

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

TESE

**Caracterização Física, Química e Energética de Biomassas e
seus Carvões para Injeção em Altos-Fornos**

Cláudio Rocha Lopes

2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ENERGÉTICA DE BIOMASSAS E
SEUS CARVÕES PARA INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS**

CLÁUDIO ROCHA LOPES

Sob a Orientação do Professor

Roberto Carlos Costa Lelis

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Seropédica, RJ

Março de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS

CLÁUDIO ROCHA LOPES

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

TESE APROVADA EM: 26/03/2010

Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Prof^a. Dr^a. UFV

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Prof^a. Dr^a. UFV

Alexandre José da Silva. Prof. Dr. UFF

Alexandre Monteiro de Carvalho. Prof. Dr. UFRRJ

333.9539

L864c

T

Lopes, Cláudio Rocha, 1965.

Caracterização física, química e energética de biomassa e seus carvões para injeção em altos-fornos / Cláudio Rocha Lopes – 2010.

145 f.: il.

Orientador: Roberto Carlos Costa Lelis.

Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais.

Bibliografia: f. 119-130.

1. Biocombustíveis – Teses. 2. Carvão – Combustão - Teses. 3. Fornos - Combustão – Teses. I. Lelis, Roberto Carlos Costa, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. III. Título.

DEDICATÓRIA

A meus pais Samuel e Arminda, razões de minha existência;

A minha esposa Ivana e meu filho Caio; razões de meu viver.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Roberto Carlos Costa Lelis pela dedicação, compreensão e amizade demonstrada ao longo deste trabalho;

Aos meus amigos Prof.^ª Flávio Silva Machado e João Carlos de Mello Barbosa, pelo apoio e motivação nos momentos difíceis;

Ao Eng^o Miguel Ângelo Bentes, por possibilitar a realização experimental deste trabalho.

Aos Técnicos Laboratoriais do Centro de Pesquisa da CSN;

A CSN pelo apoio laboratorial;

A UFF e a EEIMVR pelo apoio institucional;

A UFRRJ e ao Instituto de Florestas pela oportunidade concedida;

A todos enfim que colaboraram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CLÁUDIO ROCHA LOPES, filho de Samuel Levi Lopes e de Arminda Vilma Rocha Lopes, nasceu em Valença, Estado do Rio de Janeiro, em 16 de janeiro de 1965.

Em 1988 defendeu monografia intitulada: Segregação de Aços para Construção Mecânica, graduando-se Engenheiro Metalúrgico pela EEIMVR/UFF.

Em 1992 defendeu tese intitulada: Cinética da Gaseificação de Carvões e Coques com CO₂ num Reator de Leito Fluidizado, na Área de Ciências dos Materiais e Metalurgia, obtendo assim o Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela PUC-RJ.

Em março de 1993 prestou concurso público federal na UFOP-MG e tomou posse na EEIMVR/UFF-RJ em dezembro de 1993 como Professor Assistente.

Em 1995 foi eleito pela comunidade acadêmica: Coordenador de Graduação do Curso de Engenharia Metalúrgica EEIMVR/UFF, quadriênio 1995/1998, sendo reeleito até 2002.

Em 1995 eleito pelos seus pares: Conselheiro Universitário da UFF, sendo reeleito sucessivamente até o ano de 2000.

Em janeiro de 1995 assume o posto de Conselheiro do CREA-RJ, representando a UFF até dezembro de 2000.

Em 1997 defendeu monografia intitulada: MERCOSUL – Mercado Comum do Cone Sul – Suas Características e Perspectivas Futuras, na Área de Estratégia Industrial e Gestão de Negócios, obtendo assim o Título de Especialista pela UFF.

Em 1997, 1998 e 1999 foi agraciado com as homenagens de ser Paraninfo das turmas 59, 62 e 63 do curso de graduação em Engenharia Metalúrgica na EEIMVR/UFF.

Em 1999 foi agraciado com a homenagem de dar o nome à 64^a turma de graduados em Engenharia Metalúrgica na EEIMVR/UFF.

Em janeiro de 1999 foi eleito por seus pares: Diretor do CREA-RJ, mandato: 1 ano.

Em 2001 foi agraciado com o Prêmio Voest-Alpine de Meio Ambiente da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM.

Em 2004 foi indicado pelo Colegiado da EEIMVR/UFF para fazer o projeto pedagógico do curso de Engenharia de Agronegócios.

Em 2005 recebeu Moção de Louvor do Colegiado da EEIMVR/UFF pelo trabalho no Projeto Pedagógico dos Cursos de Engenharia da EEIMVR/UFF.

Em julho de 2005 foi indicado como Vice-Coordenador pro-tempore do curso de Graduação em Engenharia de Agronegócios da EEIMVR/UFF, cargo exercido até dezembro de 2006.

Em 2006 foi eleito Conselheiro Administrativo da FEC-Fundação Euclides da Cunha pelo Conselho Universitário da UFF, biênio 2007/2008.

Em novembro de 2006 assume o cargo de Vice Diretor Administrativo do Hospital Universitário Antônio Pedro, exercido até dezembro de 2007.

RESUMO

LOPES. Cláudio Rocha. **Caracterização Física, Química e Energética de Biomassas e seus Carvões para Injeção em Altos-Fornos**. 2010. 145f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilização de biomassas e seus carvões através da injeção pelas ventaneiras dos Altos-Fornos - técnica conhecida como Injeção de Carvões Pulverizados (ICP). Desta forma, diferentes biomassas e seus carvões tiveram as suas propriedades físicas e químicas avaliadas, sendo realizados também testes de combustão e de reatividade ao CO₂. Esta utilização visa ganhos ambientais e econômicos, através da redução dos índices de emissões de carbono e comercialização de Certificados de Emissões Reduzidas. As biomassas estudadas foram dois tipos de celuligninas: celuligninas provenientes de 100% madeira e celuligninas provenientes de 50% madeira + 50% matéria orgânica do lixo, cinco tipos de resíduos de biomassas “in natura”: bagaço de cevada, cascas de macadâmia, sabugo de milho, bagaço de cana e madeira de *Eucalyptus urophylla*. Foram realizadas carbonizações em três temperaturas (450°C, 600°C e 900°C), visando obter dados que pudessem determinar a temperatura ou faixa de temperatura na qual as celuligninas e biomassas “in natura” devem ser carbonizadas para se obter as melhores propriedades visando a utilização como combustíveis/redutor nos Altos-Fornos. Os carbonáceos estudados foram ensaiados para a obtenção dos índices de combustão (eficiência de queima). Também foram realizados testes de misturas de carvões de biomassas com carvão mineral baixo volátil, mostrando a sinergia quando se misturam estes carvões. Foram realizados ensaios de reatividade ao CO₂ em três temperaturas (950°C, 1000°C e 1050°C) com o intuito de obter dados cinéticos (energia de ativação aparente e fator de frequência) de diversos carvões. Utilizou-se o modelo de reação contínua (Equação de Mampel-1ª ordem) e os valores cinéticos foram obtidos através do gráfico de Arrhenius. Correlações de diversas propriedades físicas e químicas dos carbonáceos estudados em relação ao índice de combustão-IC foram obtidas. Também foi correlacionado o índice de combustão-IC com os valores de reatividade ao CO₂. Os resultados mostraram que as celuligninas CCC3(50% madeira + 50 % lixo) e CCC5 (100% madeira) possuem características semelhantes ao carvão vegetal tradicional, podendo serem injetadas nas ventaneiras, sem necessidade de carbonização. A temperatura de carbonização de biomassas deve ser entre 450°C e 600°C, possibilitando melhores rendimentos gravimétricos e boas características físico-químicas. De modo geral, os maiores índices de combustão foram obtidos pelos carvões carbonizados à 600°C e pelo Carvão vegetal tradicional (madeira de *Eucalyptus*). Avaliando-se as propriedades físicas e químicas dos materiais carbonáceos com o índice de combustão, pode-se dividir os materiais em quatro grupos específicos (grupo de biomassas in natura, grupo das celuligninas, grupo dos carvões vegetais e grupo dos carvões minerais). Os valores dos ensaios de reatividade ao CO₂ estão em consonância com os resultados de índice de combustão, onde os carvões de celulignina, bem como os carvões de biomassa tradicional, são materiais de alta reatividade com grande potencial para utilização na injeção em alto-forno.

Palavras chaves: Biomassa, Carvão, Alto-Forno

ABSTRACT

LOPES, Claudio Rocha. Characterization of Physical Chemistry and Biomass Energy and its coal for powder injection in blast furnaces. 2010. 145f. Thesis (Doctor in Environmental Science and Forestry). Institute of Forestry, Rural Federal University of Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

The aim of this study was to characterize the main physical and chemical properties, and testing of combustion and CO₂ reactivity of biomass, towards its use as material injected into the tuyeres of blast furnaces. This aims to use economic and environmental gains by reducing the rates of carbon emissions and trading of Certified Emission Reductions.

The biomass studied were two types of cellulignin: cellulignin from 100% wood and 50% wood + 50% organic matter of trash- MOL, five types of waste biomass in natura: marc barley, macadamia shells, cobs corn, sugar cane bagasse and wood *Eucalyptus urophylla*.

Carbonization was carried out at three temperatures (450, 600 and 900 °C) to provide data that could determine the temperature or temperature range in which the “in natura” biomass and cellulignin should be carbonized to obtain the best properties to use as fuel/reducer in blast furnaces.

Simulation tests of injection of powdered materials in blast furnaces were performed with three different masses (200, 250 and 300mg) for setting the rate of injection, after setting the mass to be injected (250mg) studied the carbonaceous were tested to obtain rates of combustion (burning efficiency). Tests were also made of mixtures of biomass with coal of low volatile coal, showing the synergy when mixing these coals. The rates of combustion-IC is obtained from the analysis of gaseous combustion products by gas chromatography.

Tests of reactivity to CO₂ at three temperatures (950, 1000 and 1050 °C) in order to obtain kinetic data (apparent activation energy and frequency factor) of various coals. The continuous reaction model (Equation Mampel-1st order) was used and the kinetic values obtained from the Arrhenius plot.

Correlations of various physical and chemical properties of carbonaceous study (total carbon, fixed carbon, volatile matter, alkali content, density-He, density-Hg, open porosity, total porosity and surface area) compared to the rate of combustion-IC were obtained. It was also correlated the rate of combustion-IC with the values of reactivity to CO₂

Key words: Biomass, Coal, Blast Furnace

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Safra 2007 dos principais produtos agrícola no Brasil GCEA/IBGE, 2009)	5
Tabela 2. Geração de resíduos em algumas culturas agrícolas no Brasil (GAUTHIER, 1986 e VIANNA & FERREIRA, 2000)	6
Tabela 3. Fórmulas químicas de vários carbonáceos (PINATTI, 1999)	13
Tabela 4. Análise imediata e elementar de algumas biomassas (adaptado de GOLDSTEIN (1982) e JENKINS et al.(1998).	14
Tabela 5. Análise das cinzas de algumas biomassas (adaptado de GOLDSTEIN, 1982 e JENKINS et al., 1998)	14
Tabela 6. Produtos da destilação da lignina entre 450°C e 550°C. (GOLDSTEIN,1981)	18
Tabela 7. Percentagem residual e perda em percentagem dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização (BRANCO et al.,1983).....	20
Tabela 8. Influência da pressão e temperatura sobre o rendimento de carvão (Violette, citado por MOCHIDZUK et al., 2002).....	21
Tabela 9. Possibilidades de utilização dos produtos da carbonização da madeira (BARBOSA,1986)	22
Tabela 10. Produtos condensáveis na destilação seca da madeira (GOLDSTEIN,1981)	23
Tabela 11. Cronologia da implantação da injeção de carvão no alto-forno no mundo (ASSIS, 1998)	37
Tabela 12. Modelos cinéticos convencionais, adaptado de PEREIRA (2008)	58
Tabela 13. Análise química imediata dos carbonáceos estudados.....	77
Tabela 14. Resultados das análises química da cinza dos carbonáceos	78
Tabela 15. Valores da basicidade binária e total de álcalis para os carbonáceos estudados	80
Tabela 16. Resultado da análise elementar dos carbonáceos estudados	82
Tabela 17. Teor de umidade das celuligninas em diferentes estágios	84
Tabela 18. Análise granulométrica, diâmetro médio e diâmetro de Sauter das Celuligninas após saída do reator e da madeira após ser picada para alimentação do reator	85
Tabela 19. Análises granulométricas de celuligninas após cominuição no moinho de facas com peneiras de 3,35 mm = 6 # (mesh), 0,30 mm = 48 # e 0,15 mm = 100 #.	86
Tabela 20. Valores médios dos resultados do teste de moabilidade	87
Tabela 21. Valores de densidades medidos nos materiais estudados	90
Tabela 22. Valores de porosidade dos Carbonáceos	91
Tabela 23. Valores de diâmetros dos poros e Área superficial dos Carbonáceos ...	93
Tabela 24. Rendimento de carbonização dos Materiais	96

Tabela 25. Taxa de aquecimento e Taxa de perda de peso, com seus índices de correlação linear r e temperatura inicial e final de perda de peso (significativa) para cada carbonização.	96
Tabela 26. Valores da análise dos gases e índice de combustão do material CCC5 para massa injetada de 250 mg	98
Tabela 27. Índice de combustão dos materiais em função da massa injetada	99
Tabela 28. Índice de combustão para os diferentes materiais com taxa de injeção de 250 mg e principais variáveis estatísticas	99
Tabela 29. Índice de combustão de misturas de CMJ com C5D600 e CMAC600 .	101
Tabela 30. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey das celuligninas e biomassas in natura - 250 mg.....	103
Tabela 31. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey dos carvões de celuligninas - 250 mg.....	103
Tabela 32. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey das celuligninas e CVB	104
Tabela 33. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey dos carvões vegetais – 250 mg	104
Tabela 34. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey dos carvões minerais.....	105
Tabela 35. Valores médios do Índice de combustão (IE) e comparação das médias pelo teste Tukey das misturas de CMJ e C5D600 – 250 mg	105
Tabela 36. Valores da taxa de reação ao CO ₂ (mg/min) em diversas temperaturas	106
Tabela 37. Valores da taxa de reação ao CO ₂ (%pp/min) em diversas temperaturas	107
Tabela 38. Valores da Constante Cinética K. Modelo Reação Contínua. Reatividade ao CO ₂	108
Tabela 39. Valores de a, b e r da expressão $y = a + bx$, e Valores da Energia de Ativação (E _a) e da Constante Cinética (K ₀), para os 8 tipos de carvões estudados para a reação: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	109
Tabela 40. Dados Cinéticos de diversos materiais e reações	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais produtos que podem ser obtidos através da biomassa e seus processos de conversão (NOGUEIRA & LORA, 2003).	3
Figura 2.	Representação esquemática da lignina (MARRA, 1992)	10
Figura 3.	Produção de carvão vegetal no Brasil entre 1971 e 2007 (AMS, 2009)	11
Figura 4.	Digrama H/C x O/C para vários materiais carbonáceos (SOARES, 2000).	13
Figura 5.	Curva termogravimétrica da madeira segundo Klar, citado por ANTAL (1985).	17
Figura 6.	Desenho esquemático mostrando os períodos e as zonas relativas à carbonização da madeira KANURY & BLACKSHEAR (1970).....	19
Figura 7.	Reator piloto de pré-hidrólise ácida (ROMÃO, 2000)	25
Figura 8.	Fluxograma de triagem do lixo e pré-hidrólise da parte orgânica do lixo (segundo ROMÃO, 2000).	25
Figura 9.	Microestrutura das paredes celular (VIEIRA, 2000).	26
Figura 10.	Estrutura da parede celular (VIEIRA, 2000).	27
Figura 11.	Micrografias da Celulignina (VIEIRA, 2000).	27
Figura 12.	Desenho esquemático mostrando as reações fundamentais ao longo do alto-forno (MEDEIROS et al., 2000).	28
Figura 13.	Representação em corte vertical, mostrando a estrutura de um alto-forno (LINGIARDI, 2004)	29
Figura 14.	Esquema de um alto-forno, mostrando sua divisão em zonas (NOBLAT-2003).	32
Figura 15.	Fator α em função da temperatura do gás de topo (adaptado de MAKI, citado por JAMALUDDIN, 2006).	35
Figura 16.	Vista esquemática do sistema de injeção de carvão pela ventaneira (ASSIS, 1998)	38
Figura 17.	Esquemática da combustão de uma partícula de carvão (ASSIS, 1998).	49
Figura 18.	Cromatograma típico de análise gasosa (ar atmosférico).....	60
Figura 19.	Retorta de carbonização	63
Figura 20.	Retorta acoplada a um forno com termobalança	63
Figura 21.	Equipamento utilizado no teste de moabilidade HGI - ASTM D-409 (2007)	66
Figura 22.	Desenho do equipamento para teste de Densidade Aparente – ASTM D-291(2004).	67
Figura 23.	Esquema do picnômetro a água, ASTM D-167 (2004).	68
Figura 24.	Equipamento de avaliação da combustão/ICP de materiais carbonáceos	72
Figura 25.	Esquema de injeção de finos de carbonáceos no alto-forno (CABRAL, 1996)	73

Figura 26.	Esquema do forno de injeção de carvão dividido em seções (CABRAL, 1996).....	73
Figura 27.	Distribuição do tamanho dos poros (μm) a 50% do carbonáceo CMAC900	95
Figura 28.	Curva Termogravimétrica (TG) para Macadâmia até temperatura de 900°C	95
Figura 29.	Gráfico mostrando a sinergia da mistura C5D600 com CMJ.	102
Figura 30.	Gráfico mostrando a sinergia da mistura CMAC600 com CMJ.	102
Figura 31.	Curva de Termogravimetria do carvão C5D600 ao CO_2 – $T=1050^{\circ}\text{C}$	106
Figura 32.	Curva de conversão do carvão C5D600 – reatividade ao CO_2 – $T=1050^{\circ}\text{C}$	107
Figura 33.	Modelo de Reação Contínua: Carvão CMAC600. Reatividade ao CO_2 . $T=1050^{\circ}\text{C}$	108
Figura 34.	Energia de Ativação: Carvão CMAV600 – Reatividade ao CO_2	109
Figura 35.	Índice de Combustão dos Carbonáceos Estudados.	111
Figura 36.	Gráfico do Índice de Combustão versus Teor de Carbono	111
Figura 37.	Gráfico do Índice de Combustão versus Carbono Fixo	112
Figura 38.	Gráfico do Índice de Combustão versus Teor de Matéria Volátil	112
Figura 39.	Gráfico do Índice de Combustão versus Total de Álcalis	113
Figura 40.	Gráfico do Índice de Combustão versus Densidade Verdadeira-He ...	113
Figura 41.	Gráfico do Índice de Combustão versus Densidade Verdadeira-Hg ...	114
Figura 42.	Gráfico do Índice de Combustão versus Porosidade Aberta	114
Figura 43.	Gráfico do Índice de Combustão versus Porosidade Total	115
Figura 44.	Gráfico do Índice de Combustão versus Área Superficial	115
Figura 45.	Gráfico do Índice de Combustão versus Reatividade 950°C	116
Figura 46.	Gráfico do Índice de Combustão versus Reatividade 1000°C	116
Figura 47.	Gráfico do Índice de Combustão versus Reatividade 1050°C	116

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 - Biomassa	3
2.1.1 Perspectivas de Utilização de Biomassa Como Fonte de Energia	4
2.1.2 Fontes de biomassa no Brasil	5
2.1.3 Considerações sobre algumas biomassas	7
2.1.4 Carvão Vegetal como derivado de biomassa	11
2.1.5 Possibilidades de utilização de Biomassas em Altos-Fornos	12
2.1.6 Caracterização de Biomassas	12
2.2 Carbonização	15
2.2.1 Carbonização da Madeira e de seus Componentes	16
2.2.2 Modelo Físico da Carbonização	18
2.2.3 Parâmetros que Influenciam na Carbonização	19
2.2.4 Principais Produtos dos Processos de Carbonização	21
2.3 Pré-Hidrólise Ácida de Biomassas	24
2.3.1 Caracterização da Celulignina	26
2.4 Processo de Redução Via Alto-forno e seus Princípios de Funcionamento	27
2.4.1 Estrutura do Alto-Forno	28
2.4.2 Matérias-Primas Utilizadas em Altos-Fornos	30
2.4.3 Divisão Analítica do Alto-forno em Zonas	31
2.4.4 Controle Operacional do Alto-forno	32
2.5 Injeção de Materiais pelas Ventaneiras	36
2.5.1 Injeção de Carvões Pulverizados - ICP	37
2.5.3 Sistema de Injeção de Carvões	38
2.5.4 Efeitos da Injeção de Carvão Pulverizado no Alto-forno	42
2.5.5 Qualidade de Carvões para PCI	47
2.6 Processo de Combustão	48
2.6.1 Combustão de Sólidos	49
2.7 Cinética Química	52
2.7.1 Reação <i>In Situ</i> (RIS)	52
2.7.2 Cinética das Reações	52
2.7.3 Técnicas Experimentais Qualitativas no Estudo Cinético	53
2.7.5 Modelo Cinético de Arrhenius	54
2.7.6 Estudo Cinético através de Dados Termogravimétricos	55
2.7.7 Obtenção dos parâmetros cinéticos	57
2.8 Técnica de Análise dos Gases de Combustão Via Cromatografia Gasosa	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Matérias-primas	61
3.2 Ensaio de Carbonização/Desvolatilização das biomassas	63
3.3.1 Análise Química Imediata	64
3.3.2 Análise Química Inorgânica das Cinzas	64
3.3.3 Análise Química Elementar	64
3.4 Análise Granulométrica das Celuligninas	64
3.5 Teste de Moabilidade	65
3.6 Avaliação das Densidades	66
3.6.1 Densidade Aparente	67
3.6.2 Densidade de Empacotamento	68

3.6.3 Densidade Verdadeira	69
3.7 Porosidade (ϵ).....	70
3.8 Tamanho, Diâmetro médio e Área Superficial dos Poros.....	71
3.9 Teste de Combustão – ICP	72
3.9.1 Equipamento de Teste para Combustão de Carbonáceos	72
3.9.2 Análise Cromatográfica dos Produtos Gasosos do Ensaio de Combustão..	75
3.10 Teste de Reatividade ao CO ₂	76
3.11 Análise dos Dados	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 Análises Químicas	77
4.1.1 Análise Química Imediata	77
4.1.2 Análise Química Inorgânica das Cinzas	78
4.1.3 Análise Química Elementar	82
4.2 Teor de Umidade das Celuligninas.....	84
4.3 Análise Granulométrica das Celuligninas	84
4.4. Teste de Moabilidade	87
4.5 Avaliação das Densidades dos Materiais.....	89
4.6 Avaliação da Porosidade	91
4.7 Avaliação do tamanho, diâmetro médio e área superficial dos poros.....	93
4.8 Ensaio de Carbonização.....	95
4.9 Ensaio de Combustão – ICP	98
4.9.1 Teste de Comparação de Médias para o Índice de Combustão-IC	103
4.10 Reatividades ao CO ₂	106
4.11 Análises dos Resultados do Índice de Combustão (IC) versus Propriedades Físico-Químicas dos Carbonáceos Estudados	110
5. CONCLUSÕES	117
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
ANEXOS	131

1. INTRODUÇÃO

Na indústria siderúrgica, a quase totalidade dos minérios de ferro reduzidos mundialmente é via alto-forno, equipamento este que é o maior consumidor de energia neste ramo industrial, em torno de 3,6 Gcal/tonelada de gusa (NASCIMENTO, 2001). Esta energia é na maior parte advinda do carvão mineral ou do carvão vegetal (pequena parcela, sendo significativa apenas em alguns países, em especial o Brasil devido à produção de ferro gusa em fornos menores) carregados pelo topo dos Altos-Fornos. No segmento siderúrgico mundial, o Brasil está em 9º lugar com uma produção de aço bruto de 35.606×10^3 t (IBS, 2007). Hoje, 29,17% do ferro gusa e 17,3% do aço brasileiro são produzidos com carvão vegetal. Considerando-se a origem da madeira para produção de carvão vegetal, no ano de 2008, a demanda foi atendida em 49,2% com carvão proveniente de florestas naturais e 50,8% de florestas plantadas (AMS, 2009).

Ao longo dos anos, diversas técnicas procuraram diminuir a dependência do carvão mineral ou do carvão vegetal, sendo a injeção de óleo muito utilizada na década de sessenta até o início dos anos oitenta, sendo interrompida pela crise do petróleo. Na procura por alternativas, a técnica de injeção de carvões pulverizados (ICP) e a utilização de pelotas auto-redutoras passaram a ser consideradas as mais viáveis e estão sendo aplicadas em larga escala nas siderúrgicas atuais. No entanto, a procura por novos combustíveis e técnicas que possam substituir os carbonáceos tradicionais são constantes, pois a necessidade de reduzir custos associados à crescente preocupação ambiental, leva a indústria siderúrgica a um desenvolvimento permanente. O conceito verde ou ecológico cresce a nível mundial, sendo exemplo disto a produção de gusa no Brasil a partir de carvão vegetal e as mini siderúrgicas – “mini-mills”, que produzem aço a partir de sucata.

Desta forma, a biomassa poderá ser um grande diferencial no processo de redução de minérios de ferro via alto-forno, pois seu emprego poderá ser um fator determinante para a obtenção de certificados de “siderurgia verde”, condição de diferenciação e de “marketing” para empresas consideradas poluidoras nesse campo de atuação. Esta biomassa poderá ser utilizada tanto de maneira tradicional (alto-forno a carvão vegetal), como em novos processos (injeção de biomassa pelas ventaneiras de Altos-Fornos a coque e/ou carvão vegetal), bem como em aplicações mistas.

No caso de aplicações mistas através da injeção pelas ventaneiras, os carvões de biomassas por terem uma excelente combustão, associada ao seu elevado teor de matérias voláteis deverá propiciar a utilização de carvões minerais de baixo “rank” na mistura a ser injetada, o que possibilitaria diminuir ainda mais o custo de injeção, pois estes carvões normalmente apresentam um valor mais baixo de mercado.

Assim, o aprofundamento da utilização de diversas biomassas nos processos de redução de minérios de ferro via alto-forno é de grande interesse para as empresas siderúrgicas, pois o alto preço do petróleo e seus derivados aliados à crescente elevação do preço do coque - devido ao grande aumento de demanda (fator China) - aliados à “certificação verde” faz com que a biomassa seja uma alternativa cada vez mais viável, seja do ponto de vista técnico, ambiental ou econômico.

Em 2004, o Brasil foi responsável por 5% das emissões mundiais de gases que contribuem para o aumento do efeito estufa, sendo que quase 25% são procedentes da indústria e da agricultura modernas e 75% da agricultura tradicional, da conversão de uso na fronteira agrícola e das atividades madeireiras ineficientes e/ou predatórias (MACEDO & CORTEZ, 2005). Segundo o Ministério de Minas e Energia (BEN, 2009), são lançados

na atmosfera anualmente pelo menos 1 bilhão de toneladas de gás carbônico (CO₂), 11 milhões de toneladas de metano (CH₄) e 500 mil toneladas de óxido nitroso (NO_x). Esses três gases são os principais gases do efeito estufa (YU, 2004). A participação das empresas siderúrgicas é considerável, o que faz com que o setor siderúrgico brasileiro busque alternativas para se adequar à nova realidade gerencial, isto é, produzir de forma equilibrada promovendo o desenvolvimento sustentável. Assim, alternativas que reduzam o impacto ambiental são sempre bem vindas.

A utilização de biomassas como fonte de energia pode ser feita na sua forma natural ou através de seus derivados. Madeira, resíduos agrícolas, resíduos florestais, carvão vegetal, álcool, gorduras animais, óleos vegetais e biogás são formas de biomassa utilizadas como combustível. Para a sua utilização como combustível sólido através de uma carbonização/pirólise, as biomassas que apresentam maior possibilidade de utilização são as que possuem maiores geração de resíduos, associados a uma grande produção. Entre as biomassas utilizadas para fins energéticos, estão, entre outras, a cana-de-açúcar, o lixo orgânico (que dá origem ao biogás e outros combustíveis sólidos), a lenha e o carvão vegetal, além dos óleos vegetais oriundos de amendoim, soja, mamona e dendê (que dão origem ao biodiesel) (CENBIO, 2009).

Desta forma, caracterizar diferentes biomassas com intuito de utilização nos processos de redução de minérios de ferro via alto-forno, substituindo em parte o carvão mineral, propiciará uma alternativa tanto no aspecto econômico como no aspecto estratégico, visto que a utilização de biomassa visa a redução dos custos de matriz energética e dos índices de emissões de gases de efeito estufa, pela substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilização de biomassas na técnica de injeção de material pulverizado pelas ventaneiras dos Altos-Fornos - técnica conhecida como Injeção de Carvões Pulverizados (ICP). Desta forma, diferentes biomassas e seus carvões foram caracterizadas fisicamente, quimicamente e energeticamente para se obter os principais dados que são utilizados para os estudos de viabilidade e controle de qualidade dos materiais carbonáceos usados em siderurgia, em escala piloto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Biomassa

Fonte de energia não poluente, a biomassa nada mais é do que a matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia. Uma das principais vantagens da biomassa é a capacidade de renovação. A renovação na biomassa se dá através do chamado ciclo do carbono. A decomposição ou a queima da matéria orgânica ou de seus derivados provoca a liberação de CO_2 na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam o CO_2 e água nos hidratos de carbono, que compõem sua massa viva, liberando oxigênio. THIBEAU (2000) expressou a reação da fotossíntese da seguinte forma: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glicose) + 6O_2 , com $\Delta H = 3,741$ kcal, ou: $1,466$ kg de CO_2 + $0,6$ kg de H_2O + $3,741$ kcal \Rightarrow 1 kg de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ + $1,066$ kg de O_2 .

Desta forma, a utilização da biomassa, desde que não seja de maneira predatória, não altera a composição média da atmosfera ao longo do tempo. Sua utilização como combustível pode ser feita na sua forma bruta ou através de seus derivados. Os principais tipos de biomassa no estado bruto são:

- Madeira e resíduos florestais;
- Resíduos agrícolas ;
- Resíduos pecuários ;
- Lixo urbano.

Os principais processos de obtenção de derivados de biomassa são:

- Prensagem de resíduos: produção de briquetes;
- Pirólise parcial: produção de carvão vegetal;
- Gaseificação por pirólise: produção de gás pobre;
- Fermentação anaeróbica: produção de biogás;
- Fermentação enzimática e destilação: produção de álcool;
- Processos compostos: produção de óleos vegetais.

A Figura 1 apresenta um esquema dos principais produtos energéticos que podem ser obtidos através da biomassa e seus processos de conversão.

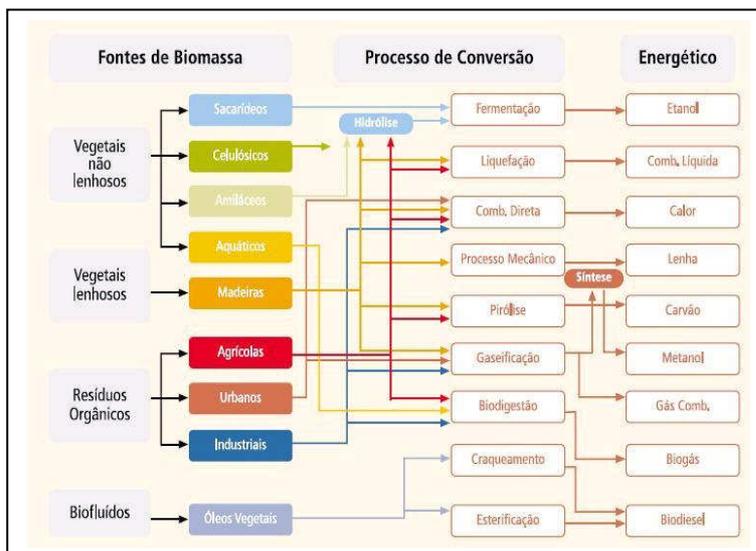


Figura 1. Principais produtos que podem ser obtidos através da biomassa e seus processos de conversão (NOGUEIRA & LORA, 2003).

No Brasil, as fontes de energias renováveis representam cerca de 45% da matriz energética, sendo a biomassa é responsável por cerca de 28%. No mundo, as fontes renováveis representam apenas 20% da matriz total, sendo a energia de biomassa responsável por cerca de 14% e a hídrica por 6% (BEN, 2009). A biomassa, mais que uma alternativa energética, constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e auto-sustentado, baseado na integração do Homem a um ambiente econômico em harmonia com o meio ambiente. Em relação a outros tipos de energias renováveis, a biomassa, sendo energia química, se destaca pela alta densidade energética e pelas facilidades de armazenamento, conversão e transporte.

A utilização da biomassa em larga escala também requer alguns cuidados. Empreendimentos para utilização de biomassa podem ter impactos ambientais preocupantes. O resultado pode ser destruição de fauna e flora com extinção de espécies, contaminação do solo, ar e mananciais de água por uso de adubos e defensivos por manejo inadequado, ou por geração de algum resíduo tóxico. O respeito à diversidade e a preocupação ambiental devem ter a mesma importância da parte econômica nas análises de viabilidade dos projetos de utilização de biomassa (HALL & HOUSE, 1995; BRAGA, 2000).

2.1.1 Perspectivas de Utilização de Biomassa Como Fonte de Energia

A utilização de biomassas como fonte de energia pode ser feita na sua forma natural ou através de seus derivados. Madeira, resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos de animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais, óleos vegetais e biogás são formas de biomassa utilizadas como combustível. Para a utilização como combustível sólido através de uma carbonização/pirólise, as biomassas que apresentam maiores possibilidades de utilização são as que possuem maior geração de resíduos, associados a uma grande produção. Entre as biomassas mais utilizadas para fins energéticos, estão a cana-de-açúcar, a beterraba e o milho (dos quais se extrai álcool), o lixo orgânico (que dá origem ao biogás e outros combustíveis sólidos), a lenha e o carvão vegetal, além dos óleos vegetais de amendoim, soja, mamona e dendê (que dão origem ao biodiesel) (QUIRINO-2009).

No Brasil, alguns grandes empreendimentos em biomassa merecem destaque, principalmente no setor de transportes. A USGA, a Azulina e a Motorina, compostos de álcool, éter etílico e óleo de mamona, foram produzidos como substituto da gasolina com relativo sucesso, dos anos de 1920 até os primeiros da década seguinte - período da crise decorrente da primeira guerra mundial (SUAREZ, 2008).

A mistura do álcool na gasolina, iniciada em 1931, permitiu ao país melhorar o rendimento dos motores a explosão de forma segura e limpa, evitando o uso dos perigosos aditivos tóxicos como o chumbo tetraetílico. O Proálcool, implantado na década de setenta, firmou a opção do álcool carburante como alternativa à gasolina. O programa do biodiesel está sendo implantado para inserir o óleo vegetal como complemento ao óleo diesel. Inicialmente, a mistura será de até 2% do derivado da biomassa no diesel devendo aumentar gradativamente até 20%. A experiência nacional não se limita apenas ao setor dos transportes. O setor de energia elétrica tem sido beneficiado com a injeção de energia proveniente das usinas de álcool e açúcar, gerada a partir da queima do bagaço e palha da cana. Outros resíduos como palha de arroz ou serragem de madeira também são utilizados como matéria-prima em determinadas termoelétricas (NOGUEIRA & WALTER, 2006).

Na siderurgia, experiências da Acesita, no início dos anos setenta, em Minas Gerais, de produção de aço com utilização de carvão vegetal de madeira plantada

(eucalipto) mostraram que é possível a utilização de florestas energéticas sustentáveis. Com o domínio da tecnologia de injeção de finos de carvão (“PCI”), por pequenas empresas, a possibilidade de certificação por créditos de carbono, e a obrigação de utilização de carvão de reflorestamento, a siderurgia a carvão vegetal que era considerada poluente e antiecológica ganhou a possibilidade de ser certificada como empresa ecológica mudando o paradigma e propiciando um crescimento na sua produção, pois novos mercados estão sendo abertos com a certificação verde.

2.1.2 Fontes de biomassa no Brasil

Segundo o Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias-GCEA/IBGE (2009), a safra nacional em 2008, de cereais, leguminosas e oleaginosas, indicou uma produção da ordem de 145,1 milhões de toneladas, superior em 9,0% à obtida em 2007 (133,1 milhões de toneladas). Com relação à área colhida, 2008 apresentou acréscimo de 4,4% sobre a área colhida de grãos em 2007, situando-se em 47,4 milhões de hectares. As culturas investigadas que ocupam as maiores áreas são a soja, com 21,3 milhões de hectares, o milho com 14,5 milhões de hectares e o arroz com 2,9 milhões de hectares. A Tabela 1 mostra a produção, área plantada e a produtividade das principais culturas agrícolas no Brasil em 2007.

Tabela 1. Safra 2007 dos principais produtos agrícolas no Brasil (GCEA/IBGE, 2009)

Produtos Agrícolas	Área (10 ³ ha)	Produção (10 ³ t)	Produtividade (kg/ha)
Total	57.924,5	701.403,6	-
Algodão herbáceo (em caroço)	1.104,5	3.760,4	3.405
Amendoim (em casca)	102,8	225,7	2.195
Arroz (em casca)	2.898,6	11.050,8	3.812
Aveia (em grão)	127,0	244,1	1.922
Batata-inglesa	145,0	3.466,7	23.906
Cacau (em amêndoa)	663,6	228,8	345
Café (em grão)	2.304,7	2.203,6	956
Cana-de-açúcar	6.720,9	513.861,2	76.457
Cebola	58,9	1.223,7	20.770
Cevada (em grão)	96,0	277,8	2.895
Feijão (em grão)	3.947,8	3.429,1	869
Laranja	799,5	18.266,7	22.846
Mamona	154,1	94,6	614
Mandioca	1.938,3	27.479,1	14.177
Milho (em grão)	13.739,1	51.704,4	3.763
Soja (em grão)	20.594,3	58.227,8	2.827
Sorgo (em grão)	617,9	1.316,3	2.130
Trigo (em grão)	1.821,1	4.128,1	2.267
Triticale (em grão)	90,3	214,7	2.379

Embora o volume de resíduos gerados na produção agrícola seja muito elevado (GAUTHIER, 1986; VIANNA & FERREIRA, 2000) uma parte relativamente pequena é

aproveitável para energia hoje, pois não se possui tecnologia com custos adequados de coleta e transporte destes materiais do campo até as unidades fabris. A exceção são os resíduos da cana-de-açúcar (bagaço), que são amplamente utilizados na co-geração de energia elétrica pelas usinas sucro-alcoeiras. No entanto, 80% da área plantada é queimada anualmente para realização da colheita da cana, desperdiçando-se assim a palha da cana. A Tabela 2 mostra a geração de resíduo em algumas culturas agrícolas no Brasil.

Tabela 2. Geração de resíduos em algumas culturas agrícolas no Brasil (GAUTHIER, 1986 e VIANNA & FERREIRA, 2000)

Cultura Agrícola	% em Resíduos * ^G – Gauthier * ^V - Vianna	Geração de Resíduos Vianna	Geração de Resíduos (Palha) (ton/ha.ano) Vianna	Poder Calorífico (kcal/kg) * ^G - Gauthier * ^V - Vianna
Algodão	50* ^G	0,18 ton casca/ton semente com casca	-	3800* ^G 3300* ^V
Arroz	(20 a 25)* ^G 30* ^V	0,22 ton casca/ton arroz com casca	4,0-6,0	3300* ^V 2300* ^V
Coco	50* ^G	0,34 ton casca/ton de coco	-	4200* ^G 3300* ^V
Café	20* ^G 30* ^V	0,21 ton casca/ton de café beneficiado	-	4300* ^G 4200* ^V
Castanha de Caju	50* ^V	-	-	-
Cana de açúcar	80* ^G	0,12 ton bagaço/ton de cana	7,0-13,0	3600* ^G 4250* ^V
Girassol	(10 a 15)* ^G	0,20 ton casca/ton semente com casca	-	3200* ^G 3300* ^V
Madeira	50* ^V	-	-	-
Mandioca	110* ^V	0,8 ton resíduos/ton de raízes	Parte aérea 6,0-10,0	1700* ^V
Milho	(25 a 30)* ^G 130* ^V	-	5,0-6,0	4000* ^G
Soja	240* ^V	-	3,9-4,0	-

A utilização destes resíduos como fonte de energia e principalmente seu emprego na siderurgia, é uma tendência crescente que tem sua importância não só pelo caráter ambiental, mas também econômico, pois este aproveitamento energético das biomassas visa substituir combustíveis fósseis, de valor econômico elevado e altamente poluentes, como no caso dos carvões minerais utilizados na indústria siderúrgica.

Além dos produtos gerados na agricultura, o lixo urbano, principalmente o orgânico pode ser utilizado para gerar energia. Segundo o CEMPRE (2009), o Brasil produz cerca de 130 mil toneladas de lixo por dia, sendo que 66% são de matéria orgânica que pode produzir gases biocombustíveis (biogás) e/ou combustíveis sólidos (celulignina/carvão).

2.1.3 Considerações sobre algumas biomassas

2.1.3.1 Cana de Açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta que pertence ao gênero *Saccharum* L.. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada um híbrido multiespecífico, recebendo a designação *Saccharum* spp. As espécies de cana-de-açúcar são provenientes do Sudeste Asiático. É uma planta da família Poaceae, representada pelo milho, sorgo, e arroz entre outras. As principais características dessa família são a forma da inflorescência (espiga), o crescimento do caule em colmos, e as folhas com lâminas de sílica em suas bordas e bainha aberta (ÚNICA, 2009).

A produção brasileira de cana-de-açúcar em 2008, segundo a GCEA/IBGE (2009) foi de aproximadamente 590 milhões de toneladas, cerca de 14,7% superior à de 2007. A expansão da área a ser colhida em 13,8%, reflexo dos novos projetos que estão sendo implantados no país para atender a demanda energia limpa e renovável, é a principal responsável pelo crescimento da produção. Ela é a matéria-prima mais eficiente para a produção de etanol, obtido do caldo da cana, e gerando ainda bioeletricidade, obtida da biomassa formada pelo bagaço (resíduo fibroso gerado após a extração do caldo) e a palha (pontas e folhas) da cana.

A área cultivada com cana-de-açúcar no Brasil foi de cerca de 6,7 milhões de hectares em 2007, e deve dobrar até 2020, elevando a produção anual para um bilhão de toneladas (ÚNICA, 2009). Estes estudos indicam ainda que a área cultivada deve se estabilizar, mas o volume de cana produzida deve continuar crescendo em função de novas tecnologias, incluindo-se o desenvolvimento de novas variedades de cana, ganhos de produtividade e a chegada do chamado etanol de segunda geração, ou etanol celulósico, prevista a partir de 2015. Até 2012, os investimentos em novas unidades produtoras de etanol, açúcar e bioeletricidade devem chegar a US\$ 33 bilhões (SUAREZ, 2008).

Uma tonelada de cana contém a energia equivalente a 1,2 barril de petróleo, sendo que cerca de 1/3 dessa energia está armazenada quimicamente no caldo (açúcares) e o restante na biomassa de cana: metade no bagaço e metade na palha. Cada tonelada de cana produz 140 kg de bagaço, das quais 90% são usados para produzir energia (térmica e elétrica) na usina.

O bagaço é o material que resta após a moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo e produção de açúcar e etanol. Parte do bagaço sempre foi utilizado pelas usinas para produção de bioeletricidade. É a queima desse material em caldeiras que torna as usinas de açúcar e etanol auto-suficientes em energia elétrica.

2.1.3.2 Milho

O milho (*Zea mays* L.) é um principais cereais cultivados no mundo. O Brasil é o terceiro produtor mundial (6 a 7% da produção mundial). Em 2007, a produção brasileira de milho foi de 51,7 milhões de toneladas em 13,8 milhões de ha colhidos (GCEA/IBGE, 2009). A produção de milho juntamente com a soja, contribui com cerca de 80% da produção de grãos no Brasil. A diferença entre as duas culturas está no fato que soja tem liquidez imediata, dada as suas característica de "commodity" no mercado internacional, enquanto que milho tem sua produção voltada para o mercado interno.

Segundo PIMENTEL & PATZEK (2005), o balanço de energia para converter o milho em etanol é negativo (1,29:1), ou seja, para cada 1 kcal de energia fornecida pelo etanol, são gastos 29% a mais de energia fóssil para produzir álcool, enquanto o balanço energético da cana é positivo (1:3,24); além disso, se produz três vezes mais álcool por

área com a cana do que com o milho. Entretanto, HILL et al. (2006) relatam que os biocombustíveis produzidos de milho e soja são viáveis do ponto de vista econômico, energético e ambiental. O ganho de energia foi de 1:1,25 para o milho e 1:1,93 para a soja.

O custo de produção de etanol de cana é muito inferior ao de milho, U\$0,28/l contra U\$ 0,45/l. Relativo aos combustíveis fósseis, a emissão de gases de efeito estufa foi reduzido em 66% com a produção e combustão de etanol de cana-de-açúcar e 12% com o etanol de milho. Além da produção de etanol, o milho, pode ser utilizado para produzir energia através da utilização de seus resíduos. (SALLA & CABELLO, 2010).

2.1.3.3 Macadâmia

A macadâmia, ou noz-de-queensland, frutífera nativa da Austrália, pertence à família das *Proteaceae*, e à subfamília das *grevileóideas*. Existem duas espécies: a *Macadamia integrifolia*, que é originária de Queensland onde cresce em florestas muito úmidas e a *M. tetraphyla* originária da Nova Gales do Sul; porém, a espécie mais utilizada é a *M. integrifolia*, devido as suas características genéticas e qualidades industriais. A espécie *M. integrifolia* caracteriza-se por árvores perenes de médio a grande porte, alcançando entre quinze e vinte metros de altura. (CEREDA & MARCHI, 1991).

O fruto da macadâmia tem uma forma mais ou menos esférica, possuindo um pequeno bico, de cor verde por seu lado externo, o carpelo pouco espesso e carnoso desse fruto encerra, em geral, uma noz que fica exposta quando sua casca se abre. Por sua vez, dentro dessa noz, protegida por uma casca grossa que costuma ser extraída mecanicamente, fica a amêndoa. A noz de macadâmia, como é simplesmente chamada, é muito nutritiva e concentra altos teores de gordura, que variam entre 70 a 80 % de seu peso total (BITTENBENDER, 1991). Por esse motivo, a extração de seu óleo é extremamente rentável e a qualidade obtida é comparável à do óleo de oliva.

A produtividade depende das variedades e do adensamento do plantio, mas estima-se que em um pomar em plena produção (após doze anos de plantio), oscile entre 30kg e 40kg de noz/árvore (SOBIERAJSKI et al., 2006), permanecendo produtivo por até 50 anos. No Brasil, as primeiras macadâmias foram plantadas na década de quarenta, no Instituto Agrônomo (IAC), pela Seção de Viticultura e Frutas de Clima Temperado, a partir de sementes introduzidas do Havaí (ABM-2009).

A produção mundial de noz macadâmia foi de 98.512 toneladas no ano 2007, sendo a Austrália (42,53%) e os Estados Unidos (27,48%) os maiores produtores, com o Brasil tendo uma pequena participação de 3,76% (MAS, 2009; USDA, 2009 e ABM, 2009).

No Brasil, o segmento é considerado ainda pequeno e o Estado de São Paulo destaca-se com aproximadamente 30% da produção nacional. A noz macadâmia, com alto valor nos mercados interno e externo, representa um nicho com potencial de expansão. O consumo de macadâmia é altamente competitivo com as outras variedades de nozes, e concorre principalmente com a castanha de caju e a castanha do Pará (SOBIERAJSKI et al., 2006). Segundo dados da Associação Brasileira de Noz Macadâmia (ABM, 2009), a densidade média dos pomares é de 220 plantas por hectare e a produtividade média anual de 20kg de “noz em casca” (sem o carpelo), por árvore adulta, sendo que, dependendo dos tratamentos culturais e da variedade, pode-se chegar a 35kg/árvore.

2.1.3.4 Cevada

A Cevada (*Hordeum vulgare* sp. *vulgare*) é um cereal de inverno que ocupa a quinta posição, em ordem de importância econômica, no mundo. O grão é utilizado na industrialização de bebidas (cerveja e destilados), na composição de farinhas ou flocos

para panificação, na produção de medicamentos e na formulação de produtos dietéticos e de café. A cevada é ainda empregada em alimentação animal como forragem verde e na fabricação de ração. O cultivo da cevada em regiões de baixa pluviosidade, inclusive em áreas próximas de deserto, mostra sua adaptabilidade em ambientes diversos com exceção de terras ácidas e molhadas (FAO, 2005).

No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, com a produção brasileira suprimindo apenas 30% da demanda da indústria cervejeira. A produção brasileira de cevada está concentrada na Região Sul, com registros de cultivo também nos estados de Goiás, Minas Gerais e São Paulo. Atualmente, a cevada é cultivada em mais de 96 mil hectares, e a produção é de aproximadamente 278 mil toneladas (GCEA/IBGE, 2009). Os maiores produtores mundiais, segundo a FAO (2005) são a Rússia (12%), Alemanha (9%), Canadá (9%), França (8%), Turquia (7%), Ucrânia (7%), Austrália (5%), Reino Unido (4%), Espanha (3%) e EUA (3%).

2.1.3.5 Madeira

A produção da silvicultura é a proveniente do cultivo de florestas de espécies exóticas, como o eucalipto, o pinus, a acácia-negra, ou de espécies nativas, como a araucária e o mogno, por exemplo. Em geral, os produtos obtidos são: madeira em tora para papel e celulose; madeira em tora para outras finalidades (construção civil, movelaria, náutica); lenha; carvão vegetal e resinas. No extrativismo vegetal, os produtos são simplesmente coletados em vegetações nativas espontâneas, e podem ser produtos madeireiros (madeira em tora, lenha, carvão) e não-madeireiros (borrachas, fibras, gomas, frutos e amêndoas oleaginosas, folhas e raízes medicinais, aromáticas, corantes e alimentícias, entre outros) (AMS, 2007).

Em 2008, a silvicultura foi responsável por cerca de 64% da produção total de carvão vegetal, por cerca de 50% da produção total da lenha, e de aproximadamente 88 % da madeira em tora produzida no País, sendo que tal composição se deve ao fato de o setor industrial madeireiro, em consonância com legislação ambiental, estar atuando no sentido de diminuir a pressão sobre os recursos naturais em geral. A demanda por matéria-prima tem sido atendida mediante a expansão do cultivo de florestas homogêneas, redução dos desperdícios, e adoção da reciclagem de materiais.

Segundo MARRA (1992), a madeira pode ser dividida quimicamente em dois grandes componentes: holocelulose (celulose + hemicelulose) e lignina; outros dois menores, chamados de extrativos e cinzas são também considerados. As cinzas correspondem aos elementos minerais quantitativamente minoritários normalmente presente nas biomassas na forma de óxidos. A organização e quantidade desses componentes apresentam-se diferenciados na madeira. A holocelulose que é constituída por três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio, contribui com a maior parte, representando cerca de 60 - 75% do total dos componentes. A lignina que também apresenta a mesma composição elementar da celulose, representa cerca de 20 - 30%. Os extrativos, aproximadamente 1 - 10%, compreendem um grupo misto de substâncias simples e de polímeros complexos, que se encontram impregnados nas paredes e no lume das células, e por fim, as cinzas: materiais inorgânicos, que representam menos de 1%.

A celulose está organizada em cadeias lineares de homopolissacarídeo de elevada massa molecular, formada pela união de unidades de β -glicose ($C_6H_{12}O_6$) através de ligações β -(1 \rightarrow 4), podendo apresentar de 1000 a 18000 unidades de glicose por moléculas de celulose (KLOCK, 2005).

A hemicelulose é constituída de um conjunto de heteropolissacarídeo que apresenta além de glicose, outros monossacarídeos (hexoses e pentoses), como xilose, manose, arabinose, galactose e ácido glicurônico. A sua estrutura é ramificada, o que lhe atribui características diferentes da celulose (KLOCK, 2005).

A lignina possui seus três constituintes organizados em uma estrutura carbônica constituída por uma cadeia alifática e um anel benzênico, com componente polimérico fenólico tridimensional de ligações cruzadas, ocasionando uma propriedade cimentadora da parede celular, característico de tecidos de plantas lenhosas. A lignina apresenta ainda alto peso molecular. (KLOCK, 2005). A representação esquemática da lignina pode ser vista na Figura 2.

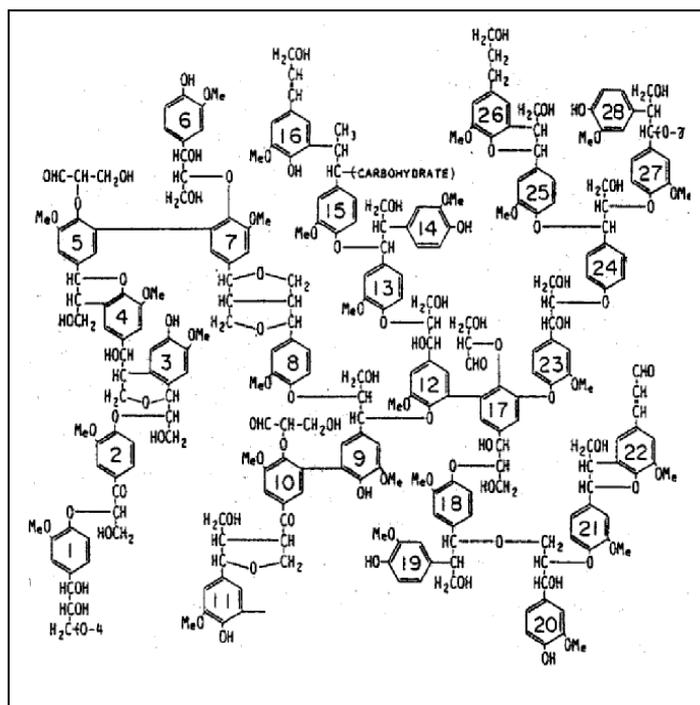


Figura 2. Representação esquemática da lignina (MARRA, 1992)

O termo extrativo da madeira, de acordo com FENGEL & WEGENER (1984), abrange um vasto número de substâncias diferentes que podem ser extraídas da madeira por meios de solventes orgânicos polares e não polares. Todavia, carboidratos solúveis em água e substâncias inorgânicas também pertencem às substâncias que podem ser extraídas da madeira.

2.1.3.6 Lixo urbano

O Brasil produz cerca de 130×10^3 toneladas de lixo por dia, cerca de 45×10^6 de toneladas de lixo por ano, sendo que 76% são depositados a céu aberto em lixões, 13% são depositados em aterros controlados, 10% são depositados em aterros sanitários, 0,9% são compostados em usinas e 0,1% são incinerados (CETESB, 2009). Segundo a CETESB a composição média do lixo domiciliar no Brasil é: 65% matéria orgânica, 25% papel, 4% metal, 3% vidro e 3% plástico. Esse lixo pode se transformar em solução para outra grande questão: a geração de energia. Para que isso ocorra existe uma expressão chave: reaproveitamento de resíduos, que pode significar uma oferta de 120 terawatts/hora,

correspondentes a 15% do total da energia consumida no país. A medida representaria ainda a redução anual do lançamento na atmosfera de dez milhões de toneladas de gás carbônico. Ainda na esfera residual ocupam lugar de destaque os insumos derivados de processos industriais, principalmente da indústria alimentícia, que apresentam potencial químico para transformação em biocombustível. Os mais representativos são os óleos vegetais utilizados na fritura de alimentos, e os ácidos graxos encontrados na gordura animal (CEMPRE, 2009). A produção média de lixo no Rio e em São Paulo é de 0,6 a 0,8 Kg/hab/dia. O Brasil ocupa a 8ª posição na produção de lixo/hab/dia. A primeira posição é ocupada pelos Estados Unidos (2,30 Kg/hab/dia), seguido pela Austrália, Holanda e Alemanha (1,59; 1,25; 1,18 Kg/hab/dia, respectivamente) (SANTOS, 2008). O poder calorífico do lixo varia de 2750 a 3200 Kcal/Kg, com 0,7 a 1,4 % de nitrogênio total. Ao se considerar a produção de gás em aterros, chega-se a um valor médio de 100Nm³/ton, sendo o gás composto basicamente por CH₄ (60%), CO₂ (40%) e traços de H₂, N₂ e H₂S, com poder calorífico de 5000 a 5500 Kcal/m³ (CEMPRE, 2009).

2.1.4 Carvão Vegetal como derivado de biomassa

Carvão Vegetal é o termo genérico do produto sólido obtido da carbonização da biomassa, em especial a madeira. A obtenção do carvão vegetal é prática conhecida desde longa data na história da humanidade, mas o grande desenvolvimento da indústria do carvão vegetal ocorreu durante o curso da 2ª Guerra Mundial (MASUDA,1983). Os objetivos eram múltiplos: fornecimento de matéria-prima para a indústria, produção de carvão para gasogênios, síntese de combustíveis etc. Tais estudos foram praticamente abandonados após 1945, pois a economia mundial se voltou para o petróleo. Alguns países privados de petróleo, distantes dos centros de produção e possuidores de vasta área florestal, tais como Brasil e Austrália, persistiram na produção e utilização de carvão vegetal para o abastecimento energético em geral. O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, com uma produção em 2007 de aproximadamente 10 milhões de toneladas (AMS, 2009), cujo destino principal é a indústria siderúrgica. A Figura 3 apresenta a evolução da produção de carvão vegetal no Brasil, mostrando um aumento significativo de 1971 à 1989, com um forte decréscimo até 2001 e um aumento gradativo até 2007. O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de carvão vegetal do mundo. Em 2006, a produção nacional de carvão vegetal foi de aproximadamente 35,1 milhões mdc, sendo 17,9 milhões mdc de origem de florestas plantadas e 17,2 milhões mdc de florestas nativas.

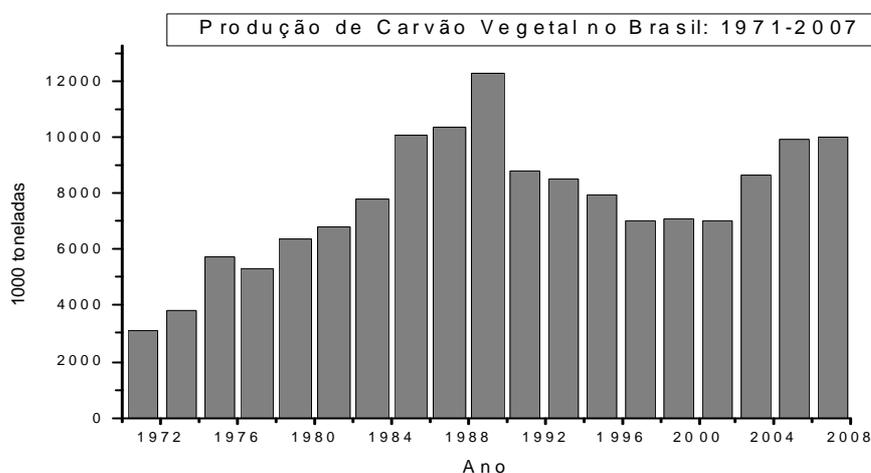


Figura 3. Produção de Carvão Vegetal no Brasil entre 1971 e 2007 (AMS, 2009).

2.1.5 Possibilidades de utilização de Biomassas em Altos-Fornos

Segundo SAMPAIO (1999), para cada tonelada de ferro gusa produzido a carvão mineral são emitidos 1955 t de CO₂. Considerando-se o emprego de carvão vegetal, essa situação se inverte, pois para a produção de uma tonelada de ferro gusa será absorvido 0,16 t de CO₂. No caso de utilização de carvões de outras biomassas, deverá ser feito um estudo sobre a relação emissão/absorção de CO₂. Desta forma, a utilização de carvões de biomassa na siderurgia brasileira é de suma importância, tanto quanto pelo fato econômico, quanto pelo fato ambiental, sendo as principais possibilidades de aplicação (LOPES & PINATTI, 2001):

- Injeção como combustível nas ventaneiras dos Altos-Fornos;
- Como fonte de carbono e de aglomerante nos processos de pelotização, briquetagem e sinterização;
- Como parte da mistura nos carvões a coqueificar.

SAMPAIO (1999) demonstrou que um alto-forno a carvão vegetal, em comparação com um alto-forno a carvão mineral, terá um ganho em créditos de carbono (devido ao balanço positivo de carbono entre o reflorestamento e as emissões gasosas de sua utilização), de aproximadamente 5300 kg de C por tonelada de ferro gusa produzido, considerando-se um reflorestamento de eucalipto com corte aos 7 anos. Desta forma, a utilização de biomassa e seus carvões possibilita uma diminuição da utilização de combustíveis fósseis, propiciando crédito de carbono e criando um forte “marketing” com a possibilidade de comercialização do “AÇO VERDE”.

2.1.6 Caracterização de Biomassas

Dentro de uma panorâmica do aproveitamento da biomassa residual, tanto real como potencial, a caracterização dos produtos é uma fase inicial importante em qualquer estudo sobre aproveitamento da biomassa, e servirá como ferramenta auxiliar em todos os estudos posteriores. O processo de caracterização da biomassa tem por objeto definir as características físicas, químicas e energéticas que permitam avaliar o comportamento e as possíveis linhas de utilização. Entre os parâmetros físicos se estudam a densidade, umidade e distribuição granulométrica. A umidade é um componente inerte que acompanha os resíduos e que diminui a energia calorífica disponível devido à necessidade de evaporá-la nos processos térmicos. A distribuição granulométrica se realiza sobre os produtos que tenham sido submetidos a uma redução primária de tamanho. Os resultados obtidos junto com a densidade aparente e a umidade estabelecem parâmetros para o manejo físico dos produtos, assim como as necessidades de transformação para sua utilização. As avaliações químicas realizadas normalmente são as análises imediatas (carbono, voláteis e cinzas), as análises elementares (C, H, O, N, S). Essas determinações, junto com a umidade, definem o comportamento desses produtos nos processos químicos e em maior grau nos processos termoquímicos. As possibilidades energéticas são avaliadas mediante a determinação do poder calorífico que mostra o potencial como combustível desses produtos. A avaliação das cinzas é importante, pois alguns óxidos são contaminantes/deletérios a diversos processos químicos.

Para caracterizar um combustível, é necessária uma extensa análise química de seus componentes, bem como características da forma pela qual eles estão associados. SOARES

(2000) apresenta um diagrama H/C x O/C para vários materiais carbonáceos (Figura 4), enquanto PINATTI et al. (1999) mostra as fórmulas químicas de vários carbonáceos (Tabela 3).

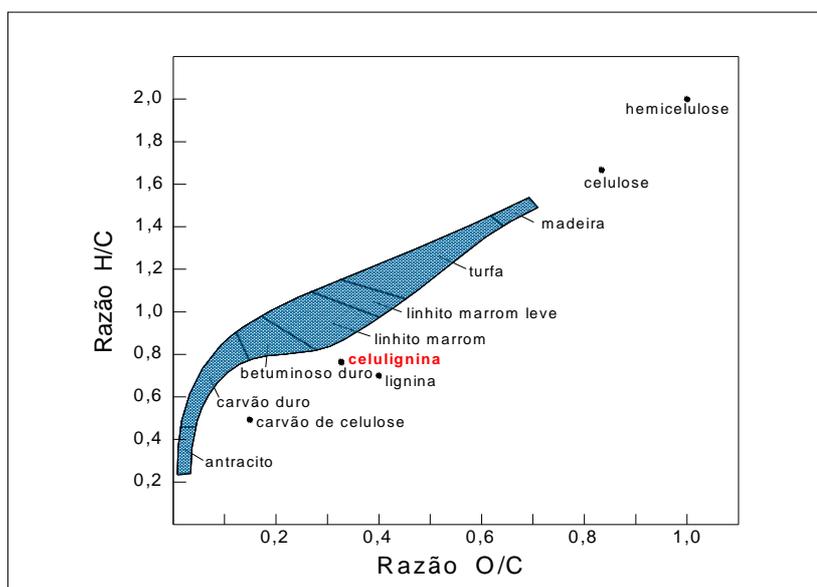


Figura 4. Digrama H/C x O/C para vários materiais carbonáceos (SOARES, 2000).

Tabela 3. Fórmulas químicas de vários carbonáceos (PINATTI et al., 1999).

Carbonáceo	Fórmula Empírica
Madeiras	$C_{4,3}H_{6,3}O_{2,6}N_{tr}$
Celulignina Catalítica	$C_{5,5}H_{4,2}O_{1,8}N_{tr}$
Carvão Vegetal	$C_{4,7}H_{5,8}O_{3,0}N_{tr}$
Componentes da Biomassa:	
Celulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Hemicelulose	$(C_5H_{10}O_5)_n$
Lignina	$(C_{10}H_7O_4)_n$
Carvões Mineraiis:	
Sub-betuminoso	$C_{6,0}H_{4,8}O_{1,0}N_{tr}$
Betuminoso Baixo Volátil	$C_{6,7}H_{4,3}O_{0,14}N_{tr}$
Betuminoso Alto Volátil	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{tr}$
Antracito	$C_{6,8}H_{2,3}O_{0,12}N_{tr}$

A Tabela 4 ilustra, segundo GOLDSTEIN (1982) e JENKIS et al. (1998), a análise imediata e elementar de algumas biomassas, enquanto que a Tabela 5 ilustra a análise das cinzas destas mesmas biomassas.

Tabela 4. Análise imediata e elementar de algumas biomassas (GOLDSTEIN (1982) e JENKINS et al.(1998).

Propriedades		Biomassas							
		Bagaço de Cana	Palha de Arroz	Palha de Trigo	Capim	Casca de Amêndoa	Caroço de Azeitona	Pinus	Carvão Vegetal
Análise Imediata (base seca) %	Carbono Fixo	11,95	15,86	17,71	14,34	20,71	16,28	16,07	84,00
	Matéria Volátil	85,61	65,47	75,27	76,69	76,00	82,00	82,22	15,50
	Cinzas	2,44	18,67	7,02	8,97	3,29	1,72	1,71	0,50
Poder Calorífico (MJ/kg)	PCS	18,99	15,09	17,94	18,06	19,49	21,59	19,59	30,34
Análise Elementar (base seca) (%)	C	48,64	38,24	44,92	46,68	49,30	52,80	49,90	89,05
	H	5,87	5,20	5,46	5,82	5,97	6,69	5,90	2,53
	O	42,82	36,26	41,77	37,38	40,63	38,25	41,80	5,84
	N	0,16	0,87	0,44	0,77	0,76	0,45	0,61	1,68
	S	0,04	0,18	0,16	0,19	0,04	0,05	0,07	0,03
	Cl	0,03	0,58	0,23	0,19	<0,01	0,04	<0,01	-

A análise química evidenciou a grande diferença entre as biomassas e o carvão vegetal. As biomassas apresentaram altos valores para materiais voláteis e baixos valores para carbono fixo.

Tabela 5. Análise de Minerais presentes em algumas biomassas (GOLDSTEIN, 1982 e JENKINS et al., 1998).

Propriedades		Biomassas							
		Bagaço de Cana	Palha de Arroz	Palha de Trigo	Capim	Casca de Amêndoa	Caroço de Azeitona	Pinus	Carvão Vegetal
Análise das Cinzas (%)	SiO ₂	46,61	74,67	55,32	65,18	8,71	30,82	2,35	46,07
	Al ₂ O ₃	17,69	1,04	1,88	4,51	2,72	8,84	1,41	6,20
	Cão	4,47	3,01	6,14	5,60	10,50	14,66	41,20	20,25
	MgO	3,33	1,75	1,06	3,00	3,19	4,24	2,47	3,93
	K ₂ O	0,15	12,30	25,60	11,60	48,70	4,40	15,00	4,13
	Na ₂ O	0,79	0,96	1,71	0,58	1,60	27,80	0,94	5,17
	P ₂ O ₅	2,72	1,41	1,26	4,50	4,46	2,46	7,40	-
	Fe ₂ O ₃	14,14	0,85	0,73	2,03	2,30	6,58	0,73	14,26
TiO ₂	2,63	0,09	0,08	0,24	0,09	0,34	0,05	-	

Os resultados das análises dos óxidos das cinzas mostraram que as biomassas apresentam teores de óxidos muito distintos entre si, podendo inviabilizar o uso de biomassa em determinado processo, devido a alta percentagem de um determinado óxido, por exemplo, os álcalis (Na_2O e K_2O) em processos de combustão em turbinas, devido à corrosão e/ou na utilização em Altos-Fornos, devido à incrustação nos refratários (LOPES, 1988).

2.2 Carbonização

A carbonização consiste em aquecer uma matéria prima - biomassa, até sua decomposição parcial. O resultado desse tratamento é a obtenção, de uma parte, de carvão vegetal e, de outra parte, de produtos voláteis, condensáveis ou não, denominados produtos da destilação da biomassa. Durante o processo ocorre uma concentração de carbono no carvão vegetal, devido à eliminação da maior parte do hidrogênio e oxigênio da biomassa. É usual o emprego de dois termos equivalentes para o mesmo processo químico: "carbonização" quando se visa à obtenção de carvão vegetal como produto mais importante ou "destilação seca" quando a recuperação de produtos químicos representa um fator econômico importante do processo.

Da condensação dos voláteis, resulta o líquido pirolenhoso que se compõe de: ácidos (acético e fórmico), alcatrão solúvel, pequena proporção de metanol (cerca de 1%), água e constituintes menores. Segundo FERREIRA (2000), a proporção de alcatrão total (solúvel + insolúvel) é de 12%, o alcatrão insolúvel e o ácido pirolenhoso são recuperados na proporção de 14,0 kg/t carvão, ou 42% da massa de madeira carbonizada. A matéria volátil não-condensável consiste de compostos gasosos de carbono (CO_2 , CO , C_nH_m) e nitrogênio. O processo de carbonização da madeira, segundo REZENDE et al. (2004), pode ser esquematizado em 4 fases:

1. **Secagem da madeira:** com a vaporização da água absorvida por higroscopia da madeira, da água absorvida através das paredes das células. A faixa de temperatura na secagem vai de 110 a 200°C.
2. **Pré-carbonização ou Torrefação:** ocorre no intervalo entre 180/200°C e 250/300°C, fase ainda endotérmica em que se obtém uma fração do líquido pirolenhoso e pequena quantidade de gases não condensáveis.
3. **Carbonização:** reação rápida e exotérmica, iniciada entre 250°C e 300°C, com a intensificação da decomposição da celulose e hemicelulose. Ocorre expressiva perda de peso, na qual a maior parte da madeira é carbonizada e a maioria do alcatrão solúvel e o ácido pirolenhoso são liberados. Ao se atingir a temperatura de 450 °C o carvão tem cerca de 75% de carbono fixo e se considera que a carbonização está praticamente pronta;
4. **Carbonização final ou Fixação:** em temperatura superior a 350°C, ocorre redução gradual na liberação dos voláteis, principalmente gases combustíveis, continuando a fixação do carbono no carvão vegetal.

As propriedades físicas, químicas e mecânicas do carvão (composição, reatividade a CO_2 , densidade, resistência à compressão) dependem da composição e da estrutura da madeira, da umidade, das dimensões da tora, da temperatura e pressão de carbonização, da taxa de aquecimento da carga no forno e de outras variáveis menos relevantes. O modo de se operar o forno para se obter carvão de boa qualidade é uma técnica ainda empírica,

devido à multiplicidade dos fatores a se considerar e dos meios de monitoração do processo (REZENDE, 2004).

Segundo PINHEIRO et al. (1995), a carbonização da madeira deve ser realizada à temperatura de aproximadamente 500°C, pois o ganho do carbono fixo em altas temperaturas é pequeno quando comparado com a energia gasta para obtê-lo, não sendo portanto recomendado em processos industriais. Na indústria, a carbonização ocorre na faixa de 400°C a 500°C obtendo um carvão vegetal acima de 75 % de carbono fixo. Os mesmos autores mostraram ainda, que na carbonização de madeira, a liberação da matéria volátil se inicia a uma temperatura de $\approx 175^\circ\text{C}$, com uma liberação acentuada até $\approx 354^\circ\text{C}$ e fim de carbonização expressiva a 385°C, não tendo influência se a carbonização é realizada em atmosfera autogerada ou em atmosfera artificial de nitrogênio (N_2).

Estudos realizados por MENDES et al. (1983) mostraram que quanto maior o teor de umidade, maior a geração de finos na carbonização, devido a uma maior formação de trincas internas no carvão vegetal.

2.2.1 Carbonização da Madeira e de seus Componentes

A madeira é composta segundo OLIVEIRA et al. (1984), basicamente, de carbono (50%), oxigênio (44%) e hidrogênio (6%). Existem, ainda, o nitrogênio e sais minerais, os quais, juntos, não representam 1%. Os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio se ordenam de três maneiras diferentes, formando os principais polímeros que compoem a madeira, dando origem à formação da celulose, hemicelulose e lignina. O comportamento da madeira diante do processo de carbonização pode ser representado pelo somatório dos comportamentos isolados desses três principais componentes. Cada um dos componentes da madeira se degrada, durante o aquecimento, de diferentes maneiras, gerando diferentes produtos devido à natureza de sua composição química. A degradação da madeira se processa rapidamente em um curto intervalo de temperatura (250°C e 400°C), provocando grande perda de seu peso.

A hemicelulose é o componente com menor resistência à degradação térmica, começando sua degradação em temperatura próxima de 225°C e se decompondo entre 270 e 330°C, perdendo peso continuamente sob ação do calor. A celulose apresenta seu maior pico a 320°C se exaurindo em torno de 360 °C. 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. Embora a lignina comece a se degradar 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. A perda de peso final experimentada pela lignina é bem menor do que os outros dois componentes da madeira (Klar, citado por ANTAL 1985).

A curva termogravimétrica obtida para a madeira, apresentada na Figura 5, reflete, de maneira aproximada, a soma dos comportamentos individuais de cada componente.

2.2.1.2 Carbonização da Hemicelulose

A hemicelulose é o componente da madeira menos estável devido a sua natureza amorfa. A destilação da hemicelulose gera grandes quantidades de produtos, sendo que à 300°C os principais são: Carvão (31,1%); Alcatrão (15,7%); Líquido Condensado (30,6%) e Gases não Condensáveis (22,6%) (GOLDSTEIN,1981).

O contínuo fornecimento de calor ao processo produz uma mudança brusca no comportamento da hemicelulose, no que se refere ao rendimento em carvão. Na temperatura de 500°C o rendimento é de apenas 10%. O baixo rendimento mostra que a hemicelulose também contribui muito pouco para a formação de carvão no processo de carbonização (ANTAL & GRONLI, 2003).

2.2.1.3. Carbonização da Lignina

Os estudos relativos à pirólise da lignina são relativamente escassos devido, principalmente, à dificuldade de se isolar ou obter este composto. GOLDSTEIN (1981) estudou a pirólise da lignina, obtendo os seguintes resultados mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Produtos da destilação da lignina entre 450°C e 550°C. (GOLDSTEIN,1981).

Produtos	Especificação dos Produtos	Rendimento (%)
Carvão	Resíduo carbonoso	55
Alcatrão	Compostos fenólicos	15
Líquido Condensado	Água, metanol, acetona, ácido acético	20
Gases não Condensáveis	Monóxido e dióxido de carbono, metano, etano.	10

O produto mais abundante é o carvão, mostrando a estreita relação entre lignina e o rendimento em carvão. Um rendimento de 55% de carvão foi obtido em temperatura de 450°C-550°C, compatível com a temperatura dos processos de produção de carvão vegetal, o que demonstra a importância do conteúdo da lignina para a obtenção de carvão vegetal.

2.2.2 Modelo Físico da Carbonização

Ao se colocar uma peça de madeira sob a ação do calor, haverá uma destruição gradativa dos seus componentes que se degradarão de diferentes maneiras sucessivas, formando diversos compostos. Segundo SJÖSTRÖM (1992), já foram identificados mais de 213 diferentes compostos produzidos na carbonização da madeira. Entre o estado inicial e o estado final ocorre uma série de transformações relativamente complexas.

O modelo apresentado por KANURY & BLACKSHEAR (1970) foi desenvolvido para explicar as diversas formas de transferência de calor que ocorrem durante a carbonização, descrevendo as etapas do processo e a maneira como ocorre a carbonização.

A compreensão desse modelo fornece uma ideia qualitativa dos fenômenos que ocorrem durante a transformação da madeira em carvão. Durante o aquecimento da madeira são identificados cinco diferentes espaços de tempo, os quais dão origem a cinco

diferentes etapas ou períodos do fenômeno da carbonização. A Figura 6 mostra esquematicamente os períodos e as zonas relativas à carbonização da madeira.

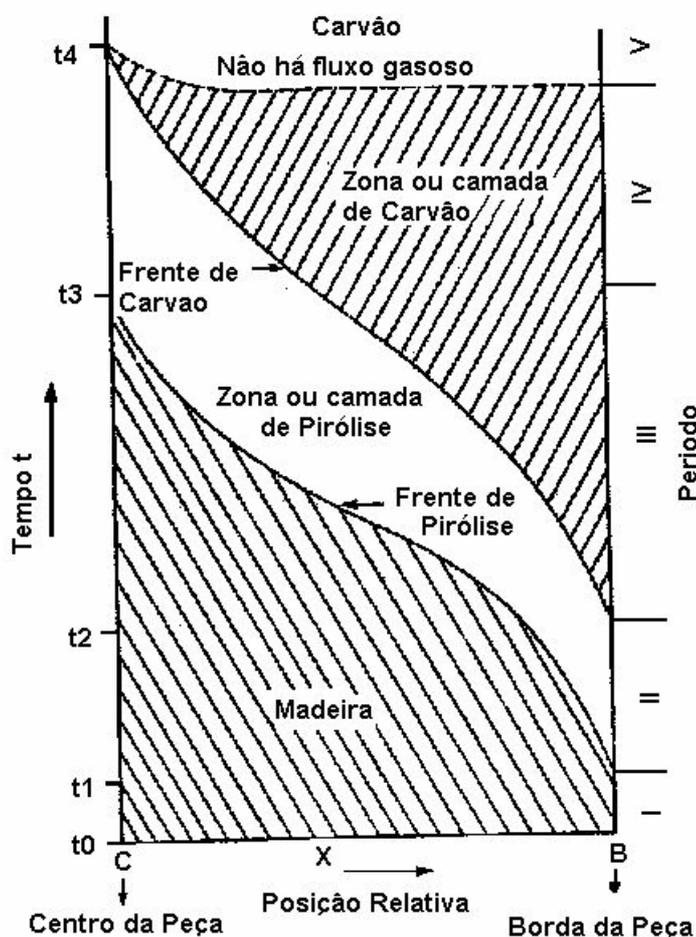


Figura 6. Desenho esquemático mostrando os períodos e as zonas relativas à carbonização da madeira (KANURY & BLACKSHEAR, 1970).

2.2.3 Parâmetros que Influenciam na Carbonização

Além do tipo de biomassa, outros três parâmetros são fundamentais para se definir a qualidade, quantidade e características dos produtos da carbonização. Estes parâmetros são: Temperatura de carbonização, taxa de aquecimento e pressão. A seguir, estes parâmetros são estudados levando-se em consideração suas influências no processo de carbonização, principalmente em relação à valores de rendimentos dos produtos obtidos.

2.2.3.1 Influência da Temperatura

Durante a formação do carvão vegetal, a madeira sofre um processo de decomposição térmica, cuja extensão depende da temperatura final de carbonização. BRANCO et al. (1983). A Tabela 7 mostra a percentagem residual dos constituintes da madeira e a percentagem de perda (entre parênteses) em função da temperatura de carbonização, segundo BRANCO et al. (1983).

Tabela 7. Percentagem residual e perda em percentagem dos constituintes da madeira em função da temperatura de carbonização (BRANCO et al.,1983).

Constituinte	Temperatura			
	100 (°C)	200 (°C)	400 (°C)	600 (°C)
Celulose	40 - (0%)	40 - (0%)	4 - (90%)	2 - (95%)
Hemicelulose	40 - (0%)	36 - (10%)	12 - (70%)	8 - (80%)
Lignina	20 - (0%)	18 - (10%)	11 - (45%)	8 - (60%)
Total	100 - (0%)	94 - (6%)	27 - (73%)	18 - (82%)

À medida que a temperatura de carbonização aumenta, ocorre um decréscimo acentuado das quantidades residuais dos constituintes da madeira, que ainda permanecem como parte integrante do carvão vegetal. Deve-se ressaltar que carvão proveniente de baixa temperatura de carbonização ainda contém quantidades apreciáveis de matérias voláteis (água, acetona, metanol e ácido acético); este fato está relacionado com a baixa extensão da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina durante a carbonização da madeira (ANTAL, 1985).

A temperatura tem influência direta na quantificação dos produtos da carbonização. Dados do CETEC (1980) com madeira de *Eucalyptus grandis*, com 5,5 anos, mostraram que o aumento da temperatura de carbonização de 450°C para 700°C contribuiu para diminuição do rendimento em carvão (de 28,2 para 23,0%).

Além de alterar os rendimentos dos produtos da madeira, a temperatura provoca mudanças substanciais na composição do carvão, com conseqüente diminuição no rendimento em carvão. A saída dos voláteis está diretamente relacionada com a temperatura, ou seja, o carvão produzido em temperatura menor tem um maior teor de matérias voláteis do que o carvão produzido em temperatura mais alta. O comportamento do teor de carbono fixo, como conseqüência, é inverso, ou seja, quanto maior a temperatura maior será o teor de carbono fixo. Trabalhos do CETEC (1980) com a carbonização da madeira de *Eucalyptus grandis* em 3 temperaturas (450°C, 550°C e 700°C) mostraram que o aumento da temperatura de 450°C para 550°C e 700°C contribuiu para diminuição do teor de voláteis (21,03; 10,12 e 7,25%), respectivamente. Já para o carbono fixo, o teor passou de 75,06% à 450°C para 86,53% (550°C) e 89,82% à 700°C.

Se não houver prejuízo de outros fatores, será sempre desejável a produção de carvão com elevado teor de carbono, no entanto, para se obter alto teor de carbono há necessidade de se introduzir no processo quantidades sempre crescentes de energia. WENZL (1970) mostrou que a temperatura de 500°C foi suficiente para produzir carvão vegetal com teor de 89,6% de carbono e que a elevação para a temperatura de 1000 °C aumentava o teor de carbono para 96,6%. É questionável, portanto, se é interessante sob o ponto de vista econômico, produzir carvão com alto teor de carbono.

BEALL et al. (1974) chegaram a resultados semelhantes quanto à variação da composição química do carvão vegetal (análise imediata) e rendimento gravimétrico em função da temperatura de carbonização, ou seja, o aumento no teor de carbono fixo com o aumento da temperatura implica em uma diminuição do rendimento do processo de carbonização. Quanto ao poder calorífico, os autores observaram que o maior valor foi encontrado no carvão carbonizado a 500°C.

2.2.3.2 Influência da Velocidade de Aquecimento

WENZL (1970) carbonizando madeira de “birchwood” na temperatura de 400°C utilizando diferentes taxas de aquecimento (133,3; 50; 25 e 1,2°C/h), mostrou como o rendimento de carvão e alcatrão são influenciados pela taxa de aquecimento. O rendimento em carvão foi crescente da maior taxa de aquecimento para a menor taxa, passando de 25,52% na maior taxa de aquecimento (133,3°C/h) para 39,44% à taxa de 1,2°C/h.

Para o rendimento em alcatrão obteve-se o inverso: a diminuição da taxa de aquecimento foi acompanhada também de uma diminuição do rendimento em alcatrão. O rendimento em alcatrão diminuiu de 18,0% a 133,3°C/h para 1,80% a 1,2°C/h.

2.2.3.3 Influência da Pressão

A variação da pressão também exerce notável influência sobre os rendimentos dos diversos produtos de carbonização. KATYAL et al. (2002) observaram que um aumento de pressão até 3 MPa aumentava consideravelmente o rendimento de carvão; a partir desta pressão, ocorria uma estabilização até que, em 7 MPa, o rendimento em carvão começava a diminuir. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que os rendimentos variam sensivelmente quando se alteram às condições de temperatura e pressão do processo. Estas experiências foram relatadas por Violette, citado por MOCHIDZUKI et al. (2002), às quais foram conduzidas em tubos de vidro contendo madeira, selado nas extremidades e aquecido de 160°C a 340°C, não tendo sido, portanto, determinada a pressão atingida durante a experiência.

Tabela 8. Influência da pressão e temperatura sobre o rendimento de carvão (Violette, citado por MOCHIDZUK et al., 2002).

Temperatura de Carbonização (°C)		160	180	200	220	240	260	280	320	340
Rendimento em carvão (%)	A*	98,0	88,6	77,1	67,5	50,8	40,2	36,2	31,8	29,7
	B**	97,4	93,0	87,7	86,4	83,0	82,5	83,8	78,7	79,1

A* = Carbonização à pressão ambiente; B** = Carbonização sob pressão

No processo de carbonização ocorre uma grande expulsão de carbono sob a forma de CO, CO₂, hidrocarbonetos e no líquido condensado. Se o processo é conduzido sob pressão, possivelmente não haverá a perda ou extração de diversos compostos sob a forma gasosa, os quais permanecerão retidos no carvão. Pode-se observar que o rendimento em carvão na experiência conduzida a 340°C sob pressão, é quase três vezes maior do que aquele obtido em carbonização à pressão ambiente (MOCHIDZUK et al., 2002).

2.2.4 Principais Produtos dos Processos de Carbonização

Distinguem-se três produtos básicos formados durante o processo de carbonização: Carvão Vegetal, Produtos condensáveis e Produtos gasosos. FERREIRA (2000) mostrou que a carbonização da madeira de *Eucalyptus grandis* produziu (% em massa, base seca) 33,0% de carvão com 86% de carbono fixo (CF), 35,5% de líquido pirolenhoso, 6,5% de

alcatrão insolúvel e 25,0% de gases não condensáveis. No estado atual da arte, o alcatrão insolúvel e o ácido pirolenhoso são recuperados na proporção de 140 kg/t carvão, ou 42% da massa de madeira carbonizada (VELLA et al., 1989).

Dos produtos passíveis de serem obtidos a partir da destilação seca da madeira, o carvão tem sido tradicionalmente o mais importante, No entanto, cresce cada vez mais o interesse pelo aproveitamento industrial dos demais produtos da destilação seca da madeira. A Tabela 9 apresenta as amplas possibilidades de utilização dos produtos da destilação seca da madeira.

Tabela 9. Possibilidades de utilização dos produtos da carbonização da madeira (BARBOSA, 1986)

Produto	Sub-produto	Usos
		Metalurgia e Siderurgia
	Carvão	Carvão Ativado Combustível Indústria Carboquímica Agente Filtrante e Descorante
	Metanol	Solvente de Vernizes/Tintas e Síntese de Formaldeído
Ácidos Pirolenhosos	Ácido Acético	Fabricações de Acetatos, Síntese Orgânica de Corantes e Produtos Farmacêuticos
	Acetona	Solventes, Resinas, Corantes e Plásticos
	Alcatrão	Combustível, Dissolventes, Desinfetantes, Produtos Farmacêuticos, Aromatizante e Preservação de Madeira.
	Gases Combustíveis	Combustível e Geração de Eletricidade

2.2.4.1 Carvão Vegetal

Devido às diversas técnicas/processos de carbonização, bem como uma diversidade de tipos de biomassas a serem utilizadas como matéria prima, pode-se obter carvões muito diferentes, com diversidade nas suas propriedades físico-químicas.

Os principais tipos de carvão estão diretamente associados à sua aplicação (MASUDA, 1983).

1) Carvão doméstico: O carvão deve ser facilmente inflamável e emissão mínima de fumaça. Sua composição química não tem importância fundamental, podendo ser obtido a baixas temperaturas (350°C - 400°C).

2) Carvão metalúrgico: Utilizado na redução de minérios de ferro em altos-fornos, fundição etc. A preparação desse carvão demanda técnicas mais elaboradas. A carbonização deve ser conduzida à altas temperaturas (600°C no mínimo). Do ponto de vista mecânico, ele deve ser denso, pouco friável e ter uma boa resistência. Do ponto de vista químico, a taxa de materiais voláteis e cinzas devem ser baixas, com um teor mínimo de 75% de carbono fixo.

3) Carvão para a indústria química: As exigências são principalmente uma elevada pureza, associada às altas reatividade química e porosidade. Para obtenção destas características, certos tratamentos preliminares na madeira devem ser efetuados.

4) Carvão Combustível: O carvão deve ser de fácil pulverização (muito friável), boa inflamabilidade e deve ter um teor em carbono de no mínimo 80%.

2.2.4.2 Produtos Condensáveis

Tais produtos são representados pela água (no mínimo $\frac{3}{4}$ da totalidade dos produtos condensáveis), seguido pelo ácido acético, álcool metílico, acetona e alcatrões. Normalmente, os produtos condensáveis se separam por repouso, em duas camadas: uma camada inferior formada por alcatrão bruto onde o creosoto é o constituinte mais importante e uma camada superior aquosa, onde são encontrados o ácido acético, álcool metílico, acetona e alcatrões solúveis dissolvidos em 80-85% de água. Essa camada é denominada de ácido ou licor pirolenhoso (GOLDSTEIN,1981).

Em termos de rendimento, os valores encontrados para estas duas frações têm estado compreendidos entre 40 e 45% para o caso do ácido pirolenhoso e entre 5% e 15% para o alcatrão, com base na madeira seca. Na Tabela 10, são apresentados os produtos condensados na destilação seca de diferentes tipos de madeiras (expressos em % de madeira seca).

Tabela 10. Produtos condensáveis na destilação seca da madeira (GOLDSTEIN,1981).

Madeira	Ácido Acético (%)	Metanol (%)	Acetona (%)	Alcatrão (%)
Coníferas Europeias	2 - 3,5	0,4 - 0,9	0,18 - 0,20	10 - 20
Folhosas Temperadas	5 - 8	1,6 - 2,5	0,20	6 - 8
Folhosas Tropicais	2 - 6	0,7 - 2,5	0,15 - 0,20	4 - 14

2.2.4.2 Produtos Gasosos

O volume e a composição dos gases não-condensáveis bem como os demais produtos da destilação dependem da madeira e da técnica de carbonização empregada. A destilação seca (carbonização) da madeira fornece em média 25% de seu peso em gás. Seu poder calorífico a 15°C corresponde em média a 1.300 calorias/m³. A composição química quantitativa média desses gases é a seguinte: Dióxido de Carbono (CO₂) (60,0%), Monóxido de Carbono (CO) (30,0%), Metano (CH₄) (3,0%), Hidrogênio (H₂) (3,0%), Vapores de Ácido Pirolenhoso (1,5%) e Outros (2,5%) (GOLDSTEIN, 1981).

BEALL et al. (1974) procederam análise química dos gases provenientes da carbonização, coletados em diferentes temperaturas de extração, e comprovaram que a temperatura de carbonização exerce forte influência na composição dos gases. Os autores trabalharam com temperaturas variando de 600 °C à 950 °C. Para o gás H₂, o percentual passou de 35,5 % à 600 °C para 67,0% à 950 °C e para o CH₄ houve diminuição de 21,5 % à 600 °C para 7,0% à 950 °C. Com base nesse estudo, BRANCO et al. (1983) expressaram a concentração de matéria volátil, expressa em percentagem volumétrica, em um polinômio de terceira ordem, para T > 600°C:

$$\%H_2 = -382,9123 + 1,3905T - 1,4787*10^{-3}T^2 + 5,4116*10^{-7}T^3 \Rightarrow r: 0,9997;$$

$$\%CO_2 = 232,7677 - 0,6299T + 5,9464*10^{-4}T^2 - 1,8853*10^{-7}T^3 \Rightarrow r: 0,9996;$$

$$\%CO = 109,8292 - 0,4345T + 6,4025*10^{-4}T^2 - 3,0192*10^{-7}T^3 \Rightarrow r: 0,9869;$$

$$\%CH_4 = 140,2490 - 0,3258T + 2,4350*10^{-4}T^2 - 5,0564*10^{-8}T^3 \Rightarrow r: 0,9997.$$

A matéria volátil é considerada totalmente liberada a 1000 °C. Os resultados foram expressos na forma de um polinômio de terceira ordem para 150 °C < T < 1000 °C:

$$\%MV = 5,8512 - 0,0531T + 3,1564*10^{-4}T^2 - 1,6714*10^{-7}T^3 \Rightarrow r: 0,9918$$

2.3 Pré-Hidrólise Ácida de Biomassas

A partir da crise do petróleo na década de setenta, o mundo vem procurando fontes alternativas de energia. Entre elas, encontra-se a biomassa, que na sua maior parte é utilizada na forma tradicional de lenha ou carvão vegetal. Segundo PINATTI et al. (1999), a utilização de forma eficiente e sustentável dessa fonte de energia pode trazer numerosos benefícios ambientais e sociais, se comparado com o uso de combustíveis fósseis. As maiores fontes de biomassa hoje disponíveis estão na forma de rejeitos de resíduos florestais (galhos, folhas etc.), de serrarias, da agroindústria (em especial cascas e bagaços) e da matéria orgânica do lixo. Uma forma alternativa de aproveitamento de biomassa está em desenvolvimento através do Programa BEM, conduzido pelo Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti em associação com a RM – Materiais Refratários Ltda.

O processamento da biomassa é feito a partir da pré-hidrólise ácida diluída da biomassa em um Reator Tipo Falha Segura, com objetivo de hidrolisar a hemicelulose gerando o pré-hidrolisado abrindo porosidade na celulose e globulizando a lignina. A parte líquida, o pré-hidrolisado, se destina à produção de químicos de biomassa (álcool, furfural ou xilitol) e a parte sólida, celulignina, destina-se como combustível. O processo de pré-hidrólise ocorre à temperatura de 160°C, 0,7 MPa de pressão, concentração de 1% H₂SO₄ e um tempo de 25 min. O ciclo do processo demanda 10 min. para carregamento, 25 min. para aquecimento, 25 min. para pré-hidrólise, 10 min. para descarga do pré-hidrolisado, 10 min. para a recuperação de açúcar e 10 min. para descarregamento totalizando 90 min. para o processamento completo. Na Figura 7 é apresentado o reator piloto, com capacidade de processar 300Kg de biomassa seca por batelada, perfazendo um total de 4,8 t/dia. O reator industrial em fase de fabricação terá capacidade de 4,5 t de biomassa por batelada, com um total de 72t de biomassa processada em um dia (ROMÃO, 2000).

Como resultado deste processo têm-se duas “*commodities*” de alta qualidade e valor agregado. A primeira é uma parte líquida que consiste em uma solução ácida de açúcares, prioritariamente de xilose destinado à produção de químicos de biomassa (furfural, álcool ou xilitol), denominada de Pré-Hidrolisado (PH). A segunda “*commoditie*” é a parte sólida não digerida que chamamos de celulignina (celulose + lignina) na forma porosa e desmineralizada (baixo teor de K + Na) (PINATTI et al., 2000). A maximização técnico-econômica, segundo ROMÃO (2000) do processo depende dos seguintes pontos:

- 1º) Efetiva coleta seletiva de plásticos, metais e vidros para que estes produtos não ocupem espaço no reator.
- 2º) Minimização das cinzas (pedras, cacos, terras, areias, argilas etc.). Em uma grande cidade, o teor de cinzas no lixo é da ordem de 5%; em cidades pequenas (ruas sem asfalto e casas com quintais) o teor de cinzas pode chegar a 40% (CEMPRE, 2009).
- 3º) A tecnologia de pré-hidrólise elimina os contaminantes dos produtos finais (celulignina e furfural) rejeitando os mesmos para os efluentes líquidos.



Figura 7. Reator piloto de pré-hidrólise ácida (ROMÃO, 2000)

A triagem do lixo urbano é essencial para o processamento de pré-hidrólise, pois reaproveita-se parte dos resíduos (plásticos, metais, vidros e papel/papelão) de valor econômico, concentrando o lixo em material orgânico, otimizando assim o volume do reator com a parte orgânica a ser hidrolisada. A Figura 8 ilustra um fluxograma, apresentado por ROMÃO (2000), de triagem do lixo seguida da pré-hidrólise da matéria orgânica do lixo – MOL.

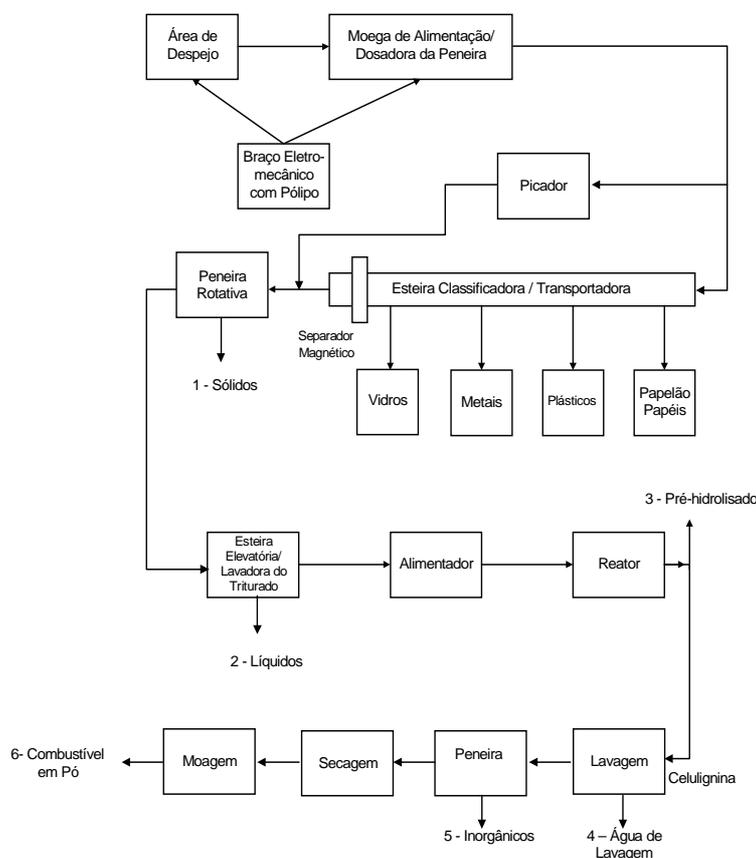


Figura 8. Fluxograma de triagem do lixo e pré-hidrólise da parte orgânica do lixo (segundo ROMÃO, 2000).

2.3.1 Formação da Celulignina

As biomassas são compostas por celulose, hemiceluloses e lignina. As paredes celulares são compostas de macrofibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas de celulose e que se arranjam espacialmente conforme ilustrado na Figura 9 (VIEIRA, 2000). As fibras de celulose arranjam-se aproximadamente segundo uma simetria hexagonal sendo que o diâmetro das macrofibrilas é de $\cong 50$ nm, contendo 13 microfibrilas. As microfibrilas com diâmetro de $\cong 10$ nm contêm 12 micelas e estas com diâmetro da ordem de 3 nm contendo de 30 a 35 moléculas de celulose.

Neste modelo (VIEIRA, 2000) pode-se estimar a área superficial específica (área por unidade de massa) da biomassa. A área específica teórica da célula é da ordem de $0,7$ m^2/g , da macrofibrila da ordem de 50 m^2/g , da microfibrila da ordem de 200 m^2/g , da miscela da ordem de 900 m^2/g e das moléculas da ordem de 1300 m^2/g .

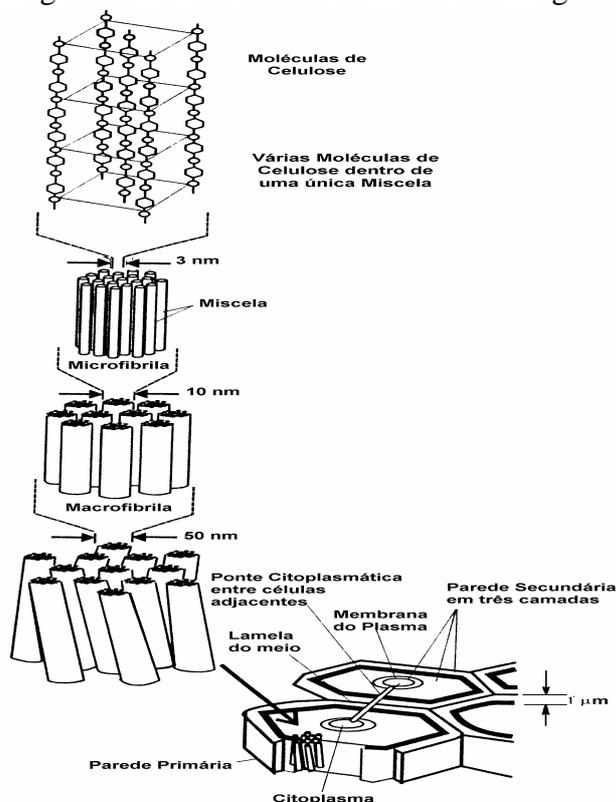


Figura 9. Microestrutura das paredes celular (VIEIRA, 2000).

Na Figura 10, VIEIRA (2000) apresenta uma fotomicrografia do corte de uma célula vegetal, mostrando as diversas camadas da parede celular. A celulose, hemicelulose e lignina se comportam como poliálcoois onde o grupo funcional principal é o grupo OH.

A pré-hidrólise processa-se no interior de um Reator Tipo Falha Segura (ROMÃO, 2000) onde a biomassa picada é compactada e, em seguida, injeta-se a solução ácida. O íon H^+ isto é H_3O^+ (Hidroxiônio) penetra na parede celular, reage com a hemicelulose (hidrólise) absorvendo a molécula de H_2O , liberando o H^+ que catalisado pelos inorgânicos formam parcialmente H_2 , aumentando a pressão interna e explodindo a parede celular num processo similar a um vulcanismo. A lignina é globulizada tendo em vista que a temperatura de pré-hidrólise é maior que a temperatura de sua vitrificação (PINATTI et al., 1999). Segundo VIEIRA (2000), o material sólido remanescente (celulignina) é um material poroso de grande área específica der aproximadamente 80 m^2/g . Devido a esta

porosidade macromolecular, a celulignina tem um comportamento catalítico. VIEIRA (2000) apresenta na Figura 11 micrografias da celulignina de madeira, obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da UNICAMP.

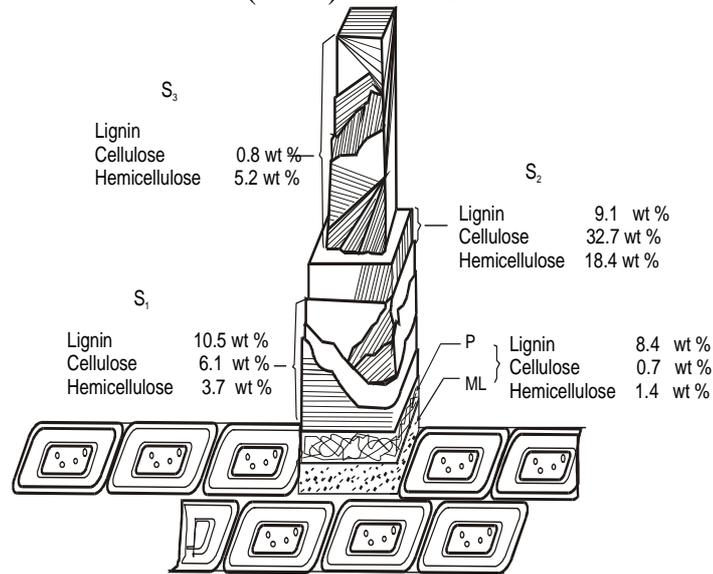
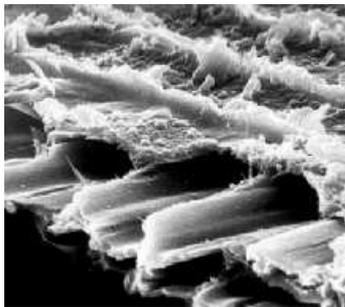
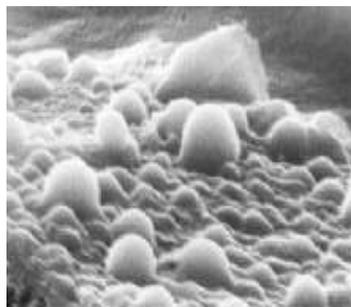


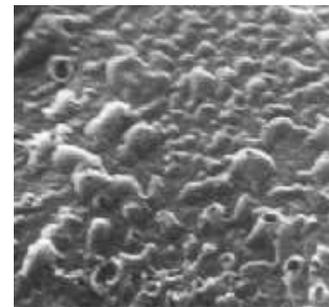
Figura 10. Estrutura da parede celular (VIEIRA, 2000).



Fratura frágil da celulose



Globulização da lignina



Microvulcões na parede interna

Figura 11. Micrografias da celulignina (VIEIRA, 2000).

2.4 Processo de Redução Via Alto-forno e seus Princípios de Funcionamento

A operação do alto-forno tem apresentado evoluções notáveis nas últimas décadas, em função da verdadeira revolução causada a partir da dissecação de alguns fornos no Japão (MEDEIROS et al., 2000). Somado a essa evolução, veio o grande desenvolvimento da eletrônica, o que possibilitou uma maior coleta de dados e possibilidade de controle através de sensores acoplados em todas as partes do alto-forno. De uma maneira elucidativa pode-se considerar o alto-forno como um conjunto de 3 aparelhos bem distintos:

- Um intercambiador químico e térmico;
- Um forno de fusão;
- Um gasogênio fornecendo as calorias e o gás redutor necessário.

O princípio de funcionamento do alto-forno pode ser descrito de forma sucinta: O ar insuflado pelas ventaneiras irá reagir com o coque gerando gás CO e calor, estabelecendo uma taxa de consumo de coque. Da mesma forma, o combustível e o O₂ injetados nas ventaneiras propiciarão também uma fonte de calor e CO, assim, o fluxo ascendente de gás redutor em alta temperatura irá trocar calor com a carga, determinando as isotermas no interior do alto-forno. Em contrapartida, a carga sólida (carga metálica, coque e fundentes) terá um fluxo descendente, sendo parte do coque consumido e a carga metálica reduzida e posteriormente fundida juntamente com os fundentes. Na Figura 12 é mostrado o posicionamento das principais reações que ocorrem no alto-forno.

A presença dos óxidos de ferro (FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃) e do gás redutor (CO e H₂), com vários níveis de redução é definida pela concentração do redutor e da temperatura ao longo do forno; desse modo, o fluxo ascendente do gás e o descendente dos sólidos determinam um perfil de temperatura no interior do alto-forno definindo as reações possíveis de ocorrerem. (MEDEIROS et al., 2000).

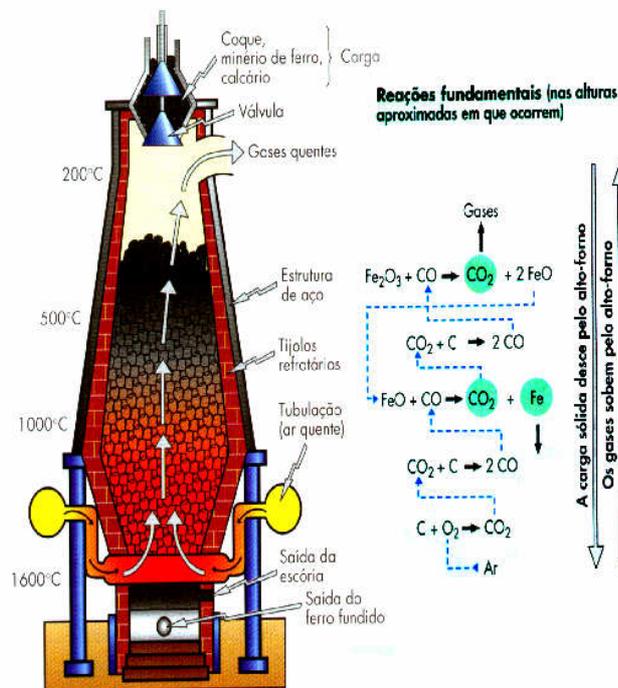


Figura 12. Desenho esquemático mostrando as reações fundamentais ao longo do alto-forno (MEDEIROS et al., 2000).

2.4.1 Estrutura do Alto-Forno

O Alto-forno se divide propriamente em 5 partes (Topo, Rampa, Ventre, Cuba e Cadinho), contendo ainda várias regiões importantes, como: carcaça “externa”, revestimento refratário, anel de ventaneiras etc. No caso dos refratários para cada parte do alto-forno (Temperaturas e reações específicas) utiliza-se um material diferente. Para proteção da carcaça externa, utiliza-se um sistema de refrigeração no corpo que são: staves, placas e/ou chuveiros. Na Figura 13 é mostrada a divisão estrutural de um alto-forno. A descrição sucinta das partes estruturais está a seguir (LINGIARDI, 2004):

- **Topo:** É a parte superior do alto-forno, onde é feito o carregamento das matérias-primas. É importante frisar a importância do carregamento do forno, pois a distribuição das matérias-primas possibilita modificar a permeabilidade do forno e conseqüentemente a marcha deste, tornando assim uma importante ferramenta no controle do processo. Nesta região, também se encontra os equipamentos de limpeza de gás, os quais têm cada vez mais importância devido ao controle ambiental.
- **Cuba:** É a maior porção do alto-forno onde ocorrem as principais reações de redução. Nesta região se encontra a zona seca/granular.
- **Ventre:** Região acima da rampa, onde se encontra o anel das ventaneiras e conseqüentemente a zona de combustão; nesta região, os gases se expandem e se distribuem através da zona de coesão.
- **Rampa:** Região imediatamente abaixo das ventaneiras, onde se encontra a zona de gotejamento e a raiz da zona de coesão.
- **Cadinho:** Região inferior onde o material líquido se acumula antes de ser vazado. Tem-se a presença do “homem morto” (empilhamento de coque não ativo), com ocorrências das reações metal-escória e incorporações de elementos no ferro gusa.

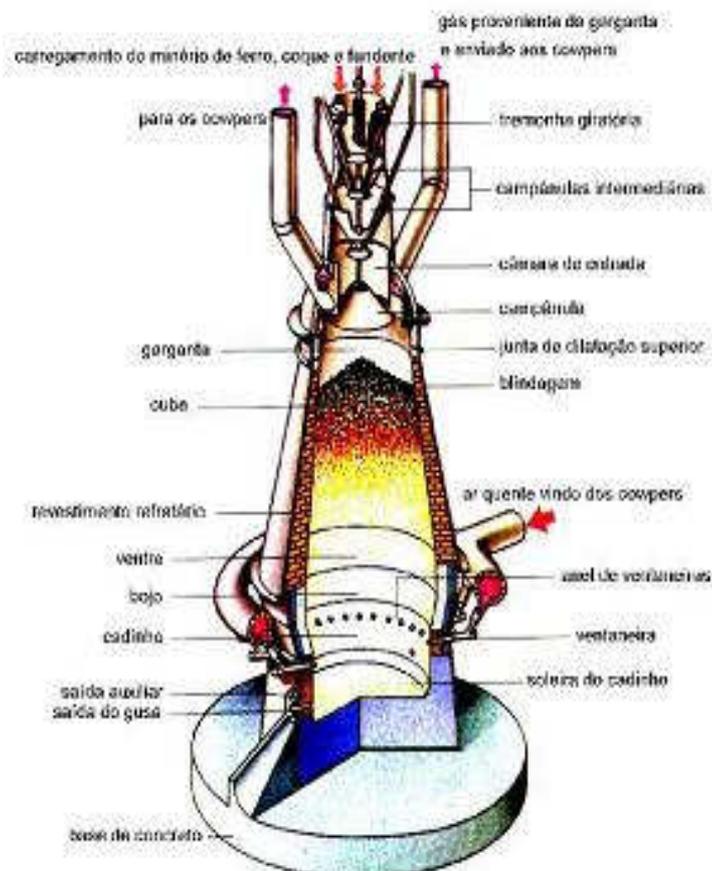


Figura 13. Representação em corte vertical, mostrando a estrutura de um alto-forno (LINGIARDI, 2004).

2.4.2 Matérias-Primas Utilizadas em Altos-Fornos

As matérias-primas básicas da indústria siderúrgica são as seguintes:

- ◆ Carga Metálica (Minério de ferro, Sínter e Pelotas)
- ◆ Combustível/Redutor (Carvão Mineral, Coque e Carvão Vegetal)
- ◆ Fundentes (Calcário e Calcário Dolomítico)

2.4.2.1 Carga Metálica

O minério de ferro é a principal matéria prima do alto-forno, pois é dele que se extrai o ferro. Os minerais que contêm ferro em quantidade apreciável são os óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. Os mais importantes para a indústria siderúrgica são os óxidos, sendo eles:

- ✓ Magnetita (óxido ferroso-férrico) → Fe_3O_4 (72,4% Fe)
- ✓ Hematita (óxido férrico) → Fe_2O_3 (69,9% Fe)
- ✓ Limonita (óxido hidratado de ferro) → $2\text{FeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (48,3% Fe)

O minério de ferro pode ser classificado em função do percentual de Fe, sendo considerado Rico com 60 a 70% de Fe; Médio, com 50 a 60% de Fe e Pobre, com menos de 50% de Fe.

O minério de ferro necessita ser beneficiado para ser utilizado nos altos-fornos, o termo genérico “beneficiamento” compreende uma série de operações que têm como objetivo tornar o minério mais adequado para a utilização nos altos-fornos. Estas operações são britagem, peneiramento, moagem, concentração, classificação e aglomeração. A aglomeração visa aproveitar os finos de minério, produzindo um material (sinter ou pelotas) que melhoraram a permeabilidade da carga do alto-forno, reduz o consumo de carvão e acelera o processo de redução. Os processos mais importantes de aglomeração são a sinterização e a pelotização (ARAÚJO, 1997).

A sinterização consiste em aglomerar finos de minério de ferro numa mistura com aproximadamente 5% de finos de carvão e/ou coque. A ignição da carga é por intermédio de queimadores com o auxílio do fluxo de ar imposto ao leito. A temperatura que se desenvolve durante o processo atinge cerca de 1200°C, suficiente para promover uma ligação das partículas finas do minério, resultando num produto uniforme e poroso chamado sinter. As plantas de sinterização são localizadas dentro das usinas siderúrgicas, pois o objetivo principal é o de aproveitar os resíduos gerados no manuseio dos minérios e/ou dos carvões.

A pelotização é um processo de aglomeração de ultra-finos de minério de ferro (< 0,15 mm) produz aglomerados esféricos com tamanho entre 8 e 18 mm - pelotas cruas de minério de ferro com adição de carvão (pelotas autoreduzoras), cerca de 10% de água e, geralmente, um aglomerante de natureza inorgânica. Uma vez obtidas as pelotas cruas, essas são secas, pré-aquecidas e depois queimadas. As plantas de pelotização são localizadas próximas das minas de minério de ferro, pois visa aproveitar os finos gerados na mineração e/ou no beneficiamento dos minérios, produzindo uma matéria-prima de excelente resistência mecânica, que propicia seu transporte em longas distâncias (MASUDA, 1983).

2.4.2.2 Combustíveis/Redutores

Os combustíveis utilizados no alto-forno são: o coque (proveniente da coqueificação de carvão mineral sub-betuminoso), o carvão mineral “PCI” que é injetado pulverizado nas ventaneiras e/ou carvão vegetal proveniente de madeira que pode ser introduzido no forno pelo topo (“goela”) e/ou pelas ventaneiras (pulverizado). Os combustíveis/redutores possuem três utilidades: - Fornecedor de calor para a combustão; - Fornecedor do carbono para a redução de óxido de ferro e - Fornecedor de carbono como principal elemento de liga do ferro gusa.

O coque é obtido pelo processo de “coqueificação”, que consiste no aquecimento a altas temperaturas, em câmaras hermeticamente (exceto para saída de gases) fechadas, do carvão mineral coqueificável. No aquecimento, ao atingir temperaturas entre 450 °C e 600 °C, o carvão apresenta um amolecimento, propiciando uma coalescência e aglomeração. Na ausência de ar, as moléculas orgânicas complexas que constituem o carvão mineral se dividem, produzindo gases e compostos orgânicos líquidos de baixo peso molecular e um resíduo carbonáceo relativamente não volátil. Este resíduo resultante é o “coque”, que se apresenta como uma substância porosa, heterogênea.

Os carvões minerais tipo “PCI”, são um tipo de carvão que necessita de algumas características peculiares: uma dureza baixa (medida pelo índice HGI), uma alta combustibilidade e reatividade, além de baixo teor de cinza. (CALDEIRA FILHO et al., 1995).

O carvão vegetal ou de “madeira” é fabricado mediante pirólise da madeira, isto é, quebra das moléculas complexas que constituem a madeira, em moléculas mais simples, mediante calor. O aquecimento para a carbonização da madeira é feito pela combustão de parte da madeira (fornos mais simples), ou por combustão externa (fornos mais modernos). A carbonização produz carvão vegetal, gases condensáveis (alcatrão, álcool etc.) e gases não condensáveis (CO₂, CO, H₂ etc.). Estes gases podem ser aproveitados como subprodutos, e/ou queimados para aproveitamento de seu valor energético (PINHEIRO, 1995).

2.4.2.3 Fundentes

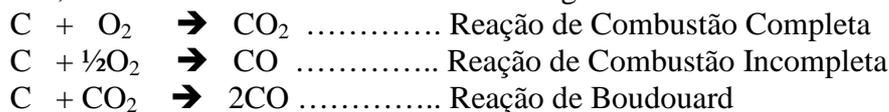
A função do fundente é combinar-se com as impurezas do minério (principalmente com a sílica-SiO₂) e com as cinzas do carvão, propiciando uma fusão a temperaturas mais baixas, formando as chamadas “escórias”. Os principais fundentes são o minério calcário, carbonato de cálcio (CaCO₃), e o minério dolomita, carbonato de cálcio e magnésio (Ca.Mg(CO₃)₂).

2.4.3 Divisão Analítica do Alto-Forno em Zonas

No processo de produção de gusa via alto-forno, o material sólido é enornado pelo topo na forma de granulados (coque ou carvão vegetal, minério, sinter, pelotas e fundentes) na temperatura ambiente. Estes materiais percorrem o caminho descendente, enquanto os gases percorrem o caminho ascendente; nas ventaneiras, injeta-se o ar pré-aquecido em regeneradores de calor, em geral enriquecido com oxigênio, além de vapor de água. Dependendo do processo, pode-se utilizar injeção de combustíveis auxiliares pelas ventaneiras tais como gás natural, carvão pulverizado entre outros insumos (LINGIARDI, 2004).

O gusa produzido é um líquido composto de ferro saturado em carbono (de 4 a 5% de C), de 0,2 a 1,5% de silício e pequenas quantidades de enxofre, manganês e fósforo. A escória é um líquido composto principalmente dos óxidos SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MnO e MgO , sendo que a proporção destes óxidos varia com a quantidade e a composição química das matérias-primas e as condições operacionais (NOBLAT, 2003).

No processo de redução, os gases redutores são o CO e o H_2 e os agentes oxidantes são os óxidos de ferro e o CO_2 . A maior etapa da redução ocorre na fase sólida, enquanto que a incorporação dos elementos de liga ao gusa ocorre na fase líquida. Do ponto de vista energético, as reações de combustão do carbono e a reação de Boudouard apresentam maior importância, além da fusão dos constituintes da carga metálica.



Com a dissecação dos fornos japoneses e o conseqüente conhecimento interno dos fenômenos de trocas térmicas e químicas, mostrou-se conveniente, para fins de estudos, a divisão do alto-forno em 5 zonas distintas devido às características dos fenômenos que ocorrem em cada uma delas, a saber: zona granular, zona coesiva, zona de gotejamento, zona de combustão e zona do cadinho. Na Figura 14 pode-se ver esquematicamente um alto-forno e seu interior dividido em zonas.

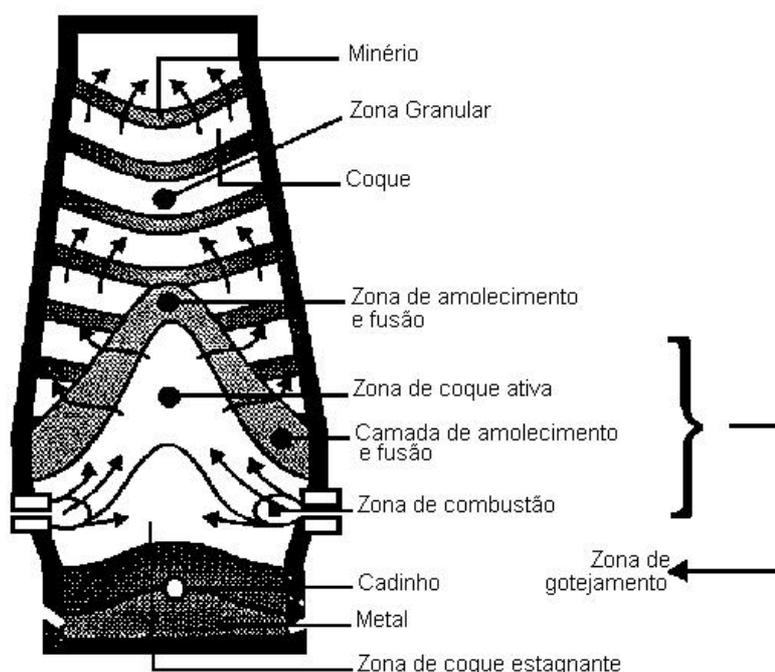


Figura 14. Esquema de um alto-forno, mostrando sua divisão em zonas (NOBLAT, 2003).

2.4.4 Controle Operacional do Alto-forno

O conhecimento sobre as reações que ocorrem no interior do alto-forno é o fundamento para execução do que se chama controle operacional. É a busca controlada das reações para tornar possível a operação do alto-forno. Visto do lado de fora como uma caixa preta, a operação do alto-forno resume-se em insuflar ar pré-aquecido enriquecido ou não, pelas ventaneiras, injetar combustível pelas ventaneiras, carregar minérios granulados, sinter, pelotas, fundentes, coque e/ou carvão vegetal pelo topo e retirar o gusa e escória pelos furos de gusa. Desse modo, já se faz necessário o controle de 4 itens: Controle de

carga, Controle de sopro, Controle de injeção e Controle (qualidade) do gusa e escória. Além destes itens, quatro outros parâmetros devem ser controlados para se ter uma boa operação do alto-forno: Temperatura de chama, Fator α , Fator ω e Permeabilidade da carga (LINGIARDI, 2004).

2.4.4.1 Controle de Carga

O controle da carga deve ser feito com o intuito de distribuição da carga no topo do alto-forno, para que se controle o fluxo gasoso no interior deste, e desta forma propiciar que os gases ascendentes tenham um contato íntimo com a carga descendente. É importante frisar que os materiais da carga (minérios, combustíveis e fundentes) possuem tamanhos e porosidades diferentes, tendo assim necessidades de distribuição distintas. A relação de quantidade da carga metálica com os combustíveis e os fundentes também devem ser observadas para que a qualidade do gusa e o consumo de combustíveis possam ser otimizadas. A condição dos refratários do forno também determina o tipo de fluxo requerido, e conseqüentemente a distribuição da carga a ser determinada. Um desgaste acentuado, por exemplo, dos refratários resulta em um fluxo gasoso mais central com maior incidência de coque no centro do reator (LINGIARDI, 2004).

2.4.4.2 Controle de Sopro

O controle da quantidade de ar soprado, a temperatura de pré-aquecimento deste ar, bem como o enriquecimento com oxigênio devem ser monitorados e controlados, para que as reações possam ocorrer de maneira a propiciar um controle na temperatura das isotermas dentro do forno (LINGIARDI, 2004).

2.4.4.3 Controle de Injeção de Combustíveis

A alteração na taxa de injeção de combustíveis possibilita um controle mais rápido na geração de calor dentro do forno, pois a sua alteração se dá na zona de combustão, mudando drasticamente a geração dos gases redutores (CO e H_2) e quantidade de energia gerada pela combustão na zona das ventaneiras. A utilização de injeção nos Altos-Fornos possibilitou aos altofornistas uma ferramenta ímpar no controle do processo de redução via alto-forno diminuindo e/ou extinguindo ocorrências de resfriamentos, “engaiolamento” e outros problemas nos Altos-Fornos (CASTRO, 1999).

2.4.4.4 Controle da Qualidade do Gusa

A retirada do gusa/escória pelo furo de corrida na área do cadinho é determinante para a qualidade do gusa produzido, pois o gusa e a escória ficam em contato com o coque do “homem morto”, propiciando reações de solubilização e reduções na parte inferior do alto-forno (zona do cadinho) determinando assim a composição final do gusa e da escória. A partir destas composições e da temperatura do metal/escória fundido, os demais parâmetros de controle devem ser ajustados (MEDEIROS et al., 2000).

2.4.4.5 Temperatura de Chama

A temperatura de chama é, por definição, a temperatura com que os gases saem da zona de combustão. Esta temperatura é calculada através de balanços de massa e térmico da zona de combustão. Normalmente, neste cálculo são consideradas condições adiabáticas, ou seja, as perdas térmicas não são levadas em conta. Desse modo, a temperatura de chama calculada é sempre maior que a real. O valor da temperatura de chama está compreendida na faixa de 2100°C a 2300°C nos Altos-Fornos a coque e de 1800°C a 2100°C nos de carvão vegetal (SAMPAIO et al., 1995).

A importância da temperatura de chama se dá pelo fato de ser um parâmetro valioso no controle do forno, pois influencia na temperatura de gusa e escória e ainda na incorporação de elementos ao ferro gusa (especialmente o silício), ou seja, influencia diretamente o produto do alto-forno. Se não controlada adequadamente, a temperatura de chama pode levar a problemas na continuidade do fluxo de materiais dentro do alto-forno. Os gases gerados na zona de combustão expandem-se muito e encontram mais dificuldade em fluir através da carga, podendo dar origem a engaiolamentos e arriamentos. Um parâmetro que está diretamente relacionado à temperatura de chama é a permeabilidade, pois quanto maior for essa permeabilidade mais elevada será a temperatura de chama que se pode ter no forno. Desse modo, deve-se operar com a máxima temperatura de chama que não provoque um aumento nos problemas de escoamento gasoso.

2.4.4.6 Fator α

O fator α é um parâmetro usual dos Altos-Fornos, que exprime a razão térmica sólido/gás.

$$\alpha = \frac{m_s \cdot C_s}{m_G \cdot C_G} \quad (\text{Equação 4})$$

onde, m_s é a vazão mássica do sólido (kg/hora), m_G é a vazão mássica do gás (kg/hora), C_s e C_G são os calores específicos do sólido e do gás respectivamente (Kcal/mol.K). Um aumento no fator α (menos gases para aquecer uma dada quantidade de sólidos) tende a causar uma diminuição nos níveis térmicos da zona de preparação. Essa diminuição acarreta uma carga mais oxidada na zona de elaboração (fator ω mais elevado), aumentando o consumo de carbono no alto-forno. Por outro lado, o fator α afeta também a posição da zona de amolecimento e fusão e, conseqüentemente, a altura da zona de preparação. Altos valores de α propiciam zonas de amolecimento e fusão mais baixas e zonas de preparação mais extensas. Desse modo, tem-se um tempo maior para se fazer a redução dos óxidos de ferro na zona de preparação. O valor de α deve se situar entre 0,7 a 0,9 para que o alto-forno possa trabalhar com mais eficiência e com um menor consumo de carbono (JANSOHN, 1993). O enriquecimento do ar com oxigênio reduz o volume dos gases gerados por tonelada de gusa, propiciando em um aumento no fator α . A Figura 15 expressa o fator α (razão térmica sólido/gás) em função da temperatura do gás de topo mostrando uma estreita relação (Maki, citado em JAMALUDDIN et al., 2006).

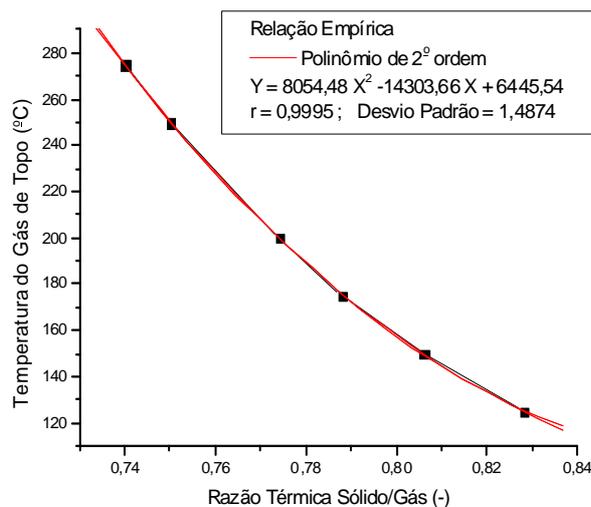


Figura 15. Fator α em função da temperatura do gás de topo (adaptado de Maki, citado por JAMALUDDIN et al., 2006).

2.4.4.7 Fator ω (Desvio de Rist)

O fator ω é um índice que mede o desvio da idealidade, $\omega = \left(\frac{O}{Fe} \right) - 1,05$, ou seja a passagem da zona de preparação para a zona de elaboração ocorre quando todo o ferro se encontra na forma de wustita - $FeO_{1,05}$. Desta forma, o fator ω varia de 0 a 0,45, sendo zero a melhor condição. Uma das maneiras de se calcular o fator ω é através da análise do gás de topo do alto-forno. Como as relações CO/CO_2 e H_2/H_2O que entram na zona de preparação são conhecidas (diagrama de equilíbrio Fe-C-O), a comparação desses valores com as relações dos gases de topo permitem a avaliação da extensão da redução e, por consequência, do valor do fator ω . É importante frisar que para determinadas situações atípicas pode-se encontrar valores de ω negativo (redução de parte do minério de ferro para ferro metálico na zona de preparação) e superiores a 0,45 (parte do alto-forno trabalha como gasogênio devido a formação de colunas de carvão até o topo, distorcendo o cálculo do fator ω através da análise do gás de topo) (MEDEIROS et al., 2000).

O consumo específico de carbono (kg/t gusa) depende muito do valor do fator ω . Pode-se dizer que, para se obter um baixo consumo específico de carbono, necessariamente o alto-forno deverá operar com um baixo fator ω , isto é, com boa eficiência de redução dos óxidos de ferro na zona de preparação. De acordo com MEDEIROS et al. (2000) essa eficiência é afetada principalmente por quatro fatores, a saber:

- 1- Contato gás-sólido na zona de preparação;
- 2- Qualidade da carga metálica;
- 3- Temperatura da zona de preparação e
- 4- Tempo de residência da carga metálica na zona de preparação.

2.4.4.8 Permeabilidade

A permeabilidade mede a facilidade com que um gás é capaz de atravessar a coluna de carga, sendo determinada pela granulometria das matérias-primas (zona granular) e pelas suas características em alta temperatura (zona coesiva). A perda de carga na zona de coesão se dá pelas características de amolecimento diferentes dos materiais. O início de amolecimento, por exemplo, de minérios se dá em temperaturas mais baixas que o do sinter ou pelotas, de modo que há um alargamento da zona de coesão (ARAÚJO, 1997). Assim, para controle da perda de pressão na zona de coesão é importante uma boa seleção de matérias-primas, principalmente no que se concerne ao coque.

Segundo GATHERGOOD (1988), os fatores que interferem sobre a distribuição de vazios da coluna de carga, são a seqüência de carregamento do forno, a faixa granulométrica dos diversos materiais do leito de fusão, a resistência mecânica dos materiais da carga, a relação minério/coque, a contrapressão do gás do topo, o regime de operação do forno, a freqüência de drenagem do cadinho (“tap to tap”) e a base de coque.

A expressão da permeabilidade da carga pode ser descrita pela relação abaixo:

$$P_c = \dot{V} / (P_s - P_T) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

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

\dot{V} = vazão de ar soprado no alto-forno (Nm^3/h);

P_s = pressão de sopro do ar (atm);

P_T = pressão de topo do gás de alto-forno (atm).

A permeabilidade é responsável pela distribuição das substâncias recirculantes no interior do alto-forno e pela orientação do fluxo gasoso para as paredes do forno ou para a região central da coluna da carga. Segundo PANDEY & YADAV (1998), a marcha periférica contribui para acelerar o desgaste do revestimento refratário, uma vez que as paredes refratárias ficam expostas à ação dos gases quentes e das suas substâncias recirculantes (vapores de zinco, chumbo, álcalis). Durante sua descida junto com a carga nas regiões inferiores mais quentes do alto-forno (região inferior da rampa e parte frontal das ventaneiras, com a temperatura gradativamente se elevando) estas substâncias passam a sofrer processos de redução, fusão e gaseificação e são arrastadas pela corrente gasosa ascendente, alcançando as regiões mais frias da cuba onde se condensam sobre a carga se reoxidando e retornando ao ciclo. Estas substâncias recirculantes são introduzidas no alto-forno pela carga, sob a forma de óxidos, sulfatos e cianetos. A faixa do índice de permeabilidade-IP ($\text{Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) é de 0,40 a 0,60 para Altos-Fornos a carvão vegetal sem injeção (BRAGA, 1999) e 0,35 a 0,50 para altos-fornos a coque com injeção de carvão (CARNEIRO et al., 2001).

2.5 Injeção de Materiais pelas Ventaneiras

A injeção de materias pelas ventaneiras do alto-forno é hoje o principal meio de controle destes fornos, pois é uma técnica que muda imediatamente o funcionamento do alto-forno, pois, muda o equilíbrio termodinâmico e cinético das reações químicas processadas dentro do forno, possibilitando alterar seu funcionamento. Diversos estudos propuseram injetar vários tipos de materiais alternativos nas ventaneiras (GOMI, 2006; JAFFARULLAH & GAOSA, 2005; GOMES, 2001; CAVALIERO, 1998), como: sólidos (pneus, plásticos, biomassas etc.), líquidos (óleos minerais e vegetais) e gasosos (gás

natural, gás de alto-forno etc.). Os resultados mais positivos foram a injeção de óleos, gases e plásticos, além da injeção de minério de titânio (ilmenita) – utilização em casos que o alto-forno necessita de troca de refratários na região de combustão e é decidido prolongar a campanha do forno. Outros materiais estão sendo amplamente estudados, como a injeção de minérios de ferro - visando um aumento da produtividade, entre outros.

2.5.1 Injeção de Carvões Pulverizados - ICP

O termo ICP também é conhecido como PCI, que é a sigla em inglês (powder coal injection) para injeção de carvão pulverizado. O processo consiste na injeção através das ventaneiras de finos de carvão que por ter grande área de contato, por ser injetado em uma zona de alta temperatura e pelo contato com o oxigênio soprado, queima rapidamente.

Para suprir com carvão pulverizado um alto-forno (equipamento que requer uma marcha constante), deve haver um sistema capaz de garantir o fornecimento ininterrupto de carvão (PORTO et al., 1983). Um moinho (moedor/secador) processa o carvão entre seus rolos e uma mesa, enquanto uma corrente de gases fica constantemente retirando a fração da carga que tenha atingido a granulometria especificada e conferindo um caráter fluidizado ao material em seu tempo de residência no moinho (ASSIS, 1998).

Para a injeção, o carvão deve estar disponível em atmosfera inerte, sob uma pressão maior que a pressão de sopro no forno, pressão grande o suficiente para um bom fluxo para evitar entupimentos. Com o objetivo de promover o carvão pulverizado a esse nível de pressão, são utilizados vasos que são alternados em estágios de enchimento, pressurização e injeção (JONSOHN, 1999). O transporte do fino de carvão até as lanças é feito em suspensão com gás inerte, o qual é utilizado para conferir caráter fluido à mistura que assim pode ter seu fluxo controlado por válvulas para obtenção da taxa desejada de injeção.

A injeção de finos de carvão em alto-forno iniciou-se em 1831 com uma patente inglesa e passou por várias etapas de desenvolvimento no mundo inteiro. No Brasil, a primeira empresa nacional a trabalhar com esse processo foi a Acesita, com a injeção de carvão vegetal em alto-forno, o que difundiu a utilização dessa tecnologia na siderurgia brasileira (ASSIS, 1998). A Tabela 11 mostra o processo evolutivo da injeção de finos de carvão em Altos-Fornos.

Tabela 11. Cronologia da implantação da injeção de carvão no alto-forno no mundo (ASSIS, 1998).

Data	Fato ocorrido
1831	Patente inglesa para PCI
1840 - 1845	Experiências com PCI na França
1877	Patente alemã para PCI
1910 - 1920	Experiência com PCI, mas com resultados limitados devido ao equipamento
Década de 40	Injeção na Rússia, aplicada à produção de Fe-Si
1948-1955	Experiências na Rússia na Usina de Dzerzinsky
1959	Experiências com PCI em alto-forno piloto pelo US Bureau of Mines
1959 - 1961	Experiências em alto-forno de La Chasse, França

Data	Fato ocorrido
1963	A Weirton Steel Co, nos EUA, iniciou a injeção de carvão em seu alto-forno com tecnologia Koppers Company Inc., EUA
1965	Sistema desenvolvido pela Petrocarb, EUA em funcionamento nos Altos-Fornos de Buffalo, EUA e Staanton, Inglaterra. Havia injeção semelhante no alto-forno de Louvroil, França
1967	A injeção torna-se rotina operacional do alto-forno de Bellefonte, Ashland, nos EUA, da Armco Steel Co.
1982	Início PCI – alto-forno 2, ACESITA (carvão vegetal)
1990	Ínicio PCI AF 1 da Mannesmann (carvão vegetal)
1993	Início PCI - Altos-Fornos 1, 2 e 3 da USIMINAS
1996	Início PCI – alto-forno 1 da CST e alto-forno 1 da CSN
1996	Ínicio PCI na Siderúrgica Viena S/A Açailândia/MA
1996	1º PCI entre os Produtores Independentes/Guseiros (carvão vegetal)
A partir de 2002	Ínicio PCI nas Siderúrgicas a carvão vegetal: (CISAM, SIDERSA, Calsete e Plantar)-MG, CBF-ES, COSIPAR-PA, GusaNordeste-MA.

2.5.3 Sistema de Injeção de Carvões

O sistema de injeção veio permitir o uso de carvões menos nobres, existentes em maior quantidade e menor preço, vindo de encontro à redução de reservas de combustíveis empregados em Altos-Fornos. Além do aspecto econômico, a injeção possibilita uma melhoria no controle de processo, pois age mais rapidamente sobre as condições operacionais do alto-forno, permitindo intervenções mais efetivas sobre a sua marcha.

A técnica de injeção de carvões, consiste em injetá-los em baixa granulometria, $100\% < 100\#$ (0,15 mm) e baixa umidade $< 4\%$. Como equipamento auxiliar de suma importância no processo de injeção se encontra o moinho, que propicia a cominuição conjuntamente com a secagem do material. O transporte do material pulverizado até a lança de injeção é feito em atmosfera de N_2 , visando a segurança devido ao risco de explosão. Na Figura 16 é mostrado um sistema de injeção típico (ASSIS, 1998).

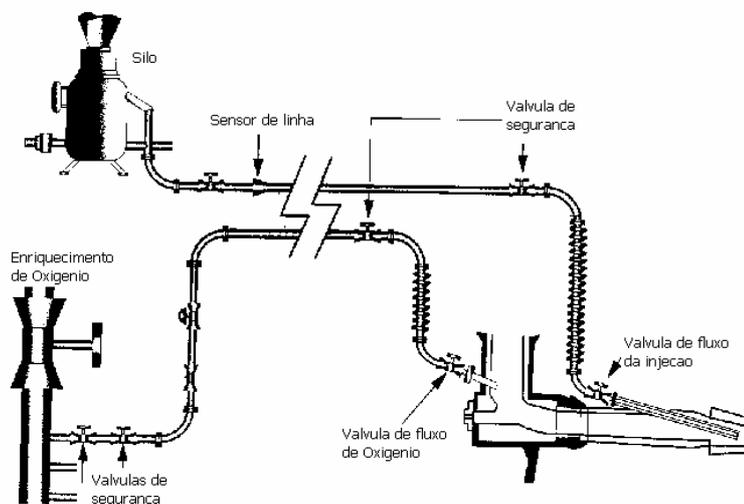


Figura 16. Vista esquemática do sistema de injeção de carvão pela ventaneira (ASSIS, 1998)

A injeção de combustíveis em altos-fornos tem a finalidade de reduzir o coque carregado no topo. Segundo ASSIS, 1998 as funções do coque para o alto-forno são:

- Fornecer calor para as reações de redução, aquecimento e fusão da carga metálica e ainda a manutenção do aquecimento do gusa e da escória;
- Fornecer gases redutores para a redução da carga metálica;
- Fornecer carbono a ser incorporado no gusa e
- Fornecer permeabilidade aos gases, principalmente na zona de amolecimento.

A injeção de combustíveis líquidos ou gasosos substituem o coque nos dois primeiros tópicos. O limite para a injeção destes combustíveis tem sido relacionado ao abaixamento da temperatura de chama da zona de combustão. A injeção de carvões pulverizados, além dos dois primeiros tópicos, também pode participar do terceiro, visto que, por ter uma cinética de queima mais lenta que o gás natural ou o óleo combustível, existe a possibilidade da existência de finos de carvões não-reagidos após a zona de combustão. Esses finos poderiam ser retidos na zona de gotejamento pelo gusa/escória, participando da formação de carbono do gusa ou da reação de redução ($C + FeO$). Como os carvões pulverizados podem ser injetados sob taxas maiores que o óleo combustível/gás natural, tem-se uma redução mais intensa da quantidade de coque carregado pelo topo. A redução da quantidade de coque carregado no topo pode ocasionar problemas de permeabilidade da carga, sendo esta condição apontada como o principal limitante para o aumento das taxas de injeção de carvões pulverizados (NOZDRACHEV et al., 1999).

Segundo MURAY et al. (1996) para se evitar uma diminuição excessiva da permeabilidade da carga do forno e atingir altas taxas de injeção, algumas medidas devem ser tomadas como a melhor elaboração das matérias-primas (carga metálica e coque), distribuição da carga no alto-forno e seleção dos carvões a serem injetados.

A quantificação da queima de carvões pulverizados em Altos-Fornos tem sido abordada na literatura, através de modelamento físico e/ou matemático. Quanto ao modelamento físico, WEBER (1990) relata a existência de dois tipos de fornos utilizados nesta quantificação:

- 1- Os fornos pilotos que tentam obter as condições mais próximas possíveis do processo no alto-forno, destacando-se o da NSC (Japão) e o do CSM (Itália). Estes fornos trabalham com injeção contínua simulando a região da ventaneira/zona de combustão. A eficiência de queima dos carvões é obtida através de um balanço de massa, utilizando-se as cinzas como traçador.
- 2- O forno idealizado na Universidade de Aachen - Alemanha, que trabalha em batelada e tem uma concepção bem mais simples e um tempo de resposta para o ensaio menor do que o descrito anteriormente, mas só pode ser utilizado para análises qualitativas e comparativas das performances dos carvões. A obtenção da eficiência de queima é feita através da análise química do gás, sendo o resultado uma referência do melhor ou pior comportamento de um carvão.

A análise da influência dos diversos tipos de carvões utilizados para serem injetados em Altos-Fornos pode ser feita observando-se, principalmente, os fatores eficiência de queima e taxa de substituição.

A eficiência de queima refere-se à quantidade de carvão que é queimado na zona de combustão. SINGER (1981) cita que à medida que se aumenta o "rank" dos carvões injetados, existe uma diminuição da eficiência de queima. Esta diminuição da eficiência de

queima se dá por causa da diminuição da relação voláteis/semicoque do carvão quando se aumenta o rank do carvão, e é explicada pela maior facilidade de se queimar os voláteis do que o semicoque.

A taxa de substituição diz respeito à relação quantidade de coque economizado/carvão injetado. Esta taxa é influenciada, principalmente, pela taxa de injeção praticada, temperatura do sopro, concentração de oxigênio e carvão utilizado.

Quando se tem um aumento da temperatura de sopro, observa-se uma diminuição no “coke-rate”; o mesmo ocorre com a concentração de oxigênio. Para um aumento da temperatura do sopro em 100°C, existe um decréscimo do “coke-rate” na ordem de 15 kg/t gusa. Para um aumento da concentração de oxigênio de 1% existe uma diminuição do “coke-rate” na faixa de 1,4 kg/t gusa (ASSIS, 1998).

O aumento da taxa de injeção ocasiona uma diminuição da taxa de substituição. A principal explicação para este fato, segundo PANDEY & YADAV (1998) para este fato é a diminuição da eficiência de queima. Dados obtidos de modelo matemáticos indicam que à medida que se aumenta a taxa de injeção, existe uma diminuição da eficiência de queima, mas existe um aumento da quantidade de carvão queimado/t gusa por causa da maior injeção de voláteis/t gusa, que queima mais rápido que o semicoque. Quando é injetado um carvão alto-volátil e compara-se sua performance com a de um baixo volátil é observado que o carvão alto volátil tem uma eficiência de queima maior que o baixo volátil, mas a taxa de substituição é menor, o que indica que o principal responsável pela diminuição da taxa de substituição quando se aumenta a taxa de injeção não pode ser somente a eficiência de queima, mas a outros fatores associados.

O processo de injeção de carvões em Altos-Fornos indica que à medida que se tem um aumento do teor de voláteis, em geral, tem-se: aumento da eficiência de queima, diminuição da temperatura da zona de combustão, diminuição da taxa de substituição e aumento da geração de gás na rampa.

Muitas siderúrgicas têm utilizado a prática de injeção de misturas de carvão. WEBER (1990) justifica esta técnica, pelo fato de que com a mistura de carvões, há condições de ter um aumento da eficiência de queima global da mistura devido a uma ação sinérgica que existe numa mistura de um carvão de baixo teor de voláteis com um de alto teor. Esta sinergia também afeta a taxa de substituição, melhorando-a quando comparada com a injeção de carvões puros de baixo e alto teor de voláteis.

As principais vantagens da injeção de carvão em alto-forno são:

- I - Para empresas que possuem “deficit” de coque é mais vantajoso, economicamente, adquirir carvão e prepará-lo para a injeção em relação à aquisição de coque;
- II - A injeção aumenta a vida útil das coquearias;
- III - A injeção elimina o investimento em coquearia para empresas que pretendem aumentar a produção de gusa;
- IV - Com a ICP pode-se utilizar carvões de baixo custo e não coqueificáveis;
- V - A injeção de carvão, devido ao seu efeito refrigerante, leva a um abaixamento da temperatura de chama. Desejando então, manter a temperatura de chama nos níveis normais é necessário aumentar a temperatura de sopro, reduzindo a injeção de vapor, enriquecendo o ar soprado com oxigênio.

Para o caso específico do carvão de biomassas, tem-se:

- VI - Aproveitamento integral do carvão vegetal (carvão de madeira) – O carvão vegetal recebido nas usinas siderúrgicas contém até 25% de finos, granulometricamente inadequados para a utilização nos Altos-Fornos;
- VII - Finos de desempoeiramento – O manuseio de carvão vegetal nas usinas siderúrgicas gera poluição por partículas sólidas levando a instalação de equipamentos para desempoeiramento. Os finos captados nestes equipamentos constituem matérias-primas para injeção nos altos-fornos;
- VIII - Aproveitamento de cascas de biomassas das mais diversas, propiciando um uso para estes resíduos agrícolas, que normalmente não são aproveitados, ou são sub-utilizados economicamente;
- IX - Menos necessidade de reflorestamento - A ICP leva o menor consumo de carvão vegetal bruto, diminuindo o consumo anual de carvão. Como a legislação prevê que 100% do carvão vegetal de madeira tenham procedência de reflorestamento, a ICP torna-se imperiosa;
- X - Meio ambiente - 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). Um outro fator apreciável é a redução de custo devido a facilidade de controle de processo, pelo fato de se fazer à intervenção imediata e com resposta rápida (mudança na carga do alto-forno demora entre 6 a 8 horas para chegar na ventaneira), possibilitando um controle do forno mais justo. Pode-se assim trabalhar com menor reserva térmica e, conseqüentemente, com menor “coque-rate”.

2.5.3.1 Princípios a serem seguidos para injeção de carvão

Segundo YAMAGUCHI (1991), os principais princípios a serem seguidos para injeção de carvão são:

- 1º – O carvão deve queimar totalmente na zona de combustão. Desta forma, o carvão deve ser pulverizado na menor granulometria economicamente possível e enriquecer o ar soprado com oxigênio pode ser necessário para taxas muito elevadas
- 2º - Distribuir o carvão equanimente pelas ventaneiras - Deve-se projetar o sistema de ICP para que se tenha o menor desvio entre as quantidades de carvão que chegam a cada ventaneiras, garantindo um bom equilíbrio térmico;
- 3º - Garantia de funcionamento - O sistema de ICP deve ter alta taxa de utilização dado que uma alteração na carga do alto-forno somente acontece após seis horas. Deve haver também um fluido que pode ser o próprio ar, que mantenha a linha pressurizada evitando-se o retorno de ar quente.
- 4º - Estocagem do carvão pulverizado - Deve-se ter uma capacidade de estocagem para, no mínimo, seis horas de injeção, visando suprir qualquer parada no sistema de preparação.
- 5º - Umidade do carvão - O sistema ICP deve garantir um carvão para injeção com umidade máxima de 4% para evitar aglomeração do carvão e maior abaixamento da temperatura de chama.

6º - Incêndio e explosão - Por utilizar um combustível reativo e pulverizado, a instalação de ICP deve ser protegida contra incêndio e explosão. A maneira mais usual é a utilização de N₂ para transporte e purga nos reservatórios de estocagem.

7º - Temperatura de chama - Sendo a ICP “refrigerante”, os recursos para aumentar a temperatura de chama são: Aumentar a temperatura do ar soprado, Desumidificar o ar soprado e Enriquecer o ar soprado com oxigênio.

2.5.4 Efeitos da Injeção de Carvão Pulverizado no Alto-forno

A injeção de carvão pulverizado no alto-forno é feita com o objetivo de substituir uma parcela do carvão vegetal ou coque granulado carregado pelo topo do forno. Em decorrência dessa injeção, uma série de alterações ocorre no interior do alto-forno. Esses efeitos devem ser bem conhecidos para que se alcance o máximo dos benefícios associados à injeção. A seguir, estes efeitos são apresentados e discutidos.

Controle Térmico: O alto-forno possui uma reserva interna de energia, denominada “homem morto”, que é constituída de um empilhamento de coque ou carvão vegetal. Esta reserva absorve flutuações operacionais, decorrentes de eventuais diferenças entre as quantidades de carbono carregado e a efetivamente consumida. Quando se procura abaixar o consumo de carbono no alto-forno há uma tendência de se diminuir a altura do homem morto. Desse modo, qualquer erro no cálculo da carga de combustível do alto-forno, poderá levar ao consumo de sua reserva energética, incorrendo-se, pois no risco de resfriamento do forno por falta dessa reserva. Esse risco é real, pois mesmo que se corrija a carga do topo do forno, o tempo para que essa correção produza alguma alteração operacional é relativamente longo (em torno de 4 a 8 horas). A injeção de combustível pelas ventaneiras atua neste caso como uma reserva térmica externa, permitindo que se opere o alto-forno com uma altura de homem morto inadmissível em outras circunstâncias, uma vez que os desvios mencionados acima podem ser rapidamente corrigidos através da alteração da taxa do combustível auxiliar (ISHII, 2001).

É importante mencionar que essas alterações possuem um tempo de resposta muito mais reduzido que as mudanças introduzidas através do topo do forno, uma vez que o combustível é injetado exatamente no lugar onde é consumido. Esse maior controle térmico, que pode ser conseguido através da injeção de combustíveis pelas ventaneiras, afeta a composição do ferro gusa, especialmente o seu teor de silício, pois a incorporação desse elemento ao metal é bastante sensível aos níveis térmicos do forno. A temperatura do gusa e seus teores de carbono e enxofre são também afetados pelos níveis térmicos do forno e pela altura do homem morto (SILVA, 2006).

Temperatura de Chama: O estabelecimento da temperatura de chama se baseia no princípio de conservação de energia. Normalmente, o que se objetiva é manter constante a temperatura de chama, sendo ela real ou a calculada. A temperatura de chama decresce com a injeção (ASSIS, 1998).

Qualidade do Gusa: Como a injeção de combustíveis auxiliares permite que se tenha 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 nos desvios padrão de carbono, silício e enxofre. Esses efeitos são confirmados industrialmente com a injeção de finos de carvão

vegetal em alto-forno a carvão vegetal e injeção de lignito e carvão mineral em fornos a coque (RIBAS et al., 1999; OLIVEIRA & GUSHIKEN, 1999).

Formação da Escória: O processo de formação da escória em alto-forno ocorre em três etapas (ARAUJO, 1997):

- 1- Escória primária, constituída essencialmente pelos óxidos que aparecem na ganga da carga metálica, juntamente com FeO proveniente da redução parcial dos óxidos de ferro;
- 2- Escória secundária, obtida com a adição dos fundentes à escória primária e com a diminuição no seu teor de FeO;
- 3- Escória final, que resulta da incorporação das cinzas do combustível à escória secundária. Estas cinzas são provenientes do coque ou carvão vegetal carregado pelos topos e do carvão pulverizado injetado junto às ventaneiras.

A injeção de carvão pulverizado pode interferir na última das três etapas listadas acima, pois este material apresenta normalmente teor e composição das cinzas diferentes das do combustível carregado pelo topo. Dependendo da extensão dessa diferença, haverá uma modificação nas características da escória, geralmente prejudicando seu escoamento para fora do forno. Como é de se esperar estas alterações se tornam mais sensíveis, quando as taxas de injeção são elevadas. Desse modo, alterações na carga do forno devem ser feitas de modo a atenuar ou eliminar os efeitos da injeção de carvão pulverizado, mesmo que isto implique em aumento no volume de escória (ASSIS, 1998).

Taxas de Substituição: A injeção de combustíveis auxiliares pelas ventaneiras do alto-forno permite que se reduza a quantidade de carvão vegetal ou coque carregado pelo topo. Para quantificar essa redução é normalmente definido um índice denominado taxa de substituição, que é expresso através da seguinte relação:

$$Tsb = \frac{\Delta M_C}{M_{CI}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

Tsb = taxa de substituição (kg de carvão vegetal ou coque/kg de combustível injetado);

ΔM_C = massa de carvão vegetal ou coque economizado (kg/t gusa);

M_{CI} = massa de combustível injetado (kg/t gusa).

A taxa de substituição é um parâmetro de grande importância, pois pode determinar a economicidade da operação de injeção. O valor da taxa de substituição é determinado pela quantidade de carvão vegetal ou coque que deixa de ser carregada pelo topo do forno. Essa economia não é determinada pela simples substituição de um combustível por outro, uma vez que a injeção de combustíveis auxiliares pelas ventaneiras acarreta uma série de alterações no alto-forno, que podem levar a uma redução no consumo global de energia desse reator. Estas alterações (TOXOPEUS et al., 1995) estão associadas com: Níveis térmicos dentro do alto-forno; Tempo de residência da carga metálica e Proporção de hidrogênio nos gases.

Segundo NOZDRACHEV et al. (1999) outros fatores que afetam a taxa de substituição são: Taxa de injeção de combustível; Enriquecimento do ar em oxigênio e Qualidade dos carbonáceos utilizados (coque, carvão mineral e/ou carvão de biomassa/vegetal).

Nota-se claramente que um aumento na taxa de injeção leva a uma redução na taxa de substituição. Isso ocorre porque à medida que se eleva a quantidade de combustível injetado, torna-se cada vez mais difícil queimá-lo integralmente dentro da zona de

combustão, pois a relação oxigênio disponível para combustão versus quantidade de combustível injetado tende a diminuir (YAMAGUCHI et al., 1991).

Experimentos feitos por MURAI et al. (1996), mostra que quando não se queima todo o combustível auxiliar no interior da zona de combustão, não se aproveita totalmente o seu potencial calorífico e a taxa de substituição tende a diminuir. Desta forma o enriquecimento do ar injetado no alto-forno em oxigênio favorece a queima total do combustível auxiliar. Assim sendo pode-se afirmar que o enriquecimento tende a favorecer a obtenção de taxas de substituição mais elevadas.

A intensidade com que todos esses fatores afetam a quantidade de carvão vegetal ou coque economizado vai determinar o valor final da taxa de substituição. A taxa de substituição de coque é ligeiramente maior para os carvões de maior rank (BV - baixo volátil), em relação aos carvões de menor rank (AV - alto volátil). Segundo JAFFARULLAH & GHOSH (2005), diversos pesquisadores russos estão desenvolvendo fórmulas para a taxa de substituição em função das Entalpias (poder calorífico) dos combustíveis auxiliares, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. TOXOPEUS et al. (1995) desenvolveram com dados de PCI da Empresa Hoogovens uma fórmula para determinar a taxa de substituição (TS), baseados nos teores de carbono, hidrogênio e cinza contidas no combustível sólido (carvão) injetado.

$$TS = (-118,9 + 2,3(\%C) + 4,5(\%H_2) + 0,97(\text{cinza}))/100 \text{ (base seca)} \quad \text{(Equação 7)}$$

Tempo de Residência: A injeção de combustível auxiliar afeta também o tempo de residência da carga metálica na zona de preparação. Este é o tempo necessário para a carga percorrer a zona de preparação, desde o topo do forno até a entrada da zona de elaboração.

Segundo LINGIARDI (2004) a relação abaixo permite fazer estimativas do tempo de residência da carga metálica na zona de preparação, bem como analisar o efeito da injeção sobre esse parâmetro. Tem-se:

$$\theta_p = \frac{V_p \times 24}{\beta \left(\frac{M_M}{P_M} + \frac{M_C}{P_C} \right) \cdot P} \quad \text{(Equação 8)}$$

onde:

θ_p = tempo de residência média da carga metálica na zona de preparação (horas);

V_p = volume da zona de preparação (m^3);

β = fator de compressão: 0,9;

M_M = massa de carga metálica e fundentes (t/t gusa);

M_C = massa de carvão vegetal ou coque carregado pelo topo (t/t gusa);

P_M = densidade a granel média da carga metálica e fundentes (t/m^3);

P_C = densidade a granel do carvão vegetal ou coque (t/m^3);

P = produção diária do forno (t gusa/dia);

24 = constante de conversão de dia para hora (1 dia = 24 horas).

Como já descrito, a injeção de combustível auxiliar provoca uma redução no consumo de coque ou carvão vegetal carregado pelo topo do forno, ou seja, na equação, o valor de M_C sofre uma diminuição. Logo, há uma elevação no tempo de residência da carga metálica no forno. O aumento do tempo de residência tem conseqüências positivas. Como a extensão de uma dada reação química depende do tempo disponível para que ela se desenvolva, um aumento do tempo de residência favorece uma redução mais

pronunciada da carga metálica na zona de preparação do alto-forno. Nessa região, a redução é feita sem consumo de carbono e, desse modo, quanto mais se conseguir reduzir nessa região, menor será o consumo global de carbono de forno e mais baixo será o seu consumo total de energia. O aumento do tempo de residência conseguido com a injeção de combustíveis auxiliares é um fator para elevar a taxa de substituição, pois provoca uma economia adicional de coque ou carvão vegetal, em relação àquela que seria esperada considerando apenas a substituição de um combustível por outro (TOXOPEUS et al., 1995).

Outra alteração decorrente da injeção de combustíveis auxiliares no alto-forno está ligada à proporção de hidrogênio nos gases que atravessam o forno (NOZDRACHEV et al., 1999). A injeção normalmente provoca um aumento no teor de hidrogênio nesses gases. Esse aumento vai depender do tipo de combustível injetado e se o alto-forno é a coque ou carvão vegetal. Na injeção de carvão pulverizado em fornos a coque, o aumento no teor de hidrogênio nos gases se deve ao maior teor de voláteis (que contém o hidrogênio) nos finos, quando estes são comparados com o coque. Em fornos a carvão vegetal, o aumento no teor de hidrogênio é menos pronunciado, pois tanto o carvão pulverizado quanto o granulado tem elevados teores de voláteis. A diferença maior se deve ao fato de que na injeção, o hidrogênio dos voláteis é liberado em regiões mais inferiores do alto-forno e, desse modo, tem mais tempo para participar das reações de redução. A incorporação desse hidrogênio aos gases é de grande importância em termos das reações de redução da carga metálica, pois a redução pelo hidrogênio (H₂) é cerca de cinco vezes mais rápida que a redução pelo monóxido de carbono (CO). Isso favorece uma maior redução da carga na zona de preparação do alto-forno, onde se consome carbono, trazendo assim uma maior economia de energia e elevando a taxa de substituição (JAFFARULLAH & GHOSH, 2005).

Produtividade: A injeção de combustível auxiliar em um alto-forno pode causar aumentos em sua produtividade. Existem duas relações matemáticas úteis quando se deseja analisar o efeito da injeção de combustível sobre a produtividade de um alto-forno (MEDEIROS et al., 2000):

$$P = \frac{Q}{q} \quad \text{(Equação 9)}$$

onde:

P = produção diária do alto-forno (tonelada de gusa/dia);

Q = taxa de geração de energia no alto-forno (kcal/dia);

q = consumo de energia para produção de uma tonelada de ferro gusa em alto-forno (kcal/tonelada de gusa),

e

$$P = \frac{V_U \times 24}{\beta \left(\frac{M_M}{P_M} + \frac{M_C}{P_C} \right)} \cdot \theta_U \quad \text{(Equação 10)}$$

onde:

V_U = volume útil do alto-forno (m³);

β = fator de compressão: 0,9;

M_M = massa de carga metálica e fundentes (tonelada/tonelada de gusa);
 M_C = massa de carvão vegetal ou coque carregado pelo topo (tonelada/tonelada de gusa);
 P_M = densidade a granel média da carga metálica e fundentes (tonelada/m³);
 P_C = densidade a granel do carvão vegetal ou coque (tonelada/m³);
 θ_U = tempo de residência da carga metálica no alto-forno (horas).
24 = constante de conversão de dia para hora (1 dia = 24 horas)

A partir das equações acima, NOBLAT (2003) pôde verificar que a injeção de combustível auxiliar no alto-forno favorece um aumento de produtividade desse equipamento. Isso ocorre porque, como já foi visto, a injeção de combustível reduz o consumo de carvão vegetal ou coque carregado pelo topo (baixo M_C). Desse modo, para um tempo de residência da carga metálica constante, o valor da produção diária aumenta. Na realidade é mais correto afirmar que a injeção de combustível auxiliar provoca um aumento no produto do tempo de residência da carga metálica pela produção diária do forno, sendo que esse aumento pode ser dado integralmente a um desses parâmetros ou partilhado entre eles em diferentes proporções.

Viu-se anteriormente que a injeção de combustível auxiliar, devido aos seus efeitos sobre o tempo de residência da carga metálica, níveis térmicos e proporção de hidrogênio nos gases que atravessam o alto-forno, tende a causar um decréscimo no consumo de energia para produção de uma tonelada de ferro gusa (q). A taxa de geração de energia no alto-forno (Q) depende fundamentalmente da quantidade de oxigênio gasoso que é introduzido no alto-forno por unidade de tempo, uma vez que a principal fonte de energia é exatamente a queima dos combustíveis carregados com o oxigênio. Essa quantidade de oxigênio depende da taxa de injeção de ar e do teor de oxigênio no ar, que é função do enriquecimento. Como é usual enriquecer o ar em oxigênio quando se emprega combustível auxiliar, tem-se assim um fator adicional para aumentar a produtividade do forno. Nos fornos atuais (NOBLAT, 2003) a produtividade está na faixa de 1,8 a 2,4 t/m³/dia tanto para altos-fornos a carvão vegetal quanto para carvão mineral.

Permeabilidade:

A permeabilidade na parte inferior do alto-forno diminui com a injeção de carvão pulverizado. Segundo BRAGA (1999), o índice de permeabilidade K varia de 1,2 a 2,2; quanto menor for o valor de K melhor a permeabilidade do alto-forno. O fator principal da diminuição da permeabilidade é o acúmulo de finos de coque entre o fim da zona de combustão e a superfície do homem morto. Esses finos acumulados são chamados de “ninho de pássaro” (“bird’s nest”). Um aumento da espessura do “bird’s nest” ocasiona uma menor permeabilidade no homem morto, diminuindo assim a permeabilidade do alto-forno. O tamanho do ninho de pássaro está associado diretamente com a eficiência de combustão do carvão na zona de combustão, que é fortemente influenciado pela reação de “solution loss” – reação de Boudouard ($CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$). O CO_2 reage preferencialmente com o carvão não queimado em detrimento ao coque, acarretando assim um maior tempo de residência do coque acumulando-o entre a zona de combustão e o homem morto.

Segundo JONSOHN et al. (1999) existem várias alternativas para se melhorar a eficiência de combustão do carvão na zona de combustão, minimizando assim o tamanho do ninho de pássaro. A alternativa mais simples é procurar injetar carvões que tenham uma melhor combustão, e/ou enriquecer o ar com oxigênio.

Os principais efeitos da injeção de celulignina e carvões vegetais nos parâmetros do alto-forno estão listados a seguir:

- Maior quantidade de matéria volátil, aumentando o volume de gases no processo;
- Diminuição do fator α (razão térmica sólido/gás), gerando queda da permeabilidade.
$$\alpha = \frac{m_s \cdot C_s}{m_G \cdot C_G}$$
, onde m_s é a vazão mássica do sólido (kg/s), m_G é a vazão mássica do gás (kg/s), C_s e C_G são os calores específicos do sólido e do gás respectivamente (cal/mol.K);
- Maior entrada de hidrogênio devendo ocasionar uma maior eficiência de redução dos óxidos de ferro e um menor consumo de carbono;
- Diminuição da temperatura de chama;
- Maior eficiência da queima na zona de combustão, devido ao seu alto teor de matéria volátil e sua elevada porosidade;
- Menor taxa de substituição, devido ao menor teor de redutor;
- Diminuição no custo do gusa;
- Ajuste no enriquecimento com O_2 : O maior teor de oxigênio na celulignina e nos carvões de biomassas deverá acarretar em uma diminuição no enriquecimento do O_2 ;
- Possibilidade de utilização de carvões na mistura que tenham uma menor quantidade de voláteis (carvões baixo voláteis), visando diminuir o volume de gases;
- Diminuição na presença de “Char”, o que diminui a deformação do “raceway” e melhora a permeabilidade do alto-forno.

2.5.5 Qualidade de Carvões para PCI

Segundo CALDEIRA FILHO et al. (1995), o teor de cinzas e a sua análise química são importantes em face da operação dos fornos e da qualidade do gusa, além do fato de os carvões a serem injetados deverem possuir baixo teor de ferro na cinza, já que alto teor de ferro resulta em importante redução da resistência do coque à abrasão. A preferência situa-se em carvões de cinza menor que 10%.

Baixos teores de enxofre e fósforo são também indesejáveis, inerentes à qualidade do aço a ser obtido, pois o enxofre ocasiona fragilidade a quente, enquanto o fósforo possibilita a fragilização a frio.

Baixo teor de álcalis na cinza é essencial para minimizar ataque aos refratários e problemas devidos à volatilização/condensação dos álcalis.

A umidade total do carvão a ser injetado é normalmente limitada a 10% (NARUSE & INADA, 2000). Os problemas associados a teores de umidade muito elevados são de entupimento dos filtros e selos e dos sistemas de transporte. Assim, o carvão deve ser devidamente seco durante o processo de moagem através da troca de calor com um gás, geralmente GAF (gás de alto-forno) ou GCO (gás de coqueria). A temperatura da mistura gás-sólido na saída do moinho secador é da ordem de 700-750°C visando evitar condensação no sistema de filtragem e a garantir a remoção da umidade superficial.

Segundo HUTNY et al. (2006), o grau de importância da fase de moagem e o desempenho no manuseio do carvão dependem da capacidade da planta de moagem. Devido ao fato das taxas de injeção terem aumentado significativamente nos últimos anos, existem casos de diversas plantas de moagem, em que os procedimentos operacionais foram alterados e melhorados de modo a permitir/possibilitar maiores taxas de injeção no alto-forno, sem no entanto contemplar alterações coerentes dos sistemas de moagem e

transporte. Nestes casos, ficam valorizados os carvões de características favoráveis à moagem (alto HGI - Hardgrove Grindability Index) e ao manuseio.

HUTNY et al. (2006) mostra ainda, que em termo de custo operacional, cada usina tem que definir sua própria estratégia: ou persegue reduções nos custos operacionais e produtividade através do uso de carvões de alto rank, facilmente moáveis (alto HGI) ou prefere optar por carvões de baixo rank de difícil moagem (baixo HGI).

2.6 Processo de Combustão

O processo de combustão caracteriza-se por uma reação exotérmica muito rápida entre combustível e oxidante, acompanhada por liberação de calor. Em geral, os elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são carbono, hidrogênio e enxofre. O processo de combustão pode ser descrito por uma reação química simples:



Onde o combustível e o oxidante são comumente chamados de reagentes. O termo combustão completa é usado para descrever a reação ideal de combustão, quando todo o carbono, hidrogênio e enxofre são oxidados para dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e dióxido de enxofre (SO_2), respectivamente. Quando a oxidação parcial dos reagentes ocorre, a reação é chamada de combustão incompleta.

Na maior parte das aplicações de combustão, o oxidante é o ar atmosférico, cuja composição volumétrica aproximada é 78,08% de nitrogênio, 20,95% de oxigênio, 0,93% de argônio, 0,03% de dióxido de carbono e 0,01% de outros gases (neônio, hélio, metano etc.) (SILVA, 2006). Para fins de cálculo, considera-se o ar como tendo 21% em volume de oxigênio e 79% de nitrogênio. Em diversos processos, utiliza-se combustão com ar enriquecido com oxigênio, que apesar do custo do oxigênio, pode-se obter um processo economicamente atraente, devido ao potencial de obtenção de elevadas taxas de geração do produto industrial de interesse. Neste caso, o oxidante é descrito pela sua proporção volumétrica de oxigênio na mistura, que começa em 21%, podendo ir até 100%.

Em aplicações industriais, excesso de ar é quase sempre necessário para completar o processo de combustão. Para combustíveis gasosos, fornece-se um excesso de ar em torno de 1 a 2%, enquanto que, para combustíveis líquidos, entre 5 e 10%. Para combustíveis sólidos, como carvão não pulverizado, o excesso de ar pode chegar a 25% (Gill, citado por PEREIRA, 2008). Em processos de incineração, é comum se trabalhar com excessos de ar acima de 100% (Dempsey, citado por PEREIRA, 2008). Para o caso da celulignina, PINATTI et al. (2001) mostra que é possível queima total com 12% de excesso de ar.

Três parâmetros são utilizados para representar a quantidade de ar requerida na combustão de um dado combustível (SILVA, 2006), sendo eles: Razão ar/combustível (AC), Razão combustível/ar (CA) e Razão de equivalência (ϕ).

Segundo PEREIRA, (2008), a razão ar-combustível é definida como a razão em massa entre o ar fornecido e o combustível. A razão combustível-ar é a recíproca da razão ar-combustível. Essas duas quantidades também são definidas em base molar. A razão de equivalência, ϕ , é definida como a razão entre o número de átomos de oxigênio presentes na reação estequiométrica e o número real de átomos de oxigênio na reação:

$$\begin{aligned}\phi > 1 &\rightarrow \text{combustão rica} \\ \phi = 1 &\rightarrow \text{estequiométrica} \\ \phi < 1 &\rightarrow \text{combustão pobre}\end{aligned}$$

Deve-se observar que a definição da razão de equivalência considera o oxigênio que pode estar presente em alguns combustíveis. Assim, um valor de $\phi < 1$ (combustão pobre) representa um processo de combustão com menos combustível (ou mais ar) que no caso estequiométrico. De outra maneira, um valor de $\phi > 1$ indica combustão rica.

2.6.1 Combustão de Sólidos

Sólidos podem ser queimados de diversas maneiras, com uma larga faixa de eficiência (Farouq, citado por PEREIRA, 2008). Como exemplo de combustíveis sólidos tem-se o carvão mineral, carvão vegetal, madeira/biomassas, os propelentes, entre muitos. Exemplos de como estes podem ser queimados são os reatores pulverizados, combustores pulsantes, caldeiras de leito fluidizado, câmaras de combustão de foguetes, entre tantos outros meios.

2.6.1.1 Queima Via Pulverização

A combustão de uma partícula pulverizada de carvão (BROWN et al., 1980) pode ser dividida em três etapas:

- Etapa a: Desgaseificação e ignição das matérias voláteis;
- Etapa b: Queima das matérias voláteis;
- Etapa c: Queima do carvão restante.

As três etapas mencionadas acima podem ocorrer em sequência, isoladamente ou simultaneamente. Isto será determinado por parâmetros tais como: tamanho da partícula, composição do carvão, taxa de aquecimento e quantidade de oxigênio disponível para a combustão. A Figura 17 mostra a combustão de uma partícula de carvão (ASSIS, 1998).

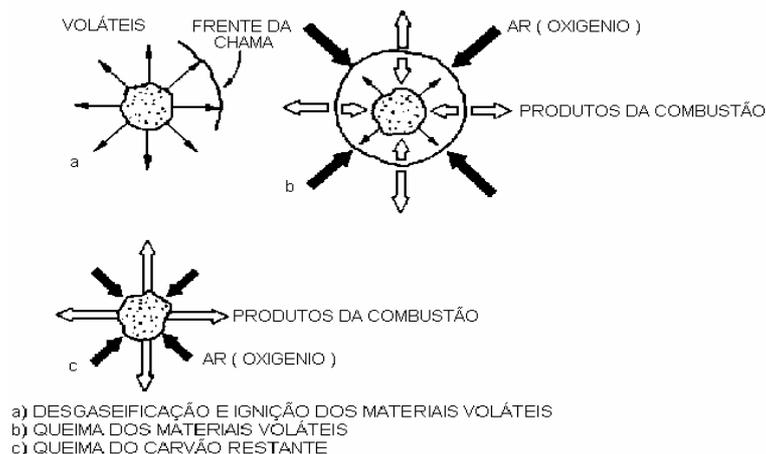


Figura 17. Esquemática da combustão de uma partícula de carvão (ASSIS, 1998).

2.6.1.2 Tipos de Ignição

Quanto à ignição, três tipos de mecanismos podem ocorrer:

- I - Ignição e queima dos materiais voláteis; Aumento da temperatura e Ignição da partícula;
- II - Ignição dos materiais voláteis e da partícula simultânea;
- III - Ignição da partícula.

Segundo BURGER & SAHUQUET (1972), a predominância de um ou outro mecanismo vai depender essencialmente da taxa de aquecimento e do tamanho da partícula. As seguintes observações podem ser feitas:

- Partículas muito pequenas tendem a apresentar uma combustão do tipo III;
- Taxas de aquecimentos muito elevadas favorecem o mecanismo II, ou seja, ignição das matérias voláteis e da partícula simultaneamente;
- Partículas de tamanho muito elevado há um predomínio do mecanismo I, que envolve: ignição e queima dos materiais voláteis, elevação da temperatura e, finalmente, ignição da partícula.

No caso da injeção de carvão junto às ventaneiras do alto-forno, estima-se que o tempo de residência das partículas na zona de combustão seja da ordem de 20 ms (ASSIS, 1998). Como nesse intervalo de tempo, a partícula sofre uma variação de temperatura de cerca de 2000°C, sua taxa de aquecimento será da ordem de 10^5 °C/s. O mecanismo de ignição II deve ser o que predomina no alto-forno, e de modo geral, pode-se dizer que a diminuição no tamanho da partícula provoca um aumento na queima do carvão. Korthas, citado por ASSIS (1998) classificou os carvões em três faixas granulometria, de acordo com seu comportamento durante a combustão: Menor que 0,1 mm; entre 0,1 e 1 mm e maior que 1 mm.

Para partículas menores que 0,1 mm o teor de voláteis é o fator mais importante com estas partículas tendendo a apresentar o mecanismo III. As partículas entre 0,1 e 1,0 mm tendem a apresentar o mecanismo II, enquanto que nas partículas maiores que 1 mm há um predomínio do mecanismo I sendo a taxa de transferência de calor na partícula o parâmetro mais importante na combustão (neste caso, o teor de cinzas e a porosidade passam a ter o efeito sobre a queima do carvão) (Korthas, citado por ASSIS, 1998).

2.6.1.3 Fenomenologia da Desvolatilização

Os fenômenos que alteram a desvolatilização são a temperatura, a taxa de aquecimento, o tamanho da partícula, a pressão e o “rank” (grau de metamorfose) do carvão.

A temperatura do gás de arraste e o tamanho da partícula têm uma grande influência na taxa de aquecimento do processo de queima de carvões pulverizados em leito de arraste (SAXENA, 1990). À medida que se tem um aumento da taxa de aquecimento das partículas de carvão, observa-se um aumento na proporção de voláteis e do peso molecular médio destes. SAXENA (1990) mostrou que partículas com diâmetro menor que 100 µm têm a desvolatilização controlada pela cinética de sua reação química e partículas maiores serão influenciadas pelo transporte dos voláteis até a superfície. A palavra-chave da geração de voláteis é a “reação secundária”, que ocorre com os gases condensáveis (alcatrão), que podem reagir com a partícula diminuindo a produção total de voláteis. Quanto mais rápida for a geração e a saída dos gases da partícula, maior a sua produção, pois menor será a reação secundária. A condição mais favorável para a emissão dos voláteis é a combinação de alta temperatura, alta taxa de aquecimento e baixo tamanho de partícula, como as condições encontradas na combustão de carvões pulverizados.

O efeito da pressão na desvolatilização é explicado pela temperatura de vaporização dos gases, pois quanto maior a pressão a que a partícula se encontra, maior a temperatura de vaporização dos gases condensáveis, o que aumenta o tempo de residência dos voláteis na partícula, favorecendo as reações secundárias.

Quanto ao “rank” do carvão, a ASTM classifica os carvões de acordo com a matéria volátil, um ensaio padrão em base seca isenta de matéria mineral. A classificação se dá conforme a norma ASTM D 388 (2004) (Anexo 1) que divide os carvões em turfa, lignito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. A turfa é o de menor “rank”, com maior teor de matéria volátil, e o antracito o maior “rank”, com menor teor de matéria volátil. Os carvões betuminosos são carvões aglomerantes, tendo uma sub-divisão própria, sendo classificado em carvões alto-volátil A, B e C, carvões médio voláteis e carvões baixo voláteis. São os carvões normalmente utilizados na fabricação de coque metalúrgico. Segundo NISKA (1991), a quantidade de voláteis condensáveis é maior nos carvões betuminosos alto-voláteis, mas a relação mássica condensáveis/não condensáveis aumenta com o “rank” do carvão.

Segundo SOLOMON et al. (1992), outro fator que altera o comportamento dos carvões ao serem pirolisados é a presença de fluidez. A fluidez é característica dos carvões betuminosos coqueificáveis, mas sob altas taxas de aquecimento, outros carvões podem apresentar uma fluidez marginal. Carvões que apresentam fluidez são chamados de carvões plásticos.

Autores como Howard, Essenhig, Badzioch e Hawksley, citados por CABRAL (1996), descreveram que a ordem de grandeza do tempo de desvolatilização é de 1/10 do tempo para a queima total da partícula de carvões pulverizados. O teor de voláteis de um determinado carvão pode chegar até a 70%, sendo que os voláteis controlam a ignição das partículas, são responsáveis pela temperatura e estabilidade das chamas no processo de combustão, controlam o comportamento plástico dos carvões como a fluidez, o inchamento e aglomeração das partículas, a reatividade e a estrutura física do semicoque e a formação de fuligem durante o processo de queima de carvões pulverizados. Por todos estes fatores tem-se que a desvolatilização exerce um papel importante na queima de carvões pulverizados.

Quanto à queima dos voláteis, existem dois mecanismos descritos por LEVENSPIEL (1999): o de reação homogênea e o de reação heterogênea. No mecanismo de reação heterogênea, os voláteis são queimados na superfície da partícula. A ocorrência deste mecanismo de queima se dá, principalmente, no início e no final do processo de desvolatilização, e depende do “rank” do carvão. No mecanismo de reação homogênea, a queima dos voláteis ocorre na fase gasosa que envolve a partícula de carvão. O oxigênio não atinge a partícula. Neste mecanismo a taxa de difusão do oxigênio até a superfície da partícula é menor que a taxa de emissão de voláteis na superfície desta. Existe, conseqüentemente, um acúmulo de gás entre a superfície da partícula e a chama. O acúmulo de gases condensáveis nesta região pode dar início às reações secundárias, originando a fuligem. Este comportamento tem sido observado em carvões alto-voláteis, devido ao seu elevado teor de voláteis condensáveis. SAUSMIKAT (1994) correlaciona a ignição da partícula de carvão com a desvolatilização. Os carvões alto-voláteis, por exemplo, têm uma desvolatilização e/ou ignição mais precoce que um carvão baixo-volátil.

A queima do semicoque é considerada como a etapa limitante do processo de queima dos carvões pulverizados, pois este tem a cinética mais lenta do processo de queima de carvões pulverizados. SAXENA (1990) e LAU & NIKSA (1992) citam que quanto maior a extensão da desvolatilização, maior a reatividade do semicoque, devido ao aumento da sua superfície específica.

2.7 Cinética Química

2.7.1 Reação *In Situ* (RIS)

A complexidade do processo RIS está naturalmente vinculada ao transporte simultâneo de calor e massa em um ambiente multifásico e, principalmente, às numerosas reações químicas. As reações de combustão das misturas de hidrocarbonetos são complexas e numerosas, onde diversos produtos de reação são gerados pela oxidação dos hidrocarbonetos em uma ampla faixa de temperatura com a formação de igualmente numerosos compostos intermediários (BURGER & SAHUQUET, 1972).

As transformações químicas que ocorrem com o combustível são de duas categorias principais: oxidação e pirólise. As reações de oxidação ocorrem na presença de oxigênio, enquanto a pirólise ocorre principalmente em temperaturas elevadas e consiste na alteração química de hidrocarbonetos sob o efeito térmico. As reações de oxidação são exotérmicas, enquanto as reações de pirólise são normalmente endotérmicas.

Durante o processo RIS, inúmeras reações paralelas e consecutivas acontecem. Segundo SOLOMON et al., (1992) de maneira global, o processo de reação *in situ* pode ser caracterizado por conjuntos de reações, em etapas, de uma sequência em cadeia. Esses conjuntos ocorrem em determinados regimes de temperatura: baixa, média e alta temperatura. Estas etapas incluem a desvolatilização e a queima do combustível, bem como a difusão do gás reagente e dos produtos da reação, que são essencialmente competitivas. A primeira etapa se refere à chegada (difusão) do reagente presente na corrente de entrada de ar até a superfície do combustível, onde vai ocorrer a absorção das suas moléculas desencadeando a reação química. Em seguida, ocorre a dessorção dos produtos de combustão, que se difundem para a corrente gasosa (Sarathi, citado por PEREIRA, 2008).

A definição da etapa controladora do processo (etapa lenta) é ainda uma questão em aberto. Alguns trabalhos apontam a difusão como etapa controladora (Dabbous; Lin citados por PEREIRA, 2008) e outros apontam a etapa de reação química como a limitante (Hughes; Fassih e Brigham, citados por PEREIRA, 2008). Com alta vazão de ar e altas temperaturas, a etapa reacional tende a ser a controladora e, em baixo fluxo de gás reagente, a difusão torna-se a etapa limitante.

2.7.2 Cinética das Reações

A cinética química se propõe a estudar a dinâmica das transformações químicas. Nesse estudo, envolve aspectos como: elaboração de uma taxa reacional e a obtenção de parâmetros cinéticos nela envolvidos, verificação de mecanismos de reação, obtenção da conversão global, determinação de etapas limitantes, andamento de reação, avaliação do efeito de difusão e de superfície, projeto de reatores químicos, estudo de efeitos catalíticos, avaliação dos fatores químicos e físicos na dinâmica reacional, processamento e interpretação dos dados experimentais para todos estes fins (COATS & REDFERN, 1964).

A taxa pela qual uma dada reação química se processa pode ser expressa de diferentes maneiras. A taxa de consumo de um reagente ou formação de um produto é função da temperatura, da pressão e da composição. A expressão algébrica que relaciona esta dependência é a da taxa da reação química ou equação da velocidade. Ela é elaborada através de experimentos em laboratório para a coleta dos dados cinéticos, que são depois processados e interpretados por algum método, para a obtenção dos parâmetros isolados ou

associados a uma expressão da taxa. A taxa obtida pode variar de expressões simples a complexas, a depender da heterogeneidade considerada no sistema. No caso dos conjuntos de reações no processo de RIS, por conta de toda a complexidade, as suas taxas devem representar uma média apropriada de todas as taxas de reações individuais envolvidas (Sarathi, citado por PEREIRA, 2008).

2.7.3 Técnicas Experimentais Qualitativas no Estudo Cinético

As técnicas qualitativas envolvem ferramentas de análise térmica. A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica, enquanto submetida a uma programação controlada de temperatura (Mackenzie, citado por LEIVA, 2005). As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é ampliado eletronicamente e aplicado ao dispositivo de leitura e registro (Matos & Felsner, citado por LEIVA, 2005).

As principais técnicas qualitativas no estudo cinético RIS são: termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória (DSC). As técnicas termoanalíticas permitem a variação de muitas condições e variáveis experimentais, como: taxa de aquecimento, pico de temperatura, condições térmicas (isotérmica e adiabática), pressão, atmosfera (N_2 para pirólise, O_2 para oxidação, CO_2 para regeneração), tempo de processo e outros. Atualmente, os avanços relacionados à instrumentação eletrônica e computacionais conferem sofisticação na automação, na habilidade de programações, nas interpretações das informações coletadas e armazenadas emitidas de formas de tabelas, gráficos ou telas de interface. As curvas geradas são chamadas de termogramas. E cada combustível, por sua vez, apresenta uma curva característica (BEALL, 1972).

A partir das curvas que descrevem o comportamento térmico, é possível conduzir um estudo cinético através de tratamento matemático dos dados. Através das técnicas termoanalíticas é possível a obtenção de muitas informações importantes no que diz respeito ao comportamento do combustível (BROWN, 1988), como: reatividade do combustível, o calor de reação, a temperatura mínima de ignição etc.

A seguir uma breve descrição da termogravimetria (TG e DTG), técnica escolhida para o estudo cinético da reação de regeneração do CO_2 (reação de “Boudouard”) com alguns dos carvões estudados neste trabalho.

2.7.3.1 Termogravimetria (TG e DTG)

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação térmica controlada. Na TG, uma amostra de combustível é aquecida na presença de um fluxo do gás desejado e a mudança de massa é registrada em função da temperatura e do tempo. Quando a temperatura da amostra é aumentada linearmente com o tempo, trata-se de uma TG não isotérmica. E quando os efeitos de pressão são importantes deve-se corrigir a massa aparente. A curva resultante registra a perda de massa no eixo das ordenadas, enquanto a abscissa descreve a temperatura ou o tempo em que o evento está ocorrendo.

A termogravimetria derivada (DTG) é o registro da curva TG, na qual deriva-se a massa em relação ao tempo, em função da temperatura ou do tempo. Assim, são obtidas curvas que correspondem à primeira derivada da curva TG e onde os degraus são substituídos por picos. As áreas abaixo dos picos observados nas curvas DTG são proporcionais à variação mássica da amostra. Os analisadores convencionais geram as curvas de TG e DTG automaticamente, em um mesmo gráfico. As curvas DTG apresentam as informações, visualmente, mais acessíveis e fornecem informações precisas do começo, do máximo e do final da variação de massa. As curvas de TG e DTG funcionam como uma espécie de impressão digital do combustível (LEIVA, 2005).

Muitas variáveis afetam os resultados da termogravimetria como: taxa de aquecimento; gás de arraste e sua vazão; geometria e material dos cadinhos; a posição do termopar; a posição do porta-amostra; quantidade e tamanho das partículas da amostra e a condutividade térmica da amostra (GONÇALVES, 2002).

2.7.5 Modelo Cinético de Arrhenius

De acordo com LEVENSPEIL (1999) a taxa de reação varia sensivelmente com a variação da temperatura do sistema. A dependência da taxa de reação com a temperatura pode ser caracterizada por algumas formas. No entanto, a mais comum delas é a equação de Arrhenius, onde a variação da velocidade específica de reação com a temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{Equação 11})$$

O parâmetro k é chamado de constante cinética da taxa ou da velocidade de reação. O parâmetro A é uma constante interpretada como um fator de frequência (ou fator pré-exponencial, conhecida também como constante de Arrhenius e fator de Boltzmann), proporcional ao número de colisões das moléculas por unidade de concentração, ou seja, representa a fração de colisões entre as partículas com capacidade energética suficiente para se chocarem de forma orientada de maneira efetiva para reagir. Na cinética homogênea, o parâmetro E_a é chamado de energia de ativação e que de acordo com Arrhenius, citado por LEIVA (2005), representa a energia absorvida no processo de transformação de moléculas inativas em ativas; uma constante que independe do caminho de reação. O parâmetro T é a temperatura absoluta do sistema. O parâmetro R é a constante universal dos gases.

Mais tarde, com a teoria das colisões (Lewis, Hinshelwood, citados por LEIVA, 2005) e a teoria do complexo ativado (Glasstone, citado por LEIVA, 2005), foi introduzida a idéia da energia mínima para que ocorra a reação entre os reagentes; uma barreira energética que deve ser vencida para desencadear as etapas requeridas de redistribuição das ligações químicas na conversão de reagentes em produtos. As considerações teóricas envolvidas formam o conceito de uma energia de ativação constante, a qual se mostra bastante razoável para sistemas gasosos onde as transformações químicas ocorrem através de uma série de colisões binárias isoladas entre moléculas. Existe muita discussão sobre a aplicabilidade da equação de Arrhenius no estudo cinético de reações complexas e heterogêneas; no entanto, nenhuma alternativa claramente melhor foi apresentada e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada (LEIVA, 2005).

2.7.6 Estudo Cinético através de Dados Termogravimétricos

De acordo com RIEGEL et al. (2008) o princípio da avaliação cinética de um processo por termogravimetria é que a variação de massa seja uma função da cinética do processo. Para realizar um estudo cinético utilizando dados de termogravimetria, é necessário a definição da conversão do processo (α) ao longo do tempo, dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{(m_i - m)}{m_i - m_f} \quad (\text{Equação 12})$$

onde m_i e m_f correspondem à massa inicial e final da amostra, respectivamente, e m a massa em determinado instante.

As mudanças na massa da amostra podem ser avaliadas em função da temperatura (método dinâmico) ou em função do tempo, à temperatura constante (método isotérmico). No método dinâmico, a temperatura aumenta, geralmente, de forma linear, de acordo com um programa de aquecimento. Uma vez definida a conversão, em função da perda de massa, conclui-se que na termogravimetria, tanto no método dinâmico quanto no isotérmico, relaciona-se a conversão com a temperatura e o tempo. Portanto, é possível estabelecer um modelo cinético para descrever a degradação térmica do sistema. Partindo da equação cinética básica, que descreve uma reação em única etapa, tem-se segundo BROWN (1988):

$$K = d\alpha/dt = k(T).f(\alpha) \quad (\text{Equação 13})$$

onde K é a taxa de reação, α é a extensão de conversão, $k(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é uma função que depende do mecanismo de decomposição particular, chamada de modelo de reação, que pode apresentar diferentes formas dependendo do mecanismo reacional (BROWN, 1988).

Combinando a Equação 13 com a equação de Arrhenius (Equação 12), a velocidade da reação pode ser escrita através da seguinte expressão:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT).f(\alpha) \quad (\text{Equação 14})$$

A velocidade também depende da pressão parcial dos produtos gasosos da reação, por isto a expressão anterior deveria incorporar uma função da pressão. No entanto, na maioria dos casos trabalha-se com um fluxo de gás inerte à pressão constante, e esta dependência pode ser, então, desprezada.

Na operação em regime dinâmico, a temperatura varia com a taxa de aquecimento (β) e a variação do grau de conversão pode ser analisada como função da temperatura. Em condições não-isotérmicas, e aplicando uma taxa de aquecimento constante, a expressão da velocidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$d\alpha/dt = (d\alpha/dT).(dT/dt) = \beta (d\alpha/dT) \quad (\text{Equação 15})$$

onde $\beta = dT/dt$ é a taxa de aquecimento. Isolando a taxa de velocidade, obtém-se:

$$d\alpha/dT = (1/\beta).(d\alpha/dt) \quad (\text{Equação 16})$$

Combinando as Equações (14) e (16), obtém-se a seguinte expressão, onde a dependência explícita no tempo é eliminada:

$$d\alpha/dT = (1/\beta) \cdot A \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (\text{Equação 17})$$

Separando as variáveis e integrando entre uma temperatura inicial (T0) e uma temperatura de pico (T), correspondendo a conversões α_0 e α , respectivamente, obtém-se:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (\text{Equação 18})$$

Supondo que a temperatura inicial seja suficientemente baixa, onde a conversão inicial possa ser considerada nula, e considerando que não existe reação entre 0 e T0, define-se uma função integral de conversão g (α):

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT \quad (\text{Equação 19})$$

Na literatura existem várias formulações para a função integral de conversão. Os parâmetros envolvidos na Equação 19 podem ser obtidos experimentalmente.

Os métodos dinâmicos para estudo cinético se dividem em métodos diferenciais e integrais. Os métodos diferenciais partem da Equação geral (17) e os integrais partem da sua forma integrada (19). BROWN (1988) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos, por meio de termogravimetria, e podem ser classificados em duas categorias. Em ambas, as taxas de decomposição seguem a seguinte expressão:

$$-\frac{dw}{dt} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot w^n \quad (\text{Equação 20})$$

sendo w a fração residual da massa da amostra e n a ordem de reação.

Na primeira categoria integram-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados termoanalíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. Na segunda categoria, mais comum, transformam-se as equações de taxa global de reação para formas lineares, e então obtém-se os parâmetros cinéticos por regressão linear. Esses métodos são aplicáveis somente quando a decomposição for expressa pela equação (20).

Verificando que as reações complexas, na prática, tornam-se impossíveis de serem caracterizadas por caminhos triviais, estas são descritas em termos de pseudo-espécies ou espécies agrupadas. As concentrações absolutas não são importantes; assim, todas as espécies podem ser caracterizadas em termos de fração inicial ou final. Portanto, a base de todos os modelos de processos reativos de materiais complexos é a denominada reação pseudo unimolecular, cuja taxa de reação é descrita por:

$$dx/dt = -k \cdot f(x) \quad (\text{Equação 21})$$

sendo, x a fração de material não reagido, podendo também ser representado por (1- α); f(x) é uma função considerando a ordem de reação em relação à x; k representa um coeficiente de taxa de reação e, t, o tempo. Seguindo esse modelo, são propostos distintos expedientes, cujas reações ocorrem em paralelo e/ou em série. A forma mais comum de f(x) é aquela para reações de pseudo ordem igual a um em relação à x.

$$f(x) = x \quad (\text{Equação 22})$$

Para reações de pseudo ordem n em relação à x, tem-se:

$$f(x) = x^n \quad (\text{Equação 23})$$

A escolha do mecanismo $f(x)$ ou $f(\alpha)$ é realizada de forma a melhor a ajustar o fenômeno a ser representado. Alguns modelos (métodos integrais) utilizam a função $g(\alpha)$ que é a forma integrada da função de reação, descrita por:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} \quad (\text{Equação 24})$$

2.7.7 Obtenção dos parâmetros cinéticos

2.7.7.1 Método Convencional

Este modelo assume que a taxa de perda de massa da amostra é dependente somente da taxa de aquecimento, da massa de amostra remanescente (w) e da temperatura (KÖK, 1993). Ele não incorpora nenhum modelo adicional, por isto, o nome de modelo unitário. Ele considera a reação de ordem um, e emprega o modelo de Arrhenius e nenhuma informação extra é adicionada. Linearizando a Equação (20) e assumindo ordem primeira obtém-se a expressão:

$$f(\alpha) = kt \quad (\text{Equação 25})$$

Ao se construir um gráfico $f(\alpha)$ x t, o valor de k (constante cinética a uma determinada Temperatura) pode ser obtida através do coeficiente angular da reta ajustada. Com o valor de pelo menos 3 constantes cinéticas (3k), é possível de se obter o valor da energia de ativação (E_a), sendo o valor da energia de ativação obtido ao construir o gráfico de Arrhenius ($\ln k$ x $1/T$), pois como $k = k_0 \exp^{(-E_a/RT)}$. Desenvolvendo a expressão, temos:

$$\frac{k}{k_0} = e^{-E_a/RT} \rightarrow \ln \frac{k}{k_0} = \frac{-E_a}{RT} \rightarrow \ln k - \ln k_0 = \frac{-E_a}{RT} \rightarrow \ln k = \frac{-E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k_0$$

ou seja: $y = \ln k$, $x = 1/T$, para uma equação do tipo $y = ax + b$, sendo a energia de ativação - E_a obtida através da inclinação da reta gerada pelo gráfico e o fator pré-exponencial- k_0 obtido do coeficiente linear desta reta.

Entre os denominados modelos cinéticos convencionais, a literatura apresenta diversos modelos para reações de pseudo primeira ordem e pseudo ordem n aplicando a equação de Arrhenius. A Tabela 12 apresenta uma compilação de diversos modelos cinéticos convencionais (Vyazovkin & Claro, citados por PEREIRA, 2008).

Tabela 12. Modelos cinéticos convencionais, adaptado de PEREIRA (2008).

Modelo de Reação	Equação $f(\alpha) = kt$	Classificação do Mecanismo
“Power Law”	$\alpha^{1/4}$	Nucleação
“Power Law”	$\alpha^{1/3}$	Nucleação
“Power Law”	$\alpha^{1/2}$	Nucleação
“Power Law”	$\alpha^{3/2}$	Nucleação
Equação de Avrami-Erofeev, $n=1/2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucleação
Equação de Avrami-Erofeev, $n=1/3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Nucleação
Equação de Avrami-Erofeev, $n=1/4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Nucleação
Equação de Avrami-Erofeev, $n=2/3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Nucleação
Reação de fase limite 2-D (simetria cilíndrica)	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	Contração Geométrica
Reação de fase limite 3-D (simetria esférica)	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	Contração Geométrica
(Equação de Polany-Wigner) (ordem 0)	α	Ordem de Reação
Reação de fase limite 1-D (ordem 0)	$1-\alpha$	Ordem de Reação
(Equação de Mampel) (1ª ordem) modelo de reação contínua	$-\ln(1-\alpha)$	Ordem de Reação
Equação de 2ª ordem	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	Ordem de Reação
Difusão 1-D	α^2	Difusão
Difusão 2-D	$(1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha) + \alpha$	Difusão
Difusão 3D (Equação de Jander)	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	Difusão
Difusão 3-D (Equação de Gistling-Brounshtein)	$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	Difusão

Para o estudo de combustão em carvões, pirólise ou para a regeneração do CO₂, a metodologia mais usual de análise é por Termogravimetria, condições isotérmicas, seguida da utilização de um modelo cinético convencional associado e por fim o modelo cinético de Arrhenius (RIEGEL et al., 2008; GOMES et al., 2006; LEIVA, 2005; RAAD et al., 2006; SEYE et al., 2003; LOPES et al., 2003; CABRAL, 1996; FLYNN, 1983). Desta forma, é possível a obtenção dos parâmetros cinéticos K₀ (Fator de Frequência) e E_a (Energia de Ativação Aparente).

2.8 Técnica de Análise dos Gases de Combustão Via Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre suas fases: uma fase estacionária e uma fase gasosa móvel. A fase móvel é denominada de gás de arraste uma vez que trata-se de um gás inerte, cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas através da coluna. No caso de cromatografia gás-sólido, a fase estacionária é um sólido de grande área superficial, usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica-gel ou peneira molecular. A adsorção diferencial dos componentes da mistura a ser separada sobre a superfície sólida é a base para a separação cromatográfica, a qual é geralmente, empregada na separação de gases como N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, entre outros. A técnica mais usada em

cromatografia gasosa é a eluição, a qual envolve a passagem do gás de arraste continuamente através da coluna cromatográfica. A amostra gasosa é introduzida rapidamente no gás de arraste, que a leva sobre o adsorvente contido na coluna. Em condições favoráveis, os componentes da amostra são separados e saem da coluna em tempos diversos, característicos da coluna e das condições experimentais. As substâncias separadas chegam ao detetor, que gera um sinal, que será enviado ao registrador (LOPES, 1988). Abaixo, seguem alguns dados importantes para a análise.

O sistema de fornecimento de gás: O cromatógrafo gasoso requer um fornecimento de gás de arraste de suficiente qualidade e pressão para alcançar as separações desejadas. O gás de arraste deve ser inerte, seco e livre de oxigênio, para prevenir a degradação da coluna. Os gases de arraste usualmente utilizados são: nitrogênio, hélio ou hidrogênio.

O forno da coluna: Há um rigoroso controle de temperatura no forno que acondiciona as colunas, para garantir condições isotérmicas às colunas (LOPES, 1988).

A coluna cromatográfica: A separação efetiva dos componentes da amostra é efetuada na coluna, onde a natureza do suporte sólido, o método do recheio, o comprimento e a temperatura são fatores importantes para se ter a resolução desejada. A coluna está numa estufa com controle termostático, de modo que a sua temperatura se mantém constante com a aproximação de 0,5 °C, o que assegura condições reprodutíveis. A temperatura de operação pode ir da temperatura ambiente até mais do que 400 °C. Embora tenham sido desenvolvidos muitos tipos de colunas para a cromatografia gasosa, é possível dividi-los em dois grupos principais: colunas recheadas e colunas capilares.

Detetores: A função do detetor, situada na saída da coluna de separação, é a de sensoriar e medir as quantidades dos componentes separados, presentes na corrente de gás de arraste que eflui da coluna. O sinal da saída do detetor entra num registrador que traça um gráfico denominado cromatograma. Os detetores mais usados na cromatografia gasosa são: detetores de condutividade térmica, detetores de ionização, detetores de ionização de chama, detetores de captura de elétrons e detetores seletivos a elementos. *Sistema de Dados:* O integrador digital eletrônico leva o sinal a partir do detetor amplificador, e converte em sinal digital, a partir do qual são medidos todos os parâmetros necessários para o manuseio dos dados. A determinação quantitativa de um componente na cromatografia gasosa, com um detetor diferencial, está baseada na medida da área registrada. A fim de que estas grandezas possam ser relacionadas à quantidade do soluto na amostra, a resposta do sistema detector-registrador deve ser linear em relação à concentração do soluto devendo permanecer constante em relação ao tempo. O instrumento usado para o cálculo da área do pico com exatidão e reprodutibilidade dos resultados na cromatografia gasosa quantitativa é o integrador digital que processa os sinais analíticos à medida que a análise vai sendo feita. Na Figura 18 pode-se ver um cromatograma típico (ar atmosférico).

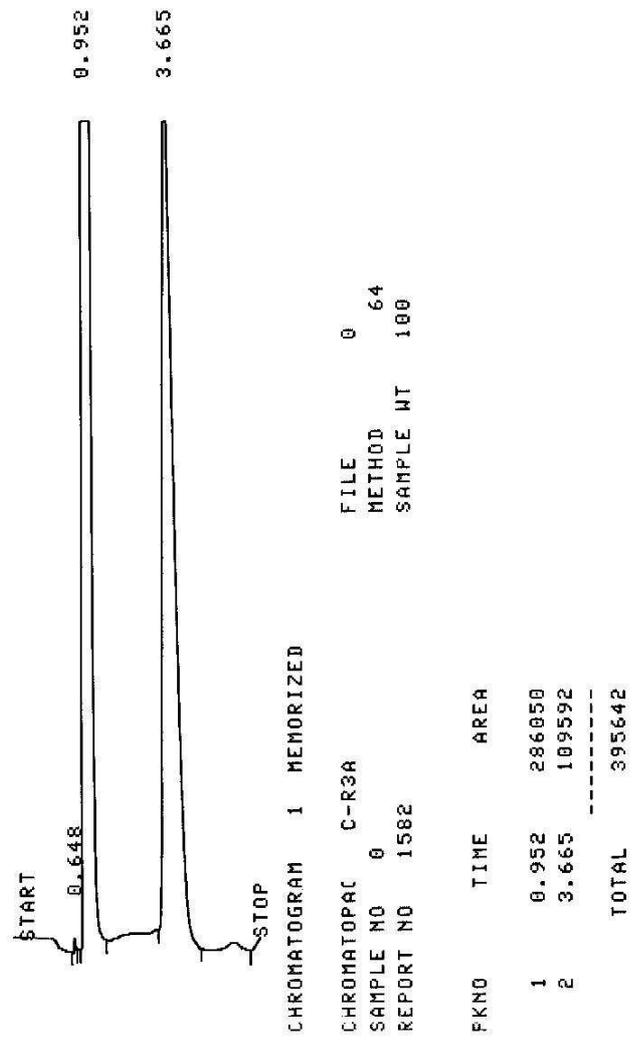


Figura 18. Cromatograma típico de análise gasosa (ar atmosférico).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

No desenvolvimento do trabalho foram utilizados três tipos de celulignina, cinco tipos de biomassas “in natura”, seis tipos de carvão de celulignina, treze tipos de carvão de biomassa e três tipos de carvão mineral, a saber:

- Celulignina produzida pela empresa RM Materiais Refratários LTDA, Lorena-SP, por processo de pré-hidrólise, conforme descrito no item 2.3, de 50% de madeira e 50% de lixo orgânico, utilizando água potável no processo; este material doravante será chamado de CCC1;
- Celulignina produzida pela empresa RM Materiais Refratários LTDA, Lorena-SP, por processo de pré-hidrólise, conforme descrito no item 2.3, de 50% de madeira e 50% de lixo orgânico, utilizando água deionizada no processo; este material doravante será chamado de CCC3;
- Celulignina produzida pela empresa RM Materiais Refratários LTDA, Lorena-SP, por processo de pré-hidrólise, conforme descrito no item 2.3, de 100% de madeira, utilizando água potável no processo; este material doravante será chamado de CCC5;
- Resíduo de cevada, oriundo da Fábrica de Cervejaria Cintra de Piraí-RJ, este material doravante será chamado de CVD.
- Resíduo de cascas de macadâmia, oriundo da Fazenda Boa Esperança, Piraí-RJ, produtora deste material, que doravante será chamado de MAC;
- Resíduo de espigas de milho, variedade AS-523, oriundo da Fazenda Vargas, Paraíba do Sul-RJ; este material doravante será chamado de MLH;
- Resíduo de cana de açúcar, variedade IAC 52-150, oriundo da Fazenda Imperial, Campos-RJ, que doravante será chamado de CAN;
- Resíduo de madeira de *Eucalyptus urophylla*, proveniente de reflorestamento da Cia Saint Gobain Canalização, Barra Mansa-RJ, este material doravante será chamado de EUC;
- Carvão de Celulignina CCC3, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C, este material será chamado de C3D450;
- Carvão de Celulignina CCC3, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C, este material será chamado de C3D600;
- Carvão de Celulignina CCC3, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C, este material será chamado de C3D900;
- Carvão de Celulignina CCC5, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C, este material será chamado de C5D450;
- Carvão de Celulignina CCC5, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C, este material será chamado de C5D600;
- Carvão de Celulignina CCC5, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C, este material será chamado de C5D900;
- Carvão vegetal de resíduo de cevada, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C este material será chamado de CCVD450.

- Carvão vegetal de resíduo de cevada, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C este material será chamado de CCVD600.
- Carvão vegetal de resíduo de cevada, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C este material será chamado de CCVD900.
- Carvão vegetal de resíduo de cascas de macadâmia, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C este material doravante será chamado de CMAC450;
- Carvão vegetal de resíduo de cascas de macadâmia, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C este material doravante será chamado de CMAC600;
- Carvão vegetal de resíduo de cascas de macadâmia, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C este material doravante será chamado de CMAC900;
- Carvão vegetal de resíduo de espigas de milho, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C este material doravante será chamado de CMLH450;
- Carvão vegetal de resíduo de espigas de milho, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C este material doravante será chamado de CMLH600;
- Carvão vegetal de resíduo de espigas de milho, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C este material doravante será chamado de CMLH900;
- Carvão vegetal de resíduo de cana de açúcar, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 450 °C este material doravante será chamado de CCAN450;
- Carvão vegetal de resíduo de cana de açúcar, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 600 °C este material doravante será chamado de CCAN600;
- Carvão vegetal de resíduo de cana de açúcar, produzido por carbonização em atmosfera de N₂ a uma temperatura de 900 °C este material doravante será chamado de CCAN900;
- Carvão vegetal produzido utilizando-se madeira de *Eucalyptus urophylla*, proveniente de reflorestamento da Cia Saint Gobain Canalização, Barra Mansa-RJ, este material doravante será chamado de CVB;
- Carvão mineral baixo volátil importado, comumente utilizado em misturas para injeção na Companhia Siderúrgica Nacional–CSN, Volta Redonda-RJ, este material doravante será chamado de CMJ;
- Carvão mineral médio volátil importado, comumente utilizado em misturas para injeção na Companhia Siderúrgica Nacional–CSN, Volta Redonda-RJ, este material doravante será chamado de CMY;
- Carvão mineral alto volátil importado, comumente utilizado em misturas para injeção na Companhia Siderúrgica Nacional–CSN, Volta Redonda-RJ, este material doravante será chamado de CMK;

3.2 Ensaio de Carbonização/Desvolatilização das biomassas

Para a obtenção de carvão das diferentes biomassas foi utilizado um forno tubular vertical, de aquecimento resistivo tipo bipartido (abre verticalmente ao meio), fabricado pela Analógica Instrumentação e Controle LTDA, modelo AN1218, com faixa de operação entre 25 °C e 1100 °C, localizado no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Seus componentes básicos são: balança de pesagem, unidade de controle do forno e retorta para acondicionamento das amostras para teste. O desenho esquemático do forno e da retorta de ensaio estão representados nas Figuras 19 e 20.

Para a realização do ensaio de carbonização, cerca de 500 gramas de biomassa foram acondicionadas dentro de um tubo de aço inox, o qual foi introduzido dentro da retorta e esta acoplada ao forno. O controle da temperatura do ensaio foi feito através de um termopar inserido na massa do carbonáceo. Um fluxo de gás nitrogênio com uma vazão de aproximadamente 3 l/min. foi utilizado com o intuito de manter uma atmosfera inerte dentro do reator, bem como ajudar na extração dos gases voláteis do processo de carbonização.

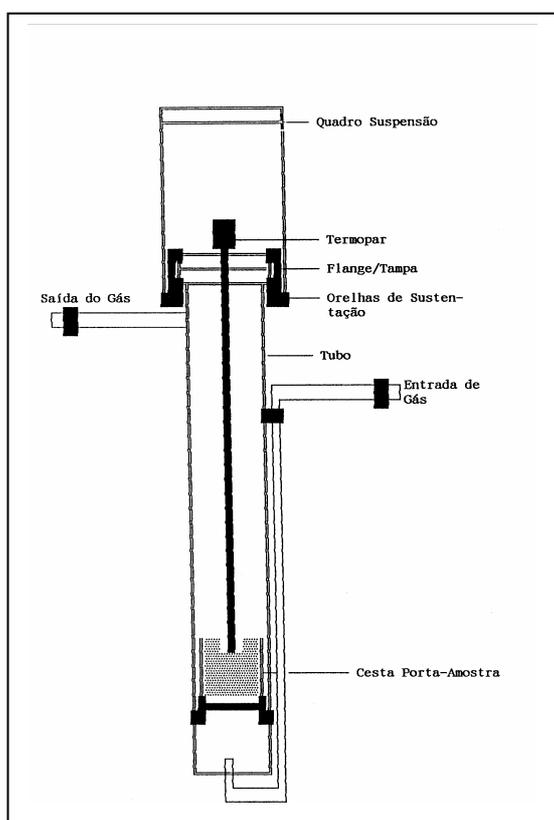


Figura 19. Retorta de carbonização

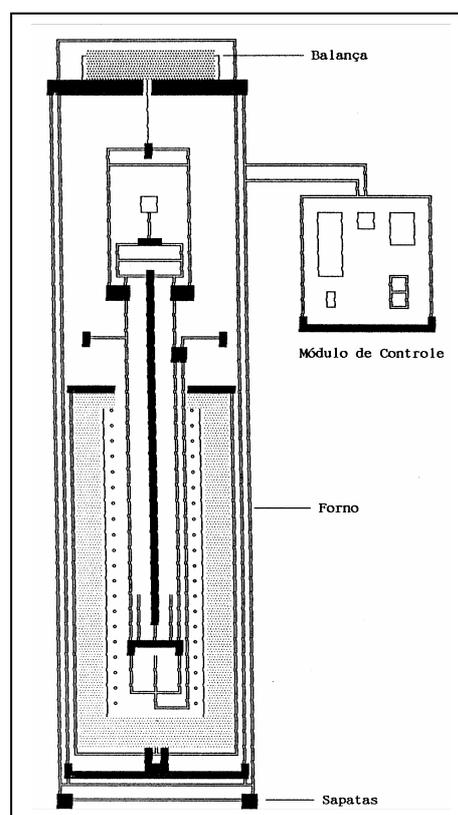


Figura 20. Retorta acoplada a um forno com termobalança

Os ensaios de carbonização foram então realizados em atmosfera de N_2 , e em três temperaturas finais desejadas (450°C, 600°C e 900°C). A carbonização/desvolatilização das biomassas (2 celuligninas - CCC3 e CCC5) e 4 biomassas “in natura”, (cevada, macadâmia, milho e cana) teve como produto o carvão vegetal, também denominado de “Char”. Desta forma, foram produzidos 18 tipos de carvões para posterior caracterização e estudos visando sua utilização como material redutor, em especial como material pulverizado injetado nas ventaneiras dos Altos-Fornos.

Nas análises químicas, foram preparadas as amostras de cada carbonáceo, consistindo na amostragem, quarteamento e cominuição dos materiais em um pulverizador e pesagem. A preparação dos materiais foi feita no Laboratório de Matérias-Primas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), segundo a norma ASTM D 2013 (2000).

Determinou-se as propriedades químicas dos carvões através da análise imediata (carbono fixo, matérias voláteis, cinza e umidade), poder calorífico, análise dos óxidos da cinza (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO e Fe_2O_3) e análise elementar (C, H, N, O, S e P). Todas as análises químicas foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Centro de Pesquisa da CSN.

3.3.1 Análise Química Imediata

As análises químicas imediatas dos carbonáceos estudados foram feitas seguindo as normas: ASTM D-3172 (2002), ASTM D-3173 (2008), ASTM D-3174 (2002) e ASTM D-3175 (2007) para os carvões vegetais e minerais, enquanto que para as celuligninas e biomassas in natura foram seguidas as normas ASTM E871 (2006), ASTM E872 (2006) e ASTM E897 (2004).

3.3.2 Análise Química Inorgânica das Cinzas

A análise química das cinzas dos carvões minerais e vegetais seguiu a norma ASTM D-3682 (2006), enquanto que para as celuligninas e biomassas in natura foram utilizadas as normas ASTM D-3682 (2006) e ASTM E885 (2004). Estas análises foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo Série 800.

3.3.3 Análise Química Elementar

As análises químicas elementares dos carvões minerais e vegetais seguiram as normas: ASTM D-3176 (2002), ASTM D-3177 (2007), ASTM D-3178 (2002) e ASTM D-3179 (2002), enquanto que as celuligninas e as biomassas in natura seguiram as normas ASTM E775 (2008), ASTM E777 (2004), ASTM E778 (2004), ASTM D3682 (2006), ASTM D2785 (1997). A análise de poder calorífico foi realizada segundo a norma ASTM D-2015 (2000) para todos os carbonáceos.

3.4 Análise Granulométrica das Celuligninas

As análises granulométricas foram feitas no Laboratório de Mineralogia da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda - Universidade Federal Fluminense. As análises granulométricas dos materiais foram realizadas através do equipamento "Rotapy", segundo a norma ASTM D-293 (2004). O tempo de vibração foi de 10 minutos e a massa das amostras de aproximadamente 500 g.

O diâmetro médio de uma partícula pode ser representado de diversas maneiras, diâmetro médio aritmético, diâmetro médio superficial, diâmetro médio volumétrico etc. Neste trabalho, foram calculados os valores de diâmetro médio aritmético e superficial, conforme definição a seguir:

Diâmetro médio aritmético ($D_{Médio}$): representa o valor do diâmetro de uma partícula que possua o diâmetro igual ao valor do espaçamento interno dos fios da peneira.

Diâmetro médio superficial ou diâmetro médio de Sauter (D_{Sauter}) ou $D(3,2)$: representa o diâmetro de uma partícula que tem a relação de seu volume e sua área superficial a mesma que o total do volume de todas as partículas e a superfície total destas, ou seja, diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema. O diâmetro médio aritmético e o diâmetro médio de Sauter podem ser calculados segundo as expressões:

$$D_{Médio} = \sum x_i dp_i \quad (\text{Equação 26})$$

$$D_{Sauter} = 1 / \sum (x_i / dp_i), \text{ onde:} \quad (\text{Equação 27})$$

$D_{Médio}$ = diâmetro médio aritmético;

D_{Sauter} = diâmetro médio de Sauter;

x_i = % de material retido na peneira;

dp_i = diâmetro médio entre a peneiras passante e retida

3.5 Teste de Moabilidade

A moabilidade de um material é a maior ou menor resistência que a amostra oferece ao processo de moagem, que se reflete na facilidade ou não de se fragmentar em partículas menores. O conhecimento desta propriedade é muito importante, pois, a baixa granulometria recomendada para injeção de materiais pelas ventaneiras, torna-se necessário um processo de moagem anterior à injeção. Os finos de carbonáceos para serem utilizados num sistema de injeção têm que apresentar uma granulometria menor que 100 “mesh” ou 0,150 mm. Com isso, qualquer material mesmo sendo considerado fino tem que passar por uma etapa de moagem antes de ser injetado no alto-forno.

Realizou-se o teste de moabilidade HGI (Hardgrove Grindability Index) segundo a ASTM (2007), em que o material após ser amostrado e quarteado foi moído até uma faixa granulométrica entre 0,6 mm e 1,18 mm. Foram preparadas cinco amostras para cada tipo de material que foram secas em estufa por 2 horas à temperatura de 110°C. Na determinação da moabilidade, 25 g de amostra, devidamente preparada, foram colocadas no fundo da taça em ferro fundido, com uma pista horizontal, onde foram dispostas oito esferas de aço, tendo cada uma 25,4 mm de diâmetro. As esferas foram movimentadas por um anel, acoplado a um motor, com velocidade de 20 rpm. Na parte superior do equipamento, Figura 21, existe um motor elétrico com redutor e massas sobre o eixo, de maneira que uma carga de 29 kg seja transmitida às esferas, e um conta giros que desliga automaticamente o motor após 60 voltas.



Figura 21. Equipamento utilizado no teste de moabilidade HGI - ASTM D-409 (2007).

Depois de finalizada a etapa de rotação das esferas sobre o carbonáceo, faz-se o peneiramento do material, utilizando uma peneira de 200 # (0,075 mm) e pesa-se o material passante e o retido. A obtenção do índice HGI se dá através da fórmula obtida a partir da correlação linear da reta do gráfico de calibração (ASTM D-409, 2007) utilizando o valor da massa de material passante na peneira de 200 # (0,075mm). A equação matemática obtida do gráfico pode ser escrita na forma:

$$\text{HGI} = 6,661 * \text{Mp} + 11,285, \text{ onde:} \quad (\text{Equação 28})$$

HGI = Índice de moabilidade;

Mp = Peso do material passante em 200 # (g);

r = 0,9987 \Rightarrow Coeficiente de correlação linear.

3.6 Determinação das Densidades

A densidade de um material é definida como a massa de um material dividida pelo seu volume, sendo comumente apresentada como kg/m^3 (Sistema Internacional) ou g/cm^3 . No entanto, esta definição é apenas a mais genérica. Segundo WEBB & ORR (1997) existem mais de quarenta definições de densidade. A massa de um material é prontamente determinada com uma balança analítica; já a medida de seu volume é um fator complicador, pois os materiais são normalmente de forma irregular e porosos. Neste trabalho, definiremos três tipos distintos de medidas de densidades: Densidade aparente; Densidade de empacotamento e Densidade verdadeira.

No caso de materiais carbonáceos, a densidade é uma propriedade bastante importante, pois ela determina o volume ocupado pelo termorreductor nos silos de estocagem e posteriormente nos Altos-Fornos (densidade aparente), sendo também um dos fatores que podem controlar a cinética de queima destes materiais, pois através do valor das densidades medidas (densidade de empacotamento e densidade verdadeira), obtém-se os valores de porosidade.

Para os testes de densidade, os materiais carbonáceos foram moídos a uma granulometria abaixo de 0,075 mm e secos em estufa por 1 hora à temperatura de 110 °C, segundo a norma ASTM D-346 (2000), sendo feitas 5 medições para cada ensaio, com o resultado final a média destes valores.

3.6.1 Densidade Aparente

A densidade aparente é definida como a massa das partículas do material dividida pelo volume ocupado incluindo os espaços dos poros e vazios entre as partículas. O valor desta densidade não é inerente ao material, pois depende da distribuição e tamanho da partícula, bem como sua reologia. Este ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D-291 (2004), de determinação da densidade aparente solta (“Free Density”). O teste consiste em preparar cinco amostras, despejar o material no interior do funil, em seguida abre-se o fundo falso do funil de maneira que o material caia no interior do cilindro, removendo-se com auxílio de uma espátula a quantidade de material que sobrepoujar as bordas deste cilindro, conforme Figura 22. O valor da densidade aparente pode ser obtido aplicando a

fórmula:
$$\rho_A = \frac{m}{V_C} \quad \text{(Equação 29)}$$

onde:

ρ_A = densidade aparente (g/cm³)

m = massa de material (g)

V_C = volume do cilindro (cm³)

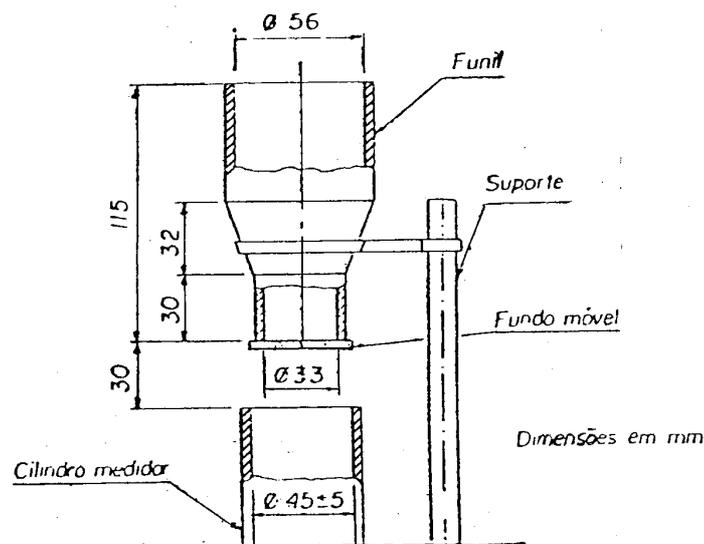


Figura 22. Desenho do equipamento para teste de Densidade Aparente (ASTM D-291, 2004).

3.6.2 Densidade de Empacotamento

A densidade de empacotamento, também conhecida como “bulk density” é definida como a relação da massa das partículas pelo volume ocupado por estas, sem levar em consideração os vazios entre as partículas, ou seja, os espaços dentro dos materiais são incluídos na medida do volume ocupado pela massa do material. Existem duas possibilidades de se medir a densidade de empacotamento: Picnometria a água (H₂O) e Porosimetria de mercúrio (Hg). A água e o mercúrio preenchem os vazios entre as partículas, obtendo assim o volume de vazios e conseqüentemente a medida do volume final e valor da densidade de empacotamento.

O teste por picnometria à água é realizado seguindo a Norma ASTM D-167 (2004). O ensaio é feito da seguinte forma: Prepara-se uma amostra do material que seja representativa, pesa-se o picnômetro vazio e o material seco é colocado neste picnômetro, sendo pesado o conjunto. Ao picnômetro com o material, adiciona-se água destilada em quantidade suficiente para preencher até a marca previamente determinada. (Figura 23). Para se extrair todo o ar que possa estar contido no frasco deve-se colocar o picnômetro em um aparelho de ultra-som. Em seguida pesa-se o conjunto: picnômetro, material e água. A densidade de empacotamento pode-se calculada através da expressão:

$$\rho_{E-H_2O} = \frac{P_3 - P_1}{(P_2 - P_1) - (P_4 - P_3)}, \text{ onde:} \quad (\text{Equação 30})$$

ρ_{E-H_2O} = Densidade de empacotamento (g/cm³);

P₁ = Peso do picnômetro vazio;

P₂ = Peso do picnômetro + peso da água destilada;

P₃ = Peso do picnômetro + peso da amostra;

P₄ = Peso do picnômetro + peso da amostra + peso da água destilada.

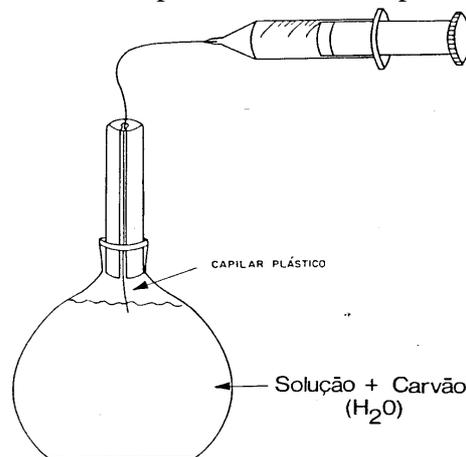


Figura 23. Esquema do picnômetro a água (ASTM D-167, 2004).

O teste de porosimetria a mercúrio foi realizado no laboratório da CSN, utilizando o aparelho Pore Size 9310 da Micromeritics, segundo a norma ASTM D4284 (2002). Esta técnica de ensaio consiste em introduzir o material (pesado em uma balança analítica) no receptáculo do aparelho, produzir vácuo e introduzir mercúrio até atingir a pressão de 1 Pa. Neste momento, mede-se o volume da amostra, obtendo-se assim o valor da densidade de empacotamento medida por porosimetria de Hg, conforme a expressão a seguir:

$$\rho_{E-Hg} = \frac{P_A}{(V_R - V_{Hg})} \Leftrightarrow \rho_{E-Hg} = \frac{P_A}{V_A}, \text{ onde} \quad (\text{Equação 31})$$

ρ_{E-Hg} = Densidade de empacotamento (g/cm³);
 P_A = Peso da amostra (g);
 V_R = Volume do receptáculo (cm³);
 V_{Hg} = Volume de mercúrio (cm³);
 V_A = Volume da amostra = ($V_R - V_{Hg}$)

3.6.3 Densidade Verdadeira

A densidade verdadeira é definida pela razão da massa das partículas divididas pelo volume ocupado por elas, sendo que este volume não leva em consideração os vazios entre as partículas, excluindo também os poros dentro do material. Esta densidade pode ser medida por porosimetria de mercúrio (Hg), e por picnometria a gás hélio. A densidade determinada por picnometria a hélio costuma ser designada por densidade absoluta, enquanto a densidade determinada por porosimetria de mercúrio (Hg) costuma ser designada por densidade “skeletal”. A técnica consiste no fato de que o mercúrio ou o hélio penetram nos contornos/reentrâncias das partículas, bem como nos poros que porventura existam no material, medindo assim o volume real ocupado por uma determinada massa de material. É notório que os valores a serem encontrados serão diferentes, pois o gás He terá maior facilidade de entrar em microporos do que o mercúrio sob pressão. O teste por picnometria a Hélio foi realizado em um aparelho Accupyc 1330 da Micromeritics, seguindo a norma ASTM B-923 (2002). As amostras são inseridas no receptáculo do aparelho e produz-se vácuo, ao estabilizar a balança obtem-se o peso do material introduzido (este receptáculo está acoplado a uma balança gravimétrica), a seguir injeta-se gás He no interior do receptáculo de volume conhecido, para que este gás ocupe os vazios entre as partículas e dos poros, ao estabilizar a pressão mede-se o volume de He injetado, com os valores obtidos nos ensaios pode-se obter a densidade através da equação abaixo:

$$\rho_{V-He} = \frac{P_a}{(V_r - V_g)}, \text{ onde;} \quad (\text{Equação 32})$$

ρ_{V-He} = Densidade verdadeira (g/cm³);
 P_a = Peso da amostra (g);
 V_r = Volume do receptáculo (cm³);
 V_g = Volume do gás He inserido (cm³).

O valor da densidade verdadeira (densidade “skeletal”) é obtida por porosimetria de mercúrio (aparelho Pore Size 9310 da Micromeritics), segundo a norma ASTM D4284 (2002). A técnica de ensaio consiste em introduzir o material previamente pesado no receptáculo do aparelho, produzir vácuo e introduzir mercúrio aumentando a pressão exercida até o fim do ensaio, para que o mercúrio penetre nos poros do material. O princípio do ensaio se baseia na equação de Washburn :

$$d_p = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P}, \text{ onde} \quad (\text{Equação 33})$$

d_p = diâmetro dos poros (m);
 θ = ângulo de contato 112° a 142° (usual 140°);
 γ = tensão superficial do mercúrio (0,485 N/m);
 P = pressão aplicada (Pa).

Densidade verdadeira (ρ_{V-Hg}): O valor da densidade verdadeira é calculado segundo a expressão:

$$\rho_{V-Hg} = \frac{P_A}{(V_A - V_P)}, \text{ onde} \quad (\text{Equação 34})$$

ρ_{V-Hg} = Densidade verdadeira (g/cm³);
 P_A = Peso da amostra (g);
 V_A = Volume da amostra (cm³);
 V_P = Volume total de poros (cm³).

3.7 Porosidade (ϵ)

A porosidade é um termo genérico que representa o percentual de vazios em um determinado volume. Assim como a densidade, existem diversos tipos e definições para porosidade. Os valores das porosidades dos materiais carbonáceos estão diretamente ligados a sua reatividade; carbonáceos com porosidade elevada favorecem reações do tipo gás-sólido (combustão/oxidação, regeneração de CO₂ etc.), porém, prejudicam a sua resistência mecânica (LOPES, 1988; GOMES, 2006). As seguintes propriedades foram avaliadas:

1. Porosidade de leito (ρ_{Leito}): Esta porosidade leva em consideração somente os vazios entre as partículas. Esta porosidade pode ser obtida através da relação da densidade aparente com a densidade de empacotamento, segundo

$$\text{a expressão: } \epsilon_{Leito} (\%) = 100 * \left(\frac{\rho_E - \rho_A}{\rho_E} \right), \quad (\text{Equação 35})$$

sendo ρ_E e ρ_A os valores de densidade de empacotamento e densidade aparente, respectivamente;

2. Porosidade Aberta (ρ_{Aberta}): Esta porosidade leva em consideração os poros dos materiais, sendo calculada pela expressão:

$$\epsilon_{Aberta} (\%) = 100 * \left(\frac{V_P}{V_A} \right), \quad (\text{Equação 36})$$

onde V_P e V_A são os valores do volume total dos poros e volume da amostra respectivamente. A porosidade aberta também pode ser representada pela

$$\text{expressão: } \epsilon_{Al} = 100 * \left[\frac{(\rho_{V-Hg} - \rho_{E-Hg})}{\rho_{V-Hg}} \right]; \quad (\text{Equação 37})$$

3. Porosidade Fechada ($\varepsilon_{\text{Fechada}}$): Esta porosidade leva em consideração os poros que não têm comunicação exterior, sendo calculada pela expressão:

$$\varepsilon_{\text{Fechada}} (\%) = 100 * \left[\frac{V_A - \left(\frac{P_A}{\rho_{V-He}} + V_P \right)}{V_A} \right], \quad (\text{Equação 38})$$

onde P_A é o peso da amostra, ρ_{V-He} é a densidade verdadeira, V_A é o volume da amostra e V_P é o valor do volume total dos poros. A porosidade fechada também pode ser expressa por: $\varepsilon_F = \varepsilon_T - \varepsilon_A$; (Equação 39)

onde ε_F é a Porosidade Fechada, ε_T é a Porosidade Total e ε_A é Porosidade Aberta.

4. Porosidade Total ($\varepsilon_{\text{TOTAL}}$): A porosidade total leva em consideração tanto os poros abertos, como os fechados, sendo expressa por:

$$\varepsilon_{\text{Total}} (\%) = 100 * \left(\frac{\rho_{V-He} - \rho_{E-Hg}}{\rho_{V-He}} \right) \quad (\text{Equação 40})$$

3.8 Tamanho, Diâmetro médio e Área Superficial dos Poros

Distribuição de tamanhos dos poros: Com a obtenção dos diâmetros e volume dos poros, pode-se construir a distribuição de tamanhos dos poros. O gráfico desta distribuição é importante, pois revela os tamanhos de poros característicos do material.

Diâmetro médio dos poros ($\overline{d_p}$): O diâmetro médio é calculado a 50% do volume de poros acumulado, segundo uma regra de três. O valor do diâmetro médio obtido passa a ser o diâmetro característico do material, sendo utilizado principalmente para cálculos de cinética química.

Diâmetro característico dos poros: O diâmetro característico é o valor modal, ou seja, valor que ocorre com mais frequência na distribuição dos diâmetros dos poros.

Área superficial dos poros (A_S): Segundo ROOTARE & PENNSLOW, citados por ALLEN (1997), a área superficial pode ser obtida assumindo que todos os poros são cilindros capilares; desta maneira, a expressão pode ser obtida integrando a distribuição do volume dos poros acumulada. Este cálculo é baseado no trabalho feito no sistema quando o mercúrio é introduzido nos poros:

$$dW = PdV = -\gamma \cdot \cos \theta \cdot dA, \Leftrightarrow \frac{dA}{dr} = \frac{-P \cdot dV}{\gamma \cdot \cos \theta \cdot dr}, \quad (\text{Equação 41})$$

onde $p = \Delta P$ integrando e substituindo $\gamma = 0,485 \text{ N/m}^2$; $\theta = 140^\circ$, e considerando $m =$ massa da amostra (g), temos:

$$A_S = \frac{2,692}{m} \int_0^V PdV \quad (\text{Equação 42})$$

3.9 Teste de Combustão – ICP

3.9.1 Equipamento de Teste para Combustão de Carbonáceos

O forno que simula a injeção de material pulverizado no alto-forno (Figura 24) foi montado pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), seguindo padrões e normas de outros fornos já montados no Brasil e na Alemanha (CABRAL, 1996). O objetivo deste ensaio é obter uma resposta qualitativa da eficiência de queima de um determinado carbonáceo. O forno foi montado para trabalhar em batelada, sendo o índice de combustão-IC do carbonáceo obtido a partir da análise do gás de combustão pela técnica de cromatografia gasosa.

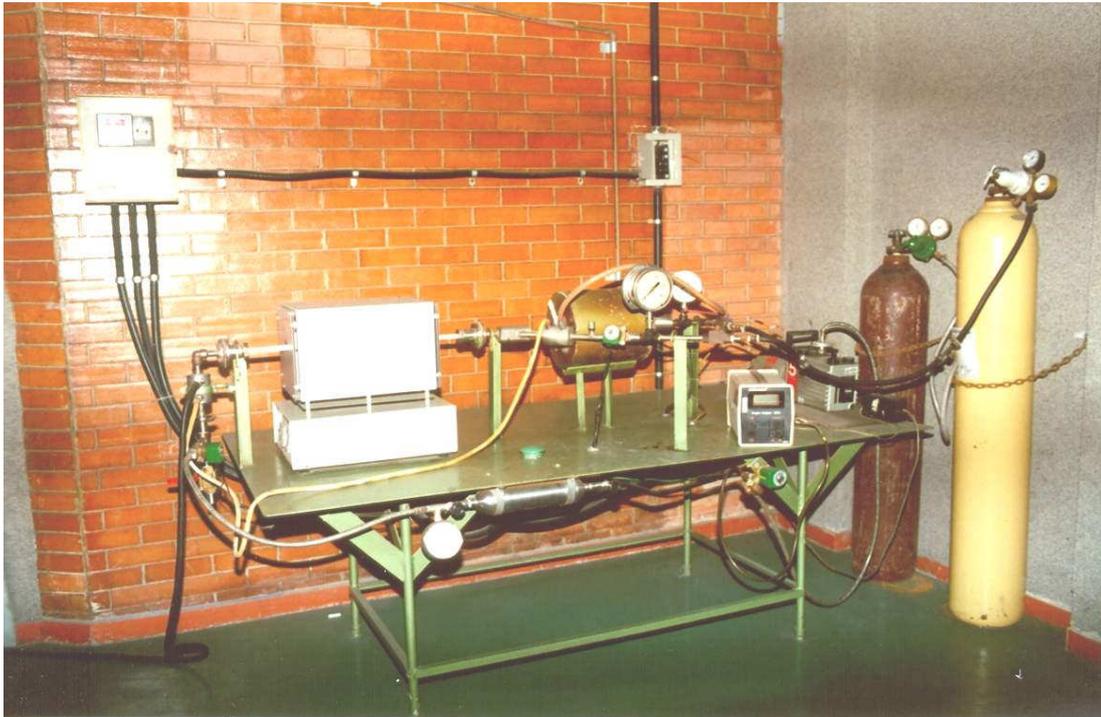
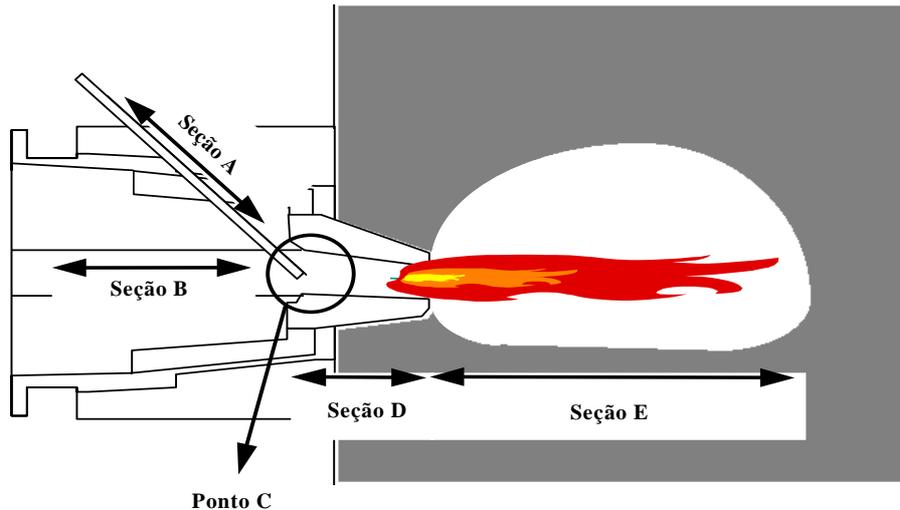


Figura 24. Equipamento de avaliação da combustão/ICP de materiais carbonáceos

Na Figura 25 pode-se observar, de uma maneira simplificada, a injeção de materiais pulverizados em Altos-Fornos. O sistema onde o carbonáceo é injetado envolve o conjunto ventaneira/zona de combustão. A Figura 26 mostra o esquema do forno de injeção de carbonáceo. Cada seção do forno de injeção faz uma analogia a uma seção da região das ventaneiras no processo de redução em alto-forno.



- Seção A - Lança de injeção; Seção B - Regenerador/Algaraviz; Seção C - Ponto de injeção; Seção D - Ventaneira; Seção E - Zona de combustão.

Figura 25. Esquema de injeção de finos de carbonáceos no alto-forno (CABRAL, 1996)

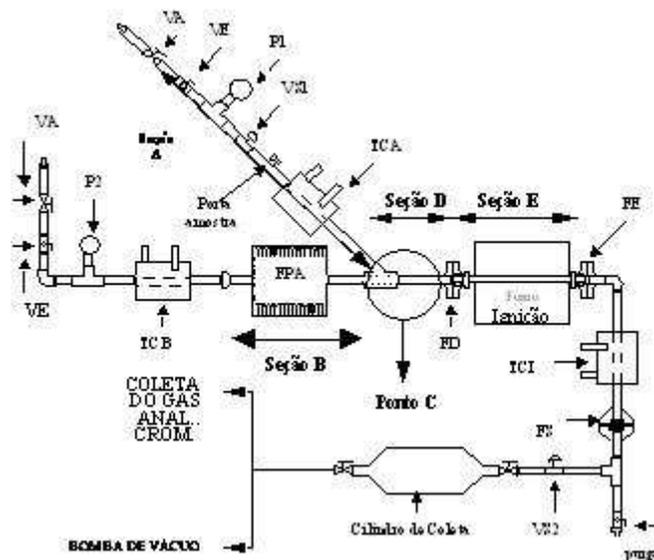


Figura 26. Esquema do forno de injeção de carvão dividido em seções (CABRAL, 1996)

Descrevendo-se mais detalhadamente cada seção do forno de injeção, tem-se:

- *Seção A* - A Figura 26 mostra a seção A, que é subdividida por uma válvula solenóide (VS_1), normalmente fechada e acionada eletricamente. A válvula solenóide VS_1 é ligada em paralelo com a válvula solenóide VS_2 , ao final da seção de separação do gás. A válvula solenóide VS_1 divide o ramo de alta pressão (anterior à válvula) e o de baixa pressão (posterior à válvula). O ramo de alta pressão tem a finalidade de facilitar a injeção da amostra de carvão, localizada no ramo de baixa pressão. A pressão do ramo de alta pressão e baixa pressão são controladas pelos manômetros P_1 e P_2 respectivamente. O trocador de calor da seção

A (TCA) tem a função de evitar o calor por condução através da tubulação, preservando a válvula solenóide VS₁ e a amostra de carvão. O sistema de admissão de gases é composto por uma válvula do tipo esfera (VE) para fechamento rápido e uma válvula do tipo agulha (VA) para dar precisão.

- *Seção B* - A seção B do forno compreende o forno de pré-aquecimento/reservatório de ar (FPA), o manômetro P₂, um trocador de calor (TCB) e o sistema de admissão de ar, composto por uma válvula tipo esfera e uma válvula tipo agulha. A finalidade da seção B é fornecer calor ao gás acumulado no reservatório de ar, que simulará o ar soprado oriundo dos regeneradores para o alto-forno. A capacidade do reservatório de ar é de $\cong 1000$ ml. O Forno de Pré-Aquecimento (FPA) foi montado utilizando um porta resistência construído com refratário sílico-aluminoso. As resistências utilizadas são do tipo Kanthal A1. O Forno de Pré-Aquecimento foi montado de forma a favorecer a troca de calor radiante entre a resistência e o reservatório de ar, podendo obter temperatura máxima de 1000 °C.
- *Ponto C* - O ponto C é o ponto de junção das seções A, B e D. Esta junção foi feita através da conexão "Y". O ar aquecido da seção B entra em contato com o as partículas do material da seção A, sendo este ponto o início do processo de queima;
- *Seção D* - A seção D do forno de injeção compreende o tubo que conduz a mistura ar aquecido/partículas do material ao Forno de indução (Seção E - zona de combustão), e o Flange (FD) que faz a ligação entre o tubo de alumina e a tubulação de aço inoxidável.
- *Seção E* - A seção E do forno, visa simular a condição de queima da zona de combustão do alto-forno, onde tem-se a mistura ar soprado/material pulverizado numa cavidade onde tem-se a troca de calor pela parede do redutor. As condições da zona de combustão são simuladas utilizando-se o Forno de indução, um forno elétrico capaz de atingir uma temperatura de 1500 °C. O material utilizado para a simulação da zona de combustão foi um tubo cerâmico de alta alumina, que atravessa o forno de indução. Ao final da Seção E existe outro Flange (FE), que faz a junção tubo de alumina com o tubo inox da seção terminal do forno.
- *Seção Terminal do Forno* - A seção terminal do forno é composta por: Flange de junção com a seção E (FE), trocador de calor (TCT), Filtro sinterizado (FS), para a separação gás/sólidos, conexão "T" e a válvula solenóide (VS₂). O sistema de coleta de gases é feito através da ampola de aço inox, que posteriormente é conectada a uma bolsa plástica, e em seguida, levada ao cromatógrafo para análise dos gases da reação. O gás de arraste e de combustão é um gás padrão de 50% de O₂ e 50% de N₂, sendo o gás de limpeza o N₂ e utilizando água para refrigeração do equipamento.

Com relação ao procedimento do teste de injeção, as etapas do ensaio podem ser descritas da seguinte forma:

Preparação da amostra para o teste ICP:

- Amostra de carvão deve ser preparada com granulometria abaixo de 200 # (0,075mm);

- Deixar a amostra na estufa à temperatura de 40 °C por 2 horas;
- Pesar o material a ser ensaiado.

Preparação do equipamento para o teste ICP:

- Fazer limpeza do equipamento e conferir todas as juntas de ligação;
- Conferir se as Válvulas esféricas (VE), após os reguladores de pressão, estão funcionando e fechadas;
- Abrir garrafas de gás conferindo se a válvula de pressão do manômetro está desapertada (sem pressão);
- Ligar água de refrigeração;
- Ligar forno de pré-aquecimento do gás a uma temperatura de 950 °C;
- Ligar o forno de combustão a uma temperatura de 1200 °C;
- Abrir válvula do cilindro de limpeza (N₂);
- Colocar pressão de 7 kgf/cm² no manômetro P₁;
- Colocar pressão de 3 kgf/cm² no manômetro P₂;
- Fechar válvulas Va;
- Dar três tiros consecutivos para limpeza do sistema;
- Fechar válvula do cilindro de limpeza (N₂);
- Colocar o filtro sinterizado;
- Abrir válvula do cilindro do gás reagente (50% O₂ / 50% N₂);
- Colocar pressão de 7 kgf/cm² no manômetro P₁;
- Colocar pressão de 3 kgf/cm² no manômetro P₂;
- Ligar a bomba de vácuo e esperar o manômetro estabilizar;
- Fechar as válvulas Va;
- Liberar a pressão (dar o tiro);
- Coletar o gás do cilindro numa bolsa de análise e enviá-lo ao cromatógrafo.

3.9.2 Análise Cromatográfica dos Produtos Gasosos do Ensaio de Combustão

Para a realização das análises foi necessário um estudo dos parâmetros a serem utilizados para que os gases pudessem ser separados e quantificados de maneira correta, os quais estão descritos abaixo:

Gás de Arraste: O gás de arraste utilizado na análise dos produtos gasosos resultantes da combustão dos carbonáceos no ensaio ICP é o hidrogênio 99,999%, com um fluxo gasoso de 30 ml/min.

A coluna cromatográfica: Para a análise dos gases de combustão (O₂, N₂, CO e CO₂) foi utilizadas duas colunas: A coluna 1 (Peneira molecular 5A) separou e quantificou os gases O₂, N₂ e CO, a coluna 2 (Porapak Q) separou e quantificou o gás CO₂

O forno da coluna: A temperatura no forno foi determinada em 50 °C para a análise dos gases O₂, N₂ e CO na coluna 1 (Peneira molecular 5A) e temperatura ambiente para análise do gás CO₂ na coluna 2 (Porapak Q).

Tipo de Detetor, Temperatura do Detetor e Amperagem do Detetor: O detetor utilizado na análise cromatográfica foi o detector de condutividade térmica, sendo utilizado uma temperatura de 200 °C no detector e uma amperagem de 150 mA.

Sistema de Dados: O instrumento usado para o cálculo da área do pico com exatidão e reprodutibilidade dos resultados foi o integrador digital que processa os sinais analíticos à medida que a análise vai sendo feita.

Gás padrão: Para se conhecer a relação entre a área quantificada (medida no cromatógrafo) de um determinado gás e sua quantidade percentual é necessário passar um gás padrão de quantidade percentual conhecida, para se obter o fator de conversão. Os gases padrões utilizados foram:

- ✓ Gás da White Martins com 20,5% de CO, 20,0% de CO₂, e 4,8% de H₂ (resto N₂).
- ✓ Gás da AGA com 49,8% N₂ e 50,2% de O₂.

3.10 Teste de Reatividade ao CO₂

O equipamento utilizado para realização do teste de reatividade ao CO₂ é uma termobalança NETZSCH, modelo STA-409, com cadinho de alumina tipo copo na câmara de reação. O teste se divide em duas partes: na primeira parte, o material acondicionado dentro do forno sofrerá aquecimento em uma atmosfera inerte (N₂), ocorrendo assim pirólise, enquanto na segunda parte o material sob uma atmosfera oxidante (CO₂) reage segundo a reação de “Boudouard”, $C + CO_2 \Rightarrow 2CO$

Na primeira parte do teste (pirólise), as amostras com aproximadamente 30 mg e granulometria menor que 100 # (0,15 mm) acondicionadas dentro do cadinho de alumina são aquecidas até a temperatura de ensaio (950 °C, 1000 °C e 1050 °C), sob uma taxa de aquecimento de 30 °C/min., sob um fluxo de N₂ (50 ml/min.), sendo mantidas nesta temperatura até atingir estabilização de massa. Após estabilização da massa, inicia-se a segunda parte do ensaio trocando o fluxo de gás para CO₂ (100 ml/min.), iniciando propriamente o teste de reatividade, até atingir novamente uma estabilização da perda de massa.

3.11 Análise dos Dados

Para a análise dos dados (caracterização física e química) utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com 30 tratamentos e 5 repetições por tratamento.

Especificamente no ensaio de combustão dos carbonáceos, foram 30 tratamentos e 10 repetições por tratamento. Foram calculados o desvio médio, desvio padrão, coeficiente de variação e o intervalo de confiança. O desvio médio é a média aritmética dos desvios absolutos dos pontos de dados a partir de sua média, enquanto que o desvio padrão é o grau de dispersão dos valores em relação ao valor médio. O coeficiente de variação é a relação entre o desvio padrão e a média, e o intervalo de confiança a 90% ($\alpha = 0,1$) retorna o intervalo de confiança para uma média da população para uma distribuição t de Student.

Os dados foram avaliados por intermédio da análise de variância e por comparações entre as médias através do teste de Tukey. Foi adotado o nível de significância de 5 % de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises Químicas

4.1.1 Análise Química Imediata

Os valores médios da análise química imediata (C.F., M.V., CZ e U) e poder calorífico dos carbonáceos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Análise química imediata dos carbonáceos estudados.

Carbonáceo Tipo	Carbono Fixo %	Matérias Voláteis %	Cinza %	Umidade %	PCI MJ/kg	PCS MJ/kg
CCC1	19,40	74,43	6,17	4,25	19,93	21,21
CCC3	20,98	73,51	5,51	4,59	19,23	20,56
CCC5	23,91	75,88	0,21	6,60	21,51	22,83
CVD	13,71	81,27	5,02	7,87	15,97	17,33
MAC	19,71	78,50	1,79	4,72	18,20	19,63
MLH	15,94	81,49	2,57	5,64	15,64	16,87
CAN	14,65	82,61	2,74	6,31	15,77	17,05
EUC	18,07	80,22	1,71	5,12	16,57	17,87
C3D450	52,73	35,60	11,67	2,74	26,21	27,16
C3D600	58,79	29,05	12,16	3,03	27,68	28,76
C3D900	60,73	25,38	13,89	6,71	28,67	29,75
C5D450	64,90	34,51	0,59	5,02	28,79	29,86
C5D600	77,31	21,96	0,73	4,12	29,89	30,93
C5D900	80,39	18,74	0,87	8,21	31,00	31,99
CCVD450	50,21	41,02	8,77	5,51	23,55	24,74
CCVD600	54,74	34,73	10,53	5,50	24,16	25,28
CCVD900	59,44	29,01	11,55	7,51	25,01	26,12
CMAC 450	66,12	31,91	1,97	5,21	25,31	26,48
CMAC 600	70,74	27,01	2,25	3,71	25,53	26,59
CMAC 900	72,86	24,73	2,41	6,19	26,13	27,13
CMLH450	57,44	39,16	3,40	4,01	23,07	24,15
CMLH600	64,62	31,22	4,16	5,59	23,78	24,83
CMLH900	67,44	28,19	4,37	9,29	24,17	25,13
CCAN450	57,98	37,98	4,04	4,45	22,98	24,06
CCAN600	65,89	29,70	4,41	4,67	23,58	24,59
CCAN900	68,32	26,95	4,73	5,30	23,91	24,86
CVB	81,40	17,58	1,02	8,40	30,19	30,90
CMJ	68,23	23,21	8,56	1,90	31,61	32,49
CMY	59,14	31,11	9,75	2,60	30,29	31,28
CMK	53,57	41,83	4,60	6,00	29,65	30,77

C1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; **CCC3** = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; **CCC5** = celulignina 100% de madeira, água potável; **CVD** = cevada; **MAC** = cascas de macadâmia; **MLH** = espigas de milho; **CAN** = cana de açúcar; **EUC** = madeira de *E. urophylla*; **C3D450** = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; **C3D600** = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; **C3D900** = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C;

C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; **CCVD450** = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; **CCVD600** = Carvão vegetal de cevada à 600°C; **CCVD900** = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; **CMAC450** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; **CMAC900** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; **CMLH450** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; **CMLH600** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; **CMLH900** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; **CCAN450** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; **CCAN600** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; **CCAN900** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; **CMJ** = Carvão mineral baixo volátil; **CMY** = Carvão mineral médio volátil; **CMK** = Carvão mineral alto volátil.

Observa-se pelos resultados que as celuligninas (CCC1, CCC3 e CCC5) e as biomassas in natura (CVD, MAC, MLH, CAN e EUC) apresentaram um elevado teor de matéria volátil em detrimento do carbono fixo, quando comparadas aos carvões minerais e vegetais, por exemplo.

No que se refere ao teor de cinza, a celulignina proveniente de lixo + madeira (CCC1 e CCC3) apresentou teores compatíveis ($\cong 6\%$) com a utilização em Altos-Fornos, enquanto que a celulignina proveniente de madeira CCC5 apresentou traços de cinza (0,21%). Dentre as biomassas in natura, a cevada apresentou altos teores de cinza (valores até duas vezes maiores do que a média das outras biomassas. Esta constatação foi confirmada também nos carvões oriundos de cevada, tendo valores bastante elevados em torno de 10,28%. Os carvões oriundos da celulignina CCC3 apresentaram também elevados teores de cinza (11 a 14 %); desta forma, a utilização dos carvões da celulignina CCC3 e de cevada seria dependente de um “blend”/mistura com carvões de baixo teor de cinza. Já os carvões provenientes da celulignina CCC5 (0,6 a 0,9 %) e das demais biomassas (2 a 5 %) apresentaram valores compatíveis à utilização.

A maioria dos carbonáceos apresentou teor de umidade acima de 4,0 %. Este se torna um problema para a injeção no alto-forno quando está acima de 4 %, pois afeta o transporte do material, podendo provocar entupimento na tubulação, além de abaixar a temperatura de chama. Nestas condições de umidade, o material antes de ser injetado no alto-forno passa por uma etapa de secagem. Os moinhos atuais servem também como secador, propiciando que a moagem e a secagem sejam realizadas no mesmo equipamento.

Em relação à temperatura de carbonização, o aumento desta resultou no aumento do teor de carbono fixo, na diminuição do teor de matérias voláteis e no aumento no teor de cinza, conforme já conhecido pela temperatura.

4.1.2 Análise Química Inorgânica das Cinzas

Na Tabela 14 estão apresentados os valores médios dos principais óxidos presentes nas cinzas visando à utilização dos carbonáceos em processos de redução de minérios de ferro.

Tabela 14. Valores médios da análise química da cinza dos carbonáceos

Carbonáceo Tipo	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Total %
CCC1	46,46	4,88	7,75	23,82	1,62	7,26	5,57	1,46	1,18	100
CCC3	54,05	6,23	7,3	22,06	1,15	4,45	3,02	1,35	0,39	100
CCC5	49,27	6,44	12,24	23,29	3,65	2,25	2,72	0,12	0,02	100
CVD	59,21	2,31	18,97	10,37	6,60	1,25	0,88	0,16	0,25	100
MAC	48,53	10,98	14,09	13,15	5,81	5,32	1,69	0,28	0,15	100

Carbonáceo Tipo	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Total %
MLH	54,59	14,25	12,16	8,09	6,03	2,23	2,36	0,09	0,20	100
CAN	55,20	14,65	13,26	6,91	6,09	1,88	0,72	1,12	0,17	100
EUC	52,63	5,25	11,72	22,85	1,88	2,85	2,68	0,08	0,06	100
C3D450	54,02	6,62	7,61	21,55	1,17	4,43	2,86	1,28	0,46	100
C3D600	53,82	6,69	7,16	21,94	1,15	4,44	2,91	1,42	0,47	100
C3D900	54,53	6,36	7,20	21,36	1,20	4,60	2,83	1,44	0,48	100
C5D450	50,26	7,54	13,48	18,01	5,70	2,20	2,62	0,12	0,07	100
C5D600	48,96	6,27	11,68	22,89	5,18	2,31	2,46	0,18	0,07	100
C5D900	50,35	6,40	10,98	21,74	5,58	2,18	2,50	0,20	0,07	100
CCVD450	61,43	2,30	16,82	10,22	6,58	1,35	0,85	0,24	0,21	100
CCVD600	58,58	2,47	18,52	10,77	6,80	1,45	0,89	0,33	0,19	100
CCVD900	57,61	2,17	20,87	10,12	6,41	1,34	0,91	0,39	0,18	100
CMAC450	48,42	9,61	13,39	12,66	8,32	5,36	1,77	0,29	0,18	100
CMAC600	51,20	9,70	13,2	13,22	4,92	5,67	1,59	0,33	0,17	100
CMAC900	45,99	13,63	14,89	13,57	4,17	5,48	1,74	0,35	0,18	100
CMLH450	53,51	15,84	13,33	7,01	5,58	2,11	2,30	0,12	0,20	100
CMLH600	57,02	12,80	11,09	8,23	5,94	2,23	2,35	0,15	0,19	100
CMLH900	53,25	14,10	12,16	9,03	6,56	2,22	2,28	0,18	0,22	100
CCAN450	55,34	14,34	12,76	7,02	6,36	2,01	0,66	1,34	0,17	100
CCAN600	54,24	15,17	13,13	7,33	5,97	1,78	0,78	1,42	0,18	100
CCAN900	56,04	14,43	13,86	6,37	5,04	1,86	0,73	1,49	0,18	100
CVB	45,31	6,86	15,66	21,74	3,38	3,02	3,86	0,15	0,02	100
CMJ	54,97	28,50	8,53	3,87	1,44	0,31	0,93	1,34	0,11	100
CMY	45,94	35,13	6,32	7,64	1,85	0,48	1,46	1,13	0,05	100
CMK	55,39	21,93	7,34	8,91	1,37	1,44	2,33	0,89	0,40	100

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

Segundo OLIVEIRA & GUSHIKEN (1999), ASSIS (1998), JAFFARULLAH & GHOSH (2005), entre outros, tão ou mais importante que o teor de cinza, é o percentual de

cada tipo de óxidos, pois seu efeito sobre a composição final da escória e o volume, não é tão importante quanto o seu efeito catalizador na reação de oxidação do carbono e os efeitos deletérios que alguns óxidos podem acarretar no processo de redução em alto-forno. No caso das celuligninas provenientes de lixo e madeira, observa-se que os valores dos alcalinos (K_2O e Na_2O) estão elevados (13%) no material CCC1, que foi processadas com água comum, atingindo valores compatíveis ao limite de utilização (7,5%) quando processado com água deionizada (CCC3). Pode-se dizer que as celuligninas provenientes de lixo e madeira devem ser processadas com água deionizada, para garantir menores valores de álcalis. Quanto à celulignina proveniente de madeira (CCC5), a mesma apresentou valores compatíveis (5%) à utilização em altos forno, podendo portanto ser processada com água comum. No que se refere aos carvões das biomassas estudadas, os carvões da celulignina CCC3 apresentaram valores entre 7 a 7,5 %, próximo ao limite de utilização. Os carvões da celulignina CCC5 apresentaram valores em torno de 4,8 %, valores próximos dos carvões da biomassa milho. À exceção dos carvões de macadâmia e eucalipto que apresentaram teores entre 7 e 7,5 %, valores no limite de utilização em Altos-Fornos, os demais carvões das biomassas de cevada e cana apresentaram valores de K_2O e Na_2O baixos, entre 2,0 e 3,0 %).

Os metais alcalinos afetam na velocidade de reação de oxidação do carbono, que consequentemente afeta o comportamento do alto-forno. Esses metais aceleram a reação de oxidação, provocando aumento do consumo de redutor, pois em região do forno cujas temperaturas são baixas ($700^{\circ}C - 800^{\circ}C$), podem funcionar como um gerador de monóxido de carbono (CO), sem ser utilizado no processo de redução do minério de ferro. Outro problema causado pelos álcalis (Na_2O e K_2O) é em relação à geração de cascões (partículas que aderem as paredes dos refratários), que causam uma descida irregular da carga e aumento das perdas térmicas.

Com relação ao teor de sílica, os maiores valores foram obtidos para os carvões de cevada (60,0 %). Os valores de SiO_2 das biomassas e de seus carvões foram maiores que os valores encontrados para o carvão vegetal de eucalipto. A sílica (SiO_2) é uma impureza bastante comum nos carbonáceos, seja no carvão mineral devido a sua formação geológica, no carvão vegetal devido ao manuseio durante o corte/processamento da biomassa e pirólise, ou seja na celulignina proveniente de lixo orgânico devido ao problema da contaminação do lixo com material de varrição. O teor de cinzas deve ser o mais baixo possível, possibilitando uma menor adição de fundentes no forno e consequentemente gerando um menor volume de escória no processo.

Segundo ASSIS (1998), e NARUSE & INADA (2000), quanto maior basicidade binária da escória (CaO/SiO_2), maior é a quantidade de álcalis que circula no alto-forno. Experiências práticas de Altos-Fornos indicam que a basicidade binária da escória deve apresentar valores inferiores a 0,90. A Tabela 15 apresenta o valor da basicidade binária dos carbonáceos estudados.

Tabela 15. Valores médios de basicidade binária e total de álcalis para os carbonáceos

Carbonáceo Tipo	CaO %	SiO_2 %	Basicidade Binária (%CaO / % SiO_2)	K_2O %	Na_2O %	Total de Álcalis (% K_2O + % Na_2O)
CCC1	23,82	46,46	0,51	7,26	5,57	12,83
CCC3	22,06	54,05	0,41	4,45	3,02	7,47
CCC5	23,29	49,27	0,47	2,25	2,72	4,97
CVD	10,37	59,21	0,18	1,25	0,88	2,13

Carbonáceo Tipo	CaO %	SiO ₂ %	Basicidade Binária (%CaO / %SiO ₂)	K ₂ O %	Na ₂ O %	Total de Álcalis (%K ₂ O + %Na ₂ O)
MAC	13,15	48,53	0,27	5,32	1,69	7,01
MLH	8,09	54,59	0,15	2,23	2,36	4,59
CAN	6,91	55,20	0,13	1,88	0,72	2,60
EUC	22,85	52,63	0,43	2,85	2,68	5,53
C3D450	21,55	54,02	0,40	4,43	2,86	7,29
C3 D600	21,94	53,82	0,41	4,44	2,91	7,35
C3D900	21,36	54,53	0,39	4,60	2,83	7,43
C5D450	18,01	50,26	0,36	2,20	2,62	4,82
C5D600	22,89	48,96	0,47	2,31	2,46	4,77
C5D900	21,74	50,35	0,43	2,18	2,50	4,68
CCVD450	10,22	61,43	0,17	1,35	0,85	2,20
CCVD600	10,77	58,58	0,18	1,45	0,89	2,34
CCVD900	10,12	57,61	0,18	1,34	0,91	2,25
CMAC450	12,66	48,42	0,26	5,36	1,77	7,13
CMAC600	13,22	51,20	0,26	5,67	1,59	7,26
CMAC900	13,57	45,99	0,30	5,48	1,74	7,22
CMLH450	7,01	53,51	0,13	2,11	2,30	4,41
CMLH600	8,23	57,02	0,14	2,23	2,35	4,58
CMLH900	9,03	53,25	0,17	2,22	2,28	4,50
CCAN450	7,02	55,34	0,13	2,01	0,66	2,67
CCAN600	7,33	54,24	0,14	1,78	0,78	2,56
CCAN900	6,37	56,04	0,11	1,86	0,73	2,59
CVB	21,74	45,31	0,48	3,02	3,86	6,88
CMJ	3,87	54,97	0,07	0,31	0,93	1,24
CMY	7,64	45,94	0,17	0,48	1,46	1,94
CMK	8,91	55,39	0,16	1,44	2,33	3,77

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

As celuligninas e seus respectivos carvões apresentaram valores de basicidade binária entre 0,36 a 0,51, sendo esses maiores que os observados para os carvões minerais (0,07 a 0,17) e carvão vegetal CVB (0,48). Para os carvões provenientes das demais biomassas, os valores calculados de basicidade ficaram entre 0,11 e 0,30, valores intermediários aos dos carvões minerais estudados (0,07 a 0,17) e ao carvão vegetal CVB (0,48). Para todos os carbonáceos estudados, a basicidade ficou abaixo de 0,90, o que diminui a tendência de recirculação de álcalis no alto-forno. Os valores de álcalis encontrados foram altos para as celuligninas provenientes do lixo (12,83 e 7,47%) para a CCC1 (lavada com água comum) e CCC3 (lavada com água deionizada) respectivamente, os demais carbonáceos estudados apresentaram valores intermediários (2,20 a 7,35%) entre o carvão vegetal CVB (6,88%) e os carvões minerais estudados (1,24 a 3,77%).

4.1.3 Análise Química Elementar

A Tabela 16 apresenta os valores médios dos elementos químicos (C, H, N, O, S, Cl, P) e a relação atômica H/C e O/C.

Tabela 16. Valores médios da composição elementar dos diferentes carbonáceos

Carbonáceo Tipo	C %	H %	N %	O %	S %	Cl %	P %	H/C	O/C
CCC1	54,39	5,69	1,79	30,40	0,516	0,538	0,506	1,26	0,42
CCC3	53,59	5,89	1,15	34,12	0,467	0,102	0,168	1,32	0,48
CCC5	59,71	5,82	1,88	32,27	0,072	0,028	0,010	1,17	0,41
CVD	46,91	6,02	1,45	40,43	0,041	0,018	0,109	1,54	0,65
MAC	51,63	6,32	1,25	38,89	0,054	<0,01	0,066	1,47	0,56
MLH	48,76	5,47	1,67	42,08	0,067	0,014	0,087	1,35	0,65
CAN	48,38	5,67	1,08	41,97	0,065	0,021	0,075	1,41	0,65
EUC	50,14	5,73	1,16	41,21	0,017	<0,01	0,028	1,37	0,62
C3D450	69,23	4,20	1,07	13,19	0,365	0,076	0,198	0,83	0,14
C3D600	70,23	4,80	1,24	10,91	0,407	0,045	0,204	0,82	0,12
C3D900	71,45	4,76	1,85	7,38	0,421	0,041	0,208	0,80	0,08
C5D450	76,72	4,76	1,21	16,60	0,077	0,017	0,028	0,74	0,16
C5D600	79,27	4,58	1,28	14,02	0,068	0,017	0,030	0,69	0,13
C5D900	81,86	4,38	1,42	11,36	0,075	<0,01	0,032	0,64	0,10
CCVD450	62,23	5,29	1,59	22,07	0,045	0,019	0,092	1,02	0,27
CCVD600	63,70	4,97	1,37	19,27	0,048	0,025	0,085	0,94	0,23
CCVD900	65,28	4,88	1,19	16,84	0,043	0,016	0,077	0,90	0,19
CMAC450	68,50	5,16	1,06	23,18	0,058	<0,01	0,077	0,90	0,25
CMAC600	70,11	4,67	1,12	21,72	0,054	<0,01	0,075	0,80	0,23
CMAC900	71,85	4,43	1,13	20,02	0,052	<0,01	0,079	0,74	0,21

Carbonáceo Tipo	C %	H %	N %	O %	S %	Cl %	P %	H/C	O/C
CMLH450	64,69	4,77	1,09	25,89	0,063	0,013	0,087	0,88	0,30
CMLH600	66,21	4,63	1,03	23,82	0,068	<0,01	0,085	0,84	0,27
CMLH900	67,86	4,25	1,09	22,25	0,072	<0,01	0,095	0,75	0,25
CCAN450	64,18	4,82	1,00	25,80	0,063	0,023	0,073	0,90	0,30
CCAN600	65,70	4,45	1,19	23,25	0,067	0,015	0,078	0,81	0,27
CCAN900	67,33	4,21	1,14	22,44	0,069	<0,01	0,079	0,75	0,25
CVB	83,52	3,12	1,77	10,54	0,026	<0,01	0,008	0,45	0,09
CMJ	81,40	3,92	1,12	4,29	0,665	<0,01	0,048	0,58	0,04
CMY	77,31	4,37	1,26	6,84	0,454	<0,01	0,020	0,68	0,07
CMK	76,09	4,95	1,90	11,96	0,326	<0,01	0,170	0,78	0,12

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

Observa-se na Tabela 16 a grande diferença no teor de carbono entre as biomassas tradicionais/celulignina e os seus respectivos carvões. O teor de oxigênio é maior nos materiais não carbonizados; porém, à medida que se eleva a temperatura final de carbonização, reduz-se o teor de oxigênio e conseqüentemente aumenta-se o teor de carbono e o poder calorífico; esta variação pode ser comprovada pela razão atômica O/C e H/C, a qual se observa a diminuição desta relação conforme se processa a carbonização do carbonáceo (biomassa) estudado.

As celuligninas provenientes de lixo + madeira (CCC1 e CCC3, respectivamente), apresentaram valores de enxofre no limite do aceitável; porém, com valores altos de fósforo quando comparados aos carvões minerais. Assim, deve-se processar esses materiais com água deionizada e se necessário utilizar lavagens adicionais para eliminação de parte do fósforo. A celulignina CCC5 proveniente de madeira, bem como as demais biomassas (CVD, MAC, MLH e CAN) e seus carvões apresentaram baixos teores de enxofre e fósforo, compatíveis para utilização em Altos-Fornos, que segundo CALDEIRA, (2006), deve se situar abaixo de 0,8 % e 0,3%, respectivamente.

Em relação ao elemento cloro, foi observado um valor elevado nas celuligninas CCC1 e CCC3 provenientes de (lixo + madeira), o que não se repetiu com os carvões da celulignina CCC3; possivelmente, o cloro foi desvolatilizado na carbonização, o que representa um fator de preocupação ambiental no que se concerne à carbonização de celuligninas provenientes de Matéria Orgânica do Lixo – MOL.

4.2 Teor de Umidade das Celuligninas e Biomassas “in natura”

O teor de umidade das celuligninas foi medido em três momentos: na saída do reator de pré-hidrólise; na saída do secador rotativo (tipo secador de arroz) e após pulverização. A umidade de Equilíbrio Higroscópica foi determinada após espalhar e deixar os materiais carbonáceos sob uma lona em abrigo coberto por 48 horas. A Tabela 17 apresenta o teor de umidade em diferentes estágios. É importante ressaltar que para injeção o material carbonáceo deve apresentar uma umidade máxima de 4% para se evitar entupimentos no transporte na lança de injeção, desta forma é importante que os carbonáceos sejam secados após ou concomitantemente com a cominuição. Isso faz com que o moinho mais utilizado para cominuição seja também secador (moinho/secador em leito fluidizado) (CALDEIRA FILHO et al., 1995).

Tabela 17. Teor de umidade das celuligninas em diferentes estágios e das demais biomassas “in natura” e após pulverização

Material	Umidade saída do reator pré-hidrólise (%)	Umidade saída do secador pré-hidrólise (%)	Umidade “in natura” (%)	Umidade após pulverização (%)
CCC1	61,78	10,83	24,87	4,25
CCC3	62,61	11,53	26,89	4,59
CCC5	54,10	8,78	23,23	6,60
CVD	-	-	17,36	7,87
MAC	-	-	11,56	4,72
MLH	-	-	14,87	5,64
CAN	-	-	18,19	6,31
EUC	-	-	13,85	5,12

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*

4.3 Análise Granulométrica das Celuligninas

As primeiras análises granulométricas foram feitas com as celuligninas após saída do secador e com madeira após ser picada para alimentação do reator. As análises granulométricas destes materiais estão apresentadas na Tabela 18, juntamente com os valores calculados do diâmetro médio das partículas, bem como o diâmetro médio de Sauter.

Tabela 18. Análise granulométrica, diâmetro médio e diâmetro de Sauter das celuligninas após saída do reator e da madeira após ser picada para alimentação do reator.

Material	CCC1		CCC3		CCC5		Madeira	
	Massa Retida (g)	Massa Retida (%)						
> 25 mm	17,99	3,34	12,66	2,56	4,68	0,88	31,06	5,98
>12,5mm	22,59	4,20	19,67	3,98	16,35	3,06	83,07	16,00
>6,35mm	91,38	16,97	77,91	15,76	34,14	6,39	198,70	38,27
>3,35mm	66,80	12,41	65,80	13,31	95,36	17,85	65,95	12,70
>2,0mm	119,53	22,20	115,08	23,28	181,72	34,02	69,86	13,46
>1,0mm	120,70	22,42	122,94	24,87	104,68	19,60	34,06	6,56
>0,3mm	77,33	14,36	63,72	12,89	88,94	16,65	28,54	5,50
<0,3mm	22,02	4,09	16,56	3,35	8,31	1,56	7,94	1,53
D _{Sauter} (mm)	1,284		1,386		1,507		2,797	
D _{Médio} (mm)	5,271		4,922		3,686		9,962	

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável.

Na Tabela 18 pode-se observar que a pré-hidrólise, como era de se esperar, “cominui” a biomassa (madeira) durante o processamento. Na entrada do reator, a madeira apresentava um diâmetro médio de 9,962 mm, com 80,46 % na faixa de 2,0 mm a 25,0 mm, enquanto que a celulignina CCC5 proveniente dela apresentou diâmetro médio de 3,686 mm, com 88,12 % na faixa de 0,3 mm a 6,35 mm. Em relação à análise granulométrica das celuligninas provenientes de lixo + madeira (CCC1 e CCC3) observa-se que os diâmetros médios foram de 5,271 mm e 4,922 mm, respectivamente, apresentando uma concentração de 88,36 % e 90,11% respectivamente, e na faixa de 0,3 a 12,5 mm, o que mostra que as celuligninas (CCC1 e CCC3) apresentam um maior tamanho médio de partícula quando comparadas com a CCC5 (diâmetro médio de 3,686 mm). No que se refere ao diâmetro médio de Sauter, verifica-se que as celuligninas CCC1 e CCC3 apresentaram valores de 1,294 mm e 1,386 mm, respectivamente, menores que o diâmetro de Sauter calculado para a celulignina CCC5 (1,507 mm) e para a madeira (2,797 mm). As análises dos resultados dos valores dos diâmetros médios, comparados com os obtidos do diâmetro médio de Sauter, mostram que esses diâmetros devem ser utilizados com critério, pois seus resultados são na maioria das vezes conflitantes se analisados apenas numericamente.

A Tabela 19 apresenta a análise granulométrica das celuligninas após moagem em moinho com peneiras de 3,35 mm; 0,30 mm e 0,15 mm.

Tabela 19. Análises granulométricas de celuligninas após cominuição no moinho de facas com peneiras de 3,35 mm = 6 # (mesh), 0,30 mm = 48 # e 0,15 mm = 100 #.

Peneira (#) (mm)	CCC1 3,35 mm (6#)	CCC3 3,35 mm (6#)	CCC5 3,35 mm (6#)	Peneira (#) (mm)	CCC1 0,30 mm (48#)	CCC3 0,30 mm (48#)	CCC5 0,30 mm (48#)	Peneira (#) (mm)	CCC1 0,15 mm (100#)	CCC3 0,15 mm (100#)	CCC5 0,15 mm (100#)
	Massa Retida (%)	Massa Retida (%)	Massa Retida (%)		Massa Retida (%)	Massa Retida (%)	Massa Retida (%)		Massa Retida (%)	Massa Retida (%)	Massa Retida (%)
> 12# >1,400 mm	9,09	8,13	20,71	> 65# >0,212 mm	2,21	1,96	0,76	> 115# >0,125 mm	14,16	13,26	10,90
> 16# >1,180 mm	16,63	15,23	20,83	> 80# >0,180 mm	5,06	3,15	4,84	> 150# >0,100 mm	18,38	18,75	16,42
> 24# >0,710 mm	19,89	17,68	18,73	> 100# >0,150 mm	14,21	12,73	10,10	> 170# >0,090 mm	21,00	22,78	18,67
> 32# >0,500 mm	16,15	18,81	14,32	> 150# >0,106 mm	22,13	24,43	19,96	> 200# >0,075 mm	15,83	16,57	21,57
> 100# >0,150 mm	25,27	26,14	19,03	> 200# >0,075 mm	34,69	35,52	35,07	> 250# >0,063 mm	17,48	15,69	17,21
< 100# <0,150 mm	12,96	14,01	6,38	< 200# <0,075 mm	21,71	22,21	29,27	< 250# <0,063 mm	13,15	12,95	15,23
D _{Sauter} (mm)	0,317	0,301	0,472	D _{Sauter} (mm)	0,080	0,078	0,071	D _{Sauter} (mm)	0,074	0,075	0,071
D _{Médio} (mm)	0,808	0,766	1,091	D _{Médio} (mm)	0,107	0,104	0,096	D _{Médio} (mm)	0,089	0,090	0,086

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável.

O material foi cominuído na peneira de 6 # (3,35 mm) para promover uma homogeneização e facilitar na secagem do material para posterior utilização, enquanto que ao passar pelas peneiras de 100 # (0,15 mm) e 48 # (0,3 mm), procurou-se obter o material o mais próximo da granulometria de ensaio para facilitar a obtenção do material pulverizado (< 200 # ou 0,075 mm). Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que a cominuição no moinho de faca deve ser analisada distintamente para cada peneira empregada. Com a utilização da peneira de 3,35 mm, 54,38 % da celulignina CCC1 apresentou-se abaixo de 0,71 mm (peneira 24 #). A celulignina CCC3 apresentou-se

(58,96%) abaixo de 0,71 mm, enquanto a celulignina CCC5 apresentou-se 39,73 % abaixo de 0,71 mm, o que mostra a maior facilidade de moagem das celuligninas provenientes da mistura lixo + madeira (CCC1 e CCC3), em comparação com a celulignina CCC5 (100 % madeira).

Com a utilização da peneira de 0,3 mm, os resultados mostraram que a celulignina CCC1 apresentou-se 21,71 % abaixo de 0,075 mm; a celulignina CCC3 apresentou-se 22,21 % abaixo de 0,075 mm, enquanto que a celulignina CCC5 apresentou-se 29,27 % abaixo de 0,075 mm, mostrando uma maior tendência de moagem para a celulignina CCC5.

Ao se utilizar a peneira de 0,15 mm, a celulignina CCC1 apresentou-se 30,63 % abaixo de 0,075 mm; a celulignina CCC3 apresentou-se 28,64 % abaixo de 0,075 mm, enquanto que a celulignina CCC5 apresentou-se 32,44 % abaixo de 0,075 mm, comprovando a tendência de melhor moagem da celulignina CCC5 quando se utiliza menores peneiras passantes. Analisando-se os dados, pode-se dizer que as celuligninas CCC1 e CCC3 apresentaram uma melhor cominuição utilizando-se a peneira de 3,35 mm, o que pode ser explicado devido ao fato que parte da matéria orgânica do lixo (MOL) resulta na geração de uma celulignina muito fina, que, no entanto, se apresenta com tendências à aglomeração devido a presença de amidos advindos da própria MOL. No processo de moagem, ocorre uma desagregação associada à cominuição resultando na geração de finos. Em relação à moagem utilizando-se a peneira de 0,3 mm e 0,15 mm, a celulignina CCC5 apresentou uma maior facilidade de cominuição, mostrando que a celulignina proveniente da madeira é mais friável e conseqüentemente de mais fácil cominuição. Esta maior friabilidade da celulignina proveniente de madeira pode ser atribuída à estrutura lamelar das células das madeiras. De acordo com ROMÃO (2000), mesmo após passagem no moinho de faca, a formação de aglomerados na celulignina provenientes do amido do MOL pode falsear a análise granulométrica.

4.4. Teste de Moabilidade

A Tabela 20 apresenta os valores médios da moabilidade para os diferentes carbonáceos.

Tabela 20. Valores médios da moabilidade para os diferentes carbonáceos

Material	Massa retida (g)	Massa passante (g)	Índice de Moabilidade HGI
CCC1	23,80	1,20	19
CCC3	23,55	1,45	21
CCC5	24,36	0,64	15
CVD	23,95	1,05	18
MAC	21,44	3,56	35
MLH	23,18	1,82	23
CAN	24,08	0,92	17
EUC	24,52	0,48	14
C3D450	16,81	8,19	66

Material	Massa retida (g)	Massa passante (g)	Índice de Moabilidade HGI
C3D600	16,58	8,42	67
C3D900	16,25	8,75	70
C5D450	16,52	8,48	68
C5D600	15,67	9,33	73
C5D900	15,38	9,62	75
CCVD450	13,87	11,13	85
CCVD600	14,34	10,66	82
CCVD900	13,68	11,32	87
CMAC450	14,84	10,16	79
CMAC600	14,23	10,77	83
CMAC900	14,08	10,92	84
CMLH450	12,41	12,59	95
CMLH600	12,82	12,08	92
CMLH900	12,25	12,75	96
CCAN450	15,28	9,72	76
CCAN600	14,98	10,02	78
CCAN900	14,67	10,33	80
CVB	12,65	12,35	94
CMJ	17,24	7,76	63
CMY	18,29	6,71	56
CMK	19,79	5,21	46

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

Observando-se os índices de moabilidade, pode-se afirmar que os carvões vegetais apresentam maior facilidade de ser moídos do que os carvões minerais e chars de celuligninas, sendo a celulignina e as demais biomassas in natura (CVD, MAC, MLH, CAN e EUC) consideradas de difícil moagem. A explicação para este fato pode ser devido à reologia da celulignina e das biomassas in natura, ou seja, por apresentarem forma lamelar que é de difícil moagem em moinhos de bolas. Segundo GONÇALVES (1993), com o aumento do índice do HGI (Hard Grove Index), eleva-se a capacidade de produção

do moinho, pois o equipamento irá trabalhar com materiais mais fáceis de serem moídos. Neste caso, para se injetar um destes materiais no alto-forno, os carvões vegetais e os carvões de celuligninas e biomassas naturais seriam os mais indicados sob o ponto de vista de moabilidade (produtividade do moinho, tempo de moagem e desgaste do equipamento).

A cominuição da celulignina deverá ser feita em moinhos tipo faca e/ou martelo, onde facilmente se alcança diâmetro menor que 0,075 mm, propiciando um melhor rendimento de moagem. Deste modo, o emprego de moinhos de rolos com secagem em contra corrente usualmente utilizados pelas empresas siderúrgicas no processo de moagem e secagem de carvões para injeção não deve ser utilizados para o caso de celulignina e/ou biomassas in natura, devido às suas morfologias lamelares.

4.5 Avaliação das Densidades dos Materiais

Na Tabela 21 são apresentados os valores médios de densidade aparente solta, densidade de empacotamento por picnometria à H₂O, densidade de empacotamento por porosimetria de Hg, densidade verdadeira por porosimetria de Hg e por picnometria a He.

Observa-se que as biomassas sem carbonização (celuligninas e biomassas “in natura”) apresentaram densidades aparentes menores que seus carvões vegetais, e estes com valores inferiores aos apresentados pelos carvões minerais. Os valores de densidade aparente são utilizados principalmente em cálculos de pilhas de estocagem, onde o material está sujeito apenas à ação da gravidade e é fundamental a reologia e tamanho das partículas. Pode-se afirmar que as biomassas sem carbonização necessitam de um maior espaço para estocagem, pois acondicionam entre 270 a 300 kg/m³, em comparação com os carvões vegetais (300 a 350 kg/m³) e dos carvões minerais (470 a 530 kg/m³).

A densidade de empacotamento é determinada por porosimetria de mercúrio, onde a pressão é seguramente insuficiente para causar penetração nos poros, ou por picnometria a H₂O. Os valores de densidade de empacotamento são necessariamente inferiores a valores da densidade verdadeira, quando o material é poroso, sendo iguais para materiais não porosos.

Para a maioria dos materiais ensaiados, os valores de densidade de empacotamento medidos pela técnica de porosimetria de Hg foram próximos aos valores medidos por picnometria à H₂O. A grande vantagem atribuída à técnica de porosimetria de Hg é a de um menor erro de medição, por não apresentar possibilidade de erro humano. Segundo WEBB (1997), a densidade de empacotamento é utilizada quando ocorre transporte destes materiais carbonáceos em meio aquoso. O transporte pneumático é muito usado em países da Europa em especial na Inglaterra e Polônia.

Os resultados obtidos da densidade verdadeira por picnometria a He e por porosimetria de Hg estão na Tabela 21. A diferença entre os valores de densidade verdadeira obtidos pode ser explicada pela penetração do gás Hélio nos poros dos materiais; o gás penetra nas microporosidades dos materiais, enquanto que o líquido Hg devido ao tamanho de sua molécula, não consegue penetrar. A densidade verdadeira medida por picnometria a He é a mais usual quando se utiliza cálculos de reatividade em reações gás-sólido. A densidade verdadeira medida por porosimetria de Hg é um valor intermediário e é utilizada para a obtenção do valor da porosidade dos materiais.

Tabela 21. Valores médios de densidades dos diferentes carbonáceos.

Tipo de Carbonáceo	Densidade aparente “Free density” ρ_A (g/cm ³)	Densidade de empacotamento “Bulk Density” ρ_{E-H_2O} (g/cm ³)	Densidade de empacotamento “Bulk Density” ρ_{E-Hg} (g/cm ³)	Densidade verdadeira-Hg Densidade “Skeletal” ρ_{V-Hg} (g/cm ³)	Densidade Verdadeira-He Densidade Absoluta ρ_{V-He} (g/cm ³)
CCC1	0,273	0,407	0,4446	0,9932	1,5102
CCC3	0,269	0,412	0,4602	0,9561	1,5264
CCC5	0,308	0,445	0,4812	0,8215	1,4869
CVD	0,287	0,412	0,4596	0,6114	0,8801
MAC	0,314	0,459	0,5107	0,6580	0,8621
MLH	0,273	0,404	0,4397	0,6076	0,8013
CAN	0,305	0,434	0,4760	0,6272	0,8361
EUC	0,294	0,432	0,4745	0,6182	0,8240
C3D450	0,320	0,538	0,5674	1,0736	1,5881
C3D600	0,305	0,544	0,5794	1,1412	1,7752
C3D900	0,312	0,602	0,6805	1,4841	1,8863
C5D450	0,328	0,398	0,4399	0,8013	1,5179
C5D600	0,334	0,410	0,5093	0,8960	1,6290
C5D900	0,341	0,471	0,6841	1,5711	1,9561
CCVD450	0,305	0,556	0,5847	0,9634	1,4429
CCVD600	0,322	0,604	0,6137	1,1545	1,6776
CCVD900	0,316	0,610	0,6157	1,2534	1,7353
CMAC450	0,333	0,632	0,6369	1,0873	1,4556
CMAC600	0,339	0,651	0,6532	1,4136	1,5568
CMAC900	0,346	0,673	0,6740	1,4439	1,9539
CMLH450	0,321	0,596	0,6103	1,0132	1,4812
CMLH600	0,329	0,623	0,6234	1,3178	1,5257
CMLH900	0,338	0,652	0,7575	1,4432	1,9967
CCAN450	0,341	0,644	0,6557	1,3545	1,5058
CCAN600	0,336	0,639	0,6860	1,3876	1,5835
CCAN900	0,327	0,629	0,7007	1,2898	1,6376
CVB	0,311	0,592	0,6117	1,2266	1,4816
CMJ	0,525	0,762	0,8025	1,3466	1,4498
CMY	0,512	0,741	0,7776	1,3030	1,3973
CMK	0,478	0,697	0,7570	1,1424	1,3720

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina

CCC3, à 900 °C; **C5D450** = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; **CCVD450** = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; **CCVD600** = Carvão vegetal de cevada à 600°C; **CCVD900** = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; **CMAC450** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; **CMAC900** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; **CMLH450** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; **CMLH600** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; **CMLH900** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; **CCAN450** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; **CCAN600** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; **CCAN900** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; **CMJ** = Carvão mineral baixo volátil; **CMY** = Carvão mineral médio volátil; **CMK** = Carvão mineral alto volátil.

Os resultados da densidade verdadeira mostram que as celuligninas (CCC1, CCC3 e CCC5) apresentam resultados próximos dos carvões vegetais, diferenciando das biomassas in natura (CVD, MAC, CAN, MLH e EUC). Em relação aos carvões vegetais carbonizados, os valores obtidos de densidade aparente e densidade verdadeira-He, estão coerentes aos obtidos por MENDES (1983), que carbonizou madeira de eucalipto em três temperaturas. Para a densidade verdadeira, houve um aumento nos valores com o aumento da temperatura de carbonização (semelhante ao encontrado por MENDES (1983), que encontrou valores de densidade verdadeira de 1,36 g/cm³ à 300 °C e 1,67 g/cm³ à 700 °C.

4.6 Avaliação da Porosidade

Os valores referentes à porosidade dos carbonáceos estão na Tabela 22. O valor da porosidade é de grande importância para o estudo da injeção, pois este parâmetro está diretamente relacionado com os mecanismos de reação química e com as velocidades das reações (cinética das reações), em especial nas reações de combustão e de “Boudouard” (Regeneração do CO₂).

A porosidade do leito leva em consideração somente os vazios entre as partículas. A porosidade aberta (ϵ_{Aberta}) pode ser definida como o volume de vazios no interior de uma partícula/material que possuem comunicação com o meio circundante desta partícula/material. A porosidade fechada ($\epsilon_{Fechada}$) pode ser definida como o volume de vazios no interior de uma partícula/material que não possuem comunicação com o meio circundante desta partícula/material. A porosidade total (ϵ_{Total}), por definição, é a soma das porosidades aberta e fechada.

Tabela 22. Valores médios de porosidade dos diferentes carbonáceos

Tipo de Carbonáceo	Porosidade de Leito $\epsilon_{Leito} (H_2O)$ (%)	Porosidade de Leito $\epsilon_{Leito} (Hg)$ (%)	Porosidade aberta ϵ_{Aberta} (%)	Porosidade fechada $\epsilon_{Fechada}$ (%)	Porosidade Total ϵ_{Total} (%)
CCC1	32,92	38,60	55,24	15,32	70,56
CCC3	34,71	41,55	51,87	17,98	69,85
CCC5	30,79	35,99	41,42	26,21	67,64
CVD	30,34	37,55	24,83	22,95	47,78
MAC	31,59	38,52	22,39	18,37	40,76
MLH	32,43	37,91	27,63	17,49	45,13
CAN	29,72	35,92	24,11	18,96	43,07

Tipo de Carbonáceo	Porosidade de Leito ϵ Leito (H ₂ O) (%)	Porosidade de Leito ϵ Leito (Hg) (%)	Porosidade aberta ϵ Aberta (%)	Porosidade fechada ϵ Fechada (%)	Porosidade Total ϵ Total (%)
EUC	31,94	38,04	23,24	19,17	42,42
C3D450	40,52	43,60	47,15	17,12	64,27
C3D600	43,93	47,36	49,23	18,13	67,36
C3D900	48,17	54,15	54,15	13,43	67,58
C5D450	17,59	25,44	45,10	25,92	71,02
C5D600	18,54	34,42	43,16	25,58	68,74
C5D900	27,60	50,15	56,46	8,57	65,03
CCVD450	45,14	47,84	39,31	20,17	59,48
CCVD600	46,69	47,53	46,84	16,58	63,42
CCVD900	48,20	48,68	50,88	13,64	64,52
CMAC450	47,31	47,72	41,42	14,82	56,24
CMAC600	47,93	48,10	53,79	4,25	58,04
CMAC900	48,59	48,66	53,32	12,18	65,50
CMLH450	46,14	47,40	39,77	19,03	58,80
CMLH600	47,19	47,22	52,69	6,45	59,14
CMLH900	48,16	55,38	47,51	14,55	62,06
CCAN450	47,05	47,99	51,59	4,86	56,46
CCAN600	47,42	51,02	50,56	6,12	56,68
CCAN900	48,01	53,33	45,67	11,54	57,21
CVB	47,47	49,16	50,13	8,58	58,71
CMJ	31,10	34,58	40,41	4,24	44,65
CMY	30,90	34,16	40,32	4,03	44,35
CMK	31,42	36,86	33,74	11,09	44,83

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

Segundo VIEIRA (2000), o elevado valor da porosidade total das celuligninas (67,64 a 70,56%) pode ser explicado pela explosão da parede celular no processo de pré-hidrólise. As demais biomassas in natura (CVD, MAC, MLH, CAN e EUC) apresentaram

valores entre 40,76 e 47,78%. Os carvões de celuligninas, como era de se esperar, apresentaram também elevados valores (64,27 a 71,02%). Já os carvões obtidos das biomassas in natura estudadas obtiveram valores entre 56,24 e 65,50%, coerentes com o obtido pelo carvão vegetal CVB (58,71%). Os valores obtidos da porosidade total nos carbonáceos das biomassas mostraram-se crescentes com o aumento da temperatura de carbonização. Já os carvões minerais apresentaram os menores valores de porosidade total entre os carvões com valores entre 44 e 45%.

4.7 Avaliação do tamanho, diâmetro médio e área superficial dos poros

Na Tabela 23 são apresentados os valores de diâmetro médio dos poros a 50%, diâmetro característico, a percentagem de poros no diâmetro característico, e a área superficial da partícula/material.

Tabela 23. Valores de diâmetros médios dos poros a 50 %, diâmetro característico, percentagem de poros no diâmetro característico e área superficial dos carbonáceos.

Tipo de Carbonáceo	Diâmetro médio dos poros a 50% (μm)	Diâmetro característico (μm)	(%) de Poros no diâmetro característico	Área superficial (m^2/g)
CCC1	2,9313	0,8856	40,46	77,43
CCC3	4,5310	0,9065	28,87	75,93
CCC5	5,7374	3,7131	23,79	71,04
CVD	3,4332	0,9638	18,25	31,24
MAC	7,2505	3,7060	20,71	22,51
MLH	3,8406	0,9855	17,37	34,64
CAN	5,8986	0,9720	22,09	28,53
EUC	3,4650	3,7102	13,85	27,85
C3D450	2,0508	0,9100	44,73	53,49
C3D600	0,6527	0,3856	29,48	60,53
C3D900	2,0983	0,8871	45,88	49,89
C5D450	2,3959	1,0033	47,12	51,50
C5D600	0,6832	0,3823	37,25	67,29
C5D900	2,4599	0,8807	42,98	63,79
CCVD450	3,4215	0,9261	29,39	44,26
CCVD600	1,9088	0,8705	42,02	61,58
CCVD900	3,1328	0,8988	32,12	49,47
CMAC450	2,1582	0,9412	54,57	51,05
CMAC600	0,5086	0,3985	16,21	67,04
CMAC900	2,1527	0,8451	48,99	63,85
CMLH450	3,2979	0,9553	34,48	47,14

Tipo de Carbonáceo	Diâmetro médio dos poros a 50% (μm)	Diâmetro característico (μm)	(%) de Poros no diâmetro característico	Área superficial (m^2/g)
CMLH600	0,7596	0,8785	20,70	62,53
CMLH900	1,7726	1,0210	38,21	58,66
CCAN450	2,2523	0,8941	36,41	60,78
CCAN600	1,8565	0,8578	48,63	62,41
CCAN900	2,0742	0,9755	31,51	55,25
CVB	2,1138	0,9255	49,32	68,20
CMJ	2,3123	0,9170	40,76	36,84
CMY	2,3419	0,9531	34,09	37,39
CMK	3,4872	0,9575	23,49	42,04

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; EUC = madeira de *E. urophylla*; C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; C3D600 = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; C3D900 = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; C5D450 = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; C5D600 = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; C5D900 = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; CCVD600 = Carvão vegetal de cevada à 600°C; CCVD900 = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; CMAC450 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; CMAC900 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; CMLH450 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; CMLH600 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; CMLH900 = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; CCAN450 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; CCAN600 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; CCAN900 = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMJ = Carvão mineral baixo volátil; CMY = Carvão mineral médio volátil; CMK = Carvão mineral alto volátil.

Os valores obtidos do diâmetro médio dos poros a 50% situaram-se entre 2,93 e 5,74 μm para as celuligninas, entre 3,43 e 7,25 μm para as biomassas in natura e os carvões vegetais apresentaram comportamento distinto. Na carbonização intermediária (600°C), os diâmetros médios dos poros decresceram em relação aos carvões produzidos a 450 °C, os quais apresentaram valores abaixo (0,51 a 1,91 μm) em relação aos demais carvões vegetais (1,77 a 3,42 μm) a 450°C e 900°C e carvões minerais (2,31 a 3,49 μm).

Os valores obtidos dos diâmetros característicos mostram que, com exceção do CMAC600 (0,40 μm), C5D600 (0,38 μm) C3D600 (0,39 μm) e as biomassas CCC5 (3,71 μm), MAC (3,71 μm) e EUC (3,71 μm), os valores ficaram próximos (entre 0,84 a 1,02 μm). Foram observados também menores valores de diâmetros característicos nos carvões quando carbonizados na temperatura de 600 °C.

Em relação à área superficial, as celuligninas obtiveram valores elevados devido ao processo de obtenção das mesmas. Os valores (71 a 78 m^2/g) foram superiores aos obtidos pelas biomassas in natura (22 a 35 m^2/g) e carvões minerais (36 a 42 m^2/g), sendo também superiores aos encontrados para os carvões vegetais (44 a 68 m^2/g). No que concerne à carbonização, os resultados mostraram que os maiores valores de área superficial ocorreram na temperatura de 600°C; estes resultados são coadunados com os menores valores de diâmetro médio obtidos a esta temperatura.

A Figura 27 exemplifica a distribuição de tamanho dos poros (μm) a 50% do carbonáceo CMAC900.

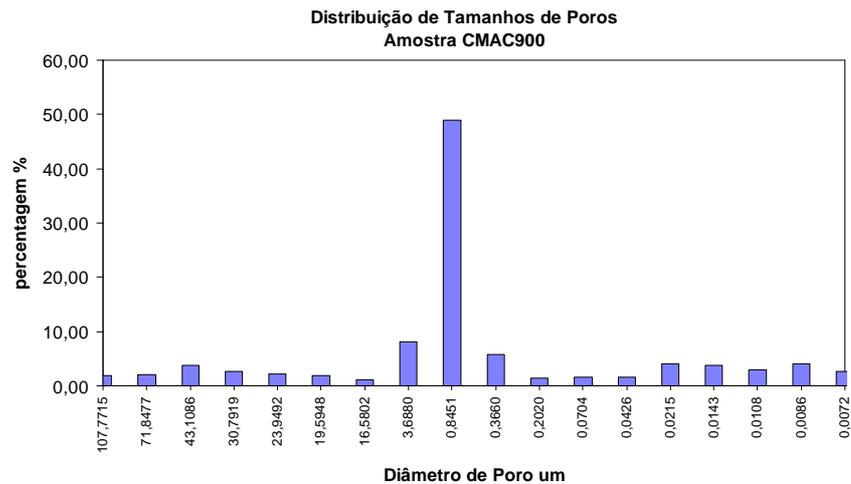


Figura 27. Distribuição de tamanho dos poros (μm) a 50% para o carbonáceo CMAC900

4.8 Ensaio de Carbonização

A carbonização dos diferentes materiais foi realizada para se obter carvões (chars) e conseqüentemente obter as propriedades físicas e químicas destes, bem como para os testes de Eficiência de Queima (Índice de Combustão), nas três temperaturas de carbonização (450°C, 600°C e 900°C). A carbonização foi iniciada com um aquecimento lento até 100 °C, com o intuito de homogeneizar e pré-aquecer o conjunto do forno. Ao atingir a temperatura de 100 °C, a potência do forno foi ajustada através de um variador de amperagem a uma taxa de aquecimento em torno de 5 °C/min. As curvas termogravimétricas (TG) podem ser vistas nas Figuras A4.1 a A4.24, apresentadas no ANEXO 4. A Figura 28 mostra a curva TG da amostra de macadâmia a 900°C como exemplo dos termogramas obtidos, enquanto os valores de rendimento das carbonizações estão mostrados na Tabela 24.

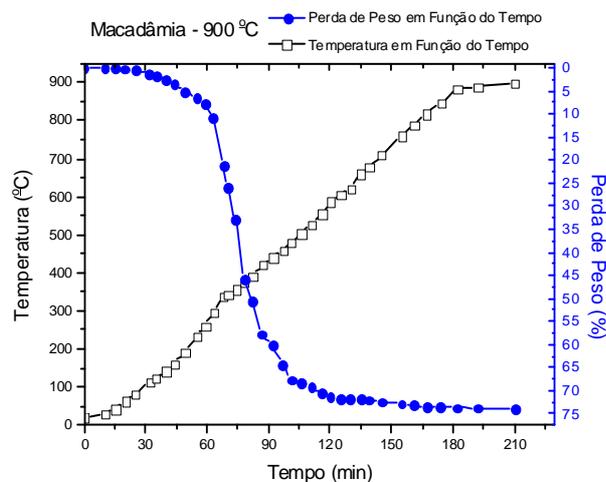


Figura 28. Curva Termogravimétrica (TG) para amostra de Macadâmia com temperatura final de carbonização de 900°C.

Tabela 24. Rendimento gravimétrico em carvão para os diferentes materiais

Tipo de Biomassa	Temperatura		
	450 °C	600 °C	900 °C
CCC3	44,15 %	38,90 %	37,00 %
CCC5	37,95 %	32,10 %	31,10 %
CVD	67,04 %	44,90 %	27,64 %
MAC	38,09 %	30,34 %	26,14 %
MLH	40,65 %	32,78 %	24,99 %
CAN	43,67 %	34,12 %	28,63 %
CVB	93,44 %	91,44 %	86,17 %
CMK	95,20 %	79,96 %	66,25 %

CCC3 = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVD = cevada; MAC = cascas de macadâmia; MLH = espigas de milho; CAN = cana de açúcar; CVB = madeira de *E. urophylla*; CMK = Carvão mineral

Os resultados obtidos na carbonização (rendimentos) são compatíveis com os valores encontrados na literatura. BEALL et al. (1974) encontraram rendimentos de carbonização do eucalipto de 42%, 33% e 30% para temperaturas de 300, 500 e 700 °C respectivamente. Em publicação da CETEC (1980) para carbonização do *Eucalyptus grandis*, o rendimento de carbonização foi de 33 %, 28 % e 27% para as temperaturas de carbonização de 450, 550 e 700°C, respectivamente.

Em relação à taxa de aquecimento, foi determinada uma taxa de aquecimento de 5 oC/min, sendo que as variações ocorridas foram devidas à exotermia ou endotermia das reações de carbonização. Em relação às taxas de perda de peso, foi possível obtê-las, analisando-se as curvas TG e averiguando a temperatura de início e fim da perda de peso (significativa), podendo-se, desta forma, estimar a taxa de perda de peso.

Através das curvas termograviméticas foi possível determinar a taxa de aquecimento e a taxa de perda de peso, com seus índices de correlação linear de Pearson (r) e temperatura inicial e final de perda de peso (significativa) obtidas em cada carbonização (Tabela 25).

Tabela 25. Taxa de aquecimento e Taxa de perda de peso, com seus índices de correlação linear e temperatura inicial e final de perda de peso (significativa) para cada carbonização.

Tipo de Carbonáceo	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Índice de Correlação Linear r (-)	Taxa de Perda de Peso (%pp/°C)	Índice de Correlação Linear r (-)	Temperatura Inicial de Perda de Peso (significativa) (°C)	Temperatura Final de Perda de Peso (significativa) (°C)
C3D450	4,998	0,924	0,291	-0,979	228	436
C3D600	4,563	0,979	0,242	-0,981	231	457
C3D900	4,289	0,965	0,279	-0,955	231	419
C5D450	4,874	0,944	0,296	-0,987	246	427
C5D600	4,112	0,964	0,331	-0,987	251	442

Tipo de Carbonáceo	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Índice de Correlação Linear r (-)	Taxa de Perda de Peso (%pp/°C)	Índice de Correlação Linear r (-)	Temperatura Inicial de Perda de Peso (significativa) (°C)	Temperatura Final de Perda de Peso (significativa) (°C)
C5D900	4,487	0,954	0,267	-0,995	242	441
CCVD450	6,152	0,987	0,135	-0,984	217	448
CCVD600	6,518	0,944	0,149	-0,965	207	451
CCVD900	5,705	0,976	0,175	-0,998	202	473
CMAC450	5,967	0,933	0,225	-0,975	219	437
CMAC600	5,861	0,935	0,267	-0,988	243	421
CMAC900	5,126	0,997	0,286	-0,956	233	459
CMLH450	5,713	0,971	0,237	-0,992	225	450
CMLH600	6,083	0,976	0,178	-0,939	192	441
CMLH900	5,117	0,958	0,185	-0,928	197	449
CCAN450	6,257	0,955	0,194	-0,988	193	450
CCAN600	5,779	0,968	0,251	-0,981	203	441
CCAN900	5,229	0,979	0,232	-0,979	206	445
CVB450	4,687	0,989	0,026	-0,983	213	452
CVB600	4,721	0,994	0,023	-0,993	256	602
CVB900	4,653	0,996	0,020	-0,987	305	900
CMK450	5,328	0,986	0,034	-0,980	326	453
CMK600	5,167	0,992	0,068	-0,991	316	603
CMK900	5,260	0,984	0,107	-0,982	482	752

C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; **C3D600** = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; **C3D900** = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; **C5D450** = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; **CCVD450** = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; **CCVD600** = Carvão vegetal de cevada à 600°C; **CCVD900** = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; **CMAC450** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; **CMAC900** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; **CMLH450** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450°C; **CMLH600** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; **CMLH900** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; **CCAN450** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; **CCAN600** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600°C; **CCAN900** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; **CMJ** = Carvão mineral baixo volátil; **CMY** = Carvão mineral médio volátil; **CMK** = Carvão mineral alto volátil.

É observado que a perda de peso se concentra no intervalo de temperatura entre 190°C e 480°C, indo de encontro às observações de PINHEIRO et al. (2005), que obtiveram para madeira uma liberação da matéria volátil com início na temperatura de 175°C, com uma liberação acentuada até 354 °C e fim de carbonização expressiva a 385°C.

4.9 Ensaio de Combustão – ICP

O teste de ICP (Injeção de Combustíveis Pulverizados) é iniciado quando se abre as válvulas de pressão, sendo estas acionadas simultaneamente, o que provoca uma onda de pressão fazendo o gás arrastar o carbonáceo juntamente com o oxigênio pré-aquecido para a zona de combustão, onde esta mistura atinge alta temperatura, ocorrendo assim, a ignição e a combustão do carbonáceo em alta velocidade. Em seguida, ocorre o resfriamento dos produtos, a filtragem das partículas sólidas, sendo os gases de combustão captados em um cilindro e posteriormente coletado em uma bolsa coletora para ser analisado por cromatografia gasosa. A avaliação do teste é apresentada pelo Índice de combustão (IC), que também é expresso como Eficiência de Queima (EQ), que é obtido do balanço de massa do carbono, feita através da análise do monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) do gás de combustão coletado. A memória de cálculo para a expressão do índice de combustão (IC), ou seja: $EQ = 0,0119 \times (\% CO_2 + \% CO) / (\% C \times m)$, está apresentada no ANEXO 2.

O primeiro conjunto de experiências consistiu em estudar a combustão de quatro tipos de carbonáceos (celulignina - CCC5, carvão vegetal tradicional – CVB, carvão mineral – CMK e carvão vegetal de macadâmia – CMAC600), variando a massa a se injetar. Para a condição de injeção do equipamento foram testadas três massas (200, 250 e 300 mg), que representam uma taxa de injeção de 100, 130 e 150 kg/tgusa e uma relação C/O₂ de 0,37, 0,48 e 0,55 respectivamente. Os cálculos destas relações estão apresentados no ANEXO 3. A Tabela 26 é um exemplo de como os resultados dos índices de combustão foram organizados. Para cada tipo de carbonáceo (CCC5, CMAC600, CVB e CKP) foi confeccionada uma tabela como a apresentada abaixo.

Tabela 26. Valores da análise dos gases e índice de combustão do material CCC5, para massa injetada de 250mg*

Exp. nº	%O ₂	%CO	%CO ₂	%N ₂	Cq (g)	IC (%)
1	42,57	0,92	5,75	50,76	0,0792	53,08
2	42,23	0,73	5,82	51,22	0,0778	52,13
3	40,80	0,94	6,83	51,43	0,0923	61,84
4	42,56	0,64	5,93	50,87	0,0781	52,29
5	41,74	0,98	6,81	50,47	0,0925	62,00
6	40,42	0,76	6,72	52,10	0,0889	59,53
7	42,09	0,97	6,61	50,33	0,0901	60,33
8	41,05	0,69	6,68	51,58	0,0876	58,65
9	42,35	0,90	6,08	50,67	0,0829	55,55
10	41,75	0,97	6,84	50,44	0,0928	62,16
IC Médio	Desvio Padrão	Desvio Médio	Coeficiente de Variação	Intervalo de Confiança para 90%		
57,75%	4,12%	3,59%	7,14%	2,14%		

* carbono total = 59,71%; massa de carbono inicial = 0,1492 mg

A Tabela 27 apresenta o Índice de combustão médio dos materiais em função da massa de carbonáceo injetada. Pode-se observar que o índice de combustão - IC (eficiência de queima) diminuiu com o aumento da massa injetada. Isso se deve à relação C/O₂, ou seja quanto maior a quantidade de material injetado para a mesma quantidade de oxigênio, menor será a razão C/O₂, dificultando assim a queima do carbonáceo injetado. Este resultado está de acordo com diversos autores (WEBER, 1990; JANSOHN, 1993; MURAI, 1996; CASTRO, 1999) que encontraram a mesma tendência.

Tabela 27. Índice de combustão (IC) dos materiais em função da massa injetada

Tipo de Carbonáceo	Massa injetada no ensaio (taxa de injeção)		
	200 mg (100kg/tgusa)	250 mg (130 kg/tgusa)	300 mg (150 kg/tgusa)
CCC5	60,24 %	57,75 %	49,16 %
CVB	78,31 %	74,52 %	69,43 %
CMK	70,11 %	66,38 %	58,44 %
CMAC600	75,89 %	74,65 %	67,87 %

CCC5 = celulignina 100% de madeira, água potável; CVB = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; CMK = Carvão mineral alto volátil; CMAC600 = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C.

O segundo conjunto de experiências consistiu em se manter a massa injetada em 250 mg para comparação dos materiais entre si; esta massa representa uma taxa de injeção da ordem de 130 kg/tgusa e uma relação C/O₂ = 0,48. Os resultados encontrados do índice de combustão (IC), bem como o desvio padrão, desvio médio, coeficiente de variação e intervalo de confiança a 90% dos ensaios estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Índice de combustão para os diferentes materiais com taxa de injeção de 250 mg.

Tipo de Carbonáceo	Índice de Combustão %	Desvio Padrão %	Desvio Médio %	Coeficiente de Variação %	Intervalo de Confiança – 10%
CCC1	66,01	4,09	3,56	6,19	2,13
CCC3	63,24	4,19	3,64	6,62	2,18
CCC5	57,75	4,12	3,59	7,14	2,14
CVD	28,66	3,52	3,03	12,30	1,83
MAC	26,33	3,67	3,14	13,93	1,91
MLH	28,10	3,16	2,70	11,26	1,65
CAN	27,42	3,42	2,89	12,48	1,78
EUC	26,87	3,55	2,92	13,20	1,85
C3D450	69,68	3,75	3,04	5,35	1,95
C3D600	70,81	4,13	3,50	5,83	2,15
C3D900	68,82	3,55	2,99	5,16	1,85
C5D450	69,67	4,20	3,40	6,00	2,20

Tipo de Carbonáceo	Índice de Combustão %	Desvio Padrão %	Desvio Médio %	Coefficiente de Variação %	Intervalo de Confiança – 10%
C5D600	75,27	3,76	3,12	5,01	1,95
C5D900	72,53	3,87	3,26	5,34	2,01
CCVD450	66,71	3,81	3,11	5,72	1,98
CCVD600	71,47	3,74	3,26	5,24	1,95
CCVD900	68,22	3,71	2,89	5,44	1,93
CMAC450	69,09	3,99	3,59	5,78	2,08
CMAC600	74,65	3,82	3,17	5,11	1,99
CMAC900	73,71	4,10	3,55	5,56	2,13
CMLH450	67,35	4,05	3,45	6,02	2,11
CMLH600	73,92	4,25	3,56	5,74	2,21
CMLH900	68,22	3,71	2,89	5,44	1,93
CCAN450	72,44	4,02	3,42	5,54	2,09
CCAN600	73,24	4,09	3,57	5,58	2,13
CCAN900	70,14	4,06	3,38	5,79	2,11
CVB	74,52	4,15	3,35	5,57	2,16
CMJ	56,37	4,20	3,74	7,45	2,18
CMY	63,19	4,25	3,72	6,72	2,21
CMK	66,38	4,11	3,37	6,19	2,14

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; **CCC3** = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; **CCC5** = celulignina 100% de madeira, água potável; **CVD** = cevada; **MAC** = cascas de macadâmia; **MLH** = espigas de milho; **CAN** = cana de açúcar; **EUC** = madeira de *E. urophylla*; **C3D450** = Carvão de Celulignina CCC3, à 450°C; **C3D600** = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; **C3D900** = Carvão de Celulignina CCC3, à 900°C; **C5D450** = Carvão de Celulignina CCC5, à 450°C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600°C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900°C; **CCVD450** = Carvão vegetal de cevada, à 450°C; **CCVD600** = Carvão vegetal de cevada à 600°C; **CCVD900** = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; **CMAC450** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450°C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; **CMAC900** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900°C; **CMLH450** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450°C; **CMLH600** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600°C; **CMLH900** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900°C; **CCAN450** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450°C; **CCAN600** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600°C; **CCAN900** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900°C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*; **CMJ** = Carvão mineral baixo volátil; **CMY** = Carvão mineral médio volátil; **CMK** = Carvão mineral alto volátil.

Os resultados de combustão dos materiais com injeção de 250 mg (TI = 130 kg/tgusa) mostraram que as celuligninas provenientes da mistura lixo+Madeira (CCC1 e CCC3) possuem boa combustão (63 a 66 %), sendo comparáveis à combustão de carvões minerais médio e alto voláteis (CMY e CMK).

No caso específico da celulignina proveniente exclusivamente da madeira (CCC5), foi observado um menor índice de combustão (58%), tendo um comportamento semelhante ao carvão mineral baixo volátil (CMJ). Este resultado pode estar relacionado com o teor muito baixo de cinza (0,12%), pois a cinza (principalmente CaO, K₂O e Na₂O) é um forte catalisador na cinética de combustão de um carbonáceo (LOPES, 1988). O fator preponderante é que o processo de pré-hidrólise transforma as biomassas em 20 minutos

em um carbonáceo comparado aos carvões minerais que levaram milhões de anos na natureza para ser formado (Figura 4 e Tabela 3). Estes resultados, entre outros, permitem afirmar que a celulignina tem amplas possibilidades de ser utilizada como material a ser injetado nas ventaneiras dos altos-fornos, fazendo parte de um “blend” a ser injetado.

As biomassas “in natura” (cevada, macadâmia, milho, cana e eucalipto) apresentaram baixo índice de combustão, entre 26 e 29 %, mostrando que a utilização destas biomassas não deve ocorrer sem uma carbonização, pré-hidrólise, ou outro processo no qual altere sua capacidade de queima.

Os carvões oriundos das celuligninas apresentaram excelentes índices de combustão, entre 69 e 75 %, próximos ao índice do carvão vegetal - CVB (74,52%) e superior aos dos carvões minerais (56 e 67 %), mostrando uma possibilidade de serem injetados, tanto nos Altos-Fornos a carvão mineral quanto nos de carvão vegetal.

Os carvões provenientes das biomassas “in natura” apresentaram índices de combustão (66 e 75 %), valores próximos aos carvões de celuligninas, e ao carvão vegetal, podendo ser também utilizados na injeção em quaisquer Altos-Fornos.

O terceiro conjunto de experiências consistiu em misturar um carvão mineral baixo volátil (CMJ) com dois carvões de biomassa (CMAC600 e C5D600), em diferentes proporções, com o objetivo de averiguar o comportamento destas misturas. A massa injetada foi mantida em 250 mg para comparação com os materiais puros. A Tabela 29 apresenta os valores do índice de combustão teórico e ensaiado das misturas do carvão mineral baixo volátil CMJ com os dois carvões de biomassas (C5D600 e CMAC600). O valor teórico de IC foi calculado multiplicando-se os percentuais das biomassas da mistura pelo IC da biomassa pura e o valor da diferença (%) entre o valor real e o teórico foi chamado de sinergia.

Tabela 29. Índice de combustão de misturas de CMJ com C5D600 e CMAC600

Mistura dos Carbonáceos	massa injetada = 250 mg taxa de injeção = 130 kg/tgusa		
	IC Ensaio (%)	IC Teórico (%)	Sinergia*(%)
0% CMJ + 100% C5D600	75,27	-	-
25% CMJ + 75% C5D600	72,45	70,54	2,71
50% CMJ + 50% C5D600	70,05	65,82	6,43
75% CMJ + 25% C5D600	68,13	61,09	11,52
87,5% CMJ + 12,5% C5D600	66,71	58,73	13,59
100% CMJ + 0% C5D600	56,37	-	-
0% CMJ + 100% CMAC600	74,65	-	-
25% CMJ + 75% CMAC600	72,57	70,08	3,55
50% CMJ + 50% CMAC600	70,12	65,51	7,04
75% CMJ + 25% CMAC600	69,03	60,94	13,28
87,5% CMJ + 12,5% CMAC600	67,34	58,66	14,80
100% CMJ + 0% CMAC600	56,37	-	-

*Sinergia (%) = $100 * [(IC \text{ Ensaio} - IC \text{ Teórico}) / IC \text{ Teórico}]$

CMJ = Carvão mineral baixo volátil; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C.

As Figuras 29 e 30 mostram os valores reais do índice de combustão das misturas e os índices teóricos, mostrando a existência de sinergia quando da utilização de misturas. Esta sinergia pode ser explicada pelo fato de que os carvões de biomassas, por apresentarem altos valores de matéria volátil, que é prontamente queimada na combustão, agem de maneira catalisadora nos carvões minerais, em especial nos carvões baixo voláteis, de modo a propiciar uma melhor queima destes. É interessante ressaltar que a sinergia apresentou uma tendência crescente, com a diminuição da quantidade de carvão de biomassa na mistura, o que potencializa a utilização destes carvões de biomassa como catalisadores da combustão.

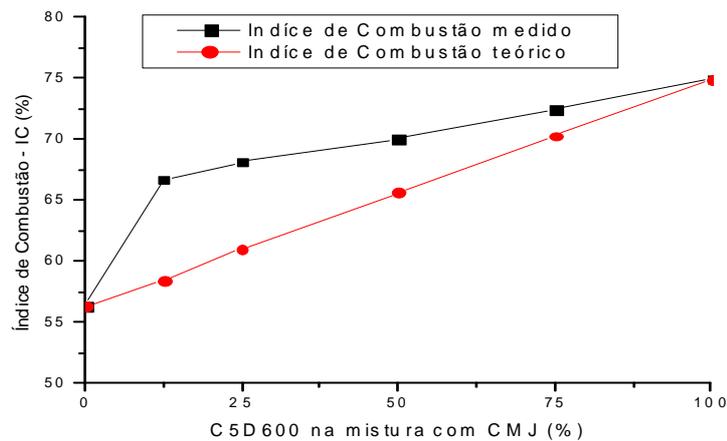


Figura 29. Sinergia da mistura C5D600 com CMJ.

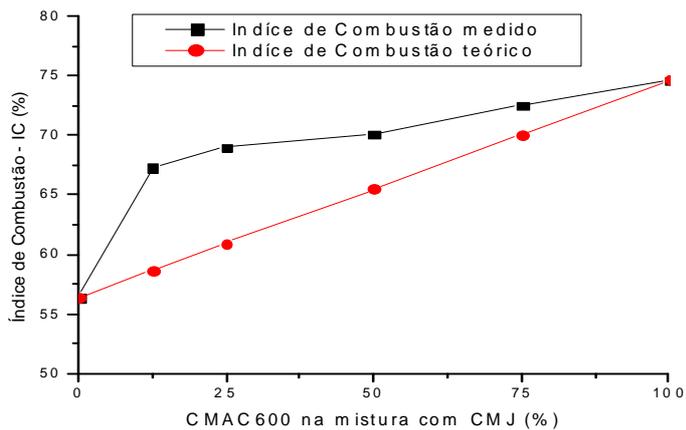


Figura 30. Sinergia da mistura CMAC600 com CMJ.

4.9.1 Teste de Comparação de Médias para o Índice de Combustão-IC

A primeira análise comparou os resultados das 3 celuligninas e das 5 biomassas in natura, sendo os resultados mostrados na Tabela 30.

Tabela 30. Valores médios do Índice de combustão (IC) das celuligninas e biomassas in natura - 250 mg*

Tipo de Carbonáceo	CCC1	CCC3	CCC5	CVD	MAC	MLH	CAN	EUC
Índice de Combustão (%)	66,01 a	63,24 a	57,75 b	28,66 c	26,33 c	28,10 c	27,42 c	26,87 c

* médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

CCC1 = celulignina 50% mad. e 50% lixo orgânico, água potável; **CCC3** = celulignina 50% mad. e 50% de lixo orgânico, água deionizada; **CCC5** = celulignina 100% de madeira, água potável; **CVD** = cevada; **MAC** = cascas de macadâmia; **MLH** = espigas de milho; **CAN** = cana de açúcar; **EUC** = madeira de *E. urophylla*.

Os resultados da análise indicaram que as celuligninas CCC1 e CCC3 (lixo+Madeira) apresentaram resultados de IC semelhantes, não havendo diferença significativa. Comparando-se com a celulignina CCC5 (100% madeira), os valores de IC diminuíram havendo diferença significativa. Os valores médios de IC para as 5 biomassas “in natura” não diferiram entre si significativamente.

Comparando-se especificamente os carvões oriundos de celuligninas (Tabela 31), pode-se observar aumento dos valores de IC para os carvões oriundos de celulignina CCC5. Para uma mesma temperatura, não houve diferença significativa nos valores de IC entre os carvões oriundos das duas celuligninas.

Tabela 31. Valores médios do Índice de combustão (IC) dos carvões de celulignina - 250 mg* em função da temperatura final de carbonização.

Tipo de Carbonáceo	C3D450	C3D600	C3D900	C5D450	C5D600	C5D900
Índice de Combustão (%)	69,68 b	70,81 ab	68,82 b	69,67 b	75,27 a	72,53 ab

* médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; **C3D600** = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; **C3D900** = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; **C5D450** = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C.

Com exceção do carvão C5D600, os demais carvões apresentaram índices de combustão próximos, podendo evidenciar que a temperatura de carbonização para as celuligninas não foi um fator determinante para o IC.

Uma vez que os carvões de celulignina produziram valores de IC satisfatório, optou-se por comparar os IC destes carvões com o carvão vegetal tradicional da madeira de *Eucalyptus*. A Tabela 32 apresenta os valores médios do Índice de combustão (IC) dos carvões de celulignina e CVB.

Tabela 32. Valores médios do Índice de combustão (IC) dos carvões de celulignina e CVB*

Tipo de Carbonáceo	C3D450	C3D600	C3D900	C5D450	C5D600	C5D900	CVB
Índice de Combustão (%)	69,68 bc	70,81 abc	68,82 c	69,67 bc	75,27 a	72,53 abc	74,52% ab

* médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

C3D450 = Carvão de Celulignina CCC3, à 450 °C; **C3D600** = Carvão de Celulignina CCC3, à 600 °C; **C3D900** = Carvão de Celulignina CCC3, à 900 °C; **C5D450** = Carvão de Celulignina CCC5, à 450 °C; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **C5D900** = Carvão de Celulignina CCC5, à 900 °C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*.

Os resultados mostraram que, com exceção do carvão C3D900 (menor IC), os demais carvões apresentaram índices de combustão significativamente iguais ao índice de combustão do carvão vegetal tradicional. Por outro lado, se considerar como base o carvão C3D900, os demais carvões são semelhantes, com exceção dos carvões C5D600, o que reafirma uma tendência de semelhança entre todos os carvões vegetais.

A Tabela 33 apresenta a comparação dos valores de IC entre os carvões das diferentes biomassas e carvões vegetais da madeira de *Eucalyptus*.

Tabela 33. Valores médios do Índice de combustão (IC) dos carvões vegetais*

Tipo de Carbonáceo	C _{CV} D 450	C _{CV} D 600	C _{CV} D 900	C _{MAC} 450	C _{MAC} 600	C _{MAC} 900	C _{MLH} 450	C _{MLH} 600	C _{MLH} 900	C _{CAN} 450	C _{CAN} 600	C _{CAN} 900	CVB
Índice de Combustão (%)	66,71 d	71,47 abcd	68,22 bcd	69,09 abcd	74,65 a	73,71 ab	67,35 cd	73,92 ab	68,22 abcd	72,44 abc	73,24 abc	70,14 abcd	74,52 a

* médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste Tukey.

CCVD450 = Carvão vegetal de cevada, à 450 °C; **CCVD600** = Carvão vegetal de cevada à 600°C; **CCVD900** = Carvão vegetal de cevada à 900 °C; **CMAC450** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 450 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C; **CMAC900** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 900 °C; **CMLH450** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 450 °C; **CMLH600** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 600 °C; **CMLH900** = Carvão vegetal de espigas de milho, à 900 °C; **CCAN450** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 450 °C; **CCAN600** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 600 °C; **CCAN900** = Carvão vegetal de cana de açúcar, à 900 °C; **CVB** = Carvão vegetal da madeira de *E. urophylla*,

Os resultados mostraram que, com exceções dos carvões CCVD450, CCVD900 e CMLH450, os demais carvões de biomassas “in natura”, apresentaram resultados de índice de combustão-IC semelhantes com o carvão vegetal tradicional CVB. Os carvões carbonizados a 600 °C apresentaram IC semelhantes, da mesma forma ocorreu aos carvões carbonizados a 900 °C.

Para um mesmo tipo de carvão de biomassa, a temperatura não influenciou nos valores de IC, exceto para os carvões de milho, onde houve diferença significativa entre as temperaturas de 450°C e 600°C.

Outra avaliação realizada foi a comparação das médias do IC entre os carvões minerais, sendo os resultados apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Valores médios do Índice de combustão (IC) dos carvões minerais*

Tipo de Carbonáceo	CMJ	CMY	CMK
Índice de Combustão (%)	56,37 b	63,19 a	66,38 a

* médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

CMJ = Carvão mineral baixo volátil; **CMY** = Carvão mineral médio volátil; **CMK** = Carvão mineral alto volátil.

Observa-se que os carvões alto volátil (CMK) e médio volátil (CMY) não diferiram estatisticamente entre si, tendo os maiores índices de combustão, enquanto o carvão baixo volátil (CMJ) apresentou menor valor, diferindo dos demais.

A última análise de comparação das médias do IC foi realizada entre as misturas dos carvões CMJ e C5D600 e dos carvões CMJ e CMAC600, sendo os resultados apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Valores médios do Índice de combustão (IC) das misturas de CMJ e C5D600 – e CMJ e CMAC600 - 250 mg*

Mistura de Carbonáceos	CMJ (%)					
	100	87,5	75	50	25	0
C5D600	Índice de Combustão - IC (%)					
	56,37 d	66,71 c	68,13 bc	70,05 abc	72,45 ab	75,27 a
CMAC600	56,37 c	67,34 b	69,03 b	70,12 ab	72,57 ab	74,65 a

*Médias seguidas pela mesma letra, dentro da mesma linha, não diferem estatisticamente entre si, em nível de 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

CMJ = Carvão mineral baixo volátil; **C5D600** = Carvão de Celulignina CCC5, à 600 °C; **CMAC600** = Carvão vegetal de cascas de macadâmia, à 600°C.

Os resultados da análise de comparação das médias dos índices de combustão das misturas entre o carvão mineral baixo volátil CMJ e o carvão de celulignina C5D600, ou com o carvão de macadâmia CMAC600, confirmaram que as misturas tendem a apresentar resultados diferentes, conforme se acentua o grau de mistura, ou seja, os valores de IC diminuíram à medida que se adicionou carvão mineral aos carvões de celulignina (C5D600) e macadâmia (CMAC600). Para os carvões de celulignina e de macadâmia, a substituição de até 50 % por carvão mineral baixo volátil, não alterou significativamente os valores de IC.

4.10 Reatividades ao CO₂

Para a realização do teste de reatividade ao CO₂, foram escolhidos os seguintes carvões: C3D600, C5D600, CCVD600, CMAC600, CMLH600, CCAN600, CVB e CMK. Esta escolha se baseou nos resultados obtidos nos ensaios de Índice de combustão/Eficiência de queima.

A Tabela 36 apresenta os valores da taxa de reação (mg/min) ao CO₂ nas três temperaturas estudadas, enquanto que a Tabela 37 apresenta os valores da taxa de reação ao CO₂ em %pp/min. A Figura 31 apresenta a curva TG - Reatividade ao CO₂, do carvão C5D600 na Temperatura de 1050 °C.

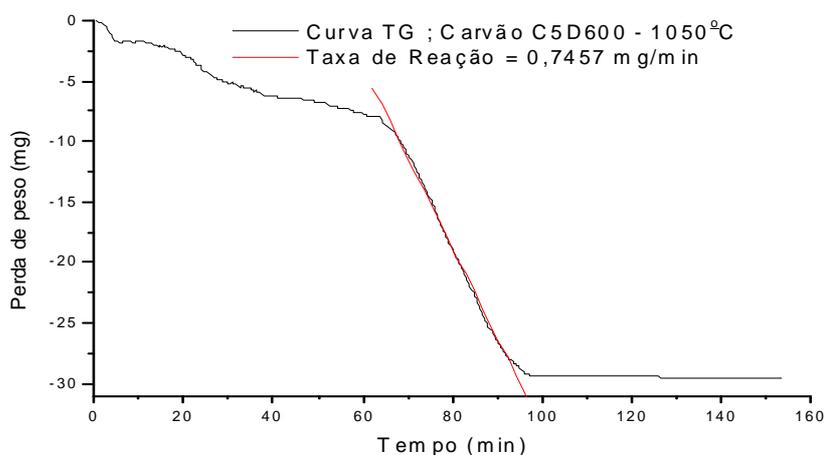


Figura 31. Curva Termogravimétrica do carvão C5D600 ao CO₂ – T=1050 °C

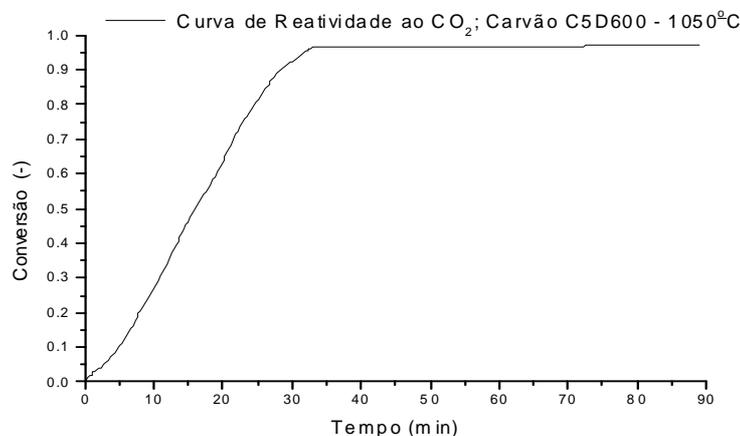
Tabela 36. Valores da taxa de reação ao CO₂ (mg/min) em função da temperatura

Tipo de Material	Temperatura do Ensaio					
	950 °C		1000 °C		1050 °C	
	Taxa de reação (mg/min)	Correlação Linear - r (-)	Taxa de reação (mg/min)	Correlação Linear - r (-)	Taxa de reação (mg/min)	Correlação Linear - r (-)
C3D600	0,2297	-0,9971	0,4109	-0,9988	0,6148	-0,9956
C5D600	0,4522	-0,9984	0,5339	-0,9979	0,7457	-0,9981
CCVD600	0,2972	-0,9992	0,4732	-0,9993	0,6397	-0,9983
CMAC600	0,4260	-0,9984	0,5265	-0,9979	0,7156	-0,9978
CMLH600	0,3817	-0,9993	0,5162	-0,9986	0,6967	-0,9979
CCAN600	0,3437	-0,9992	0,4861	-0,9978	0,6633	-0,9980
CVB	0,5041	-0,9990	0,5944	-0,9989	0,7620	-0,9973
CMK	0,0639	-0,9881	0,1646	-0,9963	0,3493	-0,9981

Tabela 37. Valores da taxa de reação ao CO₂ (%pp/min) em função da temperatura

Tipo de Material	Temperatura do Ensaio					
	950 °C		1000 °C		1050 °C	
	Taxa de reação (%pp/min)	Correlação Linear - r (-)	Taxa de reação (%pp/min)	Correlação Linear - r (-)	Taxa de reação (%pp/min)	Correlação Linear - r (-)
C3D600	0,7581	-0,9971	1,3298	-0,9988	2,0493	-0,9956
C5D600	1,4875	-0,9984	1,7278	-0,9979	2,4692	-0,9981
CCVD600	0,9809	-0,9992	1,5364	-0,9993	2,1043	-0,9983
CMAC600	1,3922	-0,9984	1,7150	-0,9979	2,3853	-0,9978
CMLH600	1,2474	-0,9993	1,6760	-0,9986	2,3070	-0,9979
CCAN600	1,1343	-0,9992	1,5990	-0,9978	2,2037	-0,9980
CVB	1,6474	-0,9990	1,9362	-0,9989	2,5316	-0,9973
CMK	0,2088	-0,9881	0,5327	-0,9963	1,1643	-0,9981

Com a obtenção das curvas de perda de massa em função do tempo, processaram-se os dados obtidos para se construir as curvas de conversão em função do tempo. Os principais objetivos foram estabelecer a massa de ensaio real e o tempo de ensaio real. A massa de ensaio real pode ser obtida ao subtrair a massa inicial de ensaio do valor da perda de massa até a troca do gás reagente, de maneira análoga o tempo de ensaio real é obtido ao subtrair do tempo de ensaio o tempo de desvolatilização. Estas considerações foram feitas baseadas no fato que o ensaio é um somatório de duas fases. Na primeira fase, a temperatura do carvão é elevada até a temperatura de ensaio em atmosfera de N₂, permanecendo um tempo nesta temperatura para estabilizar a perda de massa. Nesta fase, ocorre principalmente perda de água e pequena perda de voláteis. Na segunda fase, o gás reagente é trocado para o CO₂ e a perda de massa é devido à reação com CO₂. A Figura 32 mostra a curva de conversão do C5D600 ao CO₂ a 1050 °C, também chamada de curva de reatividade ao CO₂, na temperatura de 1050 °C.

**Figura 32.** Curva de Conversão do carvão C5D600 – reatividade ao CO₂ – T=1050 °C

Com as curvas de conversão em função do tempo pôde-se utilizar um modelo cinético com o intuito de mostrar o comportamento destes materiais durante a reação química. O modelo escolhido foi o modelo de reação contínua ($-\ln(1-X) = kt$) (Equação de Mampel-1ª ordem), e ao construir os gráficos deste modelo, obtêm-se o valor de k (constante cinética) obtido pelo coeficiente angular da reta gerada. A Figura 33 apresenta o gráfico de reatividade ao CO₂ na T=1050 °C para o carvão CMAC600 (Modelo de Reação Contínua).

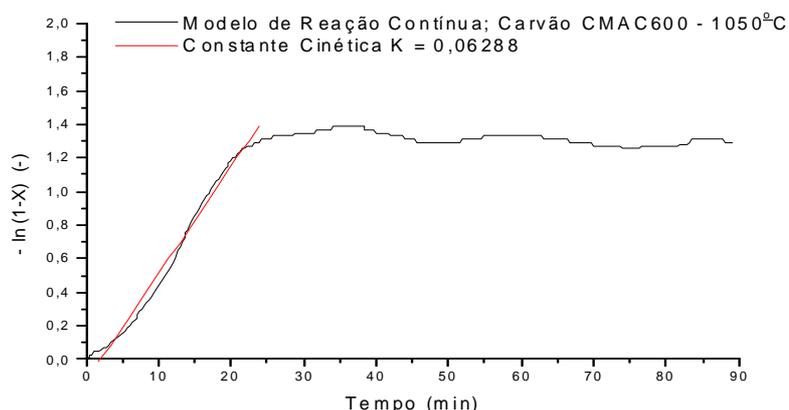


Figura 33. Modelo de Reação Contínua: Carvão CMAC600. Reatividade ao CO₂, T=1050°C

A Tabela 38 apresenta os valores obtidos para a constante cinética k nas três temperaturas de ensaios estudadas, utilizando o modelo de reação contínua para medir a reatividade ao CO₂ dos carvões.

Tabela 38. Valores da Constante Cinética K. Modelo Reação Contínua. Reatividade ao CO₂.

Tipo de Material	Temperatura do Ensaio					
	950 °C		1000 °C		1050 °C	
	Constante Cinética K	Correlação Linear - r	Constante Cinética K	Correlação Linear - r	Constante Cinética K	Correlação Linear - r
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
C3D600	0,02832	0,9834	0,05020	0,9734	0,09885	0,9551
C5D600	0,03042	0,9916	0,03804	0,9873	0,09145	0,9534
CCVD600	0,02963	0,9697	0,05499	0,9434	0,08041	0,9770
CMAC600	0,03803	0,9916	0,05194	0,9843	0,06280	0,9912
CMLH600	0,03834	0,9794	0,05076	0,9890	0,05221	0,9940
CCAN600	0,03496	0,9618	0,05273	0,9770	0,08491	0,9533
CVB	0,03503	0,9939	0,04176	0,9912	0,05538	0,9918
CMK	0,00791	0,9966	0,01613	0,9986	0,03449	0,9964

O valor da energia de ativação aparente é obtido ao construir o gráfico de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$), pois $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, desenvolvendo a expressão temos:

$$\frac{k}{k_0} = e^{-E_a/RT} \rightarrow \ln \frac{k}{k_0} = \frac{-E_a}{RT} \rightarrow \ln k - \ln k_0 = \frac{-E_a}{RT} \rightarrow \ln k = \frac{-E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k_0, \text{ ou seja:}$$

$y = \ln k$, $x=1/T$, para uma equação do tipo $y = ax + b$, sendo a energia de ativação - E_a obtida através da inclinação da reta gerada pelo gráfico e o fator pré-exponencial - k_0 obtido do coeficiente linear desta reta. A Figura 34 mostra a curva se Arrhenius para o carvão CMACD600, enquanto as demais curvas de Arrhenius para o modelo de reação contínua dos carvões (Figuras A5.1 a A5.8) estão apresentadas no ANEXO 5. A Tabela 39 apresenta os valores de a, b e r da expressão $y = a + bx$, e Valores da Energia de Ativação Aparente (E_a) e da Constante Cinética (K_0), para os oito tipos de carvões estudados

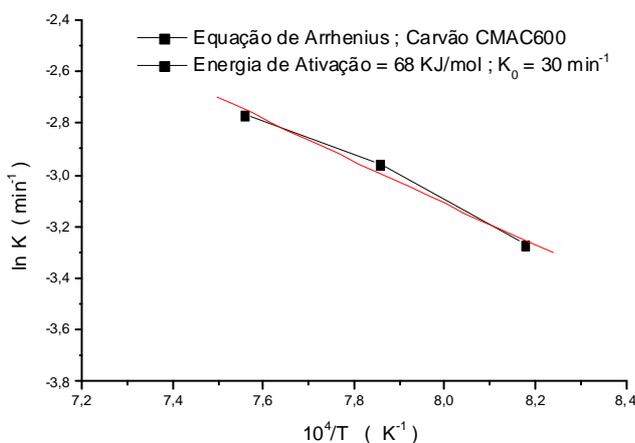


Figura 34. Energia de Ativação: Carvão CMAC600 - Reatividade ao CO₂.

Tabela 39. Valores de a, b e r da expressão $y = a + bx$, e valores da Energia de Ativação (E_a) e da Constante Cinética (K_0), para 8 tipos de carvões estudados para a reação $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Carvão	a	b	r	K_0 (min^{-1})	E_a (KJ/mol)
C3D600	12,920	-2,019	0,9952	408399	168
C5D600	10,990	-1,776	0,9854	59278	148
CCVD600	5,992	-1,128	0,9941	400	94
CMAC600	3,416	-0,815	0,9862	30	68
CMLH600	2,676	-0,724	0,9847	15	60
CCAN600	4,549	-0,954	0,9991	95	79
CVB	2,666	-0,738	0,9756	14	61
CMK	14,600	-2,380	0,9983	2191288	198

Os valores obtidos de Energia de Ativação mostram que o carvão mineral (CMK) e os carvões de Celuligninas (C3D600 e C5D600), são sensíveis à temperatura (fortemente dependente), pois apresentam um elevado valor de E_a (150 a 200 KJ/mol), enquanto que os carvões vegetais (CVR, CCVD600, CMAC600, CMLH600 e CCAN600), apresentaram

menores valores de E_a (60 a 90 KJ/mol) tendo menor sensibilidade à temperatura. Os valores de Energia de Ativação obtidos para a reação de regeneração do CO_2 (reação de Boudouard) é um indicador que a etapa controladora da reação seja a etapa química. Segundo LEVENSPIEK (1999), o fator pré-exponencial, também chamado de fator de frequência (K_0) não afeta a sensibilidade à temperatura de uma reação. Na Tabela 40 são apresentados os dados de diversos autores (LOPES, 1988; CARVALHO JR & MCQUAY, 2002 e RAAD, 2006) que utilizaram o modelo de reação contínua (Equação de Mampel-1ª ordem) para obter dados cinéticos de diversas reações e tipos de carbonáceos. Pode se observar que os valores obtidos neste trabalho são coerentes aos valores encontrados na literatura.

Tabela 40. Dados Cinéticos de diversos materiais e reações

Material: Reação:	Energia de Ativação E_a (KJ/mol)	Fator pré- exponencial K (s-1)	Coefficiente de correlação r
Char Recreio ^{*L} $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	125	69120	0,998
Char Leão ^{*L} $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	156	$1,24 \times 10^6$	0,990
Coque Industrial ^{*L} $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	160	$6,57 \times 10^5$	0,978
Coque Siderúrgico ^{*L} $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	175	$2,95 \times 10^6$	0,998
Lignina ^{*R} Carbonização	46,6	2,01	0,9993
Celulose ^{*R} Carbonização	182,2	$1,19 \times 10^{13}$	0,9966
Hemicelulose ^{*R} Carbonização	98,6	$3,47 \times 10^6$	0,9989
Coque ^{*C} $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	119	$4,1 \times 10^3$	-
Grafite ^{*C} $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	180	$2,2 \times 10^6$	-
Grafite ^{*C} $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	279	$6,0 \times 10^7$	-

*L = LOPES-1988, *R = RAAD-2006, *C = CARVALHO JR & MCQUAY -2002

4.11 Índice de Combustão (IC) versus Propriedades Físico-Químicas dos Carbonáceos

Os resultados do índice de combustão (IC) foram correlacionados com algumas propriedades físicas e químicas dos materiais carbonáceos, a fim de se observar tendências de comportamento dos mesmos. Isso foi realizado através de plotagem do índice de combustão em função das diferentes propriedades caracterizadas no trabalho. Desta forma, foi possível obter informações relativas à influência destas diversas propriedades no índice de combustão.

A primeira análise foi em relação ao tipo de carbonáceo, que pode ser visto na Figura 35, onde se observa a presença de três áreas específicas em função da natureza dos carbonáceos, ou seja, uma região para as biomassas “in natura”, outra para os carvões vegetais e numa terceira região as celuligninas e os carvões minerais.

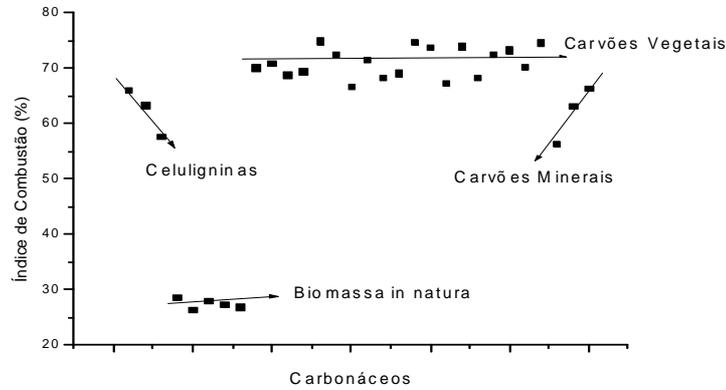


Figura 35. Índice de Combustão dos carbonáceos.

A segunda análise foi em relação ao teor total de carbono, que pode ser visto na Figura 36, no qual se observa a presença de quatro áreas específicas, onde os carbonáceos são tipificados por sua natureza, mostrando que no caso do grupo das celuligninas e dos carvões minerais, o índice de combustão é inversamente proporcional ao teor de carbono, enquanto que para as biomassas “in natura” e para os carvões vegetais, o índice de combustão é indiferente ao teor de carbono.

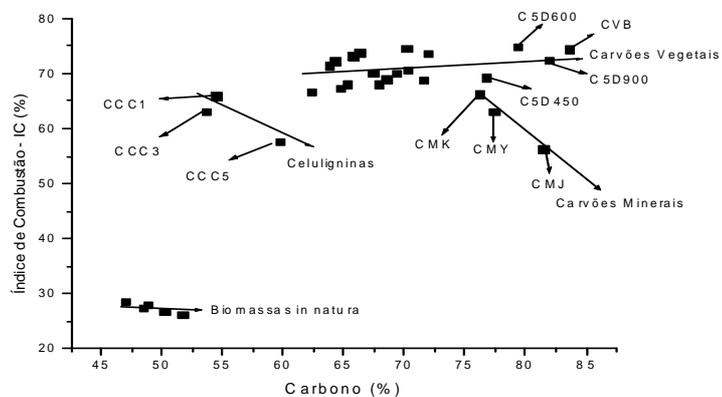


Figura 36. Índice de Combustão versus teor de carbono dos carbonáceos.

A terceira análise foi em relação ao teor de carbono fixo, que pode ser visto na Figura 37 que mostra a presença das quatro áreas onde os carbonáceos são tipificados, mostrando que para os grupos das celuligninas, biomassas “in natura” e dos carvões minerais o índice de combustão é inversamente proporcional ao teor de carbono, enquanto que para os carvões vegetais o índice de combustão é diretamente proporcional ao teor de carbono fixo.

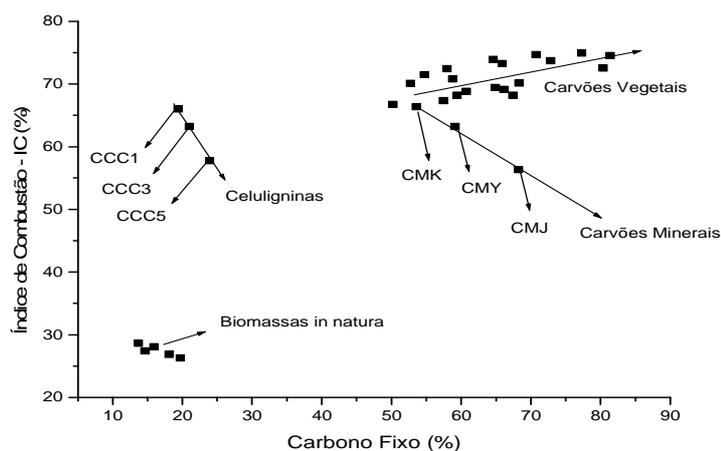


Figura 37. Índice de Combustão versus Carbono Fixo dos carbonáceos.

A quarta análise foi em relação ao teor de matéria volátil-MV, que pode ser visto na Figura 38. Nota-se a presença das quatro áreas onde os carbonáceos são tipificados, pela natureza, mostrando que para os grupos das celuligninas o teor de matéria volátil é indiferente em relação ao índice de combustão-IC. No caso dos grupos das biomassas in natura e dos carvões minerais, o índice de combustão é diretamente proporcional ao teor de MV, enquanto que para os carvões vegetais o IC é inversamente proporcional ao teor de MV.

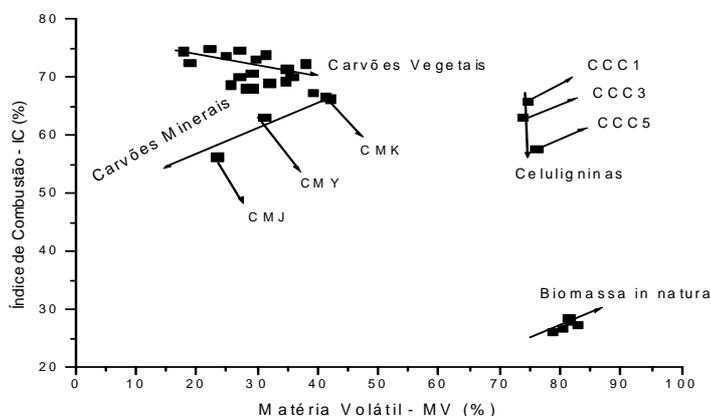


Figura 38. Índice de Combustão versus teor de Matéria Volátil dos carbonáceos

A quinta análise foi em relação ao teor de álcalis, que pode ser visto na Figura 39. Podem-se observar seis áreas onde os carbonáceos são tipificados, a saber: área das celuligninas, área das biomassas “in natura”, área dos carvões minerais, e três áreas para os carvões vegetais que apresentaram a peculiaridade de se concentrarem pela temperatura de carbonização (o CVB se concentrou com os carvões 900 °C). O grupo das biomassas “in natura” se mostrou indiferente ao teor de álcalis; para o grupo das celuligninas e dos carvões minerais, o IC é diretamente proporcional ao teor de álcalis, enquanto para os carvões vegetais o IC é indiferente para quaisquer das três áreas referentes à temperatura de carbonização.

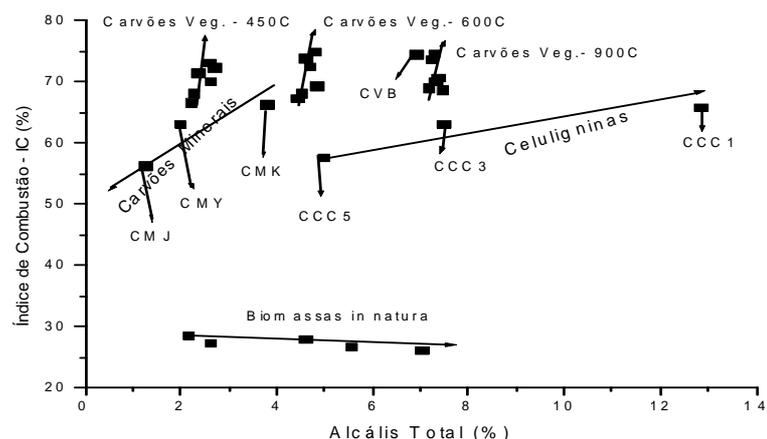


Figura 39. Índice de Combustão versus Total de Álcalis dos carbonáceos

A sexta análise foi em relação ao valor da densidade verdadeira medida por picnometria a Hélio (Figura 40), onde fica nítida a presença das quatro áreas distintas dos carbonáceos. O grupo das biomassas “in natura”, grupo das celuligninas e o grupo dos carvões vegetais se mostraram indiferentes ao valor da densidade verdadeira-He em relação ao índice de combustão-IC, enquanto que para o grupo dos carvões minerais o IC é inversamente proporcional ao valor da densidade verdadeira-He.

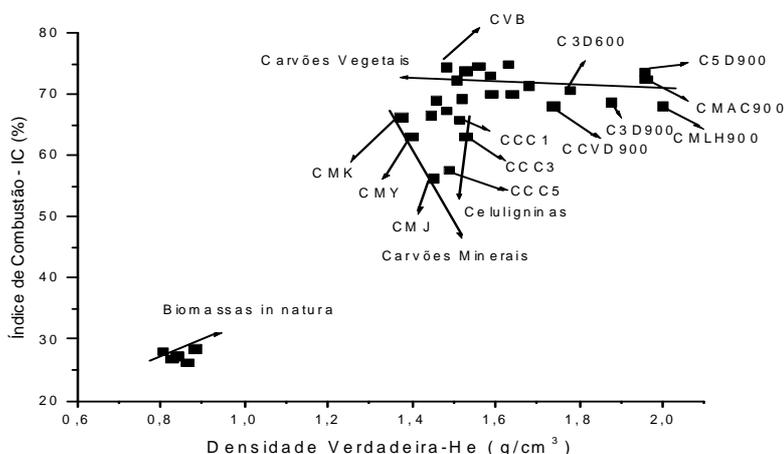


Figura 40. Índice de Combustão versus Densidade Verdadeira-He

A sétima análise foi em relação ao valor da densidade verdadeira medida por porosimetria de mercúrio (Figura 41), Nota-se novamente a presença das quatro áreas dos carbonáceos estudados. Os valores dos índices de combustão-IC mostraram-se inversamente proporcionais aos valores da densidade verdadeira-Hg nos grupos das biomassas “in natura” e dos carvões minerais, enquanto que para o grupo das celuligninas o IC é diretamente proporcional ao valor da densidade verdadeira-Hg, sendo ainda o IC indiferente aos valores da densidade verdadeira-Hg para o grupo dos carvões vegetais.

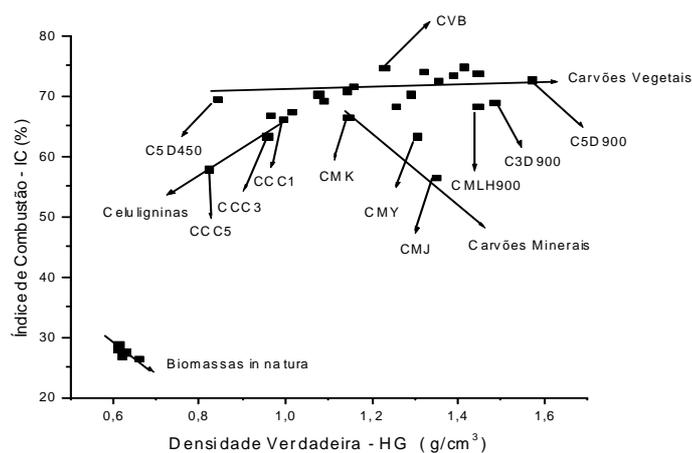


Figura 41. Gráfico do Índice de Combustão versus Densidade Verdadeira-Hg

Na oitava análise, avaliou-se a relação dos valores da porosidade aberta (Figura 42). A Figura mostra novamente a ocorrência das quatro áreas dos carbonáceos estudados. Os valores dos índices de combustão-IC se mostraram inversamente proporcional ao valor da porosidade aberta no grupo do carvão mineral, enquanto que para o grupo das celuligninas o IC é diretamente proporcional ao valor da porosidade aberta, sendo ainda o IC indiferente aos valores da porosidade aberta para os grupos dos carvões vegetais e das biomassas in natura.

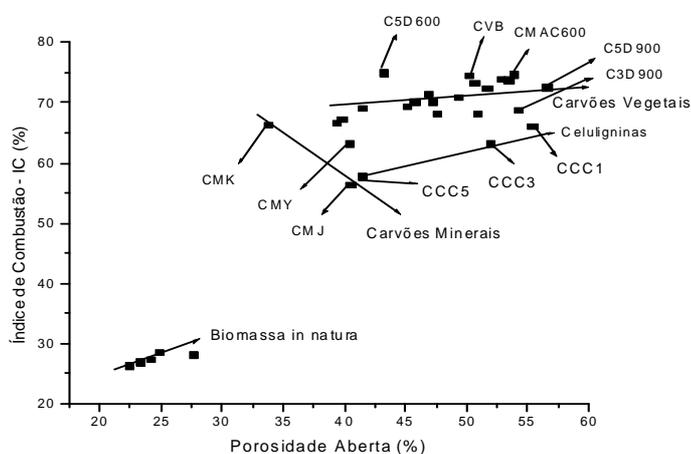


Figura 42. Índice de Combustão versus Porosidade Aberta

A nona análise relacionou os índices de combustão com os valores da porosidade total, que pode ser vista na Figura 43, e que mostra novamente a ocorrência das quatro áreas dos carbonáceos estudados. Os valores dos índices de combustão-IC se mostraram indiferentes ao valor da porosidade total para os grupos das biomassas in natura, carvões minerais e vegetais, enquanto que para o grupo das celuligninas o IC é diretamente proporcional ao valor da porosidade total.

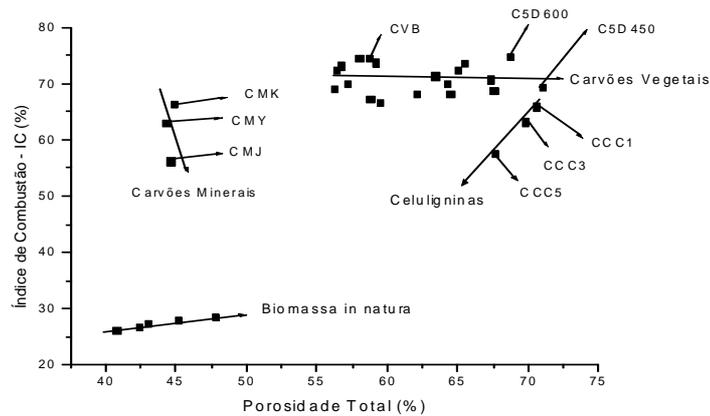


Figura 43. Índice de Combustão versus Porosidade Total

A décima análise foi em relação ao valor da área superficial, que pode ser vista na Figura 44, que mostra novamente a ocorrência das quatro áreas dos carbonáceos estudados. Os valores dos índices de combustão-IC se mostraram proporcional ao valor da área superficial para os grupos das biomassas “in natura” e carvões minerais, enquanto que para os grupos das celuligninas e carvões vegetais o IC se apresentou diretamente proporcional ao valor da área superficial.

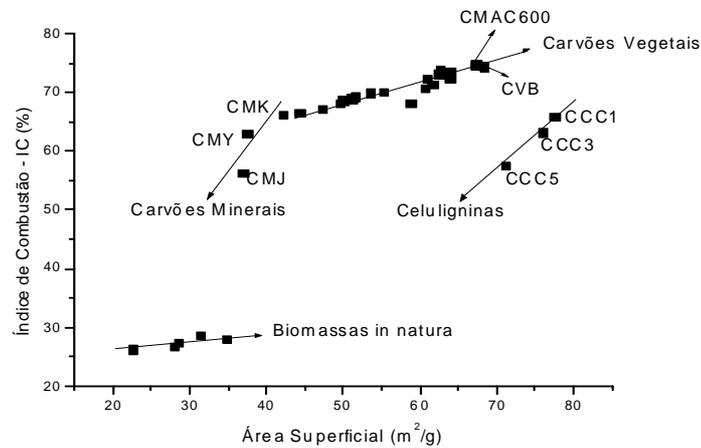


Figura 44. Índice de Combustão versus Área Superficial

A última análise tratou da relação dos valores da taxa de reatividade ao CO₂ em função do índice de combustão. Os gráficos podem ser visualizados nas Figuras 45, 46 e 47, que evidenciam que o índice de combustão-IC é diretamente proporcional à taxa de reatividade ao CO₂, nas três temperaturas ensaiadas (950 °C, 1000 °C e 1050 °C).

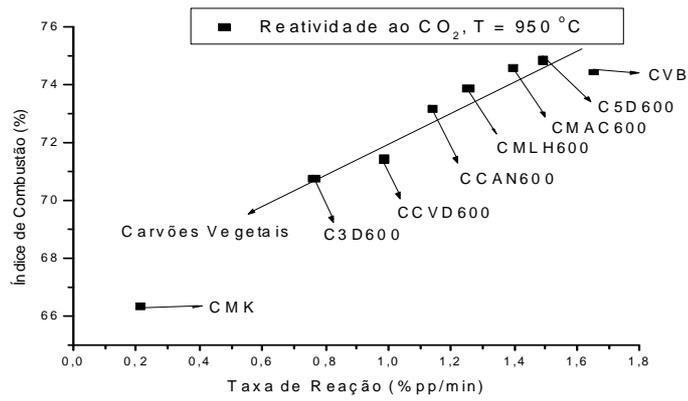


Figura 45. Índice de Combustão versus Reatividade 950 °C

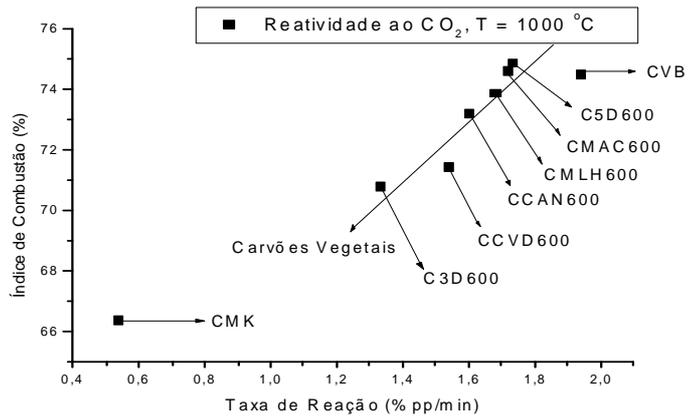


Figura 46. Índice de Combustão versus Reatividade 1000 °C

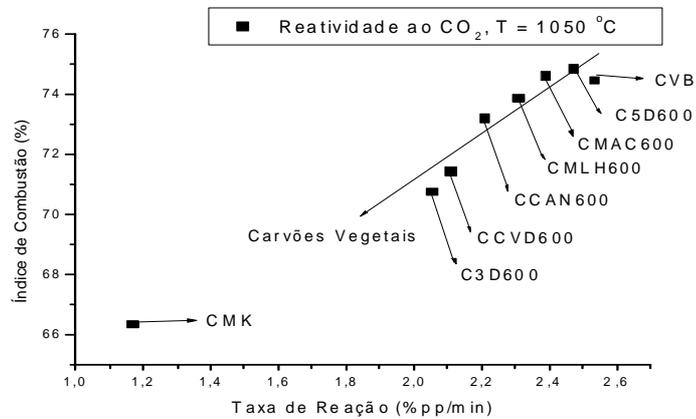


Figura 47. Índice de Combustão versus Reatividade 1050 °C

5. CONCLUSÕES

- Os carvões de celulignina C3 (50% madeira e 50% de matéria orgânica do lixo-MOL) e de cevada apresentaram teores de cinza elevados. Desta forma, a utilização desses carvões em Altos-Fornos está condicionada a misturas com carbonáceos que contenham baixos teores de cinzas.
- Os carvões de celulignina C3 e de macadâmia apresentaram teores de álcalis (K_2O e Na_2O) elevados. Assim, sua utilização em Altos-Fornos está condicionada a misturas com outros carbonáceos que contenham baixa quantidade de álcalis.
- As análises químicas e físicas, bem como os resultados dos testes de injeção/testes de combustão das celuligninas CCC3 (celulignina 50% madeira e 50% de matéria orgânica do lixo-MOL) e CCC5 (celulignina 100% de madeira), mostraram que estes materiais possuem características muito próximas aos carvões vegetais, podendo inclusive serem injetadas nas ventaneiras, sem necessidade de carbonização.
- A temperatura de carbonização das biomassas deve ser entre 450 °C e 600 °C, o que possibilita melhores rendimentos gravimétricos e satisfatórias características físicas e químicas, sendo que na temperatura de 600 °C obteve-se maiores valores de área superficial, propiciando melhores condições para as reações gás-sólido.
- No ensaio de Combustão as misturas de carvões vegetais (C3D600 e CMAC600) com carvão mineral baixo volátil (CMJ) mostram haver uma sinergia nestas misturas.
- O resultado do índice de combustão-IC com as principais propriedades físicas e químicas dos materiais carbonáceos evidenciaram a divisão dos materiais em quatro grupos específicos (grupo das biomassas “in natura”, grupo das celuligninas, grupo dos carvões vegetais e grupo dos carvões minerais).
- A etapa controladora da reação de Regeneração do CO_2 (reação de Boudouard) para todos os carbonáceos estudados deve ser a etapa química. Esta conclusão é baseada no fato em que a velocidade da reação aumentou significativamente com a elevação da temperatura, nos valores de energia de ativação aparente obtidos, nas excelentes correlações obtidas e na pequena granulometria dos carbonáceos estudados.
- Os valores obtidos dos ensaios de reatividade ao CO_2 comprovam os resultados dos testes PCI - índice de Combustão, onde os carvões de celulignina, bem como os carvões de biomassas tradicionais são materiais de alta reatividade, com grande potencial para utilização como matéria prima carbonácea para redução de minérios de ferro, em especial para injeção em Altos-Fornos - PCI.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao término da avaliação dos resultados obtidos no presente trabalho é possível fazer sugestões visando à continuidade do estudo. Para se avançar no conhecimento do tema abordado, sugere-se:

- Realizar testes industriais ou semi-industriais de carbonização dos resíduos de biomassas (biomassas “in natura”).
- Realizar testes industriais de injeção no alto-forno, visando obter dados reais de operação para avaliação do desempenho/produktividade do equipamento.
- Realizar estudos de logística com relação à disponibilidade de resíduos de biomassas e localização da planta de carbonização, visando redução de custos de transporte.
- Realizar estudos econômicos com relação à carbonização dos resíduos de biomassa, visando obter custos de produção e preço de venda do carvão vegetal produzido.
- Realizar estudos econômicos com relação às certificações ambientais necessárias para a comercialização dos Certificados de Emissões Reduzidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA NOZ MACADÂMIA. Disponível em: <<http://www.abm.agr.br>>. Acesso em: 10/06/2009.
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acesso em: 20/08/2009.
- ALLEN, T. **Particle Size Measurement**, Volume 2 – Surface Area and Pore Size Determination, fifth edition, 251 p., 1997.
- ALMEIDA, J. M. **Efeito da Temperatura Sobre Rendimento e Propriedade dos Produtos da Carbonização de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden**. 1983. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 1983.
- AMS – Associação Mineira de Silvicultura. Dados estatísticos. Disponível em: <<http://www.silviminas.com.br>>. Acesso em: 15/07/2009.
- ANDRADE, A. M., SANTIAGO, A. R. Carbonização de Resíduos do Processamento da Madeira de Eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria - RS, V. 15, n. 1, p. 1-7, 2005.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Ind. Eng. Chem. Res.**, V. 42, p.1619-1640, 2003.
- ANTAL, M.J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature, Part 2. **Lignocellulose Pyrolysis**. In: *Advances in Solar Energy*; Boer, K. W., Duffie, J. A., Eds.; Plenum Press: New York, 175p, 1985.
- ARAÚJO, L. A. **Manual de Siderurgia**, Editora Arte e Ciência, SP, 1997.
- ASSIS, P. S. **Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos**. Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais-ABM, Volta Redonda, RJ, UFF - Universidade Federal Fluminense, 283p, 1998.
- ASTM B923 Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry, 2002.
- ASTM D167 Standard Test Method for Apparent and True Specific Gravity and Porosity of Lump Coke, 2004.
- ASTM D2013 Standard Practice of Preparing Coal Samples for Analysis, 2000.
- ASTM D2015 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 2000.
- ASTM D2785 Method of Test for Trace Quantities of Total Sulfur (Wickbold and Beckman Combustion Apparatus), 1987.

ASTM D291 Standard Test Method for Cubic Foot Weight of Crushed Bituminous Coal, 2004.

ASTM D293 Standard Test Method for the Sieve Analysis of Coke, 2004.

ASTM D3172 Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, 2002.

ASTM D3173 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, 2008.

ASTM D3174 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, 2002.

ASTM D3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, 2007.

ASTM D3176 Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke, 2002.

ASTM D3177 Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke, 2007.

ASTM D3178 Standard Test Methods for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke, 2002.

ASTM D3179 Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke, 2002.

ASTM D346 Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis, 2000.

ASTM D3682 Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes, 2006.

ASTM D388 Standard Classification of Coals by Rank, 2004.

ASTM D409 Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method, 2007.

ASTM D4284 Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry, 2002.

ASTM E775 Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 2008.

ASTM E777 Standard Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 2004.

ASTM E778 Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 2004.

ASTM E790 Standard Test Method for Residual Moisture in a Refuse-Derived Fuel Analysis Sample, 2004.

ASTM E871 Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

ASTM E872 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

ASTM E885 Standard Test Methods for Analyses of Metals in Refuse-Derived Fuel by Atomic Absorption Spectroscopy, 2004.

ASTM E897 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel, 2004.

BARBOSA, J. A. **Avaliação Qualitativa e Quantitativa do Carvão e dos Condensados Produzidos na Carbonização da Madeira de Algaroba**. 1986, 52p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, 1986.

BEALL F. C, BLANKENHORN P. R., MOORE G. R. Carbonized Wood - Physical Properties and use as an S.E.M. Preparation, **Wood Science**, V.6, p. 212-19, 1974.

BEALL, F.C. Introduction to Thermal Analysis in the Combustion of Wood. **Wood Science**, V. 5, n.2, p. 102-108, 1972.

BEN – Balanço Energético Nacional 2009, Ano Base 2008, Empresa de Pesquisa Energética, 48 pag., 2009. MME. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 01/03/2009.

BITTENBENDER, H. C.; JONES, V. P.; NAGAO, M. A. Melhoramento Genético e Variedades no Havaí. In: SÃO JOSÉ, A. R. (Org.). **Macadâmia: Tecnologia de Produção e Comercialização**. Vitória da Conquista, BA, DFZ/UESB, p. 45-71, 1991.

BRAGA, P. **Princípios Gerais de um Programa de Fomento e Apoio ao Desenvolvimento de Projetos de Mitigação de Gases do Efeito Estufa no Brasil Baseados no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo** – Proposta de Política elaborada pelo MMA – SECEX, 2000.

BRAGA, R. N. B. **Aspectos Tecnológicos Referentes a Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Divisão de Redução de Matérias-Primas Siderúrgicas. Belo Horizonte, MG, p.17-43, 1999.

BRANCO, M.A.S.C.C.; CASTRO, L. F. A.; SAMPAIO, R. S.; TAVARES, R. P. Degradação da Estrutura do Carvão Vegetal Devido à Liberação da Matéria Volátil. In: 38^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, Anais..., São Paulo, p. 67-80, 1983.

BRITO, J. O. **Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira.** Documentos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz – USP, 1990.

BROWN, M. E. **Introduction to the Thermal Analysis – Techniques and Applications,** Chapman and Hall, Nova York, 1988.

BURGER, J. G.; SAHUQUET, B. C. Chemical Aspects of In-Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics, **Soc. Pet. Eng. J.**, SPEJ, V. 12, n.5, p. 410-422, 1972.

BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. **Reactions in the Solid State – Comprehensive Chemical Kinetics,** V. 22, Elsevier, Amsterdam, 1980.

CABRAL, C. A. O. **Modelamento Cinético da Queima de Carvões Pulverizados.** Dissertação (Mestrado), Coppe/UFRJ, 1996.

CALDEIRA FILHO, J. G.; HOLCOMBE, D.; COIN, C. D. A. Carvões PCI: Parâmetros de qualidade para uma utilização eficiente. In: XXV SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DA ABM, **Anais...**, Volta Redonda/RJ, 1995.

CARNEIRO, R. T .S.; GARIGLIO, E.; MOURÃO, J. M. Modelos Matemáticos para Monitoramento do Processo de Injeção de Carvão nos Altos-Fornos. In: 55^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro/RJ, **Anais...**, p. 717-729, 2001.

CARVALHO JR. J.A. & MCQUAY, M. Q.; Apostila de Combustão Industrial, do Programa de Educação Continuada da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2002.

CASTRO, L. F. A., Operação de Altos-Fornos com Altas Taxas de Injeção de Carvão Pulverizado. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO, ABM, Belo Horizonte/MG, **Anais...**, p. 787-803, 1999.

CAVALIERO, C. K. N. **Redução das Emissões de CO₂ do Segmento Siderúrgico Nacional e do Estado de São Paulo Através da Injeção de Combustível Auxiliar em Alto-forno: Estudo de Casos na ACESITA e COSIPA.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 1998.

CEMPRE - Compromisso Empresarial para a Reciclagem Fichas Técnicas. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 20/08/2009.

CENBIO: Centro Nacional de Referência em Biomassa. Disponível em: <<http://www.cenbio.org.br/pt/index.html>>. Acesso em: 07/03/2009.

CEREDA, E.; DE MARCHI, M. J. Botânica e Caracterização da Nogueira Macadâmia. In: SÃO JOSÉ, A.R. (Org.). **Macadâmia: Tecnologia de Produção e Comercialização.** Vitória da Conquista: DFZ/UESB, p.5-28, 1991.

CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Experiências em Escala de Laboratório para Determinar a Influência da Idade, Umidade e Temperatura de Carbonização sobre Propriedades do Carvão**. Relatório de Projeto. Belo Horizonte – MG, 1980.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 20/08/2009.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P., Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. **Nature**, V. 201, p.68-69, 1964.

DRAPER, A. L.; SVEUM, L. K., The Analysis of Thermal Data. **Thermochim. Acta**, V. 1, n. 4, p.345-365, 1970.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAOSTAT data, 2005.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: W. de Gruyter, p. 132-191, 1984.

FERREIRA, O. C. Emissões de Gases de Efeito Estufa na Produção e no uso do Carvão Vegetal. **Economia & Energia**, n. 20, 2000.

FLYNN, J. H. The Isoconversional Method for Determination of Energy of Activation at Constant Heating Rates. **Journal of Thermal Analysis**, V. 27, p.95-102, 1983.

GAUTHIER, T. G. Uso de Resíduos Agrícolas. Revista **O Papel**, n. 9, p. 62-64, 1986.

GATHERGOOD, D. S. **Coal Injection Into the Blast Furnace**. IISI Committee on Technology, Coal and Coke, Brussels, p. 1-30, 1988.

GOLDSTEIN, I. S, **Organic Chemicals from Biomass**. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL United States, 320 p., 1981.

GOLDSTEIN, I. S. Biomass Composition and Quality for Chemicals and Energy Opportunities and Constraints. In: ANNUAL MEETING SOIL AND CROP SCIENCE SOCIETY OF FLORIDA, Anais..., Tallahassee, FL, USA, p.49-51, 1982.

GOMES, M. L. I.; OSÓRIO. E.; VILELA, A. C. F. Thermal Analysis Evaluation of the Reactivity of Coal Mixtures for Injection in the Blast Furnace. **Materials Research**, V. 9, n.1, p.91-95, 2006.

GOMES, D. E. **Simulação Matemática da Injeção de Finos de Minério de Ferro pelas Ventaneiras de Altos-Fornos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalurgia), Universidade Federal Fluminense, 2001.

GOMI, A. A. Aproveitamento de Plástico Pós-Consumo na Forma de Combustível para Altos-Fornos e Coquerias. **Revista Plástico Industrial**, Janeiro, p. 84-100, 2006.

GONÇALVES, H. T. et ali. Aspectos Técnico-econômicos da Produção de Gusa Utilizando-se a de Injeção de Carvão Pulverizado da ACESITA, Belo Horizonte/MG, Seminário sobre Injeção de Finos de Carvão, ABRACAVE/SINDIFER, 1993.

GONÇALVES, M. L. A. **Estudo do Comportamento Térmico de Asfaltenos de um Petróleo Brasileiro**. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, Fevereiro, 2002.

GRUPO DE COORDENAÇÃO DE ESTATÍSTICAS AGROPECUÁRIAS - GCEA/IBGE. Disponível em: <http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores>, Acesso em: 12/08/2009.

HACHMI, M.; CAMPBELL, A. G., Wood-Cement Chemical Relationships. In: **Inorganic Bonded Wood and Fiber Composite Materials**. Session, II: Raw Material Considerations, USA. V. 1, p.43-47, 1989.

HALL, D. O.; HOUSE, J. Biomass: an Environmentally Acceptable Fuel for the Future. Proc. Inst. Mech. Engrs., V. 209, Part A, **Journal of Powder and Energy**, 1995.

HILL, J., NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. **Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels**. The National Academy of Sciences of the USA, V. 103, n. 30, July 25, 2006.

HUTNY, W. P.; GIROUX, L.; ACPHEE, J. A.; PRICE, J. T. Quality of Coal for Blast Furnace Injection. In: **BLAST FURNACE INJECTION SYMPOSIUM**, Cleveland, Ohio, Proceedings..., p. 1-31, 2006.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 06/07/2009.

ISHII, K. **Advanced Pulverized Coal Injection Technology Blast Furnace Operation**. Editora Elsevier Science, USA, 225p, 2001.

JAFFARULLAH, R.; GHOSH, B. K. Alternate Fuels in Blast Furnace to Reduce Coke Consumption, IE (I) **Journal-MM**, V.86, abril, 2005.

JAMALUDDIN, A. S.; WALL, T. F.; TRUELOVE, J. S. Mathematical Modeling of Combustion in Blast Furnace Raceways, Including Injection of Pulverized Coal. **Ironmaking and Steelmaking**, V. 13, p.91-99, 2006.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; Jr., T.R.M.; MILES, T.R. Combustion Properties of Biomass. **Fuel Processing Technology** 54, p.17-46, 1998.

JONSOHN, K. Conceitos de Injeção de Carvão de Altos-Fornos: Análise Técnica e Econômica, Perspectivas Futuras. In: SEMINÁRIO SOBRE INJEÇÃO DE FINOS DE CARVÃO. **Anais...**, ABRACAVE/SINDIFER, Belo Horizonte/MG, 1993.

JONSOHN, K. **Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos**. Belo Horizonte, MG, Associação Brasileira de Metalurgia e Matérias, Divisão de Redução de Matérias-Primas Siderúrgicas, p.185-205, 1999.

KANURY A. M. Combustion Characteristics of Biomass Fuels. **Combustion Science and Technology** , V. 97, n. 4-6, p. 469-491, 1994.

KANURY, A. M.; BLACKSHEAR, P. L. Some Considerations Pertaining the Problem of Wood-Burning. **Combustion Science and Technology**, V.1, p.339-355, 1970.

KATYAL, S., THAMBIMUTHUB, K., VALIX, M. Carbonisation of Bagasse in a Fixed Bed Reactor: Influence of Process Variables on Char Yield and Characteristics. **Renewable Energy**, V. 28, n.5, p.713-725, 2003.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ J. A.; ANDRADE, A. S.; **Química da Madeira**. Editora da Universidade Federal do Paraná, 3ª edição, Curitiba, 2005.

KÖK, M. V. Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils. **Thermochimica Acta**, V.214, p.315-327, 1993.

LAU, C.W.; NIKSA, S. The Combustion of Individual Particles of Various Coal Types. **Combustion and Flame**, p.45-70, 1992.

LEIVA, C. R. M., **Emprego da Termogravimetria na Determinação da Energia de Ativação no Processo de Combustão de Óleos Combustíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 2005.

LeVAN, S. L.; INANDY, J. E. Effects of Fire Retardants Treatment on Wood Strent: A Review. **Wood Science and Techonology**, V.22, n.1, p.113-131, 1990.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. New York: John Wiley & Soons, 1999.

LINGIARDI, O. **Introducción al Processo del Alto-Forno**, Ed. Verlag Stahleisen, Buenos Aires, 135p., 2004.

LOPES, C. R. **Cinética da Gaseificação de Carvões e Coques com CO₂ num Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), PUC-RJ, 1988.

LOPES, C. R.; PINATTI, D. G. Estudo da Combustão da Celulignina em Forno Teste ICP e Comparação com Carvões Minerais e Vegetais. In: XXXII SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS/ABM, Anais..., 2001.

LOPES, C. R.; PINATTI, D. G. Utilização de Celulignina em Altos-Fornos. Caderno Tecnológico ABM/Redução de Matérias Primas nº 1, **Revista Metalurgia e Materiais**, V. 57, n. 514, p9-15, 2001.

LOPES, C. R.; PINATTI, D. G.; TOLEDO, R. G. Reatividade de Chars de Celulignina ao CO₂. In: XXXIII SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Anais..., Ouro Preto, MG, 09 a 12 de setembro de 2003.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; CHUNHAU K.; MCLEAN, A. Chemical Structure of Chars Prepared Under Conditions Prevailing in the Blast Furnace PCI Operation. **ISIJ International**, V. 42, n. 8, p.816-825, 2002.

MAIA, D. M., CASTRO, L. F. A. Produção de Ferro-gusa em Usinas a Carvão Vegetal. In: 1º CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DE BIOMASSA PLANTADA PARA PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE, Belo Horizonte/MG, Anais..., 2001.

MARRA, A. A. **Technology of Wood Bonding - Principles in Practice**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

MAS - MACADAMIA AUSTRALIAN SOCIETY . Macadâmia Statistics. Disponível em: <<http://www.macadamias.org>>. Acesso em: 10/06/2009.

MASUDA, H. **Carvão e Coque Aplicados à Metalurgia**, Volume II, ABM, 1983.

MEDEIROS, F. T. P.; SILVA, A.M.; NOBLAT, S.J.X.; MEDRADO, S.B.; REIS, M.A. **Relatórios de Pesquisa da Gerência de Matéria Prima e Gerência de Redução**, CSN/SGPD/SDR, 2000.

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Influência dos Parâmetros do Processo de Carbonização nas Propriedades do Carvão Vegetal. In: 38º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Anais..., São Paulo, SP., p.97-116, 1983.

MOLINA, M.; MOLINA, L.T. Megacities and Atmospheric Pollution. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 54, p.644-680, 2005

MOCHIDZUKI, K., PAREDES, L. S.; ANTAL, M. J. Flash Carbonization of Biomass, AIChE 2002. In: **Reactor Engineering for Biomass Feedstocks**, Annual Meeting, Indianapolis, November 3-8, 2002.

MURAI, R.; MAKI, A.; SAKAI, A.; TAKAGAKI, N.; MORI, K.; ARIYAMA, T.; SATO, M. High Rate Coal Injection of 218 kg/t Fukuyama N^o 4 Blast Furnace, **ISIJI International**, V. 36, n. 6, p.650-657, 1996.

NARUSE, I., INADA T. Characteristics of Pulverized Coal Combustion. In: Ishii K. editor. **Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation**. Netherlands: Pergamon; p.15-34; 2000.

NASCIMENTO, R.C., et ali.; Elaboração de Ferro Esponja Via Pelotas Auto-Redutoras Contendo Carvão de Capim. In: 1º CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DE BIOMASSA PLANTADA PARA PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE, Anais..., Belo Horizonte/MG, 2001.

NIKSA, S. Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. **Energy & Fuels**, V. 5, p. 673-683, 1991.

NOBLAT, J. X. **Curso sobre Alto-Forno** – Aplicado na Companhia Siderúrgica Nacional-2003.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**, 2ª edição, Editora Interciência, 2003.

NOGUEIRA, L. A. H.; WALTER, C. S. Experiências de Geração de Energia Elétrica a Partir de Biomassa no Brasil: Aspectos Técnicos e Econômicos. In: REUNION REGIONAL SOBRE GENERACIÓN DE ELETRICIDAD A PARTIR DE BIOMASA, Anais..., FAO, 2006.

NOZDRACHEV, V.; BABICH, A.; YAROSHEVSKII, S.; FORMOSO, A.; CORES, A.; GARCIA, L. Co-injection of Noncoking Coal and Natural Gas in Blast Furnace, **ISIJI International**, V. 39, n.3, p.229-238, 1999.

OBST, J. R. Analytical Pyrolysis of Hardwood and Softwood Lignin and its Use in Lignin-type Determination of Hardwood Vessel Elements. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, V.3, n.4, p.377-397, 1990.

OLIVEIRA, E. Correlação entre Parâmetros de Qualidade da Madeira e do Carvão de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex-Maiden. 1988, 147p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, 1988.

OLIVEIRA, F. S. Evolução do Consumo de Lenha e Carvão Vegetal na Matriz Energética Brasileira, Monografia (Graduação em Engenharia Florestal), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Florestas, Seropédica – RJ, Março, 2007.

OLIVEIRA, J. B.; MENDES, M. G.; GOMES, P. A. Carbonização da Madeira – Modelo Físico e Influência das Variáveis de Processo. **Metalurgia (ABM)**, V. 40, n. 319, p. 315-319, 1984.

OLIVEIRA, J. C.; GUSHIKEN, J. L. **Injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Divisão de Redução de Matérias-Primas Siderúrgicas, Belo Horizonte, MG, p.207-240, 1999.

ORR, C.; WEBB, P.A. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Editado pela Micromeritics Instrument Corp., 1997.

PANDEY, B. D.; YADAV, U. S. Blast Furnace Process Characteristics With High Pulverised Coal Injection, **Tata Search**, p.31-38, 1998.

PEREIRA, A. N. **Estudo Termoanalítico e Cinético da Combustão de Óleo Pesado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. **Natural Resources Research**, V. 14, n.1, p. 65-76, 2005.

PINATTI, D.G.; COUTO, L.; SOARES, A.G.; VIEIRA, C. A.; CONTE, R. A. Report on Bioenergy in Brazil. In: ANNUAL MEETING OF INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – Task 17, **Proceedings...**, Production of Short Rotation Biomass Crop, 1999.

PINATTI, D. G.; COUTO, L.; SOARES, A.G.; VIEIRA, C.A.; CONTE, R.A. Industrialização do Lixo Municipal, Recicláveis, Combustível Celulignina Catalítica (CCC), Energia Elétrica, Produtos Químicos e Poluição Nula. In: 14^o CBECIMAT–MICROMAT 2000, **Anais...**, São Pedro/SP, 2000.

PINATTI, D. G.; SOARES, A.G.; ROMÃO, E.L.; SILVA, R.C.G.; FERREIRA, J.C.; REZENDE, R.L.; LOPES, C.R.; CONTE, R.A. Celulignina: um Novo Combustível Para Geração de Energia Elétrica e Redução de Metal. In: 1^o CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DE BIOMASSA PLANTADA PARA PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE, **Anais...**, Belo Horizonte/MG, 2001.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da Temperatura e da Taxa de Aquecimento da Carbonização nas Propriedades do Carvão Vegetal de Eucalyptus. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.

PINHEIRO, P. C. C.; RESENDE, D. J.; YOSHIDA, M. I. Análise da Combustão e Carbonização do Eucalipto por Termogravimetria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, **Proceedings...**, ABCM, Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, CD-ROM, 1995.

PORTO, F. M.; BRAGA, R. N. B.; ASSIS, P. S. Injeção de Finos de Carvão Vegetal em Altos-Fornos. In: SIMPÓSIO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, **Anais...**, Cubatão – SP, p.5, 1983.

QUIRINO, W. F.; Utilização Energética de Resíduos Vegetais. Laboratório de Produtos Florestais-IBAMA. Disponível em www.mundoflorestal.com.br, acesso em: 13/11/2009.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. Non-Isothermal Kinetics: Some Merits and Limitations. **Thermochimica Acta**, V. 203, p.503-514, 1992.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M. I. Equação Geral de Mecanismos Cinéticos da Carbonização do Eucalyptus spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, abr./jun. 2006.

REZENDE, M. E.; CARAZZA, F.; SAMPAIO, R.; GONÇALVES, R. R. Evolução do Mercado de Subprodutos da Carbonização. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE CARVÃO VEGETAL – SIF, **Anais...**, Sociedade de Investigações Florestais – SIF, setembro de 2004.

RIBAS, M. A.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C .F. Comportamento dos Carvões Injetados no Alto-Forno. **Revista Metalurgia & Materiais**, ABM, p. 513-514, Outubro de 1999.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P. Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) Cultivada no Rio Grande do Sul, **Revista Árvore**, V.33, Viçosa, maio/junho, 2008.

ROMÃO, E. L. **Pré-Hidrólise da Matéria Orgânica do Lixo**. Dissertação (Mestrado), DEMAR/FAENQUIL, 2000.

SALLA, D. A.; CABELLO, C.; Análise Energética de Sistema de Produção de Etanol de Mandioca, Cana-de-Açúcar e Milho. **Revista Energia na Agricultura**, V. 25, n. 2. 2010.

SAMPAIO, R. S.; LOPES, L. E. F. **A Produção de Ferro com uso de Biomassa Plantada**. São Paulo, SP, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Divisão de Redução de Matérias-Primas Siderúrgicas, p.476-78, setembro/1995.

SAMPAIO, R.S.; ANTUNES REZENDE, M.E.; DIAS DE FREITAS, G.; CASTELO BRANCO, M.A.; ALTHOFF, P. Integrating Cultivated Biomass with Charcoal and Steel Making for CO₂ fixation and O₂ Regeneration. In: FOURTH BIOMASS CONFERENCE OF THE AMERICAS, Proceedings..., August, Oakland, CA, EUA, 29, September, 1999.

SANTOS, L. C. **A Questão do Lixo Urbano e a Geografia**. 1º SIMPGEO/SP, 2008.

SAUSMIKAT, G. R. **Características de Combustão de Misturas de Coque e Carvão Vegetal Visando a Injeção Através das Ventaneiras do Alto-Forno**. Dissertação (Mestrado) UFMG, 1994.

SAXENA, S. C. Devolatilization and Combustion Characteristics of Coal Particles. **Energy of Combustion Science**, V. 16, p. 55-94, 1990.

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura. “Fontes e Números do Brasil Florestal”. Disponível em: <<http://www.sbs.org.br>>, acesso em: 05/08/2009.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; Gómez, E. O. Estudo Cinético da Biomassa a Partir de Resultados Termograviméticos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, Anais..., 2003.

SINGER, J. G. **Combustion Fossil Power Systems**. Published by Combustion Engineering Inc., 1981.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**, 2nd.ed. San Diego : Academic Press, 293p., 1992.

SILVA, A. M. **Estudo da Combustão de Carvões e Misturas com o Coque Verde de Petróleo Injetados em Alto-fornos**. 2006, 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, 2006.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Celulignina Ativada**. Tese (Doutorado), IFGW/UNICAMP, 2000.

SUAREZ, P. Rotas Tecnológicas Para Produção de Biodiesel e Álcool. **Revista Biodiesel**, edição 14, 2008.

SOBIERAJSKI, G. R.; FRANCISCO, V.L.F.S.; ROCHA, P.; GHIRLARDI, A.A.; MAIA, M.L. Noz Macadâmia: Produção, Mercado e Situação no Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, SP, V.36, n.5, maio 2006.

SOLOMON, P.R.; MICHAEL, A.S.; SUBERG, E.M. Coal Pyrolysis: Experiments, Kinetics, Rates and Mechanisms. **Prog. Energy of Combustion Science**, V. 18, p.133-220, 1992.

THIBEAU, C. E. **Produção Sustentada em Florestas: Conceitos e Tecnologias, Biomassa Energética. Pesquisas e Constatações**. Belo Horizonte, 512p., 2000.

TOXOPEUS, H. L.; SCHOONE, E. E.; STEEGHS, A. G. S. **High Injection Rates of Coal into the Blast Furnace of Hoogovens Ijmuiden**. International Iron and Steel Institute Committee on Technology, TECHTO 27, Brussels, p. 1-12, 1995.

ÚNICA – União da Indústria de Cana de Açúcar. Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica>, Acesso em: 05/06/2009.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - Hawaii Macadamia Nuts. Disponível em: <http://www.nass.usda.gov>. Acesso em: 10/06/2009.

VELLA, M. M. C. F.; VALENTE, O. F.; VITAL, B. R.; LELLES, J. G. **Influência da Velocidade de Carbonização da Madeira nos Rendimentos e nas Propriedades dos Carvões Produzidos**. IPEF, nº 41/42. p. 64-76, jan/dez. 1989.

VIANNA, J. L.; FERREIRA, O. V. Utilização de Resíduos Agrícolas para Fins Energéticos. **Biomassa & Energia**, V. 1, n. 1, p.67-72, 2000.

VIEIRA, C. A. Fundamentos da Combustão da Celulignina e suas Aplicações em Combustores de Caldeiras e MHD. Tese (Doutorado), IFGW/UNICAMP, 2000.

WEBB, P.A., ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics Instrument Corporation, 1997, 301p.

WEBER, S. H. J. V. **Caracterização de Misturas de Finos de Carvão Vegetal e Carvão Mineral para Injeção nas Ventaneiras do Alto-Forno**. Dissertação (Mestrado em Metalurgia), Universidade Federal de Minas Gerais, 1990.

WENZL, H. F. J. **The Chemical Technology of Wood**. Academic Press, 692p., 1970

YAMAGUCHI, K.; UENO, H.; TAMURA, K. Maximum Injection Rate of Fine Ore in to Blast Furnace Through Tuyeres, **ISI International**. V. 31, n.7, p. 677-684, 1991.

YU, C. M. Sequestro Florestal do Carbono no Brasil – Dimensões Políticas, Socioeconômicas e Ecológicas. In: **Fixação de Carbono: Atualidades, Projetos e Pesquisas**, Laboratório de Inventário Florestal-UFPR/Instituto Ecoplan, p. 1-24, Curitiba, 2004

ANEXOS

ANEXO 1 – Tabela A1.1 – Classificação de Carvões por Rank^a: ASTM D388 (2004)

Classe e Grupo	Carbono Fixo (%)		Matéria Volátil (%)		Poder Calorífico (Btu/lb)		Característica Aglomerante
	(seco, sem cinza)		(seco, sem cinza)		(úmido, sem cinza)		
	≥	<	≥	<	≥	<	
I-Antracito	98	2	Não Aglomerante
1-Meta-antracito	92	98	2	8	
2-Antracito	86	92	8	14	
3-Semiantracito ^c	
II-Betuminoso	78	86	14	22	Comumente Aglomerante ^e
1-Carvão betuminoso baixo volátil	69	78	22	31	
2-Carvão betuminoso médio volátil	...	69	31	...	14000 ^d	...	
3-Carvão betuminoso alto volátil A	13000	14000	
4-Carvão betuminoso alto volátil B	11500	13000	
5-Carvão betuminoso alto volátil C	10500	11500	Aglomerante
III-Sub-betuminoso	10500	11500	Não Aglomerante
1-Carvão sub-betuminoso A	9500	10500	
1-Carvão sub-betuminoso B	8300	9500	
1-Carvão sub-betuminoso C	6300	8300	...
IV-Linhito	6300	
1-Linhito A	6300	...
2-Linhito B	6300	...

a: Esta classificação não inclui alguns carvões. Todos estes carvões ou contém menos de 48% de carbono fixo (base seca, sem cinza), ou têm mais de 15.500 Btu/lb de poder calorífico (base úmida, sem cinza).

b: Referente a umidade inerente ao carvão, não incluindo umidade superficial.

c: Se aglomerar, classificar como grupo baixo volátil, classe betuminosa.

d: Carvões que possuem mais de 69% de carbono fixo (base seca, sem cinza), são classificados em função do carbono fixo, em detrimento do poder calorífico.

e: Existem carvões destes grupos não aglomerantes, com raras possibilidades de ocorrer carvões não aglomerantes no grupo betuminoso alto volátil C.

A ASTM classifica os carvões pelo Rank, onde são avaliadas algumas propriedades como o poder calorífico, material volátil e carbono fixo. A partir desta classificação o carvão é dividido em 4 classes: linhito, betuminoso, sub-betuminoso e antracito. Estas classes ainda são divididas em alguns grupos, de acordo com propriedades do carvão.

ANEXO 2 - Metodologia de Cálculo do Índice de Combustão (IC) para o Teste de Combustão-Ensaio ICP

Cálculo de expressão do índice de Combustão - IC (eficiência de queima - EQ)

- $IC = EQ = Cq/Ci$ (eficiência de queima = carbono queimado / carbono contido no carbonáceo)
- $Ci = \%Cxm$ (carbono contido no carbonáceo = %C no carbonáceo x massa do carbonáceo)
- $Cq = K_1 \times Vg \times (\%CO_2 + \%CO) / 100$
- {carbono queimado = carbono contido nos gases (volume de gás) x ($K_1 = 12 / 22,4$) x (% $CO_2 + \%CO$) / 100}

Premissa: Volume de Gás gerado = Volume de Gás injetado = Vg

- $Vg = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ (Soma dos volumes do gás em todas as seções de injeção do forno de injeção de carvão em CNPT).

Considerando: Pressão = P, Temperatura = T, Diâmetro do Tubo = Φ e Comprimento do Tubo = L, temos:

- $V_1 - P = 7 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$, $\Phi = 1,905 \text{ cm}$ e $L = 29 \text{ cm}$.
- $V_2 - P = 3 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$, $\Phi = 1,905 \text{ cm}$ e $L = 144 \text{ cm}$.
- $V_3 - P = 3 \text{ atm}$, $T = 1223 \text{ K}$, $\Phi = 7,62 \text{ cm}$ e $L = 22 \text{ cm}$.
- $V_4 - P = 3 \text{ atm}$, $T = 1473 \text{ K}$, $\Phi = 1,11 \text{ cm}$ e $L = 69 \text{ cm}$.

Considerando os valores das Constantes:

- $\Pi = 3,1416$
- $R = 0,082 \text{ atm l/K mol}$ (constante universal dos gases)
- Mol do gás reagente ($50\% O_2 + 50\% N_2$) = 30 (oxigênio e nitrogênio $(28+32)/2$)
- $K_1 = 0,5357$ (relação mol/litro = $12/22,4$)
- Comportamento de gás ideal: $P V = n R T$, temos:

Volume físico das seções CNTP (cm^3)	Massa de Gás (g)	Volumes de gás condições reais (l)
$V_1 = 82,657$	$M_1 = 0,507$	$V_1 = 0,379$
$V_2 = 410,434$	$M_2 = 1,512$	$V_2 = 1,129$
$V_3 = 1003,283$	$M_3 = 0,900$	$V_3 = 0,672$
$V_4 = 66,771$	$M_4 = 0,050$	$V_4 = 0,037$
$V_t = 1563,145$	$M_{\text{Total}} = 2,969$	$Vg = 2,217$

- $Cq = K_2 \times (\%CO_2 + \%CO)$
- Onde $K_2 = K_1 \times Vg / 100$
- $K_2 = 0,01188$
- $Cq = 0,0119 \times (\%CO_2 + \%CO)$
- $IC = EQ = Cq / Ci$
- $IC = EQ = 0,0119 \times (\%CO_2 + \%CO) / \%Cxm$

Pode-se desta forma expressar a equação que determina a eficiência de queima:

$$IC = EQ = 0,0119 \times (\% \text{ CO}_2 + \% \text{ CO}) / (\% \text{ C} \times m)$$

Onde:

- Eq = Eficiência de queima;
- %CO₂ = % de CO₂ obtida na análise do gás de combustão no cromatógrafo;
- %CO = % de CO obtida na análise do gás de combustão no cromatógrafo;
- %C = Percentagem de carbono do material a ser ensaiado;
- m = massa de material ensaiado (g).

ANEXO 3 - Metodologia de Cálculo do Peso da Amostra para o Teste de Combustão-Ensaio ICP

Para se obter o valor do peso da amostra a ser ensaiada, deve-se reproduzir a mesma relação C/O₂ existente na zona de combustão do Alto-forno. A relação C/O₂ pode ser descrita através da expressão $\frac{C}{O_2} = \frac{T_i}{V_{O_i}}$,

onde:

- T_i = Taxa de injeção (kg/tgusa);
- V_{oi} = Volume de Oxigênio injetado (Nm³/tgusa)

Para o cálculo em questão, foi usado os dados do Alto-forno 2 da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, referentes ao mês de Janeiro de 2007:

- Produção de Gusa ≅ 4200 t/dia;
- Volume de Ar soprado ≅ 2900 Nm³/min; ≅ 994 Nm³/tgusa (2900x60x24/4200)
- Taxa de enriquecimento de Oxigênio ≅ 6%;
- Volume de Oxigênio injetado ≅ 270 Nm³/tgusa (994x0,27);

Assim sendo podemos escrever que a massa da amostra pode ser obtida através da expressão:

$$\frac{ma}{nO} = \frac{C}{O_2} = \frac{T_i}{V_{O_i}} \quad (\text{kg/mol}), \text{ onde:}$$

- ma = Massa da amostra (mg);
- nO = Número de moles de O₂;
- V_{oi} = 270 Nm³/tgusa / 0,0224 m³/mol = 12058 moles de O₂ / tgusa

O número de moles de oxigênio no teste (nO) é calculado através do volume dos gases na reação (Volume do ar pré-aquecido + Volume do gás de arraste da amostra = V₁ + V₃).

- V₁ + V₃ = 0,379 + 0,672 = 1,051 litros de gás, como o gás de combustão têm 50% de O₂, temos 0,525 l O₂ e conseqüentemente nO = 0,02346 moles de O₂.

A expressão final do valor da massa de amostra fica então: $ma = \frac{10^6 * nO * T_i}{V_{O_i}}$ (mg), ou seja

$$ma = 1,95 * T_i \text{ (mg)}$$

Para os testes de combustão-Ensaio PCI, considera-se uma taxa de injeção de 130 kg/tgusa, valor operacional no Alto-forno 2 da CSN; deste modo, a massa de amostra será de 250 mg. Posteriormente, foram feitos testes com amostras de 200mg e 300 mg de material, o que representa uma taxa de injeção de ≅ 100 e 150 kg/tgusa respectivamente, para se avaliar o comportamento em diferentes relações O/C.

ANEXO 4 - Curvas de Carbonização (TG) dos Materiais Carbonáceos

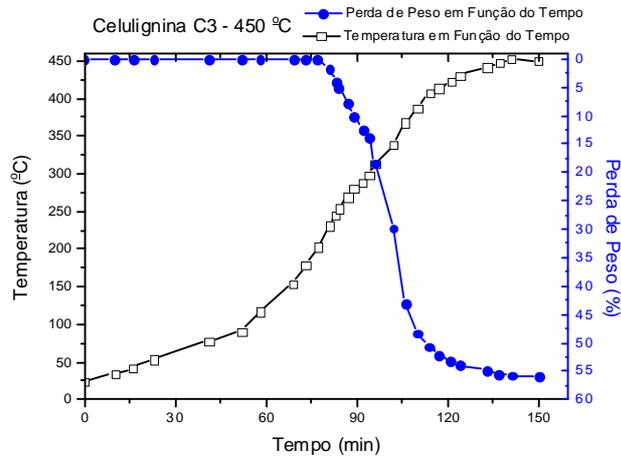


Figura A4.1 – Curva TG para celulignina CCC3 até temperatura de 450 °C.

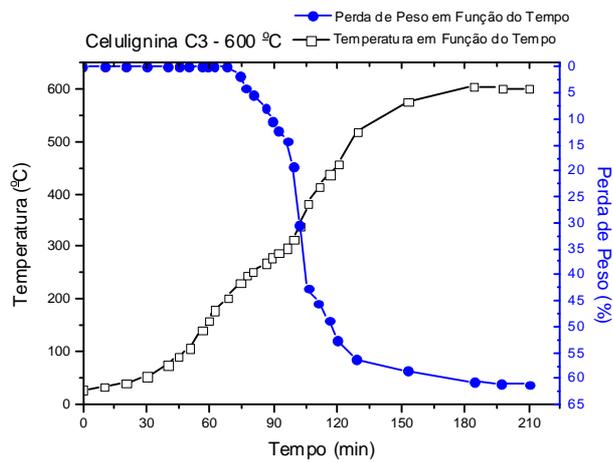


Figura A4.2 – Curva TG para celulignina CCC3 até temperatura de 600 °C.

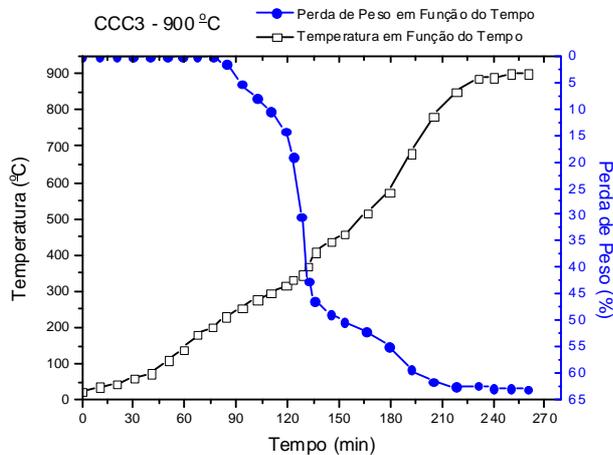


Figura A4.3 – Curva TG para celulignina CCC3 até temperatura de 900 °C.

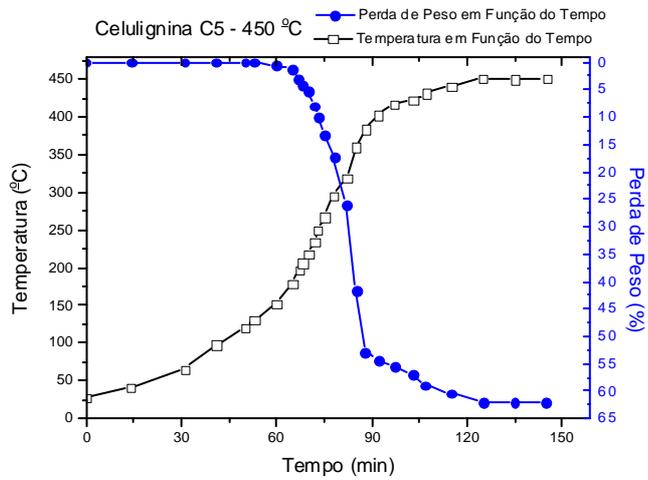


Figura A4.4 – Curva TG para celulignina CCC5 até temperatura de 450 °C.

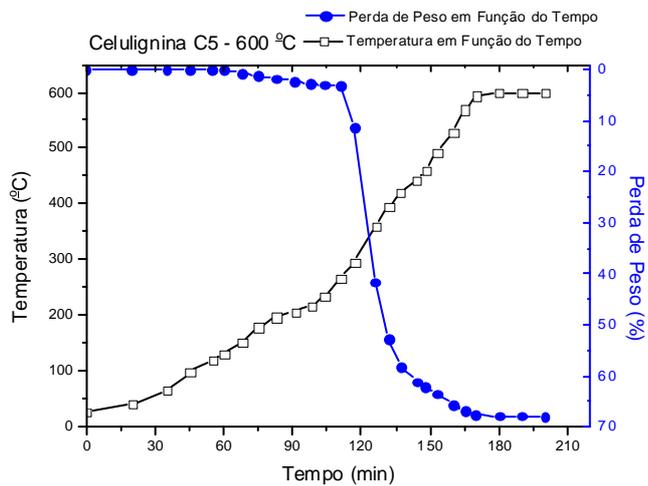


Figura A4.5 – Curva TG para celulignina CCC5 até temperatura de 600 °C.

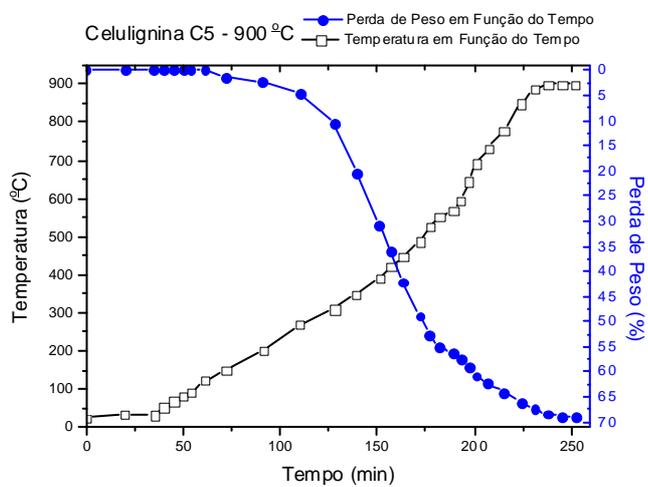


Figura A4.6 – Curva TG para celulignina CCC5 até temperatura de 900 °C.

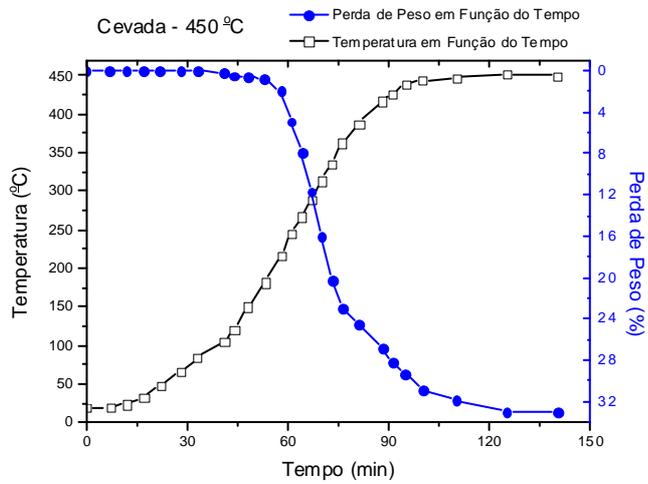


Figura A4.7 – Curva TG para Cevada até temperatura de 450 °C.

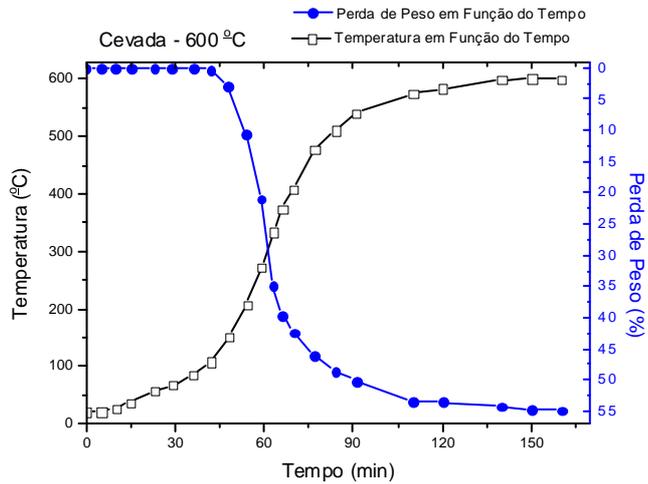


Figura A4.8 – Curva TG para Cevada até temperatura de 600 °C.

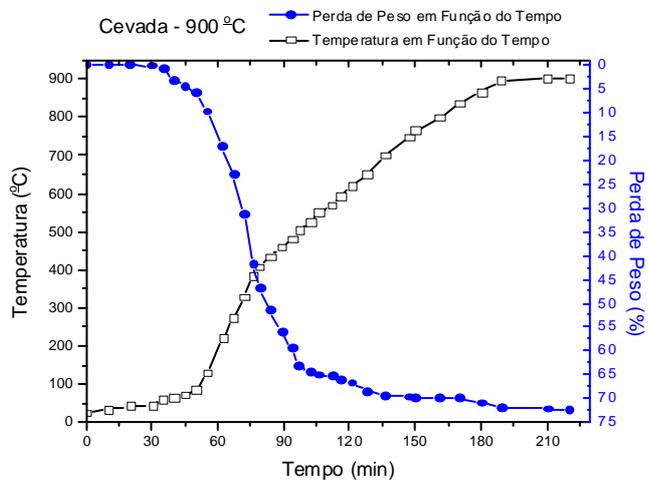


Figura A4.9 – Curva TG para Cevada até temperatura de 900 °C.

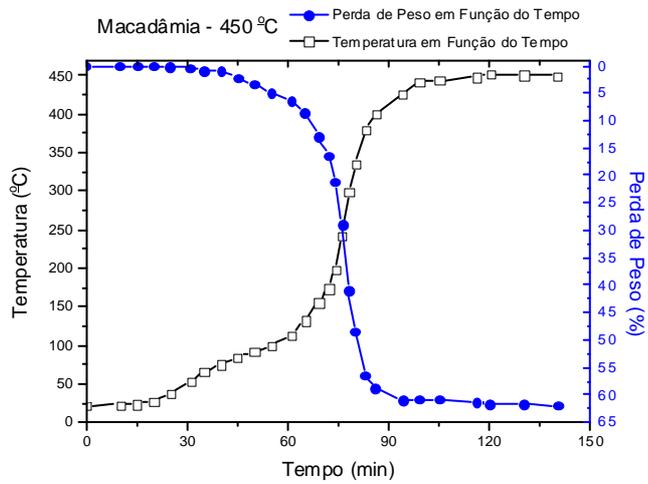


Figura A4.10 – Curva TG para Macadâmia até temperatura de 450 °C.

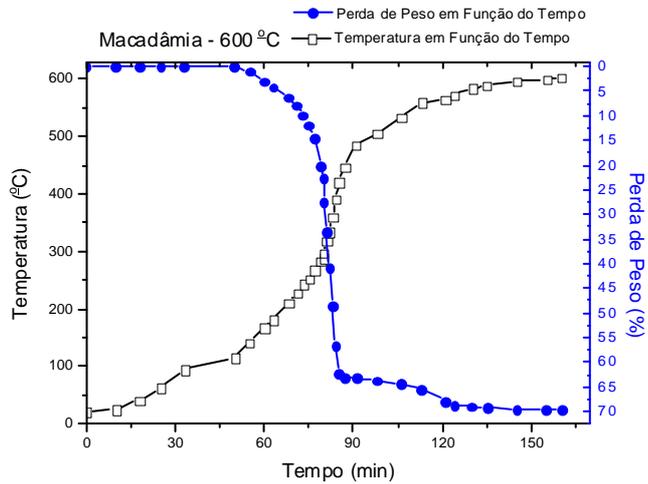


Figura A4.11 – Curva TG para Macadâmia até temperatura de 600 °C.

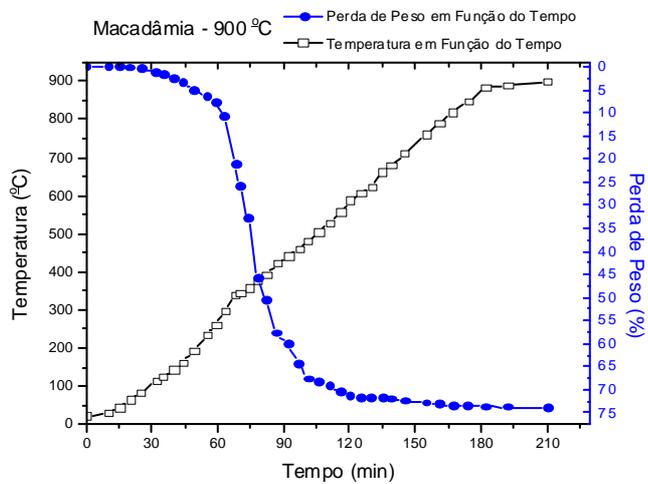


Figura A4.12 – Curva TG para Macadâmia até temperatura de 900 °C.

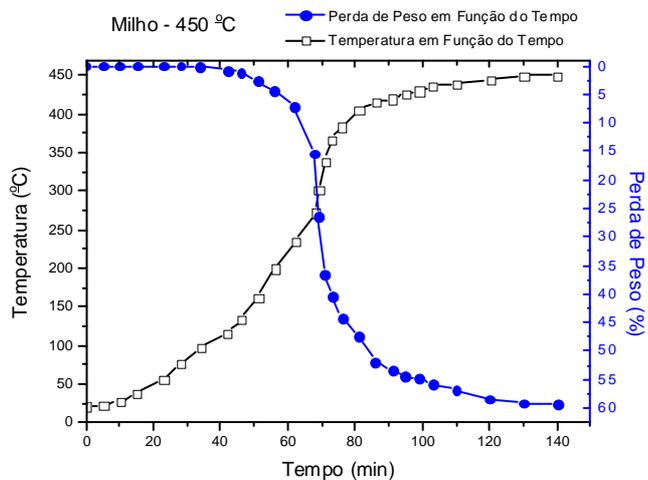


Figura A4.13 – Curva TG para Milho até temperatura de 450 °C.

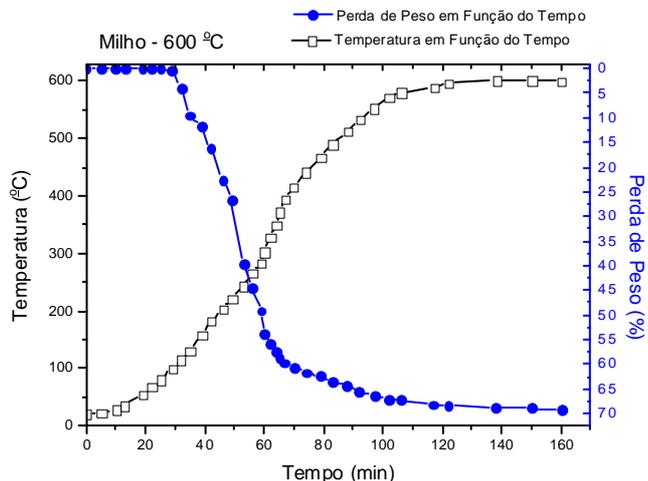


Figura A4.14 – Curva TG para Milho até temperatura de 600 °C.

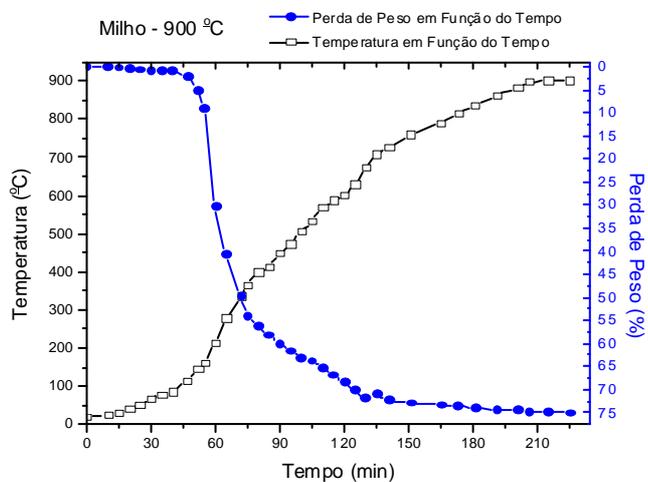


Figura A4.15 – Curva TG para Milho até temperatura de 900 °C.

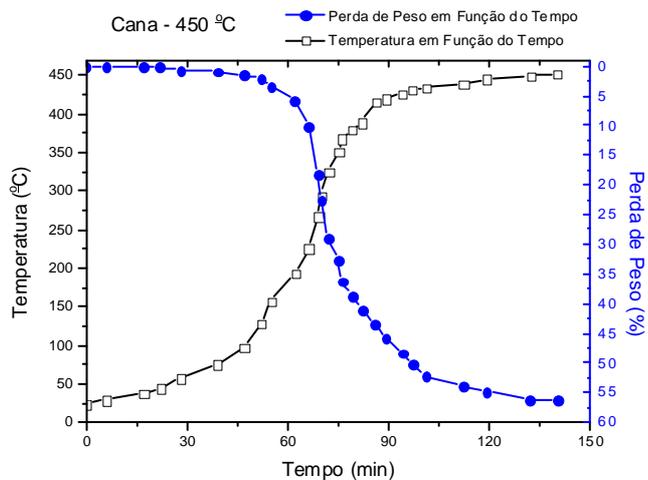


Figura A4.16 – Curva TG para Cana até temperatura de 450 °C.

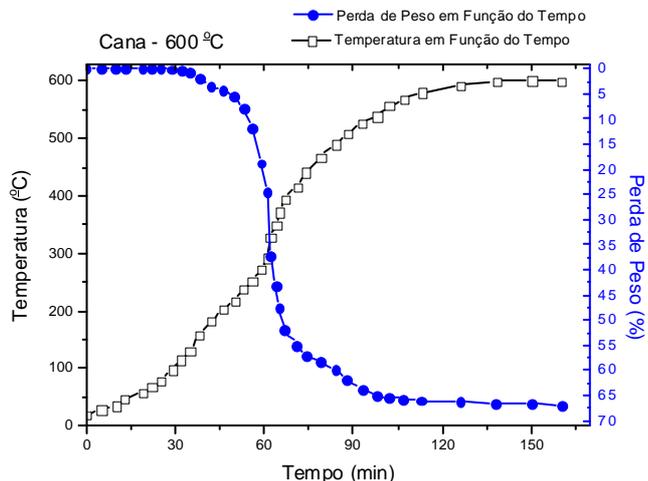


Figura A4.17 – Curva TG para Cana até temperatura de 600 °C.

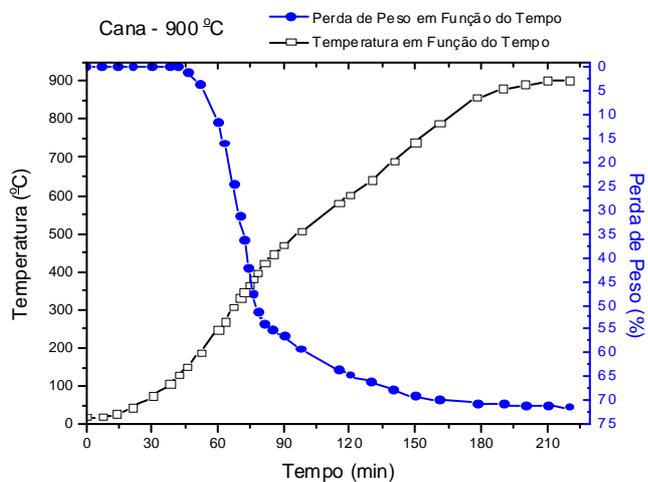


Figura A4.18 – Curva TG para Cana até temperatura de 900 °C.

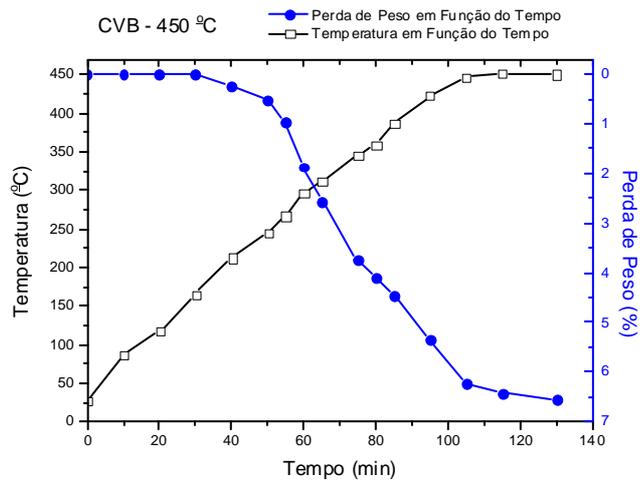


Figura A4.19 – Curva TG para CVB até temperatura de 450 °C.

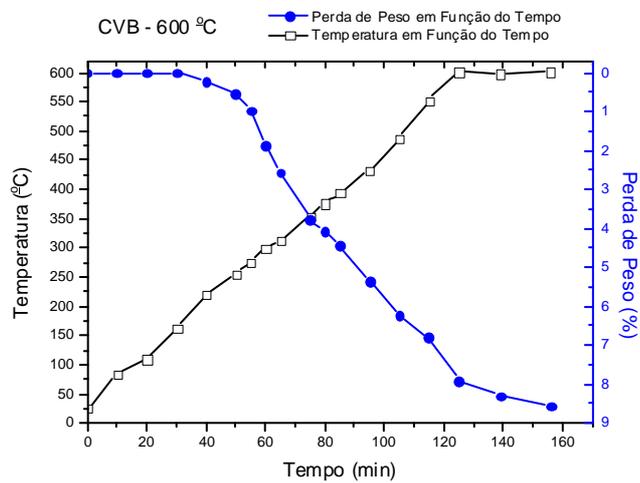


Figura A4.20 – Curva TG para CVB até temperatura de 600 °C.

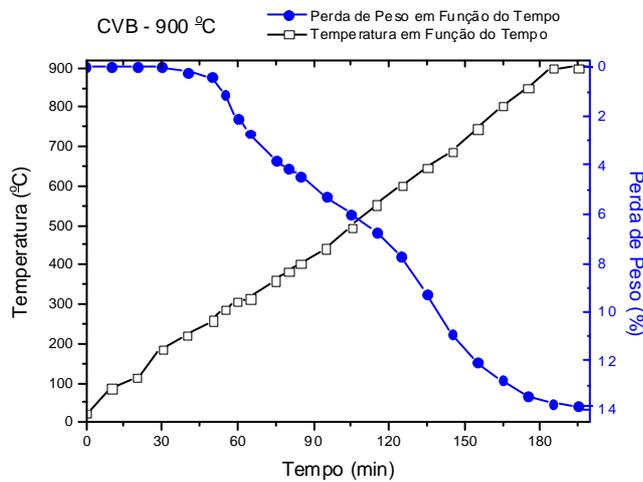


Figura A4.21 – Curva TG para CVB até temperatura de 900 °C.

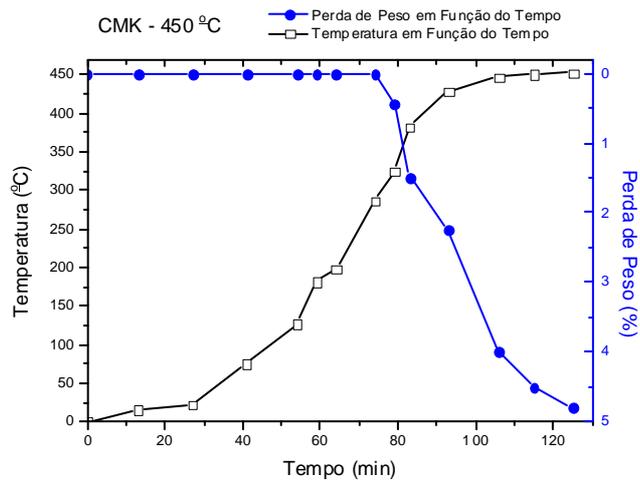


Figura A4.22 – Curva TG para CMK até temperatura de 450 °C.

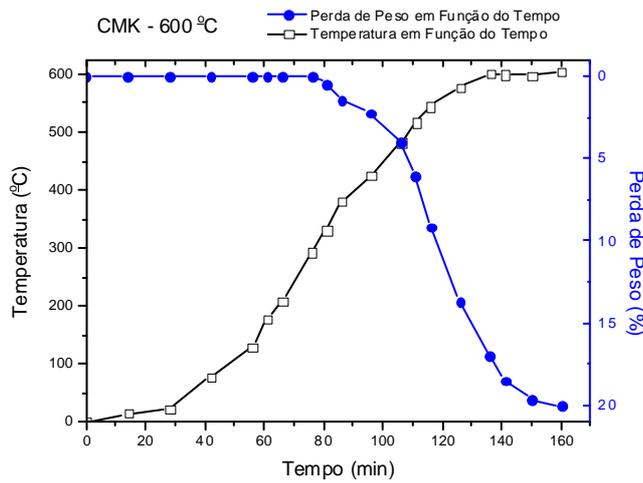


Figura A4.23 – Curva TG para CMK até temperatura de 600 °C.

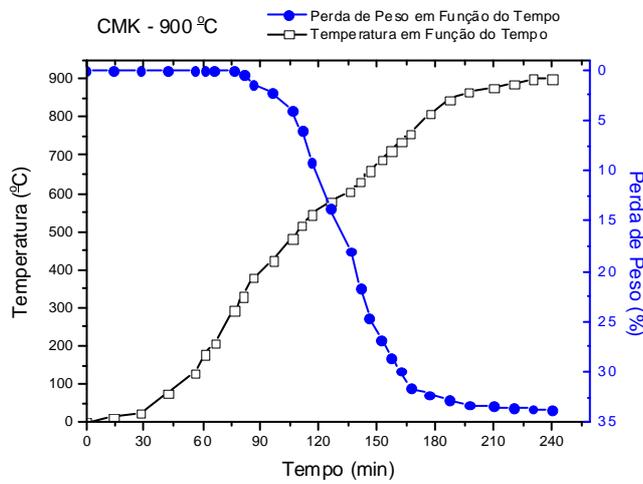


Figura A4.24 – Curva TG para CMK até temperatura de 900 °C.

ANEXO 5 - Gráficos de Arrhenius para os Carbonáceos Estudados Reatividade ao CO₂

O valor da energia de ativação é obtida ao construir o gráfico de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$), pois $k = k_0 \exp^{-E_a/RT}$, fazendo $y = \ln k$ e $x = 1/T$, para uma equação do tipo $y = ax + b$, sendo a energia de ativação - E_a obtida através da inclinação da reta gerada pelo gráfico e o fator pré-exponencial - k_0 obtido do coeficiente linear desta reta. As Figuras A5.1 a A5.8 apresentam os gráficos de Arrhenius para os carvões (chars) estudados – Reatividade ao CO₂.

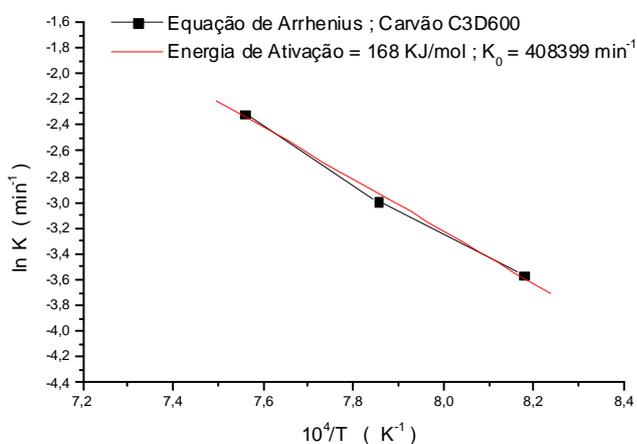


Figura A5.1 – Energia de Ativação: Carvão C3D600 - Reatividade ao CO₂.

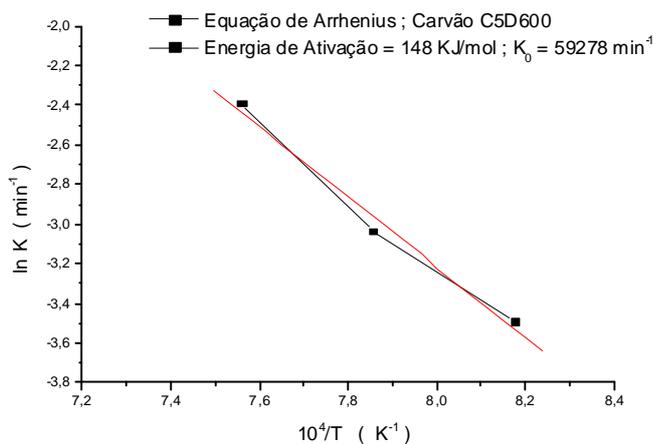


Figura A5.2 – Energia de Ativação: Carvão C5D600 - Reatividade ao CO₂.

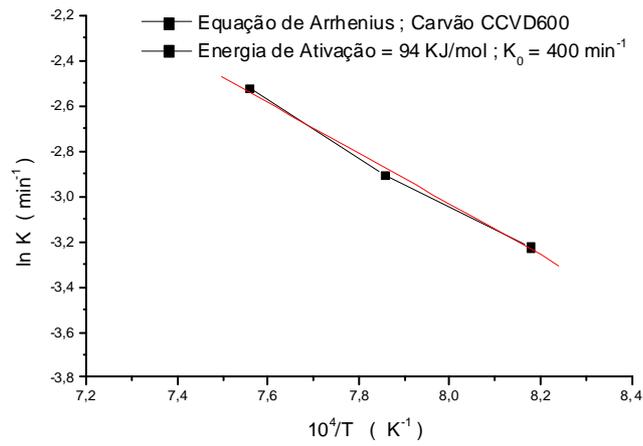


Figura A5.3 – Energia de Ativação: Carvão CCVD600 - Reatividade ao CO₂.

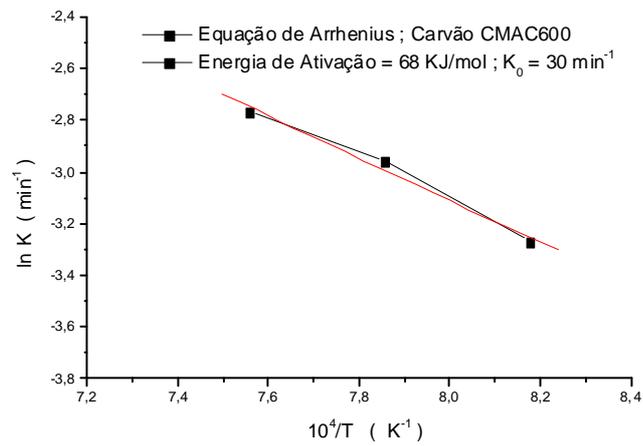


Figura A5.4 – Energia de Ativação: Carvão CMAC600 - Reatividade ao CO₂.

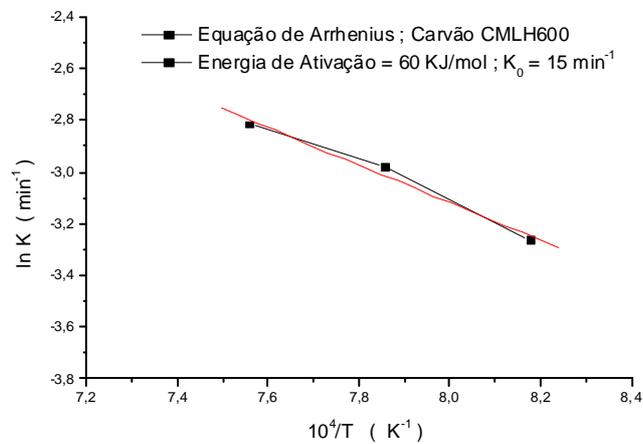


Figura A5.5 – Energia de Ativação: Carvão CMLH600 - Reatividade ao CO₂.

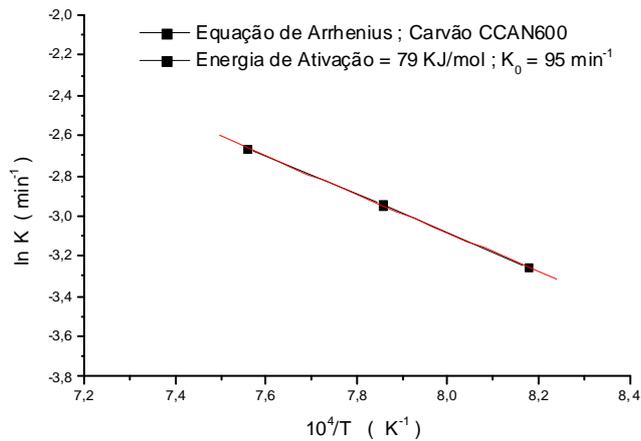


Figura A5.6 – Energia de Ativação: Carvão CCAN600 - Reatividade ao CO₂.

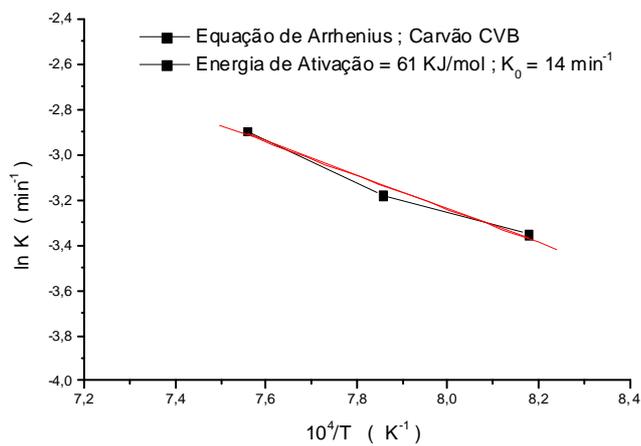


Figura A5.7 – Energia de Ativação: Carvão CVB - Reatividade ao CO₂.

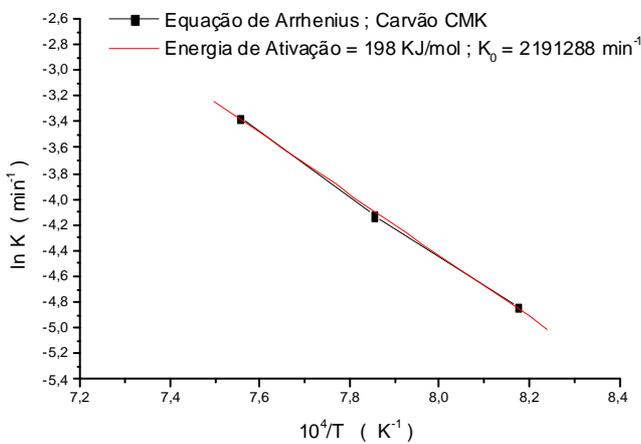


Figura A5.8 – Energia de Ativação: Carvão CMK - Reatividade ao CO₂.