	1180,00 g/L	1180,00 g/L	MS	2,72%	2,50%
CAOL	2,29%	1,80%	FSC	100,10%	99,61%	MA	1,85%	1,86%
SO₃	0,94%	0,96%	C₃A	8,35%	9,06%	SiO₂	20,15%	19,99%
K₂O	1,00%	1,05%	CaO	63,82%	63,67%	Al₂O₃	4,81%	5,20%
Fe₂O₃	2,60%	2,79%	Na₂O	0,13%	0,13%	C₂S	11,52%	11,27%
MgO	6,50%	6,45%	F	0,08%	0,08%	C₄AF	7,91%	8,49%

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Observou-se na Tabela 14 que os indicadores de T0 e T1, respectivamente, estavam dentro da normalidade, sendo os principais fatores de controle o FSC com 100,1 e 99,61 (98,5 a 102,5), MS de 2,72 e 2,50 (2,4 a 2,75), MA de 1,85 e 1,86 (1,7 a 2,2), Flúor < 0,15%, C₃A > 7,5% e C₃S > 60%. Estes indicadores são os principais parâmetros químicos que influenciam fortemente na reatividade do clínquer, pois, sinalizam quantitativamente o desempenho nas reações pertinentes do cimento.

Os ensaios de peneiramento, Tabela 15, foram feitos para caracterizar a distribuição granulométrica do clínquer referência (T0) e do clínquer teste com casca de eucalipto (T1).

Tabela 15. Parâmetros físicos da distribuição granulométrica do clínquer (T0 e T1)

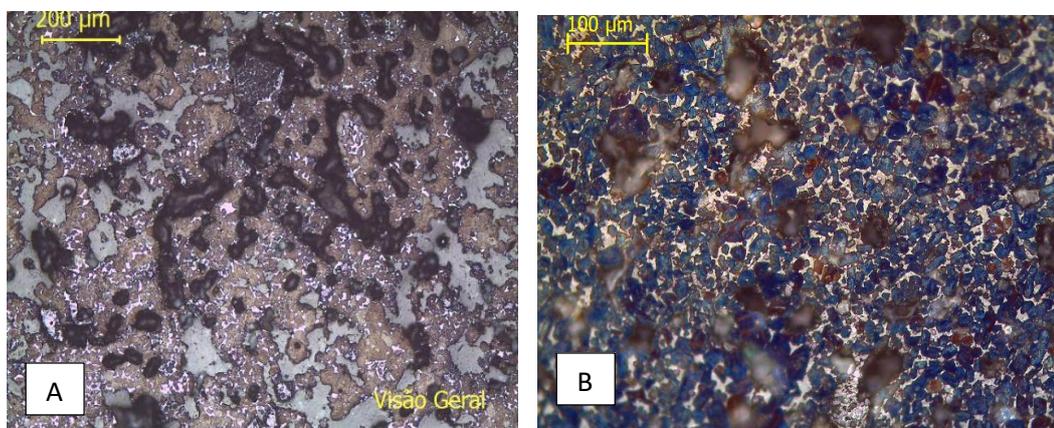
Granulometria Clínquer		
Peneiras #mm	% (T0)	%T1
25	12,0	13,0
19	12,0	13,0
9,5	29,0	28,0
4,8	15,0	13,0
≤ 0,59	21,0	21,7
Fundo	11,0	11,3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Os ensaios da Tabela 15 mostram a porcentagem de massa retida nas frações operacionais de controle (T0) e teste (T1), respectivamente. A fração acumulada na 4,8 mm totalizou 68% e 67% (referência >65%). O resultado mostra que o clínquer (T0 e T1) possuem um perfil granulométrico dentro da normalidade, sem muitos finos, não comprometendo a formação mineralógica do C₃S.

As Figuras 31 a 37 a seguir apresentam uma visão geral da amostra de clínquer, por meio de microscópio eletrônico que foi analisada e detalhada. Para as amostras A/A' tem-se o clínquer em branco (T0) e para a amostra B/B' tem-se o clínquer com casca de eucalipto (T1).

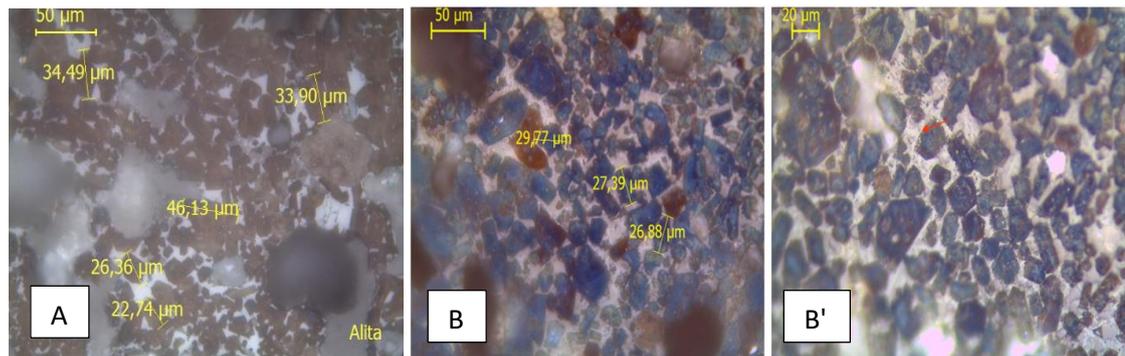
Figura 31. Fotomicrografia da visão geral da amostra de clínquer na matriz. Ampliação de 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Foram observados os parâmetros mineralógicos do clínquer, o lado A mostra uma visão geral do clínquer na pastilha, podendo ser observado somente pontos de colorações diferentes, já o lado B mostra uma boa dispersão dos cristais sugerindo de imediato uma reatividade de média a alta, mas ainda sem uma conclusão precisa.

Figura 32. Fotomicrografia dos destaques dos cristais de alita. Ampliação de 400x

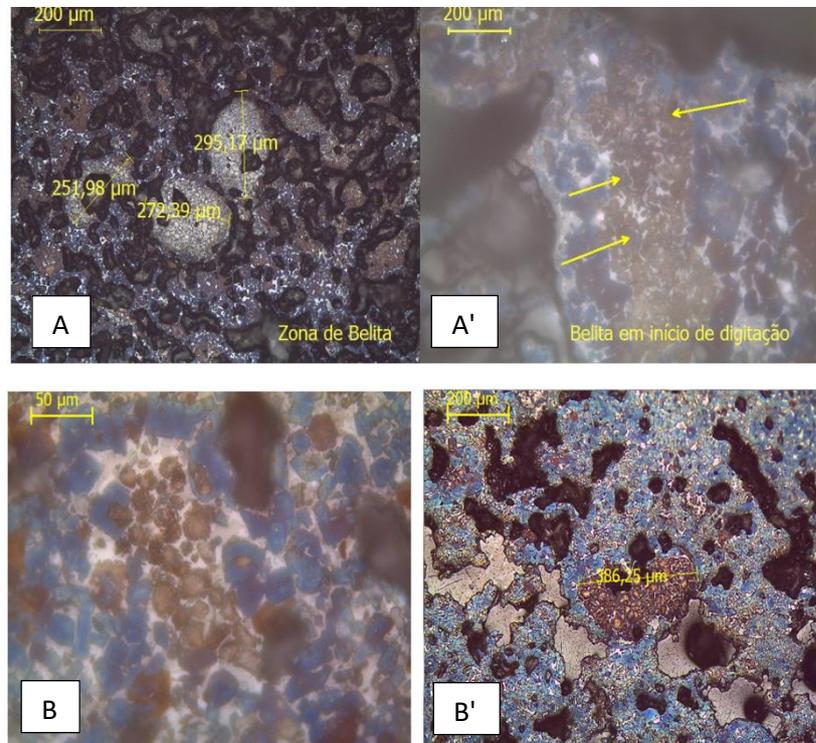


Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Com a ampliação de 400x no microscópio nota-se a presença de cristais de alita (C_3S) com dimensões médias de 28 μm para A e de 27 μm para B/B'. Em A o tamanho dos cristais foi importante para a resistência, apresentando formatos equidimensionais, com grau de decomposição subdmórfico e xenomórfico, com inclusão cristalina de CaO livre, Periclase e fase líquidas dispersas. Em B/B' o tamanho também se apresentou importante para a resistência, além dos formatos equidimensionais, com grau de decomposição subdmórfico e idiomórficos. Nota-se que em B é apresentado os vários tamanhos dos micros cristais e suas dispersões, e em B' demonstra as zonas intersticiais em maior destaque, sendo elas bem interligadas.

Em ambos os casos, não se apresentou problemas de exsoluções (arranhões que poderiam caracterizar zonas redutoras no forno), e teve-se uma temperatura de clínquerização alta e tempo longo para o primeiro resfriamento de 1450 a 1250 $^{\circ}C$ apresentando-se com uma característica de normal a lento (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

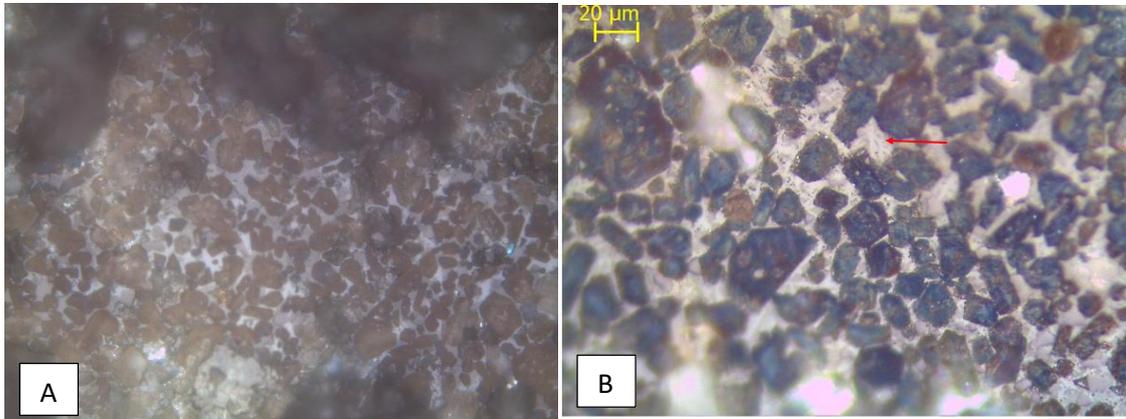
Figura 33. Fotomicrografia dos destaques dos cristais de belita em início de digitação (A/B) e com deficiência para moagens de grãos de sílica (A'/B'). Ampliação de 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Com a ampliação de 100x no microscópio nota-se a presença de cristais de belita (C_2S) com dimensões médias das zonas de 300 μm para A e 290 μm para B. Em ambos os casos os cristais se encontravam em início de digitação e com o primeiro resfriamento de 1450 a 1250 °C, apresentando característica de normal a lento. A distribuição está na matriz em forma dispersa, mas com deficiência para moagens de grãos de sílica (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

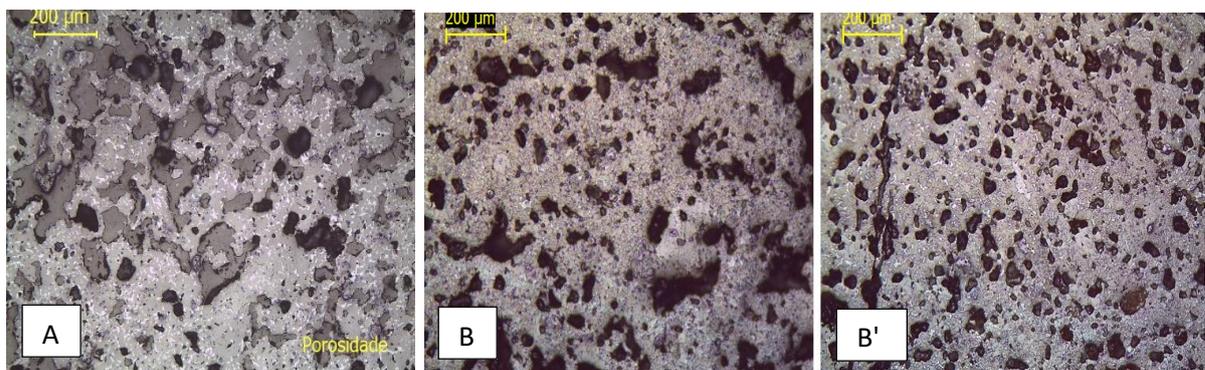
Figura 34. Fotomicrografia da fase intersticial "em rede" mostrando o segundo resfriamento normal. Ampliação de 400x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Vê-se que com a ampliação de 400x em ambas as amostras, a fase líquida e intersticial (C_3A e C_4AF) apresentaram um grau de cristalização como semi-cristalizada com predominância em rede sem presença de álcalis-aluminatos, tendo um segundo resfriamento com uma temperatura de 1250 a 1000 °C, apresentando-se com características normais (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

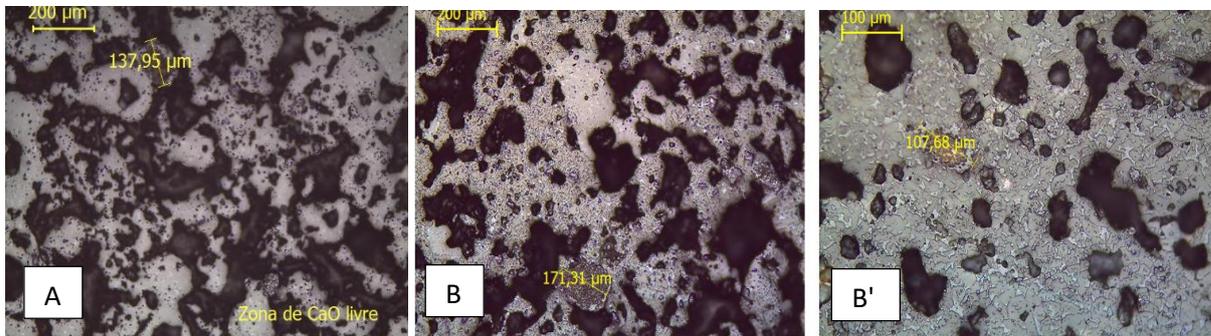
Figura 35. Fotomicrografia da porosidade de forma dispersa. Ampliação de 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Observando a ampliação de 100x da fotomicrografia, pode-se observar uma porosidade no meio, ao qual a distribuição dos poros é regular, com frequência normal, formatos individualizados e com grau de clinquerização normal, em ambos os casos (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

Figura 36. Fotomicrografia do CaO livre disperso. Ampliação de 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A zona de CaO livre apresentada na ampliação de 100x, mostra as dimensões médias das zonas com 170 μm para A, e 139 μm para B, ao qual existe uma distribuição com zonas regulares, e com deficiência para moagens de grãos de carbonato de cálcio (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

Figura 37. Fotomicrografia dos periclasos subdiomórficos e dispersos com grãos de MgO. Ampliação de 100x



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Em A nota-se a presença de periclasos que apresentam forma subdiomórfica, sendo também observados que o segundo resfriamento se apresenta normal e sem fragmentos de refratários oriundos do forno, onde estão bem dispersos e com grau de moagem para MgO normal. Para B/B' nota-se a presença de periclasos bem distribuídos e dispersos observando que o segundo resfriamento se apresentou normal e sem fragmentos de refratários oriundos do forno com grau de moagem para MgO normal (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

A Tabela 16 classifica a reatividade do clínquer orientada pela empresa seguindo os procedimentos internos.

Tabela 16. Classificação da reatividade do clínquer, base C_3S , orientada pela empresa de cimento

Reatividade		
Excelência	% C_3S	Cristais predominantes
Alta	> 65	Hexagonais idiomórficos
Média a alta	60 – 65	Equidimensionais idiomórficos
Média	55 – 60	Pseudo-Hexagonal subdiomórficos
Média a baixa	50 – 55	Alongado subdiomórficos
Baixa	< 50	Irregular xenomórficos

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Pela Tabela 16 pode-se afirmar que a reatividade do clínquer referência se encontra entre média e alta, devido seu C_3S calculado de 61,31%, sendo uma característica regular do que está se produzindo na fábrica. Com adição da casca de eucalipto, a reatividade do clínquer está entre média e alta, C_3S calculado de 61,03%. A dimensão média dos cristais de C_3S estavam em 27 μm e idiomórfico a subidiomórfico.

Quando as análises realizadas, para o clínquer T1, são comparadas ao clínquer referência (T0), não são observados nenhum indicadores significativos que poderiam influenciar negativamente na sua reatividade, ao contrário, pode-se encontrar nos cristais de alita uma mudança do estado xenofórmico para o estado idiomórficos, subentendendo assim, um clínquer mais homogêneo em sua distribuição nos cristais (CAMPBELL, 1999; MARINGOLO, 2001; PECCHIO, 2013).

Zonas reduzidas de belita, CaOL e maior dispersão de periclaso, foram encontradas na análise de microscopia, com isso, sugere-se uma melhora na reatividade do clínquer.

É importante destacar que os indicadores da qualidade mesmo apresentando desvios como a alita, belita, CaOL, porosidades, zonas intersticiais, periclasos, possuem ações de mitigações ou de melhorias que podem ser aplicados no processo, conforme descritos no Quadro 3.

Quadro 3. Parâmetros de controle para melhorias na qualidade clínquer

Indicador	Parâmetro	Ações
C ₃ S	Baixo %	Aumentar a pressão e intensidade da chama do maçarico principal
		Diminuir o grau de enchimento do forno
C ₂ S	Zonas com diâmetros altos	Moagem mais fina dos grãos e reduzir o % de retido nas moagens de cimento
		Aumentar a ventilação dos ventiladores do início do resfriador
Fase Intersticial	Não em rede, com interrupções	Reduzir o C ₄ AF no clínquer aumentando o alumínio na farinha
Porosidade	Alto %	Reduzir a zona redutora do forno, trabalhar com maior % de O ₂ no forno
CaOL	Alto %	Moagem mais fina dos grãos e reduzir o % de retido nas moagens de cimento
Periclaso	Alto %	Diminuir o excedente de MgO no forno e afinar a farinha

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Pode-se afirmar com os resultados acima que a reatividade do clínquer T1 estava com reatividade média a alta, o que pode ajudar nas resistências dos cimentos em todas as idades.

Na Quadro 4 tem-se o comparativo entre os dois tipos de fabricação de clínquer, sendo sem e com casca de eucalipto, e os possíveis indicadores de processo, gerando assim, alguns comentários para cada variável descrita.

Quadro 4. Comparação do clínquer sem e com a queima da casca de eucalipto

Indicador	Sem casca de eucalipto	Com casca de eucalipto	Comentários
C ₃ S	Com grau de decomposição subdmórfico e xenofórmico	Com grau de decomposição subdmórfico e idiomórficos	Evolução de xenofórmico para idiomórfico orientando melhoria na qualidade do clínquer
C ₂ S	Dimensões médias das zonas de 300 µm e início de digitação	Dimensões médias das zonas de 290 µm e início de digitação	Diferença mínima sem alguma relevância
Fase Intersticial	Com grau de cristalização como semi-cristalizada	Com grau de cristalização como semi-cristalizada	Fase muito parecidas em ambas as queimas
Porosidade	Distribuição dos poros é regular, com frequência normal, formatos individualizados	Distribuição dos poros é regular, com frequência normal, formatos individualizados	Fase muito parecidas em ambas as queimas
CaOL	Zonas com 170 µm, ao qual existe uma distribuição com zonas regulares, e com deficiência para moagens de grãos de carbonato de cálcio	Zonas com 139 µm, ao qual existe uma distribuição com zonas regulares, e com deficiência para moagens de grãos de carbonato de cálcio	Redução de quase 20% indicando melhoria na mobilidade do clínquer
Periclaso	Forma subdiomórfica, sendo também observados que o segundo resfriamento se apresentou normal e sem fragmentos de refratários oriundos do forno, onde estão bem dispersos e com grau de moagem para MgO normal	Bem distribuídos e dispersos observando que o segundo resfriamento se apresentou normal e sem fragmentos de refratários oriundos do forno com grau de moagem para MgO normal.	Pós queima sem presença forte do subdiomorfismo sugerindo uma ligeira melhora na distribuição do MgO no clínquer

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Em relação ao controle ambiental, como já mencionado, foi limitado apenas aos controles contínuos da empresa e estes permaneceram durante os testes dentro dos parâmetros estabelecidos e legais pertinentes. Por questão interna da empresa não serão divulgados os valores.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, conclui-se que é possível queimar a casca de eucalipto no forno de cimento com qualidade e meio ambiente preservados.

A heterogeneidade do material (casca), bem como as contaminações (impurezas) não influenciaram de forma significativa a qualidade e o perfil mineralógico do clínquer, nem tão pouco apresentaram mudanças no processo ou nas misturas das matérias-primas para a sua produção.

A composição química da casca de eucalipto é a mesma utilizada na produção de clínquer, sendo ela composta por: cálcio, potássio, sílica e alumínio.

O forno está preparado para receber as biomassas. Conhecendo-se a biomassa, é possível adequar a farinha e o processo previamente, garantindo assim, a qualidade final do clínquer.

Pode-se concluir que a queima da casca de eucalipto é viável no forno de cimento com 2,5 t/h, possibilitando 7 % de substituição térmica.

Os resultados indicam a possibilidade de aumentar a dosagem da casca de eucalipto, sendo necessário um período maior de testes para assegurar o limite exigido para a qualidade do clínquer.

6. REFERÊNCIAS

ABCP. Coprocessamento - Legislação. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://coprocessamento.org.br/legislacao/>. Acessado em: 21 de agosto de 2020.

ABRIYANTORO, D.; DONG, J.; HICKS, C.; SINGH, S. P. A stochastic optimization model for biomass outsourcing in the cement manufacturing industry with production planning constraints. **Energy**, v. 169, p. 515-526, 2019.

ALÓ, L. L.; KONISHI, P. A.; BELINI, G. B.; SILVA, J. P. D.; MARTINS, M. P.; NAKASHIMA, G. T.; CARASCHI, J. C.; YAMAJI, F. M. Briquettes of Sugarcane Bagasse and Sandpaper Powder *Eucalyptus spp*: Characterization and Hygroscopic Equilibrium. **Virtual Journal of Chemistry**, v. 9, p. 774-785, 2017.

BACHA, C. J. C. Os mercados de produtos florestais no Brasil em 2017 e 2018. Cepea, 2017. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniao-cepea/os-mercados-de-produtos-florestais-no-brasil-em-2017-e-2018.aspx>. Acessado em: 23 de junho de 2019.

CAI, Z.; MA, X.; FANG, S.; YU, Z.; LIN, Y. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of eucalyptus residues and paper mill sludge. **Applied Thermal Engineering**, v. 106, p. 938-943, 2016.

CAMPBELL, D.H. Microscopical examination and interpretation of Portland Cement and Clinker. **PCA- Portland Cement Association R&D**, Serial No. 1754, 1999.

CAMPOS, A. C. M. Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia. Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, p. 1-118, 2008.

CARRIER, M.; JOUBERT, J.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. H. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129–138, 2013.

CEMBUREAU. Best Available Techniques for the cement industry. **Association Européenne du Ciment - The European Cement Association**, v. 1, p. 1-236, 1999.

FOELKEL, C. Industrial Solid Waste from the Eucalyptus Kraft Pulp Manufacturing Process: Mineral Waste. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, v.25, p. 1-174, 2011.

HANSTED, A. L. S.; CACURO, T. A.; NAKASHIMA, G. T.; COSTA, V. E.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Use of a lignocellulosic residue as solid fuel: The effect of ash content in the energy potential. **Industrial Crops and Products**, v. 116, p. 209-214, 2018.

HARRISSON, A. M. 4- Constitution and Specification of Portland Cement. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, v. 5, p. 87-155, 2019.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis, and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management Oxford**, v. 29, p. 1793-1797, 2009.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores- Relatório 2018. São Paulo, p. 1-80, 2018.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores- Relatório 2019. São Paulo, p. 1-80, 2019.

JUIZO, C. G. F.; LIMA, M. R.; SILVA, D. A. D. Quality of bark and wood of nine species of Eucalyptus for charcoal production. **Brazilian Journal of Agrarian Sciences**, v. 12, p. 386-390, 2017.

JÚNIOR, C. R. S.; HANSTED, A. L. S.; NOVAES, E.; LIMA, P. A. F. E.; RODRIGUES, A. C.; SANTOS, D. R. D. S.; YAMAJI, F. M. Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 209-213, 2018.

KUMAR, R.; PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Effect of tree-age on calorific value and other fuel of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, v. 21, p. 514-516, 2010.

LIMA, E. D. S.; SOUZA, Z. M. D.; MONTANARI, R.; OLIVEIRA, S. R. D. M.; LOVERA, L. H.; FARHATE, C. V. V. Classification of initial development of eucalyptus using data mining techniques. **Cerne**, v. 23, p. 201-208, 2017.

MA, S.; GE, D.; LI, W.; HU, Y.; XU, Z.; SHEN, X. Reaction of Portland cement clinker with gaseous SO₂ to form alite-ye'elimitite clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 299-308, 2019.

MA, S.; LI, W.; SHEN, X. Study on the physical and chemical properties of Portland cement with THEED. **Construction and Building Materials**, v. 213, p. 617-626, 2019.

MADDALENA, R.; ROBERTS, J. J.; HAMILTON, A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 933-942, 2018.

MARINGOLO, V. Coprocessed clinker: integrated technology product for the sustainability and competitiveness of the cement industry. Doctoral thesis in Mineralogy and Petrology, USP-University of São Paulo, 174p, 2001.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Lignocellulosic Materials: Characterization and Production of Briquettes. **Virtual Journal of Chemistry**, v. 9, p. 150-162, 2017.

OLIVEIRA, F. A. C.; FERNANDES, J. C.; GALINDO, J.; RODRÍGUEZ, J.; CAÑADAS, I.; VERMELHUDO V.; NUNES, A.; ROSA, L. G. Portland cement clinker productions using concentrated solar energy- A proof-of-concept approach. **Solar Energy**, v. 183, p. 677-688, 2019.

OLIVEIRA, I. R. D.; BORGES, F. I.; RODRIGUES, S. T. Use of wood as a biofuel in Brazil. **PIBIC 2018**, v. 22, p. 130-134, 2018.

OLIVEIRA, L. H.; BARBOSA, P. V. G.; LIMA, P. A. F.; YAMAJI, F. M.; JÚNIOR, C. R. S. Use of wood residues of *Pinus* sp. With different granulometry to briquettes production. **Journal of Agrarian Science**, v. 40, p. 683-691, 2017.

OLIVEIRA, R. D. S.; ASSIS, C. F. C. D; ASSIS, P. S. Study of bark of eucalyptus mixtures with coal injection in blast furnace. **Technology in Metallurgy, Materials and Mining**, v. 13, p. 130-135, 2016.

PAINE, K. A. 7- Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, v. 5, p. 285-339, 2019.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, p. 237-246, 2011.

PECCHIO, M. The influence of phosphorus, sulfur and strontium in the mineralogy of the clinker portland. Masters dissertation Geoscience institute, USP- University of São Paulo, 112 p, 2013.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; SIQUEIRA, H. F.; MELO, I. C. N. A.; ANDRADE, C. R.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. Caracterização energética de pellets *in natura* e torreficados produzidos com madeira residual de *Pinus*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 35, p. 435-442, 2015.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALIO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, p. 122-133, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; JÚNIOR, M. G.; MIRMEHDI, S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; KNOVACK, K. M. Combustion of biomass and charcoal made from babassunutshell. **Cerne**, Lavras, v. 23, p. 1-10, 2017.

PUIG, C. G.; REVILLA, P.; BERREAL, M. E.; REIGOSA, M. J.; PEDROL, N. On the suitability of *Eucalyptus globulus* green manure for field weed control. **Crop Protection**, v. 121, p. 57-65, 2019.

RAMBO, M. K. D.; RAMBO, M. K. D.; RODRIGUES, K. J. C.; ALMEIDA, G. P.A. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. Santa Maria: Universidade Federal do Tocantins, Instituto Federal do Tocantins, 2015.

ROMANÍ, A.; LARRAMENDI, A.; YÁÑEZ, R.; CANCELA, Á.; SÁNCHEZ, Á.; TEIXEIRA, J. A.; DOMINGUES, L. Valorization of *Eucalyptus nitens* bark by organosolv pretreatment for the production of advanced biofuels. **Industrial Crops & Products**, v. 132, p. 327-335, 2019.

SANTOS, G. H. F.; NASCIMENTO, R. S. D.; ALVES, G. M. Biomassa como energia renovável no Brasil. **Revista UNINGÁ Review**, v. 29, p. 06-13, 2017.

SANTOS, R. C. D.; CARNEIRO, A. D. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Effect of properties chemical and siringil/ guaiacil relation wood clones of *Eucalyptus* in the production of charcoal. **Forest Science**, v. 26, p. 657-669, 2014.

SCHNEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G.; SOBRINHO, V. G.; SCHNEIDER, P. S. P. Determinação indireta do estoque de biomassa e carbono em povoamentos de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de wild). **Ciência Florestal**, v. 15, p. 391-402, 2005.

SHAKER, F.; RASHAD, A.; ALLAM, M. Properties of concrete incorporating locally produced Portland limestone cement. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 9, p. 2301-2309, 2018.

SHI, Z.; FERREIRO, S.; LOTHENBACH, B.; GEIKER, M. R.; KUNTHER, W.; KAUFMANN, J.; HERFORT, D.; SKIBSTED, J. Sulfate resistance of calcined clay-Limestone-Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 238-251, 2019.

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. Valorization of Eucalyptus urograndis wood via carbonization: product yields and characterization. **Energy**, v. 172, p. 509-516, 2019.

SILVA, R. B.; FONTES, C. M. A.; LIMA, P. R. L.; GOMES, O. D. F. M.; LIMA, L. G. L. M.; MOURA, R. C. D. A.; FILHO, R. D. T. Biomass ash from cocoa agroindustry: characterization and use as a cement substitute. **Built environment**, v. 15, p. 321-334, 2015.

STROTHER, P. D. Manufacture of Portland Cement. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, v. 5, p. 31-56, 2019.

TREVORAH, R. M.; HUYNH, T.; VANCOV, T.; OTHMAN, M. Bioethanol potential of *Eucalyptus obliqua* sawdust using gamma-valerolactone fractionation. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 673-682, 2017.

VALE, A. T. EFL-UnB; Caracterização da biomassa lenhosa de um cerrado sensu stricto da região de Brasília para uso energético. UNESP/Botucatu-SP, p. 111, 2000.

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 152-156, 2018.

WU, Q.; WU, Y.; TONG, W.; MA, H. Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction. **Construction and Building Materials**, v. 193, p. 426-434, 2018.