



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Tese de Doutorado

**Caracterização de Biomassas para a sua Injeção
em Altos-fornos**



Autor: Carlos Frederico Campos de Assis

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis



Dezembro de 2014



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Carlos Frederico Campos de Assis

Caracterização de Biomassas para a sua Injeção em Altos-fornos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis

Ouro Preto, dezembro de 2014

A848c Assis, Carlos Frederico Campos de.
Caracterização de biomassas para a sua injeção em altos-
fornos [manuscrito] / Carlos Frederico Campos de Assis. -
2014.
132f.: il.: color; graf; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto.
Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Carvão vegetal. 2. Biomassa vegetal. 3. Siderurgia.
4. Meio ambiente. I. Assis, Paulo Santos. II. Universidade
Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 662.711:620.92



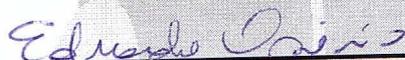
“Caracterização de Biomassas para Sua Injeção em Altos-Fornos”

Autor: Carlos Frederico Campos de Assis

Tese defendida e aprovada, em 19 de dezembro de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores:



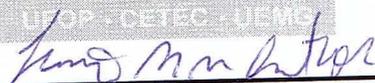
Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto



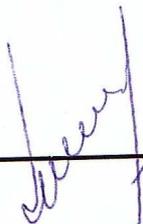
Prof. Eduardo Osório (Doutor)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Wilson Acchar (Doutor)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Prof. Luciano Miguel Moreira dos Santos (Doutor)
Instituto Federal de Minas Gerais – Campus Ouro Preto



Prof. Jorge Luiz Brescia Murta (Doutor)
Universidade Federal de Ouro Preto

Acima de tudo a Deus e ao grupo de estudo formado pelos alunos de graduação da UFOP, ao Prof. Dr. Paulo Santos Assis/DEMET e a minha família.

Agradecimentos

Este projeto é fruto de dedicação e apoio de várias pessoas e entidades, às quais eu gostaria de agradecer pela conquista, são eles:

- a Deus, pela força;
- ao grupo de estudo formado pelos alunos de graduação da UFOP, pela paciência e ajuda;
- ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Santos Assis/DEMET, pelo direcionamento e confiança;
- aos professores da banca: Eduardo Osório/UFRGS, Wilson Acchar/UFRN, Luciano Miguel Moreira dos Santos/IFMG e Jorge Luiz Brescia Murta/UFOP, pela contribuição durante a defesa de tese;
- à família; filhos Caio e Livia, mãe Zainha e irmãos, pelo incentivo e apoio;
- à REDEMAT, pela oportunidade;
- à UFOP, representadas pelos departamentos DEMET, DEQUI, DEMIN e DEGEO, pelas análises;
- ao IFMG, pela preparação das amostras;
- ao CEFET-MG – Timóteo, pela análise e liberação parcial para o doutorado;
- às empresas USIMINAS e CENIBRA, pelas análises em seus laboratórios. Parcerias como essas são fundamentais para o crescimento tecnológico do Brasil;
- às empresas CITY GUSA, AÇOMINAS, Serraria RUBIM, Beneficiadora de Arroz VALE DO SUL, Usina JATIBOCA e Fazendas em Caratinga-MG e Itaguaçu-ES, pelas amostras fornecidas;
- a Capes, pela bolsa de doutorado e incentivo à pesquisa.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	5
2.1	Objetivos Gerais	5
2.2	Objetivos Específicos.....	5
3	Revisão Bibliográfica.....	6
3.1	Alto-forno.....	6
3.2	Siderurgia e Meio Ambiente	8
3.3	Injeção de Carvão Pulverizado em Alto-forno.....	10
3.3.1	Objetivo e Vantagens	12
3.3.2	Conceitos, Princípios e Efeitos	14
3.4	Carvão Vegetal	28
3.5	Carvão Mineral.....	31
3.6	Biomassas.....	33
3.6.1	Bagaço de Cana-de-açúcar	35
3.6.2	Casca de Arroz.....	37
3.6.3	Capim-Elefante	39
3.6.4	Casca de Café.....	40
3.6.5	Casca de Eucalipto	41
3.7	Propriedades e Características dos Carvões e Biomassas para Injeção em Alto-Forno	42
3.8	O sequestro do Carbono, Protocolos e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL	49
4	Materiais e Métodos.....	52

4.1	Preparação de Amostra	53
4.2	Análise Química	55
4.2.1	Análise Química Imediata	55
4.2.2	Análise Química Elementar	56
4.2.3	Composição Química das Cinzas	57
4.2.4	Método de Adsorção de Nitrogênio – BET	57
4.3	Ensaio em Multiplicnômetro a Gás	58
4.4	Análise Microscópica – MEV	59
4.5	Poder Calorífico	59
4.6	Análise teórica do Volume e Massa de Ar e O ₂ na Combustão	61
4.7	Simulador de Injeção de Materiais Pulverizados no Alto-forno	62
5	Resultados e Discussões	67
5.1	Caracterização química	67
5.2	Caracterização Física	81
5.3	Caracterização Térmica	86
6	Conclusões	104
7	Recomendações	105
	Referências	106

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Taxas de injeção de carvão mineral em alguns altos-fornos a coque. Médias anuais ^[2]	2
Figura 3.1 - Zonas internas do Alto-forno ^[23]	7
Figura 3.2 - Fluxograma de emissão de gases de produção de aço líquido pela rota de coque e carvão vegetal. ↑ = Liberação e ↓ = Absorção ^[27]	10
Figura 3.3 - Fluxograma de processo de uma instalação de ICP ^[30]	11
Figura 3.4 - Figura esquemática de injeção de carvão pulverizado em alto-forno através das ventaneiras ^[30]	12
Figura 3.5 - Consumo específico de carvão injetado relacionado ao consumo específico de coque, em 2003 ^[31]	13
Figura 3.6 - Modelo de combustão da partícula de carvão injetado ^[34]	15
Figura 3.7 - Representação esquemática da dependência da eficiência de combustão com as variáveis do processo ^[34]	17
Figura 3.8 - Perda de pressão do gás em camadas de coque, sinter e pelota, dentro das faixas granulométricas industriais ^[21]	18
Figura 3.9 - Relação entre a taxa de injeção de carvão e o índice de permeabilidade no alto-forno ^[21,36] (PCR = PCI; taxa de injeção de carvão pulverizado).	19
Figura 3.10 - Influência do teor de matéria volátil na taxa de substituição ^[31]	21
Figura 3.11 - Esquema representativo de estrutura de coque no nível das ventaneiras do alto-forno ^[26,37]	22
Figura 3.12 - Efeito da temperatura de sopro e da umidade do ar sobre a temperatura de chama no alto-forno ^[21]	24
Figura 3.13 - Efeito da temperatura de sopro e do enriquecimento do ar sobre a temperatura de chama do alto-forno ^[21]	24
Figura 3.14 - Influência do diâmetro da partícula de carvão pulverizado sobre o tempo total de combustão para diferentes temperaturas da fase gasosa ^[29]	26

Figura 3.15 - Eficiência da combustão em função da razão estequiométrica ^[29]	27
Figura 3.16 - Análise Termogravimétrica de Madeira e Seus Componentes ^[29]	30
Figura 3.17 - Representação esquemática da fotossíntese em uma planta ^[29]	33
Figura 3.18 - Distribuição de terra cultivada e não cultivada no Brasil ^[45]	35
Figura 3.19 - Estimativa da produção brasileira de cana para indústria no período de 2006/07 a 2015/16	36
Figura 3.20 - Partes do fruto do café ^[43]	41
Figura 3.21 - Representação esquemática do efeito estufa.....	50
Figura 4.1- Representação da divisão granulométrica dos materiais em estudo.....	53
Figura 4.2 - Representação das misturas de materiais em estudo.	54
Figura 4.3 - Equipamento disponível no Laboratório de Siderurgia, da Escola de Minas, para simular a injeção de materiais pulverizado em altos-fornos ^[67]	63
Figura 4.4 - Desenho esquemático das regiões do simulador apresentado na figura 4.25 ^[67] ...65	
Figura 4.5 - Vista geral do analisador de gás ORSAT.	65
Figura 5.1 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do carvão vegetal (CV), na base seca.....	71
Figura 5.2 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do carvão mineral (CM), na base seca	71
Figura 5.3 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do bagaço de cana (BC), na base seca	72
Figura 5.4 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de arroz (CA), na base seca.....	72
Figura 5.5 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da capim-elefante (CE), na base seca	73
Figura 5.6 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de café (CC), na base seca	73
Figura 5.7 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de eucalipto (CEu), na base seca	74

Figura 5.8 - Diagrama equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, mostrando o ponto referente à composição das cinzas do carvão vegetal ^[69]	79
Figura 5.9 - Diagrama equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$, mostrando o ponto referente à composição das cinzas do capim-elefante ^[69]	79
Figura 5.10 - Representação fotográfica de MEV da amostra CV3	84
Figura 5.11- Representação fotográfica de MEV, da amostra CM3	84
Figura 5.12 - Representação fotográfica de MEV da amostra BC3	84
Figura 5.13 - Representação fotográfica de MEV da amostra CA3	85
Figura 5.14 - Representação fotográfica de MEV da amostra CE3	85
Figura 5.15 - Representação fotográfica de MEV da amostra CC3	85
Figura 5.16 - Representação fotográfica de MEV da amostra CEu3	86
Figura 5.17 - Gráfico de poder calorífico superior dos materiais trabalhados variando a granulometria	88
Figura 5.18 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão, para 100% de biomassas e carvões, granulometria entre 200# e 100#	93
Figura 5.19 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre bagaço de cana e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#	95
Figura 5.20 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de arroz e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#	95
Figura 5.21 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre capim-elefante e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#	96
Figura 5.22 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de café e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#	96
Figura 5.23 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de eucalipto e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#	97
Figura 5.24 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre bagaço de cana e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#	98
Figura 5.25 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de arroz e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#	99

Figura 5.26 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre capim-elefante e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#.....	99
Figura 5.27 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de café e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#.....	100
Figura 5.28 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de eucalipto e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#.....	100

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Perspectiva Tecnológicas Globais para Introdução de Tecnologia na Produção Siderúrgica ^[4]	3
Tabela 3.1- Composição química da madeira e dos combustíveis fósseis sólidos ^[42]	32
Tabela 3.2 - Principais grupos macerais ^[43]	32
Tabela 3.3 - Composição química elementar média de várias biomassas e carvão mineral ^[8,11,53,62-64]	48
Tabela 3.4 - Composição química lignolelulósicos média de diversas biomassa e carvão mineral, em base seca ^[8,11,14,20,53]	48
Tabela 3.5 - Composição química imediata de diversas biomassa e carvão mineral, em base seca, e seu poder calorífico superior. %MV – Materiais Voláteis ^[8,11,17,53, 63-64]	49
Tabela 4.1 - Tabela com os materiais analisados suas espécies e origens.....	52
Tabela 5.1 - Quadro de análise química imediata e elementar	70
Tabela 5.2 - Representação de análise química da composição, Índice de Basicidade (IB) e temperatura <i>liquidus</i> das cinzas	78
Tabela 5.3 - Representação do limite máximo de misturas de carvão mineral e biomassas, levando em consideração os limites de teor de composição de cinzas (álcalis e fósforo), o próprio teor de cinzas e teor carbono fixo juntos.....	80
Tabela 5.4 - Análise referente aos resultados obtidos nos equipamentos picnômetro e BET. Temperatura de secagem de biomassas (150°C), carvão mineral (300°C) e carvão vegetal (300°C)	83
Tabela 5.5 - Quadro de Análise do Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI).....	87
Tabela 5.6 - Relação do aumento da granulometria dos materiais com os parâmetros físico-químicos e térmicos dos materiais	89
Tabela 5.7 - Cálculo de volume e de massa do oxigênio e do ar necessário ao consumo teórico da queima perfeita e completa dos materiais	90

Tabela 5.8 - Resultado experimental da taxa de combustão de carvão vegetal misturado com várias biomassas, variando a taxa de injeção, para granulometria entre 200# e 100#	91
Tabela 5.9 - Resultado experimental da taxa de combustão de carvão mineral misturado com várias biomassas, variando a taxa de injeção, para granulometria entre 200# e 100#	92
Tabela 5.10 - Melhores misturas e suas taxas de combustão para cada taxa de injeção	101
Tabela 5.11 - Dados compilados para cálculo teórico da geração de gás “CO ₂ ” em alto-forno a coque, para injeção de 100kg de bagaço de cana ^[4,47,75-76]	102

Lista de Siglas

ΔP - Queda de pressão

μ - Micro – 10^{-6}

A - Ponto de coleta de gás

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AF - Alto-Forno

ASTM – American Society for Testing and Materials

BC – Bagaço de cana

BET - Brunauer, Emmet & Teller

C – Carbono

CA – Casca de arroz

CE – Capim-elefante

CECA - Consumo específico de redutor, com ICP, em kg/t (via topo)

CECBI - Consumo específico de carbono fixo via ICP, kg/t

CECBT - Consumo específico de carbono fixo total, kg/t

CECR - Consumo específico de redutor de referência, sem ICP, em kg/t (via topo)

C_{fixo} - teor de carbono fixo, em %

CHN – Análise química elementar Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia

CM – Carvão mineral

CO₂ – Gás carbônico

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CSR – Coke Strength after Reaction (= Resistência do coque após reação)

DTG – Diferencial Termogravimétrica

E_{O2} – Enriquecimento do ar em oxigênio

FAO - Food and Agriculture Organization of The United Nations

FI - Forno elétrico de simulação da zona de combustão do alto-forno

FP - Forno elétrico de preaquecimento

GEE – Gases de efeito estufa

ha – hectares

hab – Habitantes

HGI - Hardgrove Grindability Index

IB – Índice de Basicidade

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP - Injeção de Carvão Pulverizado

IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

ISO – Internation Standard Organization

K - Constante de permeabilidade (atm*s²/m²)

kcal – quilo caloria

K_ℓ - Índice de permeabilidade

K_s - Índice de permeabilidade

kt = quilo tonelada

K_u - Índice de permeabilidade

kW – quilo Watt

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Mesh - # - unidade de medida

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

MJ – Mega Joule

MS – Matéria seca

MV - Teor de matérias voláteis, em %

NBR – Norma Brasileira

n_g - Número de mols do gás depois da experiência

P1 - Manômetro de gás

P_1 - Pressão inicial

P2 - Manômetro de gás

P_2 - Pressão final

P_c - Permeabilidade da carga ($\text{Nm}^3/\text{h.atm}$)

PCI – Poder calorífico inferior

PCI – Pulverized Coal Injection

PCR - Taxa de Injeção de Carvão Pulverizado

PIB – Produto interno bruto

PIG - Produtor Independente de Gusa

Prod. – Produção de gusa por hora (t/h)

P_s - Pressão do ar no alto-forno (atm)

P_t - Pressão do gás no topo do alto-forno (atm)

R1 - Dispositivo de resfriamento

R2 - Dispositivo de resfriamento

R3 - Dispositivo de resfriamento

R_{cv} - Rendimento de carbonização

RDI – Reduction Degradation Index (=Índice de degradação após redução)

$R_{m\acute{a}x.}$ - Reatividade máxima

S - Abertura para injeção de material (amostra)

T_b - Temperatura de *bumout*

TGA - Análise Termogravimétrica

T_i - Temperatura inicial

TIP - Taxa de Injeção de Carvão

T_p - Temperatura de pico

T_R - Temperatura de Redução

TS - Taxa de substituição

TUCI - Taxa de Utilização de Carbono

V1 - Válvula eletromagnética

V2 - Válvula eletromagnética

v_g - Velocidade do gás no interior do alto-forno (m/s)

V_g - Volume de gás que atravessa o forno por unidade de tempo (Nm^3/h)

V_p - Volume real do material analisado

V_p - Volume real do material analisado

V_r - Volume de referência do gás hélio

VS - Vazão de ar soprado

V_u - Volume útil

ΔH_{298}^0 - Variação de entalpia padrão

ε - Fração de vazios existentes entre as partículas que compõem a carga

Resumo

A injeção de carvão pulverizado é praticada em mais de 600 altos-fornos em todo o mundo. A eficácia da substituição de coque por carvão mineral pulverizado já é comprovada em alto-forno, trazendo uma diminuição de custo de produção do ferro-gusa. Com a crescente preocupação da comunidade mundial com o meio ambiente, faz-se necessário encontrar um destino para os resíduos de agronegócios, bem como reduzir o impacto da siderurgia nos GEE. Uma alternativa para esses resíduos, com poder calorífico, seria utilizá-los como fonte energética. O presente trabalho mostra a viabilidade de utilizar casca de arroz, bagaço de cana, casca de café e casca de eucalipto, bem como capim-elefante (material renovável) como materiais para injeção em alto-forno, assim, substituindo parte ou todo o carvão mineral que é um material não renovável e causador de grande impacto ambiental na sua extração. Para simular a possibilidade de injetar materiais, uma modelagem física foi usada, a qual foi desenvolvida para este fim, com tal intuito considerando o elevado gradiente térmico sofrido pelo carvão pulverizado, injetado no alto-forno, e o baixo tempo de residência da partícula na zona de combustão. Outras técnicas são utilizadas para caracterizar os materiais, como classificação granulométrica, MEV, BET, Picnômetro, combustão, calorimetria, análise química imediata e elementar. A utilização das biomassas, através de sua injeção em altos-fornos, na siderurgia, mostrou-se viável tecnicamente, o que passa a contribuir para que a empresa tenha novas alternativas energéticas. Ao considerar a injeção de materiais carbonídeos, obtiveram-se os seguintes resultados: para taxa de injeção de 50 kg/ t gusa a melhor taxa de combustão foi 25% de casca de eucalipto e 75% de carvão vegetal. No caso da taxa de injeção de 100 kg/t gusa foi a mistura de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão vegetal e a taxa de injeção de 150 kg/ t gusa foi de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão vegetal. A técnica de injeção de materiais mistos pode ser uma forma de redução de gastos devido à substituição parcial dos insumos combustíveis já utilizados, diminuição na geração de gás efeito estufa e também uma forma de venda de crédito de carbono. Para injeção de 100 kg de bagaço de cana/t gusa, há uma diminuição da ordem de 30% na geração de “CO₂” do alto-forno por tonelada de gusa produzida.

Palavras-chave: Injeção em Alto-Forno. Biomassas. Siderurgia.

Abstract

Pulverized coal injection is used in more than 600 blast furnaces around the world. The effectiveness of substituting coke for pulverized coal is proven in blast furnaces, bringing a decrease to the production cost of pig iron. With the growing concern of the world community with the environment, it is necessary to find a destination for the waste of agribusiness as well as reduce the impact of the steel industry in GHG emissions. An alternative to such waste with calorific value, would be to use them as an energy source. This work shows demonstrates the feasibility of using rice husk, bagasse, coffee husk and eucalyptus bark, as well as elephant grass (renewable material), as materials for injection in blast furnace, thus replacing part or all of mineral coal, which is a non-renewable material and causes major environmental impact in its harvest. To simulate the possibility of injecting materials, a physical model is used, which has been developed for this purpose, taking into account the high thermal gradient experienced by the pulverized coal injected into a blast furnace and the low particle residence time in the combustion zone. Other techniques are used to characterize the materials, such as size classification, SEM, BET, pycnometer, combustion, calorimetry, and elemental chemical analysis. The use of biomass through its injection into blast furnaces, in the steel industry, proved to be technically feasible, which should provide new energy alternatives for companies in this sector. Regarding the injection of carbo-hydrogenated materials, this work yielded the following results: for an injection rate of 50 kg/t hot metal, the best combustion rate was 25% eucalyptus and 75% bark charcoal. In the case of an injection rate of 100 kg/t hot metal, it was a mixture of 25% bagasse and 75% charcoal; and for the injection rate of 150 kg/t hot metal it was 25% bagasse and 75% bark charcoal. The mixed material injection technique may be a form of cost-cutting due to the partial replacement of fuel inputs already used, a reduction in the generation of greenhouse gas and also a form of carbon credit sale. The injection of 100 kg bagasse/t hot metal generates a decrease of about 30% in the generation of "CO₂" by the blast furnace per ton of hot metal produced.

Keywords: Injection in blast furnaces. Biomasses. Steel.

1 Introdução

O alto-forno é um reator metalúrgico que produz ferro-gusa, uma liga de 94,5% de ferro, 4,5% de carbono e outros elementos químicos, utilizado como matéria-prima para produção de aço, ferro fundido e ferro ligas. Visto ser o aço a liga metálica mais utilizada no mundo, o setor siderúrgico apresenta relevante expressão no cenário econômico do Brasil. O PIB setorial no ano foi de US\$ 45,7 bilhões, com participação de 2% do PIB nacional e 8,1% do PIB industrial. Seu papel na economia eleva-se substancialmente quando se consideram as atividades econômicas sequenciais à siderurgia, consumidoras de seus produtos, como a construção civil, a indústria automobilística e a de bens de capital, entre outras^[1]. Em 2013, o Brasil ocupou o 9º lugar em produção de aço bruto no mundo, com 34,17 milhões de toneladas.

O Instituto Aço Brasil (IABr) prevê investimentos de US\$ 30,7 bilhões, de 2012 até 2016, no parque siderúrgico existente no país, o que significará um aumento da capacidade de produção nacional de 12,1 milhões de toneladas por ano. Além disso, o mesmo instituto (IABr) projeta a possibilidade de que outros US\$ 17,4 bilhões em novas siderúrgicas, o que significaria outros 11,7 milhões e toneladas anuais de capacidade adicional¹.

Na produção de ferro-gusa, matéria-prima para produção de aço, o redutor/combustível pode representar até 55% de todo o custo do metal. É nele que tem sido feito esforços para redução de seu consumo ao longo dos anos. Para se atingir o objetivo de reduzir o consumo de redutor, uma técnica tem sido usada indiscriminadamente no mundo (praticamente em todos os altos-fornos a coque do mundo), que é a injeção de carvão pulverizado (ICP) pelas ventaneiras dos altos-fornos. No mundo são mais de 600 altos-fornos usando essa técnica, sendo que, em alguns deles, taxas de injeção superiores a 220 kg/t gusa são praticadas, com isso, promovendo uma troca de coque do topo pelo injetado entorno de 30%, como mostra a figura 1.1.

¹ Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/992990/siderurgicas-devem-investir-us-307-bi-ate-2016-preve-iabr#ixzz2GedLKPcf>>. Acesso em: 31 out. 2014.

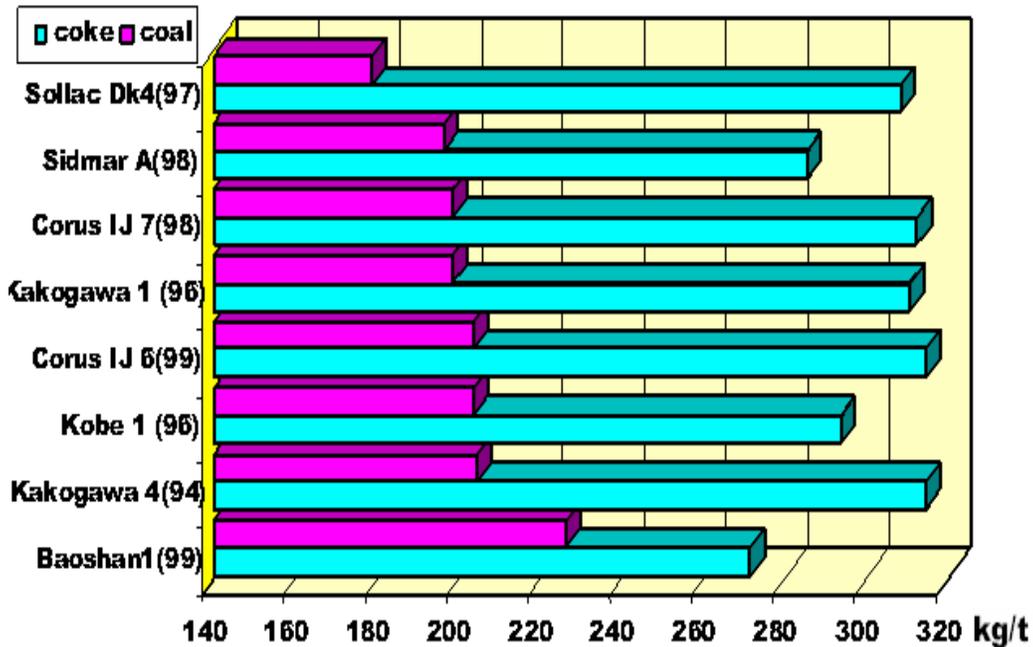


Figura 1.1 - Taxas de injeção de carvão mineral em alguns altos-fornos a coque. Médias anuais^[2]

Biomassas são materiais orgânicos derivados de plantas, animais e microrganismos. Este deve também incluir produtos, subprodutos, resíduos e resíduos da agricultura, silvicultura e das indústrias conexas, bem como a não fossilizada e biodegradável orgânico de resíduos industriais e urbanos^[3]. No geral, a biomassa representa materiais dispensados ao longo de processos agroindustriais apresentando baixo custo de aquisição ou, em alguns casos, podendo ser adquiridos a custo zero, demandando gastos apenas com o transporte, processamento e mão de obra envolvida no preparo de tais materiais para serem usados em ICPs. As biomassas possuem na sua composição química carbono e hidrogênio. Na produção de ferro-gusa, o carbono e hidrogênio são redutores da carga metálica (minério de ferro, pelota ou síter). Estudar a viabilidade de utilizar as biomassas na injeção em alto-forno pode trazer benefícios sociais, econômicos e ambientais para a tradicional rota AF-LD de produção de aço.

A introdução do conceito de sustentabilidade energética aponta para o uso crescente das fontes limpas e renováveis de energia (biomassa, eólica, solar). Hoje, existe um consenso internacional para reduzir as emissões desses gases poluentes através da redução do consumo dos combustíveis fósseis². A siderurgia, portanto, precisa redobrar os esforços para ajustar

² Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 31 out. 2014.

seus processos operacionais ao comprometimento com o protocolo de Kyoto (do qual o Brasil faz parte) e Conferência de Cancun, no México, de reduzir as emissões de CO₂ entre 15 a 20%, até 2020, comparadas a 1990. Dados contabilizados por especialistas europeus indicam que a siderurgia é responsável por 4 a 5% das emissões mundiais de CO₂ e 3% das de gases de efeito estufa (GEE)³. Neste cenário, o alto-forno é responsável por cerca de 65% dessas emissões^[4]. Sendo consenso entre os especialistas de que a estratégia operacional, capaz de otimizar os indicadores de sustentabilidade, impõe duas alternativas às empresas: ser cada vez mais proativas na implantação de tecnologia limpas e adotar processos criativos e focados em eficiência energética³.

A tabela 1.1 mostra as perspectivas tecnológicas globais publicadas pela Agência Internacional de Energia (IEA): Energy Technology Perspectives 2010^[5]. Essa publicação utiliza uma abordagem das perspectivas tecnológicas com foco na eficiência energética e nas emissões de gases de efeito estufa. Esta tabela apresenta as principais tecnologias com potencial de penetração futura na indústria siderúrgica mundial. Observa-se que das três apresentadas, duas são sobre injeções de materiais pulverizados em alto-forno e a terceira encaixa-se muito bem quanto à injeção de biomassas pulverizadas em alto-forno, pois, através da fotossíntese, os vegetais absorvem o CO₂ da atmosfera^[4].

Tabela 1.1 - Perspectiva Tecnológicas Globais para Introdução de Tecnologia na Produção Siderúrgica^[4]

Tecnologia / Parâmetro	2003-2015	2015-2030	2030-2050
Injeção de Carvão			
Estágio de desenvolvimento	Comercial	Comercial	Comercial
Custo de capital (US\$ / t)	50-55	50	50
Economia de energia	5%	7%	10%
Injeção de Plástico			
Estágio de desenvolvimento	Demonstração	Comercial	Comercial
Custo de capital (US\$ / t)	60-70	60	55
Economia de energia	50%	75%	90%
Seqüestro / Armazenamento de CO₂			
Estágio de desenvolvimento	Estudo	Piloto/ Demonstração	Comercial
Custo de capital (US\$ / t)	n.d.	120	110
Redução de CO ₂	75%	80%	10%

³ SILVA, M. J. Tecnologia sustentáveis. *Revista ABM*, v.68, n. 616, mar./abr. 2012.

Ainda em relação ao documento da IEA, a combinação de tecnologias energeticamente mais eficientes, com o uso de biomassa, a cogeração de energia, a otimização do ciclo de vida dos materiais e, em certos casos, o sequestro de carbono, poderá resultar em reduções significativas tanto no consumo de energia quanto sobre o montante de emissões de CO₂. Cabe destacar, porém, que a implementação de grande parte desse potencial apresenta custos mais elevados do que o esperado em um cenário tendencial de desenvolvimento mundial^[4].

Resíduos agrícolas são aqueles provenientes de atividades agrícolas, florestais, agroindustriais e pecuárias, e que não são utilizados posteriormente na própria exploração. A América Latina produz mais de 500 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais, e o Brasil é responsável por mais da metade dessa produção^[6].

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, produzindo aproximadamente 575Mt ano, em 2013, deste cultivo 2/3 são o resíduo bagaço de cana e palha^[7-9]. O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, o governo brasileiro tem como produto de segurança alimentar, o Brasil produz aproximadamente 11Mt ano, sendo 20% deste cultivo de casca de arroz. Grande parte da casca de arroz não é utilizada, sendo colocada em aterro, mas o descarte da casca de arroz em aterro é prejudicial ao ambiente^[9-11]. O Brasil é o maior produtor mundial de café, com 34% da produção mundial, sendo que a casca de café representa 50% deste cultivo. Cerca de 2Mt de casca de café por ano são descartadas^[12-14]. O setor de papel e celulose representa mais de 70% do eucalipto plantado no Brasil. O eucalipto comercial apresenta de 10% a 18% de casca, em massa. A casca de eucalipto é considerada resíduo na celulose e é usada como uma fonte de nutrientes, de carbono e uma forma de proteção e enriquecimento dos solos florestais (minerais)^[15-17]. O capim-elefante é resistente às condições climáticas desfavoráveis (seca e frio) e desenvolve-se em solos pobres e sem adubação. Possui baixo consumo de água no cultivo e alta assimilação de carbono. A produtividade de matéria seca pode chegar a 100t/ha/ano (eucalipto até 15t/ha/ano). A biomassa seca do capim-elefante pode gerar 25 unidades de energia para cada uma de origem fóssil consumida em sua produção (o bagaço de cana com 9 unidades)^[18-20].

Este trabalho possui uma resenha bibliográfica sobre o tema, apresentação da metodologia abordada, resultados, a sua discussão, conclusões e sugestões de trabalhos futuros. Ele revela a viabilidade de substituição total e parcial de carvão vegetal e carvão mineral, por casca de arroz, casca de café, casca de eucalipto, capim-elefante e bagaço de cana.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Caracterizar e estudar o comportamento do bagaço de cana, casca de café, casca de eucalipto, casca de arroz e capim-elefante, misturados com carvão vegetal e mineral pulverizado, usando um simulador de injeção em altos-fornos, considerando as condições restritivas reinantes nestes reatores.

2.2 Objetivos Específicos

- Proceder à amostragem e preparação física destes materiais para o seu estudo.
- Caracterizar quimicamente (composição química imediata, elementar e das cinzas).
- Caracterizar fisicamente (porosidade, densidade e formologia das partículas dos materiais).
- Caracterizar termicamente (poder calorífico e quantidade de oxigênio e ar de combustão).
- Estudar o comportamento dos materiais e misturas frente às condições severas reinantes no alto-forno, alterando a taxa de injeção, através de simulador de injeção de materiais pulverizados em alto-forno.
- Desenvolver correlações das variáveis dos materiais e os resultados advindos do comportamento da combustão frente às condições severas reinantes no alto-forno, através de simulador de injeção de materiais pulverizado em alto-forno.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Alto-forno

O alto-forno continua sendo o principal equipamento para produção de ferro primário (ferro-gusa) no mundo, essa rota (AF-LD) é responsável por cerca de 70% do aço produzido mundialmente^[21]. Usam-se como matérias-primas uma carga metálica (minério de ferro, pelota e sinter), combustível (coque ou carvão vegetal) e fundentes (Calcário, Dolomita e Quartzo), variando de acordo com o alto-forno a coque ou carvão vegetal. Eventualmente, alguns altos-fornos prescindem do uso de fundentes, usando carga metálica aglomerada autofundente. A redução do óxido de ferro se processa conforme as matérias-primas descem em contracorrente em relação aos gases, provenientes da oxidação do carbono com o oxigênio do ar aquecido soprado pelas ventaneira^[22]. Os produtos e coprodutos são escória, ferro-gusa, gases, poeira e lama.

Com base em estudos em altos-fornos realizados na década de 1960, na URSS; 1970, no Japão e; 1980, na Alemanha, onde os mesmos foram dissecados, além de sondagens com alto-forno em operação e também diversos outros estudos em vários países, cinco zonas internas principais nos altos-fornos foram definidas, conforme mostra esquematicamente a figura 3.1.

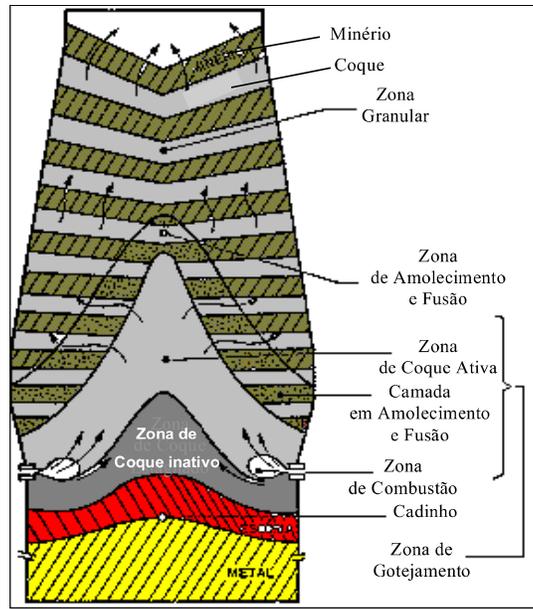
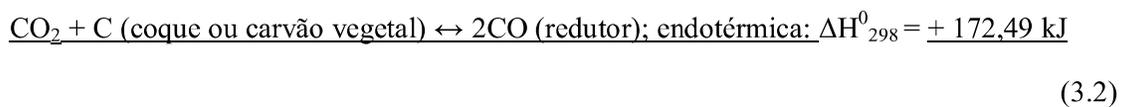
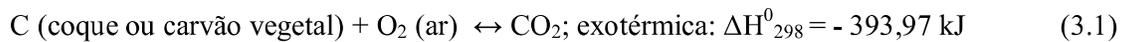


Figura 3.1 - Zonas internas do Alto-forno^[23]

A zona de combustão é uma região parcialmente vazia em frente das ventaneiras devido à elevada energia cinética do sopro de ar quente. À medida que as partículas de carvão vegetal ou coque circulam, vão sendo queimadas, desse modo, gerando o gás redutor e energia. O carbono dos combustíveis reage com o oxigênio, produzindo uma mistura de monóxido e de dióxido de carbono, cuja proporção dependerá das condições de operação. Conforme se distancia do “bico” das ventaneiras, aumenta-se o teor de CO, sendo que, no limite da zona de combustão, praticamente todo o CO₂ foi consumido, restando uma mistura gasosa constituída de CO, H₂ e N₂. Isso define o limite químico da zona de combustão. As principais reações na zona de combustão são^[23]:



Inicialmente, ocorre a oxidação do carbono do coque pelo oxigênio do ar, conforme a reação (3.1), gerando grande quantidade de calor. Como o CO₂ é instável na presença de carbono acima de 1000°C e existe carbono em excesso (coque ou carvão vegetal), a reação (3.2), conhecida como reação de Boudouard, ou de *Solution Loss*, desenvolve-se rapidamente. Desta

forma, para efeito termodinâmico tudo se passa como se somente ocorresse a reação (3.3), ou seja, que todo o oxigênio do ar injetado no alto-forno queima o carbono do coque produzindo CO, no limite da zona de combustão. O ar contém umidade cuja decomposição dar-se-á segundo a reação (3.4)^[23]:



A equação (3.4) explica o efeito refrigerante sobre a temperatura de chama — proporcionado pela umidade do ar soprado. Este H₂, dependendo das condições termodinâmicas, poderá participar da reação de redução da wustita (FeO_x) em Fe, produzida durante a redução da carga metálica.

No caso de ter injeção de carvão pulverizado (mineral ou vegetal), este é injetado um pouco antes da zona de combustão nos algaravizes juntamente com o ar quente, que pode ser enriquecido com oxigênio. O carvão é injetado à temperatura em torno de 50°C, absorve calor, desvolatiliza-se e inicia a combustão logo que deixa a lança de injeção^[23].

Uma operação de alto-forno com injeção de carvão apresenta alterações na zona de combustão (*raceway*), como na distribuição da temperatura, nas reações e no tamanho do *raceway*. Os gases que saem da zona de combustão também são alterados quando se compara a operação com injeção com aquela sem injeção.

3.2 Siderurgia e Meio Ambiente

As atividades siderúrgicas são sabidamente grandes geradoras de resíduos sólidos, de emissões gasosas e efluentes. Por sua vez, suas unidades produtivas são igualmente reconhecidas como detentoras de destacada vanguarda no tratamento, recuperação e reciclagem desses efluentes, sendo, por isso, consideradas, no âmbito industrial, *benchmarking* na remediação de seus impactos ambientais. Por isso, infere-se^[24]:

- O setor de redução, representado pelo alto-forno a coque, responde pela maior emissão de CO₂ (85%) na cadeia integrada de produção de aço.

- Na siderurgia integrada, cerca de 80% do total de resíduos sólidos gerados são formados em apenas dois setores: redução e refino.
- Na siderurgia semi-integrada (FEA e laminação), os resíduos produzidos pelos setores de matérias-primas e aciaria são praticamente a totalidade da geração.
- As emissões de CO₂ pelas unidades semi-integradas são cerca de 30% das integradas.

A emissão de gases de efeito estufa é relevante na produção de aço pela rota integrada a coque, devido à necessidade deste insumo para redução do minério de ferro (óxido de ferro) a ferro-gusa. A rota integrada a coque, alto-forno e convertedor LD é responsável por aproximadamente 62%, em 2013, da produção mundial de aço e ainda não há outra tecnologia que possa substituí-la de forma competitiva nos atuais níveis de produção^[25].

O grande destaque internacional da siderurgia brasileira vem sendo dado à tecnologia dos minialtos-fornos a carvão vegetal, isso se devendo, essencialmente, à possibilidade do uso de biomassas como termorreductores, o que as torna ambientalmente amigáveis^[24].

O Instituto Aço Brasil lançou o “Relatório de Sustentabilidade 2012”, onde lembra que aproximadamente 11% do aço produzido no Brasil usam o carvão vegetal em substituição ao mineral no seu processo de produção, dessa maneira, diferenciando-se da siderurgia de outros países, e chama atenção para o fato do uso de biomassa representar contribuição importante na redução das emissões de gases de efeito estufa, com isso, atenuando o impacto sobre a mudança do clima^[25].

Apoiar as pesquisas relativas ao uso de carvão de biomassa em substituição às fontes de origem fóssil na cadeia siderúrgica é um dos itens do prospecto para o setor siderúrgico, produzido pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), no horizonte de 2010-2025^[24].

O balanço de CO₂, do alto-forno a carvão vegetal é positivo. O CO₂ liberado pelo alto-forno para a atmosfera é menor do que o absorvido anteriormente pela floresta (reflorestamento)^[26-28], como pode ser visto na figura 3.2. Observa-se que o balanço de CO₂ para a rota de coque é negativo, ou seja, liberação de gás na atmosfera. No caso do SO₂, identifica-se emissão durante a rota do AF a coque por causa da maior quantidade de enxofre na composição do carvão mineral que no carvão vegetal.

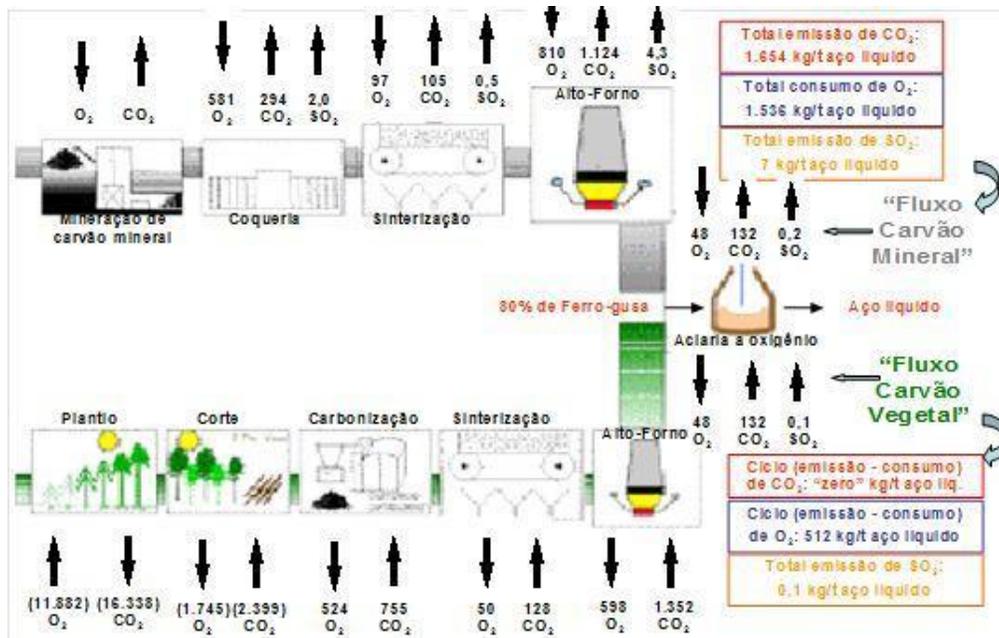


Figura 3.2 - Fluxograma de emissão de gases de produção de aço líquido pela rota de coque e carvão vegetal. ↑ = Liberação e ↓ = Absorção^[27]

3.3 Injeção de Carvão Pulverizado em Alto-forno

As tecnologias para injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras de altos-fornos foram inicialmente desenvolvidas para utilização do carvão mineral. A utilização em escala industrial do primeiro sistema de injeção de carvão vegetal, com sucesso, pode ser creditada à antiga Acesita, hoje Aperam, no seu alto-forno 2, a partir de 1981^[29].

A substituição de parte do redutor granulado, carregado no topo do alto-forno, por um combustível de mais baixo custo, injetado diretamente pelas ventaneiras, é o objetivo principal da ICP^[2,5]. Além de redução do custo do redutor, outros fatores irão influenciar direta ou indiretamente na maior economicidade da operação do alto-forno com injeção, tais como o aumento de produtividade, maior estabilidade operacional do reator devido à maior eficácia do seu controle térmico através da injeção^[23].

Para ser injetado no alto-forno, o carvão passa por processos que irão adequá-lo para sua injeção na zona de combustão do alto-forno. Esses processos são a moagem para se atingir a granulometria ideal e secagem para reduzir umidade. Após, o carvão é fluidizado através da mistura com um gás, normalmente, ar ou nitrogênio, para ser transportado pneumáticamente

em tubulações e convenientemente distribuído pelas ventaneiras do alto-forno^[29]. A figura 3.3 ilustra um exemplo de fluxograma de processo de uma ICP.

O carvão é injetado no alto-forno através das ventaneiras, no mesmo duto onde é injetado o ar quente. Dentro ainda da *raceway*, ele sofre desvolatilização e queima, gerando calor e gases. O calor gerado aquece a carga metálica e os gases (CO e H₂), formados na combustão do carvão, servirão para reduzir a carga metálica. Na figura 3.4, tem-se um desenho esquemático de uma ventaneira, com o tubo de injeção de carvão pulverizado.

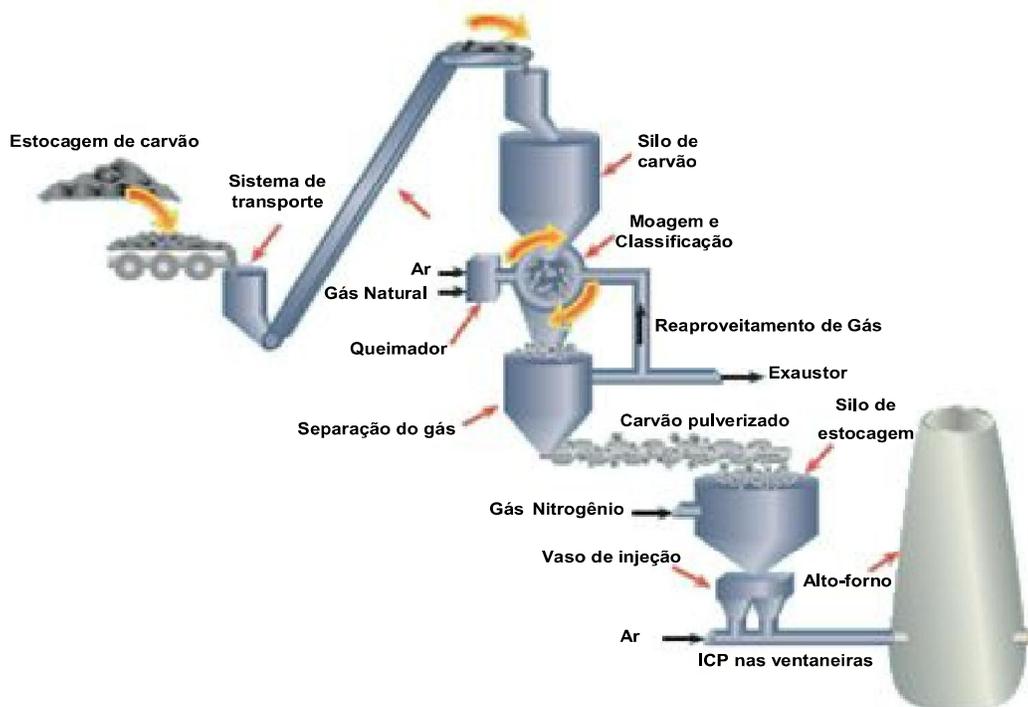


Figura 3.3 - Fluxograma de processo de uma instalação de ICP^[30]



Figura 3.4 - Figura esquemática de injeção de carvão pulverizado em alto-forno através das ventaneiras^[30]

3.3.1 Objetivo e Vantagens

O objetivo da ICP é a economia no desembolso de combustível e redutor, ou seja, a redução do custo de gusa. Outras vantagens advêm da ICP, mas não se deve perder o foco de sua implantação - economia de redutor^[21-23,29]. A figura 3.5 apresenta a variação entre a taxa de injeção com o consumo de *coke rate* dos altos-fornos do mundo inteiro, em 2003. Nesta figura, vê-se que a partir de um determinado valor, em torno de 150kg/t gusa, existe um arrefecimento na redução do consumo de coque. Isso inclusive explica por que algumas empresas que possuem altos-fornos a coque limitam a taxa de ICP nestes valores. Isso será analisado no item 3.2.2.

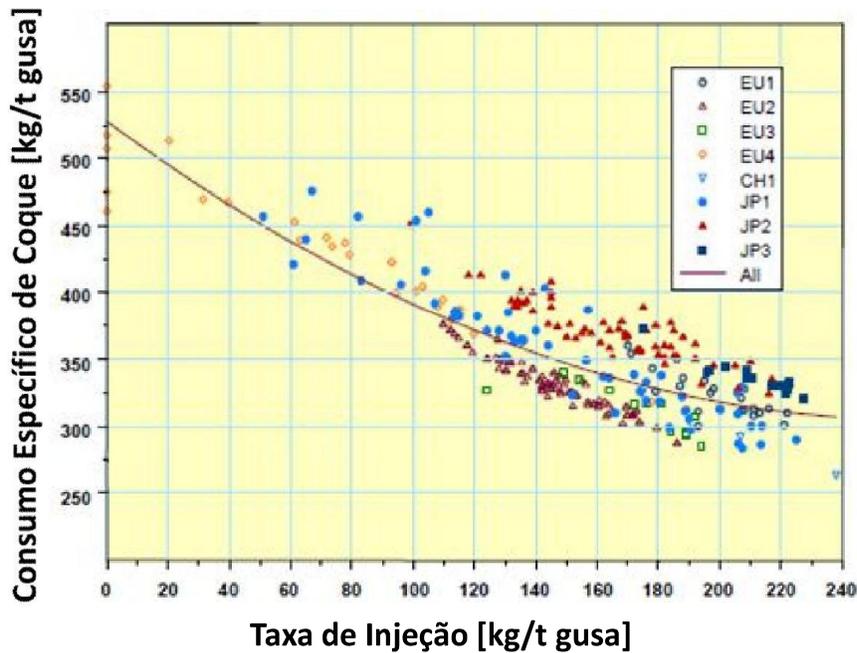


Figura 3.5 - Consumo específico de carvão injetado relacionado ao consumo específico de coque, em 2003^[31]

A substituição de parte do coque ou carvão vegetal pelo ICP pode desempenhar duas das três funções básicas do combustível do topo, que são prover uma fonte de calor e servir como fonte de gás redutor. A ICP não pode prover um leito permeável no alto-forno, como no caso do carvão vegetal ou coque. Aliás, ela atua exatamente no sentido contrário. Em síntese, os seguintes benefícios são derivados do emprego da tecnologia de ICP em altos-fornos^[21,23]:

- Redução de custos pela substituição do coque por carvões não coqueificáveis e do carvão vegetal por moinha de baixo custo, dessa maneira, devendo reduzir o custo energético dependendo do material injetado e mudanças operacionais.
- Elevação de produtividade devido ao uso de enriquecimento do ar soprado com oxigênio.
- Menor desmatamento, no caso de AF a carvão vegetal, e geração de CO₂ na atmosfera, pois se estará diminuindo o consumo de carvão vegetal.
- Preservação de reservas de carvão mineral coqueificável, no caso de AF a coque, com a utilização de carvão não coqueificável para ICP.
- Diminuição na degradação ambiental por causa da otimização de consumo energético.
- Maior estabilidade de qualidade de gusa e redução do teor de silício.

Para que isso aconteça é preciso que mudanças na operação, distribuição de carga e qualidade de matérias-primas aconteçam a implementação da ICP^[26].

3.3.2 Conceitos, Princípios e Efeitos

A operação de ICP consiste em injetar carvão pulverizado pelas ventaneiras do alto-forno. Este carvão sofrerá combustão gerando gases e calor. Os gases produzidos, CO e H₂, participam da redução da carga metálica, desse modo, provocando a diminuição de combustível pelo topo do alto-forno. Essa prática também favorece o aumento de produtividade e estabilidade na qualidade da gusa. Em termos de produtividade, a diminuição de combustível pelo topo implica em aumento do volume de carga metálica no alto-forno. Com a injeção, existe a possibilidade de ter um homem morto mais baixo e leva a uma estabilidade na sua altura, ocorre, com isso, uma redução no teor médio de silício e decréscimos no desvio padrão de carbono, silício e enxofre, para o mesma composição química do carvão mineral ou moinha substituído pelo coque ou carvão vegetal respectivamente^[21,23,29].

Para que isso aconteça, algumas mudanças nos parâmetros operacionais do alto-forno se fazem necessárias. Pois com a ICP parâmetros termodinâmicos, físicos e químicos do alto-forno são modificados e, para que isso não influencie negativamente, estes devem ser alterados. Neste capítulo, serão abordados os fenômenos, efeitos e suas correções^[21,23,29].

I - Variáveis Operacionais de ICP

As principais variáveis operacionais e de ensaios de ICP são aqui abordadas, sendo:

Taxa de Injeção de Carvão - TIP (kg/t)

Quantidade de carvão injetada correspondente a uma tonelada de gusa; é calculada ou objetivada.

Taxa de Substituição - (adimensional)

Mede a eficiência da ICP

$$\sigma = \frac{CECR - CECA}{TIP} \quad (3.5)$$

CECR = consumo específico de redutor de referência, sem ICP, em kg/t (via topo)

CECA = consumo específico de redutor, com ICP, em kg/t (via topo)

TIP = taxa de injeção, em kg/t

O principal problema no cálculo do “ σ ” está na fixação de CECR, o que depende de alto-forno com operação estável. O valor de “ σ ” pode se referir ao redutor úmido, seco ou a carbono.

Taxa de Utilização de Carbono – TUCI (%)

Representa a participação da ICP no consumo total de carbono fixo.

$$TUCI = \frac{CECBI}{CECBT} * 100 \quad (3.6)$$

CECBI = Consumo específico de carbono fixo via ICP, kg/t;

CECBT = Consumo específico de carbono fixo total, kg/t.

II - Princípio da Cinética de Combustão de Carvão Injetado:

O entendimento dos fenômenos que ocorrem no processo de queima do carvão injetado no alto-forno parte do estudo do comportamento de uma partícula individual do carvão nas ventaneiras^[21,32-33], conforme mostra a figura 3.6.

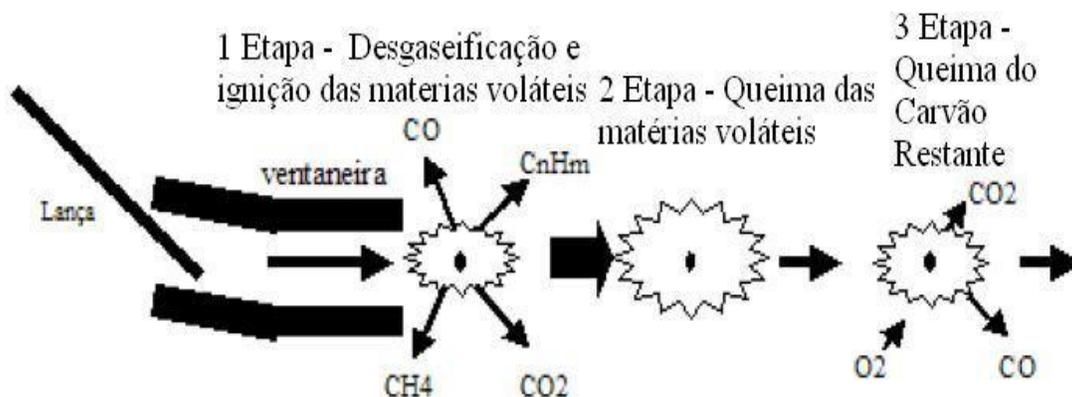


Figura 3.6 - Modelo de combustão da partícula de carvão injetado^[34]

Esses fenômenos são divididos em etapas, quais sejam:

- a) Aquecimento da partícula provocando a desgaseificação e ignição das matérias voláteis.
- b) Queima das matérias voláteis.
- c) Queima do carvão restante (Char).

Essas etapas acontecem na zona de combustão do alto-forno e o tempo de permanência da partícula é extremamente curto, em torno de 20ms, no *raceway*. Os fenômenos dessas etapas podem ser descritos da seguinte forma; o aquecimento da partícula é por troca de calor convectivo com o ar do sopro e radiante com a zona de combustão, até que se iniciem as reações da partícula, que são desvolatilização e as reações heterogêneas, que contribuirão para a troca de calor da partícula. A desvolatilização é a pirólise da molécula de carvão, que libera material volátil de alto teor de hidrogênio, deixando um resíduo na partícula que é praticamente carbono, o qual se denomina char^[21,32-33].

As três etapas mencionadas podem ocorrer em sequência, isoladamente ou simultaneamente. Isto dependerá de parâmetros como tamanho da partícula, composição do carvão, taxa de aquecimento e quantidade de oxigênio disponível para combustão. A predominância dos fatores sobre a taxa de combustão será essencialmente da taxa de aquecimento e do tamanho da partícula, como explicado abaixo^[21]:

- Partículas muito pequenas favorecem o mecanismo de combustão isoladamente que seria a ignição da partícula.
- Partículas de tamanhos elevados há predominância do mecanismo de combustão em sequência, que envolvem: ignição e queima dos materiais voláteis, elevação da temperatura e ignição da partícula.
- Taxas de aquecimento muito elevadas favorecem o mecanismo de combustão simultânea que seria ignição dos materiais voláteis e ignição da partícula juntas.

A figura 3.7 ilustra a dependência da eficiência de combustão com as variáveis de processo^[33].

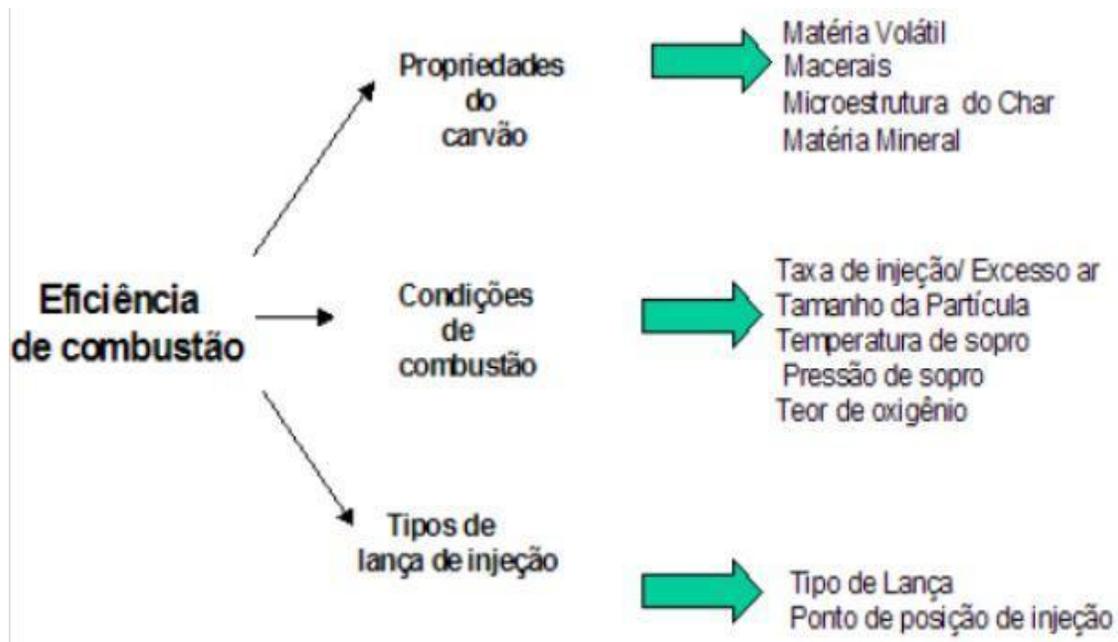


Figura 3.7 - Representação esquemática da dependência da eficiência de combustão com as variáveis do processo^[34]

III – Efeito dos gases produzidos pela ICP

Após a formação dos gases, ou seja, queima do carvão na zona de combustão, bem como a evolução dos voláteis, eles irão interagir com a carga do alto-forno até a sua saída pelo topo (nas tubulações do sistema de limpeza). Seu papel é importante dentro do alto-forno porque promove a fonte de calor e serve como fonte de gás redutor^[21,23,26].

O material volátil do combustível carregado pelo topo é gaseificado antes de chegar às partes inferiores do alto-forno. No caso da ICP, o material volátil do carvão injetado irá gaseificar na zona de combustão implicando em aumento de gás, na parte inferior do alto-forno. Isso provoca mudanças nas zonas internas do alto-forno, aumento de queda de pressão e diminuição de permeabilidade^[21-23]. Para minorar esses efeitos, mudanças nos parâmetros do alto-forno são necessárias.

IV - Efeitos da Injeção de Carvão Pulverizado nos parâmetros do Alto-forno

Os efeitos nos parâmetros do alto-forno pela ICP como permeabilidade, temperatura de chama e distribuição de carga no alto-forno, podem ser contornados conforme se detalha abaixo.

1° - Permeabilidade:

A permeabilidade é um índice que quantifica a facilidade de escoamento no interior do alto-forno. Permeabilidade maior significa facilidade dos gases passarem pela carga, ou seja, os gases sofrem queda de pressão menor ao longo do alto-forno^[22].

Há dois pontos a serem analisados, são eles: aumento de volume de gases e da relação minério/coque com a ICP. O aumento dos gases provoca um aumento da variação da pressão (queda de pressão), pois o caminho da passagem dos gases pela carga continua constante. Em relação ao segundo caso, a substituição do combustível granulado do topo pelo injetado faz com que a relação minério/coque aumente, deteriorando a permeabilidade. Ao considerar que a variação da perda de carga é muito maior para as cargas metálicas do que o coque, provocando com isso diminuição de permeabilidade, quando se pratica a ICP, pois neste caso haverá um aumento da quantidade da carga metálica e redução da carga de reductor, ambos indicando redução na permeabilidade da carga, a figura 3.8 representa a perda de pressão em relação às matérias-primas no alto-forno^[21,33,35].

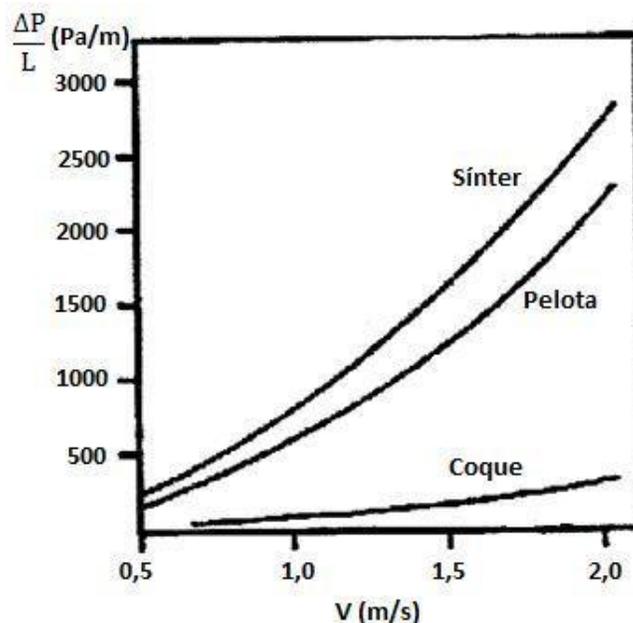


Figura 3.8 - Perda de pressão do gás em camadas de coque, sinter e pelota, dentro das faixas granulométricas industriais^[21]

Na figura 3.9, pode-se observar a relação entre a permeabilidade, aqui simbolizada por K (este termo é usual para altos-fornos a coque), com a taxa de injeção, ao longo do alto-forno.

Existe, baseado nesta figura, uma diminuição da permeabilidade com aumento da taxa de injeção. A permeabilidade K_l , K_s e K_u representam as partes inferior, meio e topo do AF, respectivamente, disso, percebe-se que a permeabilidade é menor nas partes inferiores do AF, nas regiões do cadinho e rampa^[21,36]. A seguir, a equação referente ao cálculo de “K” para alto-forno a coque:

$$P_s - P_t = [K*(1 - \varepsilon)*v_g^2] / \varepsilon^3 \quad (3.7)$$

K = constante de permeabilidade ($\text{atm*s}^2/\text{m}^2$);

ε = fração de vazios existentes entre as partículas que compõem a carga;

v_g = velocidade do gás no interior do alto-forno (m/s).

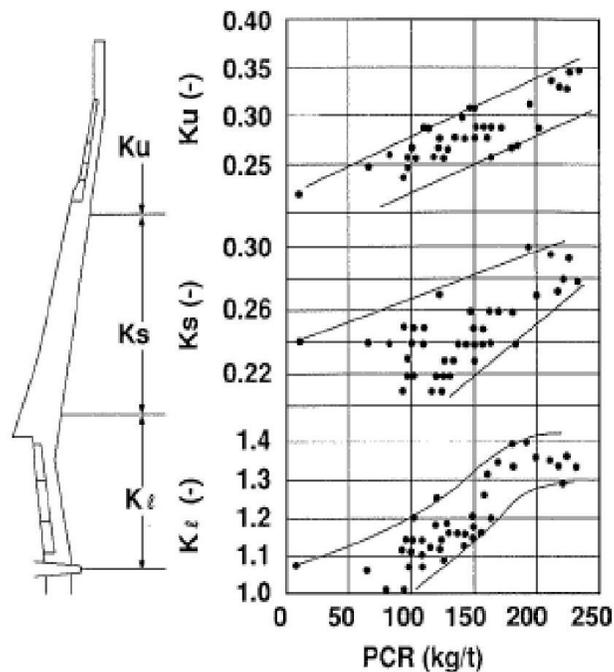


Figura 3.9 - Relação entre a taxa de injeção de carvão e o índice de permeabilidade no alto-forno^[21,36] (PCR = PCI; taxa de injeção de carvão pulverizado).

A produção e estabilidade do alto-forno dependem da permeabilidade. A redução e fusão da carga dentro do alto-forno dependem do contato direto dos gases para que ocorra a transformação em gusa, ou seja, a produção e estabilidade térmica do alto-forno estão ligadas diretamente à permeabilidade. Existem mudanças que podem ser feitas para atenuar essa perda de permeabilidade, sendo que as contramedidas são^[21,35-36]:

- Sistema de peneiramento de carga do alto-forno – As principais medidas são estreitar a faixa granulométrica da carga e aumentar a abertura da peneira (maior tamanho médio da matéria-prima). Evita-se, com isso, que as partículas de menor granulometria alojem-se entre as de maiores tamanhos dentro do alto-forno, aumentando os vazios e melhorando a permeabilidade.

- Qualidade do carvão injetado – carvão que possua a melhor combustibilidade, menor quantidade de cinzas e materiais voláteis, ou seja, maior concentração de carbono fixo. Importante salientar que estudos mostram que carvões com maiores quantidades de materiais voláteis possuem melhores taxas de combustão, então, este fator deve ser levado em consideração no momento da escolha do carvão. É importante salientar que quanto maior o teor de materiais voláteis, menor o teor de carbono fixo, diminuindo com isso a taxa de substituição, figura 3.11. As cinzas são compostas de minerais que consomem calor durante sua fusão, reações endotérmicas e aumenta o volume de escória prejudicando a permeabilidade do alto-forno^[21,37]. O carbono é o principal elemento do carvão, através dele, haverá a geração de calor e dos gases redutores (CO e H_2), como se expõe no capítulo 3.1.

A figura 3.10 mostra o comportamento da taxa de substituição em função do teor de materiais voláteis para operações de alta e baixa taxa de injeção. Este estudo revela que os materiais voláteis podem ser usados como parâmetro para a taxa de substituição^[31].

- Qualidade da carga de topo do alto-forno – é imprescindível que as propriedades da carga melhorem quando se passa a praticar a ICP. A uniformidade e elevada resistência mecânica são propriedades de combustível e carga metálica necessárias para uma boa taxa de injeção de carvão^[21,26]. No caso específico da carga metálica, uma boa redutibilidade será fator primordial, pois a redução será feita indiretamente (CO e H_2)^[37].

O coque e carvão vegetal, com ICP, terão um maior tempo de residência no alto-forno, comparando-os para um mesmo nível de produção, favorecendo um maior ataque dos álcalis e degradação pela reação com o CO_2 na zona de gotejamento e diminuição na permeabilidade.

Deseja-se que o coque ou carvão vegetal tenha baixo teor de álcalis, cinzas, maior tamanho médio de partículas e um alto valor de CSR (resistência após a reação com gás CO_2)^[21,26].

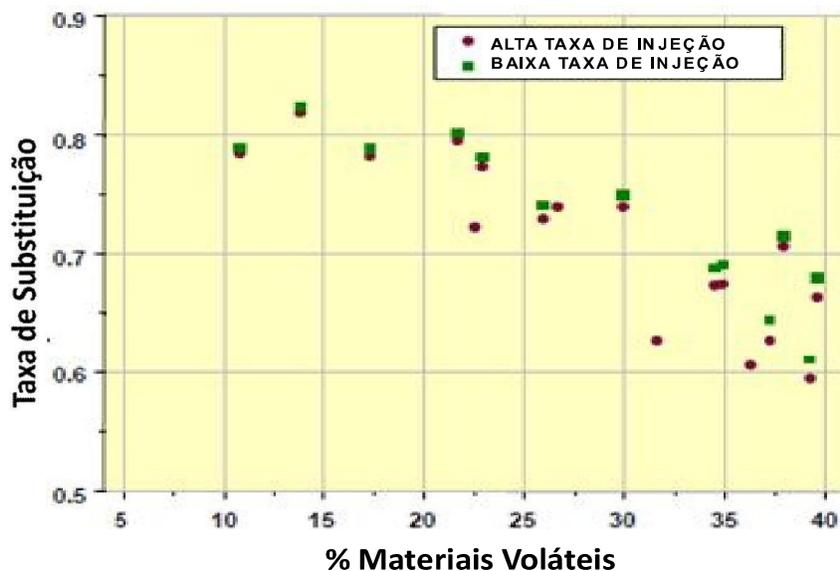


Figura 3.10 - Influência do teor de matéria volátil na taxa de substituição^[31].

- Mudança na distribuição de carga – com o aumento da relação minério/combustível pelo topo com ICP existe uma queda da permeabilidade. O aumento da relação minério/combustível está relacionado à substituição de combustível granulado por carvão injetado. Uma das formas de melhorar a permeabilidade seria a mudança da distribuição de carga dentro do alto-forno. Tem-se utilizado um sistema de distribuição que privilegia a passagem dos gases no centro do alto-forno para evitar a descida descontínua da carga, que provoca engaiolamento (parada de descida de carga em certo ponto do alto-forno) e arriamento (descida brusca após o engaiolamento)^[21,26,35].

- Temperatura de chama – Existe uma temperatura de chama ideal para cada alto-forno, na qual, não há descontinuidade na descida de carga (engaiolamento). O aumento da temperatura de chama implica no aumento da temperatura dos gases, e isso provoca expansão de volume dos gases, que dificulta a passagem dos mesmos nas partes inferiores do alto-forno^[21,26]. A temperatura de chama será discutida detalhadamente no próximo item.

- Contrapressão - a permeabilidade diminui com aumento da temperatura dos gases e seu volume dentro do alto-forno. Isso implica no aumento da velocidade dos gases dentro do alto-

forno. A medida para atenuar este aumento de velocidade dos gases é o uso de contrapressão no topo, diminuindo, dessa forma, a queda de pressão^[21,26].

- Enriquecimento do ar com oxigênio – com altas taxas de injeção, o oxigênio do ar não é suficiente para a combustão de todo o carvão injetado. Com isso, o carvão pulverizado formará uma camada em torno da zona de combustão (*bird's nest*) ou alojará nos interstícios da carga do alto-forno, provocando a perda de permeabilidade. Aumento da espessura do *bird's nest* (ninho de passarinho) provoca perda de permeabilidade (vide figura 3.11). A prática de enriquecimento de oxigênio do ar injetado nas ventaneiras do alto-forno tem sido utilizada para melhorar a performance de queima de carvão no *raceway*, diminuindo o problema de acúmulo de carvão pulverizado e prejudicando a passagem dos gases^[21,26,37]. Estudos mostram que o carbono não queimado pode aderir às partículas de síter em amolecimento, sendo consumidas no processo de redução direta da carga metálica, melhorando as propriedades do síter a altas temperaturas^[38].

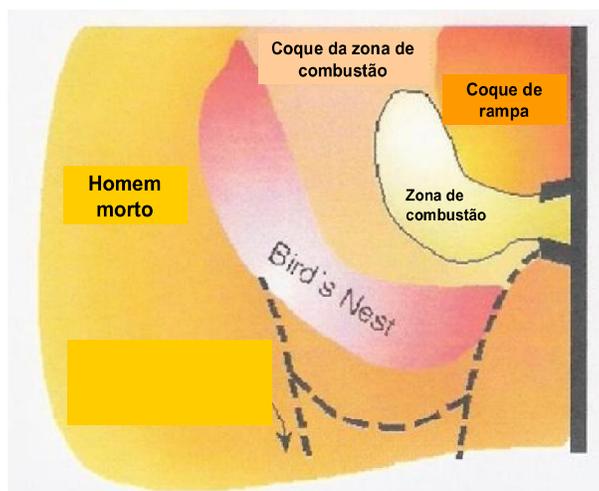


Figura 3.11 - Esquema representativo de estrutura de coque no nível das ventaneiras do alto-forno^[26,37]

2º - Temperatura de Chama

É a temperatura que os gases saem da zona de combustão, após as reações na zona de combustão (reação de combustão, reação de desvolatilização, reação de vaporização, reação de decomposição de voláteis e água). Ela depende da composição química do carvão, oxigênio, taxa de injeção de carvão, temperatura de sopro e umidade do ar de sopro.

Normalmente é uma temperatura calculada, considerando condições adiabáticas (não há troca de calor com o sistema em questão).

A injeção de carvão pulverizado é considerada refrigerante para o alto-forno. Isto pode ser explicado pela temperatura que o carvão pulverizado é injetado, em torno de 50°C. Apesar de o carvão sofrer combustão, o calor gerado é menor que o reinante neste local, ou seja, a temperatura da combustão do carvão pulverizado é menor que a temperatura da zona de combustão, isto provoca uma diminuição de temperatura dos gases^[29].

A temperatura de chama é importante, pois as reações de combustão, a permeabilidade e a temperatura de gusa e escória dependem dela. Alguns parâmetros que podem ser alterados no alto-forno, em função da diminuição da temperatura de chama com ICP, são:

- Temperatura de sopro – é a temperatura que o ar injetado chega à zona de combustão. Esta temperatura varia com o equipamento de aquecimento do ar (regenerador) e alto-forno. Estudos indicam que, para cada grau de temperatura de sopro aumentado, há um acréscimo de 0,97°C na temperatura de chama^[21]. Isso é importante porque a relação de troca é praticamente um por um. Na figura 3.12, vê-se o aumento da temperatura de chama com a temperatura de sopro. Deve-se salientar que a umidade do ar que entra nas ventaneiras do alto-forno provocará a diminuição da temperatura de chama, também representado na figura 3.13. Isto por causa das reações endotérmicas que estão relacionadas à reação $H_2O + C = H_2 + CO$ ^[21].

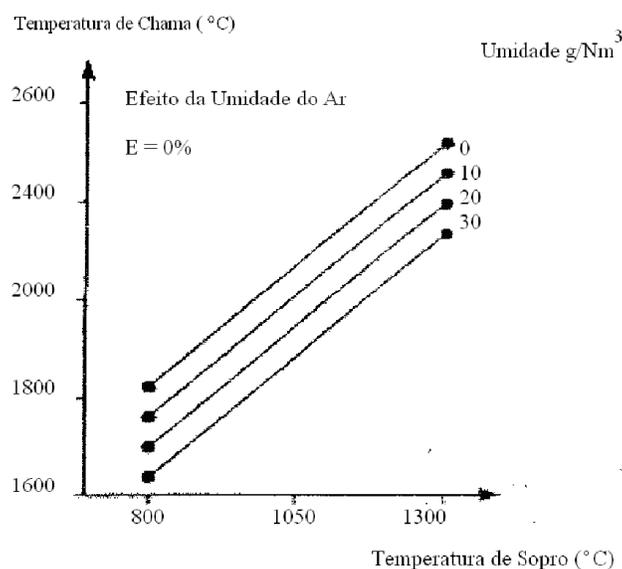


Figura 3.12 - Efeito da temperatura de sopro e da umidade do ar sobre a temperatura de chama no alto-forno^[21]

- Enriquecimento de oxigênio – é o aumento da quantidade de oxigênio no ar soprado, consequentemente, acarreta uma diminuição de nitrogênio. Como este gás, nitrogênio, entra a uma temperatura menor (temperatura de sopro) que a temperatura de chama, ele irá “roubar” calor do sistema. A figura 3.13 evidencia a relação entre temperatura de chama e sopro, variando o parâmetro de enriquecimento de oxigênio, ou seja, existe um acréscimo da temperatura de chama com o aumento de enriquecimento de oxigênio e temperatura de sopro.

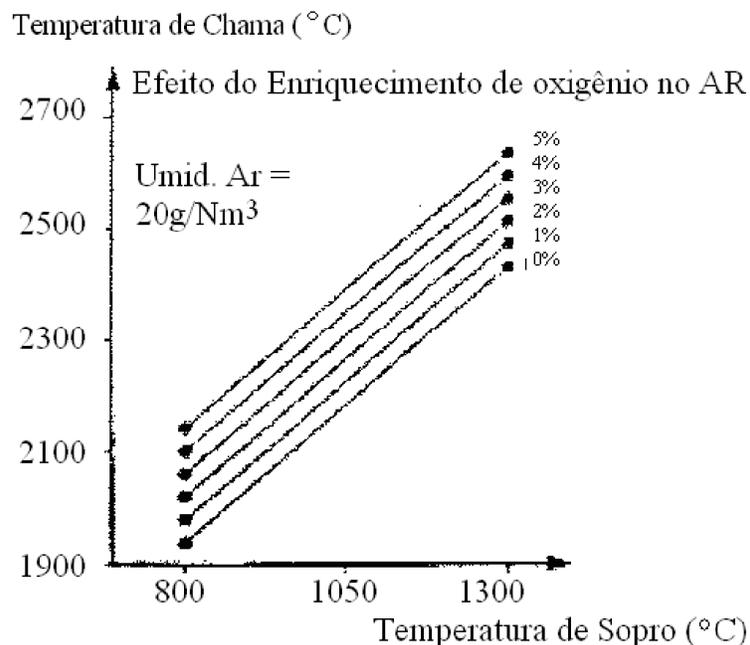


Figura 3.13 - Efeito da temperatura de sopro e do enriquecimento do ar sobre a temperatura de chama do alto-forno^[21]

3° – Distribuição de Carga no Alto-Forno

A distribuição de carga é uma operação importante no alto-forno e tem o objetivo de igualar os efeitos da segregação dos tamanhos de grãos maiores da carga que, ao serem descarregados dentro do alto-forno, tendem a separar-se dos mais finos^[21]. Ou seja, é importante adequar o escoamento gasoso de acordo com o necessário para operação no alto-forno, com isso, determinando a eficiência das trocas térmicas e das reações de redução, além de afetar

diretamente o formato e a posição da zona coesiva e da carga térmica sobre a parede do forno^[22].

O aumento da relação minério/coque provoca diminuição de regiões vazias nas quais passariam os gases, prejudicando seu fluxo. Este é o caso do alto-forno com ICP. A distribuição ditará o fluxo gasoso. O fluxo ideal, com ICP, seria o central, reduzindo perda de carga na coluna^[23].

IV - Princípios para ICP

A ICP é uma técnica que traz vantagens na operação de alto-forno, como descrito no item 3.2.1. Para que essas vantagens ocorram é necessário que alguns conceitos/princípios sejam seguidos. A seguir, eles estão detalhados.

1º - o carvão deve queimar na zona de combustão^[21,39]

Medidas:

- O carvão deve ser pulverizado na menor granulometria economicamente possível.
- Enriquecer o ar soprado com oxigênio pode ser necessário para taxas muito elevadas, ou para casos em que não haja possibilidade de aumentar-se a temperatura de sopro. É importante lembrar que isso pode aumentar o custo da produção de ferro-gusa.

A figura 3.14 mostra a dependência da granulometria com a velocidade de combustão, ou seja, quanto menor a granulometria, maior a velocidade de combustão. Entretanto é importante ressaltar que a eficiência do sistema de pulverização, induzindo a diminuição da granulometria do produto, aumenta o custo final do carvão injetado.

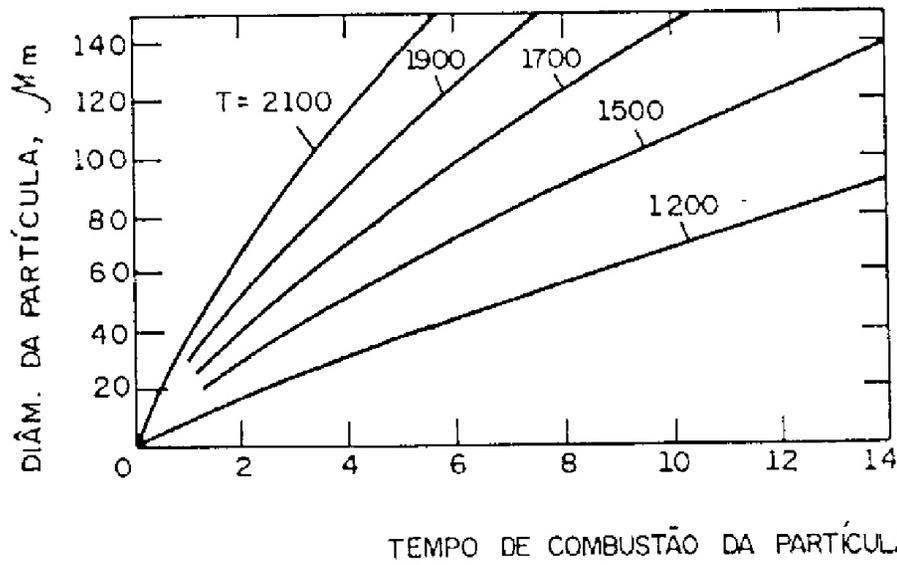


Figura 3.14 - Influência do diâmetro da partícula de carvão pulverizado sobre o tempo total de combustão para diferentes temperaturas da fase gasosa^[29].

Conforme se pode observar na figura 3.15, a eficiência da combustão do carvão aumenta com a elevação da razão estequiométrica ($\text{mol O}_2 / (\text{mol C} + \frac{1}{4} \text{mol H})$) até um valor desta de 1,5 (valor máximo). Esta razão é entendida como a relação entre a quantidade de ar fornecida e aquela necessária para oxidação do combustível injetado a CO_2 e H_2O . O efeito da taxa de injeção pode ser analisado a partir da razão estequiométrica, ou seja, quanto maior a taxa de injeção, para uma mesma porcentagem de oxigênio no ar de sopro, menor o valor da razão estequiométrica e, conseqüentemente, menor a eficiência da combustão do carvão.

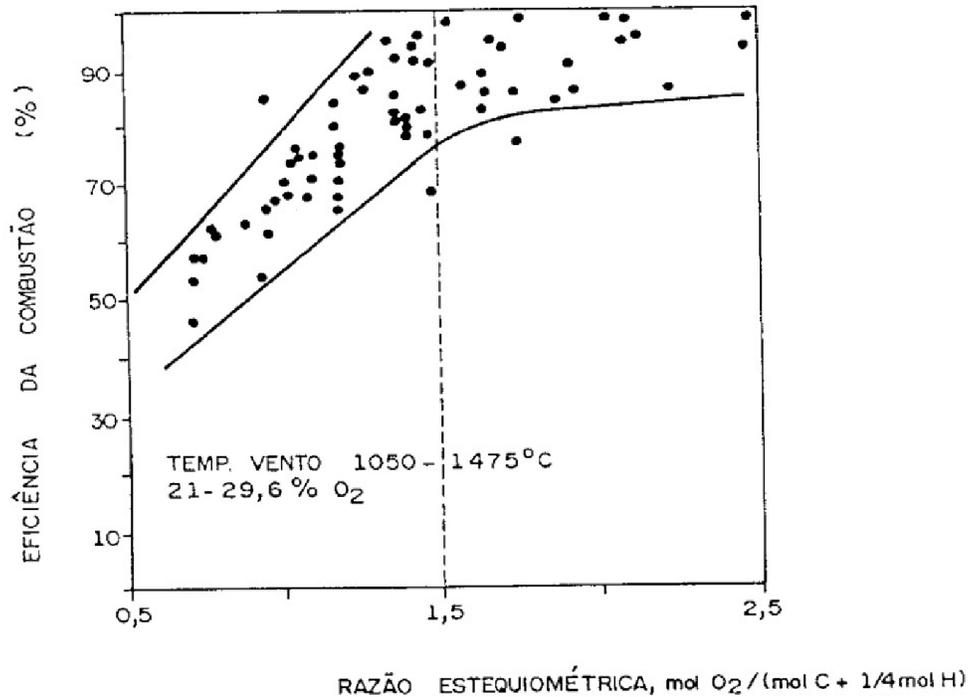


Figura 3.15 - Eficiência da combustão em função da razão estequiométrica^[29]

2° - distribuir o carvão proporcionalmente uniforme pelas ventaneiras^[21,39]

Deve-se projetar o sistema de ICP para que se tenha o menor desvio entre as quantidades de carvão que chegam a cada ventaneira, comparativamente à vazão de ar, garantindo um bom equilíbrio térmico.

3° - garantia de funcionamento^[21,39]

O sistema de ICP deve ter alta taxa de utilização dado que uma alteração na carga do alto-forno só surte efeito em seis horas. Portanto, um corte abrupto da injeção no alto-forno somente será totalmente compensado após seis horas da troca da carga.

Deve haver também um fluido que possa ser o próprio ar, que mantenha a linha pressurizada, assim, evitando-se o retorno de ar quente. Naturalmente, cuidados devem ser levados em conta quando o redutor a ser injetado tem baixa temperatura de ignição. Nestes casos, é interessante que se adote um gás inerte para transporte pneumático.

4° - estocagem do carvão pulverizado^[21,39]

Deve-se ter uma capacidade de estocagem para, no mínimo, seis horas de injeção, visando suprir qualquer parada no sistema de preparação. Neste caso, supõe-se que não ocorra problema de fornecimento de carvão pulverizado a jusante do silo de estocagem. No caso de

isso ocorrer, uma avaliação térmica do alto-forno é fundamental sob pena de colocar em risco a operação normal do reator. Pode-se pensar, no limite, em se parar o alto-forno, caso o nível térmico do equipamento não comporte a parada abrupta da ICP em suas ventaneiras. Isso pode acontecer quando o sistema de ICP, após o silo de armazenamento, falha por mais de uma hora. É importante também que o forno esteja esgotado de gusa e escória, caso haja parada não programada.

5° - umidade do carvão^[21,39]

O sistema de ICP deve garantir um carvão para injeção com umidade máxima de 4% para evitar aglomeração do carvão e abaixamento da temperatura de chama.

6° - incêndio e explosão^[21,39]

Por utilizar um combustível reativo e pulverizado, a instalação de ICP deve ser protegida contra incêndio e explosão.

7° - temperatura de chama^[21,39]

Sendo a ICP refrigerante, os recursos para a manutenção da temperatura de chama são:

- aumentar a temperatura do ar soprado;
- reduzir a injeção de vapor no caso desta prática;
- desumidificar o ar soprado;
- enriquecer o ar soprado com oxigênio.

Cálculos de balanço térmico da zona de combustão, onde se mostra a influência da taxa de injeção sobre a temperatura de chama, mostram que a elevação de 1kg/t gusa na taxa de injeção de carvão pulverizado implica na redução de 1,4°C a 2,3°C na temperatura de chama^[29].

3.4 Carvão Vegetal

O carvão vegetal encontra, na indústria metalúrgica, seu melhor nicho de mercado por favorecer a produção de ferro-gusa praticamente isento de enxofre, fósforo e outros elementos indesejáveis. Essa indústria consome cerca de 90% de carvão produzido no Brasil, com o setor de ferro-gusa e aço detendo quase 85% do consumo de carvão^[34]. A principal matéria-

prima para a fabricação do carvão vegetal é a madeira (lenha), a qual pode ser dividida em dois grupos principais: de madeira nativa e madeira de reflorestamento.

A madeira, quando submetida a temperaturas elevadas, passa por um processo que transforma os seus componentes. Esse processo de transformação da madeira pelo calor pode ocorrer de diferentes maneiras:

- Pirólise - É todo o processo de destilação, sem a presença de oxigênio.
- Torrefação - pode ser definida como um processo de pré-carbonização, o qual se desenvolve justamente na fase endotérmica da pirólise, entre 250 e 300^oC.
- Carbonização - Utilizado no sistema descontínuo (convencional), onde o oxigênio é controlado, libera água, líquidos orgânicos e gases não condensáveis. O resíduo é o carvão vegetal.

A madeira (lenha) sofre um processo de carbonização quando aquecida em temperaturas acima de 280^oC, seu comportamento diante desse processo pode ser representado pelo somatório do comportamento isolado dos seus três principais componentes, que são a celulose, hemicelulose e lignina. Embora tenha sido detectada uma pequena interação quando estes componentes estão juntos, os efeitos às vezes podem ser considerados quase desprezíveis e o estudo de cada um separadamente representa uma boa aproximação do fenômeno como um todo^[29].

A lignina é o composto mais importante quando se objetiva a produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo de carbonização está diretamente relacionado com o conteúdo de lignina na madeira. A figura 3.16 indica que a lignina apresenta maior massa que os outros componentes da lenha, em altas temperaturas^[27,29]. A lignina origina grande parte do carvão e compostos aromáticos, principalmente fenóis, que se originam da quebra de ligações entre C-O de éter e ligações C-C da lignina^[40-41].

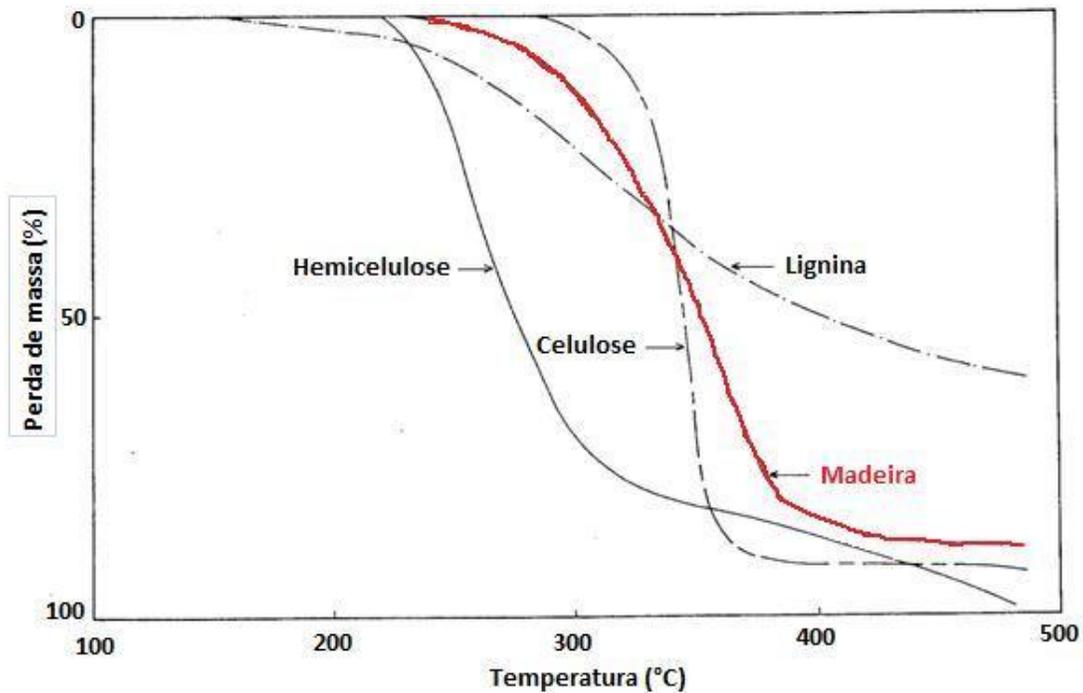


Figura 3.16 - Análise Termogravimétrica de Madeira e Seus Componentes^[29]

Embora a lignina comece a degradar-se (perda de peso) em temperatura mais baixa, a partir de 150°C, observa-se, ao contrário do comportamento da celulose e hemicelulose, que a sua degradação é mais lenta. A lignina continua a perder peso mesmo em temperaturas superiores a 500°C, dando como resultado um resíduo carbonoso. A perda de peso final experimentada pela lignina é bem menor do que os outros dois componentes da madeira^[27,29], conforme se comprova pela figura 3.17.

Após a carbonização, elementos participam no carvão em diferentes proporções. A reação de carbonização da lenha, expressa pela equação (3.8), tem vantagem de mostrar que o processo de carbonização consiste, basicamente, em concentrar carbono e expulsar oxigênio, com conseqüente aumento do conteúdo energético do produto. A relação teor de carbono no carvão vegetal/teor de carbono na lenha é de aproximadamente 1,7^[29].



(Madeira) \rightarrow (Carvão) + (mistura de ácido pirolenhoso, alcatrão e gases)

Baseado na equação supraindicada, obtém-se um rendimento gravimétrico de produção de carvão vegetal da ordem de 34.5%.

3.5 Carvão Mineral

O carvão é uma mistura complexa de substâncias orgânicas contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, além de teores mais baixos de nitrogênio, enxofre e outros elementos minoritários. A presença de carvão na crosta terrestre é bastante frequente e, embora não haja um equilíbrio geográfico na distribuição de reservas pelo mundo, é encontrado em todos os continentes e em mais de 70 países, sendo que em 9 estão concentrados quase 90% das reservas recuperáveis, cujas maiores estão nos EUA, China, Rússia e Índia⁴. No Brasil, as reservas de carvão mineral estão na região Sul, sendo 78% das reservas no estado do Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina e menos de 1% no Paraná^[22].

A evolução geológica começa na turfa e termina no antracito, conforme é elencado na tabela 3.1. Nesta tabela, expõe-se a composição elementar de cada combustível na sua evolução geológica^[42].

Constata-se que, se partindo da madeira em direção ao antracito, há um aumento do teor de carbono, o processo de enriquecimento em carbono é chamado de carbonificação e há diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio. Para que essas transformações pudessem ocorrer foram necessárias condições geológicas particulares (temperatura e pressão) associadas à deposição de sedimentos e fósseis orgânicos, temas de estudos que levaram às muitas teorias existentes sobre formação do carvão^[42].

⁴ Conceito disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=4355>. Acesso em: 31 out. 2014.

Tabela 3.1- Composição química da madeira e dos combustíveis fósseis sólidos^[42]

Composição	Madeira e Combustíveis Fósseis					
	Madeira	Turfa	Linhito	Carvão	Antracito	Grafite
Carbono	44 – 52	50 – 68	55 – 75	74 – 96	90 – 96	100
Oxigênio	43 – 42	35 – 28	26 – 19	20 – 3	3 – 0	0
Hidrogênio	5 – 6	7 – 5	6 – 9	5 – 1	3 – 1	0

O carvão mineral pode ser definido como uma rocha sedimentar composta principalmente de macerais e minerais. São originados de restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas propriedades físicas e químicas variam conforme a carbonização se processa. Os carvões contêm, em diferentes proporções, matéria mineral e macerais, os quais levam ao conceito de caracterização de carvões de acordo com os seus tipos. A classe do carvão e o tipo de carvão podem ser considerados como componentes independentes e fundamentais na classificação dos carvões^[22].

Os macerais são classificados em grupos: vitrinita, exinita (ou liptinita) e inertinita. Cada grupo inclui uma série de macerais que podem ser agrupados devido à origem similar (liptinita) ou pelo modo de conservação de algas, resinas e esporos de plantas e, por isso, são quimicamente ricos em hidrogênio. A exinita desaparece no aquecimento como matéria volátil, deixando pouco resíduo. Os macerais: vitrinita e inertinita provêm do tecido lenhoso das plantas, entretanto, os macerais do grupo da inertinita, que possuem alto teor de carbono fixo, são originados de material oxidado e, por isso, não se modificam óticamente após a carbonização^[38]. A tabela 3.2 resume as principais características do principal grupo maceral.

Tabela 3.2 - Principais grupos macerais^[43]

Vitrinita	Exinita	Inertinita
- fusibilidade;	- rico em matérias voláteis;	- pobre em matérias voláteis;
- alto poder coqueificante.	- pior moabilidade.	- alto teor de carbono e baixo teor de hidrogênio;
		- não tem poder coqueificante.

3.6 Biomassas

A biomassa é material orgânico feito a partir de plantas e animais e contém energia armazenada a partir do sol. As plantas absorvem a energia do sol em um processo chamado fotossíntese e a energia química em plantas é passada para animais e pessoas que os comem. A biomassa é uma fonte de energia renovável porque pode ser plantada, cresce e é colhida. Alguns exemplos de combustíveis de biomassa são de madeira, resíduos agrícolas e de algum lixo^[44].

A fotossíntese é um processo pelo qual ocorre absorção de luz. É através dela que os vegetais produzem alimentos, o combustível indispensável para a vida da planta, do homem e de outros animais. As folhas possuem células denominadas fotossintetizadoras, que contêm clorofila e são muito sensíveis à luz. Quando a luz incide em uma molécula de clorofila, esta absorve parte da energia luminosa que permite a reação do gás carbônico com água, produzindo carboidratos e liberando oxigênio, vide figura 3.17.⁵

Quando queimada, a energia química da biomassa é liberada em forma de calor. Resíduos de madeira ou lixo podem ser queimados para produzir vapor para geração de eletricidade, ou para fornecer calor para indústrias e casas. Queima de biomassa não é a única maneira de liberar sua energia. A biomassa pode ser convertida em outras fontes de utilização de energia como o gás metano, etanol e biodiesel^[44].

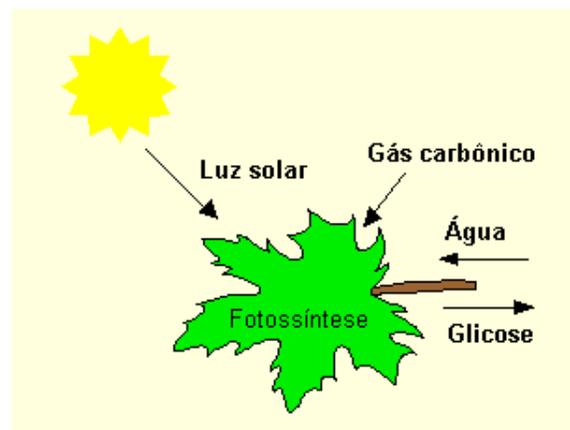
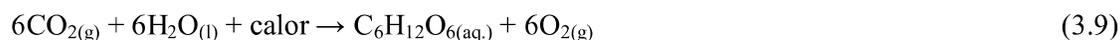


Figura 3.17 - Representação esquemática da fotossíntese em uma planta^[29]

⁵ Disponível em: <<http://geocities.ws/saladefisica5/leituras/fotossintese.html>>. Acesso em: 31 out. 2014.

A reação química que ocorre na fotossíntese pode ser esquematizada da seguinte forma^[29]:



gás carbônico + água + luz → glicose + oxigênio

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Mas, se, atualmente, a biomassa é uma alternativa energética de vanguarda, historicamente, tem sido pouco expressiva na matriz energética mundial^[4]. O predomínio das fontes fósseis pode ser atribuído a três razões principais: em primeiro lugar, à escassez de recursos energéticos renováveis nas regiões temperadas e frias do hemisfério norte, onde se localizam os países hegemônicos; em segundo lugar, às altas concentrações das fontes fósseis não renováveis, que exigem longas eras geológicas para se formar; e finalmente à fácil extração de petróleo de suas fontes naturais^[45].

As biomassas respondem por 13,4% do consumo, em 2013, mundial de energia primária.⁶ A quantidade estimada de biomassa existente na Terra é da ordem de 1,8 trilhão de tonelada. Em termos energéticos, isso corresponde a mais ou menos 2.700EJ por ano, ou seja, oito vezes o consumo mundial de energia primária (da ordem de 400EJ por ano), isso segundo o estudo da *Statistical Review of World Energy*, publicado em junho de 2008, pela BP Global (Beyond Petroleum, nova denominação da British Petroleum). Estendendo para a siderúrgica mundial, o consumo no mundo de energia para produzir uma tonelada de aço bruto está entre 22 a 25GJ e a produção de aço bruto no mundo foi de 1,54 bilhão de toneladas de aço bruto, em 2012. Assim o consumo de energia nas siderúrgicas mundiais é em torno de 35.000GJ, menos de 0,001% da energia disponível de biomassas no mundo^[4,46].

Estudo sobre o tema inserido no Plano Nacional de Energia 2030, conclui que a melhor região do planeta para a produção da biomassa é a faixa tropical e subtropical, entre o Trópico de Câncer e o Trópico de Capricórnio. Abrangendo alguns países das Américas Central e do Sul, como o Brasil, o continente africano e a Austrália. O Brasil, além da grande quantidade de

⁶ Disponível em: <http://www.apambiente.pt/_zdata/destaques/2013/rea_2013_final_4dezembro.pdf>. Acesso em: 31 out. 2014.

terra agriculturável, apresenta solo e condições climáticas adequadas^[4]. Não menos importante pode-se citar mão de obra rural abundante, carente de oportunidades de trabalho, e nível industrial tecnológico compatível. E, provavelmente, o Brasil seja o único país do mundo que pode aumentar sua base florestal sem prejudicar a produção de alimentos, pois dispõe de vastas áreas disponíveis ou com baixa taxa de utilização^[45], como se expõe na figura 3.18.

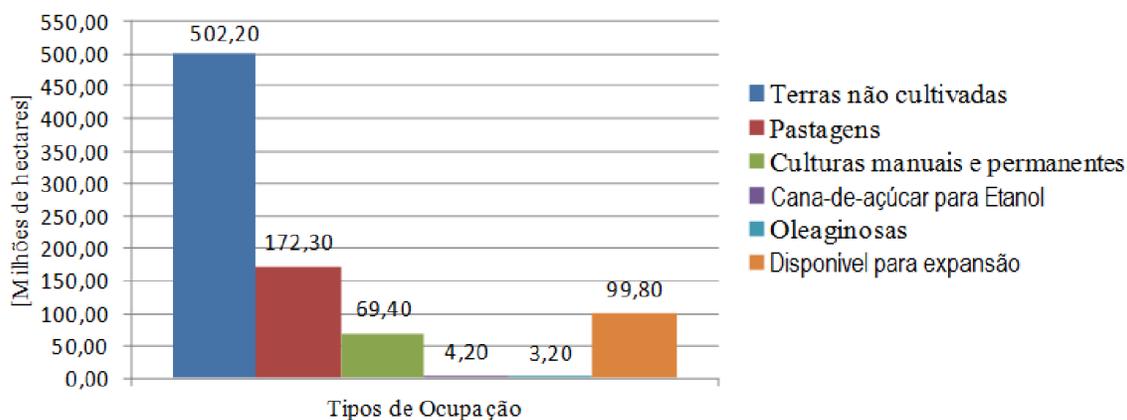


Figura 3.18 - Distribuição de terra cultivada e não cultivada no Brasil^[45].

3.6.1 Bagaço de Cana-de-açúcar

O Brasil é o principal produtor de cana-de-açúcar do mundo, pode-se considerar esta como um dos principais produtos agrícolas do país. Do seu processo de industrialização obtém-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço^[47].

A cana-de-açúcar é constituída de 1/3 de caldo e 2/3 de biomassa (bagaço e palha).⁷ O seu bagaço é o resíduo industrial lignocelulósico fibroso, após a extração do açúcar, é classificado como resíduo agrícola. O bagaço de cana-de-açúcar é um dos tipos de lignocelulósicos, constituído de água, fibras, principalmente celulose, e pequenas quantidades de materiais em solução na água. Água esta proveniente do embeбimento (processo que embeбe água ou caldo ao bagaço já esmagado, para que se misture com o caldo existente no bagaço e o dilua) e

⁷ Disponível em: <www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em: 31 out. 2014.

caldo, constituído por açúcar e impurezas. Entretanto sua composição pode variar de acordo com a variedade da cana, sua maturidade, o método de colheita e a eficiência na moagem^[48-50].

Dos 60 milhões de hectares destinados à agricultura, 5,86 milhões são ocupados pela cana-de-açúcar, sendo que 60% se encontram no estado de São Paulo. No total são 350 indústrias de açúcar e álcool que, a cada ano, obtêm maior participação tanto na balança comercial quanto no PIB brasileiro, com a geração de 1.000.000 empregos relacionados direta e indiretamente com o setor sucroalcooleiro^[51].

A estimativa de expansão da área de cana-de-açúcar no Brasil, se confirmada, significa mais que dobrar a área atual nos próximos 10 anos. Com o crescimento da área e da produtividade dos canaviais, haverá também um aumento da produção, como indicado na figura 3.19.

A disponibilidade, transporte e outras características podem inviabilizar economicamente um produto a ser injetado em alto-forno. Quanto maior a disponibilidade, teoricamente, será menor o custo com o produto, mantido o consumo constante.

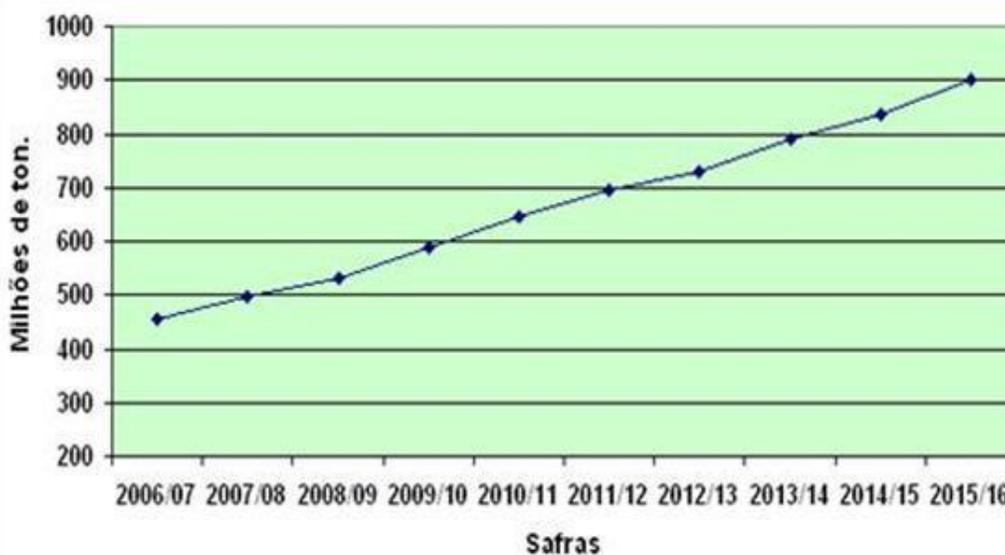


Figura 3.19 - Estimativa da produção brasileira de cana para indústria no período de 2006/07 a 2015/16⁸

A coogeração, que permite a produção simultânea de energia térmica e energia elétrica a partir do uso de um combustível convencional, gás natural, óleo combustível, diesel ou

⁸ Disponível em: <www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=7448>. Acesso em: 31 out. 2014.

mesmo resíduos indústrias como madeira, bagaço de cana, casca de arroz entre outros nas usinas de álcool e açúcar, está entre 20 a 30kWh por tonelada de cana moída. O bagaço de cana é aproveitado pela indústria sucroalcooleira principalmente para o fornecimento da energia demandada nos processos de fabricação de açúcar e do álcool, seja sob a forma térmica (vapor de processo), mecânica (para o funcionamento das moendas) ou elétrica, este proporciona às empresas sucroalcooleiras o privilégio da autossuficiência em energia elétrica, condições essas inexistentes na maioria das atividades industriais. O excedente é comercializado^[7,47].

O cultivo da cana-de-açúcar sequestra 145,3t de CO₂/hectares/ciclo, desta forma, o setor apresenta uma redução líquida de 206kg CO₂/t cana processada, em que este ciclo de vida compreende 6 anos. Valor este estimado a partir do uso energético do etanol e do bagaço na substituição de fósseis derivados, principalmente do petróleo. Essa redução de emissão de CO₂ corresponde a quase 20% de toda emissão de combustíveis fósseis no Brasil. Reduzindo de 55% da área queimada, com recuperação de apenas 50% de palha nesta área, evitariam a emissão de 25x10⁶t CO₂/ano, utilizando tecnologias avançadas de conversão termoelétrica^[7].

O aproveitamento da palha e do bagaço excedentes para fins energéticos tem um potencial de reduzir em 18% das emissões brasileiras de GEE oriundas do uso de combustíveis fósseis nos setores de transporte e energia. Parte dessas reduções poderá ser elegível para obtenção de crédito de carbono^[7].

3.6.2 Casca de Arroz

O arroz é considerado o produto de maior importância econômica em muitos países em desenvolvimento, constituindo-se alimento básico para aproximadamente 2,4 bilhões de pessoas. É uma cultura que apresenta grande capacidade de adaptação a diferentes condições de solo e clima. Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz se destaca pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto economicamente quanto socialmente para os povos das nações mais populosas da Ásia, África e América Latina. Comparado com as demais culturas, o arroz se destaca em segundo lugar em extensão de área cultivada^{9 [9]}.

⁹ Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/Abertura.html>>. Acesso em: 31 out. 2014.

A Ásia é responsável por 88,95% do consumo mundial, seguida das Américas (4,94%), África (4,91%), Europa (1,03%) e Oceania (0,16%). Os países em desenvolvimento são responsáveis por 95,2% do consumo mundial e por 95,9% da produção. Em 2009, o consumo *per capita* de arroz no Brasil foi de 58,5kg/hab/ano de arroz. No Brasil, há variações regionais na quantidade consumida^{10[9]}. São considerados dois grandes ecossistemas para a cultura, que é o de várzeas e o de terras altas, englobando todos os sistemas de cultivo de arroz no país, sendo os principais irrigados por inundação e o de sequeiro^[9].

A casca de arroz é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento do grão, de baixa densidade e elevado volume^[10]. É um material fibroso, cujos maiores constituintes são celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). O resíduo inorgânico contém em média 95 a 98% em peso, de sílica, na forma amorfa hidratada, perfazendo 13 a 29% do total da casca. Esta variação do percentual de sílica na casca de arroz depende da safra, ou seja, da variedade plantada, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica^[10]. Entretanto algumas características da casca exigem adaptações nos sistemas de combustão, em que 20% da massa do grão de arroz é casca de arroz, como o elevado teor de sílica (> 90%), que a torna muito abrasiva, além do alto ponto de fusão da casca. Outra desvantagem é a baixa densidade energética, que acarreta maior local de armazenamento e transporte em comparação a outros combustíveis^[11].

Entre as alternativas existentes para aplicações de casca de arroz, destacam-se: a construção civil, onde ela é utilizada na fabricação de blocos, substituindo a fibra de madeira; e para a geração de calor devido ao seu poder calorífico; ração animal, fertilizante e corretivo de solo. Recentemente, tem sido apontada a viabilidade de se produzir sílica a partir da casca do arroz e/ou das cinzas, com características adequadas para fabricação de concretos de alto desempenho e pigmentos cerâmicos^[52].

10

Disponível

em:

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaoodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/pofanalise_2008_2009.pdf>. Acesso em: 31 out. 2014.

3.6.3 Capim-Elefante

O capim-elefante, cujo nome científico é *Pennisetum purpureum*, é uma espécie típica de clima tropical, oriunda da África, que se adaptou muito bem aos diversos tipos de climas brasileiros. É uma monocotiledônea e, como tal, apresenta o colmo como uma parte fibrosa, mais dura, que forma a casca e uma medula com feixes vasculares. Sua estrutura morfológica é bastante semelhante à do bagaço de cana-de-açúcar, representando a seguinte composição: 65% de fibras e 35% de material não fibroso. A biomassa de plantas que apresenta teor de fibras acima de 30% já pode ser adaptada para produção de energia. Em experimentos conduzidos em solos de baixa fertilidade, obteve altas produtividades de biomassa, com teores de fibras próximas de 55% e 50% em colmos e folhas respectivamente. Estudando a qualidade do capim-elefante roxo, em diferentes idades de corte, encontraram-se valores percentuais de 48% para fibras. Qualidade do capim-elefante depende do manejo a ser adotado na cultura, intervalo entre cortes e a disponibilidade de nutrientes. Quando se compara a quantidade de corte por ano de capim-elefante (dois por ano) e eucalipto (um a cada sete anos), observa-se que o percentual de lignina é maior no capim-elefante por causa da sua produtividade^[18].

Estudo avaliativo econômico utilizando lenha de eucalipto e capim-elefante, com plantas com idade de 280 dias, resulta que o custo da lenha foi de R\$43,00/st, sendo este valor incluso frete e impostos. O custo do m³ do capim-elefante com 80% de MS foi de R\$ 9,02, incluindo custo operacional, da enfardadora (distância de 20km), pré-secagem e com densidade do fardo de 159kg/m³^[53].

Enquanto o eucalipto produz até 15 toneladas de biomassa seca por hectare ao ano, em média, e até 20 toneladas nas melhores condições, o capim-elefante produz de 30 a 45 toneladas, por hectare e por ano^[53].

As vantagens comparativa do capim-elefante como produtor de biomassa em relação às demais fontes são^[53]:

- Maior produtividade (45 t MS/ha/ano).
- Menor extensão de áreas para uma dada produção.
- Menor ciclo produtivo (dois cortes por ano).
- Melhor fluxo de caixa.
- Possibilidade de mecanização total.

- Energia renovável.
- Maior assimilação de carbono.

Porém a produção de capim-elefante possui algumas desvantagens em relação às demais fontes de biomassa que ainda devem ser estudadas^[53]:

- Necessidade de definir melhores cultivares para cada região (necessidade de verificar a adaptabilidade de cada genótipo existente de capim-elefante a cada região brasileira, ou seja, a cada clima).
- Elevado teor de água (até 80%).
- Baixa densidade natural (seco a sua densidade é de 50 a 60kg/m³).
- Necessidade de compactação para viabilizar transporte e armazenamento.
- Teores de potássio (K) e cinzas mais altos: problemas para carvão na siderurgia.
- Casos de insucesso (grande escala e mau planejamento: supressão das etapas de viabilidade e piloto de campo).

O capim-elefante "solto" é um material de baixa densidade energética quando comparado com a lenha, sendo muito baixa a sua densidade a granel, aproximadamente 50 a 60kg/m³. À medida que a massa é submetida a uma pressão por uma enfardadeira, consegue-se que a sua densidade passe de 50 a 60kg/m³ para 212,70kg/m³^[53].

3.6.4 Casca de Café

O Brasil é o maior produtor de café no mundo, com 34% da produção mundial. A produção brasileira, em 2012, foi de 50,8 milhões de sacas de café (60kg por saca), totalizando 3,05 milhões de toneladas de café, sendo 27,2% da exportação mundial de sacas de café e gerando uma receita em exportação para o Brasil de 6.462 milhões de dólares. Minas Gerais representou 53% da produção de café em 2012, no Brasil^[12].

Após a colheita, a polpa, a mucilagem, o pergaminho e a casca são resíduos originados de formas diferentes de beneficiamento do café, como se evidencia na figura 3.20. No Brasil, a forma mais comum de preparo de café ocorre por via seca (fruto de café seco ao sol ou em

pré-secadores e secadores artificiais), resultando em resíduos formados por casca e pergaminho, com rendimento de aproximadamente 50% do peso colhido^[13].

Deve-se enfatizar que a disponibilidade de resíduos provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas é muito grande. Do total de resíduos agrícolas e agroindustriais gerados no mundo, aproximadamente 65% vêm das atividades florestais, excluindo a lenha como combustível, e 35% são resíduos agropecuários. Da geração de resíduos agrícolas no Brasil, o bagaço da cana, a casca de arroz e a casca de café são os predominantes. Da produção do café, cerca de 50% do peso colhido são transformados em resíduos sólidos, ou seja, casca de café, a qual constitui um resíduo de baixo custo, renovável, mal-aproveitado, ambientalmente correto e potencialmente capaz de gerar calor, vapor e energia elétrica^[49-50,54-56].

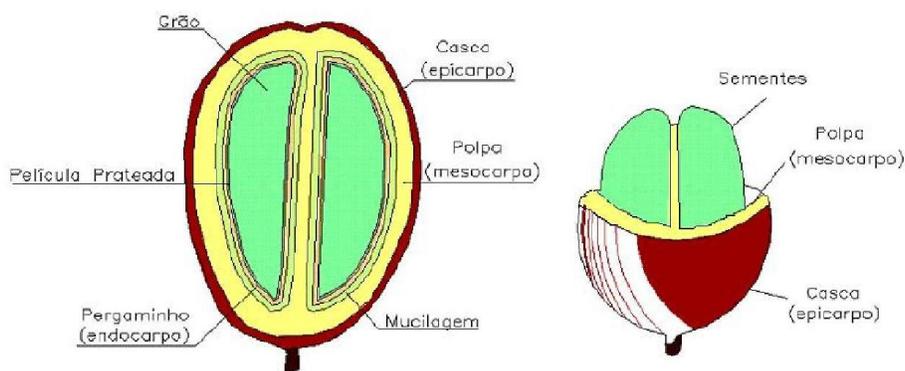


Figura 3.20 - Partes do fruto do café^[43]

3.6.5 Casca de Eucalipto

Em 2011, a área de plantio de eucalipto totalizou 4.873.952ha, representando crescimento de 2,5% (119.617ha) conforme o indicador de 2010. O principal fator que alavancou esse crescimento foi o estabelecimento de novos plantios frente à demanda futura dos projetos industriais do segmento de papel e celulose. Minas Gerais é o maior produtor de eucalipto no Brasil; em 2011, foram utilizados 1.401.787ha. A distribuição do plantio por setor tem, em primeiro, o setor de papel e celulose com 71,2%, seguido do setor siderúrgico a carvão vegetal com 18,4%, setor de painéis de madeira industrializada com 6,8% e produtores independentes 3,6%^[15].

Espécies vegetais do gênero *Eucalyptus* pertencem à família das mirtáceas, que compreendem outros 130 gêneros. Atualmente, existem mais de 700 espécies de eucalipto catalogadas, sendo *Eucalyptus saligna*, *E. grandis* e *E. urophila* (e seu híbrido, o *E. urograndis*) as mais cultivadas no país^[17].

A casca de eucalipto é a cobertura exterior de toda a árvore, desde as raízes até o tronco e os ramos. Ela possui tecidos específicos para transportar a seiva orgânica elaborada pelas folhas, para armazenar substâncias energéticas e nutrientes minerais, bem como para dar suporte e prover de resistência da matriz que ela ajuda a compor, que é a árvore^[16].

Há espécies muito cascudas, que chegam a ter entre 25 a 30% do volume de seu tronco comercial de casca. As espécies comerciais de eucaliptos de reflorestamento possuem entre 10 a 18% de seu tronco comercial de casca. As árvores clonais melhoradas geneticamente para alto incremento volumétrico mostram entre 9 a 12% de casca em volume, em massa 6 a 8%^[16].

Com a crise energética intensificando-se, a casca foi considerada como um combustível barato e oportuno. Além de se resolver o problema de “acúmulo do resíduo” nas fábricas, permite obter energia a partir de um combustível barato, embora também de segunda categoria. O momento atual privilegia a ecologia e a sustentabilidade florestal. A casca tem sido encarada não como um combustível ou uma fonte de fibras para a indústria, mas está sendo vista como uma fonte de nutrientes, de carbono e uma forma de proteção e enriquecimento dos solos florestais. Infelizmente, ainda, por muitos, a casca é considerada como um resíduo e, por isso, é enterrada em aterros sanitários como se fosse lixo^[16]. A densidade básica da casca do eucalipto varia entre 240 até 400kg/m³ (mais usual entre 300 a 350kg/m³); e a da madeira entre 400 até 600kg/m³.

3.7 Propriedades e Características dos Carvões e Biomassas para Injeção em Alto-Forno

Algumas propriedades físicas e químicas do carvão vegetal, carvão mineral e biomassas são imprescindíveis de conhecer para uma “boa marcha” (eficiência) do alto-forno. Isso também se emprega para ICP, influenciando a taxa de substituição e taxa de injeção. A seguir, essas propriedades serão comentadas.

Porosidade

Porosidade é a medida de espaço vazio, “poros”, em um material¹¹, é uma característica singular do carvão vegetal influenciando na densidade, higroscopicidade e reatividade. A molhabilidade (ângulo entre a cavidade do poro da partícula e gás) depende da porosidade, ou seja, maior molhabilidade, maior contato sólido e gases, assim, ajudando a troca de calor entre gases-partícula e a cinética de combustão da partícula (reatividade).

Densidade aparente

É a massa contida de um dado material em uma unidade de volume, é expressa em kg de carvão/m³ ou kg de carbono/m³. Fator importante para o alto-forno, influenciando diretamente no volume disponível do alto-forno para a carga metálica e implicando na produtividade^[57].

Reatividade frente ao CO₂

É a característica que um combustível sólido tem de reagir com o dióxido de carbono, a uma determinada temperatura, de acordo com a reação (3.9):



A reatividade é o fator determinante da característica do carvão vegetal como redutor. Maior reatividade, implica maior cinética da combustão e maior geração de gás redutor da carga metálica (CO)^[57]. E isso é importante para ICP, caso esta propriedade possa ser extrapolada para a combustibilidade (que seria relacionada à oxidação do carbono pelo oxigênio), pois o tempo de permanência da partícula de carvão vegetal na zona de combustão é extremamente pequeno, cerca de 20ms.

Reatividade frente ao O₂

A combustão dos combustíveis de alto teor de voláteis, que é o caso da biomassa, ocorre em três estágios: secagem, volatilização (liberação dos voláteis que queimam misturados com os gases) e combustão do resíduo carbonoso. A importância relativa de cada um dos estágios pode ser estimada pela análise imediata do combustível em causa. Pode-se ainda referir que o conteúdo de matéria volátil da biomassa é maior do que o do carvão. Na biomassa, a liberação de voláteis ocorre a temperaturas inferiores às necessárias para liberação de voláteis do

¹¹ Conceito disponível em: <<http://www.engefiltro.com.br/glossario.htm#Porosidade>>. Acesso em: 31 out. 2014.

carvão. Para partículas de combustível pulverizado a secagem, volatilização e queima do char, ocorrem geralmente sequencialmente. O período de queima do char dura muito mais do que os da fase de volatilização e secagem. Desta forma em geral, as biomassas apresentaram maior reatividade que o carvão mineral^[8,58].

Umidade

A água é extremamente prejudicial à operação no alto-forno e, no caso da ICP, provoca perda de calor, aumentando o consumo específico de carbono e diminuindo a resistência do carvão vegetal^[21] e, particularmente, para os sistemas de injeção induz entupimento dos vasos de transporte de carvão pulverizado para ventaneiras.

Resistência mecânica

Esta propriedade se difere quando se compara a sua utilização em alto-forno e ICP. No caso da ICP, seria importante o carvão ter baixa resistência mecânica, ao contrário do que ocorre para o carvão vegetal enornado pelo topo do alto-forno. Isso porque a granulometria trabalhada para injeção normalmente é de 80 % < 200mesh (ou 0,074 μ m), então, é preciso que a moinha (carvão fino) passe por um processo de cominuição antes da sua injeção no alto-forno. Neste caso, seria importante a baixa resistência mecânica para um melhor rendimento de moagem. Existe um parâmetro que indica esta resistência mecânica, que é o HGI (Hardgrove Grindability Index)¹². Quanto maior o HGI, mais macio é o carvão, portanto, maior será a produtividade do moinho^[21,38].

Granulometria

Granulometria está relacionada ao tamanho da partícula, sendo importante para o alto-forno^[57] e ICP. A matéria-prima (moinha) deve ter a menor granulometria possível, no caso da ICP. Ou seja, granulometria menor, implica em menor tempo de moagem, menor desgaste do moinho (consequentemente, menor manutenção) e maior rendimento de moagem, isso para um carvão vegetal de mesmo HGI.

Carbono fixo

Quanto maior a quantidade de carbono fixo, melhor será a taxa de substituição e a temperatura de chama do injetado (item 3.2.2).

Materiais Voláteis

¹² O índice de moabilidade do carvão utilizado no ensaio de Hardgrove é normalizado pela NBR 8739.

São substâncias formadas pelos elementos químicos carbono, hidrogênio e oxigênio. Sua quantidade é influenciada pela lignina, estrutura da madeira e carbonização^[29,57], como foi visto no item 3.3. Um aumento de materiais voláteis acarreta abaixamento no percentual de carbono fixo. A reatividade é influenciada diretamente na quantidade de material volátil do carvão. A pirólise do carvão consiste de gases combustíveis (H₂, CH₄ e CO), gases incombustíveis (CO₂ e vapor d'água) e voláteis condensáveis (tar). Os carvões de baixo voláteis proporcionam maior taxa de substituição, menor volume de gases de topo, maior poder calorífico, maior temperatura de chama e menor eficiência de combustão, embora haja exceções^[59].

Em relação ao carvão mineral, como foi descrito no item 3.4, estudos mostram que maior quantidade de matéria volátil, maior a taxa de combustão. Entre os macerais, a liptinita produz maior quantidade de matéria volátil (liptinita > vitrinita > inertinita).

Cinzas

É um resíduo derivado da matéria mineral ou vegetal após a completa incineração do carvão. Aumento do teor de cinzas acarretará um aumento da quantidade de escória formada, diminuindo a produtividade do alto-forno e temperatura da gusa. Geralmente, quanto maior a quantidade de cinzas, menor a taxa de substituição. As cinzas podem ser removidas nos processos clássicos de beneficiamento^[38,60]. De acordo com o Eng. Henriquison Magela¹³, na Usiminas, o valor dos *álcalis* (K₂O + Na₂O) aceito é de 0,27% do total do carvão mineral injetado ou 2kg/t de gusa, neste caso, considerando todo o aporte destes álcalis no alto-forno. Normalmente, quanto maior o teor de cinzas, menor será a taxa de combustão e a taxa de substituição, quando se pratica a ICP^[21].

A composição das cinzas da biomassa é geralmente diferente das cinzas do carvão. A alcalinidade é usualmente maior nas cinzas da biomassa. O índice de basicidade (IB) da biomassa é frequentemente maior que 1,0 e pode até ser maior que 2,0. Para o carvão mineral, o IB é comumente menor que 1,0^[59].

A temperatura de fusibilidade das cinzas (AFTs) aumenta com a presença de componentes como SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ e diminui com aumento da quantidade de Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e SO₃. Não sendo seguro definir AFTs somente com a composição química das cinzas. O melhor é analisar os modos de ocorrência dos elementos (minerais e fases) e suas quantidades

¹³ Fonte: Contatos pessoais com o Engenheiro Henriquison Magela Bottrel Reis, Pesquisador do Centro de Pesquisa da Usiminas (2013).

no carvão e nas cinzas^[61]. Outro ponto importante, a mistura de tipos diferentes de cinzas, especialmente de biomassas e carvões, pode ocasionar a formação de compostos com temperaturas de fusão imprevisíveis, não sendo muito estudado na literatura^[59].

Álcalis

A recirculação de álcalis (Na_2O e K_2O) e o seu aumento dentro do alto-forno restringem a circulação dos gases através da carga, deterioram a linha refratária do alto-forno e aumentam a reatividade do coque, bem como reduzem a resistência mecânica a quente do coque pela catálise da reação de *Boudouard*^[38,60].

O potássio é um elemento-chave na maior parte das espécies de biomassa e pode levar a problemas de formação de depósitos, incrustações não desejadas na superfície dos trocadores de calor. Entretanto, no caso de misturas de biomassa com carvões, o enxofre do carvão pode reagir com o potássio e formar produtos menos nocivos^[59].

Enxofre

O enxofre provoca fragilidade a quente no aço e seus limites na aciaria dependem do enxofre do ferro-gusa e de dessulfuração posterior, que vai onerar o custo final do produto. Desta forma, os teores de enxofre dos carvões injetados no Brasil são menores que 1%, muito embora esses valores possam variar de 1 a 10% em massa da composição do carvão mineral injetado^[38,60].

Relação entre carvão e biomassa

Em uma comparação entre carvão e biomassa, com relação à pirólise, ignição e combustão, os seguintes aspectos foram sumarizados:

- A pirólise da biomassa começa mais cedo em comparação com o carvão.
- O teor de matéria volátil da biomassa é maior comparado com o carvão.
- O calor específico dos voláteis em kcal/kg é menor na biomassa comparado com os carvões.
- A fração de contribuição do calor pelos voláteis na biomassa é da ordem dos 70% comparada a 36% para o carvão.
- O char da biomassa apresenta maior conteúdo de oxigênio comparado com o carvão.
- Na pirólise do char da biomassa, tem-se a liberação principalmente de CO , CO_2 e H_2O .
- A cinzas da biomassa são mais alcalina, o que pode levar ao agravamento de problemas relacionados a incrustações.

- A estrutura grafitica não se desenvolve no char de biomassa como no char de carvão betuminoso. A desordem estrutural pode aumentar a reatividade da biomassa nos últimos estágios da combustão.

Caso da injeção de biomassa pulverizada, em alto-forno

A seguir, são elencadas vantagens e desvantagens de um sistema multicomcombustível, isto é, a queima da biomassa em conjunto com outro combustível primário^[59].

1º - Emissões de SO₂, NO_x reduzem na maior parte das misturas. Muitas biomassas apresentam pequena ou nula quantidade de enxofre. Com relação aos NO_x, por exemplo, biomassa contém quantidade de nitrogênio pequena comparada ao carvão mineral.

2º - O CO₂ também diminui porque a biomassa é considerada neutra em CO₂.

3º - A queima de resíduos de biomassa atenua a geração de gases do efeito estufa, evitando o CH₄, liberado de aterros de biomassa (exemplo esterco de boi).

4º - A quantidade de cinzas das biomassas geralmente é menor.

5º - As densidades das biomassas são menores, facilitando o transporte do silo até as ventaneiras do alto-forno.

6º - O poder calorífico das biomassas é menor.

7º - Alto teor de umidade quando comparado aos dos carvões minerais.

8º - O carvão mineral apresenta energia de ativação consideravelmente maior do que a da biomassa.

9º - Possibilidade de sequestro de carbono.

As tabelas 3.3, 3.4 e 3.5, a seguir, apresentam as propriedades de várias biomassas comparadas com carvão vegetal, carvão mineral e coque. É importante salientar que as características de cada biomassa são definidas pela espécie vegetal, por exemplo, o café apresenta mais de 100 espécies no mundo. As partes orgânica e inorgânica das biomassas também são influenciadas pelo fertilizante usado, local de plantio, clima, solo, tempo de colheita e outros parâmetros de cultivo.

Tabela 3.3 - Composição química elementar média de várias biomassas e carvão mineral^[8,11,53,62-64]

Materiais	Composição Elementar em Base Seca (%)				
	C	H	O	N	S
Carvão Mineral Típico de ICP	77,59	4,27	6,06	-	-
Carvão Vegetal Típico de ICP	66,67	2,54	29,98	0,81	-
Pinus	49,45	5,99	44,36	0,06	0,03
Casca de Eucalipto	53,10	5,90	43,97	0,20	-
Bagaço de Cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01
Serragem*	48,30	5,90	45,10	0,20	-
Casca de Arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02
Capim-Elefante	46,10	6,80	43,20	-	-
Ramas de Algodão	42,66	6,05	49,50	0,12	-
Palha de Café	35,50	5,50	57,80	1,25	-

*Mistura de peroba rosa e pinus.

Tabela 3.4 - Composição química lignoleulósicos média de diversas biomassa e carvão mineral, em base seca^[8,11,14,20,53]

Materiais	Composição Elementar em Base Seca (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
Casca Eucalipto	-	-	16,00	6,5
Bagaço de Cana	41,30	22,64	18,26	2,88
Casca de Arroz	31,29	24,32	14,30	23,46
Capim-Elefante	-	-	27,5	-
Resíduos de Algodão	77,79	15,96	0,0	5,36
Palha de Café	28,35	9,83	11,43	-

Tabela 3.5 - Composição química imediata de diversas biomassa e carvão mineral, em base seca, e seu poder calorífico superior. %MV – Materiais Voláteis^[8,11,17,53, 63-64]

Materiais	Composição Elementar em Base Seca (%)			
	%Carbono fixo	%M.V.	% Cinzas	PCS (MJ/kg)
Carvão Mineral				
Típico de ICP	66,48	24,22	9,42	30,20** ^[34]
Carvão Vegetal				
Típico de ICP	60,10	24,20	15,70	29,00** ^[38]
Pinus	17,70	82,54	0,29	20,02
Casca de Eucalipto	12,05	83,70	0,41	19,42
Bagaço de Cana	14,95	73,78	11,27	17,33
Serragem*	15,20	84,20	0,60	18,00
Casca de Arroz	16,67	65,47	17,89	16,14
Capim-Elefante	17,00	79,11	3,90	17,20
Ramas de Algodão	21,20	73,29	5,51	17,36
Palha de Café	15,00	78,40	6,60	22,70 (teórico)

*Mistura de peroba rosa e pinus. **Poder calorífico inferior.

3.8 O sequestro do Carbono, Protocolos e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL

Dois processos naturais captam parte do CO₂ emitido na atmosfera. Um deles é a fotossíntese, apresentado no item 3.5, e o outro é a absorção de CO₂ pelos oceanos, que reage com íons, cálcio e magnésio, formando depósitos calcários no fundo dos mares^[45].

Como os processos naturais não têm sido suficientes para captar o excesso de gases emitidos, protocolos para redução dessas emissões estão sendo assinados por países de várias partes do mundo, enquanto processos de captação do CO₂ passaram a ser pesquisados com maior ênfase. Hoje, o chamado “sequestro do carbono” tornou-se prioridade mundial^[45].

É importante salientar que a mais ampla forma de energia utilizada pelo homem é o calor, proveniente do processo de combustão ou queima. A combustão é o nome da reação química entre um combustível e o comburente (oxigênio). Além do calor gerado, os produtos resultantes da combustão são CO₂ e H₂O. Na grande maioria dos casos, os produtos gasosos

da combustão são lançados na atmosfera terrestre provocando o “efeito estufa”, apresentado na figura 3.21, provocando aquecimento e desequilíbrio no sistema natural da Terra^[45].

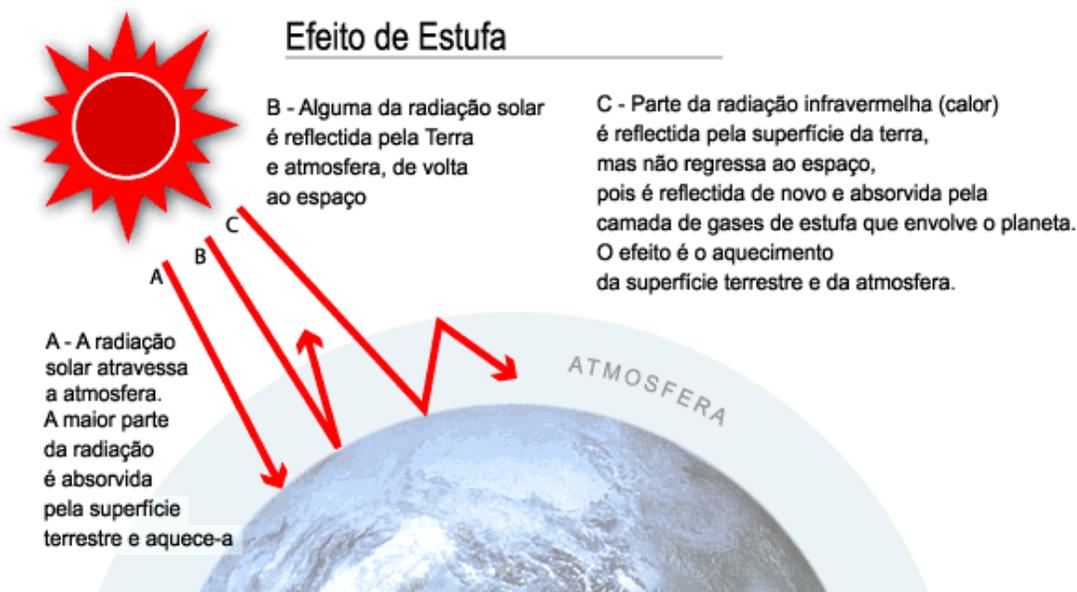


Figura 3.21 - Representação esquemática do efeito estufa¹⁴

O protocolo de Kyoto, assinado em dezembro de 1997, em Kyoto, no Japão, estabelece obrigações de redução de emissões de gases de efeito estufa a serem cumpridas pelos países desenvolvidos, Estados Unidos, Europa e Japão assumiram o compromisso de reduzir as emissões desses gases em 5,2% (em média) relativamente aos níveis emitidos em 1990^[45]. Em 2001, em Bonn, na Alemanha, o Protocolo de Kyoto não foi ratificado pelos Estados Unidos.

Ao considerar as tecnologias de processos produtivos do primeiro mundo, a redução das emissões de gases de efeito estufa representará, em muitos casos, considerável elevação de custos. Para viabilizar a redução dos custos envolvidos nessas obrigações, foram criados três mecanismos de flexibilização: a *implementação conjunta*, o *comércio de emissões* e o *mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL)*. Os dois primeiros são mecanismos estabelecidos entre os países desenvolvidos e o terceiro será adotado entre países desenvolvidos e em desenvolvimento^[45].

A partir do “mecanismo do desenvolvimento limpo”, uma empresa de país desenvolvido poderá adquirir certificados de redução de emissões de projetos que reduzam as emissões de

¹⁴ Disponível em: <<http://www.rudzerhost.com/ambiente/estufa.htm>>. Acesso em: 31 out. 2014.

poluentes em países em desenvolvimento, abatendo essas reduções de suas próprias obrigações. Naturalmente, é esse o mecanismo de flexibilização que diz respeito ao Brasil. Para que o projeto de determinado país em desenvolvimento possa dar origem a um certificado de redução de emissões, é necessário, em primeiro lugar, estabelecer uma linha de base correspondente à situação que ocorreria se o projeto não fosse realizado^[45].

O Prototype Carbon Fund (PCF) é um fundo criado, pela Organização das Nações Unidas (ONU), para financiar projetos pioneiros de redução de emissões de gases do efeito estufa e dar início de liquidez aos certificados de redução de emissões. Para tanto, propõe-se a adquirir os certificados dos projetos apresentados e vendê-los posteriormente no mercado^[45].

4 Materiais e Métodos

Para estudar o comportamento de carvão vegetal (CV), carvão mineral (CM), bagaço de cana (BC), casca de arroz (CA), capim-elefante (CE), casca de café (CC), casca de eucalipto (CEu) e suas misturas injetados em altos-fornos, foram consideradas as condições peculiares deste reator. Neste contexto, adotou-se uma linha de estudo de combustão, utilizando um simulador de injeção de materiais pulverizados em alto-forno e levando em conta algumas variáveis do reator e de processo. Os materiais de estudo foram de diversas áreas e procedências, por isso, as amostras foram tratadas de forma diferenciada.

Os métodos de análise foram iguais para todas as amostras, o que mudou foram os procedimentos, quando necessário. As amostras foram divididas pela sua natureza, granulometria e taxa de injeção. A tabela 4.1 elenca os materiais, suas espécies e origens.

Tabela 4.1 - Tabela com os materiais analisados suas espécies e origens

Nome	Sigla	Espécie	Origem/Local
Carvão Vegetal (moinha)	CV	Variadas (Eucalipto e nativas)	City Gusa / Pedro Leopoldo-MG
Carvão Mineral	CM	Batchalskiy	Rússia / Açominas-MG
Casca de Eucalipto	CEu	Eucaliptos variados	Serraria Rubim / Timóteo-MG
Casca de Café	CC	Café Arábica	Caratinga - MG
Casca de Arroz	CA	Variadas	Beneficiadora de Arroz Vale do Sul / São José dos campos-SP
Bagaço de Cana	BC	Variadas	Usina Jatiboca / Urucânia – MG
Capim-Elefante	CE	<i>Panicum Maximum</i>	Itaguaçu - ES

4.1 Preparação de Amostra

Os materiais foram amostrados em pilhas, utilizando uma adaptação das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) — NBR ISO 3082:2011 (Minérios de ferro - Procedimentos de amostragem e preparação de amostras) e ABNT NBR 10007:2004 (amostragem de resíduos sólidos) —, exceto para o carvão vegetal e carvão mineral, para os quais se utilizaram as normas NBR 6923:1981 (Carvão vegetal – Amostragem e preparação de amostra) e NBR 8291:1983 (Amostragem de carvão mineral bruto e/ou beneficiado) respectivamente.

Os fluxogramas representados pelas figuras 4.1 e 4.2 indicam a divisão granulométrica dos materiais, bem como as respectivas misturas de materiais e as taxas de injeção trabalhadas. Os materiais após a classificação granulométrica foram definidos como Material 1 (com granulometria < 200#), Material 2 (200# < granulometria < 100#) e Material 3 (100# < granulometria < 48#). Se o carvão vegetal (um dos materiais em análise) for tomado com exemplo, as suas simbologias são CV (Material), CV1 (Material 1), CV2 (Material 2) e CV3 (Material 3), assim por diante.

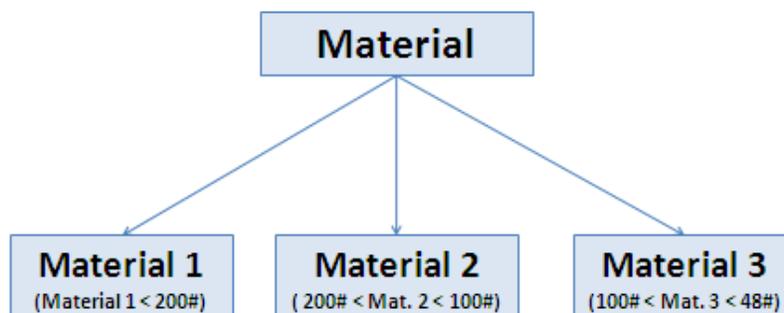


Figura 4.1- Representação da divisão granulométrica dos materiais em estudo.

200# = 0,074mm; 100# = 0,150mm; 48# = 0,300mm

Os materiais, após passarem pela classificação, foram preparados de acordo com as Taxas de Injeção de Trabalho, que são de 50kg/t gusa, 100kg/t gusa e 150kg/t gusa, que representam em proporção 50mg, 100mg e 150mg respectivamente dos materiais analisados. Como exemplo, as simbologias para o carvão vegetal são:

- **CV2/50** => Carvão vegetal, na granulometria entre 200# e 100#, com Taxa de Injeção de 50kg/t gusa.

- **CV2/100** => Carvão vegetal, na granulometria entre 200# e 100#, com Taxa de Injeção de 100kg/t gusa

- **CV2/150** => Carvão vegetal, na granulometria entre 200# e 100#, com Taxa de Injeção de 150kg/t gusa

Para os outros materiais segue o raciocínio aqui descrito para o carvão vegetal.

As misturas entre materiais foram feitas para analisar o efeito dessas na taxa de combustão. As misturas foram variadas em 25%, 50% e 75%, a figura 4.24 representa essa divisão. A quantidade da mistura depende da taxa de combustão a ser analisada, assim, se for 100kg/t gusa, em proporção, será 100mg; e, para a mistura de 25% de CV e 75% de BC, as massas serão de 25mg e 75mg de carvão vegetal e bagaço de cana respectivamente. Ou seja, misturando carvão vegetal e bagaço de cana, as misturas ficam:

- **25% de CV + 75% de BC** => 25% de carvão vegetal mais 75% de bagaço de cana.

- **50% de CV + 50% de BC** => 50% de carvão vegetal mais 50% de bagaço de cana.

- **75% de CV + 25% de BC** => 75% de carvão vegetal mais 25% de bagaço de cana.

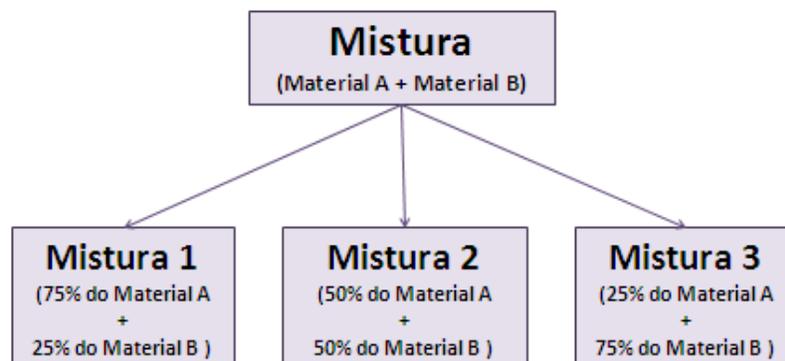


Figura 4.2 - Representação das misturas de materiais em estudo.

Os materiais foram homogeneizados, quarteados, moídos, pulverizados e separados por granulometria, usando uma adaptação da norma europeia EN 14780 - Biocombustíveis sólidos - A preparação da amostra.

A secagem antes da moagem e pulverização se faz necessário para melhorar a eficiência do peneiramento e por definição, de acordo com a metodologia definida para o trabalho, a umidade de trabalho dos materiais deverá ser menor que 5%, e isso está de acordo com a revisão bibliográfica descrita anteriormente. Essa secagem foi executada no Laboratório de

Metalurgia e Materiais, DEMET, UFOP, usando uma mufla à temperatura de $\pm 105^{\circ}\text{C}$. O tempo variou de acordo com o material utilizado tendo chegado até 48 horas.

Após secagem, a pulverização das biomassas foi realizada no Laboratório de Mineração, da Coordenadoria de Mineração, do IFMG – Instituto Federal de Minas Gerais.

Análise granulométrica divide a amostra por tamanho de partículas. Neste caso, fez-se a separação por tamanho médio de partículas por causa da influência deste na eficiência da taxa de injeção. Logo, a variação do tamanho médio é um parâmetro para análise de densidade, área superficial, porosidade e combustibilidade. Isso para posteriores comparações e conclusões. A análise granulométrica foi executada no laboratório do IFMG. A norma utilizada para este ensaio foi adaptação da ABNT NBR7402 (Carvão vegetal – Análise granulométrica, de 1982).

A amostra, após pulverização, passou por uma classificação. As malhas das peneiras: 48# (0,300mm), 100# (0,149mm) e 200# (0,074mm). Amostra e peneiras foram colocadas em uma mesa vibratória por 20min, utilizando as malhas referidas anteriormente, até constante pesagem das peneiras e incrementos. Após o ensaio, retirou-se o material e foi armazenado em recipientes plásticos devidamente preparados para recebê-los, levando em consideração sua análise granulométrica (1º Amostra abaixo de 200#, 2º Amostra entre 200# e 100# e 3º Amostra entre 100# e 48#). Exemplo, no caso do bagaço de cana (BC), amostra inferior (ou menor) a 200# é identificado como BC1 e assim sucessivamente.

4.2 Análise Química

A análise química foi dividida em:

4.2.1 Análise Química Imediata

A análise imediata, realizada no CEFET.MG Unidade Timóteo, forneceu as frações em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo dos materiais estudados (casca de arroz, bagaço de cana, capim-elefante, carvão vegetal e carvão mineral). Para tanto, foram utilizadas as normas da American Society for Testing and Materials - Sociedade Americana para Testes e

Materiais (ASTM), para análise imediata de carvão e coque são ASTM D3172 até D3175; e as normas para madeira e resíduos: ASTM D1102 e ASTM E870 a E872^[65].

A análise de umidade é feita antes de qualquer outra análise e é determinada pelo método do forno de secagem (ASTM D-3173). Neste método, as amostras são secas em um forno com circulação natural de ar a temperatura entre 104°C e 110°C, até não ocorrer mais variação de peso. O tempo de secagem varia de algumas horas para amostras finas até 48 horas^[65].

A quantidade de cinzas é determinada aquecendo-se a amostra a 750°C por duas horas ou para amostras mais reativa a 600°C, segundo a norma ASTM D-3174. A fração de voláteis é determinada aquecendo-se a amostra em um cadinho coberto, por 6 minutos a 950°C, segundo a norma ASTM D-3175. O carbono fixo é determinado por diferença^[65].

Para a caracterização imediata do carvão vegetal utiliza-se da norma ABNT NBR8112 (Carvão vegetal – Análise imediata, de 1986), em base seca. Seguindo os passos da análise de biomassa, com pesagem da amostra, determinação do teor de umidade, de cinzas, de matérias voláteis e, por fim, através de diferença, o teor de carbono fixo.

Os ensaios foram repetidos e aceitos quando mostraram desvio padrão abaixo do indicado pela norma.

4.2.2 Análise Química Elementar

A caracterização elementar dos materiais foi efetuada no laboratório de análise Elementar do Departamento de Química da UFV e o equipamento utilizado da marca Pekin Elmer, modelo PE 2400 CHN Analyzer. A determinação dos elementos C, H, N foi realizada com ajuda do *Software Molecular Weight Calculator*. A técnica referida implica em converter a amostra de material em gás e separa os elementos químicos. Após a separação, esses gases elementares são medidos através da condutividade térmica intrínseca de cada elemento. O número de análises é de acordo com o desvio padrão das mesmas, não sendo menor que três análises por amostra.

4.2.3 Composição Química das Cinzas

A determinação química das cinzas foi executada através da técnica de fluorescência de raios X, no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Siderúrgica USIMINAS. Essa técnica fornece a concentração dos elementos maiores e elementos-traço. Para análise da composição das cinzas, os materiais são submetidos em forno mufla à temperatura de 850°C com isoterma de duas horas. As cinzas são fundidas com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) a 1200°C, por 5 min. Depois são resfriadas rapidamente em contato com cilindro de cobre. A amostra é diluída em fundente com objetivo de eliminar efeitos do tamanho de grão e o efeito da matriz. Para análise dos elementos-traço, são confeccionadas pastilhas prensadas. Para tal, a amostra deve ser pulverizada em moinho (o qual já foi feito na preparação) e misturada (5g de amostra) com 1g de ácido bórico (H_3BO_3). Posteriormente, a pastilha é colocada próxima ao tubo de raios X, a qual é bombardeada. Os raios X primários excitam os elementos presentes na amostra emitindo radiação secundária (fluorescente), a qual passa pelo cristal analisador onde é difratada e identificada. Os elementos (Fe, Ca, K, Al, Si, P, Mg, Ti e Na) são determinados e expressos na forma de óxidos. Todos os materiais são analisados individualmente por esta técnica^[59].

O número de análises é de acordo com o desvio padrão das mesmas, não sendo menor que três análises por amostra. A granulometria analisada foi referente ao material 1 (abaixo de 200#), de acordo com o item 4.1.

4.2.4 Método de Adsorção de Nitrogênio – BET

O objetivo desta análise é identificar a porosidade e área superficial dos grãos dos materiais. O aparelho da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, foi o usado para análise. Este equipamento está no Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis (NVMM) do Departamento de Metalurgia - UFOP.

A sigla BET origina-se dos nomes dos cientistas que propuseram a técnica, Brunauer, Emmet & Teller. O procedimento operacional consiste primeiramente em se desgaseificar uma massa de 0,5g da amostra, submetendo-a e sob uma determinada temperatura com o objetivo de eliminar possíveis contaminantes presentes. No caso, 150°C para as biomassas; e 300°C para

o carvão mineral e carvão vegetal. Essa diferença de temperatura se fez necessário por causa da transformação estrutural que as biomassas a temperaturas maiores que 150°C sofrem. Em seguida, são estabelecidos valores desejados de pressão relativa durante o ensaio e a amostra, mantida à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), e submetida a um pequeno fluxo de N₂ gasoso. Atingida a pressão relativa estabelecida, o volume de nitrogênio adsorvido na superfície é registrado e os dados armazenados em computador.

A constante "C", equação (4.11), representa o grau de confiabilidade do teste realizado, desta forma, valores compreendidos entre 50 e 200 representam que os dados são confiáveis.

$$\frac{V}{Vm} = \frac{C * \left(\frac{P}{Po}\right)}{\left[1 + (C-1) * \left(\frac{P}{Po}\right)\right] * \left[1 - \left(\frac{P}{Po}\right)\right]} \quad (4.11)$$

V = é o volume total de gás adsorvido.

V_m = é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada.

C = é a constante de BET.

P = é a pressão medida no estado de equilíbrio.

P_o = é a pressão inicial do sistema.

4.3 Ensaio em Multiplicnômetro a Gás

O multiplicnômetro é um instrumento especificamente designado para medir o volume real de material sólido ou em pó, empregando o Princípio de Arquimedes de deslocamento de um fluido. O equipamento usado para os ensaios é da marca Quantachrome, modelo Ultrafon, totalmente automática e encontra-se no Núcleo NVMM da Escola de Minas.

O fluido usado é um gás hélio capaz de penetrar em poros muito pequenos, que, em virtude de sua dimensão atômica, garante penetração em poros de ordem de 1Å (10⁻¹⁰m).

4.4 Análise Microscópica – MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) encontra-se no laboratório MICROLAB-UFOP. Esse MEV é o modelo JSM-5510, da marca Jeol, e possui sistema de reproduzir imagem até 300.000 vezes e possui acoplado um sistema EDS (energia Dispersiva de Raios X).

A análise iniciou com a preparação da amostra, sendo usada a granulometria 3 (entre 100# e 48#) para melhor verificação da formologia das partículas dos materiais. A quantidade utilizada foi de 10mg. O segundo passo foi metalizar a amostra. Uma alíquota mínima é adicionada a uma fita de dupla face de carbono, responsável pela condução e escoamento de elétrons do feixe do microscópio para a porta, amostra, e, subsequentemente, para o equipamento. Em seguida, através do uso de uma evaporadora de carbono, modelo JEE-4C, foi depositada uma camada nanométrica de carbono metálico sobre a amostra (não há controle de espessura exata da camada de carbono nesse tipo de equipamento). A amostra já metalizada foi levada ao microscópio eletrônico para digitalizar as imagens.

4.5 Poder Calorífico

O poder calorífico foi determinado utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica pertencente à empresa de celulose CENIBRA, Departamento de Meio Ambiente, Qualidade e Processos Industriais – DEMAQ-P. O ensaio feito pela adaptação da norma TAPPI 684. A bomba calorimétrica é utilizada para medir o calor liberado pela combustão do biocombustível com oxigênio.

Esta técnica determina o poder calorífico superior a volume constante, que pode ser convertido para poder calorífico inferior por métodos analíticos. O método baseia-se na combustão de uma amostra sob atmosfera de oxigênio, em um aparelho chamado Bomba Adiabática Calorimétrica, onde um cilindro é colocado em uma quantidade de água conhecida e posteriormente é monitorado o acréscimo da temperatura dessa água. O valor real é então comparado com uma amostra de referência (ácido benzoico)^[65].

Caso esta quantidade de calor seja medida com água gerada da queima na fase gasosa, o poder calorífico é chamado de Poder Calorífico INFERIOR (PCI) e caso a água gerada da

combustão seja considerada na fase líquida, tem-se o Poder Calorífico SUPERIOR (PCS). A diferença entre eles é, portanto, exatamente a entalpia de vaporização da água contida no combustível como umidade. Desse modo, a determinação do Poder Calorífico Inferior (PCI), pela fórmula de Dulong, baseia-se na seguinte ideia: o calor de combustão de um composto é igual à soma dos calores despreendidos pela combustão dos elementos que o integram. Além disso, a fórmula de Dulong assume que o oxigênio do combustível está combinado com o hidrogênio, assim, formando a água de constituição^[66]. A fórmula de Dulong para combustíveis sólidos e líquidos é^[66]:

$$PCS = 8100 \cdot C + 34000 \cdot (H - O/8) + 2500 \cdot S \quad (4.12)$$

$$PCI = 8100 \cdot C + 34000 \cdot (H - O/8) + 2500 \cdot S - 600 \cdot CLV \quad (4.13)$$

$$CLV = (9 \cdot H + H_2O) \quad (4.14)$$

PCS = Poder Calorífico Superior [kcal/kg];

PCI = Poder Calorífico Inferior [kcal/kg];

C = Teor de Carbono;

H = Teor de Hidrogênio;

O = Teor de Oxigênio;

S = Teor de Enxofre;

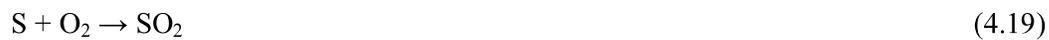
H₂O = Teor de Água;

CLV = Calor Latente de Vaporização [kcal/kg].

A quantidade de determinações é de acordo com o desvio padrão das mesmas, não sendo menor que três análises por amostra. As amostras escolhidas para análise, já classificadas nas granulometrias de trabalho, materiais 1, 2 e 3, de acordo com o item 4.1, são: CV1, 2 e 3; CM1, 2 e 3; BC1, 2 e 3; CA1, 2 e 3; CE1, 2 e 3; CC1, 2 e 3; CEu1, 2 e 3.

4.6 Análise teórica do Volume e Massa de Ar e O₂ na Combustão

A combustão é a reação entre o oxigênio e os constituintes de um combustível com a produção de calor e luz. As reações básicas da combustão são^[66]:



A massa de oxigênio puro e o volume de oxigênio puro requerido para a queima completa e perfeita, estequiometricamente, são:

$$m_{O_2} = 2,667*C + 8*(H - O/8) + S + 0,57*N \quad (4.21)$$

$$V_{O_2} = 1,86*C + 5,60*(H - O/8) + 0,70*S + 0,4*N \quad (4.22)$$

Onde;

m_{O_2} = massa de oxigênio, kg O₂/kg de combustível;

V_{O_2} = volume de oxigênio, m³/kg de combustível;

C = massa de carbono no combustível, kg/kg de combustível;

H = massa de hidrogênio no combustível, kg/kg de combustível;

O = massa de oxigênio no combustível, kg/kg de combustível;

N = massa de nitrogênio no combustível, kg/kg de combustível;

S = massa de enxofre no combustível, kg/kg de combustível;

Em termos de consumo de ar, considerando que o oxigênio está presente no ar na proporção de 23,13% em massa, a massa de ar e volume necessários à combustão estequimétrica são:

$$m_{ar} = 11,53*C + 34,56*(H - O/8) + 4,32*S + 2,46*N \quad (4.23)$$

$$V_{ar} = 8,85*C + 26,65*(H - O/8) + 3,33*S + 1,90*N \quad (4.24)$$

É importante salientar que o consumo real de ar de queima irá depender naturalmente do excesso de ar. Este excesso dependerá principalmente da temperatura, tempo de residência da mistura na zona de combustão. Para combustíveis sólidos o excesso estaria entre 12 a 50%^[66].

As amostras escolhidas para análise são os materiais 1, 2 e 3, de acordo com o item 4.1, são: CV1, 2 e 3; CM1, 2 e 3; BC1, 2 e 3; CA1, 2 e 3; CE1, 2 e 3; CC1, 2 e 3; CEu1, 2 e 3.

4.7 Simulador de Injeção de Materiais Pulverizados no Alto-forno

Sabe-se que a combustão do material pulverizado, que é injetado nas ventaneiras do alto-forno, é feita sob condições bastante severas, sobressaindo duas como sendo as mais importantes:

- Baixo tempo de residência da partícula no jato de gás no interior do alto-forno. Este tempo é da ordem de 20 a 50ms (=0,01 a 0,05s).
- Elevado gradiente térmico que o carvão pulverizado sofre quando é injetado nas ventaneiras. Este valor é da ordem de 10^5 K/s.

Estas condições podem ser simuladas em laboratório, sendo que atualmente existe, na Escola de Minas da UFOP, o laboratório de Siderurgia (**LS**), que dispõe de um equipamento que pode simular as condições identificadas anteriormente. A figura 4.3 ilustra o equipamento existente no LS. Este equipamento já foi descrito em várias publicações nacionais e internacionais^[67]. Os ensaios para se determinar o índice de combustão ou taxa de combustão dos materiais pesquisados foram feitos nele.

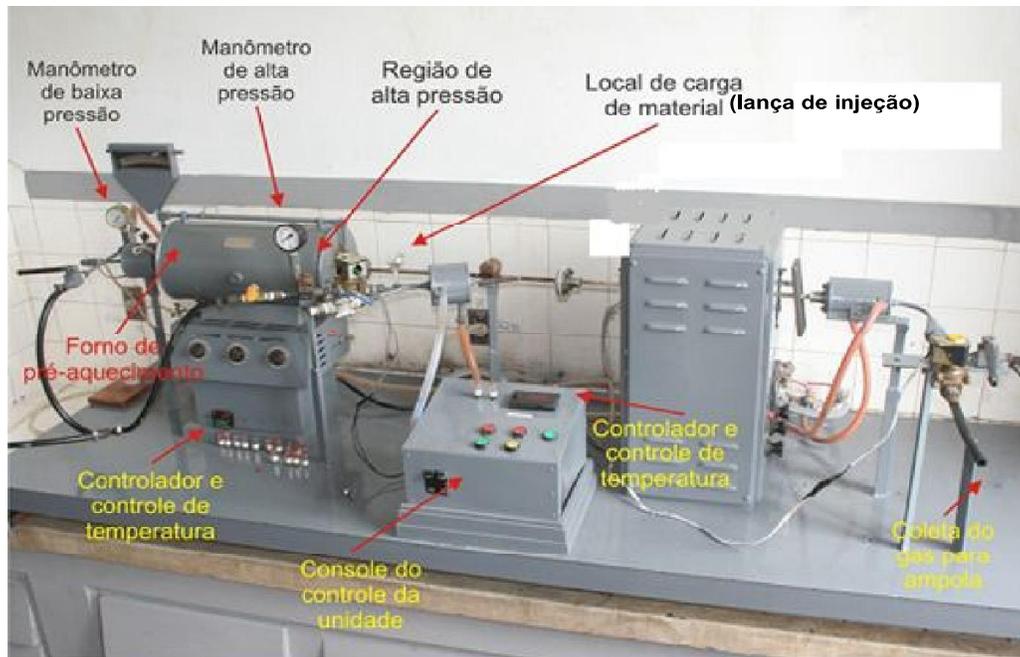


Figura 4.3 - Equipamento disponível no Laboratório de Siderurgia, da Escola de Minas, para simular a injeção de materiais pulverizado em altos-fornos^[67]

Pode-se dividir o aparelho em duas zonas uma de alta pressão e outra de baixa pressão. A zona de baixa pressão é composta pelo forno de preaquecimento que simula as condições do regenerador de calor de um alto-forno, o ponto de injeção de carvão e o forno de combustão que simula a zona de combustão ou *raceway zone*. A zona de alta pressão é composta por um manômetro e a lança de injeção, sendo ativada por uma válvula eletromagnética. Todas essas zonas juntas representam as condições físicas de operação e combustão de carvão em um alto-forno. Na zona de baixa pressão, carrega-se o carvão pulverizado. O gás produzido é coletado e analisado e daí existe o cálculo da taxa de combustão, o qual é representado a seguir^[67].

$$TC = k * (\%CO + \%CO_2) * n_g / [(m_a * \%C_f / 1200000) - (\%CH_4 * n_g / 100)] \quad (4.25)$$

Onde

TC = Taxa de combustão (combustibilidade);

k = constante em função das condições de ensaio e do alto-forno.

%CO, %CO₂, %CH₄ = Porcentagens dos gases produzidos;

$\%C_f$ = Carbono fixo contido na amostra;

n_g = Número de mols do gás depois da experiência;

m_a = Massa da amostra de carbono injetada em miligramas.

O aparelho utiliza dois fornos, um de preaquecimento e um que simula a zona de combustão. O forno de preaquecimento (FP) consiste em um forno elétrico do tipo Kanthal operado com uma variação de temperatura de 0 a 1250°C. O objetivo principal deste forno é fornecer calor ao oxigênio (em torno de 1000°C), desse modo, simulando a temperatura de sopro do alto-forno. O segundo forno (FI) é um forno elétrico capaz de operar a temperaturas acima de 1500°C, a finalidade deste forno é simular as características da zona de combustão de um alto-forno^[67].

O gás em alta pressão, no momento de sua liberação, cria uma onda de choque, arrastando as partículas do material injetado que entra em contato com o gás vindo do forno de preaquecimento e entram juntos no forno de combustão, onde acontece a queima, sendo depois separados por um filtro, os particulados (pó queimado) do gás, que é coletado nas ampolas (A)^[67].

Pode-se dividir o aparelho em seções (Figura 4.4):

Seção 1: Lança de injeção

Seção 2: Regenerador

Seção 3: Ponto de injeção na zona de baixa pressão

Seção 4: Ventaneira

Seção 5: Zona de combustão.

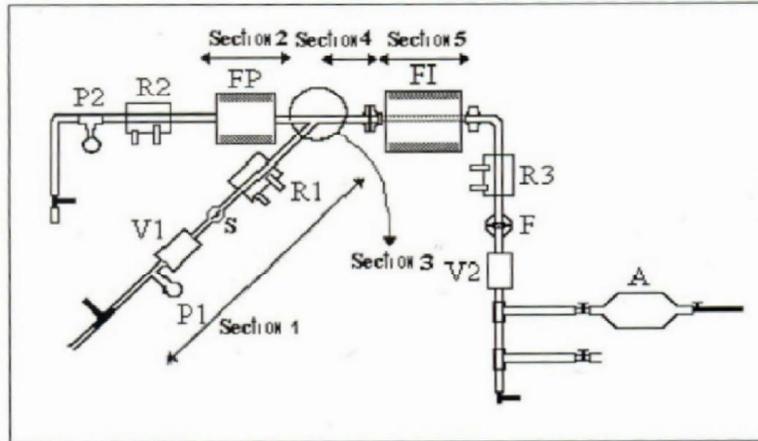


Figura 4.4 - Desenho esquemático das regiões do simulador apresentado na figura 4.25^[67]

As ampolas (A) são de vidro com duas aberturas uma em cada extremidade e um volume interno variando entre 200 e 250ml, preenchida com água destilada e um corante, à medida que o gás entra na ampola, ele expulsa a água por outra extremidade, logo após o gás ser coletado, é encaminhado ao analisador de gás ORSAT^[67].

O analisador de gás ORSAT, figura 4.5, trata de um conjunto de ampolas de vidro contendo em seu interior as devidas soluções necessárias para análise do gás. Este sistema é interligado por tubos de vidro por onde o gás é forçado a passar gerando assim uma separação das frações de CO, CO₂ e O₂^[67].



Figura 4.5 - Vista geral do analisador de gás ORSAT.

As taxas de injeção (TI) analisadas são referente a 50 kg/t gusa, 100 kg/t gusa e 150 kg/t gusa, as quais são representadas em proporção de 50mg, 100mg a 150mg de materiais pulverizados respectivamente. Os materiais eram: carvão vegetal, carvão mineral, casca de arroz, bagaço de cana, capim-elefante, casca de café e casca de eucalipto. As mesmas foram colocadas em recipientes específicos (vidraria), preparados para receber as quantidades de cada material a ser testado^[59]. Usou-se balança analítica de precisão (0,0001g) do Laboratório de Siderurgia/ DEMET/ UFOP e acetona, as amostras foram pesadas com a precisão necessária. O uso da acetona ajudou a evaporar a água residual da ampola, evitando aderência do material nos recipientes de vidraria para ensaios.

Os resultados dos ensaios cujo valor teve variação superior a 3% foram repetidos. Análises referem-se a carvão mineral (CM2), carvão vegetal (CV2), casca de eucalipto (CEu2), casca de café (CC2), capim-elefante (CE2), bagaço de cana (BC2), casca de arroz (CA2) e suas misturas.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização química

A tabela 5.1 apresenta valores de análise química imediata, na base seca (carbono fixo – Cf, Materiais-voláteis – MV e Cinzas) de todos os materiais estudados nas granulometrias 1, 2 e 3. No caso da análise química elementar, analisou-se carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e enxofre (S) para todos os materiais, variando as granulometrias 1, 2 e 3.

Os materiais voláteis são substâncias formadas pelos elementos químicos carbono, hidrogênio e oxigênio. Após a pirólise (endotérmica) do carvão, gases combustíveis e inertes são liberados^[59]. Em geral, quanto maior o teor de materiais voláteis, até um limite máximo, maior é a eficiência de combustão. Valores de materiais voláteis acima do especificado pelo alto-forno provocam um aumento no volume de gases gerados, contribuindo para instabilidade da carga e maior degradação do coque enornado^[68]. Verifica-se que maiores porcentagens de materiais voláteis na composição do carvão melhoram a reatividade^[21]. Os materiais voláteis do carvão mineral são os menores entre os materiais, como visto na tabela 5.1. As biomassas possuem cerca de três vezes o valor do teor de materiais voláteis do carvão vegetal e carvão mineral.

O carbono é um gerador de calor e participa indiretamente da redução da carga metálica. Geralmente, quando o teor de carbono fixo aumenta, eleva a taxa de substituição e o poder calorífico. As necessidades de enriquecimento em oxigênio para manter a temperatura na zona de combustão diminuem quanto maior o teor de carbono fixo^[38,59]. Observa-se que, na tabela 5.1, as biomassas revelaram teores de carbono elementar menores que os carvões vegetal e mineral, chegando à metade do teor de carbono elementar. No caso do carbono fixo, o carvão mineral apresenta o maior teor, seguido do carvão vegetal e por último as biomassas. Observa-se que o carbono fixo do carvão mineral é de 6 a 10 vezes o valor do teor das biomassas.

O hidrogênio é um gerador de calor com menor potencialidade que o carbono. O aumento do teor de hidrogênio dentro do AF reduz a queda de pressão na rampa, a redução do FeO é menos endotérmica que a do carbono, com maior velocidade e em menor temperatura. Um ponto negativo é que altos teores de hidrogênio levam à grande quantidade de finos de coque

na cuba do AF^[38,59]. A tabela 5.1 elenca as biomassas com quase o dobro do teor de hidrogênio do carvão mineral e vegetal. Entre os materiais analisados, o carvão vegetal apresentou o menor teor e as biomassas os maiores teores de hidrogênio. Estudo industrial na Cosipa indica que carvões com razão mássica de “C/H” maiores provocam taxas de substituição mais elevadas. O carvão vegetal apresenta maior razão mássica “C/H” entre os materiais, seguido do carvão mineral e, por último, as biomassas. Comparando as biomassas, a casca de eucalipto teve a maior razão mássica “C/H”^[60].

As características das cinzas dos materiais são limitantes para injeção em alto-forno. Desta forma, o controle do teor, composição e temperatura de fusão das cinzas são importantes no processo ICP. Elevação do teor de cinzas aumenta o volume da escória e do consumo de calor no AF. Também leva a um aumento no consumo de carbono, o que reduz a taxa de substituição, aumentam as necessidades de fluxantes e, conseqüentemente, diminui a produção^[38,59] e pode causar entupimento da lança durante a injeção. Teores cinzas, abaixo de 18%, são aceitáveis^[68]. De acordo com a tabela 5.1, em média, somente o teor de cinzas do carvão vegetal (CV) está acima deste parâmetro operacional, isso porque o carvão vegetal utilizado ser moinha, provinda de siderúrgica de produção independente (“guseiro”), sem passar por processos de concentração, para retirada de cinzas e materiais contaminantes (areia e outros). Os teores de cinzas do carvão mineral, bagaço de cana, casca de café e casca de eucalipto estão abaixo de 18%. É importante lembrar que esses materiais podem ser misturados diminuindo o teor de cinzas médio injetados no alto-forno, prática já usada nas siderúrgicas, com intuito também de diminuição de custo. A composição química das cinzas será discutida adiante, na referência da tabela 5.2.

O enxofre (S) do combustível, quando incorporado no ferro-gusa, necessitará de dessulfuração posterior, na fabricação do aço. Para diminuir o teor de enxofre no ferro-gusa, utiliza-se aumentar o volume da escória e sua basicidade, assim, aumentando o custo de produção do AF. O limite desejável para enxofre é de 0,8% total nas matérias-primas^[38,59]. A tabela 5.1 apresenta valores de teor de enxofre de todos os materiais analisados abaixo do indicado pela literatura. As biomassas apresentam valores menores de enxofre que o carvão mineral, assim, podendo ser utilizadas em misturas para abaixar o teor de enxofre para injeção. O carvão vegetal é o combustível de menor teor de enxofre entre os estudados.

O nitrogênio ocorre combinado com a estrutura química do carvão e é utilizado para avaliação do potencial de formação de óxidos de nitrogênio, fontes de poluição^[38], aumento do volume de gases e prejudica a permeabilidade do AF. O carvão mineral, capim-elefante e casca de

café são os maiores e estão acima de 1,5%. Uma das principais formas de diminuir o nitrogênio de biomassa é a remoção da planta do solo, durante a sua colheita, pois as raízes mortas são ricas em nitrogênio. É importante salientar que a deficiência de nitrogênio (N) utilizável constitui, muitas vezes, o principal fator limitante do crescimento vegetal¹⁵.

Se o oxigênio (O) for encontrado na forma molecular “O₂” na composição dos materiais, ele poderia participar da combustão do carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos existentes no pulverizado injetado no AF, o qual não é comprovado neste estudo. Na tabela 5.1, as biomassas apresentam teores acima de 3 vezes ao carvão vegetal e carvão mineral. Estudo industrial na Usiminas (antiga Cosipa) também mostra que carvões com razão mássica de “C/O” maiores provocam taxas de substituição mais elevadas. O carvão mineral apresenta maior razão mássica “C/O” entre os materiais, seguida do carvão vegetal e por último as biomassas. Comparando as biomassas a casca de arroz teve a maior razão mássica “C/O”^[60].

As figuras 5.1 a 5.7 representam as variação da granulometria com os parâmetros de análise química imediata.

¹⁵ Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-ciclos-biogeoquimicos/ciclo-do-nitrogenio.php>>. Acesso em: 31/10/2014.

Tabela 5.1 - Quadro de análise química imediata e elementar

AMOSTRA	ANÁLISE QUÍMICA							
	Imediata (%) – Base Seca			Elementar (%)				
	Cf	MV	Cinzas	C	H	N	S*	O**
CV1	55,20	24,80	19,90	61,81	2,17	1,30	0,11	14,71
CV2	52,90	22,69	24,41	-	-	-	-	-
CV3	52,80	22,53	24,67	65,67	2,36	1,02	-	6,43
CM1	73,04	16,87	10,10	80,60	3,85	1,81	0,30	3,34
CM2	73,13	18,84	8,03	77,49	3,59	2,35	-	8,24
CM3	74,05	18,23	7,73	-	-	-	-	-
BC1	9,63	76,49	13,88	40,11	5,74	0,63	0,12	39,52
BC2	11,49	78,12	10,40	-	-	-	-	-
BC3	12,28	82,46	5,25	44,86	6,55	0,33	-	42,89
CA1	11,03	57,99	30,98	39,66	5,39	1,03	0,12	22,82
CA2	16,09	70,24	13,67	-	-	-	-	-
CA3	19,2	70,25	10,55	41,13	5,58	0,69	-	41,93
CE1	5,43	79,34	15,23	39,48	5,87	1,84	0,19	37,39
CE2	6,87	77,22	15,92	-	-	-	-	-
CE3	9,01	77,49	13,50	41,33	5,89	1,84	-	37,25
CC1	10,03	81,28	8,69	43,3	5,28	2,04	0,24	40,45
CC2	9,54	81,97	8,49	44,27	6,57	2,72	-	37,71
CC3	10,71	81,71	7,57	-	-	-	-	-
CEu1	16,32	79,60	4,07	48,9	5,29	0,47	0,25	41,02
CEu2	13,74	84,27	1,98	48,82	6,66	0,50	-	58,21
CEu3	10,11	88,64	1,26	-	-	-	-	-

*Analisado na Usiminas. ** Determinado por diferença.

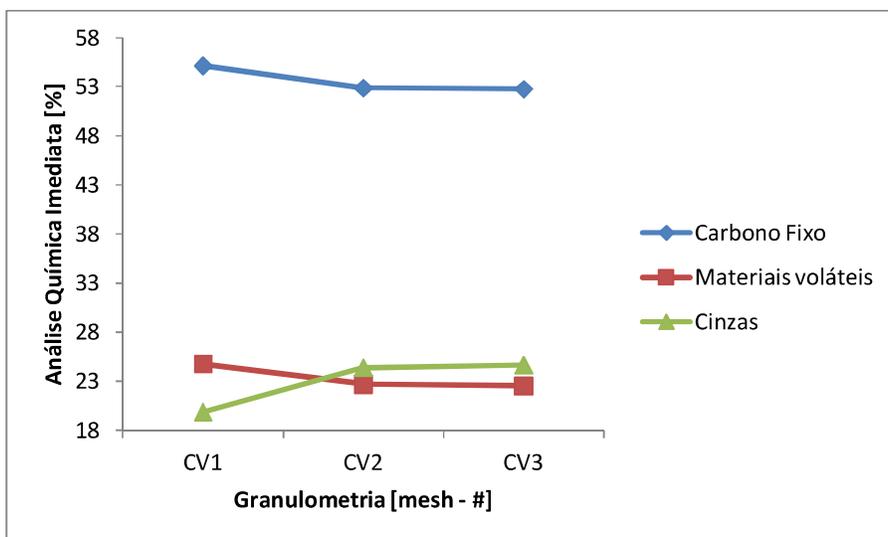


Figura 5.1 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do carvão vegetal (CV), na base seca

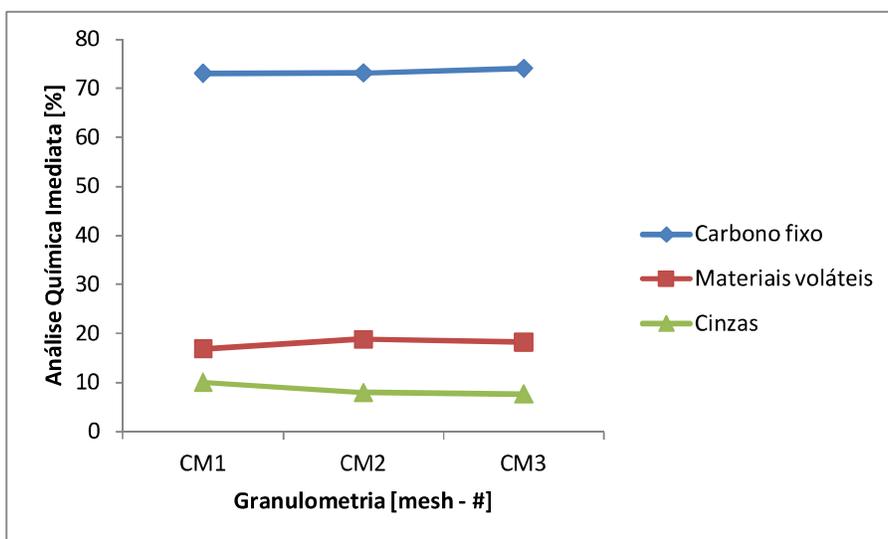


Figura 5.2 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do carvão mineral (CM), na base seca

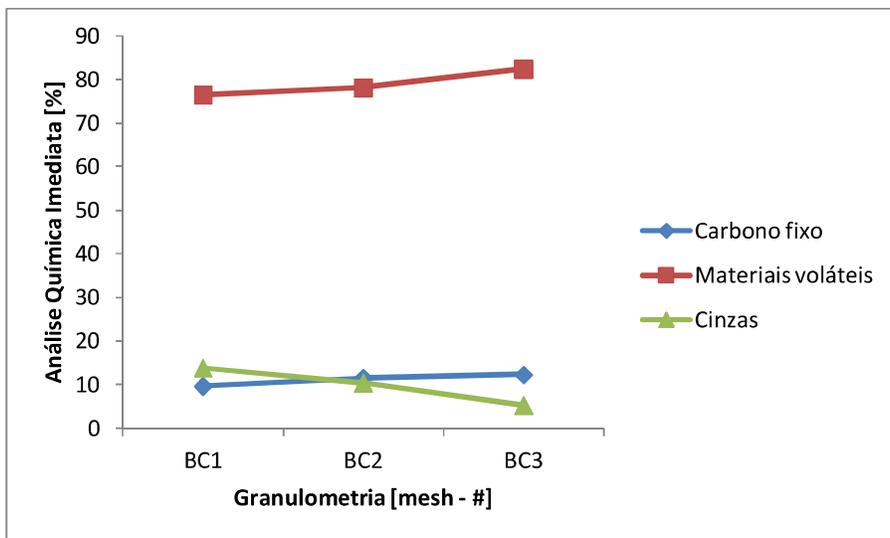


Figura 5.3 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata do bagaço de cana (BC), na base seca

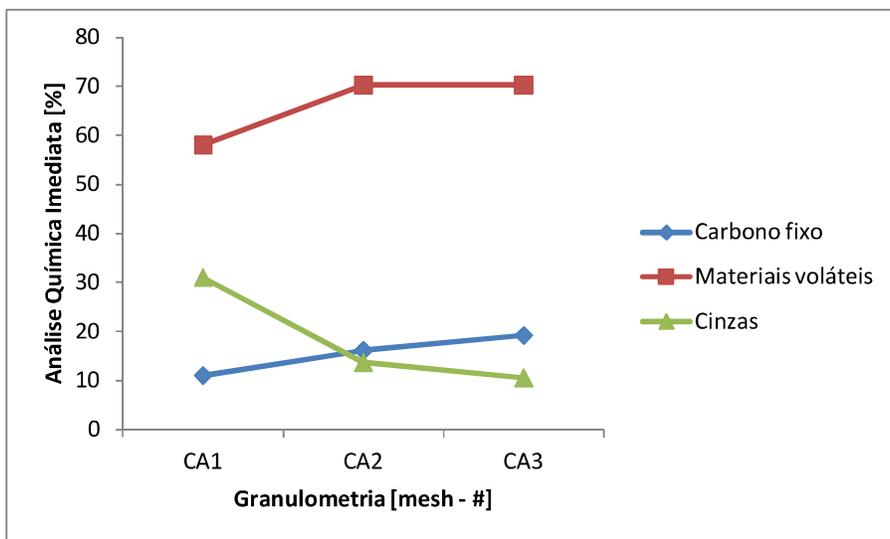


Figura 5.4 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de arroz (CA), na base seca

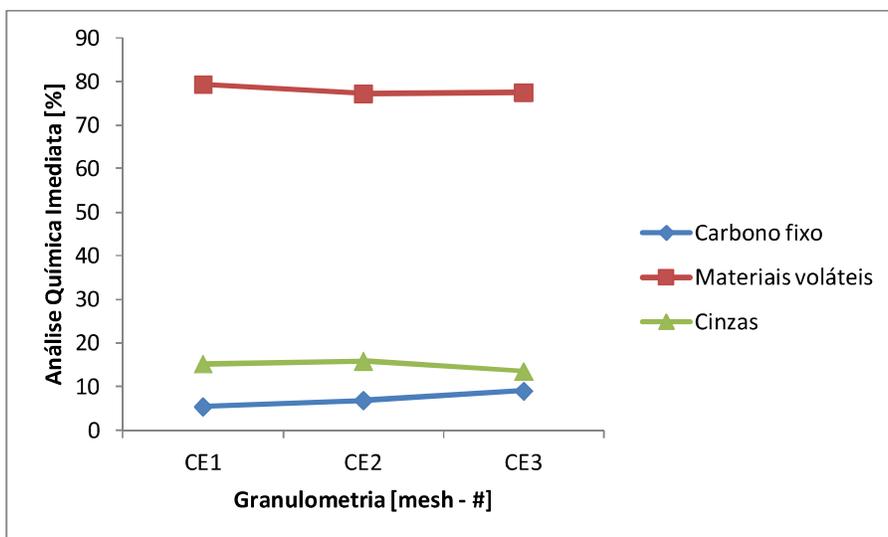


Figura 5.5 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da capim-elefante (CE), na base seca

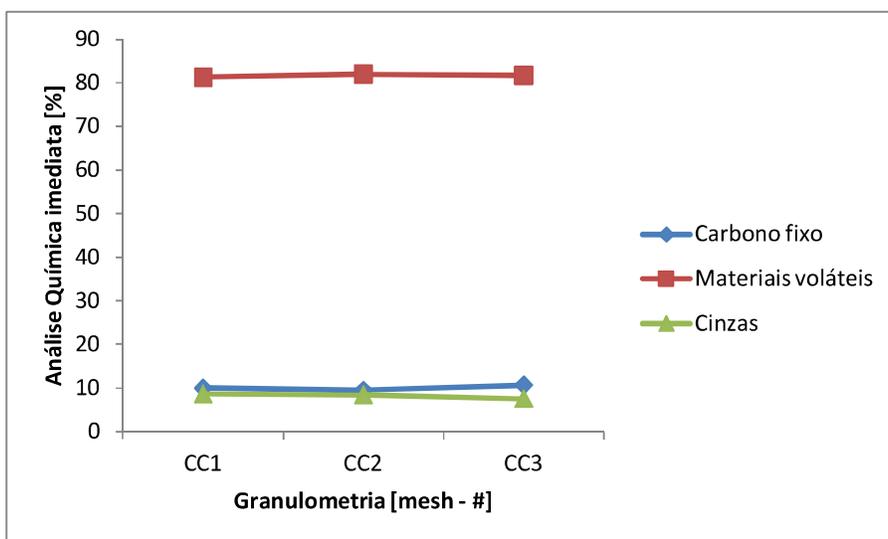


Figura 5.6 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de café (CC), na base seca

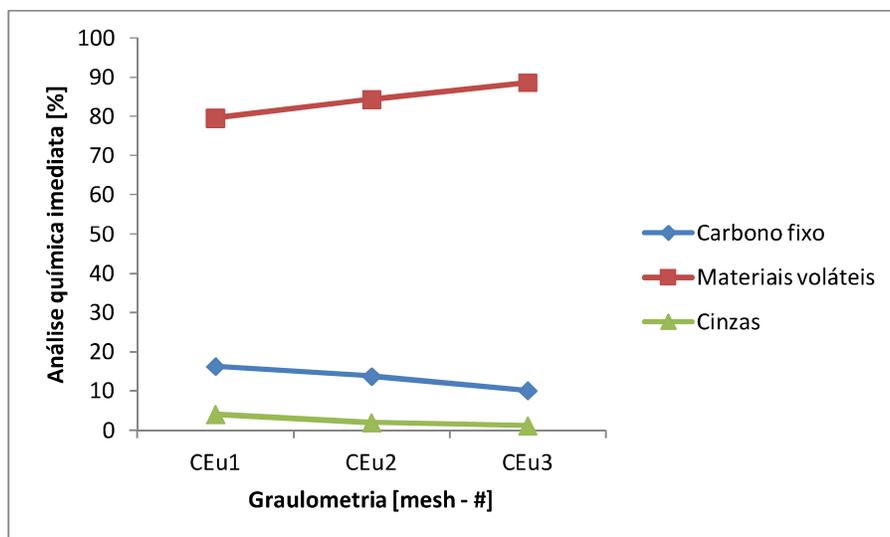


Figura 5.7 - Efeito da variação granulométrica na análise química imediata da casca de eucalipto (CEu), na base seca

A tabela 5.2 apresenta valores de análise química das cinzas de todos os materiais estudados na granulometria 1, como também a temperatura *liquidus* e IB. O teor de cinzas, como mencionado anteriormente, é de suma importância para a composição da escória, ferro-gusa, consumo de calor no AF. A composição irá influenciar na qualidade do ferro-gusa e volume de escória e, conseqüentemente, no custo de produção do aço. Os álcalis ($K_2O + Na_2O$) devem ser controlados por causa da sua recirculação no alto-forno, desse modo, aumentando o consumo de coque e/ou carvão vegetal e formação de “cascão”. Outro ponto importante e positivo é que tanto K, Na, Mg, Fe e espécies alcalinas podem provocar efeito catalítico, com isso, aumentando a reatividade do carvão, ajudando na performance da queima^[59]. Usando como base o teor máximo de álcalis desejável para injeção em alto-forno pela Usiminas, que é de 0,27% (item 3.6). Calculando o valor do teor de álcalis de cada material, através das tabelas 5.2 e 5.3, observou-se que somente o carvão mineral (0,15% álcalis) e casca de eucalipto (0,12% álcalis) estavam abaixo deste valor. Os respectivos teores dos outros materiais foram casca de arroz (0,53% álcalis), bagaço de cana (0,53% álcalis), carvão vegetal (0,74% álcalis), capim-elefante (4,24% álcalis) e casca de café (4,87% álcalis). Misturando casca de arroz, bagaço de cana e carvão vegetal com carvão mineral ou casca de eucalipto, o teor de álcalis pode chegar ao valor utilizado pela Usiminas. Em relação ao capim-elefante e casca de café, seus valores de álcalis são altos e requerem maior atenção na sua utilização, como pulverizado para injeção em AF. Uma forma de aumentar a retirada dos álcalis pela escória é trabalhar com escória de AF mais ácidas. Isso acontece na operação de AF a carvão

vegetal, o IB está entre 0,6 e 0,8, ou seja, escória ácida. No caso do AF, a coque trabalha-se com IB entre 1,2 e 1,3, escória básica. É importante salientar que isso provoca aumento de viscosidade da escória e, por conseguinte, prejudica a sua retirada de dentro do alto-forno^[22,69].

O processo de formação da escória em um alto-forno ocorre em três etapas: Escória primária, constituída essencialmente pelos óxidos que aparecem na ganga da carga metálica, juntamente com FeO proveniente da redução parcial dos óxidos de ferro; Escória secundária, obtida com a adição dos fundentes à escória primária e com a diminuição no seu teor de FeO; Escória final, que resulta da incorporação das cinzas do combustível à escória secundária. Estas cinzas são provenientes do coque ou carvão vegetal carregado pelo topo e do carvão pulverizado injetado junto às ventaneiras. A injeção de carvão pulverizado pode interferir na última das três etapas listadas, pois este material apresenta normalmente teor e composição das cinzas diferentes do combustível carregado pelo topo^[21-22].

A composição das cinzas da biomassa é geralmente diferente das cinzas do carvão, isso pode ser visto calculando o índice de basicidade (IB) através da equação^[59-70]:

$$\frac{\text{Base}}{\text{ácido}} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (5.26)$$

Os valores do I.B. de cada material encontra-se na tabela 5.2. As cinzas do carvão vegetal, carvão mineral, bagaço de cana, casca de arroz e capim-elefante apresentam-se ácidas, enquanto que a casca de café e casca de eucalipto são básicas. É importante salientar que a cinzas do carvão vegetal é básica, mas a moinha, a qual é estudada, apresenta cinzas com alto teor de SiO₂, contaminada por areia durante o manuseio do carvão vegetal. A casca de arroz chama atenção pela sua alta acidez, por causa do alto teor de sílica (SiO₂). A casca de café e casca de eucalipto indicam alta basicidade, alavancada pelo óxido de potássio (K₂O) e óxido de cálcio (CaO) respectivamente. No caso de misturas de biomassa com carvões, o enxofre do carvão pode reagir com o potássio e formar produtos menos nocivos ao AF^[59].

O fósforo (P) prejudica a qualidade do aço, pois o ferro-gusa incorpora em torno de 95% do fósforo carregado no AF, por isso ele deve ser eliminado ao máximo durante o beneficiamento das matérias-primas. O limite usualmente é abaixo de 0,08% do total da carga

no AF^[59]. Como descrito do item 3.6, na Usiminas, usa-se um limite desejável no máximo 0,04% nos combustíveis (topo e injetado). Comparando o limite de teor da Usiminas e calculando o valor do teor de fósforo de cada material, através das tabelas 5.1 e 5.2, observou-se que somente o carvão mineral (0,03% P) e casca de eucalipto (0,01% P) apresentaram-se abaixo deste limite. Os outros materiais carvão vegetal, bagaço de cana, casca de arroz, capim-elefante e casca de café tiveram teores de fósforo respectivamente de 0,16%, 0,07%, 0,05%, 0,26% e 0,10%.

A presença de altos teores de sílica (SiO_2) forma uma escória ácida viscosa. Outro ponto importante, tanto a sílica como a alumina (Al_2O_3) podem prejudicar a performance da queima do carvão^[59]. A casca de arroz é o material de maior teor de SiO_2 , a tabela 5.2 indica que mais de 90% das cinzas é sílica.

O cloro (Cl) forma cloretos tipo alcalinos e HCl. O primeiro tipo, os cloretos alcalinos, circula no forno e deteriora os refratários; e o segundo tipo sai no gás de topo, sendo ácido e corrosivo. O resto dos cloretos é removido na escória. O limite para os cloretos são tipicamente até a 0,05%^[59]. A tabela 5.2 aponta cloro somente no capim-elefante, casca de café e casca de eucalipto. Apenas o capim-elefante apresentou teor de cloro acima do desejado, no valor de 0,34% no total do injetado.

Outro ponto importante, a composição das cinzas será influenciada pelo solo de plantio e tratamento das biomassas durante seu crescimento, isso não é tratado neste trabalho. Em muitos casos, as propriedades de uma mistura de cinzas formada durante um aquecimento não podem ser preestabelecidas pelas características individuais de cada material^[38].

Interações entre as cinzas e a matéria combustível podem ocorrer e isso pode dificultar a gaseificação do char. Cinzas são formadas durante a gaseificação e sua atuação é controlada pela temperatura do forno e pela composição das cinzas, ou seja, é importante saber se ela estará fundida ou não. Uma possibilidade de atuação das cinzas é que esta forme uma camada protetora ao redor da partícula de char e, assim, atue inibindo a gaseificação. Desta forma, para cada material, utilizou-se um diagrama ternário definido pelos três maiores teores de óxidos das cinzas de cada biomassa e carvão. Assim, o diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, representado pela figura 5.35, foi para carvão vegetal e carvão mineral; o diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ foi para casca de arroz; o diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$, representado pela figura 5.9, foi para casca de café e capim-elefante; o diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ foi para casca de eucalipto e o diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi para bagaço de cana^[69,71]. O ponto indicado nos

diagramas, figuras 5.8 e 5.9, apresentam as temperaturas *liquidus* das cinzas do carvão vegetal e capim-elefante respectivamente. As temperaturas *liquidus* dos materiais encontram-se na tabela 5.2. A temperatura *liquidus* é aquela em que se dá a completa fusão dos constituintes das cinzas. Importante salientar que quanto maior a temperatura *liquidus*, maior será o consumo de energia para fundir a cinzas, implicando em maior custo de produção de ferro-gusa. A maior temperatura *liquidus* foi da casca de eucalipto (2400-2450°C) e a menor foi representada pela casca de café (650-700°C). A temperatura de escória média de AF, líquida e fluida, seria da ordem de 1400°C. Baixas temperaturas poderiam acarretar problemas na lança de injeção e também uma película protetora envolta da partícula de char, dessa forma, prejudicando o contato oxigênio e carbono do char. As cinzas do carvão mineral, bagaço de cana, casca de arroz e casca de eucalipto apresentaram temperaturas *liquidus* acima do desejado para formação de escória^[22,69-72].

Tabela 5.2 - Representação de análise química da composição, Índice de Basicidade (IB) e temperatura *liquidus* das cinzas

COMPOSTO QUÍMICO	UNID.	MATERIAL (<200#)						
		CV	CM	BC	CA	CE	CC	CEu
Cinzas		19,90	10,10	13,88	30,98	15,23	8,69	4,07
SiO₂	(%)	39,29	43,50	43,7	91,05	42,76	1,57	5,22
CaO	(%)	19,61	9,02	1,38	0,61	4,70	6,02	63,36
Al₂O₃	(%)	17,98	23,50	19,79	0,09	0,56	0,56	2,57
Fe₂O₃	(%)	6,07	9,67	14,0	3,03	0,90	1,90	6,11
MgO	(%)	5,63	2,94	2,55	0,57	2,12	2,24	10,24
MnO	(%)	0,28	1,01	0,45	0,28	0,05	0,13	1,93
P₂O₅	(%)	1,61	0,89	1,69	0,6	3,92	2,66	1,32
TiO₂	(%)	0,74	0,77	0,48	-	0,03	0,03	0,08
Na₂O	(%)	0,54	0,29	0,53	0,15	0,45	0,46	4,13
K₂O	(%)	2,67	1,44	5,1	2,71	28,02	58,57	0,99
ZnO	(%)	0,03	0,015	80ppm	0,01	0,07	0,010	0,04
SO₃	(%)	5,36	5,37	0,20	0,26	0,82	2,66	3,71
Cr₂O₃	(%)	-	-	6,62	0,47	94ppm	-	96ppm
NiO	(%)	-	-	3,39	0,17	-	-	0,01
Cl	(%)	-	-	-	-	2,29	0,75	0,04
I.B.	Admens.	0,62	0,36	0,39	0,08	0,93	33,26	10,95
Temperatura <i>liquidus</i>	°C	1400 - 1450°C	1525 - 1575°C	1500 - 1550°C	1671 - 1707°C	950 - 1000°C	650 - 700°C	2400 - 2450°C

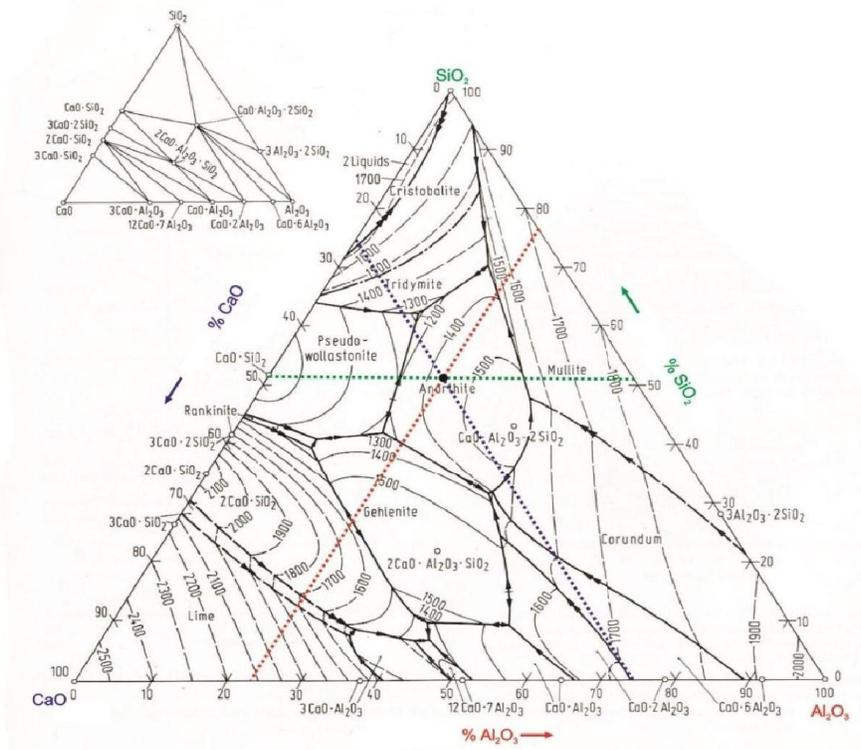


Figura 5.8 - Diagrama equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, mostrando o ponto referente à composição das cinzas do carvão vegetal^[69]

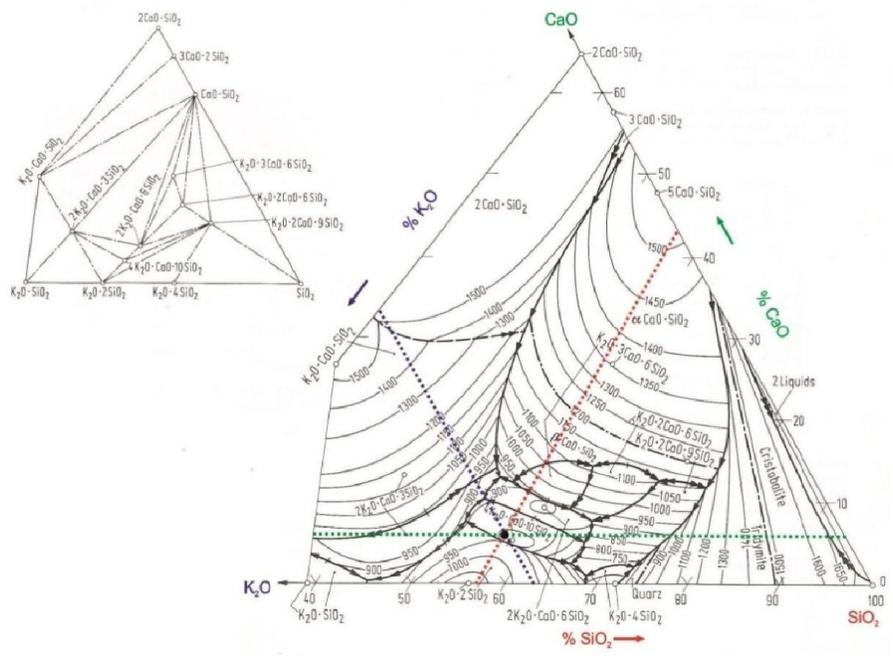


Figura 5.9 - Diagrama equilíbrio ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$, mostrando o ponto referente à composição das cinzas do capim-elefante^[69]

A tabela 5.3 representa a mistura máxima entre carvão mineral e biomassas de acordo com o limite da composição de álcalis, fósforo, cinzas e carbono fixo. Esses teores se mostram críticos em algumas biomassas como explicado anteriormente. No caso do carvão vegetal, esses limites são diferentes, aceitando limites de álcalis maiores, limite de cinzas maior, limite de fósforo maior e limite de carbono fixo menor por causa das diferenças entre a composição química e propriedades do carvão mineral e carvão vegetal, influenciando os parâmetros operacionais do AF. As biomassas casca de arroz e capim-elefante apresentam limitações em todos os teores analisados. Para o bagaço de cana e casca de arroz, o teor carbono fixo proporcionou as menores misturas, com 9% de bagaço de cana + 91% de carvão mineral e 9% de casca de arroz + 91% de carvão mineral. Para os casos de capim-elefante, casca de café e casca de eucalipto, os álcalis proporcionaram as menores misturas, com 4% de capim-elefante + 96% de carvão mineral, 3% de casca de café + 97% de carvão mineral e 3% de casca de eucalipto + 97% de carvão mineral.

Tabela 5.3 - Representação do limite máximo de misturas de carvão mineral e biomassas, levando em consideração os limites de teor de composição de cinzas (álcalis e fósforo), o próprio teor de cinzas e teor carbono fixo juntos

Materiais	Álcalis	Fósforo	Cinzas	Carbono fixo
Limite de teor para AF coque	0,30%	0,04%	10%	68%
BC	39%+61%CM	25%+75%CM		9%+91%CM
CA	39%+61%CM	50%+50%CM	14%+86%CM	9%+91%CM
CE	4%+96%CM	4%+96%CM	22%+78%CM	8%+92%CM
CC	3%+97%CM	14%+86%CM		9%+91%CM
CEu	3%+97%CM			7%+93%CM

5.2 Caracterização Física

A tabela 5.4 apresenta valores de análise em picnômetro (densidade) e BET (superfície específica e volume total de poros), para todos os materiais estudados nas granulometrias 1 e 3. O estudo das propriedades físicas dos materiais a serem injetados em AF é de suma importância, como descrito no item 3.2, para certa taxa de injeção, o aumento da área superficial do carvão acarretará uma melhor/aumento taxa de combustão. Quanto maior o volume de poros (porosidade), maior será a área superficial de um material, para um dado tamanho de partícula (granulometria). Quanto menor a densidade real do material, menor a pressão para transportar, do silo pressurizado às ventaneiras, o material pulverizado para a mesma vazão de transporte. Variação alta entre essas densidades pode ocasionar uma segregação do material no momento do transporte pneumático, desta forma, prejudicando o rendimento da técnica de injeção proposta^[21].

A superfície específica ou área superficial de partícula sólida é inversamente proporcional ao tamanho da partícula (granulometria). Isso pode ser conferido, na tabela 5.4, para quase todos os materiais analisados. Porém todos esses materiais possuem porosidades que podem influenciar a superfície específica. Excepcionalmente, a casca de eucalipto apresentou o contrário, crescimento da sua superfície específica junto com aumento da sua granulometria. Isso pode ser explicado por duas razões: a primeira é devido à pequena variação de volume de poros e a segunda é por causa da temperatura de secagem que foi de 150°C, durante a análise no BET, quando pode ter sofrido modificações estruturais. A superfície específica do carvão vegetal é muito maior que dos outros materiais, chegando a ser mais de sete (7) vezes que as biomassas e quatro (4) vezes que o carvão mineral, evidenciando um ponto favorável ao aumento da taxa de combustão em relação aos outros materiais. Como explicado anteriormente, houve uma diferença de temperatura de secagem entre biomassas (150°C), carvão vegetal (300°C) e carvão mineral (300°C), o que pode ter interferido na análise do BET.

Com o aumento da granulometria dos materiais, observou-se uma diminuição do volume de poros em quase todos os materiais, referente à tabela 5.4. O carvão vegetal foi o único material em que não se observou tal fenômeno, apesar de que a variação é pequena entre o volume de poros CV1 e CV3, quando comparado com os outros materiais. Um ponto

importante é que o volume de poros médio do carvão vegetal é cerca de oito (8) vezes maior que as biomassas e quatro (4) vezes do carvão mineral.

As estruturas físicas dos materiais pulverizados, na granulometria 3, podem ser vistas nas figuras 5.37 a 5.43, através da digitalização feita em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Biomassa apresenta estrutura fibrosa, algumas com maior quantidade de fibras que outras. As fibras são tecidos estruturais das plantas, formadas principalmente por lignina. Visualmente, as fibras possuem comprimentos longos e larguras estreitas^[40,44-45]. Os carvões vegetal e mineral são provindos de matérias vegetais, os quais passaram por carbonização e pirólise respectivamente. O carvão vegetal apresenta estrutura lamelar e porosa. O carvão mineral é parecido com uma rocha sedimentar, formada por aglomeração em camadas^[21-22,29], como podem ser vistas nas figuras 5.10 e 5.16.

O carvão vegetal, como pode ser visto na figura 5.10, possui maior quantidade de poros que os outros materiais. Isso é comprovado na tabela 5.4, na qual o volume de poros médio chega a oito (8) vezes maior. As fotografias das biomassas — exceto a casca de arroz, que apresenta menos — apresentam nitidamente a estrutura fibrosa de um vegetal.

Analisando as densidades dos materiais, tem-se uma proximidade entre valores, podendo assim inferir que não há a necessidade de criação de sistemas pneumáticos de injeção independente para esses materiais, tornando o processo de implantação e utilização mais interessante e viável^[21].

Tabela 5.4 - Análise referente aos resultados obtidos nos equipamentos picnômetro e BET. Temperatura de secagem de biomassas (150°C), carvão mineral (300°C) e carvão vegetal (300°C)

Amostras	Densidade real (g/cm³)	Superfície específica (m²/g)	Volume total de poros (10⁻² cm³/g)	Constante C
CV1	1,648	17,462	2,52	51,47
CV3	1,570	16,032	2,79	21,45
CM1	1,385	5,774	1,07	38,40
CM3	1,357	2,199	0,31	9,52
BC1	1,460	4,219	0,52	6,08
BC3	1,398	1,026	0,17	23,84
CA1	1,456	2,629	0,64	24,25
CA3	1,464	1,345	0,24	16,90
CE1	1,459	3,157	0,38	8,86
CE3	1,450	1,745	0,18	3,22
CC1	1,442	2,617	0,35	8,41
CC3	1,451	1,051	0,16	8,84
CEu1	1,414	1,665	0,34	28,90
CEu3	1,343	2,251	0,29	7,25

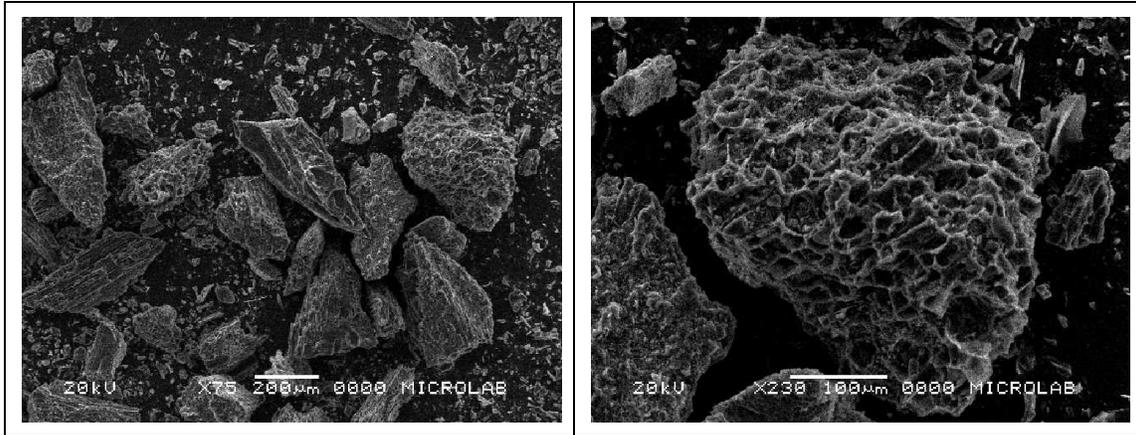


Figura 5.10 - Representação fotográfica de MEV da amostra CV3

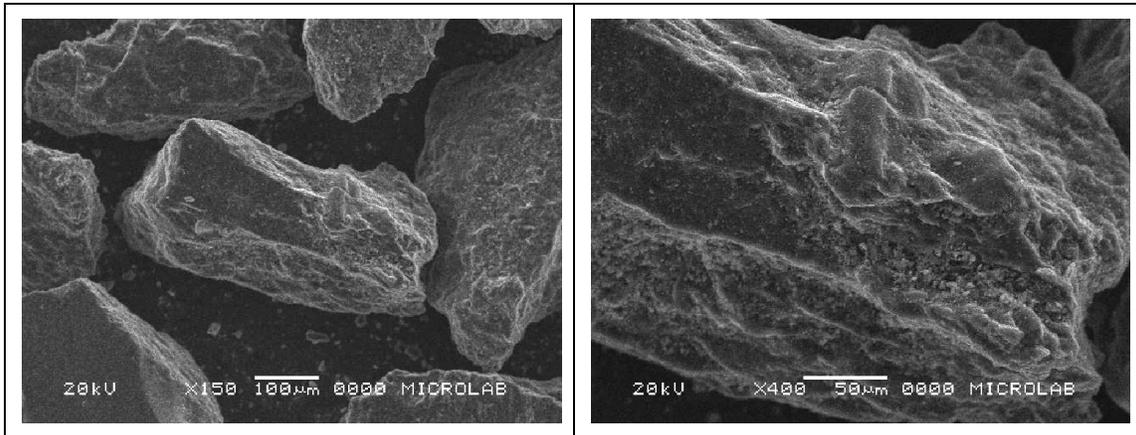


Figura 5.11- Representação fotográfica de MEV,da amostra CM3

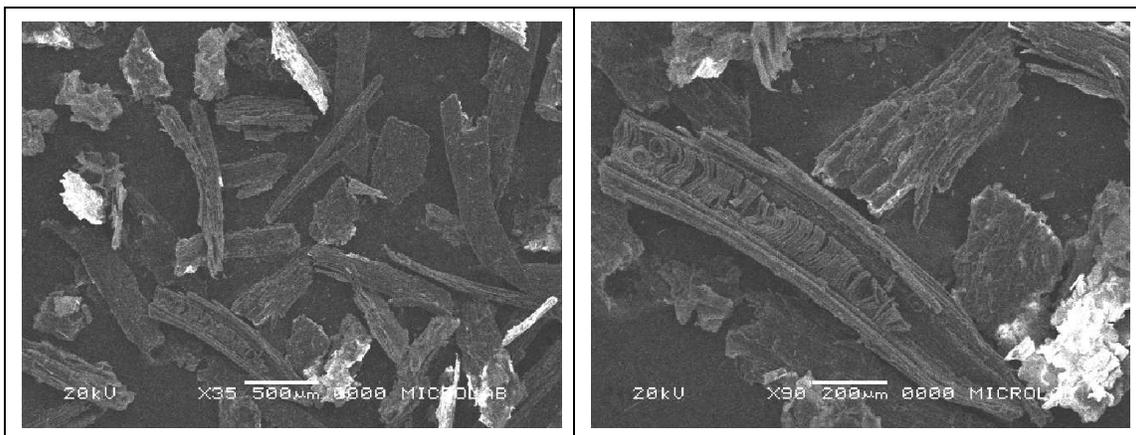


Figura 5.12 - Representação fotográfica de MEV da amostra BC3

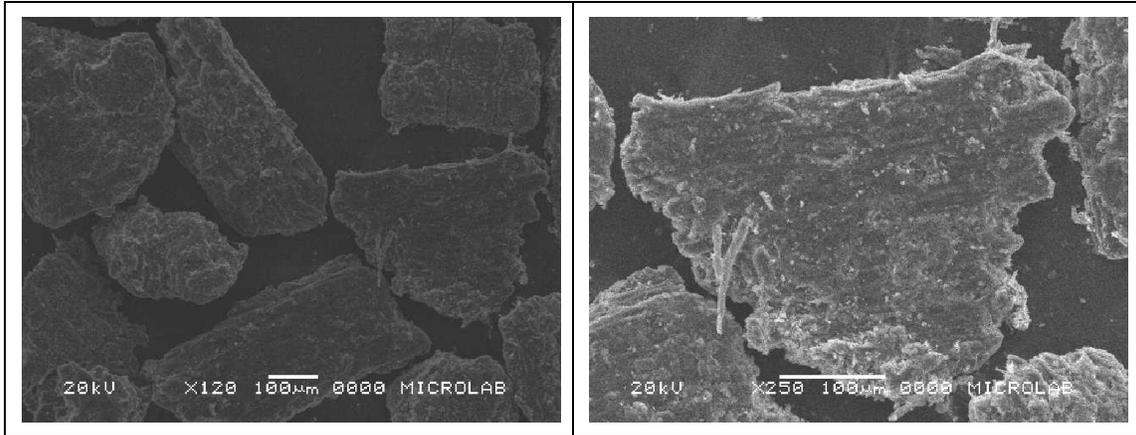


Figura 5.13 - Representação fotográfica de MEV da amostra CA3

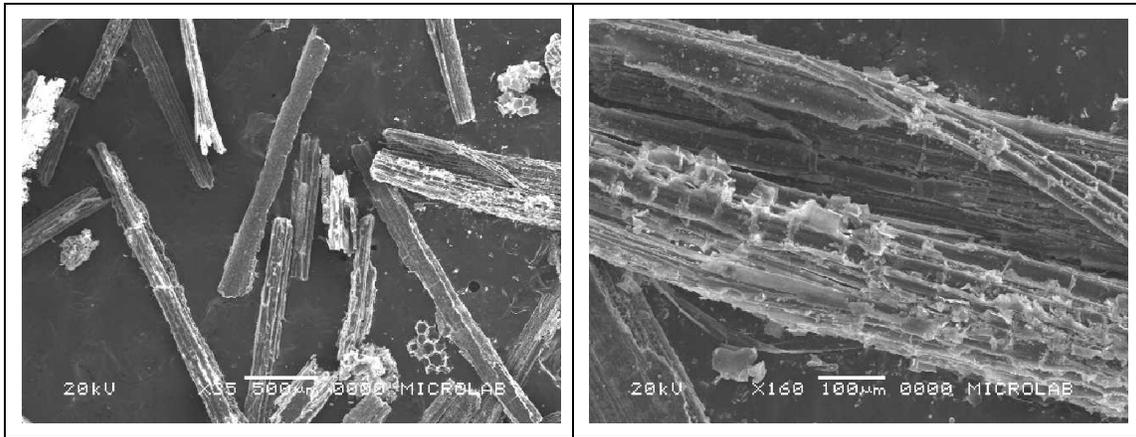


Figura 5.14 - Representação fotográfica de MEV da amostra CE3

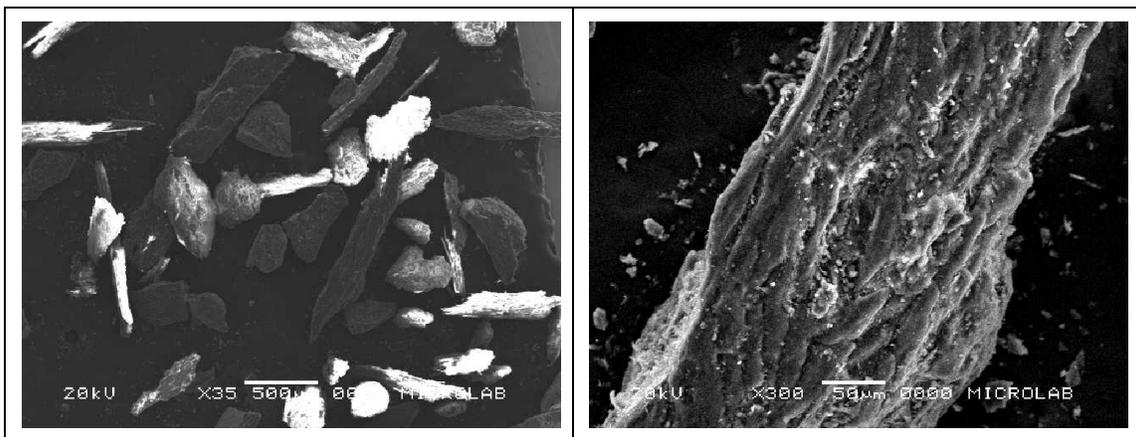


Figura 5.15 - Representação fotográfica de MEV da amostra CC3

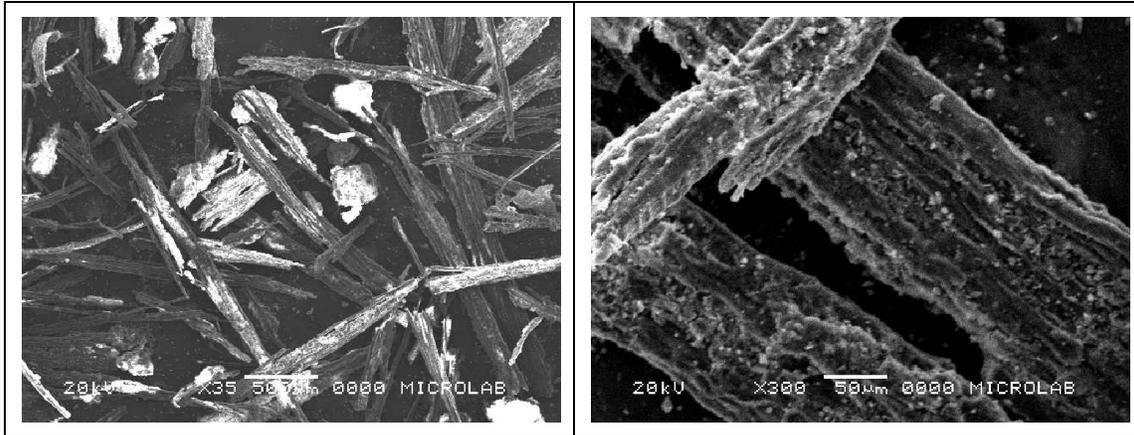


Figura 5.16 - Representação fotográfica de MEV da amostra CEu3

5.3 Caracterização Térmica

A escolha de um combustível é baseada no preço e na sua capacidade de gerar calor. Assim considera-se, com efeito, muito positivo o valor do poder calorífico inferior^[68]. Geralmente, a taxa de substituição aumenta quanto maior o poder calorífico dos carvões injetados. Carvões com alto poder calorífico aumentam o fluxo de calor na zona de combustão e, conseqüentemente, a temperatura de chama^[32]. Na tabela 5.5, verifica-se que o maior poder calorífico superior (PCS) é do carvão mineral, o segundo é o carvão vegetal. Em relação às biomassas, os valores estão próximos entre si, variação aproximada de 20%. O PCS das biomassas em relação ao carvão mineral é menor, cerca de 50%, para o carvão vegetal, esse valor é 20% menor do que o PCS do carvão mineral.

Tabela 5.5 - Quadro de Análise do Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)

AMOSTRA	PCS (kca/kg)	PCI (kcal/kg)	H₂O (%)
CV1	6236	6086	5,50
CV2	5825	5679	4,73
CV3	5866	5721	4,63
CM1	7442	7228	0,96
CM2	7449	7234	1,26
CM3	7521	7304	1,47
BC1	3590	3242	6,33
BC2	3939	3589	6,65
BC3	4044	3698	6,03
CA1	2843	2505	7,85
CA2	3783	3460	5,33
CA3	3788	3449	7,91
CE1	3642	3294	5,24
CE2	3658	3322	3,14
CE3	3787	3450	3,35
CC1	4069	3734	8,27
CC2	3996	3664	7,88
CC3	3978	3651	6,94
CEu1	4206	3862	9,67
CEu2	4325	4005	5,77
CEu3	4317	3987	7,41

A figura 5.17 indica um leve crescimento do poder calorífico superior com o aumento da granulometria. Isso é explicado quando, na tabela 5.1, observa-se um aumento das cinzas, com a diminuição das fontes de calor (carbono fixo e materiais voláteis), com o aumento da granulometria, que provoca a diminuição do poder calorífico.

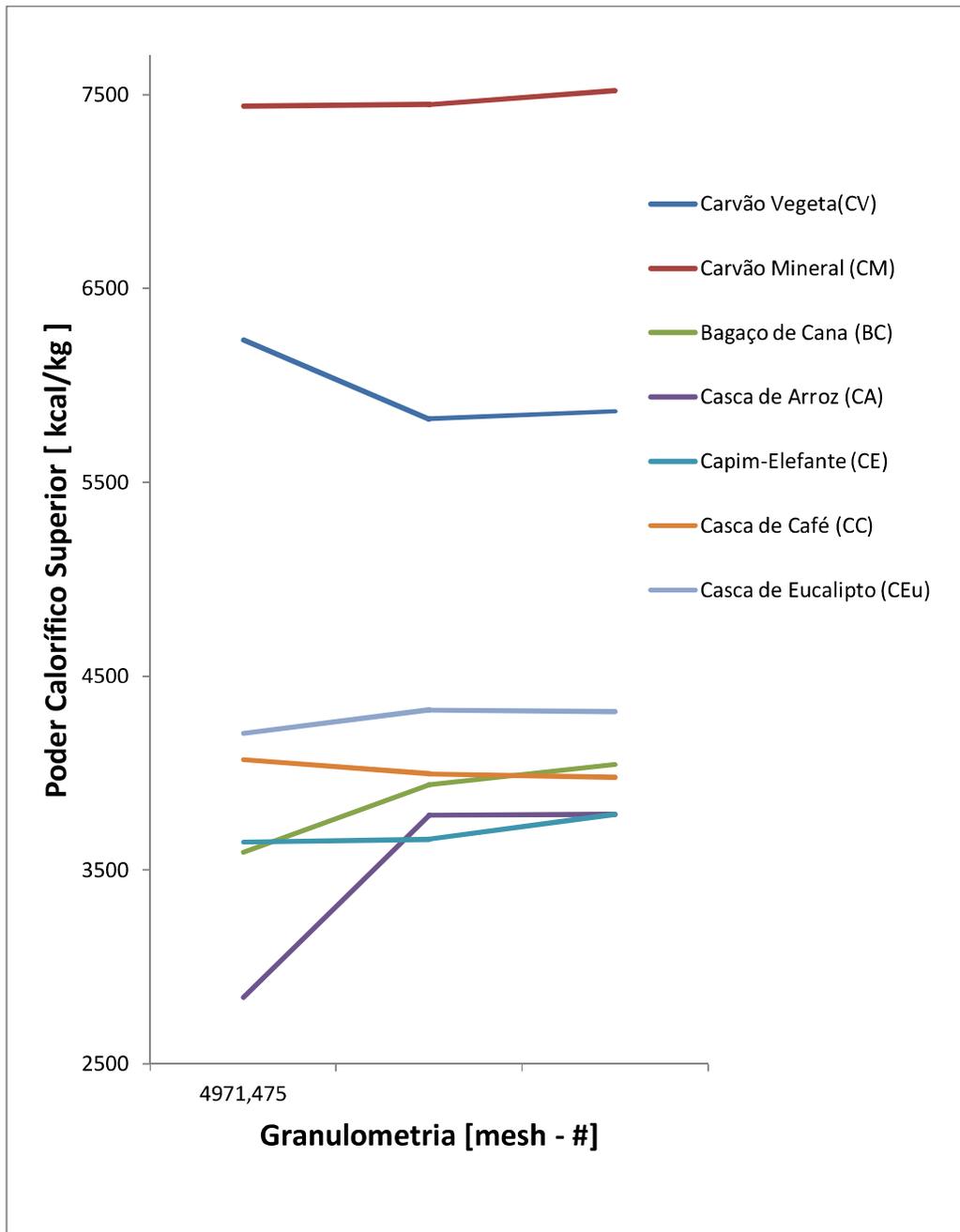


Figura 5.17 - Gráfico de poder calorífico superior dos materiais trabalhados variando a granulometria

Os materiais passam pelo processo de cominuição (pulverização), que é a quebra de partículas, ou redução de tamanho de partículas. A partícula quebra quando as elevações de tensões nas extremidades das falhas da estrutura atômica atingem um nível crítico. As biomassas apresentam materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (minerais). Os materiais poliméricos caracterizam-se por apresentar cadeias moleculares grandes, principalmente de

hidrocarbonetos, flexíveis e maleáveis, enquanto os minerais apresentam-se na forma de óxidos e outros compostos quebradiços e frágeis. Dessa forma, durante o processo de moagem, os materiais minerais, chamados de cinzas, após a queima, cominuirão primeiro que os poliméricos (carbono, hidrogênio e oxigênio)^[73-74].

As granulometrias 1, 2 e 3 são respectivamente as variações: menor que 200#, entre 200# e 100# e entre 100# e 48#. Relacionando a variação da granulometria com o carbono fixo, cinzas, densidade real, superfície específica, volume dos poros e poder calorífico superior, observou-se uma tendência entre esses parâmetros, como mostra a tabela 5.6. Analisando a literatura, a variação da granulometria com os parâmetros da tabela 5.6 está de acordo com o que é referenciado na literatura. Com o aumento da granulometria, houve aumento do carbono fixo e poder calorífico e diminuição na densidade real, cinzas, superfície específica e volume de poros. O carvão vegetal foi o material que mais apresentou tendências diferentes aos outros materiais analisados, pois o carvão vegetal utilizado na siderurgia, em geral, é muito heterogêneo, por causa da diversidade de fornecedor, espécie de lenha e localidade^[21,63]. O carvão vegetal utilizado neste estudo, na forma de moinha, proveio de empresa siderúrgica.

Tabela 5.6 - Relação do aumento da granulometria dos materiais com os parâmetros físico-químicos e térmicos dos materiais

Materiais	Granulometria	Carbono Fixo	Cinzas	Densidade Real	Superfície Específica	Volume Poros	Poder Calorífico
CV	Aumento	Diminui	Aumento	Diminui	Diminui	Aumento	Diminui
CM	Aumento	Aumento	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Aumento
BC	Aumento	Aumento	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Aumento
CA	Aumento	Aumento	Diminui	Aumento	Diminui	Diminui	Aumento
CE	Aumento	Aumento	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Aumento
CC	Aumento	Diminui	Diminui	Aumento	Diminui	Diminui	Diminui
CEu	Aumento	Aumento	Diminui	Diminui	Aumento	Diminui	Aumento

A taxa de combustão, ou índice de combustão, diminui com o aumento da taxa de injeção. A razão para este efeito é a menor oferta relativa de oxigênio (razão O/C) para cada partícula de carvão. Outro ponto importante: o oxigênio estrutural impede a mobilidade, desenvolvendo estruturas de carbono rígidas altamente ligadas *cross-linked* (ligação cruzada). A desordem

estrutural pode levar a maiores reatividades da biomassa. Desde que mais carbono *edge* (que é mais reativo) esteja disponível^[59].

A tabela 5.7 indica a quantidade maior de oxigênio necessária para queimar o carvão mineral, depois, o carvão vegetal e, por último, as biomassas. O bagaço de cana é a biomassa com menor necessidade de oxigênio para se queimar, ou seja, aproximadamente, 53% de oxigênio a menos que o carvão mineral e aproximadamente 33% no caso do carvão vegetal.

Tabela 5.7 - Cálculo de volume e de massa do oxigênio e do ar necessário ao consumo teórico da queima perfeita e completa dos materiais

Materiais	m_{O2} [kg O ₂ / kg combustível]	V_{O2} [m ³ O ₂ / kg combustível]	m_{ar} [kg Ar / kg combustível]	V_{ar} [m ³ Ar ₂ / kg combustível]
CV1	1,68	1,18	7,28	5,59
CM1	2,44	1,79	10,53	8,09
BC1	1,14	0,81	4,92	3,78
CA1	1,27	0,95	5,48	4,21
CE1	1,16	0,84	5,02	3,85
CC1	1,19	0,84	5,13	3,94
CEu1	1,32	0,93	5,72	4,39

As tabelas 5.8 e 5.9 são resultados de taxas de combustão para os materiais puros e biomassas misturadas com carvão vegetal e carvão mineral, isso para as taxas de injeção de 50kg/t gusa, 100kg/t gusa e 150 kg/t gusa. Para isso foi utilizado o simulador de injeção de materiais pulverizados em alto-forno (item 4.9).

Tabela 5.8 - Resultado experimental da taxa de combustão de carvão vegetal misturado com várias biomassas, variando a taxa de injeção, para granulometria entre 200# e 100#

CARVÃO VEGETAL + BIOMASSAS				
BIOMASSAS	MISTURA (%)	TAXA DE INJEÇÃO (kg/t gusa)		
		50	100	150
		TAXA DE COMBUSTÃO (%)		
	25	92,8	91,7	85,4
BAGAÇO DE	50	91,3	86,9	82,8
CANA	75	87,3	86,4	80,7
	100	84,9	83,5	75,2
	25	92,5	90,4	81,8
CASCA DE	50	91,3	89,5	79,6
ARROZ	75	89,7	86,1	76,5
	100	88,7	83,5	73,3
	25	93,2	88,5	76,4
CAPIM-	50	94	88,9	78,3
ELEFANTE	75	91	85,8	78,4
	100	88,5	83,5	76
	25	93,2	88,5	76,4
CASCA DE	50	93,5	87,9	79,0
CAFÉ	75	91,2	85,8	78,4
	100	87,0	82,7	74,5
	25	95,2	91,2	79,5
CASCA DE	50	93,1	90,2	78,9
EUCALIPTO	75	91,5	88,0	77,7
	100	89,5	87,3	76,7
CARVÃO				
VEGETAL	100	92,0	87,5	78,4

Tabela 5.9 - Resultado experimental da taxa de combustão de carvão mineral misturado com várias biomassas, variando a taxa de injeção, para granulometria entre 200# e 100#

CARVÃO MINERAL + BIOMASSAS				
BIOMASSAS	MISTURA (%)	TAXA DE INJEÇÃO (kg/t gusa)		
		50	100	150
		TAXA DE COMBUSTÃO (%)		
	25	86,0	85,6	80,3
BAGAÇO DE	50	84,2	83,9	79,1
CANA	75	83,7	82,9	75,2
	100	84,9	83,5	75,2
	25	88,5	81,5	72,0
CASCA DE	50	90,0	83,2	74,1
ARROZ	75	90,5	84,1	74,8
	100	88,7	83,5	73,3
	25	88,2	85,4	78,5
CAPIM-	50	89,1	85,6	79,3
ELEFANTE	75	89,3	84,5	79,2
	100	88,5	83,5	76
	25	87,1	85,2	74,6
CASCA DE	50	87,6	84,7	75,2
CAFÉ	75	87,3	83,5	74,9
	100	87,0	82,7	74,5
	25	88,4	85,6	71,2
CASCA DE	50	89,7	88,1	74,5
EUCALIPTO	75	90,8	88,5	78,1
	100	89,5	87,3	76,7
CARVÃO				
MINERAL	100	85,9	83,3	71,2

A partir das tabelas 5.8 e 5.9, foram confeccionadas as figuras 5.18 a 5.28 e observa-se que o aumento da taxa de injeção provoca uma diminuição da taxa de combustão de todos os materiais analisados. Isto é influenciado principalmente pelas condições de alta taxa de aquecimento (10^5K/s), baixo tempo de residência (50ms) e do oxigênio presente na *raceway*. Esses parâmetros influenciam negativamente na eficiência de combustão. Isso pode ser

explicado pela menor relação O/C presentes na zona de combustão, portanto, gerando uma menor taxa de combustão, conforme bem retratado na literatura^[21].

Vê-se, na figura 5.18, na comparação entre os materiais, que o carvão vegetal apresentou a melhor queima em todas as taxas de injeção estudadas. Isso é possível pelas propriedades do carvão vegetal que influenciam positivamente a combustibilidade no *raceway*, como a superfície específica do carvão vegetal, que é 4 e 7 vezes maior que carvão mineral e biomassas, respectivamente.

Entre as biomassas, a casca de eucalipto apresentou a maior taxa de combustão para as taxas de injeções estudadas. A casca de eucalipto apresentou o segundo maior teor de materiais voláteis, menor quantidade de cinzas e maiores teores de materiais alcalinos e alcalinos terrosos nas cinzas em comparação às biomassas. Isso colabora para o melhor desempenho da taxa de combustão da casca de eucalipto.

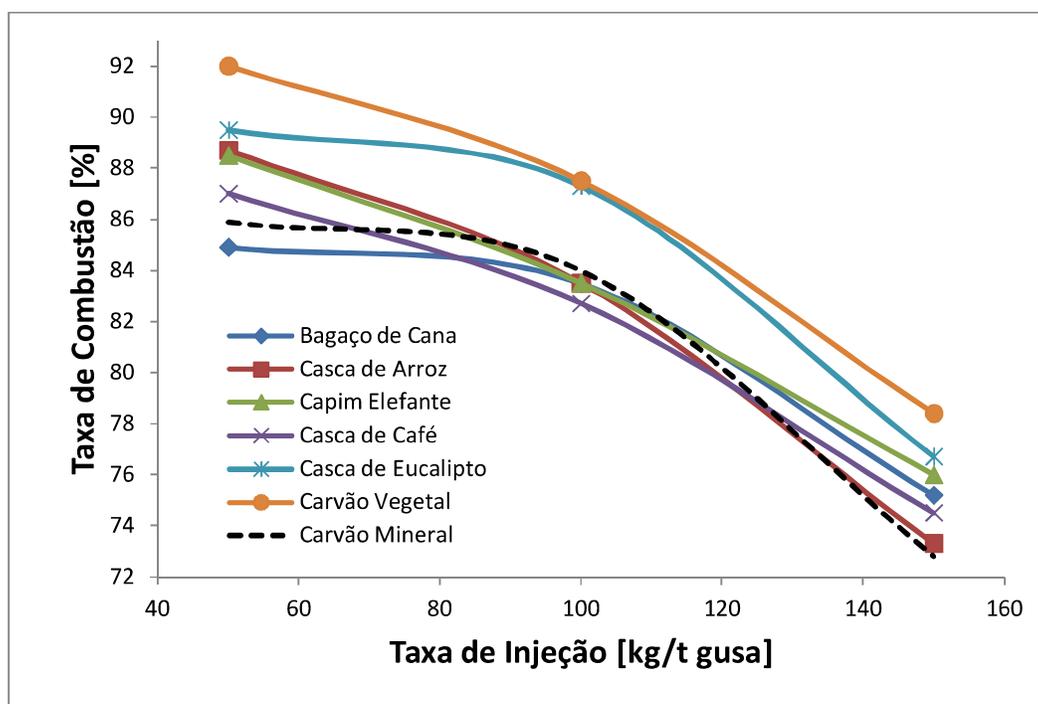


Figura 5.18 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão, para 100% de biomassas e carvões, granulometria entre 200# e 100#

A figura 5.19 apresenta a relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre bagaço de cana e carvão vegetal. A mistura de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão vegetal assinalou a melhor taxa de combustão entre todas as taxas de injeção estudadas. E isso

se deve à combinação de dois fatores: alta reatividade do carvão vegetal e a maior superfície específica do bagaço de cana entre as biomassas. Assim, pode-se referir que existe uma interação entre a pirólise e combustão de materiais voláteis de ambos os materiais. Outro ponto que auxilia essa mistura possuir a melhor taxa de combustão está no fato que a média ponderada do material volátil entre o bagaço de cana (25%) e carvão vegetal (75%) é 37%, ficando entre 20% a 40% de material volátil^[68], que é o desejado pelas siderúrgicas.

As piores taxas de combustão foram observadas para 100% de bagaço de cana. Apesar da quase inexistência de estudos de taxa de reação de bagaço de cana e outras biomassas. Comparando-se as misturas de 100% de carvão vegetal e 100% de bagaço de cana, observou-se que o menor valor da superfície específica é do bagaço de cana 100%, mas apresentou o teor de material volátil maior. Desta forma, após análise crítica desta comparação, pode-se inferir que o efeito físico (da superfície específica) se destaca em detrimento do efeito químico (dos voláteis) se comparados o bagaço de cana e o carvão vegetal no momento da injeção.

No caso de taxa de injeção de 150kg/t gusa, todas as misturas apresentaram taxa de combustão superior ao carvão vegetal. Além do alto teor de carbono fixo apresentado pelo carvão vegetal em relação ao bagaço de cana, isso provoca uma diminuição mais acentuada da relação O/C no *raceway* durante a combustão do carvão vegetal em comparação à combustão do bagaço de cana, o efeito da liberação de voláteis (maior nas misturas e 100% de bagaço de cana), com sua combustão imediata, favoreceria a oxidação do carbono, portanto, aumentando a também a taxa de combustão^[21]. Outro ponto importante, com o aumento do teor de biomassas nas misturas, ou seja, diminuição do teor de carbono fixo, observa-se menor perda na taxa de combustão, isso porque a relação O/C tende a ser maior.

As figuras 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23 ilustram a relação entre taxas de injeção e de combustão, para mistura entre casca de arroz *versus* carvão vegetal, capim-elefante *versus* carvão vegetal, casca de café *versus* carvão vegetal e casca de eucalipto *versus* carvão vegetal respectivamente. As maiores taxas de combustão, para as taxas de injeção estudadas, são as misturas de 25% de casca de arroz e 75% de carvão vegetal; 50% de capim-elefante e 50% de carvão vegetal; 50% de casca de café e 50% de carvão vegetal; 25% de casca de eucalipto e 75% de carvão vegetal. Estes fatos são reforçados pela observação feita anteriormente, ou seja: na mistura de bagaço de cana e carvão vegetal existe uma interação entre a pirólise e a combustão de materiais voláteis, logo, acontecendo o mesmo fenômeno entre as biomassas analisadas e o carvão vegetal.

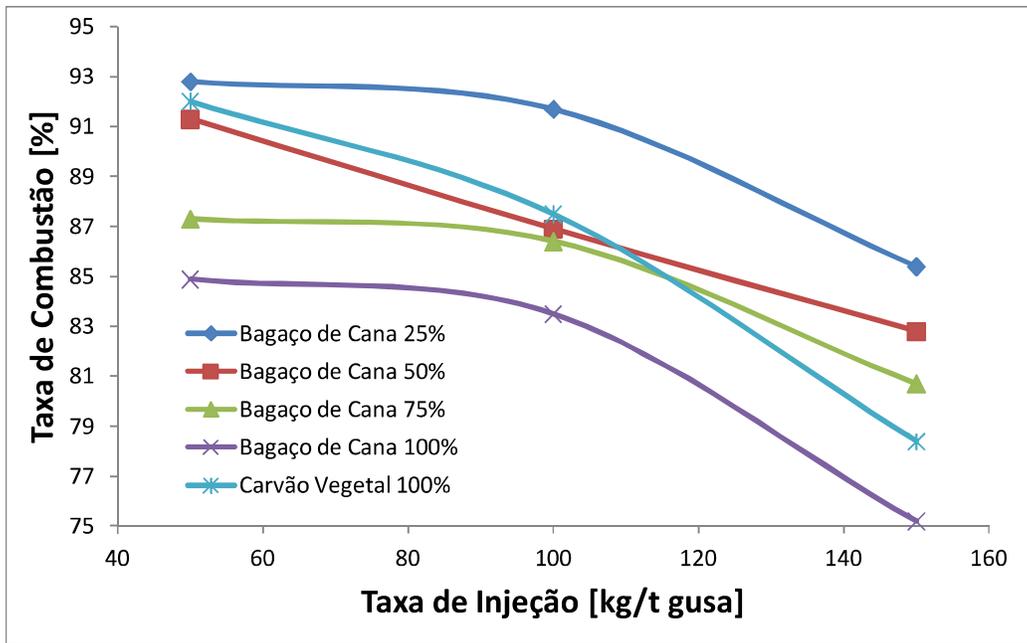


Figura 5.19 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre bagaço de cana e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#

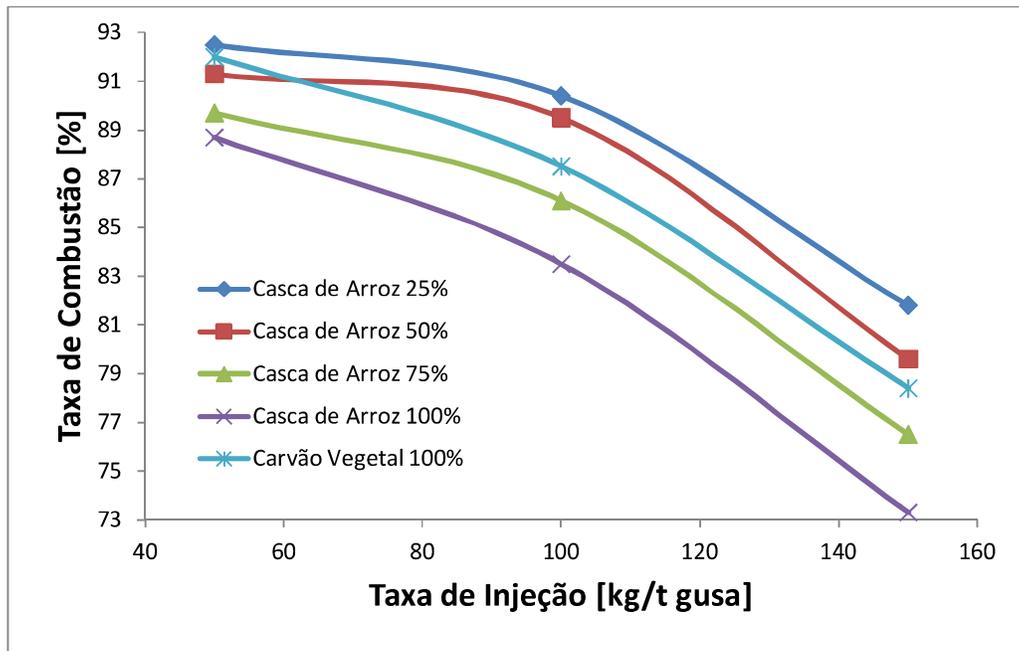


Figura 5.20 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de arroz e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#

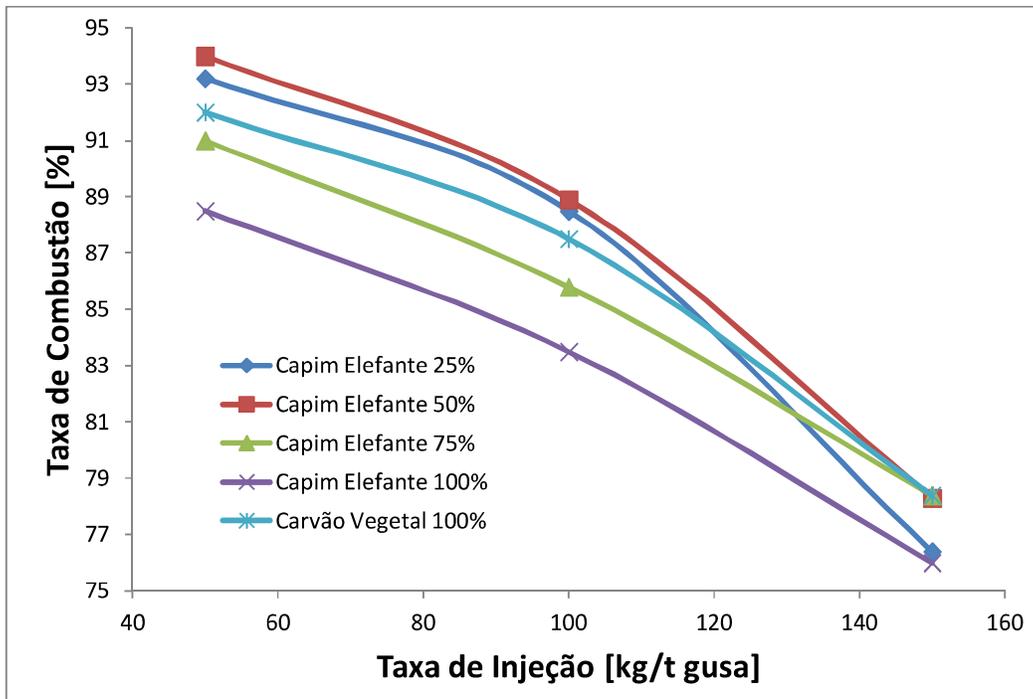


Figura 5.21 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre capim-elefante e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#

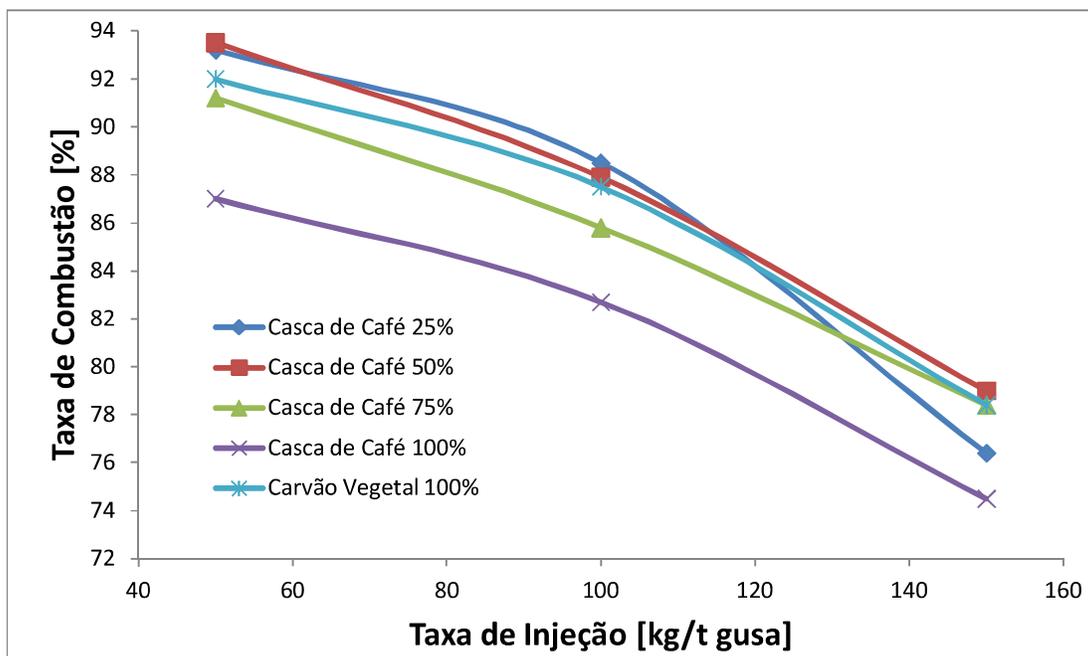


Figura 5.22 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de café e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#

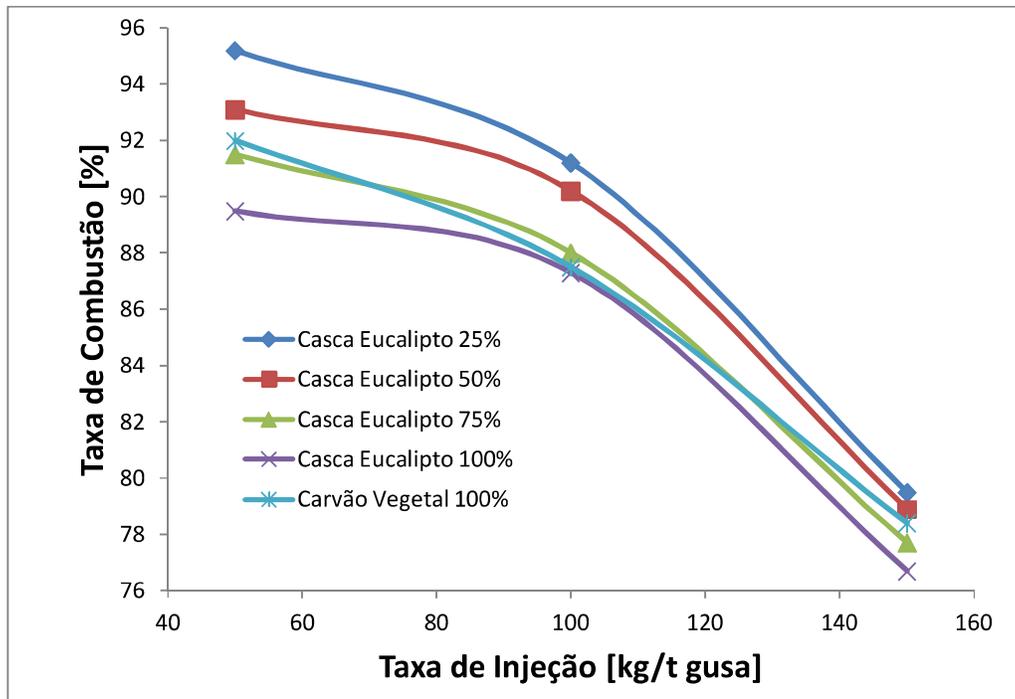


Figura 5.23 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de eucalipto e carvão vegetal, granulometria entre 200# e 100#

As figuras 5.24 a 5.28 representam misturas de biomassas com carvão mineral. A relação entre biomassas e carvão mineral apresentou comportamentos parecidos com o descrito anteriormente para as misturas de biomassas com carvão vegetal, ou seja, uma interação entre a pirólise e a combustão de materiais voláteis de ambos os materiais^[21]. As maiores taxas de combustão, para todas as taxas de injeção estudadas, são as misturas de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão mineral; 75% de casca de arroz e 25% de carvão mineral; 50% de capim-elefante e 50% de carvão mineral; 50% de casca de café X 50% de carvão mineral; 75% de casca de eucalipto X 25% de carvão mineral.

Analisando as figuras 5.24 a 5.28, para taxa de injeção de 150kg/t gusa, observa-se que as piores taxas de combustão, na comparação com as biomassas, foram 100% de carvão mineral. Isso é explicado através do alto teor de carbono fixo apresentado pelo carvão mineral em relação às biomassas e as misturas com carvão mineral porque provoca diminuição mais acentuada da relação O/C no *raceway*, durante a combustão do carvão mineral, em comparação com as outras combustões dos materiais. Outro ponto importante, com o aumento do teor de biomassas nas misturas, ou seja, diminuição do teor de carbono fixo observa-se menor perda na taxa de combustão, isso porque a relação O/C tende a ser maior. As piores taxas de combustão, para taxas de injeção de 50 e 100kg/t gusa, variaram entre 100% de

carvão mineral e misturas de biomassas. Para menores taxa de injeção, o carvão mineral melhorou a sua taxa de combustão em relação às biomassas, que se explica pela maior oferta de oxigênio (O/C) para a combustão.

Comparando as misturas entre as biomassas, com carvão vegetal e também carvão mineral, verificou-se que algumas delas apresentaram maiores taxas de combustão com a mesma dosagem de misturas com carvão vegetal e carvão mineral. Essas misturas são: 25% de bagaço de cana, 50% capim-elefante e 50% de casca de café. Isso ratifica que as biomassas podem ser usadas como aditivas para melhorar a taxa de combustão do carvão vegetal e mineral.

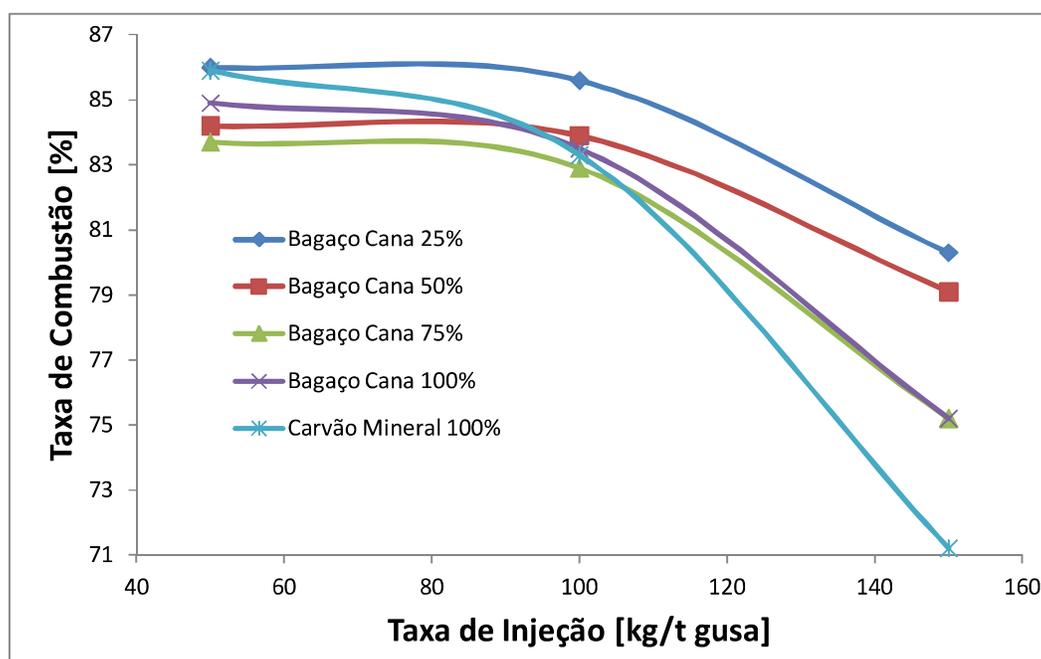


Figura 5.24 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre bagaço de cana e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#

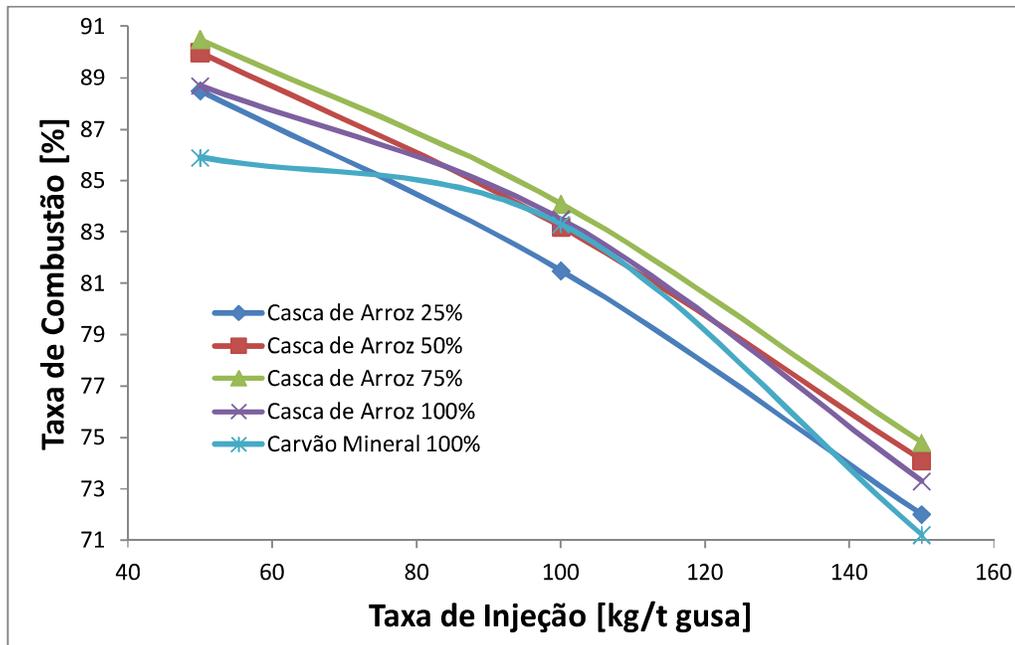


Figura 5.25 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de arroz e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#

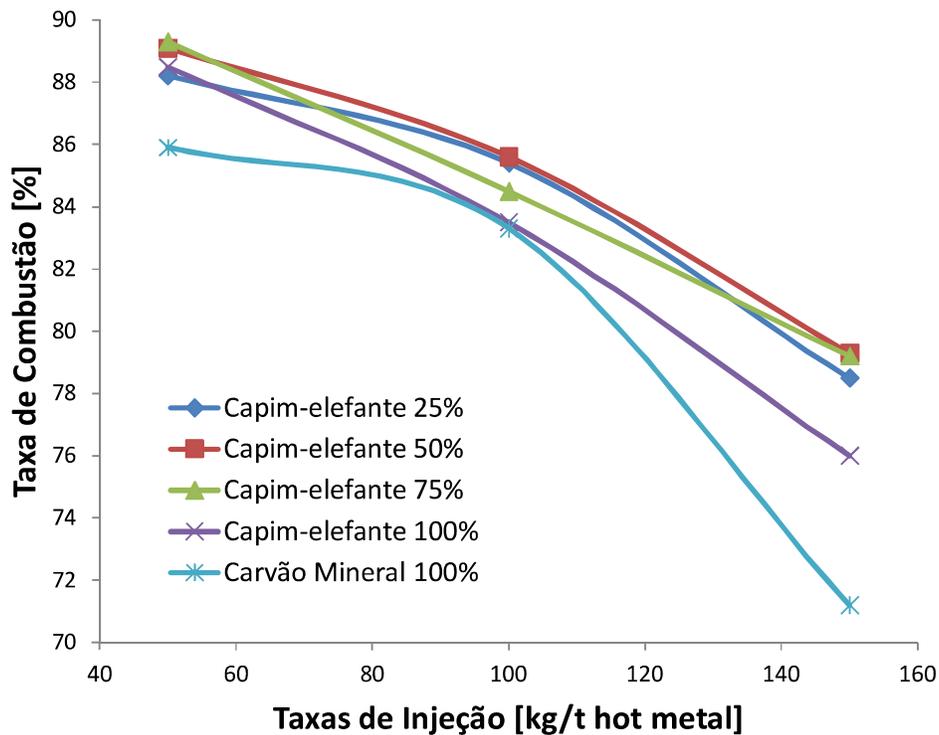


Figura 5.26 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre capim-elefante e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#

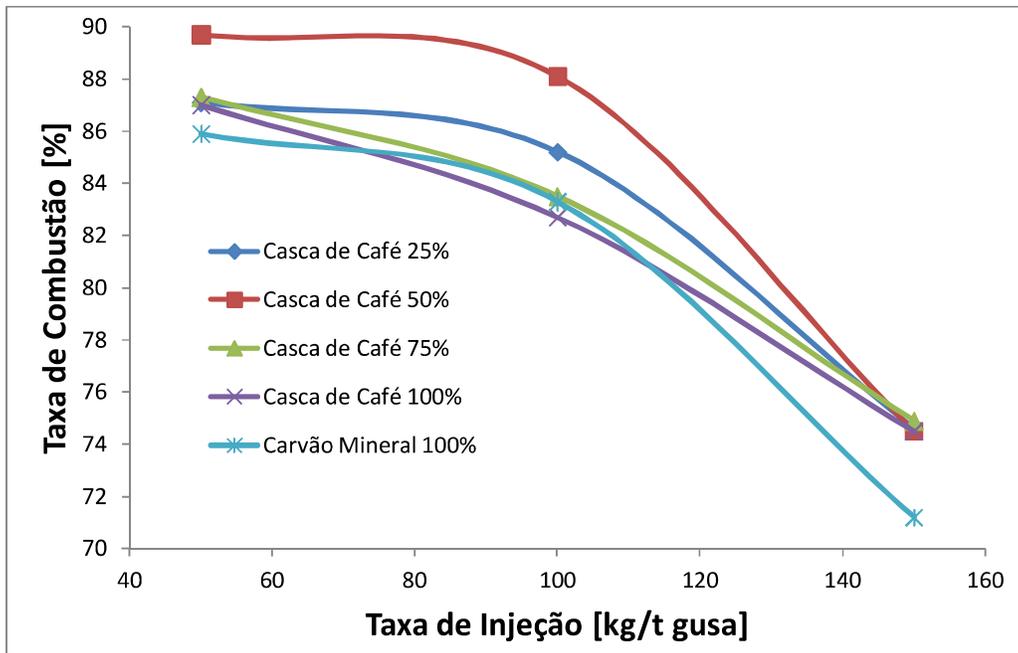


Figura 5.27 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de café e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#

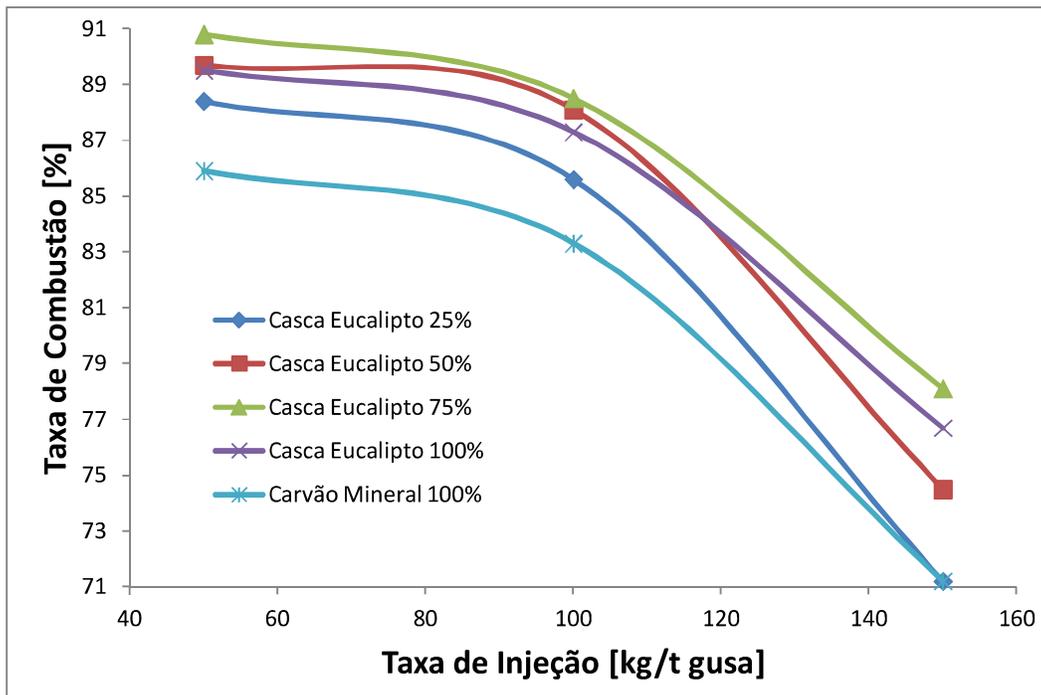


Figura 5.28 - Relação entre taxa de injeção e taxa de combustão para mistura entre casca de eucalipto e carvão mineral, granulometria entre 200# e 100#

A tabela 5.10 é a compilação das tabelas 5.8 e 5.9 com as melhores taxas de combustão para as misturas e 100% de biomassas referentes às taxas de injeção estudadas. As melhores taxas de combustão para as taxas de injeção de 50kg/t gusa, 100kg/t gusa e 150kg/t gusa, são as misturas de 25% CEu *versus* 75% CV, 25% BC *versus* 75% CV e 25% BC *versus* 75% CV, respectivamente. Analisando as características físicas, observou-se que a superfície específica do bagaço de cana é a maior entre as biomassas e sua composição química apresenta características intermediárias em comparação às outras biomassas. Isso, somado à alta reatividade do carvão vegetal, proporcionou taxas de combustão maior entre as misturas para as taxas de injeção de 100 e 150kg/t gusa. Para a taxa de injeção de 50kg/t gusa, as características químicas da casca de eucalipto, com o maior teor de materiais voláteis entre as biomassas e as características do carvão vegetal, mostraram que essa mistura apresentou a melhor taxa de combustão entre as analisadas. Então, para baixas taxas de injeção, a característica química (material volátil) sobressaiu sobre a física; e, para altas taxas de injeção, a característica física (superfície específica) predominou, pois a relação O/C diminuiu, em altas taxas de injeção, ou seja, existe menor quantidade de oxigênio presente, desta forma, o contato oxigênio e char é importante para que haja maior queima do char, consequentemente, maior taxa de combustão.

Tabela 5.10 - Melhores misturas e suas taxas de combustão para cada taxa de injeção

Misturas (%)		Taxa de Injeção (kg/t gusa)			
		50	100	150	
Taxa de Combustão (%)	25%	CV	CEu (95,2%)	BC (91,7%)	BC (85,4%)
	Biomassa	CM	CA (85,8%)	BC e CEu (85,6%)	BC (80,3%)
	50%	CV	CE (94,0%)	CEu (90,2%)	BC (82,8%)
	Biomassa	CM	CA (90,0%)	CEu (88,1%)	CE (79,3%)
	75%	CV	CEu (91,5%)	CEu (88,0%)	BC (80,7%)
	Biomassa	CM	CEu (90,8%)	CEu (88,5%)	CE (79,2%)
	100%	Biomassa	CEu (89,5%)	CEu (87,3%)	CEu (76,7%)
	100%	CV	92,0%	87,5%	78,4%
	100%	CM	85,9%	83,3%	71,2%

O processo de fotossíntese que ocorre nos vegetais absorve “CO₂” da atmosfera, reagindo ainda com a luz solar e água e produzindo oxigênio e hidrocarboneto, que é fonte de energia térmica, como descrito no item 3.6. As plantações que geram as biomassas utilizadas com matéria-prima para injeção podem absorver o próprio “CO₂” gerado no alto-forno.

Tabela 5.11 - Dados compilados para cálculo teórico da geração de gás “CO₂” em alto-forno a coque, para injeção de 100kg de bagaço de cana^[4,47,75-76]

Itens	Quantidade
Taxa de substituição para injeção 100 kg de BC/ t gusa	0,67
Geração de gás “CO₂” AF a coque, sem injeção	1500 kg /t gusa
Consumo de coque no AF, sem injeção	500 kg /t gusa
Produção de Bagaço de cana (BC) no cultivo de cana-de-açúcar	30 t / hectares / ano
Crédito (excedente) de “CO₂” referente setor Sucroalcooleiro	24,22 t CO ₂ / hectares /ano
Relação da produção de bagaço de cana no cultivo de cana-de-açúcar	1/3

Considerando-se especificamente a produção do alto-forno sem injeção, as emissões de carbono são relevantes, pois, na produção de uma tonelada de ferro-gusa, utilizando coque, são emitidos 1500kg de dióxido de carbono (CO₂). Usando os dados da tabela 5.11, observa-se que o cultivo de cana-de-açúcar no Brasil produz em média 30,0t de BC/hectares/ano e o cultivo possui de crédito (ou excedente) 24,22 t CO₂/hectares/ano. Desta forma, para injeção de 100kg de BC/t gusa e com a taxa de substituição de 0,67, tem-se:

1 – Qual seria diminuição da quantidade de “CO₂” produzido no alto-forno a coque com injeção de 100kg de BC/t gusa?

- Para cada 100kg de BC/t gusa injetado retira-se do topo do AF 67kg de coque/t gusa

- Consumo de coque com injeção de 100kg de BC = 500 – 67 = 433kg coque/t gusa

- 500kg coque/t gusa ----- produz 1500kg de CO₂/t gusa

433kg de coque/t gusa ----- “X”

X = 1299kg de CO₂/t gusa

- $1500 - 1299 = 201$ t de CO_2 /t gusa

2 - Qual seria quantidade absorvida de “ CO_2 ” para gerar 100kg de bagaço de cana?

- relação $1/3 = 0,33 \Rightarrow 100 \text{ kg de BC}/0,33 = 303 \text{ kg de cana-de-açúcar /t de gusa}$

- 30t de bagaço de cana ----- Crédito de 24,22 t de CO_2

303 kg de cana-de-açúcar / t gusa ----- “X”

$X = 245$ kg de CO_2 /t gusa absorvido pela floresta de cana-de-açúcar

3 – Qual seria a diminuição total (injeção + absorção da floresta)?

- $1500 - 201 - 245 = 1054$ kg de CO_2 / t gusa, com injeção de bagaço de cana

- $\% = 1054 / 1500 = 0,70$ ou 70%

Ou seja, 30% a menos de emissão de CO_2 na atmosfera pelo alto-forno.

4 – Qual seria a produção necessária de cana-de-açúcar de cana para absorver o restante de CO_2 produzido pelo AF?

303t de cana-de-açúcar ----- Crédito de 24,22t de CO_2

“X” ----- 1,054 t de CO_2

$X = 18,82$ t de cana-de-açúcar.

$X = 6,27$ t de bagaço de cana.

Importante salientar que esse valor de 30% a menos na geração de “ CO_2 ” pelo alto-forno é significativo ambiental e economicamente, pois se a empresa siderúrgica utiliza-se de compra de crédito de carbono na bolsa de valores para compensar sua geração, ela terá uma diminuição de despesa na fabricação do ferro-gusa. Fazendo uma regra de três simples, chega-se ao valor de €\$ 2,58 Euros/t de gusa, para o valor médio, em 2012, do crédito de carbono de €\$ 5,7 euros/t de CO_2 , no mercado Europeu (EU).

6 Conclusões

No geral, as características analisadas das biomassas, neste trabalho, evidenciaram a viabilidade de substituir parte do carvão vegetal e carvão mineral por elas. Deve-se, para tanto, levar em consideração as peculiaridades das propriedades de todas as biomassas para injeção concomitante com os redutores tradicionais. Do ponto de vista ambiental, o uso de biomassa proporcionaria uma mudança radical no perfil da empresa no sentido do comprometimento com o meio ambiente, o que pode ser convertido em ganhos de várias formas, como a captação de créditos de carbono.

Em relação à caracterização química, o carvão mineral apresentou o maior teor de carbono fixo, seguido pelo carvão vegetal e, depois, pelas biomassas. As biomassas tiveram maior teor de materiais voláteis, seguidas pelo carvão vegetal e carvão mineral respectivamente; e o teor das cinzas do carvão vegetal foi a maior. As biomassas revelaram composição de suas cinzas diferentes entre si, ou seja, a composição das cinzas depende da espécie vegetal analisada. As maiores quantidades de óxido importante são: CA = 91,05% de SiO₂; CEu = 63,36% de CaO; CE = 3,92% de P₂O₅; CEu=4,13% de Na₂O; CC = 58,57% de K₂O e CE = 28,02 de K₂O.

A análise física dos materiais apresentou densidade real próxima entre eles, mas, para volume de poros e superfície específica, o carvão vegetal foi muito maior que o carvão mineral e biomassas.

O poder calorífico do carvão mineral foi o maior, seguido pelo carvão vegetal e, por último, pelas biomassas. Para queimar os materiais, a sequência foi a mesma, com o carvão mineral precisando de maior quantidade de oxigênio que o carvão vegetal e, por último, as biomassas.

Na comparação das taxas de combustão, para os materiais puros ou misturados com carvão vegetal ou carvão mineral, observou-se que as misturas tiveram melhores desempenhos para as taxas de injeção analisadas. Para taxa de injeção de 50kg/t gusa, a melhor taxa de combustão foi 25% de casca de eucalipto e 75% de carvão vegetal. No caso da taxa de injeção de 100kg/t gusa, foi a mistura de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão vegetal; e a taxa de injeção de 150kg/t gusa, foi de 25% de bagaço de cana e 75% de carvão vegetal.

Para injeção de 100kg de bagaço de cana/t gusa, deu-se uma diminuição da ordem de 30% na geração de “CO₂” do alto-forno, por tonelada de gusa produzida.

7 Recomendações

A seguir, elencam-se sugestões para futuros trabalhos e estudos:

- Estudar e aprofundar os processos de moagem, pulverização, transporte e estocagem de biomassas para injeção em alto-forno.
- Analisar a variação da granulometria com a taxa de combustão.
- Aprofundar o estudo relacionando variação granulométrica com análise química, poder calorífico e porosidade.
- Relacionar a composição química das cinzas com o solo de plantio e tratamento das biomassas durante seu crescimento.
- Estudar o comportamento das cinzas das biomassas na injeção e dentro do alto-forno.
- Analisar a fusibilidade das cinzas de biomassas.
- Estudar a relação das cinzas das biomassas diretamente na escória.
- Estudar a análise térmica de biomassas utilizando outros gases.
- Calcular a temperatura de chama das biomassas.
- Analisar a injeção de biomassas que tenham passado por processo de destilação (ex. torrificação, carbonização e outros).
- Analisar, em simulador físico, a quantidade de oxigênio e/ou ar necessário para a queima das biomassas.
- Fazer o balanço de massa levando em consideração a composição das cinzas das biomassas.
- Calcular a viscosidade para a escória com injeção de biomassas.
- Estudar a taxa de substituição das biomassas em relação ao coque e carvão vegetal.
- Fazer cálculo de crédito de carbono para as biomassas.

Referências

- 1 – BRASIL. *Anuário Estatístico de 2011*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Secretária de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral – DTTM, 2010.
- 2 – STEILER, J. *Proceeding of Ironmaking Conf*. Ontario: UNISED, 2000. v. 57. p. 161.
- 3 – BASU, P. *Biomass Gasication and Pyrolysis, Pratical Design*. United States: Academic Press is an Imprint of Elsevier, 2010.
- 4 – EPE - Empresa de Pesquisa e Energétic. *Caracterização do uso da Energia no Setor Siderúrgico Brasileiro. Nota técnica 02/09*. Rio de Janeiro: EPE, abr. 2009.
- 5 – IEA - Agência Internacional de Energia. *Energy Technology Perspectives*. 2010. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/carbon-capture-and-storage-legal-and-regulatory-review---edition-1.html>>. Acesso em: 01 out. 2014.
- 6 – BRUM, S. S. *Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais*. 2007. 152fls. Dissertação (Mestrado Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2007.
- 7 – CHOIFI, F. M. *Balanço, Análise de Emissão e Sequestro de CO₂ na Geração de eletricidade Excedente no Setor Sucro-Alcooleiro*. 2004. 96fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.
- 8 – ARADAS, M. E. C. *Avaliação de um forno intermitente de cerâmica vermelha usando bagaço de cana como combustível*. 1996. 98fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- 9 – BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Portal da Embrapa Arroz e Feijão*. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/arroz-e-feijao>>. Acesso em: 01 out. 2014.
- 10 – POUHEY, M. T. F. *Beneficiamento das cinzas de cascas de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico*. 2006. 345fls. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- 11 – MAYER, F. D. *Aproveitamento da casca de arroz em uma microcentral termoelétrica – Avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul*. 2009. 147fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
- 12 – BRASIL. Ministérios da Agricultura. *Anuário Estatístico de Café*. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>. Acesso em: 28 jan. 2013.
- 13 – VILELA, F. G. et al. Uso da Casca de Café Melosa em Diferentes Níveis na Alimentação de Novilhos Confinados. *Ciência Agrotec.*, Lavras, v.25, n.1, p.198-205, jan./fev., 2001.

- 14 – FERNANDES, G. *Extração e Purificação da Cafeína da Casca de Café*. 2007. 126fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- 15 – ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas plantadas. *Anuário Estatístico da ABRAF de 2012*. Viçosa - MG: Poyry Silviconsult Engenharia, 2012.
- 16 – FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2013.
- 17 – VITAL, M. H. F. Impacto Ambiental de Florestas de Eucalipto. *Revista do BNDES*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 28, p. 235-276, dez. 2007.
- 18 – LOPES, B. A. O Capim Elefante. In: SEMINÁRIO APRESENTADO NA UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Zootecnia. *Disciplina Métodos Nutricionais e Alimentação de Ruminantes - ZOO 645*. Viçosa - MG: UFV, 2004. p.56.
- 19 – MORAIS, R. F. *Potencial produtivo e eficiência da fixação biológica de nitrogênio de cinco genótipos de capim elefante (pennisetum purpureum schum.), para uso como fonte alternativa de energia*. 2008. 87fls. Dissertação (Mestrado em Agronomia Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 20 – GÓMEZ, E. O. *Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão*. 2002. 412fls. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2002.
- 21 – ASSIS, P. S. et al. *Curso de injeção de materiais pulverizados em altos-fornos*. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009.
- 22 – ARAUJO, L. A. *Manual de Siderurgia, Produção*. 2.ed. São Paulo: Arte & Ciência, 2009. v.1.
- 23 – MOURÃO, M. B. et al. *Introdução à Siderurgia*. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.
- 24 – ASSUNÇÃO, F. C. R. et al. *Estudo Prospecto do Setor Siderúrgico (2010-2025)*. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE, out. 2009.
- 25 – INSTITUTO AÇO BRASIL. *Relatório de Sustentabilidade 2012*. São Paulo: Concepção AMCE Negócios Sustentáveis, ago. 2012.
- 26 – CASTRO, L. F. A.; Tavares, R. P. Efeitos da Injeção de Carvão Pulverizado nas Condições Operacionais do alto-forno. In: 53º CONGRESSO TECNOLOGIA METALÚRGICA E MATERIAIS – congresso anual da ABM – 13 a 17 de setembro de 1998. *Anais...* São Paulo: ABM, 1998. v. 1. p. 2004-2016.

- 27 – FERREIRA, O. C. Emissão de Gases de Efeito Estufa na Produção e no Uso do Carvão Vegetal na Siderurgia. *Revista Economia & Energia*, n.20, p.19, maio/jun. 2000.
- 28 – CAVALIERO, C. K. N.; Jannuzzi, G. M. A Injeção de Combustível Auxiliar em Alto-Forno como Medida de Redução das Emissões de CO₂ do Segmento Siderúrgico Nacional: Estudo de Casos na Acesita e Cosipa. In: XXI SEMINÁRIO DE BALANÇOS ENERGÉTICOS GLOBAIS E UTILIDADES DA ABM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. - 16 a 18 de junho de 1999. *Anais...* São Paulo: ABM, 1999. 11p.
- 29 – BRAGA, R. N. B. et al. *Carvão Vegetal, Produção, Propriedades e Aplicações na Siderurgia*. São Paulo: ABM, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1992.
- 30 – THE U.S. Department of Energy and Bethlehem Steel Corporation. A report on a project conducted jointly under a cooperative agreement between: Blast Furnace Granular Coal Injection System Demonstration Project. *Topical Report*, n. 15, p.28, nov. 1999.
- 31– BENNETT, P.; FUKUSHIMA, T. Impact of PCI Coal Quality on Blast Furnace Operations. In: 2ND INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING AND 1ST INTERNATIONAL SUMPOSIUM ON IRON ONE, 2004, Brasil. *Anais...* Disponível em: <<http://www.coaltech.com.au/LinkedDocuments/Bennett%20Coal%20Selection%20for%20PCI.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2011.
- 32 – SILVA, A. M. *Estudo da Combustão de Carvões e Misturas com o Coque Verde de Petróleo injetados em altos-fornos*. 2006. 97fls. Tese (Mestrado em Engenharia) - UNESP, São Paulo, 2006.
- 33 – SILVA, A. M. et al. Avaliação de Desempenho dos Carvões e Misturas Injetadas nos Altos-fornos da CSN através do Método de Determinação da Combustibilidade e da Reatividade Medida em Termobalança. In: XXXV SEMINÁRIO E REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS E VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO - 30 de agosto a 2 de setembro de 2005. *Anais...* Florianópolis-SC: [s.n.], 2005. v. 1. p. 400-413.
- 34 – PATUSCO, J. A. M. et al. *Balanço Energético Nacional (BEN)*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2006.
- 35 – KUNITOMO, K.; ICHIDA, M. e NAITO, M. High-Production Blast Furnace Operation with High-Rate Pulverized Coal Injection and Analysis of Samples Taken from It. In: 1^o INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING – ABM - 24 a 26 de setembro de 2001. *Anais...* São Paulo: ABM, 2001. v.1. p. 485-494.
- 36 – MAKI, A. et al. High Rate Coal Injection of 218 kg/t at Fukuyama nº4 Blast Furnace. *Revista ISIJ International*, v.36, n.6, p. 650-657, 1996.
- 37 – STAINLAY, R.; BENNETT, P. PCI Coal – Status and Forecast. In: 1^o INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING – ABM - 24 a 26 de setembro de 2001. *Anais...* São Paulo: ABM, 2001. v. 1. p.24-34.

- 38 – GOMES, M. de L. I. *Avaliação da viabilidade técnica da utilização de misturas de carvão faxinal com importados para injeção em alto-forno*. 2004. 111 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - PPGEM, Porto Alegre, 2004.
- 39 – ASSIS, P. S.; VIEIRA, C. B., NOLASCO SOBRINHO, P. J. New developments for Powder Coal Injection into the blast furnaces. *Steel Research International*, v.4, n.75, p. 235-239, apr. 2004.
- 40 – SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. e GÓMEZ, E. O. Estudo Cinético da Biomassa a Partir de Resultados Termogravimétricos. *Enc. Energ. Meio Rural*, Ano 3, p.10, 2003.
- 41– DINIZ, J. *Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bioóleo e Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente*. 2005. 185 fls. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria Rural do Rio Grande do Sul, Santa Maria, 2005.
- 42 – ULHÔA, M. B. *Carvão aplicado à fabricação de Coque de Alto-forno*. São Paulo: ABM, 2003.
- 43 – SILVA, O. J. *Caracterização tecnológica de carvões para coqueria*. 2008. 113 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - REDEMAT, Ouro Preto, 2008.
- 44 – BENNETT, S. *Encyclopedia of Energy*. Rio de Janeiro: Global Media, 2007.
- 45 – MELLO, M. G. (Org.). *Biomassa: Energia dos Trópicos em Minas Gerais*. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2001.
- 46 – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANELL. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*. 3.ed. Brasília: Toda Comunicação, 2008.
- 47 – OLIVEIRA, J. G. *Perspectivas para a cogeração de bagaço de cana de açúcar: Potencial de mercado do mercado de carbono para o setor sucro-alcooleiro paulista*. 2007. 159 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 48 – MORALES, R. C. *Caracterização estrutural e composicional do carvão vegetal derivado de madeira e bagaço de cana de açúcar*. 1999. 135 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- 49 – FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F. e HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of Clay bricks. *Journal of Environmental Management*, v.10, p.17-12, 2012.
- 50 – ROCHA, G. J. M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, v.35, p.274-279, 2012.

- 51– ALVARENGA, R. P.; QUEIROZ, T. R. *Caracterização dos Aspectos e Impactos Economicos, Sociais e Ambientais do Setor Sucroalcooleiro Paulista*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista/Campus Experimental de Tupã/Cepeagro, 2008.
- 52 – PENHA, R. S. *Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pesados: Caracterização e modificação química*. 2009. 103fls. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica e Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.
- 53 – VILELA, H.; CERIZE, D. *Capim Elefante paraíso na geração de energia*. Portal Agronomia, ciência e Tecnologia, 2009. Disponível em: <http://agronomia.com.br/conteudo/artigos/artigos_capim_elefante_paraíso_geracao_energia.htm>. Acesso em: 29 mar. 2011.
- 54 – ACCHAR, W.; DULTRA, E. J. V. e SEGADÃES, A. M. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science*, v.75/76, p.141-147, 2013.
- 55 – ACCHAR, W.; DULTRA, E. J. V. Thermal analysis and X-ray diffraction of untreated coffee's husk ash reject and its potential use in ceramics. *Journal Therm Anal Calorim*, v.111, p.1331-1334, 2013.
- 56 – SANTOS, C. R. dos. *Cama de casca de café tratada com condicionadores químicos e sua influência na qualidade do coxim plantar de frangos de corte*. 2009. 82fls. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, MG, Viçosa, 2009.
- 57 – OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A. e ALMEIDA, M. R. Carvão vegetal – Destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade. In: PENEDO, W. R. *CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Publicação técnica*. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p.173.
- 58 – SILVA, A. T. B. da. *Análise da volatilização da biomassa e utilização em modelo de simulação de combustão*. 2008. 106fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, Lisboa, 2008.
- 59 – MACHADO, J. G. M. da S. *Estudo da reatividade e combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e misturas*. 2009. 212fls. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 60 – FERNANDES, M. V. *Efeito do Tipo de Carvão Injetado nas Ventaneiras do Alto-Forno no Consumo de Combustíveis (Fuel-Rate)*. 2007. 66fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- 61 – BAGATINI, M. C. *Comportamento em Altas Temperaturas das Cinzas de Carvões para PCI em Função da Composição Química e Mineralógica*. 2007. 105fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 62 – BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do Eucalipto como Combustível: Análise Química Imediata da Madeira e da Casca. *IPEF*, n.16, p.63-70, 1978.

- 63 – ASSIS, C. F. C. *Caracterização de carvão vegetal para a sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte*. 2008. 132fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT, Ouro Preto, 2008.
- 64 – ORSINI, R. dos R. *Estudo do Aproveitamento do Resíduo da Lavoura Cafeeira como Fonte de Biomassa na produção de Hidrogênio*. 2012. 159fls. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2012.
- 65 – SÁNCHEZ, C. G. *Caracterização de Biomassa*. Campinas: UNICAMP/Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Eng. Térmica e de Fluidos, 2008. (2º Capítulo da disciplina Tecnologia da Gaseificação).
- 66 – GARCIA, R. *Combustíveis e Combustão Industrial*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.
- 67 – ASSIS, P. S.; VIEIRA, C. B.; NOLASCO SOBRINHO, P. J. New developments for Powder Coal Injection into the blast furnaces. *Steel Research International*, v.4, n.75, p. 235-239, apr. 2004.
- 68 – MACHADO, F. S. *Aproveitamento Energético de Finos de Carvão em Alto-Forno, Visando Redução de Emissões e Obtenção de Crédito de Carbono*. 2009. 135fls. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- 69 – *SLAG ATLAS*. Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1981.
- 70 – VIEIRA, C. B.; VIEIRA FILHO, J. B. *Fundamentos de Escórias de Altos-fornos a Carvão Vegetal*. Curso de Treinamento Aplicado pela TPG – Tecnologia de Produção de Gusa Ltda, para o grupo Ironbrás. Sete Lagoas: TPG, 1992.
- 71 – YAZHENSKIKH, E.; HACK, K. e MÜLLER, M. Thermodynamic Assessment of the System Al_2O_3 - K_2O - Na_2O - SiO_2 - CaO - MgO . GTT-Technologies. In: 13TH ANNUAL WORKSHOP - 14 a 16 september, 2011. *Anais...* Pittsburgh: The Energy Lab, 2011. 20p.
- 72 – ASSIS, P. S.; SILVA, G. L. R. e SÍRIO, A. Characterization and Simulation of Combustion of Alternative PCI Coals. In: KEY LECTURE AT INDIAN INSTITUTE OF KHARAGPUR - 9 a 11 de dezembro de 2011. *Anais...* Kharagpur - Índia: IIT, 2011. 12p.
- 73 – WELLENKAMP, F. J. *Moagem Fina e Ultrafina de Minerais Industriais: Uma Revisão*. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 1999. (Série Tecnologia Mineral, n.75). p.56.
- 74 – CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 75 – CHOEFI, F. M. *Balanço, Análise de Emissão e Sequestro de CO_2 na Geração de eletricidade Excedente no Setor Sucro-Alcooleiro*. 2004. 96fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

76 – ÂNGELO, M. M. *Construção e Simulação de um Algoritmo que Permita Prever os Efeitos da Injeção de diferentes Materiais pulverizados pelas ventaneiras em altos-fornos*. 2013. 95 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT, Ouro Preto, 2013.