LINA MARIA VARON CARDONA

**Efeito das principais variáveis do processo de fabricação sobre as
propriedades de briquetes de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal para
uso siderúrgico**

São Paulo

2017

LINA MARIA VARON CARDONA

Efeito das principais variáveis do processo de fabricação sobre as propriedades de briquetes de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal para uso siderúrgico

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutora em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2017

Catálogo-na-publicação

Cardona, Lina Maria

Efeito das principais variáveis do processo de fabricação sobre as propriedades de briquetes de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal para uso siderúrgico / L. M. Cardona -- São Paulo, 2017.

168 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Biomassa 2.Adição de carvão vegetal 3.Reatividade ao CO₂ 4.Briquetes de Biocoque 5.Reatividade do carvão fóssil I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Sendo que Deus me permitiu chegar
até aqui dedico este trabalho aos
meus Pais, Camilo e Cielo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado a oportunidade de ter feito esse doutorado e por ter dado a fortaleza e provisão para conclusão do mesmo.

A meus pais e toda minha família por ter me apoiado em cada decisão.

Ao Professor Doutor Marcelo Breda Mourão, pelas orientações, ensinamentos e exemplos de vida que foram constantes durante todo o trabalho.

Ao Professor Doutor Cyro Takano, porque sempre me ajudou e ensinou a ser melhor profissional a cada dia.

Ao MSc. Cesar Yuji Narita, pelos muitos ensinamentos, a paciência a cada dia e sua força de vontade que nunca acabou.

Ao Eng. Sólon e aos Professores André Tchiptschin, Guilherme Lenz, pelos ensinamentos e apoio.

Aos técnicos do PMT Lívio, Vitor Carvalho, Rúbio, Gustavo Andrade, Caio Rodrigues, William, Rubens e Danilo.

Aos meus colegas de laboratório: MSc. Vitor Polezi, Dra. Gisele Amaral, Eng. Gustavo Suto, MSc. Martim Kurauchi, a Suellen e a todos os colegas da pós-graduação, pela ajuda no aprendizado do português, da cultura brasileira e pelos cafés em que refleti e que me ajudaram a seguir em frente.

A meu noivo Fabio do Nascimento e todos os amigos que fiz na USP em especial às Dra Paola Ortiz e Dra. Oneida Espinoza.

Aos amigos do International Confederation Of Theotherapy: Líder Miguel e sua esposa Líder Heidys, pelo apoio emocional que tanto me ajudou a entender cada processo da minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudou durante esse período e desejo que Deus lhes abençoe.

Quando tua visão é imortal cada obstáculo do caminho é só isso um obstáculo, não minha realidade.

...Não desças ao Egito; habita na terra que eu te disser; Peregrina nesta terra, e serei contigo, e te abençoarei...

Gênesis 26:2,3

RESUMO

A utilização de briquetes de misturas de carvão fóssil e biomassa em substituição ao coque como agente redutor pode contribuir para a diminuição das emissões de CO_2 à atmosfera no processo de redução de minério de ferro. O fenômeno do amolecimento e fluidificação do carvão fóssil durante o aquecimento permite que o mesmo absorva certa quantidade de materiais inertes à coqueificação durante o tratamento térmico. O objetivo deste trabalho é correlacionar o efeito das principais variáveis de processo de fabricação (temperatura e tempo de tratamento térmico, tamanho de partícula dos componentes, porosidade e proporção de carvão vegetal e carvão fóssil) sobre as propriedades obtidas (resistência mecânica e reatividade ao CO_2) de briquetes compostos de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal, para uso na indústria siderúrgica. Briquetes de dois formatos diferentes foram preparados em matriz cilíndrica e em máquina briquetadeira e tratados termicamente em forno vertical aquecido com resistência elétrica sob atmosfera de nitrogênio. A resistência à compressão dos briquetes foi analisada em função das seguintes variáveis: proporção de carvão fóssil e carvão vegetal, taxa de aquecimento do tratamento térmico e tamanho de partícula dos carvões. A reatividade ao CO_2 dos briquetes tratados termicamente foi analisada em função das seguintes variáveis: temperatura de ensaio e vazão de CO_2 . Foram comparados os resultados obtidos de ambos os formatos de briquetes. Com o aumento da proporção de carvão vegetal nos briquetes cilíndricos de biocoque, a densidade aparente e a resistência à compressão após tratamento térmico aumentaram para as misturas contendo 5, 10 e 15% de carvão vegetal. A partir dessa composição (15% de carvão vegetal) tanto a densidade final quanto a resistência à compressão apresentaram diminuição. Encontrou-se que tanto os briquetes cilíndricos a verde quanto os briquetes tratados termicamente apresentam perda de resistência mecânica com o aumento do tamanho de partícula do carvão fóssil. Os melhores valores de resistência à compressão foram obtidos em briquetes feitos com carvão fóssil em mistura de 15% em peso de carvão vegetal, tamanho de partícula abaixo de 0,044 mm, tratados termicamente a 1100°C durante 8 horas. Com o aumento na adição de carvão vegetal nos briquetes compostos de carvão fóssil e carvão vegetal, observou-se um aumento da reatividade do biocoque ao CO_2 . As micrografias dos briquetes tratados termicamente mostraram que a textura dos briquetes tende a ser

mais homogênea com aumento de carvão vegetal de madeira na mistura. Os briquetes de biocoque fabricados em briquetadeira permitiram a ampliação do processo de fabricação de briquetes a uma escala laboratorial maior e mostraram a viabilidade industrial na fabricação do biocoque. Encontrou-se que a adição de carvão vegetal de madeira na mistura influencia diretamente na resistência a compressão e a reatividade ao CO_2 , devido a diferentes fatores como a composição das cinzas da madeira, a diminuição da fluidez devido à ação do inerte na mistura a carbonizar, a formação de uma estrutura porosa dentro da matriz carbonosa. Não encontrou-se correlação entre o índice de alcalinidade dos briquetes e sua reatividade ao CO_2 .

ABSTRACT

The substitution of metallurgical coke by briquetted mixtures of coal and biomass as a reducing agent can lower the emissions of greenhouse gases (CO_2) in the iron and steelmaking industry. The thermal plasticity of the coking coal can be used to absorb an amount of inert materials during heat treatment. The objective of this study is to correlate the effect of the main processes variables (heat treatment temperature and duration, particle size of the materials, porosity and coal and charcoal ratio) on the properties (compressive strength and CO_2 reactivity) of briquetted mixtures of coal and charcoal. Two types of briquettes were produced, one in a cylindrical die and another in a laboratory briquetting machine. The briquettes were heat treated in a vertical electrical furnace under nitrogen atmosphere. The compressive strength of the briquettes was analyzed as a function of the following variables: coal and charcoal ratio, heating rate and particle size. The CO_2 reactivity of the heat treated briquettes was analyzed as a function of the following variables: temperature and CO_2 flow. For the cylindrical briquettes, the increase of charcoal (5, 10, 15 wt%) in the coal-charcoal mixtures caused an increase on the bulk density and on the compressive strength of the heat treated briquettes. Above 15 wt% of charcoal in the mixtures, the bulk density and the compressive strength decreased. It was found out that both green and heat treated briquettes had a decrease in compressive strength with the increase of the coal particle size. Optimum results of compressive strength were obtained in the briquettes with 15 wt% of charcoal, particle size <0.044 mm, heat treatment temperature of 1100°C for 8 hours. The increase in charcoal proportion caused an increase in the CO_2 reactivity of the briquettes. The SEM micrographs of the heat treated briquettes showed that the texture of the briquettes tend to be more homogeneous with the increase of charcoal in the mixture. The properties of the briquettes produced in the laboratorial briquetting machine showed that a large scale production could be viable. Also, it was found out that the addition of wood charcoal in the mixture directly affects the compressive strength and the CO_2 reactivity of the briquettes due to factors such as: the ashes composition, the decrease in fluidity because of the inert material in the mixture, the formation of a porous structure inside the carbon matrix. It was not found a relation between the alkalinity index and the CO_2 reactivity in the briquettes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Participação das diferentes fontes energéticas na matriz de energia mundial.	10
Figura 2– Oferta interna de Energia no Brasil-2015(%).	11
Figura 3 – Consumo aparente e produção de carvão fóssil no Brasil.	12
Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo siderúrgico.....	17
Figura 5 – Principais produtores de carvão vegetal no mundo.....	18
Figura 6 – Curvas de DSC de hemicelulose, celulose e lignina	23
Figura 7 – DSC para madeira de eucalipto saligna	24
Figura 8 – Curva típica do teste de dilatometria do carvão	34
Figura 9 – Esquema de um Plastômetro Gieseler e a Curva de Fluidez.....	35
Figura 10 – Relação entre a refletância da vitrinita e o índice CSR.	39
Figura 11 – Bateria de Fornos “byproducts”.....	40
Figura 12 – Bateria de Fornos “heat recovery”	41
Figura 13–Diagrama esquemático do Single Chamber System (SCS)	42
Figura 14.- Bateria de Fornos “Scope 21”	42
Figura 15 – Esquema da distribuição de carga da zona de amolecimento	44
Figura 16 – Evolução do grau de conversão e reatividade ao CO ₂	61
Figura 17 – Distribuição de tamanho de partícula do carvão vegetal.....	66
Figura 18 – Distribuição de tamanho de partícula do carvão fóssil	67
Figura 19 – Elementos para a fabricação de briquetes.	69
Figura 20 – Máquina briquetadeira.....	70
Figura 21 - Principais medidas dos briquetes.....	71
Figura 22 – Perfis térmicos utilizados no tratamento dos biocoques analisados.....	72
Figura 23– Disposição dos briquetes tipo travesseiro dentro do forno tipo	73
Figura 24 – Densidade aparente da mistura de carvão fóssil e carvão vegetal.	79
Figura 25 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado (2500X)	83
Figura 26 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado (500X)	83
Figura 27 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado a 17,2 MPa.....	84
Figura 28 – Densidade aparente antes e depois de tratamento térmico.	86
Figura 29 – Resistência à compressão em função da porcentagem de CV	87
Figura 30– Resistência à compressão de biocoque com 15% de CV	89

Figura 31 – Resistência à compressão para misturas de biocoque 15% C.V a diferentes temperaturas máximas.....	90
Figura 32– Resistência à compressão como função do tratamento termico	92
Figura 33 – Densidade aparente de biocoque como função do tratamento térmico.	93
Figura 34 – Resistência à compressão em função do tamanho de partícula.	94
Figura 35 – Micrografias (MEV) briquetes sem adição a) 100X, b) 500x	97
Figura 36 –Micrografias (MEV) de briquetes compostos de carvão fóssil e % carvão vegetal. a) 100X, b) 500x.....	98
Figura 37 – Micrografias de briquetes compostos a) 100X, b) 500x	99
Figura 38 – Micrografia de biocoque com 15% de adição de carvão vegetal	100
Figura 39 – Microfotografia SEM e EDS do biocoque com 15% de carvão vegetal	101
Figura 40 – Micrografias de biocoque submetido a reação com CO ₂ (500x)	102
Figura 41 – Estrutura do carvão vegetal após reação com CO ₂	104
Figura 42 – Micrografias de biocoque submetido a reação com CO ₂	105
Figura 43 – Microfotografia SEM e EDS de biocoque com 15% de carvão vegetal	106
Figura 44 – Fração de reação e a taxa de perda de massa & tempo do biocoque .	108
Figura 45 – Aspecto físico das esferas de biocoque após reação com CO ₂	109
Figura 46 – Fração de reação em função do tempo para amostras de biocoque. Com diferentes teores de carvão vegetal.	110
Figura 47 – Amostras de coque tratados termicamente em atmosfera de CO ₂ a 1150°C a diferentes vazões do gas	112
Figura 48 - Amostras de biocoque 15%, tratadas termicamente em atmosfera de CO ₂ a 1150°C a diferentes vazões do gás.	112
Figura 49 –. Influência da temperatura na reatividade para o coque referência e biocoque a 15%CV.	114
Figura 50 – Índice de reatividade em função do índice de alcalinidade para briquetes com diferente proporção de carvão vegetal.....	117
Figura 51 – Micrografia (EDS) biocoque com adição de 15% de Carvão vegetal...	118
Figura 52 Mapa de elementos das cinzas.....	119
Figura 53 – Fração reagida & Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, amostra de carvão coque de referência.....	123
Figura 54 –. Curvas linearizadas a partir da equação da reação química para briquetes de coque referência.....	124
Figura 55 – Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes de coque de referência	125

Figura 56 – Fração reagida & Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, para amostras com 15% de C.V.	126
Figura 57.- Curvas linearizadas dos ensaios de termogravimetria dos briquetes de biocoque 15% CV a diferentes temperaturas.....	128
Figura 58.- Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes de biocoque 15% carvão vegetal.....	129
Figura 59 – Fração reagida & Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, e biocoque 15% CV	131
Figura 60 – Curva linearizada dos ensaios de termogravimetria dos briquetes de biocoque com 15% CV	132
Figura 61 – Aspecto físico dos briquetes tipo traveseiro	135
Figura 62 - Fração de reação de briquetes tipo traveseiro de biocoque.....	139
Figura 63 - Fração de reação de briquetes tipo traveseiro coque referencia.....	140
Figura 64 - Comparação da fração de reação dos briquetes & Tempo [min].	141
Figura 65 - Avaliação de equações cinéticas, para briquetes travesseiros de carvão coque referencia	142
Figura 67 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes traveseiro de coque	143
Figura 68 - Avaliação de equações cinéticas, para briquetes travesseiros com 15% carvão vegetal.....	145
Figura 69 - Curvas linearizadas a partir da equação da reação química, para briquetes traveseiro com 15% CV	146
Figura 70 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes traveseiro 15% CV	146
Figura 71 - Micrografias (MEV) de briquetes tipo travesseiros compostos de carvão fóssil e 15% C.V.I.....	148
Figura 72 - Micrografias (MEV) de briquetes tipo travesseiros compostos de carvão fóssil e 15% C.V.I.....	148
Figura 74 - Comparação do aspecto físico dos briquetes depois do tratamento térmico	150
Figura 75 – Comparação da Reatividade ao CO_2 a 1000°C .para os briquetes	152
Figura 76 - Tomografia de briquete cilíndrico contendo 15% C.V.	153
Figura 77 - Tomografia ressaltando a porosidade do centro e da periferia de um briquete cilíndrico 15% CV.....	154
Figura 78 - Micrografias (MEV) de briquetes de diferente forma compostos de carvão fóssil e 15% carvão vegetal.	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Divisão em cinco intervalos de temperaturas para a decomposição da biomassa.....	24
Tabela 2 – Formação dos macerais dos carvões em função do meio e das substâncias vegetais de procedência.	26
Tabela 3 – Classificação de carvões fósseis por Rank	28
Tabela 4 – Classificação quanto à dilatometria de Audibert-Arnu.....	34
Tabela 5 - .Classificação quanto à plastometria.....	35
Tabela 6 – Classificação de botões de carvão fóssil no teste de Inchamento (FSI)..	36
Tabela 1 – Requerimentos das propriedades químicas do coque para Alto-Forno...	45
Tabela 8 - Requerimentos das propriedades físicas do coque para Alto-Forno em diferentes países.....	46
Tabela 9 – Análise imediata dos carvões utilizados	63
Tabela 10 – Composição das cinzas dos carvões fósseis	64
Tabela 11 – Características plásticas do carvão Chipanga (Plastômetro Gieseler). .	64
Tabela 12 – Características petrográficas do carvão Chipanga.	64
Tabela 13 – Composição das cinzas dos carvões vegetais	65
Tabela 14 – Características técnicas do ensaio para descrição da distribuição do tamanho de partícula	65
Tabela 15 – Distribuição de tamanho de partícula de carvão vegetal	66
Tabela 16 – Distribuição de tamanho de partícula de carvão fóssil.....	67
Tabela 17– Medidas dos briquetes cilíndricos com 15% de CV feitos com variação da pressão de compactação	69
Tabela 18 – Resumo das variáveis estudadas do processo de fabricação e tratamento dos briquetes	74
Tabela 19 – Resumo das variáveis estudadas nos ensaios de reatividade ao CO ₂ ..	76
Tabela 20– Resultados da porisimetria de mercúrio para briquetes cilíndricos com 0 e 15%wt de carvão vegetal.....	80
Tabela 21 – Medidas dos briquetes cilíndricos com 15% de CV feitos com variação da pressão de compactação antes e depois do tratamento termico	82
Tabela 22 – Densidade aparente do biocoque com 15% de CV em função da pressão de compactação	85

Tabela 23 – Densidade aparente de briquetes de carvão chipanga e 15% de carvão vegetal antes e após TT1.....	96
Tabela 24 – Composição teórica de carbono fixo, voláteis e cinzados briquetes de biocoque antes e depois do tratamento térmico a 1100°C	115
Tabela 25 – Composição teórica das cinzas em função da quantidade de carvão vegetal	115
Tabela 26 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para amostras de coque de referência a diferentes temperaturas.....	125
Tabela 27 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para amostras de biocoque	128
Tabela 28 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para vazão de 0,28 lt/h	133
Tabela 29 - Valores de energia de ativação para briquetes em diferentes condições de tratamento térmico em atmosfera de CO ₂	133
Tabela 30 - Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro com e sem adição de carvão vegetal.....	136
Tabela 31 – Densidade e Resistência a compressão dos briquetes cilíndricos e briquetes tipo travesseiro.....	136
Tabela 32 - Densidade e Resistência a compressão dos briquetes cilíndricos e briquetes tipo travesseiro.....	138
Tabela 33 - Resumo do comportamento da fração de reação de briquetes de biocoque com 15% tipo travesseiro	139
Tabela 34 - Resumo da fração de reação do comportamento de briquetes sem carvão vegetal tipo travesseiro	140
Tabela 35 - Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro com e sem adição de carvão vegetal.....	151
Tabela 36 - Resistência a compressão dos diferentes formatos de briquetes	151

LISTA DE ABREVIATURAS

ABM	Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração
ACARP	Australian Coal Association Research
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analises Termogravimetrico
CGEE	Centro De Gestão E Estudos Estrategicos
CRI	Coke Reactivity Index
CSR	Coke Strength after Reaction
CV	Carvão Vegetal
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral.
DSC	Differential scanning calorimetry
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EIA	Energy Information Administration.
FSI	Free Swelling Index
GEE	Gases de Efeito Estufa
Ibá	Industria Brasileira de Arvores
MEV	Microscopio Eletronico de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
M _x	Micum Index XX
SCS	Single Chamber System
SEM	Scanning electron microscope
TG	Temogravimetria
TT	Tratamento Termico
ULCOS	Ultra Low CO ₂ on Steelmaking
USP	Universidade de São Paulo
WCA	World Coal Association -.
WSA	World Steel Association

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	JUSTIFICATIVA	6
3	OBJETIVO.....	8
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
4.1	VISÃO GERAL DO USO DO CARVÃO VEGETAL E FÓSSIL	9
4.1.1	<i>Matriz energética mundial.....</i>	9
4.1.2	<i>Uso do Carvão fóssil</i>	11
4.1.3	<i>Comparação entre Carvão vegetal e carvão fóssil.....</i>	13
4.1.4	<i>Carvão Vegetal Utilizado como Biomassa.....</i>	14
4.1.5	<i>Carvão Vegetal na Indústria Siderúrgica.....</i>	15
4.1.6	<i>Disponibilidade de Carvão Vegetal</i>	16
4.1.7	<i>Qualidade do Carvão Vegetal para a Siderurgia.....</i>	19
4.1.8	<i>Pirólise da madeira para carvão vegetal</i>	20
4.2	CARVÃO FOSSÍL.....	25
4.2.1	<i>Classificação do Carvão.....</i>	25
4.2.2	<i>Qualidade do Carvão fóssil para Siderurgia</i>	29
4.2.3	<i>Caracterização dos carvões para coqueificação</i>	29
4.3	COQUE METALÚRGICO.....	36
4.3.1	<i>Desenvolvimento da etapa plástica</i>	38
4.3.2	<i>Comportamento dos Macerais no processo de coqueificação.....</i>	38
4.3.3	<i>Processos de coqueificação.....</i>	40
4.3.4	<i>Qualidade do coque metalúrgico.....</i>	43
4.4	REATIVIDADE AO CO ₂	48
4.4.1	<i>Cinética das Reações Heterogêneas</i>	52
4.5	EFEITO DOS INERTES NA MISTURA DE CARVÕES.....	55
4.5.1	<i>Influência dos constituintes microscópicos</i>	57
4.5.2	<i>Biocoque.....</i>	57
4.5.3	<i>Propriedades das Misturas de carvão vegetal e carvão fóssil</i>	58
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
5.1	MATERIAIS	63
5.2	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	65
5.3	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	68
5.3.1	<i>Moagem:.....</i>	68

5.3.2	<i>Tamanho de partícula do carvão:</i>	68
5.3.3	<i>Misturas de carvão fóssil e vegetal na preparação dos briquetes</i>	69
5.4	POROSIDADE	72
5.5	TRATAMENTO TÉRMICO (TT):	72
	FONTE: PRÓPRIA	73
5.6	SEQUÊNCIA DE ENSAIOS	73
5.7	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.	75
5.8	ENSAIOS DE REATIVIDADE AO CO ₂ .	75
5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6.1	CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS DE FABRICAÇÃO PARA BRIQUETES CILÍNDRICOS	78
6.1.1	<i>Densidade Aparente em função da variação da proporção de Carvão vegetal</i>	78
6.1.2	<i>Densidade Aparente do biocoque em função da variação da pressão de compactação a verde</i>	81
6.1.3	<i>Resistência à compressão em função da proporção de Carvão vegetal</i>	86
6.1.4	<i>Efeito da Pressão de compactação a verde na Resistência à compressão</i>	88
6.1.5	<i>Efeito da Temperatura Máxima do tratamento térmico na Resistência à compressão</i>	90
6.1.6	<i>Efeito da variação do tratamento térmico na Resistência à compressão</i>	91
6.1.7	<i>Efeito da variação do tamanho da partícula na Resistência à compressão</i>	93
6.1.8	<i>Estrutura e morfologia dos briquetes tipo cilindro</i>	95
6.1.9	<i>Estrutura e morfologia dos briquetes tipo cilindro após reação com CO₂</i>	102
6.2	ENSAIOS DE REATIVIDADE AO CO ₂	107
6.2.1	<i>Reatividade ao CO₂</i>	107
6.2.2	<i>Influência da quantidade de Carvão Vegetal na mistura na reatividade</i>	109
6.2.3	<i>Influência da vazão de gás CO₂ nos testes de reatividade</i>	111
6.2.4	<i>Influência da Temperatura na reatividade</i>	113
6.2.5	<i>Influência da composição das cinzas na reatividade ao CO₂</i>	115
6.2.6	<i>Mapa de elementos da cinza</i>	117
6.3	ANÁLISES CINÉTICA PARA OS BRIQUETES CILÍNDRICOS	120
6.3.1	<i>Análises Cinética para os briquetes cilíndricos sem adição de carvão vegetal</i>	120
6.3.2	<i>Análises Cinética para os briquetes cilíndricos de biocoque 15%CV</i>	126
6.3.3	<i>Análise Cinético para briquetes cilíndricos de biocoque 15% CV com uma vazão de 0,28 m³/h de gás CO₂</i>	129
6.4	BRIQUETES FEITOS EM MAQUINA BRIQUETADEIRA	134
6.4.1	<i>Aspecto macroscópico</i>	134
6.4.2	<i>Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro de biocoque</i>	135
6.4.3	<i>Resistência à compressão dos briquetes de biocoque tipo travesseiro</i>	137

6.4.4	<i>Reatividade ao CO₂ dos briquetes tipo travesseiro</i>	138
6.4.5	<i>Análises cinética para os briquetes tipo travesseiro</i>	141
6.4.6	<i>Estrutura e morfologia do biocoque</i>	147
6.5	ANÁLISES COMPARATIVA DOS BRIQUETES DE DIFERENTES FORMATOS	149
7	CONCLUSÕES	156
8	REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho estuda o efeito das principais variáveis do processo de fabricação de briquetes compostos de carvão fóssil e carvão vegetal - “Biocoque”, que são aglomerados aproveitando as propriedades coqueificantes do carvão fóssil metalúrgico quando aquecido a determinadas temperaturas.

A substituição parcial de carvão fóssil por carvão vegetal ou outros tipos de biomassa para a produção de coque metalúrgico vem chamando a atenção da indústria siderúrgica a nível mundial. Várias razões, entre elas a menor geração de CO_2 nos processos industriais^{1, 2}, promovem o uso de novas matérias-primas. Neste contexto, promove-se atualmente a substituição parcial do coque metalúrgico por biomassa procedente de diferentes fontes renováveis como bagaço de cana, casca de coco, madeira, entre outras, e de seus produtos de transformação termoquímica². Outra razão para o uso de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal é que durante o transporte e manuseio desde a carvoeira até os consumidores, os carvões sofrem um processo de degradação granulométrica gerando finos que podem ser utilizados na fabricação de briquetes (massa de partículas concentradas a pressão) como uma opção para a concentração de energia.

Atualmente, 96% da indústria siderúrgica no mundo utiliza o carvão fóssil na forma de coque como matéria prima no processo de produção de ferro². Isto ocorre devido a suas características de produtividade, resistência mecânica e menor consumo específico de carbono, o que permite a produção de grandes volumes de gusa comparados com a quantidade produzida nos mini altos fornos a carvão vegetal. Apesar dessas qualidades, a indústria siderúrgica tem sido considerada uma grande emissora de CO_2 ², sendo que 75% das emissões de CO_2 provenientes das siderúrgicas são geradas no processo de redução do minério de ferro com coque³. É sabido que o uso de carvão vegetal apresenta um balanço zero de emissão de CO_2 ⁴⁻⁶, uma vez que em florestas plantadas todo o CO_2 gerado é consumido no crescimento de novas árvores. Portanto, uma possível contribuição para a diminuição das emissões de CO_2 gerado na fabricação do ferrogusa é a utilização de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal na produção de coque.

Este projeto tem como objetivo analisar e correlacionar a influência da reatividade ao CO_2 , a porosidade, a estrutura carbonosa e a resistência mecânica de

briquetes de biocoque, ao ser modificada a proporção de carvão vegetal, o tratamento térmico e a tamanho de partícula.

Os carvões fóssil e vegetal foram moídos, misturados em diferentes proporções, e compactados. Os briquetes foram submetidos a tratamentos térmicos. O biocoque obtido foi caracterizado com relação a sua resistência à compressão, e reatividade ao CO₂, e outras características físicas como porosidade e químicas como a composição das cinzas. Finalmente, foram analisadas no microscópio eletrônico (MEV) as amostras antes e depois do teste de reatividade ao CO₂.

É importante ressaltar que tanto o carvão fóssil quanto o carvão vegetal são materiais heterogêneos de difícil caracterização. As propriedades do biocoque resultante dependem das diferentes condições da coqueificação e do efeito no incremento na porcentagem de carvão vegetal na mistura. O cuidado e controle das características coqueificantes da mistura de carvões fósseis, assim como da biomassa (tipo, quantidade, tamanho da partícula) são essenciais. Isso garante a produção de biocoques de alta qualidade com um leve incremento na reatividade ao CO₂ reduzindo ou, até mesmo, impedindo por completo a deterioração de suas propriedades mecânicas. Uma adequada comparação e correlação dos dados obtidos nos diferentes ensaios podem gerar coeficientes ou parâmetros de qualidade para a fabricação industrial de briquetes de biocoque.

2 JUSTIFICATIVA

A utilização de biomassa em diversos setores industriais tem ganhado cada vez mais destaque no mundo. Esse interesse baseia-se no fato da biomassa ser uma fonte renovável, neutra em emissões de CO₂, e com potencial de gerar ganhos ambientais e econômicos. O carvão vegetal é uma biomassa que apresenta vantagens na sua utilização como agente redutor e combustível no setor siderúrgico no Brasil.

Muitas empresas siderúrgicas no mundo e, também no Brasil, já estão operando próximo aos menores níveis de emissões de CO₂ possíveis com a melhor tecnologia atualmente disponível para produção de aço. Mesmo assim, a indústria do aço vem realizando pesquisas visando encontrar alternativas para a redução das emissões de CO₂. Alguns destes esforços são coordenados pela World Steel Association (entidade que congrega a siderurgia mundial) no projeto ULCOS (Ultra Low CO₂ on Steelmaking)³, em cooperação com universidades, institutos de pesquisa e outras indústrias para identificar e desenvolver novas abordagens para a produção do aço com menor índice de emissão de CO₂. Os objetivos são bastante ambiciosos, porém, longo prazo.

Embora a literatura sobre a fabricação de briquetes e pelotas de biomassa seja extensa, ela está focada na fabricação para uso energético. A pesquisa direcionada para a fabricação de briquetes com misturas carvão fóssil e biomassa para biocoque é reduzida. Porém, destacam-se os diversos estudos realizados⁷⁻¹¹, que permitem ter um conhecimento prévio do assunto. Um dos primeiros estudos realizados no Brasil relacionados com o assunto foi feito por Brosch et al.¹⁰ em 1968. Atualmente no Brasil essa linha de pesquisa está sendo desenvolvida tanto pela indústria como pela comunidade científica, entre eles encontra-se a Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM) e o Laboratório de Siderurgia (LaSid) na Universidade Federal de Rio Grande do Sul em Porto Alegre¹².

O grupo de pesquisa do Laboratório de Auto-Redução e Fusão-Redução, da Escola Politécnica da USP, tem desenvolvido pesquisas em temas relacionados com a análise dos processos de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas autorredutoras e a redução de óxidos de ferro por carbono, entre outros temas. Com o objetivo de dar aportes científicos à problemática mundial da emissão

de CO₂ na atmosfera, e tendo em conta as vantagens para produção de carvão vegetal no Brasil, tem iniciado há sete anos uma linha de pesquisa relacionada com a produção de biocoque e tecnologias verdes.

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é correlacionar o efeito das principais variáveis do processo de fabricação (temperatura, tempo, tamanho de partícula, pressão de compactação e proporção de carvão vegetal) sobre as propriedades obtidas (resistência mecânica e reatividade ao CO₂) em briquetes compostos de carvão fóssil e carvão vegetal, para ser utilizado na indústria siderúrgica.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 VISÃO GERAL DO USO DO CARVÃO VEGETAL E FÓSSIL

4.1.1 Matriz energética mundial

No mundo atualmente são utilizadas como fontes energéticas, em sua grande parte fontes de energia não renováveis, cujas principais são combustíveis fósseis como petróleo, carvão mineral e gás natural. Estes combustíveis por sua vez são grandes emissores de CO₂, um dos gases relacionados com o “efeito estufa”, causador de elevação da temperatura do planeta e de mudanças climáticas. No âmbito deste trabalho é fundamental conhecer a distribuição do consumo de energia baseada nas diferentes fontes energéticas, para poder analisar os desafios que a sociedade terá no futuro e entender de maneira macro o objetivo desta pesquisa.

A Figura 1 apresenta uma comparação da matriz de energia mundial, com relação às diferentes fontes energéticas primárias, entre 1973 e 2013. Como observado na figura, os combustíveis fósseis são responsáveis por 81,4% da matriz, sendo que, esta participação diminuiu com relação aos anos anteriores, quando chegavam a 86,7%¹³, porém continua sendo a maior fonte de energia consumida no mundo. Na figura observa-se também que a utilização de bio-combustíveis diminuiu nos últimos anos, mas a utilização de outras fontes energéticas como a geotérmica, solar, eólica, entre outras aumentou, confirmando os avanços mundiais na procura por fontes alternativas de energia que diminuam a geração de gases de efeito estufa.

Neste período ocorreram também algumas pequenas mudanças na utilização destes combustíveis. O uso do petróleo caiu de 46% para 31% e o consumo de gás natural subiu de 16% para 21%. Isso pode ser considerado um ponto positivo, sendo que este último é mais favorável do ponto de vista ambiental, inclusive quanto às emissões de CO₂.

Houve um aumento de 0,9% para 4,8% na utilização da energia nuclear, quadruplicando sua participação no período analisado, sendo assim a maior responsável pela queda no consumo de combustíveis fósseis.

Figura 2– Participação das diferentes fontes energéticas na matriz de energia mundial.

Fonte: EIA^[15]

Outro fator que contribuiu para tal decréscimo foi o salto das “outras fontes”, que foi de 0,1 para 1,2%, um aumento de 11%. A hidroeletricidade, fonte energética renovável, teve um aumento na participação de 33%, indo de 1,8% para 2,4%. Neste ponto, o Brasil se diferencia do contexto mundial (Figura 2), pois a hidroeletricidade destaca-se com um papel relevante de 11% no suprimento das demandas de energia do país.

Na matriz energética brasileira encontra-se uma grande participação das energias renováveis (42,1%), com grande destaque para os derivados de cana de açúcar, lenha e carvão vegetal. O etanol e o bagaço de cana correspondem a 41% do total de fontes renováveis na matriz.

Com a grande participação de energias renováveis, a matriz energética brasileira (Figura 2) segue na contramão da matriz mundial, sendo a participação atual dos combustíveis fósseis na matriz de energia nacional de 58%, sendo 37% correspondente ao petróleo e seus derivados, 14% ao gás natural e 6% ao carvão mineral, que se comparando com o valor mundial de quase 82%, revela a grande vantagem do Brasil, que se posiciona com uma menor dependência destes energéticos não renováveis e emissores de gases de efeito estufa.

Figura 3– Oferta interna de Energia no Brasil-2015(%).

Fonte: Dados modificados de Ministério de Minas e Energia¹⁴.

4.1.2 Uso do Carvão fóssil

As reservas de carvão mineral no mundo possuem um volume de aproximadamente 860 bilhões de toneladas, com vida útil estimada de 109 anos e as suas jazidas estão localizadas em 75 países¹⁵. Diferentemente do quadro energético brasileiro, o carvão fóssil continua a ser a segunda maior fonte de energia em todo o mundo após o petróleo¹⁵⁻¹⁶. Das reservas existentes, 75% concentram-se em cinco países: Estados Unidos, Rússia, China, Austrália e Índia¹⁷⁻¹⁸.

O comércio internacional de carvão consiste em dois mercados distintos, um para carvão vapor (também referida como carvão térmico) e o outro para a produção de coque. O carvão térmico é usado principalmente para a geração de eletricidade e em aplicações industriais para a produção de vapor e calor direto. O carvão que é usado para produzir coque, por sua vez é utilizado como combustível e como agente redutor de minério de ferro nos altos-fornos na indústria siderúrgica. A utilização de carvão atingiu as 8022,5 Mt no ano 2014, e é usado também como matéria prima da produção de 70% do aço no mundo¹⁹.

Nos últimos anos, a produção interna de carvão mineral no Brasil vem reconquistando o seu espaço no mercado de energia devido à necessidade de suprir uma possível escassez de energia elétrica gerada por recursos hídricos (pela falta de água nos reservatórios) e, assim, garantir a eficiência energética nos estados do

País. A produção interna em 2013 teve um desempenho positivo e esperado pela indústria carbonífera, comparada à 2012.¹⁷.

As reservas brasileiras são compostas por carvões tipo linhito e sub-betuminoso. As maiores jazidas situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, enquanto as menores, no Paraná e São Paulo²⁰.

Na Figura 3 observa-se o consumo aparente e a produção brasileira de carvão fóssil do ano 2013, esse carvão é especialmente utilizado na produção de energia elétrica e finos para metalurgia básica, devido a seu alto teor de cinza e baixa resistência mecânica. Os principais países dos quais o Brasil importou carvão em 2012 foram Estados Unidos (38%), Austrália (17%), Colômbia (16%), Canadá (9%) e a Rússia (6%)²¹.

Figura 4 – Consumo aparente e produção de carvão fóssil no Brasil.

Fonte: DNPM 2014¹⁷,

Um dos principais insumos para a produção siderúrgica é a energia elétrica, consumida em quantidades aproximadas de 19×10^6 Mwh/ano²². A indústria siderúrgica tem investido na geração própria de energia, majoritariamente a base do carvão vegetal e mineral com $7,5 \times 10^6$ Mwh/ano, em 2013²³. A geração própria tem ganhado peso em relação ao total consumido, atingindo 45,4% em 2010.

Além da Eletricidade existem outras fontes energéticas utilizadas neste setor como, o carvão vegetal, gás de alto-forno e alcatrão, gás natural e gás de coqueria. A participação do gás natural no consumo total do setor vem crescendo lentamente. Por outro lado, o óleo combustível vem sendo substituído por gás natural e por gás de alto-forno²³.

Dentre as reais possibilidades de geração própria de fontes de energia na indústria siderúrgica, que tem sido considerada nas discussões acerca da sustentabilidade da produção nacional, está a utilização de carvão vegetal. Esse carvão é utilizado como substituto funcional do carvão fóssil, especialmente na produção de ferro-gusa em mini altos fornos. Em 2014, a produção brasileira de ferro-gusa foi de 32 milhões de toneladas, ligeiramente superior ao do ano anterior. Deste total, representando 84,4%, 27 milhões de toneladas foram provenientes das usinas integradas, das quais 24,7 milhões de toneladas integradas a coque e 2,3 milhões de toneladas a carvão vegetal e as usinas independentes somaram 5 milhões de toneladas. O consumo específico de carvão vegetal para o ano de 2013 foi de 723 kg por tonelada de gusa²³.

4.1.3 Comparação entre Carvão vegetal e carvão fóssil

O carvão vegetal e o coque têm a mesma função no processo siderúrgico. Ambos são usados para reduzir o óxido de ferro (minério de ferro) na produção de ferro-gusa. Além disso, eles também são a fonte de energia na cadeia produtiva do ferro-gusa e participam da estruturação da carga dentro do alto-forno. A continuação são apresentadas algumas características dos carvões vegetal e fóssil, que geram diferenças na utilização dos combustíveis no alto forno no Brasil:

- As condições naturais de clima e solo no Brasil são extremamente favoráveis ao desenvolvimento de plantações florestais com espécies de rápido crescimento favorecendo a produção de carvão vegetal²⁵. A sinergia entre as condições naturais e uma avançada tecnologia florestal colocam o país numa posição competitiva em produtos florestais. Por outro lado, no Brasil as jazidas de carvão fóssil estão concentradas no sul, mas, além de quantidades reduzidas, o carvão é de baixa qualidade²⁶. Portanto, o carvão para a produção de coque metalúrgico usado no Brasil tem que ser importado, isso significa dependência externa para manter a indústria siderúrgica em operação²².
- O carvão vegetal é um recurso renovável; a quantidade de CO₂ capturado pelas florestas em crescimento é maior do que aquela liberada durante a

carbonização e no processo industrial. Ao tempo que, com o uso do carvão fóssil se gera alta emissão de CO₂ e consumo de O₂ no processo industrial²⁷.

- De acordo com Takano⁹⁶, mesmo que o coque possua maiores impurezas em suas cinzas em relação ao carvão vegetal, é mais denso e resistente do que o carvão vegetal, suportando maiores cargas de minério sem esfarelar-se.
- Algumas características que tornam interessante o uso do carvão vegetal são: o baixo teor de cinza; que não contém enxofre. Geração de empregos no campo e a independência estratégica e tecnológica⁴. Os principais impactos ambientais relacionados à produção de carvão vegetal para a fabricação de ferro-gusa estão ligados a três fatores principais atividades de extrativismo mineral e vegetal em grande escala; silvicultura com espécies exóticas; pirólise ou carvoejamento²⁸.
- O carvão vegetal permite a operação com níveis térmicos 100 a 150 graus inferiores à operação com coque (escória ácida), resultando em: menor perda térmica por tonelada de gusa produzida no Alto Forno e menor desgaste do revestimento refratário (podendo-se usar um revestimento de menor custo)⁹⁶

4.1.4 Carvão Vegetal Utilizado como Biomassa

A biomassa é usada desde os tempos antigos como fonte de energia das sociedades, por exemplo, a lenha. Sob a perspectiva de geração de energia, o conceito de biomassa é muito amplo, englobando qualquer recurso renovável proveniente de matéria orgânica. Segundo a ANEEL, o termo biomassa:

“Todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos”²⁹.

De acordo com esta definição, o carvão vegetal se enquadra no tema da biomassa, pois compreende a possibilidade de produção de tais sólidos carbonosos a partir da desvolatilização em alta temperatura de quaisquer materiais de origem

vegetal, tais como o carvão de gramíneas (capim elefante), o de babaçu e o de rejeitos agrícolas.

Como foi mencionado anteriormente, a siderurgia a carvão vegetal é uma peculiaridade da indústria siderúrgica brasileira, pois não pode ser comparado com outro país no mundo.

A possibilidade de produção do ferro-gusa, a partir do uso do carvão vegetal como redutor é uma aplicação de grande viabilidade para a siderurgia brasileira, pois o carvão vegetal é proveniente de uma fonte de material renovável. Além disso, a produção de carvão vegetal gera co-produtos cuja recuperação traz vantagens econômicas para o processo de carbonização da madeira, reduzindo o custo de produção. O carvão vegetal apresenta vantagens competitivas, em particular, no que concerne a menores emissões de CO₂ e a possibilidade de crédito de carbono.

4.1.5 Carvão Vegetal na Indústria Siderúrgica

A indústria siderúrgica é um importante setor para a economia do mundo, incluindo setores industriais como a construção, transporte e energia. O setor siderúrgico é responsável por mais de 50 milhões de empregos no mundo. A produção do aço a nível mundial para 2016 foi de 1629 Mt dando continuidade ao crescimento dos últimos 5 anos. A China foi o principal produtor com 50% do total da produção de aço no mundo, seguido por Japão, Índia, Estados Unidos e Rússia³⁰.

O Brasil ocupou o oitavo lugar como maior produtor de aço no mundo, o que lhe dá uma posição estratégica no cenário mundial. Em 2015 a produção de aço foi de 33,3 Mt³⁰ com um parque produtor de aço que conta com 29 usinas, sendo 14 integradas e 15 semi-integradas, todas de grande porte, distribuídas em dez estados do país, havendo uma maior concentração na região Sudeste³¹. O setor possui atualmente capacidade instalada para fabricar mais de 47 milhões de toneladas de aço por ano³¹. No Brasil 77% do aço provém da rota integrada e 23% da semi-integrada. Cabe destacar que cerca de 11% da produção de aço pela rota integrada usa carvão vegetal em substituição ao coque (carvão fóssil).

A produção de ferro e aço tem uma estrutura industrial complexa. No entanto, alguns dos seus processos são empregados em todo o mundo e usam matéria primas e formas de energia semelhantes. Em grande parte as diferenças observadas

na intensidade energética e nas emissões de CO₂ são explicadas por variações na qualidade dos recursos que são utilizados e o custo da energia; isso determina a relação custo-eficácia das tecnologias de recuperação de energia.

Em uma usina siderúrgica integrada moderna (ver Figura 4), o processo que vai das matérias-primas ao produto final é constituído pelas seguintes etapas: extração de ferro do seu minério nos altos-fornos; a conversão do ferro gusa, produto intermediário, em aço; o lingotamento do aço líquido, de forma a solidificar em forma conveniente para as operações seguintes; e, finalmente, a conformação do metal na forma de produto. A siderurgia semi-integrada começa com a fusão de sucata de aço em forno elétrico a arco, e depois segue basicamente o mesmo procedimento das integradas³².

Os gases de efeito estufa emitidos na produção de aço são gerados principalmente pelas opções a seguir:

- As emissões de processo, em que tanto as matérias-primas como os combustíveis podem contribuir para as emissões de CO₂;
- Emissões provenientes só de fontes de combustão; e,
- As emissões indiretas provenientes do consumo de energia elétrica principalmente no Forno de Arco Elétrico e em operações de acabamento.

4.1.6 Disponibilidade de Carvão Vegetal

Após a primeira guerra mundial, começou no Brasil a discussão de como explorar as reservas de minério de ferro do País. A idéia consistia em substituir o aço e o ferro tradicionalmente importados, por produção nacional. Assim a indústria siderúrgica seria a estratégia para o desenvolvimento econômico do Brasil. Na necessidade de criar uma indústria nacional que controlasse a exploração das reservas de minério de ferro do país, surgiram diferentes idéias, como a procura do carbono para a redução do minério ferro. Neste contexto o suprimento do carbono poderia ser o carvão fóssil nacional, mas as exigências de qualidade para fins siderúrgicos e a quantidade de carvão necessária para as reservas de minério viraram um problema adicional³¹.

Figura 5 – Fluxograma simplificado do processo siderúrgico.

Fonte: Mourão et al.³².

Na procura de soluções, foi defendida a idéia do uso do carvão vegetal oriundo da carbonização de madeira obtida de florestas naturais. O principal argumento era a abundância nacional de florestas. A idéia do alto forno movido a carvão vegetal era defendida especialmente por Minas Gerais, devido ao seu vasto potencial florestal e a abundância de minério de ferro.

O desenvolvimento da indústria a base de carvão vegetal cresceu, porem a logística para utilização deste recurso renovável tinha que ser constantemente mudada devido à disponibilidade de carvão vegetal. Portanto o estoque de florestas virou uma limitante para a construção de uma siderurgia a carvão vegetal. A recuperação das matas era extremamente lenta e a vegetação que surgia em seu lugar era pobre. Assim as reservas de florestas iam ficando cada vez mais distantes das usinas, incrementando-se o custo do transporte do carvão vegetal.

A necessidade uma maior quantidade de carvão vegetal para a indústria siderúrgica provocou, indiretamente, uma pressão sobre as florestas nativas. Conseqüentemente em 1965 a segunda versão do Código Florestal Brasileiro

estabeleceu a obrigação de plantar árvores, em uma proporção definida, sempre que fosse derrubada uma árvore de mata nativa³³.

Como se observa na Figura 5, a produção nacional de carvão vegetal é responsável por cerca de 14% do total produzido mundialmente³⁴, tendo este insumo, como destino principal, a produção de ferro-gusa, aço, ferro-ligas e silício metálico. Os outros principais produtores mundiais de carvão vegetal são a Nigéria e a Etiópia, países nos quais o carvão é utilizado principalmente para aquecimento de residências.

A área plantada com árvores no Brasil atingiu 7,80 milhões de hectares em 2015³⁵, com um crescimento de 0,8% na comparação com os milhões de hectares registrados em 2014. Os plantios de árvores de eucalipto representaram 72,0% desse total e as árvores de pinus, 20,7%.

Figura 6 – Principais produtores de carvão vegetal no mundo, 2013

Fonte: Ibá³⁴

Em termos de consumo, 15% das florestas plantadas no Brasil são destinadas para uso siderúrgico e energético na forma de carvão vegetal³⁴. O segmento de siderurgia a carvão vegetal contempla todos os processos envolvidos, desde a colheita e transporte da madeira, passando pela produção do carvão vegetal e sua utilização como termoreduzidor na produção de ferro-gusa, ligas metálicas e aço. Atualmente cerca de 125 indústrias utilizam carvão vegetal no processo de produção de ferro-gusa, ferro-ligas e aço. O Estado de Minas Gerais concentra 80% dessas indústrias.

Em 2012, foram demandadas 5,9 milhões de toneladas de carvão vegetal para a produção de 7,9 milhões de toneladas de ferro-gusa, perfazendo um consumo específico de 750 kg/t.

Ressalta-se neste ponto em que estes quase 8 milhões de toneladas anuais impactam a necessidade exclusiva de madeira, seja eucaliptos, pinus ou nativa, como matéria prima do carvão vegetal, uma vez que diversas outras biomassas como a cana de açúcar, capim elefante, coco de babaçu, entre outros ainda não se mostraram viáveis do ponto de vista técnico para uso nos altos fornos devido à sua baixa resistência mecânica.

De fato, o maior problema ambiental da atividade guseira é a utilização de parcela expressiva de carvão extraído de matas nativas, contribuindo para uma das maiores fontes emissoras de gases de efeito estufa (GEE) no Brasil – o desmatamento. Em meados da década passada, estimava-se que metade do carvão vegetal utilizado pelos guseiros seria proveniente de matas nativas³⁶.

4.1.7 Qualidade do Carvão Vegetal para a Siderurgia

O carvão destinado para a siderurgia deve ser inodoro, duro, apresentar ruído metálico ao ser quebrado, possuir uma superfície de ruptura curva, lisa e sedosa, queimar sem desprender fumaça, fagulha ou cheiro e apresentar cor negra e brilhante³⁷.

Uma madeira de qualidade para carvão é o resultado da interação entre suas características físicas, químicas e morfológicas. Assim, por exemplo, a densidade da madeira é um dos parâmetros de qualidade comumente utilizado, quanto maior for a densidade da madeira, maior será a densidade do carvão vegetal produzido³⁸⁻³⁹. No entanto, essa definição é bastante simplista para o controle de qualidade do produto em emprego siderúrgico. Dadas as funções que o carvão vegetal exerce no alto forno de redução de minério, a sua qualidade exerce uma significativa influência na produtividade final do forno.

Pode-se afirmar que a maior parte das exigências para a definição dessa qualidade está razoavelmente definida. A experiência de diferentes autores adquirida por várias décadas de uso desse produto, associada às comparações que podem ser efetuadas com o coque de carvão fóssil permitem tal referência. Tais

exigências estão definidas através do conhecimento das características físicas e químicas do carvão vegetal, assim como dos parâmetros do processo de produção e a matéria-prima que lhe deu origem⁴⁰.

Embora o carvão vegetal possa ser produzido a partir de qualquer biomassa vegetal, a matéria-prima mais utilizada é a madeira pelo fato de ser um material lenhoso propiciando as características qualitativas necessárias do carvão, principalmente por originar um produto com maior densidade e maior resistência mecânica⁴¹. É importante fazer uma boa escolha da madeira, pois a qualidade do carvão vegetal pode sofrer variações, em função das diversas opções existentes de espécies florestais. Neste sentido, afirma-se⁴² que o gênero *Eucalyptus* mostra-se bastante favorável, pois permite a escolha de um material adequado e homogêneo na produção de carvão vegetal, além de apresentar alto rendimento no processo. A preferência pelo eucalipto na produção do carvão vegetal para a siderurgia está relacionada com sua maior densidade em comparação com a madeira de pinus⁴³ e, principalmente, devido à alta produtividade das florestas plantadas de eucalipto decorrente dos desenvolvimentos feitos no país pela indústria de papel e celulose.

Os valores médios de densidades das madeiras de eucalipto relacionados na literatura variam entre 0,61 g/cm³ (*Eucalyptus grandis*) e 0,81 g/cm³ (*Eucalyptus tereticornis*), enquanto o pínus (*Pinus taeda*) tem densidade média relativamente inferior, na ordem de 0,46 g/cm³.⁴⁴.

De acordo com CGEE⁴, entre as principais características que devem ser avaliadas para carvão vegetal estão a densidade básica, a resistência mecânica e o valor energético. Os gêneros de eucaliptos mais destacados para esses fins são: *Camaldulensis*, *Citriodora*, *Grandis*, *Saligna*, *Urophylla*.

4.1.8 Pirólise da madeira para carvão vegetal

O carvão vegetal é um material complexo, e suas propriedades físicas e químicas dependem da fonte de biomassa de onde provêm. Quando oriundo da madeira de eucalipto, entende-se que é um material extremamente complexo, poroso e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento. A madeira é formada através das reações da fotossíntese onde a água e os sais minerais que

estão no solo ascendem pelo tronco no xilema ativo (responsável pela translocação da seiva bruta) que ao chegar às folhas (estruturas clorofiladas), possibilita a ocorrência da fotossíntese na presença da luz solar, utilizando o CO₂ que está presente na atmosfera, produzindo glucose (C₆H₁₂O₆) e liberando oxigênio⁴⁵A Equação 1 é uma forma simplificada de mostrar o fenômeno:

Equação 1

Os principais elementos e as suas porcentagens existentes na madeira são: (49-50%) Carbono (C), (6%) Hidrogênio (H), (44-45%) Oxigênio (O) e (0,1-1%) Nitrogênio (N). Encontram-se também pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros elementos químicos constituindo as substâncias minerais existentes na madeira⁴⁴.

Do ponto de vista estrutural, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular: celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina. Estas macromoléculas foram detalhadamente explicadas em trabalhos anteriores⁴⁶.

O estudo da cinética da degradação térmica da madeira é essencial para a compreensão da dinâmica do processo⁴⁷. Essa informação pode ser obtida de duas maneiras diferentes: a partir da curva de perda de massa ou curva termogravimétrica (tanto isotérmica como com elevação programada da temperatura), e a partir da dinâmica de formação dos produtos em reatores de pequena escala.

A análise termogravimétrica (ATG ou TG) proporciona informações sobre a perda de massa global da amostra em relação à temperatura, ignorando as complexas reações químicas que acontecem durante a degradação térmica da biomassa. Porém, os resultados fornecidos por este tipo de análise permitem estabelecer comparações entre análises realizadas para vários níveis de temperatura e taxas de aquecimento, parâmetros que afetam significativamente as reações de termo-conversão.

A ATG da madeira tem sido aplicada extensamente para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial de Arrhenius.

A pirólise de materiais lignocelulósicos ocorre como resultado de uma série de reações competitivas consecutivas. As curvas de ATG aplicadas a materiais lignocelulósicos muitas vezes exibem três picos. Este comportamento mostra que o mecanismo cinético da pirólise destes materiais é uma superposição dos mecanismos envolvidos na decomposição térmica de seus componentes.

O processo de volatilização inclui a formação de voláteis pela destruição térmica dos componentes da biomassa, basicamente a celulose e a hemicelulose, a partir da sua remoção da matriz de carbono. A lignina é o componente termicamente mais estável, que se transforma basicamente na própria estrutura de carbono.

Em seu trabalho, Yang et al.⁴⁸ utilizam a técnica do DSC para descrever a degradação térmica das três macromoléculas, quando as macromoléculas são analisadas individualmente. Na Figura 6 observa-se o comportamento endotérmico e exotérmico dos componentes da madeira nas diferentes faixas de temperatura.

Na figura observa-se comportamento endotérmico para as três componentes até ao redor de 200°C; isto se associa com a remoção de umidade nas amostras; depois da perda de umidade começa um período de liberação de energia, na hemicelulose e a lignina, representado no primeiro pico das curvas. Logo depois, a degradação da celulose apresenta-se com o maior pico endotérmico entre as curvas a uma temperatura de 355°C. Por outro lado, a lignina apresentou um pico exotérmico aos 365°C, a partir de 500°C a hemicelulose e lignina têm um comportamento endotérmico.

Quando as três moléculas se juntam conformando a madeira, o seu comportamento endo e exotérmico é mais difícil de perceber, posto que, por exemplo, no eucalipto, essas moléculas estão emaranhadas e presas através de algumas ligações químicas e forças moleculares. Elas dão unidade a madeira, de forma mais complexa que quando consideradas separadas. Além disso, existem os óleos, as cinzas e alguns voláteis que estão presentes entre essas moléculas e que ao mesmo tempo ajudam a formar a unidade da estrutura da madeira.

Figura 7 – Curvas de DSC de hemicelulose, celulose e lignina

Fonte: Yang et al⁴⁸

Na Figura 7 são apresentadas as curvas das análises térmicas feitas para madeira de eucalipto⁴⁶ para uma amostra com umidade de equilíbrio e uma amostra seca. Nesta figura observa-se comportamento endotérmico até 103°C; isto se associa com a remoção de umidade nas amostras. A amostra seca de madeira não apresenta este pico; o comportamento foi exotérmico até ao redor de 695°C, temperatura na qual a curva da amostra seca apresenta uma faixa endotérmica.

Nestas curvas percebe-se que o primeiro pico exotérmico coincide com a degradação de hemicelulose, a 294°C, para amostra úmida e a 301°C para amostra seca; logo depois as curvas de eucalipto apresentam um pico mínimo relativo relacionado com a degradação da celulose a 368°C para a amostra úmida e a 367°C para amostra seca. Este fato concorda com os dados da Figura 6 onde a celulose apresenta o maior pico endotérmico a uma temperatura de 355°C. Como a madeira é composta de 55% de celulose esperava-se que o resultado do DSC da madeira apresentasse maior endotermia nesta faixa. Também, na Figura 6 a lignina apresentou um pico exotérmico a 365°C, consistente com o terceiro pico das curvas da madeira de eucalipto em 413°C e 388°C para a amostra úmida e seca respectivamente. Para a amostra seca, verifica-se que a partir de 695°C até o final

tem um comportamento endotérmico, comportamento similar ao da hemicelulose e lignina a partir de 500°C.

Figura 8 – DSC para madeira de eucalipto saligna, a uma velocidade de aquecimento 10°C/min⁴⁶

Fonte: Própria⁴⁶

Segundo os resultados obtidos na literatura⁴⁹, a decomposição da biomassa pode-se dividir em cinco intervalos de temperaturas, caracterizados pela ocorrência da decomposição de determinados componentes individuais. Estas zonas são indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 – intervalos de temperaturas para a decomposição da biomassa		
Zonas	Faixas de temperatura	Característica de decomposição
	°C	
Zona I	<100	Evolução principalmente, de umidade.
Zona II	100-250	Início da decomposição dos extrativos
Zona III	250-350	Predomínio da decomposição da hemicelulose
Zona IV	350-500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina
Zona V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

Fonte: Própria⁴⁶

4.2 CARVÃO FOSSÍL

O carvão fóssil está associado ao desenvolvimento industrial da humanidade. Foi a fonte de energia mais importante do século XIX e da primeira metade do século XX⁵⁰. Ele é o combustível fóssil mais importante, com reservas estimadas da ordem de um trilhão de toneladas, o suficiente para atender a demanda atual por mais duzentos anos. Adicionalmente, o carvão fóssil é considerado o combustível mais abundante, existindo em mais de 50 países. É um combustível estável, sendo mais seguro para transporte, armazenamento e utilização como fonte energética ou produto químico⁵¹.

4.2.1 Classificação do Carvão

O carvão é uma rocha orgânica combustível produto da decomposição, sedimentação, compactação, endurecimento e alteração química de plantas pré-históricas por processos geológicos naturais⁵²⁻⁵³. Esse processo consta de dois estados principais: o estado bioquímico que determina o tipo de carvão, e um estado geoquímico ou metamórfico que define o grau de carbonificação (Rank).

Estado bioquímico

No geral, o processo de decomposição de elementos vegetais depende do meio em que se desenvolve, principalmente em relação a três fatores: composição de nutrientes para bactérias e fungos, concentração de oxigênio e pH. Destas condições depende o modo de decomposição e o tipo de carvão produzido, tendo em vista que existem alguns elementos vegetais que não originam carvão.

A composição de nutrientes para bactérias e fungos, a concentração de oxigênio e o pH também são parâmetros para a formação dos macerais ou constituintes microscópicos (agregados orgânicos com propriedades químicas diferenciadas distribuídas na fração orgânica do carvão) que geram os diferentes tipos de carvão existentes. Os macerais seriamos constituintes do carvão (em sua fração orgânica), da mesma forma que os minerais de minério são constituintes das rochas inorgânicas.

Os macerais têm tamanhos que variam de micron até centímetros e, diferente dos minerais, não se caracterizam por uma composição química bem definida e uma uniformidade no grau de cristalização⁵⁴. Essas diferenças se distribuem geralmente em três grupos de macerais do carvão (Tabela 3) em função de sua origem:

Vitrinita: é produzida a partir da “madeira”, portanto, é derivada de seus constituintes químicos principais, celulose e lignina. A vitrinita é o grupo de macerais mais abundante, principalmente nos carvões do hemisfério norte (>80%). Também é responsável pelas propriedades de coqueificação. Esse grupo compreende três sub macerais:

- Telinita com estrutura celular botânica ainda visível, as cavidades são vazias ou preenchidas de inclusões orgânicas (colinitas, resinitas) ou inorgânicas (argilas, pirita etc.)
- Colinita que não apresenta estrutura celular visível nas condições de observação.
- Vitrodentrinita que corresponde a microfragmentos (<1 micrômetro) de Telinita ou colinita.

Tabela 3 – Formação dos macerais dos carvões em função do meio e das substâncias vegetais de procedência.

Maceral	Substâncias Vegetais de procedência	Características do Meio
Vitrinita	“Madeira”. Toras, raízes, e folhas vasculares	Anaeróbio/Aeróbio
Inertinita	“Madeira”. (Coqueificada ou degradada bioquimicamente e resíduos de fungos.	Aeróbio
Exinita	Resinas, esporas, polens e algas	Anaeróbio

Fonte: Costa et al⁵⁵.

Inertinita: grande parte destes macerais são de procedência muito similar à da vitrinita, porém, acredita-se que os compostos lignocelulósicos originais sofreram processos de des-hidrogenação motivados por incêndios ou ação química. Esse material encontra-se normalmente muito finamente dividido e misturado com vitrinita.

Os macerais do grupo da inertinita são brancos e apresentam refletância mais elevada que a da vitrinita correspondente. A proporção de inertinita nos carvões do hemisfério norte varia de 5 a 30% aproximadamente. Nesse grupo encontram-se os seguintes submacerais:

- Fusinita: com estrutura maceral muito visível e refletância mais elevada de todos os macerais. As cavidades celulares são geralmente vazias e as paredes assemelham-se a um carvão vegetal fossilizado.
- Semifusinita: semelhante à fusinita, mas com refletância mais baixa, dureza menor e estrutura celular com cavidades de variadas dimensões e seção arredondada, oval ou alongada.
- Micrinita: Apresenta-se sob minúsculos grãos claros, da ordem de micrômetros e são encontrados em forma dispersa na colinita ou às vezes em inclusões celulares da Telinita.
- Esclerotenita: a qual corresponde as pseudo-estruturas vegetais devidas ao entrelaçamento de tecidos de cogumelos.

Os macerais do grupo Inertinita possuem um alto teor de carbono, permanecem inertes durante a carbonização, e mantêm sua estrutura uniforme e livre.

Exinita ou lipnitita⁵⁶: tem a sua origem nas substâncias vegetais mais resistentes à degradação. Apresenta cor negra à cinza escura em luz refletida e refletância bastante inferior à da vitrinita. Sua porcentagem nos carvões coqueificantes é bastante inferior à da vitrinita. Os submacerais reconhecidos neste grupo são:

- Esporinita: formada de exinas de esporas aplainada paralelamente à estratificação apresenta cor amarronzada em carvões de baixo rank, passando por cinza escura a preto e finalmente a cinza clara com o aumento do rank.
- Cutinita: a estratificação aparece na forma de bandas estreitas e, em outros planos, as seções de cutículas podem às vezes ser confundidas com macro poros. Apresenta cor variando de cinza a preto;
- Alginita: é de difícil identificação, pode aparecer como corpos marrons ou translúcidos com reflexões internas.
- Resinita: ocorre como pequenos corpos de vários formatos, com cor variando de preto a cinza.
- Liptodentrinita: corresponde a fragmentos de exinita cuja natureza precisa não é determinável.

Fase geoquímica

O grau de carbonificação ou metamorfismo de um carvão depende da pressão, temperatura e tempo no qual foram submetidos esses soterramentos, o que gera vários sistemas de classificação e/ou padronização. Dentre estes sistemas existe a norma americana ASTM-D388. Segundo esta norma os carvões são divididos em quatro classes: linhitos, sub-betuminosos, betuminosos e antracíticos de acordo com o material volátil e o carbono fixo (Tabela 4).

Tabela 4 – Classificação de carvões fósseis por Rank (valores calculados livres de umidade e cinza)

Tipo	Carbono Fixo [%]	Material Volátil [%]	Poder Calorífico [BTU/libra]	Caráter aglomerante
Antracíticos				
Meta-Antracitos	>98	<2		Não aglomerante
Antracito	92 – 98	2- 8		
Semiantracito	86-92	8 – 14		
Betuminosos				
Baixo Volátil	78 – 86	14 - 22		Normalmente aglomerante.
Médio Volátil	69 – 78	22 – 31		
Alto Volátil A		69 - 31	>14000	
Alto Volátil B			13000 – 14000	
Alto Volátil C			11500 – 13000	
Subbetuminosos		37- 42		Não Aglomerante
Linhito		42 - 65		Não aglomerante

Fonte: Costa et al⁵⁵.

Alguns carvões quando submetidos a tratamento térmico apresentam um comportamento diferente, atravessam uma fase plástica, amolecem, incham, e se re-solidificam. Esses carvões são conhecidos como carvões aglomerantes. Já os outros carvões que não apresentam este comportamento são chamados de não aglomerantes. O caráter aglomerante geralmente aumenta com o conteúdo de material volátil alcançando um valor máximo na faixa entre 25% e 35%. Esse caráter aglomerante também incrementa com o conteúdo de hidrogênio e diminui com o conteúdo de oxigênio e de material mineral.

4.2.2 Qualidade do Carvão fóssil para Siderurgia

Os carvões que são comumente usados na siderurgia, são aqueles que ao serem submetidos a tratamento térmico numa atmosfera inerte em uma faixa de temperatura entre 1173 e 1373 K, devem amolecer, inchar, aglomerar e ressolidificar obtendo-se um resíduo sólido rico em carbono, poroso e de alta resistência chamado de coque metalúrgico⁵⁵. A principal propriedade que esses carvões apresentam é o desenvolvimento de uma fase plástica na faixa de temperaturas entre 473 e 823K na qual é desenvolvida a textura ótica e a porosidade do coque. Os carvões que formam coque são denominados carvões coqueificantes. Carvões que passam por esses estágios, mas não formam um produto sólido resistente são classificados como aglutinantes. Portanto, todos os carvões coqueificantes são aglutinantes, mas nem todos os carvões aglutinantes são coqueificantes.

Obter um bom coque que cumpra as exigências de qualidade da indústria, vai depender da qualidade de suas propriedades físicas (moabilidade, fluidez e dilatação), químicas (umidade, cinza, voláteis, enxofre e fosforo) e petrográficas, que determinam o “rank” do carvão e que incluem o teor de vitrinita e o índice de refletância⁵⁷.

Devido à dificuldade de encontrar só um carvão que cumpra com todas as características de qualidade e o alto custo de carvões de boa qualidade, é usual na indústria siderúrgica a utilização de misturas de carvões de menor custo, sendo que, o resultado da mistura deve resultarem um coque de boa qualidade.

4.2.3 Caracterização dos carvões para coqueificação

Tanto as condições de funcionamento do alto forno quanto a qualidade do carvão utilizado influenciam diretamente na qualidade do coque para ser usado no processo de redução. A avaliação analítica da caracterização físico-química, e os testes de laboratório utilizados para avaliar propriedades plásticas dos carvões, devem simular condições de prática industrial, baseados no processo de fabricação do coque ou nas características exigidas para seu emprego no alto forno.

Análises Petrográficas

A petrografia do carvão baseia-se no estudo a nível microscópico das proporções e características dos distintos constituintes, pois as quantidades de cada constituinte e a sua distribuição espacial dentro da estrutura do carvão determinarão as propriedades globais do mesmo⁵⁸.

Através das técnicas petrográficas o carvão é caracterizado em função de seus macerais, tomando como base a refletância de pequenas amostras polidas de carvão. Portanto, a refletância de um maceral é a proporção de luz incidente que é refletida por uma superfície plana e polida de carvão.

As propriedades óticas do carvão variam, do mesmo modo que outros parâmetros, em função da extensão do processo metamórfico na transformação na qual se origina o carvão. Assim a refletância, que aumenta com o incremento da aromaticidade e o tamanho das estruturas moleculares, pode ser usada para a determinação não somente do tipo, como também do rank do carvão. Neste sentido considera-se a refletância da vitrinita como um parâmetro para determinar o rank sobre um só maceral.

A técnica da refletância da vitrinita tem sido correlacionada com propriedades do carvão tais como conteúdo de voláteis, poder calorífico, índice de inchamento, entre outros, obtendo-se ótimos resultados.

Análises Químicas

As principais análises para definir a composição química do carvão são: análise imediata, análise elementar, análise de enxofre e análise de cinza.

- **Análise Imediata do Carvão.**

É uma forma simples e geral de caracterizar um carvão que compreende a medida do conteúdo de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Através deste teste obtém-se a relação entre material combustível e incombustível. Também este tipo de análise fornece as bases para a comercialização, e para indicar o rendimento em coque e em voláteis da carbonificação.

.Umidade: do mesmo modo que acontece com a madeira, o carvão fóssil possui dois tipos de umidade, sendo a umidade superficial e a umidade residual ou inerente. A umidade total do carvão é dada pela determinação da mesma em todas as formas (superficial, inerente e quimicamente ligada) exceto a

água de cristalização da matéria mineral, que reside no interior da matriz de carvão. A umidade do carvão varia de 2 a 15%, em peso, para carvões betuminosos.

Não se tem um método absoluto para a determinação do teor de umidade, pois existe grande variedade na temperatura de liberação das diferentes formas de umidade. O método mais comum para determinar a umidade consiste na medida da perda de peso do carvão após aquecimento a 106°C; acima desse valor de temperatura começaria a eliminar a água quimicamente ligada.

Material Volátil: Compreende uma grande variedade de hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido de carbono, vapores alcatroados, dióxido de carbono, e água quimicamente ligada, produto da decomposição térmica do carvão quando é aplicada alta temperatura. A porcentagem de material volátil é um indicador usado na seleção de equipamentos para carbonização; também os teores do material volátil são utilizados como uma indicação da quantidade de gases que podem ser liberados nos fornos de coqueria⁵⁹.

No processo de coqueificação convencional a matéria volátil é convertida nos seguintes produtos: Gás de coqueria, Alcatrão, Amônia e óleos leves como tolueno, xileno e benzeno.

A ensaio proposto pela ISO para a determinação da porcentagem de material volátil é feito a partir do carvão previamente seco, o aquecimento pode ser feito em uma mufla à 950°C, coloca-se amostra de carvão nesta temperatura por sete minutos, depois esfria-se a amostra em dessecador. A perda de peso da amostra nestas condições é conhecida como conteúdo de material volátil do carvão.

Análise de cinza: É constituída pelos resíduos resultantes da decomposição de silicatos, carbonatos, sulfurosos e outros minerais devido à temperatura. Sua composição química se expressa em óxidos, sendo utilizada como padrão para identificar os tipos de minerais presentes originalmente no carvão, fundamentalmente, aluminos silicatos tendo como componentes: SiO₂: 30 – 55%, Al₂O₃: 5 – 35%, Fe₂O₃: 2 – 20%, CaO: 2 – 15%, MgO: 1 – 4%, K₂O + Na₂O: 1 – 4%, SO₃: 1 – 3%, TiO₂: 0,5 – 2%, P₂O₅: 0,05 – 0,2%.

Após a retirada do material volátil da amostra de carvão, a amostra é calcinada a uma temperatura de 750°C por 6 horas; a porcentagem de cinza é

determinada pela relação entre a medida da massa final entre a massa inicial da amostra

O teor de cinza no carvão mineral influencia o seu poder calorífico, custo do produto, a quantidade de escória e a qualidade do ferro produzido no alto forno.

Algumas limitações relacionadas com a composição química da cinza estão ligadas à presença dos óxidos e elementos químicos que têm efeitos adversos na qualidade do gusa (por exemplo, fósforo e enxofre), ou que possam provocar perturbações operacionais na coqueria (cloro) ou nos altos fornos (sódio e potássio).

Entre os mais importantes óxidos presentes na cinza dos carvões são: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 que representam aproximadamente 90% do total da cinza. Um índice muito comum utilizado para avaliar as cinzas do carvão, chama-se de Índice de Basicidade (IB) definido pela relação entre os componentes básicos e ácidos das cinzas e pode ser expressado como na Equação 2.

$$\frac{\%CaO}{\%SiO_2} = IB$$

Equação 2

Comumente nas pesquisas referentes a biocoque ou carvão proveniente da biomassa é encontrado outro índice chamado índice de alcalinidade (AI) sugerido por Kaczorowski et al⁶⁰. Esse índice é tomado como indicador da atividade catalítica dos componentes inorgânicos do coque ou biocoque durante a gaseificação com o CO_2 . É definido conforme a Equação 3.

$$\frac{\%Fe_2O_3 \%CaO + \%MgO + \%K_2O + \%Na_2O}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} = AI$$

Equação 3

Análise Reológica

A reologia do carvão estuda o fenômeno da deformação e plasticidade quando os carvões são submetidos a aquecimento. Entre os ensaios que permitem a quantificação destas propriedades e que fazem parte dos mais representativos e utilizados pela indústria e a academia encontram-se:

- a. Teste dilatômetro Audibert- Arnu (ISO R-349).

O ensaio dilatométrico mede variação de volume que acontece durante a fase plástica (contração e dilatação) do carvão. A amostra é compactada utilizando uma matriz cilíndrica em um pistão num intervalo de temperatura de 350 a 500°C, durante o teste são registradas as porcentagens de máxima contração, máxima dilatação, amolecimento, res-solidificação, correspondentes à temperaturas de amolecimento, temperatura de máxima contração e de máxima dilatação.

A contração ocorre devido ao amolecimento dos finos de carvão que se aglutinam uns com outros e ao mesmo tempo comprimem-se com o peso do embolo. A liberação dos voláteis compensa esse efeito provocando um aumento do volume inicial produzindo a dilatação. A amplitude da contração, da dilatação e as temperaturas em que ocorrem caracterizam os carvões e permitem comparações⁶¹.

Os equipamentos desenvolvidos para determinações dilatométricas são: Sheffield, Hoffman, Chevenard-Jounier, Audibert-Arnu e Ruhr, mas os mais difundidos no mundo são esses dois últimos.

A curva típica obtida após os teste de dilatometria é apresentada na Figura 8. Nesta curva encontra-se representadas as transformações que sofre o carvão no estado plástico. De acordo com a figura, a temperatura (T1) representa a temperatura de amolecimento, a temperatura de máxima contração é representada por (T2), a porcentagem de contração é representada pela letra (a), a temperatura de máxima dilatação (T3) e a porcentagem de máxima dilatação é representada pela letra (b).

Figura 9 – Curva típica do teste de dilatometria do carvão

Fonte: International Standar ISO 349⁶²

Se, após a contração ter ocorrido, o pistão não voltar a sua posição original, a dilatação, igual, em valor absoluto, à diferença entre o nível final do pistão eo nível zero original, é reportada como dilatação negativa⁶². A **Tabela 5** apresenta a classificação utilizada para interpretar os testes.

Tabela 5 – Classificação quanto à dilatometria de Audibert-Arnu⁵⁵

Classe	Contração/Expansão	Propriedades coqueificantes
0	Sem contração e dilatação	Não coqueificante
1	Só Contração	Pouco coqueificante
2	Dilatação negativa	Pequeno poder coqueificante
3	0 até 50%	Médio poder coqueificante
4	50 até 140%	Bom poder coqueificante
5	150% de dilatação	Excelente poder coqueificante

Fonte: Costa et al⁵⁵.

b. Teste do Plastômetro de Gieseler (ASTM D-2639).

O ensaio é realizado em um plastômetro ou viscosímetro adaptado para viscosidades elevadas que são características dos carvões. O modelo mais utilizado é o plastômetro de Gieseler (Figura 9) que dispõe de um cadinho metálico

submergido em uma liga de chumbo-estanho que permite aquecer na ausência de ar a amostra de carvão finamente moída. Dentro da massa de carvão é posicionado um ponteiro associado a uma hélice que gira na massa plástica de carvão⁶¹.

Figura 10 – Esquema de um Plastômetro Gieseler e a Curva de Fluidez

Fonte: Viana⁶³

Através deste teste obtém-se principalmente a máxima fluidez do carvão quando aquecido entre 350 e 500°C. A indicação é expressa em divisões de “dial” por minuto (ddpm). Além da máxima fluidez medem-se as temperaturas de amolecimento e resolidificação. A Tabela 6 apresenta a classificação dos carvões baseada neste teste.

Tabela 6 - Classificação quanto à plastometria para teste de plastômetro de Gieseler

Log DDPM	Propriedade
>4	Excelente
<4, >2	Ótimo
<2, <1	Bom
<1	Fraco

Fonte: Viana⁶³

A temperatura na fase plástica (350 – 500°C) é um item muito importante, pois é nesta fase que a parte reativa dos carvões envolve a parte inerte, durante o processo de coqueificação. A faixa de temperatura da fase plástica apresenta forte correlação nas determinações da qualidade física do coque, como a resistência

mecânica e a reatividade. Durante a pirólise do carvão, as mudanças das estruturas químicas e físicas ocorrem na faixa da temperatura termoplástica.

Os principais fenômenos que ocorrem no carvão acontecem em sua fase plástica⁶⁴. Segundo estes autores, durante a pirólise do carvão e especialmente na faixa termoplástica têm lugar alterações na estrutura química e física do sólido carbonoso. As mudanças químicas estão mais relacionadas com sua modificação estrutural macromolecular, alterações nas estruturas aromáticas e alifáticas, assim como alterações físicas relacionadas ao desenvolvimento da macro e microporosidade. É de grande importância compreender o fenômeno a fim de melhorar a qualidade do coque e aumentar a produtividade do coque⁶⁴.

c. Índice de Inchamento: FSI (Free Swelling Index, ASTM D-720).

O FSI é um teste que avalia a capacidade de um carvão inchar durante o aquecimento, e indica a capacidade coqueificável do carvão. Neste teste, 1g de carvão é aquecido a 820 °C num cadinho, e o produto do aquecimento é comparado em tamanho e forma com uma série de botões sólidos padronizados. Finalmente é atribuído um valor compreendido entre 1 e 9, a intervalos de 0,5⁶⁵. Os botões obtidos são analisados e classificados conforme a Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação de botões de carvão fóssil no teste de Inchamento (FSI)

FSI	Propriedades
<4	Fraco
>4, <7	Médio
>7, <9	Bom
>9	Excelente

Fonte: Chelgani et al⁶⁵

4.3 COQUE METALÚRGICO

O processo de coqueificação é a “destilação” por pirólise ou decomposição térmica do carvão fóssil em ausência do ar, que após o desprendimento da matéria volátil obtêm-se um resíduo sólido, poroso e carbonoso denominado coque. Durante o processo de transformação do carvão fóssil em coque, a temperatura da mistura

enfernada varia, no centro da carga, de 200 a 800°C. À medida que é aquecida, a carga sólida passa por duas fases distintas, uma plástica (até 450°C) e uma de ressolidificação (de 450 a 800°C), quando se finaliza a transformação. O comportamento do carvão na fase plástica é determinante para a qualidade do coque devido à ascensão dos gases incorporados à mistura de carvões⁵⁶.

O coque destinado para a produção de ferro desenvolve três funções diferentes no alto forno: uma função térmica, suprimindo a maior parte da energia térmica requerida pelo processo (cerca de 20% do calor são introduzidos pelo sopro quente); uma função química, fornecendo o carbono necessário para a produção do gás redutor (monóxido de carbono) do minério de ferro, para a regeneração parcial do dióxido de carbono, para a redução direta do óxido de ferro presente na escória líquida e dos elementos de liga como silício e manganês, e para a carburização do gusa como elemento de liga; e uma função física, fornecendo um meio permeável para a ascensão dos gases, descida do metal e escória para o cadinho do forno e sustentação da carga⁶⁶.

Durante a pirólise primária, na faixa de temperaturas entre 200 e 550°C, acontece a reação pirolítica e a quebra das cadeias alifáticas e do tipo éter (despolimerização). Os radicais produzidos estabilizam-se por radicais hidrogênios fornecidos pelos compostos hidro aromáticos e alicíclicos, incrementando a concentração de hidrogênio aromático. Se esses fragmentos são suficientemente pequenos para vaporizar nas condições nas quais se desenvolve a pirólise, liberam-se como alcatrão. Nesta faixa de temperaturas os carvões coqueificantes amolecem, incham, e ressolidificam gerando a textura ótica e a porosidade do coque; se os carvões não apresentam esse comportamento, então se convertem em um produto não compacto de alta reatividade e baixa resistência mecânica. Outros eventos que acontecem durante a pirólise primária correspondem à decomposição de grupos funcionais na qual se libera CO₂, hidrocarbonetos leves e água. Essa primeira fase de pirólise termina quando se consome todo o hidrogênio alicíclico e hidro aromático.

Durante a pirólise secundária, a temperaturas superiores aos 550°C, gera-se principalmente a evolução de hidrogênio e metano devido a reações de condensação e anéis aromáticos. Nesta etapa obtém-se como resultado final um

resíduo sólido rico em carbono composto por lâminas e anéis aromáticos fusionados⁵².

4.3.1 Desenvolvimento da etapa plástica

O mecanismo de desenvolvimento da etapa plástica tem gerado muitas pesquisas devido a sua importância na produção de coque metalúrgico de alta qualidade⁶⁷⁻⁶⁹. Os carvões de baixo rank não apresentam plasticidade por carecerem de ordem para fluir, enquanto os carvões de alto rank, devido à presença de cadeias termicamente estáveis do tipo naftaleno 2,3, ortonormais aos planos aromáticos, inibem o desenvolvimento da etapa plástica⁷³. Nos de médio rank há o alinhamento das unidades de anéis aromáticos e o desenvolvimento de sistemas de anéis, facilitando que pequenos fragmentos alifáticos sejam liberados nas primeiras etapas^{56, 74}.

Durante a etapa plástica ocorrem reações simultâneas de quebra de ligações, transferência de hidrogênio e arranjo de unidades aromáticas; o balanço entre estas reações é muito importante. Alguns carvões dentro da faixa dos betuminosos baixo e médio voláteis apresentam características estruturais ótimas para o desenvolvimento da etapa plástica⁷⁵. Por outro lado, carvões de rank menor apresentam alto conteúdo de cadeias, resultando no consumo rápido do hidrogênio transferível, pois a movimentação molecular apresenta-se em um curto período de tempo; esses mesmos carvões também apresentam um alto conteúdo de grupos –OH, os quais além de consumir o hidrogênio transferível participam de reações de entrecruzamento, conservando a orientação aleatória das unidades aromáticas do carvão original. Os carvões de maior rank apresentam entrecruzamentos termicamente estáveis que inibem o desenvolvimento da etapa plástica⁵².

4.3.2 Comportamento dos Macerais no processo de coqueificação

Os macerais do carvão em termos de seus comportamentos durante a coqueificação, são divididos em dois grupos: o grupo dos reativos, que inclui os macerais que sofrem amolecimento, fusão e posterior solidificação, e funcionam como aglomerantes no processo, e o grupo dos inertes, com os macerais que não

sofrem fusão e permanecem, praticamente, inalterados durante a carbonização e têm de ser aglomerados durante o processo.

Os macerais reativos são vitrinita, a exinita e quantidades variáveis de constituintes do grupo da inertinita (principalmente, semifusinita) e os inertes são semifusinita, fusinita, mircrinita, inertodentrinita, esclerotinita, matéria mineral e quantidades variáveis de vitrinita (geralmente, baixas quantidades nos carvões usados na siderurgia a coque).

Entretanto, os macerais do grupo de inertinita, na maioria dos casos se comportam, durante a coqueificação, como inertes. Os macerais do grupo da exinita, são muito ricos em hidrogênio e se decompõem sob aquecimento originando um líquido muito fusível que destila como alcatrão em sua maior parte. As vitrinitas de ranks mais elevados, como as dos semiantracitos e antracitos são inertes. As vitrinitas dos carvões compreendidos entre 19% e 33% de Matéria volátil apresentam as melhores propriedades coqueificantes. Acima de 33% de matéria volátil, o poder de aglomeração da vitrinita pode ser nulo ou incipiente⁷⁴.

Existe uma estreita relação entre o índice de CSR e a reflectância da vitrinita do carvão. O índice CSR passa por um máximo na região de carvões de primeira linha com reflectância média de 1,2% a 1,3% e cai para carvões de classificação mais baixa ou mais elevada⁷⁶. Na Figura 10 mostra-se a relação do índice de CSR com o Rank do carvão. Como reactividade ao CO₂ do coque é inversamente proporcional à CSR, existem valores mínimos de reatividade ao CO₂ na região de primeira linha de carvões coqueificaveis, aumentando para coques de baixo ou de alto rank.

Figura 11 – Relação entre a refletância da vitrinita e o índice CSR.

Fonte: Nakamura ET al⁷⁶.

4.3.3 Processos de coqueificação

Atualmente o processo de coqueificação pode ser feito em baterias de fornos com diferentes tipos construtivos, assim, por exemplo, com frente de coqueificação vertical ou horizontal, com ou sem recuperação de subprodutos, com paredes compartilhadas entre fornos adjacentes ou com paredes de aquecimento individuais. O processo mais comum em siderurgia é aquele que permite o aproveitamento da variedade de produtos químicos comercializáveis e gases gerados como subprodutos no processo de coqueificação. A Figura 11 apresenta esquema de bateria de fornos de coqueificação, com câmaras de carvão e de aquecimento adjacentes.

Figura 12 – Bateria de Fornos “byproducts”.

Fonte: Costa⁷⁷

Os processos que não estão projetados para recuperar os subprodutos são chamados de não-recuperativos, ou recuperadores de calor (heat recovery). A Figura 12 apresenta esquema deste processo, considerado uma evolução de um tipo de forno chamado de beehive ou soleira.

Figura 13 – Bateria de Fornos “heat recovery” ⁷⁷

Fonte: Costa⁷⁷

Processo em desenvolvimento, o Sistema de Câmara Única (Single Chamber System, SCS) propõe pré-aquecer a carga e utilizar reatores individuais mais fáceis de controlar e automatizar. Esses reatores absorvem as possíveis forças geradas internamente durante a coqueificação através das paredes de aquecimento rígidas e estáveis. Num reator independente, o fornecimento de calor será individual e proporcional à demanda e com a energia recuperada do coque quente e do gás bruto é possível pré-aquecer o carvão. Finalmente, através dessa tecnologia é possível a ideia de produzir hidrogênio e gás de síntese⁶⁶ Figura 13. Esse projeto foi iniciado em 1991, por 13 empresas europeias que conformavam a European Cokemaking Technology Center (ECTC). Em fevereiro de 1992 começou a construção de uma planta de demonstração na Alemanha. Em 1993 foram feitos os primeiros testes, porém, atualmente não se tem nenhuma planta que tenha esta tecnologia.

O projeto chamado de Super Coke Oven for Productivity and Environmental Enhancement towards the 21st Century (SCOPE21), idealizado pela Japan Iron and Steel Federation (JISF) conjuntamente com o Japan Center for Coal Energy (JCOAL) é apresentado como uma alternativa de coqueificação ao processo convencional. É um sistema que se divide em três etapas diferentes: pré-tratamento

da mistura de carvões, processo de coqueificação a temperatura média seguido pelo apagamento a seco do mesmo, conforme a (Figura 14).

Figura 14–Diagrama esquemático do Single Chamber System (SCS)

Fonte: Diez et al⁶⁶.

Figura 15.- Bateria de Fornos “Scope 21”

Fonte: Nakamura et al⁷⁸.

O ganho ambiental é gerado pelo carregamento do carvão e do coque em estruturas seladas, prevenindo o escape de gases dos fornos (vazamentos) e reduzindo as emissões de óxidos nitrosos pelo aperfeiçoamento do sistema de aquecimento do forno⁷⁸. A tecnologia SCOPE-21 utiliza o transporte selado do carvão por meio de transportadores tamponados, bem como transporte selado do coque, o que determina uma prevenção em larga escala da geração de fumaça, de

odor e de material particulado durante a produção do coque, bem como a prevenção de vazamentos de gás da coqueria por meio do controle da pressão intra-forno. Além disso, o aperfeiçoamento da estrutura do combustor das coquerias reduz a geração de NO_x economizando energia em torno de 20%.

4.3.4 Qualidade do coque metalúrgico

A qualidade do coque esta intimamente ligada à qualidade do carvão de origem como foi explicado no item 4.2.2 deste texto. Por outro lado, as condições técnicas do processo de coqueificação do carvão também influenciam na qualidade do coque produzido. A qualidade do coque para siderurgia pode ser definida como sendo a sua capacidade de preencher os requisitos básicos dele exigidos no alto-forno⁷⁹.

O alto forno, por sua vez, possui zonas características internas, dependendo de cada uma delas, o coque deve cumprir algumas características de qualidade. Assim, por exemplo, na zona granular o coque fornece o calor e age como agente redutor, nesta zona o coque deve favorecer a permeabilidade para a passagem de gases e líquidos dentro do alto-forno. Sendo assim deve ser resistente para evitar ao máximo sua degradação.

Na zona coesiva ou de amolecimento e fusão, os minérios amolecem e fundem, a camada de coque deve permanecer sólida permitindo o escoamento do fluxo gasoso para as partes superiores (cuba) do alto forno (janelas de coque).

Na Figura 15, ilustra-se como nesta região oferece a maior resistência à passagem dos gases redutores. Também se observa que a disposição da carga em camadas alternadas de coque e minérios ocorre até a zona coesiva.

Em resumo e como foi explicado anteriormente, para o adequado cumprimento de suas três funções principais (térmica, química e estrutural) dentro do alto forno, o coque, produto da coqueificação da mistura de carvões, deve apresentar as seguintes características

- Máximo teor em carbono e mínimos teores em cinza, enxofre e umidade.
- Adequados valores de reatividade ao CO₂ e H₂O.
- Faixa granulométrica, ao ser carregado, estrita e adequada.
- Altos valores de resistência a degradação de origem mecânica, térmica e química.

As faixas de valores nos que cada propriedade química (umidade, composição das cinzas, material volátil, teor de enxofre e teor de fósforo e alcanos) e física (reatividade ao CO₂ e resistência mecânica)^{74,82}, são estabelecidos pelas diferentes empresas siderúrgicas e seus valores estão determinados em diferentes normas. Leonardo et al, referenciado por Diez et al⁶⁶ propõem algumas faixas de valores como é mostrado na Tabela 8.

Figura 16 – Esquema da distribuição de carga da zona de amolecimento e fusão (zona coesiva) em um alto forno.

Fonte: Adaptado de Yalico⁸⁰.

Impurezas presentes no coque afetam seu desempenho no alto forno, agindo como futuros contaminantes do ferro ou diminuindo sua função como combustível, agente redutor e suporte permeável. Entre as principais impurezas presentes encontra-se o enxofre e as cinzas em geral^{66,83}. O enxofre é um contaminante potencial do metal produzido pelo fato que ele tem uma tendência a segregar-se nos contornos de grão durante o processo de resfriamento, dando como resultado um produto quebradiço. Por este motivo, a concentração de enxofre aceitável no coque deve ser menor do que 1% em peso.

O conteúdo de cinzas é importante porque constitui uma parte não produtiva do material. Um incremento de 1% em peso no conteúdo de cinza reduz a produção de ferro entre 2 e 3% em peso. No geral, o conteúdo de cinzas no coque deve manter-se em valores inferiores a 10%. O conteúdo de cinza não pode passar deste limite, devido a que diminui o rendimento em subprodutos da bateria de coque e também se obtém um coque menos resistente⁸⁴. Alto conteúdo de umidade pode gerar desequilíbrio nas quantidades de coque tanto fora como dentro do forno, e altos teores de material volátil podem gerar problemas operacionais no forno devido á limpeza do gás de alto forno.

Tabela 8 – Requerimentos das propriedades químicas do coque para Alto-Forno

Propriedade Química	Faixa Européia
Umidade (wt%)	1-6
Material Volátil (wt% db)	<1.0
Cinza (wt% db)	8-12
Enxofre (wt% db)	0.5-0.9
Fosforo (wt% db)	0.02-0.06
Alcanos (wt% db)	<0.3

db: base seca

Fonte: Díez et al⁶⁶.

Considera-se que os ensaios mais apropriados para estabelecer a qualidade do coque são o índice de reatividade pela reação com o dióxido de carbono (CRI) e o índice de resistência mecânica depois da reação com dióxido de carbono (CSR); esses dois índices refletem a resistência à degradação sob um ambiente químico e a altas temperaturas. Um coque de boa qualidade apresenta valores de CSR altos (> 60%) e valores de CRI baixos (< 30%).

Testes empíricos de resistência mecânica comumente usados para medir a resistência à degradação do tamanho das partículas, envolvem carga dinâmica, seja sob a forma de testes destrutivos (ASTM D 440), em que ocorre a quebra por impacto; ou testes em que amostra gira, como no ASTM Tumbler (ASTM D3402), MICUM, IRSID e JIS (JIS K2151), onde o atrito ocorre por uma combinação de ruptura e à abrasão. Detalhes desses testes foram relatados por Díez et al.⁶⁶ na Tabela 9.

Tabela 9 - Requerimentos das propriedades físicas do coque para Alto-Forno em diferentes países.

	Europeia ^a	Australiana ^b	Americana ^c	Japão ^d
Tamanho de partícula (mm)	47-70	50	50	45-60
M₄₀ (+40 mm)	>78->88	85	n.a.	n.a.
M₁₀ (+10 mm)	<5-<8	6.5	n.a.	n.a.
I₄₀	53-55	n.a.	n.a.	n.a.
I₂₀	>77.5	n.a.	n.a.	n.a.
DI_{150/15}	n.a.	84.4	n.a.	n.a.
ASTM stability	n.a.	63.6	60	n.a.
CSR	>60	74.1	61	50-65
CRI	20-30	17.7	23	n.a.

Fonte: Díez et al⁶⁶ e Gulyaeva et al⁸⁵.

Resistência a frio do coque

Como foi comentado anteriormente, uma das três funções do coque no alto forno consiste em agir como suporte estrutural e permeável da carga, além da função química, o que faz com que a resistência mecânica e a reatividade ao CO₂ sejam as mais importantes propriedades do coque para ser selecionado para o uso siderúrgico.

A resistência mecânica de tambor, também chamada de resistência a frio, é a capacidade de resistir à fragmentação por solicitações mecânicas seja ao impacto ou à abrasão. Normalmente determina-se pela redução da granulometria do carvão após ser submetido a um número fixo de revoluções em um tambor rotativo de características padronizadas⁸⁶.

É um teste que busca prever qual o tamanho que o coque chegará até a zona de preparação e o quanto de finos pode ser gerado pela quebra ou abrasão das pedras de coque ao longo do processo no alto forno. Os dois tipos de testes mais utilizados são: o Drum Index e o Micum. O primeiro, inventado pelos japoneses, consiste em montar uma amostra de coque com uma distribuição granulométrica específica e colocar uma quantidade predeterminada num tambor de 1,5 metros de diâmetro com aletas internas e girá-lo por 150 voltas. Após esse tamboreamento, o material resultante é peneirado em uma peneira de 15 mm. O material retido na peneira é pesado e seu valor é dividido pelo peso total da amostra colocada dentro do tambor. O resultado dessa divisão é o DI 150/15 em porcentagem. Esse ensaio

tenta representar as quebras de coque por queda e abrasão. O Drum Index tem outro método chamado de DI 30/15. Esse teste tem o objetivo de analisar o coque antes dos primeiros manuseios. É utilizado para avaliar a influência da coqueificação na resistência do coque. É um teste pouco utilizado pelas usinas e com pouca frequência. O teste MICUM consiste no tamboreamento de 500 kg de uma amostra de coque em um tambor de 1 m de diâmetro por 1 metro de largura em rotação de 25 voltas por minuto durante 4 min. O Micum Index M_{80} é a porcentagem de coque maior que 80 mm, M_{40} é a porcentagem de coque maior que 40 mm, e M_{10} é a porcentagem de coque maior do que 10 mm após o tamboreamento. No Brasil e no Japão, o teste mais utilizado é o DI, enquanto na Europa e EUA é o Micum.

Resistência do coque após reação

O teste chamado de CSR (Coke Strength after Reaction) ou resistência após a reação do coque, foi desenhado pela indústria do aço japonesa, concretamente pela Nippon Steel Corporation em 1970. Esse método é utilizado para avaliar e representar a degradação do coque após sofrer reação com o gás CO_2 . Também é utilizado para prever qual será a resistência do coque na região mais crítica do alto forno, após sofrer a reação de oxidação pelo gás.

O teste consiste na introdução do coque residual do ensaio CRI em um tambor, após 600 revoluções (20 rpm), a massa residual acima de 10 mm é medida e seu percentual, referente à massa inicial, é calculado. Industrialmente é preferível um índice de CSR maior que 58%, embora esse indicador depende muito de cada região do mundo como foi apresentado na Tabela 9.

Uns dois mais importantes testes para determinar a reatividade do coque, é o chamado CRI (Coke Reactivity Index). Consiste em reagir uma amostra de coque em um reator a uma temperatura constante de 1100°C com um fluxo de gás CO_2 por um tempo de 2 horas. Conforme estabelecido na norma ASTM D- 5341. A razão da perda de massa apresentada pela amostra entre o início e o final do teste em relação à massa inicial em percentual, é chamado de índice de CRI ou de reatividade.

Os índices de CRI e CSR apresentam uma forte correlação, indicando o efeito da gaseificação do coque sobre a resistência mecânica após a reação. Para uma boa qualidade do coque, o CRI deve ser baixo e CSR alto. Se o coque reage

excessivamente com os gases oxidantes do alto forno que contêm proporções crescentes de dióxido de carbono, o coque irá enfraquecer e será degradado em partículas menores. A degradação excessiva do coque levará à redução da permeabilidade do leito dentro do alto forno.

Análises químicas

Os componentes importantes do coque são o teor de carbono, de enxofre e de fósforo, que são contaminantes do ferro gusa, de matéria volátil residual e das cinzas e, inclusive, a composição química da cinza. Essa composição é importante para o balanço de carregamento do alto forno. O alto forno deve trabalhar com um nível de basicidade da escória tal que evite contaminantes em excesso no ferro gusa e também mantenha a viscosidade da escória, tal que o vazamento dela desde dentro do forno seja bem feito. Além disso, é necessário controlar a quantidade de sais alcalinos dentro do forno. Um excesso de álcalis no alto forno pode provocar formação de cascão e prejudicar a marcha do forno. A umidade do coque também é importante, de modo que também deve ser feito ensaio de laboratório para avaliar essa variável, seja para saber a real quantidade de coque carregada, como também para o controle dessa umidade. Umidade excessiva no alto forno favorece o carregamento de finos que vão agregados ao coque.

Análise granulométrica

O tamanho do coque carregado é muito importante para a permeabilidade da carga aos gases no alto forno. Os principais índices controlados são tamanho médio do coque, a porcentagem menor do que 25 mm e a porcentagem maior do que 75 mm.

4.4 REATIVIDADE AO CO₂

No interior do alto forno acontece uma série de reações em função das condições termodinâmicas e cinéticas do processo. É possível dividir o alto forno em duas zonas, uma zona de preparação, onde o carbono do coque não reage, e uma zona de elaboração, onde acontece a reação do coque com o CO₂, chamada

reação de Bourdoudard(Equação 3)[12], na qual o CO₂ produzido pela redução indireta é reduzido pelo carbono.

Equação 3

Define-se a reatividade de um combustível sólido como a velocidade de reação deste com um agente de gaseificação adicionado em condições controladas de temperatura e pressão. A reatividade é uma propriedade cinética dos carvões e do coque. Quando a reação ocorre com CO₂ gasoso é chamada de carboreatividade (Equação 3)³².

A reatividade depende da estrutura, da mineralogia, da porosidade e da granulometria dos carvões e coques. Pode também ser afetada pelas variáveis de estado (pressão e temperatura)e de catalisadores, que podem ser externos ou internos. Catalisadores externos são substâncias que adicionadas ao sistema são capazes de alterar as velocidades da reação e, conseqüentemente, a reatividade. Já os catalisadores internos são substâncias existentes na amostra. A existência de catalisadores internos implica na variação da reatividade de carvões de origens diferentes, é determinada mediante a gaseificação isotérmica em leito fixo de coque ou carvão desgaseificado com dióxido de carbono.

Os fatores inerentes ao combustível podem também afetar a reatividade; estes fatores podem ser divididos em físicos e químicos. Como fatores físicos pode-se citar porosidade, permeabilidade, propriedades superficiais (razão volume-superfície do grão, orientação cristalográfica, área de superfície ativa), dureza e condutividade. Já nos fatores químicos situam-se o teor de voláteis, proporções relativas de variedades de carbono, teor de cinza, impurezas adicionadas e “rank” (grau de carbonificação do carvão). Outros fatores não inerentes que podem influenciar a reatividade são de tipo experimental como a preparação do semicoque (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de desgaseificação), a velocidade de aquecimento da reação de gaseificação, a temperatura de gaseificação e a pressão parcial do CO₂.

Devido a sua importância, alguns fatores serão explicados a seguir:

- **Tipo de carvão:** Sob a designação de carbonos amorfs são conhecidas diferentes formas de carbono obtidas por meio da decomposição térmica, em condições adequadas, de materiais ricos em carbono. Os carbonos amorfs incluem o negro de fumo, o coque, o carvão de retorta, o carvão vegetal e outros. A maior parte de carbonos amorfs apresenta diagramas de difração de raio-X semelhantes aos do grafite, mas as linhas, muito difusas, indicam a presença de cristais de dimensões variadas sem uma distribuição predominante.

As diferentes formas de carbono apresentam comportamentos distintos frente às reações químicas. O carbono amorfo é facilmente oxidado, enquanto que o grafítico, não. As propriedades dos carbonos amorfs aproximam-se continuamente às do grafite ordinário à medida que aumenta o tamanho dos cristais.

O coque e o semicoque são considerados como uma mistura do carbono grafítico e amorfo, sendo que a carboxireatividade é inversamente proporcional ao seu teor de grafite. Entre 1000 e 1500°C, o carbono amorfo pode transformar-se lentamente em grafítico, porém, sob efeito de catalisadores (que podem ser as próprias cinzas) a grafitização pode ocorrer em temperaturas mais baixas, aproximadamente 800°C.

Porosidade: a distribuição dos poros e microporos determinam a difusão dos reagentes durante a oxidação devido à maior ou menor superfície específica. A estrutura do coque é formada durante o processo de coqueificação, durante a saída dos gases, e paralelo com a fase de amolecimento inicia-se a formação dos poros na massa plástica. Depois, no decorrer da fase de inchamento a pressão dos gases e a viscosidade são alteradas formando os poros. Na fase de ressolidificação a viscosidade aumenta e o volume de poros alcança seu valor máximo. Posteriormente na fase de contração a estrutura tornasse mais estável aumentando a resistência do coque e diminuindo a microporosidade⁶⁷.

- **Permeabilidade:** É definida como a aptidão que possui o combustível de se deixar atravessar pelo gás. Assim, espera-se uma relação direta entre permeabilidade e reatividade.

- **Teor de Materiais Voláteis:** Mantendo-se constante o tratamento térmico, acha-se uma relação direta entre teor de voláteis e reatividade. Sob aquecimento, ocorre perda de matéria volátil, criando novas áreas de superfície. Entretanto deve-se lembrar que o carvão apresenta uma estrutura extremamente complexa. Um possível modelo para a estrutura do carvão apresenta camadas aromáticas e hidroaromáticas, unidas por ligações cruzadas através do enxofre, metilenas, etc. O aquecimento destrói as ligações cruzadas permitindo o alinhamento das unidades aromáticas, conduzindo a um decréscimo na área de superfície. Pelo fato dos carvões de baixo teor de voláteis apresentarem-se menos reativos que os de alto teor, espera-se que em tratamentos térmicos constantes a área de superfície criada pela retirada dos voláteis seja maior que o decréscimo de área ocorrido pelo alinhamento das camadas aromáticas.

- **Teor e composição das cinzas:** A função das cinzas na reatividade é de relevante importância devido às diversas maneiras pelas quais elas podem atuar: como material inerte, como inibidor, como catalisador da grafitização e como catalisador da reação de Boudouard. Como inibidor, se explica através do fato da sua fusão formar um “clinker” não poroso, o que impede a difusão do gás e, conseqüentemente, a reação entre o carbono e o gás reagente. Alguns estudos sugerem a ação catalítica das cinzas sobre a grafitização, no entanto, outros trabalhos consideram as cinzas como catalisador da reação de Boudouard. Adicionalmente, outras pesquisas têm analisado a correlação entre as impurezas presentes no carvão (principalmente sais e metais) e a reatividade; enquanto outras têm documentado que impurezas presentes nos sólidos carbonáceos aceleram significativamente a velocidade de gaseificação. Por fim, há duas maneiras que indicam como a remoção da matéria mineral pode afetar a reatividade do semicoque:
 - a) Matéria mineral atua como catalisador durante a gaseificação e, conseqüentemente, sua remoção diminui a reatividade do semicoque.
 - b) A desmineralização aumenta o volume dos poros, além de criar novos poros, elevando a reatividade.

A gaseificação com CO_2 do coque, que é um sólido poroso, envolve diferentes etapas:

- O transporte de massa do reagente (CO_2) e do produto (CO) através da película do gás das partículas de coque.
- O transporte de massa do reagente (CO_2) da superfície externa do coque para o sítio da reação através dos poros e o transporte de massa do produto (CO) para a superfície da partícula a partir do sítio da reação através dos poros.
- As reações químicas que ocorrem no local da reação, incluindo a adsorção de reagente gasoso (CO_2) da superfície de carbono e a dessorção do produto (CO) a partir da superfície de carbono.

Estas etapas variam dependendo das condições de reação, tais como a temperatura e cinética das reações que ocorrem durante o processo.

4.4.1 Cinética das Reações Heterogêneas

As reações gás-sólido podem seguir diversos caminhos, e envolvem uma série de etapas particulares. Diferentes modelos têm sido desenvolvidos focando determinar a relação entre a velocidade de decomposição térmica de um sólido e as variáveis de processo, como temperatura e estrutura porosa, entre outros. No geral, esses modelos descrevem a velocidade de uma reação química conforme a Equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 4}$$

Onde α representa o progresso da decomposição, variando entre 0 e 1, t é o tempo e $k(T)$ é a constante cinética da equação de Arrhenius (Equação 5).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde A é o fator pré-exponencial ou constante de Arrhenius, E é a energia de ativação, R a constante dos gases, e T a temperatura absoluta. Da Equação 4 se obtêm a Equação 6:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad \text{Equação 6}$$

A expressão $\int_0^\alpha \left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right]$ é conhecida na literatura como $g(\alpha)$. As funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ são expressões matemáticas derivadas baseadas em modelos teóricos do mecanismo da decomposição térmica. Sob condições isotérmicas a Equação 7:

$$g(\alpha) = k(T)t = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t \quad \text{Equação 7}$$

Mostra a relação entre os parâmetros cinéticos A , E e $g(\alpha)$.

A solução da Equação 7 permite o estabelecimento da relação entre α e o tempo, portanto, permite a previsão do progresso da reação como uma função do tempo a uma temperatura constante. A solução desta equação requer, no entanto, o conhecimento da função $g(\alpha)$.

O modelo utilizado neste trabalho, é conhecido como “modelo de núcleo não reagido”, neste modelo o começo da reação ocorre na camada mais externa e se propaga ao centro da partícula podendo deixar atrás de si uma camada de material sólido inerte (designados por “cinza”) em torno de um núcleo não reagido.

No caso em que a etapa mais lenta do processo na interfase gás-sólido seja dada pela reação química, o modelo pode ser representado pela Equação 8:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = kt \quad \text{Equação 8}$$

Outro modelo existente, é o Modelo de Jander utilizado em caso de reações controladas pela difusão, neste modelo partículas supõem-se esféricas, e somente pode ser aplicado aos estágios iniciais da reação. É representado pela Equação 9:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt \quad \text{Equação 9}$$

No Modelo de Crank, Ginstling e Brounshtein, não é levado em conta a variação do volume da partícula esférica durante a reação, esse modelo é representado pela Equação 10:

$$\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] = kt \quad \text{Equação 10}$$

Em seu artigo Rózycki⁸⁹, apresenta um método que permite a seleção da função $g(\alpha)$ que melhor descreve os resultados experimentais. O método chamado de Tempo Reduzido baseia-se na comparação de curvas traçadas no sistema de α - t_{red} (t_{red} é o "tempo reduzido"), geralmente a taxa $t/t_{0,5}$, onde $t_{0,5}$ é o tempo de progresso da decomposição quando $\alpha=0,5$ em uma determinada temperatura.

Se as curvas experimentais são transformadas neste sistema de coordenadas, elas são idênticas para experiências realizadas em várias temperaturas, mostrando assim que uma forma da função $g(\alpha)$ descreve a decomposição do composto investigado (chamado processo isocinético).

A seleção da função $g(\alpha)$ é baseada na comparação das curvas experimentais representadas graficamente no sistema α - t_{red} com curvas teóricas feitas para simular a função $g(\alpha)$. Os modelos teóricos de $g(\alpha)$ mostrados anteriormente são derivados de várias hipóteses relativas ao mecanismo do processo tendo em conta a etapa limitante da velocidade.

A comparação entre as curvas experimental e teórica é simples devido à possibilidade de calcular os valores das funções particulares $g(\alpha)$ e comparando-os com a razão t/t_r em relação ao progresso da decomposição α .

4.5 EFEITO DOS INERTES NA MISTURA DE CARVÕES

Para reduzir o custo global de produção na mistura de carvões e para melhorar o rendimento de coque produzido, vários aditivos carbonosos são usados juntamente com a mistura de carvões coqueificáveis⁹⁹. Esses aditivos permanecem sólidos durante o processo de coqueificação e podem afetar tanto a fluidez quanto o comportamento à contração da carga dentro do forno⁹¹.

Quando os inertes carbonosos, também chamados de anti-fissurantes, são adicionados a certas misturas em forma de finos, modificam o comportamento de coque diminuindo a fluidez da carga de carvão na fase plástica devido à absorção dos produtos da decomposição primária que agem como plastificadores do carvão fóssil; esse efeito é atribuído à área de superfície dos aditivos inertes⁸⁷. O material inerte pode reduzir a fluidez do carvão através da absorção dos compostos de pequena massa molecular produzidos quando o carvão é aquecido a temperaturas maiores do que 400°C e que são responsáveis pelo amolecimento e fusão do carvão.

Além disso, a adição destes materiais inertes à mistura de carvões pode resultar em um coque com ligações fracas e uma baixa resistência à abrasão.

Conseqüentemente, misturas de fluidez relativamente baixa têm uma capacidade limitada para aceitar aditivos inertes, pois esses aditivos possuem um efeito notável durante a contração do semicoque e, portanto, a resistência do coque depois da reação (CSR) se deteriora. Alguns autores⁹², com relação à resistência à quente, afirmam que os inertes geram texturas que aumentam a isotropia do carvão e o fazem mais reativo ao CO₂, portanto, diminuindo sua resistência após a reação. No entanto, quando na mistura há pouca quantidade de material inerte, estes podem ter impactos negativos sobre a resistência à compressão, pois não há material inerte suficiente para ajudar a engrossar as paredes dos poros no coque.

Os anti-fissurantes podem ter um efeito positivo sobre a resistência a frio do coque, quando são adicionados a uma base de carvões adequada e com uma granulometria apropriada. No entanto, outros autores⁹² afirmam que os inertes atuam como nucleantes e propagadores de fissuras durante a solidificação e contração do

coque ou semi-coque, o que faz com que a estrutura de coque seja menos compacta e menos resistente à degradação a frio.

Como já foi mencionada, a fluidez de uma mistura de carvões desempenha um papel importante na produção de coque de alta qualidade. Se a fluidez for demasiadamente baixa, a resistência do coque diminui devido à fraca adesão entre as partículas, como resultado da ausência de material que ligue os inertes na fase plástica. Pelo contrário, uma fluidez muito elevada produz reações de craqueamento inerentes do coque e torna-oporoso.

Portanto, a mistura de carvões deve ter uma fluidez ótima para produzir um coque de boa qualidade. Se a mistura de carvão tem fluidez suficiente, a tensão superficial durante a coqueificação tende a remodelar os poros em uma geometria mais esférica⁸. A forma do poro normalmente só pode ser distorcida por materiais inertes. Assim, as substâncias inertes têm uma alta tendência a diminuir a fluidez da mistura global.

A indústria procura projetar a carga de mistura de carvões com uma base de carvões que apresente uma elevada fluidez e que possa assimilar materiais inertes carbonáceos, tais como carvão vegetal, antracito e coque de petróleo, sem prejudicar a qualidade do coque.

Estudos anteriores⁹³ concluíram que a resistência e a fluidez do coque quando misturados com componentes inertes, não depende da forma ou o número de inertes, mas apenas da fração de volume de inertes. Além desta fração de volume de inertes, a capacidade de carga dos inertes na mistura dos carvões depende principalmente do arranjo de inertes no coque.

Os inertes podem ser incorporados de forma eficaz em uma mistura de carvão para produzir coque, se os outros componentes da mistura se tornam melhoradores da fluidez, entre esses componentes pode-se incluir o piche e/ou carvões de altíssima fluidez.

Ao mesmo tempo que se otimiza a mistura de carvão para se obter alta resistência do coque (CSR), também é necessário controlar a expansão da massa de coque durante a fase plástica na carga do forno para evitar pressão excessiva e inchaço, o que poderia causar danos nas paredes do forno⁹⁴.

4.5.1 Influência dos constituintes microscópicos

Os constituintes petrográficos do carvão influenciam diretamente sobre a fluidez da mistura de carvões⁹⁵. Os macerais do grupo da vitrinita tornam-se plásticos e atuam como material ligante que envolve os constituintes inertes durante a carbonização. Os constituintes do grupo da exinita tornam-se muito fluidos e se volatilizam mais do que os constituintes dos outros grupos. Finalmente os constituintes do grupo da inertinita permanecem inalterados durante a coqueificação exercendo um efeito depressivo sobre a fluidez. Esse efeito é mais significativo quanto mais finamente britados estiverem os carvões. Se os grãos inertes estão muito grossos, poderão causar núcleos radiais de fissuração em função das diferentes velocidades de contração que possuem em relação aos constituintes reativos, após o processo de saída dos voláteis⁸⁶.

4.5.2 Biocoque

O interesse no uso da biomassa como substituto dos tradicionais combustíveis fósseis é grande na atualidade devido ao interesse global em tudo o que está relacionado com as mudanças climáticas⁹⁵⁻⁹⁶. O raciocínio consiste em que a biomassa é um recurso renovável, possui um balanço nulo de emissões de CO₂, uma vez que todo CO₂ emitido é reabsorvido e fixado pelas florestas plantadas que também restituem O₂ para a atmosfera pela fotossíntese.

A substituição parcial de carvão fóssil metalúrgico por carvão vegetal em diferentes fases do processo produtivo do aço tem ganhado importância no Brasil, sendo que é um dos únicos países que tem mini altos fornos especializados operando exclusivamente a carvão vegetal. Esse carvão vegetal é utilizado como termo-redutor nos altos fornos, e como redutor nos fornos elétricos para a produção de ferroligas.

O carvão vegetal como fonte renovável apresenta vantagens ambientais em comparação ao uso do carvão fóssil. Na produção de 1 tonelada (t) de aço pela rota que utiliza coque, emite-se 1,883 tCO₂, 7 kg de SO₂ e fixa 1,274 t de O₂, enquanto que a rota a carvão vegetal “sequestra” 1,11 tCO₂ e regenera 0,164 t de O₂⁹⁸.

O grupo de pesquisa do ACARP⁹⁹, analisou diferentes tópicos relacionados com a otimização da produção de coque metalúrgico, tais como, emissão de gases na extração do carvão na mina e gestão sustentável de florestas plantadas para a produção de carvão vegetal, também investigou a produção de coque metalúrgico produto da mistura de carvão fóssil e carvão vegetal entre 5% e 10% em peso. Verificou-se o aumento da reatividade ao CO₂ da mistura de carvões com a adição de carvão vegetal, e foi estabelecida uma relação linear da reatividade ao CO₂ com a composição da mistura.

Misturas feitas de carvão fóssil não coqueificável de alto conteúdo de cinzas com diferentes tipos de biomassas: casca de coco, piche, melaço de cana e serragem de madeira, foram analisadas focando produção de coque,¹⁰⁰ Concluiu-se que a melhor mistura obtida podia ser feita com 30% em peso de melaço de cana. . Encontrou-se que o carvão não coqueificável misturado com uma adequada biomassa poderia produzir um coque de boa qualidade. Por fim, concluiu-se que partículas finas de carvão vegetal quando adicionadas em misturas de carvão fóssil atuam como material inerte e são totalmente incorporadas dentro da estrutura do coque.

Para avaliação da qualidade do coque metalúrgico, muitos parâmetros são usados, como a composição das cinzas, o tipo de carvão a ser utilizado, o tamanho das partículas, a resistência mecânica e a reatividade. A formação do coque metalúrgico relaciona o desenvolvimento da termoplasticidade durante a coqueificação com outras variáveis físicas que afetam a qualidade durante o tratamento. Com a adição de carvão vegetal nas misturas de fóssil, essas propriedades deverão ser consideradas e caracterizadas cuidadosamente.

4.5.3 Propriedades das Misturas de carvão vegetal e carvão fóssil

O primeiro estudo realizado no Brasil relacionado com a briquetagem de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal, “bio-coque”, foi feito por Brosch et al¹⁰. Esses autores testaram misturas de carvão vegetal e fóssil utilizando como aglutinante o melaço de cana com o objetivo principal de desenvolver técnicas experimentais para aproveitar finos de carvão vegetal em aglomerados, especialmente na forma de briquetes. Entre as misturas testadas, encontrou-se que

a mistura com 40% em peso de carvão vegetal e 60% carvão betuminoso forneceu os melhores valores em relação à resistência à compressão dos briquetes. Depois de serem tratados termicamente. A resistência mecânica e o comportamento a combustão dos briquetes, for analisado visando a utilização de carvão nacional adicionando biomassa.

A adição de carvão vegetal em blendas de carvões fósseis utilizadas na fabricação de coque foi estudada por MacPhee et. al.⁷. Entre os principais resultados obtidos foram que a adição de carvão vegetal até 10% na mistura produz um aumento na reatividade (CRI) do bio-coque, e conseqüentemente uma diminuição na resistência após reação com CO₂ (CSR). Concluíram então, que com a introdução de carvão vegetal finamente moído em uma mistura de carvões coqueificáveis produz-se coque de baixa qualidade. Isto foi relacionado com o resultado da alta concentração de cálcio, assim como outros constituintes da cinza no carvão que produzem um coque mais reativo ao CO₂. Finalmente sugere-se aumentar o tamanho das partículas para assim obter uma melhor qualidade de coque.

Mourão et al.¹⁰¹ substituíram entre 10% a 50% de carvão coqueificável, misturaram com carvão vegetal e briquetaram em prensa hidráulica. As amostras foram tratadas termicamente e depois foi testada sua resistência à compressão depois do tratamento.

Os briquetes apresentaram propriedades que dependem da quantidade de carvão na mistura. Assim mesmo, não encontraram uma relação clara entre a quantidade de carvão na mistura e a reatividade dos briquetes. Os autores concluíram também que depois da reação com CO₂, a resistência à compressão diminuiu e que os briquetes contendo 20% em peso de carvão vegetal apresentaram os maiores valores de resistência antes e depois da reação, e alta reatividade.

Em seu trabalho Nget al.⁹⁸ analisaram três tipos de amostras diferenciadas pela quantidade de carvão vegetal (2%, 3% e 5%) e compararam com uma amostra padrão da mistura de carvões fósseis; essas amostras foram tratadas termicamente, foram analisadas em relação a sua reatividade, em atmosfera de CO₂ com uma temperatura de 1000°C durante 60 min. Os carvões com adição do 2% e 3% de carvão vegetal apresentaram um comportamento cinético idêntico à amostra padrão. A amostra com adição de 5% foi mais reativa ao CO₂; nesta amostra, a gaseificação

começou a temperatura mais baixa (825°C) comparada com as outras amostras. Devido à maior reatividade das amostras com adição de 5% de carvão vegetal os autores calcularam uma maior constante de gaseificação (0,14%/min).

Finalmente, nesse trabalho concluíram que a adição de carvão vegetal abaixo de 3% não afeta a reatividade ao CO₂. Assim, para porcentagens maiores de 3% de carvão vegetal o bio-coque é mais reativo, e pode ser usado para melhorar a eficiência da reação no alto forno na zona de reserva térmica¹⁰². O uso de um carvão mais reativo significa que a gaseificação com CO₂ pode ser feita a temperaturas mais baixas, resultando na redução da temperatura na zona de reserva térmica.

As emissões de CO₂, calculadas para as condições desse trabalho^{66,98} diminuíram de 1,20 tCO₂/tHM para 1,14 tCO₂/tHM. Assim mesmo propõe-se a utilização do índice de alcalinidade como parâmetro para estimar a quantidade de carvão vegetal que pode ser misturado com o carvão fóssil para ser usado no alto forno.

Diez et al.⁹, analisaram a reatividade em misturas de carvão coqueificável com 2% de carvão vegetal, madeira e alguns dos componentes da madeira, tais como, hemicelulose, celulose e lignina. Foi feita uma mistura independente para cada um destes componentes. Em termos gerais, neste estudo, os perfis de reatividade obtidos de um coque referência e os coques com adição de 2% foram muito similares ao comportamento mostrado por materiais porosos e carbonosos de diferentes tipos de biomassa. Os coques com adição de carvão vegetal de Eucalipto e Oliveira foram mais reativos que os coques produzidos com a adição dos componentes da madeira separadamente.

A reatividade depende do acesso que o gás reativo tem à área de superfície interna do coque. Desse modo se vê influenciada pela evolução contínua da estrutura de carbono com o aumento da temperatura e do tempo de residência em uma atmosfera de CO₂, assim como pela presença de espécies catalíticas.

No começo da reação de gaseificação com o CO₂ a estrutura do carvão é mais desorganizada, devido a defeitos estruturais, depois se ativa gradualmente pela adsorção do agente de gaseificação⁹. Por conseguinte, a reatividade até certo limite (característico de cada coque) aumenta na medida em que a reação acontece. Depois, a área de superfície ativa disponível começa a diminuir, devido à redução no número de sítios potenciais de gaseificação por massa residual e à acumulação de

estruturas de carbono mais ordenadas e mais resistentes aos sítios de CO₂ sob as condições isotérmicas.

Na Figura 16, na fase não isotérmica (até cerca de 15 min), observa-se uma primeira zona com leves aumentos de reatividade e o coque sofrendo ativação de superfície, nessa zona o grau de conversão é desprezível (<1%). Depois desse período, é seguida uma fase de um aumento contínuo na reatividade até um valor máximo (R_{max}) com um consequente aumento no grau de conversão. Nessa fase de gaseificação, o aumento da temperatura continua e é o principal fator responsável pelo aumento na reatividade ao CO₂ do coque.

Figura 17 – Evolução do grau de conversão e reatividade ao CO₂ de coques produzidos de carvão fóssil e suas misturas com 2% biomassa (madeira e carvão vegetal)

Fonte: Diez ET al.⁹

Quando a madeira é adicionada ao carvão fóssil, a conversão do coque é ligeiramente maior (7,4% e 8,8%) e o tempo para atingir R_{max} é ligeiramente mais longo (35-37 min). No entanto, no caso da adição de carvão vegetal, o R_{max} acontece próximo do final das condições dinâmicas, após 23 e 29 min de reação global, e o grau de conversão é de 4,8% e 5,8% para o carvão fóssil misturado com carvão de Eucalipto e misturas com carvão de Oliveira.

Finalmente, afirma-se nessa pesquisa, que o grau de conversão máximo é sempre menor para coques obtidos com adição de dois carvões e maior para coques obtidos com adição de madeira.

Uma das conclusões da pesquisa de Diez, et al⁹ o conteúdo de oxigênio e a funcionalidade do aditivo (madeira, carvão vegetal, componentes lenhosas), a composição das cinzas das matérias primas, a inibição do desenvolvimento da

fluidez na mistura carbonizada, a presença de partículas isotrópicas porosas da biomassa e a microporosidade dos coques, tudo isso contribui ao aumento da reatividade ao CO_2 dos coques. Adicional a isso, existe uma relação entre esses mesmos fatores que ajuda a explicar as diferenças no comportamento à gasificação dos coques.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

A madeira (Eucalipto Saligna com sete anos de idade) utilizada neste trabalho na produção do carvão vegetal foi fornecida pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ). A temperatura e tempo de carbonização foram de 400°C durante 3 horas. Inicialmente foram feitos testes preliminares com dois carvões fósseis coqueificáveis, Blue Creek e Chipanga (médio voláteis e de média fluidez), doados pela siderúrgica USIMINAS-Cubatão e pela Mineradora VALE respectivamente. No entanto, os ensaios definitivos foram apenas desenvolvidos com o carvão vegetal e o carvão fóssil Chipanga. Na Tabela 10 são apresentadas as análises imediatas dos três carvões de acordo com a norma ASTM D3172; na Tabela 11 a composição química das cinzas dos carvões fósseis, aclarando que esses dados foram fornecidos pela empresa, e na Tabela 12 e a Tabela 13 as principais características plásticas e petrográficas do carvão Chipanga.

A composição química das cinzas dos carvões vegetais do eucalipto saligna e do eucalipto comum é apresentada na Tabela 14. Três gramas de cada tipo de eucalipto foram determinados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X. A perda a fogo (PF) foi efetuada a 1020°C por 2h. Os valores expressos foram normalizados a 100%

Tabela 10 – Análise imediata dos carvões utilizados			
	Blue Creek	Chipanga	Carvão Eucalipto Saligna
Matéria Volátil [%]	28,1	23.86	33,71
Cinzas [%]	7,2	10.56	1,62
Carbono Fixo [%]	64,7	65.58	64,67

Fonte: Própria.

Tabela 11 – Composição das cinzas dos carvões fósseis

Substância	Blue Creek [%]	Chipanga [%]
CaO	3,1	2.57
MgO	1,1	0.73
SiO ₂	48,3	58.38
Al ₂ O ₃	25,9	26.71
K ₂ O	2,4	1.59
Na ₂ O	0,9	0.26
P ₂ O ₅	1,2	1.82
Cr ₂ O ₃	0,9	
TiO ₂	1,5	2.25
MnO	0,1	0.01
Fe ₂ O ₃	12,8	2.30
NiO	0,6	
CuO	0,1	
ZnO	0	
BaO	0,4	
SO ₃	-	0.44

Fonte: Própria.

Tabela 12 – Características plásticas do carvão Chipanga (Plastômetro Gieseler).

	T. de início de amolecimento (°C)	T. de máxima fluidez (°C)	T. de solidificação (°C)	Máxima fluidez (ddpm)
Chipanga	402	463	492	302
	403	458	490	307
Média	403	461	491	305

Fonte: Própria.

Tabela 13 – Características petrográficas do carvão Chipanga.

Reflectância (%)	R₀	1.19
	Desvio Padrão R ₀	0.06
	Vitrinita	79.7
Composição	Exinita	0.2
maceral (%)	Semifusinita	10.5
	Outras inertinitas	3.4
	Matéria mineral	6.2

Fonte: Própria.

Tabela 14 – Composição das cinzas dos carvões vegetais

Substância	Eucalipto Saligna [%]	Eucalipto Comum [%]
CaO	54,2	39.8
NiO	0,4	20.6
TiO ₂	0,1	3.21
CuO	0,1	4.59
Cr ₂ O ₃	0,9	9.44
BaO	0,8	3.07
ZnO	0	10.1
Al ₂ O ₃	1,2	
SiO ₂	2,1	
MnO	0,9	1.23
Fe ₂ O ₃	5,7	3.16
Na ₂ O	1,7	0.122
P ₂ O ₅	7	0.226
MgO	10,7	
K ₂ O	12,7	0.659
others	1,4	

Fonte: Própria.

5.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A medição da distribuição dos tamanhos das partículas dos diferentes carvões foi feita em equipamento Malvern Instruments (MAL 059-16), usando como meio de dispersão água deionizada e detergente como dispersante. Nas Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 podem ser observadas as características de realização do ensaio, assim como os resultados da distribuição tanto para o carvão vegetal como para o carvão fóssil.

Tabela 15 – Características técnicas do ensaio para descrição da distribuição do tamanho de partícula

Tipo de carvão	Vegetal	Fóssil
Concentração	0.0092%Vol	0.0045%Vol
Span	5.086	2.759
Uniformidade	1.58	0.85
Tipo de Distribuição	Volume	Volume
Área de superfície específica	0.397 m ² /g	0.76 m ² /g
D[3,2]	15.112 µm	7.890 µm
D[4,3]	68.167 µm	20.244 µm

d(0.1)	6.294 μm	3.631 μm
d(0.5)	34.145 μm	14.980 μm
d(0.9)	179.951 μm	44.960 μm

Fonte: Própria.

Figura 18 – Distribuição de tamanho de partícula do carvão vegetal

Fonte: Própria.

Tabela 16 – Distribuição de tamanho de partícula de carvão vegetal

Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %
0.02	0.00	1.002	0.24	50.238	58.20
0.02	0.00	1.125	0.33	56.368	60.69
0.03	0.00	1.262	0.42	63.246	63.69
0.03	0.00	1.416	0.54	70.963	65.99
0.03	0.00	1.589	0.67	79.621	68.85
0.04	0.00	1.783	0.85	89.337	71.84
0.04	0.00	2.000	1.07	100.237	74.94
0.045	0.00	2.244	1.35	112.468	78.08
0.05	0.00	2.518	1.71	126.191	81.21
0.056	0.00	2.825	2.18	141.589	84.26
0.063	0.00	33.170	2.76	158.866	87.14
0.071	0.00	3.557	3.50	178.250	89.79
0.08	0.00	3.991	4.40	200.000	92.17
0.089	0.00	4.477	5.49	224.404	94.25
0.1	0.00	5.024	6.79	251.785	96.00
0.112	0.00	5.637	8.32	282.508	97.44
0.126	0.00	6.325	10.08	316.979	98.56
0.142	0.00	7.096	12.08	355.656	99.36
0.153	0.00	7.962	14.31	399.052	99.85
0.178	0.00	8.934	16.76	447.744	100.00
0.2	0.00	10.024	19.40	502.377	100.00
0.224	0.00	11.247	22.21	563.677	100.00
0.252	0.00	12.619	25.14	632.456	100.00
0.283	0.00	14.159	28.15	709.627	100.00
0.317	0.00	15.887	31.20	796.214	100.00

Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %
0.356	0.00	17.825	34.24	893.367	100.00
0.399	0.00	20.000	37.25	1.002.374	100.00
0.448	0.00	22.440	40.18	1.124.683	100.00
0.502	0.00	25.179	43.01	1.261.915	100.00
0.564	0.00	28.251	45.74	1.415.892	100.00
0.632	0.00	31.698	48.36	1.588.656	100.00
0.71	0.03	35.566	50.88	1.782.502	100.00
0.796	0.10	39.905	53.34	2.000.000	100.00
0.893	0.17	44.774	55.77		

Fonte: Própria.

Figura 19 – Distribuição de tamanho de partícula do carvão fóssil

Fonte: Própria.

Tabela 17 – Distribuição de tamanho de partícula de carvão fóssil

Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %
0.020	0.00	1.002	1.03	50.238	92.66
0.022	0.00	1.125	1.28	56.368	94.97
0.025	0.00	1.262	1.58	63.246	96.82
0.028	0.00	1.416	1.95	70.963	98.24
0.032	0.00	1.589	2.40	79.621	99.24
0.036	0.00	1.783	2.96	89.337	99.85
0.040	0.00	2.000	3.65	100.237	100.00
0.045	0.00	2.244	4.49	112.468	100.00
0.050	0.00	2.518	5.49	126.191	100.00
0.056	0.00	2.825	6.68	141.589	100.00
0.063	0.00	33.170	8.08	158.866	100.00
0.071	0.00	3.557	9.69	178.250	100.00
0.08	0.00	3.991	11.53	200.000	100.00
0.089	0.00	4.477	13.61	224.404	100.00
0.1	0.00	5.024	15.93	251.785	100.00
0.112	0.00	5.637	18.51	282.508	100.00

Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %	Tamanho (μm)	Vol abaixo %
0.126	0.00	6.325	21.34	316.979	100.00
0.142	0.00	7.096	24.43	355.656	100.00
0.159	0.00	7.962	27.77	399.052	100.00
0.178	0.00	8.934	31.36	447.744	100.00
0.2	0.00	10.024	35.18	502.377	100.00
0.224	0.00	11.247	39.21	563.677	100.00
0.252	0.00	12.619	43.43	632.456	100.00
0.283	0.00	14.159	47.81	709.627	100.00
0.317	0.00	15.887	52.31	796.214	100.00
0.356	0.00	17.825	56.89	893.367	100.00
0.399	0.00	20.000	61.51	1.002.374	100.00
0.448	0.02	22.440	66.11	1.124.683	100.00
0.502	0.09	25.179	70.63	1.261.915	100.00
0.564	0.19	28.251	75.02	1.415.892	100.00
0.632	0.31	31.698	79.21	1.588.656	100.00
0.71	0.46	35.566	83.12	1.782.502	100.00
0.796	0.63	39.905	86.70	2.000.000	100.00
0.893	0.81	44.774	89.89		

Fonte: Própria.

5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.

5.3.1 Moagem:

Prévio à preparação do bio-coque é necessário a moagem do carvão para determinar a granulometria correta de cada amostra. Neste trabalho a moagem inicial dos diferentes tipos de carvão foi realizada durante 2 minutos de maneira mecânica utilizando moinho de discos.

5.3.2 Tamanho de partícula do carvão:

Subseqüente à moagem, os carvões fósseis e vegetal com tamanhos de partícula acima de 325 mesh foram triturados manualmente utilizando almofariz e pistilo. Nos ensaios preliminares peneiras de 325 (0.44mm), 270 (0.53mm), 200 (0.74mm) e 150 (0.100 mm) mesh foram utilizadas para separar o material e estabelecer o tamanho de partícula adequado.

Nos ensaios finais, tanto para os briquetes cilíndricos como para os briquetes de tipo travesseiro, as partículas do carvão vegetal e do carvão Chipanga foram obtidas na peneira de 325 (0.44mm) foram utilizadas na preparação das misturas..

5.3.3 Misturas de carvão fóssil e vegetal na preparação dos briquetes

Briquetes Cilíndricos: Para estabelecer as quantidades ótimas de carvão vegetal na preparação dos briquetes, diversas misturas (carvão vegetal/carvão fóssil) foram analisadas, na forma de briquetes cilíndricos. A partir do coque de referência (0% carvão vegetal), misturas utilizando 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50% de carvão vegetal foram realizadas em misturador manual.

Procurando ter briquetes com as mesmas dimensões, foi compactado um grama (1g) de mistura a frio, usando matriz cilíndrica de 11,5 mm (Fonte: Própria9a) de diâmetro. Quando a variável de fabricação analisada não foi a pressão de compactação, pode ser assumido que os briquetes foram prensados com uma pressão de 3,45 MPa (500 PSI) utilizando prensa hidráulica. Por fim, são obtidos briquetes cilíndricos de biocoque com Fonte: Própriab.

Figura 20 – Elementos para a fabricação de briquetes. a) Matriz cilíndrica de 11,5 mm de diâmetro utilizada para formar briquetes. b) briquete cilíndrico de biocoque 11,4 mm de diâmetro.

a

b

Fonte: Própria

Na Tabela 18 podem ser encontrados os dados das diferentes pressões e as medidas dos briquetes cilíndricos que foram feitos variando a pressão de compactação.

Tabela 18– Medidas dos briquetes cilíndricos com 15% de CV feitos com variação da pressão de compactação

Pressão MPa	[Psi]	Medidas Antes do TT		
		h (mm)	Dia (mm)	Peso (g)

0.47	68.00	14.35	11.50	1.00
3.45	500.00	9.09	11.60	0.99
6.89	1000.00	8.71	11.60	1.00
10.34	1500.00	8.14	11.60	0.98
13.79	2000.00	8.20	11.60	1.02
17.24	2500.00	8.00	11.60	1.01
20.68	3000.00	8.48	11.50	1.00

Fonte: Própria

Preparação de Briquetes da máquina briquetadeira (tipo travesseiro):

Foram preparadas misturas de carvão vegetal e carvão fóssil na proporção de 15%wt de carvão vegetal e 85%wt carvão fóssil. A mistura foi feita manualmente e compactada em máquina briquetadeira laboratorial (Figura 20), as principais medidas dos briquetes antes e depois do tratamento térmico (TT) são apresentadas na. Figura 21. Os pesos médios antes e depois do tratamento são de 3,99g e 2,98g respectivamente.

Figura 21 – Máquina briquetadeira utilizada na preparação de briquetes tipo travesseiro

Fonte: Própria

Figura 22 - Principais medidas dos briquetes antes e depois do tratamento térmico (TT)

Fonte: Própria

Foi constatado que é necessário carregar no mínimo 500 gramas de mistura de carvões fóssil e vegetal para que se possa briquetar. Os parâmetros operacionais da briquetadeira são:

- Força entre rolos;
- Torque dos rolos;
- Velocidade dos rolos;
- Distância entre rolos (predefinida para 0,5 mm);
- Velocidade da rosca de alimentação.

As condições de trabalho da briquetadeira foram determinadas empiricamente. As variáveis controláveis foram a velocidade da rosca de alimentação e a velocidade dos rolos. A força entre rolos foi controlada por uma bomba hidráulica e deveria estar entre 20 e 50 kN. Para os experimentos realizados, foi definida uma pré-carga (sem material entre os rolos) de 35 kN por meio da bomba hidráulica. A força, com material entre os rolos, variou entre cerca de 20 a 40 kN, dependendo das configurações de velocidade dos rolos e velocidade da rosca de alimentação. A velocidade dos rolos variou entre 1,0 a 1,5 RPM, enquanto a velocidade da rosca de alimentação variou entre aproximadamente 30 a 50 RPM.

5.4 POROSIDADE

Foi feita análise de porosimetria nos diferentes briquetes cilíndricos e tipo travesseiro utilizando porosímetro de mercúrio na faixa de 0,01-440 MPa.

5.5 TRATAMENTO TÉRMICO (TT):

Os briquetes cilíndricos fabricados com carvão vegetal/carvão Chipanga, foram submetidos a diversos tratamentos térmicos para a obtenção dos respectivos biocoques. Todos os tratamentos feitos nos briquetes cilíndricos foram realizados em forno vertical com aquecimento à resistência elétrica, sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação. Cada tratamento é descrito brevemente e representado graficamente na Figura 22. No geral esses tratamentos incluem dois patamares de temperatura, o primeiro na faixa dos 500°C, para fluidificação dos carvões fosseis eo segundo a 1100°C para que o biocoque adquira a resistência suficiente.

Figura 23 – Perfis térmicos utilizados no tratamento dos biocoques analisados.

Fonte: Própria

- **TT1:** **a)** Partindo da temperatura ambiente até atingir 500 °C em 3h – **b)** Temperatura constante 500°C durante 1h – **c)** Aumento da temperatura até 1100°C em 3h- **d)** Temperatura constante 1100°C durante 1h
- **TT2:** **a)** Partindo da temperatura ambiente até atingir 500 °C em 2h – **b)** Temperatura constante 500°C durante 1h – **c)** Aumento da temperatura até 1100°C em 2h- **d)** Temperatura constante 1100°C durante 1hr

- **TT3:** **a)** Partindo da temperatura ambiente até atingir 500 °C em 1h – **b)** Temperatura constante 500°C durante 1hr – **c)** Aumento da temperatura até 1100°C em 1hr- **d)** Temperatura constante 1100°C durante 1hr.

O tratamento térmico aplicado nos briquetes tipo travesseiro foi feito em forno tipo mufla com objetivo de poder tratar termicamente um maior numero de briquetes conforme se ilustra na Figura 23b). O tratamento que foi utilizado para esses briquetes foi o TT1. A disposição do cadinho contendo os briquetes dentro do forno é apresentada na Figura 23a), as navículas foram condicionadas numa caixa refratária e passando dentro do forno gás nitrogênio para evitar a oxidação dos briquetes alem disso a caixa foi selada com argila. Na figura, é observado um tubo a alumina saindo da caixa refrataria para permitir a saída dos voláteis durante a carbonização.

Figura 24– Disposição dos briquetes tipo travesseiro com 15% CV dentro do forno tipo mufla

a)

b)

Fonte: Própria

5.6 SEQUÊNCIA DE ENSAIOS

Com a finalidade de melhorar a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho, na Tabela 19, é explicada a combinação das variáveis de fabricação fixas com as variáveis estudadas em cada rodada de ensaios.

Tabela 19 – Resumo das variáveis estudadas do processo de fabricação e tratamento dos briquetes

Categoria	Parâmetro	Unidade	Rodada de ensaios					
	Variável Estudada		Tipo de Carvão/ Proporção de CV	Tamanho de Partícula	Temperatura Máxima	Tipo de Tratamento térmico	Pressão de Compactação	Proporção de CV
Briquete	Formato do Briquete		Cilindro	Cilindro	Cilindro	Cilindro	Cilindro	Travesseiro
	Pressão de Compactação	MPa	3,4	3,4	3,4	3,4	0,5, 3,4, 6,9, 10,3, 13,8, 17,2, 20,7	NA
Carvão fóssil	Tipo de carvão		Blue Creek / Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga
	Tamanho de Partícula	µm	44	44, 53, 74, 100	44	44	44	44
Carvão Vegetal	Proporção no briquete	%	0, 5, 10, 15, 20, 30, 50	15	15	15	15	0, 15
Tratamento Térmico	Tamanho de Partícula	µm	<44	44	44	44	44	44
	Temperatura Máxima	K	1373	1373	773, 1373	1373	1373	1373
	Tipo de Tratamento		TT3	TT3	TT3	TT1, TT2, TT3	TT3	TT3

Fonte: Própria

Como se observa nesta tabela, inicialmente foram utilizadas para a fabricação das amostras de biocoque diferentes proporções de carvão vegetal e dois tipos de carvão fóssil. Depois de selecionado o tipo de carvão fóssil, foram selecionados os briquetes cuja proporção de carvão vegetal apresentou maior resistência à compressão. Posteriormente foram analisadas as influências das distintas variáveis do processo de fabricação: tamanho de partícula do carvão fóssil, temperatura máxima do tratamento térmico, tipo de tratamento térmico e pressão de compactação. Finalmente com esses parâmetros avaliados, foram fabricados os briquetes “tipo travesseiro” na máquina briquetadeira com o principal objetivo de avaliar a influência da proporção de carvão vegetal na resistência a compressão e na reatividade ao CO₂.

5.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.

Ensaio destrutivo foram aplicados sobre os briquetes cilíndricos os quais foram posicionados de maneira vertical na máquina universal de ensaios mecânicos. Os testes foram realizados com células de carga de 500-2000 kfg e velocidade de deslocamento de 3 mm/min.

Para os briquetes tipo travesseiro, os briquetes foram posicionados deitados no porta amostras da máquina universal, tendo um sentido da carga de compressão perpendicular ao briquete. Com as mesmas especificações do ensaio dos briquetes cilíndricos.

Encontrou-se dificuldade em medir a resistência à compressão dos briquetes sem adição de carvão vegetal, devido a seu formato irregular, por esse motivo, alguns dos briquetes foram lixados até normalizar sua forma ao formato inicial elipsóide.

Os resultados dos ensaios de resistência a compressão são o resultado da média aritmética de cinco amostras para cada variável.

5.8 ENSAIOS DE REATIVIDADE AO CO₂.

Os briquetes cilíndricos foram lixados manualmente até a obtenção de briquetes esféricos, os quais foram acoplados à balança analítica e suspensos em

atmosfera de nitrogênio com vazões de 0.06, 0.16, 0.18, 0.28, 0.32 e 0.36 m³/h dentro do forno a temperaturas constantes de 900, 1000, 1100 e 1150 °C. Logo em seguida (10 minutos depois) a atmosfera foi substituída pelo CO₂. Durante esta fase, os briquetes foram expostos ao CO₂ em tempos diferentes que oscilaram entre 36 e 120 minutos. Os dados de perda de massa das amostras foram obtidos a partir do display da balança utilizando webcam e um computador para processar os dados. Finalmente as amostras foram esfriadas dentro do próprio forno, novamente em atmosfera de nitrogênio. Na Tabela 20 encontra-se a descrição das variáveis de fabricação dos briquetes, assim como as variáveis estudadas nos diferentes ensaios de reatividade ao CO₂.

Tabela 20 – Resumo das variáveis estudadas nos ensaios de reatividade ao CO₂

Categoria	Parâmetro	Unidade				
	Variável Estudada		Proporção de CV	Vazão do Gás CO ₂	Temperatura do ensaio	Proporção de CV
Briquete	Formato do Briquete		Pelota	Pelota	Pelota	Travesseiro
	Pressão de Compactação	MPa	3,4	3,4	3,4	NA
Carvão fóssil	Tipo de carvão		Chipanga	Chipanga	Chipanga	Chipanga
	Tamanho de Partícula	µm	44	44	44	44
Carvão Vegetal	Proporção no briquete	%	0, 5, 10, 15	0, 15	0, 5, 10, 15	0, 15
	Tamanho de Partícula	µm	44	44	44	44
Tratamento Térmico	Temperatura Máxima	K	1373	1373	1373	1373
	Tipo de Tratamento		TT3	TT3	TT3	TT3
Condições do ensaio de reatividade	Temperatura Máxima do ensaio	K	1423	1423	1173, 1273, 1423	1173, 1273, 1423
	Vazão do gás CO ₂	M ³ /h	0.28	0.06, 0.16, 0.18, 0.28, 0.32, 0.36	0,28	0.28

Fonte: Própria

Os briquetes tipo travesseiro foram expostos ao mesmo procedimento experimental nos testes de reatividade ao CO₂ com a diferença de que esses briquetes não foram lixados em forma esférica.

5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

As morfologias dos briquetes utilizados tanto nos ensaios de resistência à compressão como aqueles utilizados nos testes de reatividade ao CO₂ foram analisadas em microscópio eletrônico (100x, 500x, 1000x, 2000x). Como preparação previa à reprodução das micrografias, os briquetes resultantes do teste de resistência foram lixados a fim de retirar o excesso de cinzas e assim como os fragmentos resultantes do teste de resistência à compressão, foram recobertos com ouro e logo depois submetidos a vácuo durante 8 horas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização e na obtenção dos parâmetros de fabricação dos briquetes de diferentes formatos. Inicialmente foram utilizados para a produção do biocoque, com diferentes proporções de carvão vegetal, dois tipos de carvões fósseis, blue creek e chipanga. A resistência à compressão dos briquetes foi utilizada como principal parâmetro de seleção, com a finalidade de selecionar apenas um só tipo de carvão fóssil para o desenvolvimento da pesquisa. Avaliando somente esses dois parâmetros, tipo de carvão fóssil associada à proporção de carvão vegetal na mistura, o Chipanga obteve os melhores valores de resistência a compressão.

Na primeira parte deste capítulo, analisa-se a densidade aparente, e a influência na resistência à compressão das distintas variáveis do processo de fabricação: tamanho de partícula do carvão fóssil, temperatura máxima do tratamento térmico, tipo de tratamento térmico e pressão de compactação. Posteriormente com esses parâmetros selecionados, foram fabricados os briquetes “tipo travesseiro” na máquina briquetadeira com 15% de carvão vegetal na mistura e sem adição de carvão vegetal.

Em seguida apresenta-se a avaliação cinética da reação ao CO₂, assim como a análise da estrutura e morfologia do biocoque.

6.1 CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS DE FABRICAÇÃO PARA BRIQUETES CILÍNDRICOS

6.1.1 Densidade Aparente em função da variação da proporção de Carvão vegetal

Os resultados de densidade aparente como uma função da porcentagem de carvão vegetal para os dois carvões antes e depois do tratamento térmico, são apresentados na Figura 24. Nesta figura cada ponto pertence as médias de 6 amostras para cada condição de ensaio.

Figura 25 – Densidade aparente da mistura de carvão fóssil e carvão vegetal, antes e depois de tratamento térmico a 1373K. a) Chipanga, b) Blue Creek.

a)

b)

Fonte: Própria.

Antes do tratamento térmico, nota-se que com o aumento da porcentagem de carvão vegetal a densidade aparente dos briquetes diminui linearmente, para ambos

os carvões, isso devido à menor densidade do carvão vegetal comparado com o carvão fóssil.

Após o tratamento térmico, observa-se que para a faixa aproximada entre 0 e 20% de carvão vegetal na mistura, a densidade aumenta, isso pode ser devido a que o carvão vegetal agindo como um inerte, ajuda a saída dos gases e diminui a porosidade produzida pelo carvão fóssil durante a fluidificação.

Durante o tratamento térmico, a amostra libera matéria volátil, o que tem dois efeitos: diminui a massa da amostra e tende a formar poros na massa de carvão amolecido, o que afeta volume da amostra. A densidade final depende da facilidade com que esta matéria volátil é liberada. Os briquetes, após o tratamento térmico, mostram um aumento na densidade aparente quando a proporção de carvão vegetal de madeira aumenta de 0 a 15% em peso.

Pode-se observar que, segundo a Figura 24, o efeito do carvão vegetal para as proporções com 10 e 30%wt de biomassa, para o Chipanga e o Blue Creek respectivamente, a tendência é o de tornar densidade final, após o tratamento térmico maior que a densidade inicial. Para proporções de carvão vegetal menores que esses valores, e devido à ausência da estrutura do inerte que favorece a saída dos gases, os briquetes apresentaram inchamento e a densidade final foi menor que a inicial.

Os resultados da densidade aparente dos briquetes podem ser reforçados com os resultados da porosimetria de mercúrio, nestes ensaios os dados mostraram que 52% do volume da amostra sem carvão de madeira são poros, enquanto que 26% do volume da amostra com 15 % Em peso de carvão vegetal são poros como pode ser analisado na Tabela 21..

Tabela 21– Resultados da porosimetria de mercúrio para briquetes cilíndricos com 0 e 15%wt de carvão vegetal

Amostra	BC0%	BC15%
Total Intrusion Volume [mL/g]	0,5245	0,2614
Bulk Density [g/mL]	0,9488	1,0512
Apparent (skeletal) Density [g/mL]	1,889	1,450
Porosity [%]	49,763	27,483
Stem Volume Used [%]	15	23

Fonte: Própria.

Em síntese os briquetes com 5% em peso ou menos de carvão vegetal apresentaram inchaço, e suas densidades finais são inferiores aos valores iniciais; os briquetes com 10% em peso ou mais de carvão vegetal de madeira encolhem, fazendo com que a densidade aparente dos briquetes tratados termicamente aumente. estes fenômenos ocorrem provavelmente porque a estrutura do carvão vegetal ajuda a saída matéria volátil produzida durante a fase fluida do carvão fóssil, reduzindo a porosidade. Para os teores de carvão de madeira de mais de 15% em peso, o efeito da densidade do carvão vegetal supera o efeito da densificação, diminuindo a densidade do biocoque.

6.1.2 Densidade Aparente do biocoque em função da variação da pressão de compactação a verde

Durante a aplicação de pressão em uma mistura de carvões dentro de uma matriz cilíndrica, o pó sofre compactação, ou seja, as partículas são forçadamente colocadas umas mais próximas das outras, e o material experimenta um rearranjo que causa a diminuição das medidas do briquete, especificamente em sua altura. Essa compactação reflete uma mudança na densidade aparente. As partículas experimentam um estágio de deformação plástica, podendo levar também à quebra de algumas dessas partículas, ocorrendo o preenchimento dos espaços vazios e a redução da porosidade no briquete.

Para a avaliação do efeito da variação na pressão de compactação a verde nos briquetes, foi utilizado o procedimento experimental normalmente para fabricação de briquetes, fazendo aumentos gradativos na pressão de compactação. Na Tabela 22 são encontrados os dados das diferentes pressões utilizadas e os valores médios das medidas dos briquetes cilíndricos antes e depois de submetidos ao tratamento térmico. Nesta tabela observa-se que a perda de peso foi muito similar (entre 23-25%) nos diferentes ensaios, devido a que o procedimento experimental foi o mesmo, quer disser a massa inicial foi aproximadamente entre (0,99 – 1,01g), e também foram feitos com a mesma proporção de carvão vegetal (15%), pelo que era de se esperar, que a porcentagem de material volátil saindo dos briquetes fosse similar para todos eles.

Tabela 22 – Medidas dos briquetes cilíndricos com 15% de CV feitos com variação da pressão de compactação antes e depois do tratamento termico

Pressão		Medidas Antes do TT			Medidas Depois do TT			Perda de
MPa	[Psi]	h (mm)	Dia (mm)	Peso (g)	h (mm)	Dia (mm)	Peso (g)	Peso
0.47	68.00	14.35	11.50	1	10.55	8.70	0,76	24%
3.45	500.00	9.09	11.60	0,99	7.57	9.60	0,75	24%
6.89	1000.00	8.71	11.60	1	7.44	9.60	0,76	24%
10.34	1500.00	8.14	11.60	0,98	7.02	9.60	0,75	23%
13.79	2000.00	8.20	11.60	1,02	7.12	9.60	0,79	23%
17.24	2500.00	8.00	11.60	1,01	7.12	9.60	0,78	23%
20.68	3000.00	8.48	11.50	1	7.28	9.60	0,75	25%

Fonte: Própria.

Na Figura 25a) pode ser observado a estrutura na forma de túbulos original do carvão vegetal, em um briquete que já foi tratado termicamente, e na Figura 25Fonte: Própria.

b) feita também com briquetes tratados termicamente, observa-se como essa estrutura foi deformada, quer dizer, não é possível identificar a estrutura tubular do carvão vegetal.

Na Figura 26 observa-se uma diferença na textura do biocoque. Na imagem a) da Figura 26 textura da matriz do briquete percebe-se densa e conformada, ou sólida. Também é possível identificar facilmente as partículas de carvão vegetal na matriz demarcadas pelos círculos. Na Figura 26b) nota-se que a matriz tem uma textura mais porosa, onde é mais difícil identificar a estrutura do carvão vegetal (dentro dos círculos) na matriz.

Figura 26 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado á a) 3,4 MPa e b) 17,2 MPa

Fonte: Própria.

Figura 27 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado á a) 3,4 MPa e b) 17,2 MPa

Fonte: Própria.

Para identificar as partículas de carvão vegetal na matriz, foi feito um aumento no microscópio eletrônico de 5000X como mostrado na Figura 27. Nesta figura é possível observar que as partículas de carvão vegetal estão fragmentadas. Como já é de conhecimento, o carvão vegetal conserva sua estrutura durante o tratamento térmico, pelo que a fragmentação do carvão vegetal dentro da matriz se gerou durante a compressão a verde.

A estrutura mais porosa observada no briquete comprimido com 17,2 MPa, foi identificada em outros briquetes que foram feitos com pressões de compactação maiores de 3,4 MPa, novamente pode ser atribuído esse fenômeno à saída dos gases durante o tratamento térmico devido a que o carvão vegetal não preserva a estrutura de canudos que ajuda a saída ordenada dos gases.

Figura 28 – Micrografia de biocoque com 15% de CV compactado a 17,2 MPa

Fonte: Própria.

Na Tabela 23 e na Figura 28 é possível ver o efeito da variação da pressão de compactação na densidade aparente dos briquetes.

Para auxiliar nas análises posteriores, nomearam-se as amostras da seguinte forma: as amostras que foram comprimidas a verde com 0,5 MPa denominaram-se $C_{0,5}$; os briquetes que foram compactados com 3,4 MPa, C_{nor} , devido a que foi essa a pressão normalmente utilizada para avaliar as outras variáveis do processo.

Na Tabela 23 observa-se que a variação da densidade aparente inicial em relação à densidade final encontra-se na faixa de 17 a 32%, com exceção da amostra $C_{0,5}$, que apresentou densificação de 80.6%. Como será analisada posteriormente essa mesma amostra apresentou a maior variação na resistência à compressão. Além destes dois valores, não se observou relação da densidade aparente com a resistência à compressão. Isso leva a concluir que, a densidade final

dos briquetes não foi influenciada pela pressão de compactação aplicada durante a fabricação dos briquetes a partir de 3,4 MPa até 20,7 MPa.

É necessário especificar que a compactação do briquete é necessária especialmente quando esses são manipulados a verde. Devido a que existe muito manuseio dos briquetes até esses chegarem a ser tratados termicamente, no caso específico das amostras de briquetes feitas com a pressão denominada mínima ($C_{0,5}$) foi dificultoso realizar o protocolo de ensaio devido a que os briquetes quebravam e desmanchavam facilmente nas mãos antes de ser posicionados no forno para tratamento térmico.

Tabela 23 – Densidade aparente do biocoque com 15% de CV em função da pressão de compactação

Nome da amostra	Pressão MPa	Densidade Aparente [g/cm ³]		Variação da densidade* (%)
		Antes TT	Depois TT	
$C_{0,5}$	0.5	0.7	1.2	80.6
C_{nor}	3.4	1.0	1.1	17.8
C_{1000}	6.9	1.0	1.4	32.1
C_{1500}	10.3	1.1	1.5	29.0
	13.8	1.2	1.5	29.6
C_{2000}				
C_{2500}	17.2	1.2	1.5	26.9
C_{max}	20.7	1.1	1.4	25.8

*Variação da densidade aparente respeito da densidade inicial.

Fonte: Própria

Na Figura 29 observa-se que tanto a densidade antes do tratamento como a densidade depois, apresentam uma pequena tendência no seu comportamento, conforme a pressão de compactação aumenta a densidade aparente aumenta até um ponto máximo, em 17 MPa, a partir deste ponto a densidade apresentou uma leve queda.

Figura 29 – Densidade aparente antes e depois de tratamento térmico a 1100°C de briquetes de biocoque com 15% de CV para diferentes pressões de compactação. Valores médios de 6 experimentos para cada condição.

Fonte: Própria

Essa diminuição da densidade além de ser consequência do rearranjo das partículas, pode ser atribuída ao processo de fabricação dos briquetes. Nos processos de compactação, a deformação elástica que é acumulada entre as partículas compactadas começa a ser dissipada a partir do instante em que a carga aplicada no material cessa. No caso da mistura de carvão acontece o mesmo.

Mesmo que ocorreram diferenças nos valores médios das densidades como uma função da pressão de compactação, essas foram muito pequenas, pelo que neste estudo não é possível relacionar confiavelmente essas duas variáveis.

6.1.3 Resistência à compressão em função da proporção de Carvão vegetal

A influência do aumento da porcentagem de carvão vegetal nas misturas com carvão fóssil foi analisada em relação à resistência à compressão. A Figura 29 apresenta a resistência à compressão dos briquetes em função da porcentagem de carvão vegetal, para os briquetes sem tratamentos térmico (chamados de “briquetes a verde”) e para os briquetes tratados termicamente.

Figura 30 – Resistência à compressão em função da porcentagem de carvão vegetal de briquetes antes e depois de tratamento térmico a 1373K. Compactação de 3,4 Mpa. a) a verde, b) Depois de tratamento térmico. Valores médios de 5 amostras para cada condição

a)

b)

Fonte: Própria

Observa-se na Figura 29a), que antes do tratamento, os briquetes compostos de carvão Blue Creek e carvão vegetal apresentaram maiores valores de resistência a compressão e um comportamento mais linear do que os briquetes compostos de carvão Chipanga e carvão vegetal. Após tratamento térmico, Figura 29b) as misturas

com o carvão Chipanga apresentaram maior resistência à compressão do que as misturas feitas com carvão Blue Creek.

Independente do tipo de carvão utilizado observa-se que com o aumento da porcentagem de carvão vegetal a resistência à compressão aumenta até chegar em 15% em massa de carvão vegetal, obtendo valores de 511 e 277 Kgf para os briquetes de Chipanga e de Blue Creek respectivamente.

Nota-se que esse comportamento coincide com o comportamento dos briquetes na densidade aparente apresentada na Figura 24. A partir deste ponto a resistência a compressão baixa rapidamente, devido a que o aumento na proporção de carvão vegetal se diminuem as propriedades termoplásticas do carvão fóssil.

6.1.4 Efeito da Pressão de compactação a verde na Resistência à compressão

Seguindo com a metodologia adotada neste trabalho, nesta seção serão mostrados os resultados dos testes de compressão em maquina universal de ensaios mecânicos, para os briquetes fabricados com diferentes pressões de compactação, a verde e depois de serem tratados termicamente a 1100°C, esses briquetes foram feitos da mistura de carvão Chipanga e carvão vegetal.

Na Figura 30 observa-se que para os briquetes a verde a resistência a compressão aumenta gradualmente até 14MPa, depois desse valor a resistência à compressão diminuiu levemente. Nesta curva a verde foi considerado que os briquetes que foram compactados com a menor pressão (0,5 MPa) tem uma resistência a compressão a verde de zero, devido a que esses briquetes ficam com muito pouca tolerância ao manuseio e a maquina de ensaios não consegue quantificar com precisão esses valores de força de compressão.

Nota-se que esse comportamento é similar ao mostrado na Figura 24 quando se analisou a densidade aparente.

Figura 31– Resistência à compressão de biocoque com 15% de CV antes e depois de tratamento térmico a 1100°C em função da pressão de compactação. Valores médios de 6 amostras a verde, e 5 amostras depois TT para cada condição

Fonte: Própria.

Nos briquetes testados depois tratamento térmico, não foi possível ver a relação da influencia da pressão de compactação a verde com a resistência a compressão dos briquetes. Os briquetes tratados termicamente, que foram compactados com a mínima carga deram valores de resistência de 43MPa quando quebrados na direção da força de compactação aplicada em sua fabricação. Os maiores valores da resistência obtidos após tratamento térmico foram 123 e 130MPa que corresponderam a pressões de compactação a verde de 3,4 e 10,3MPa respectivamente.

Mesmo que não é possível afirmar existe uma relação crescente entre essas duas variáveis, como aconteceu com os briquetes a verde, apresentou-se uma melhoria na resistência quando passou de uma pressão de compactação a verde de 0,5 MPa a 3,4 MPa, um aumento de quase o dobro da resistência obtida nos briquetes feitos sem pressão de compactação (43MPa). Esse aumento na resistência final dos briquetes considera-se importante e justifica a fabricação dos briquetes aplicando pressão de compactação, tanto para facilitar o manuseio a verde quanto para melhorar suas propriedades depois de serem tratados termicamente.

6.1.5 Efeito da Temperatura Máxima do tratamento térmico na Resistência à compressão

Devido a que um teste industrial exige uma grande quantidade tanto de material quanto de recursos energéticos, tentou-se com esses testes diminuir a quantidade de energia fornecida para a coqueificação dos briquetes de biocoque, através da diminuição da temperatura máxima do tratamento. Na justificativa do tamanho das amostras tratadas neste trabalho serem muito pequenas (1g) comparadas com as grandes quantidades tratadas em um forno de coqueificação industrial e até um forno piloto.

Na Figura 31 apresenta-se a resistência a compressão de briquetes de carvão Chipanga e carvão vegetal como função da temperatura máxima alcançada no forno durante o tratamento, para 15% de carvão vegetal.

Figura 32 – Resistência à compressão para misturas de carvão Chipanga e 15% carvão vegetal depois de tratamento térmico a diferentes temperaturas máximas. Valores médios de 5 amostras para cada condição.

Fonte: Própria.

Observa-se que ao levar os briquetes até uma temperatura de 1373K aumenta-se notavelmente a resistência à compressão dos briquetes em relação a temperatura menor. Quando as amostras chegam em 773K espera-se que a maior parte dos voláteis presentes no carvão tenha saído e esteja terminando a fase de fluidificação na amostra. No entanto, ainda acontecem reações após essa

temperatura que aumentam a resistência do biocoque, pelo que, para garantir um completo tratamento térmico das amostras de bio-coque, a temperatura máxima deve ser acima de 1373K.

Diferentes pesquisas focadas em relacionar a temperatura com a perda de massa durante a coqueificação confirmam que essa relação é proporcional⁶⁷. A influência da temperatura durante o processo de coqueificação é evidente durante as três diferentes fases da coqueificação. Ambas as amostras de biocoque foram submetidas a um processo de aquecimento até 350°C, aqui experimentaram vaporização e o início da desvolatilização. Sendo que ambas as amostras passaram por 500°C de temperatura pode-se afirmar que tiveram fase plástica representada principalmente pela decomposição do carvão em alcatrão e gases. Nesta fase as amostras experimentaram reações de craqueamento, com rompimento das ligações C-C e reações de aromatização⁷⁷.

Para estes ensaios encontrou-se que a influência da temperatura e o tempo de residência das amostras durante o aquecimento influenciou a resistência a compressão, sendo que só aquela amostra que chegou a 1100°C no seu tratamento térmico teve uma maior resistência à compressão. Na última fase da coqueificação partir de 500°C a composição dos gases gerados vai alterando através do aumento da geração de hidrogênio e a redução da geração de gás metano. Também nesta fase existe o processo de contração da massa formada que, conforme estudos, diminui a micro porosidade das amostras. Esses fenômenos foram muito representativos na amostra devido ao fato que dobraram a resistência a compressão da amostra de biocoque comparando-se com a amostra tratada a uma temperatura de pico de 500 °C

6.1.6 Efeito da variação do tratamento térmico na Resistência à compressão

Amostras de biocoque feitas da mistura carvão Chipanga com um tamanho de partícula menor que 44 microns e com 15% em peso de carvão vegetal, foram submetidas a três diferentes tratamentos térmicos. Na Figura 32a), são apresentados os valores médios de 6 amostras para cada condição, obtidos dos testes de resistência à compressão dos diferentes tratamentos.

Figura 33– a) Resistência à compressão de biocoque composto de 15% C.V. como função do tratamento térmico. b) gráfico explicativo dos tratamentos térmicos.

a)

b)

Fonte: Própria.

A finalidade deste teste preliminar é identificar a importância da taxa de aquecimento na produção dos briquetes de biocoque, usando a resistência à compressão como indicador para avaliar a qualidade dos briquetes. Observa-se na Figura 32b) que, em termos gerais, quando os intervalos de tempo do ciclo térmico são diminuídos, ocorre uma perda de 13 e 0,5% na resistência nos briquetes obtidos no TT2 do que no TT3 respectivamente.

Os valores médios de 6 amostras para cada condição, representam a densidade aparente dos briquetes dos diferentes tratamentos térmicos, é apresentada na Figura 33. Nota-se que um leve aumento na densidade para os briquetes do TT2 respeito do TT1. Essa pequena variação da densidade foi observada nas mudanças físicas dos briquetes, devido a que ao apresentar inchamento suas dimensões aumentaram.

Figura 34 – Densidade aparente de biocoque composto de carvão Chipanga e 15% carvão vegetal como função do tratamento térmico.

Fonte: Própria.

Sendo que a resistência à compressão para os briquetes diminuiu, e a sua densidade aparente aumentou, pode-se afirmar que os resultados deste teste não são conclusivos, isso é, são necessários um maior número de ensaios para estabelecer uma correta relação entre o tempo de coqueificação dos briquetes e a sua resistência à compressão.

6.1.7 Efeito da variação do tamanho da partícula na Resistência à compressão

Neste teste foram analisados briquetes compostos de carvão Chipanga e 15% de carvão vegetal, tratados termicamente conforme o TT1. Foram preparados briquetes com diferentes tamanhos de partículas no carvão fóssil, assim: <44, <53, <74, <100 microns, o tamanho de partícula do carvão vegetal permaneceu constantes.

A Figura 34 apresenta os resultados obtidos da resistência à compressão dos briquetes em função do tamanho de partícula. Na Figura 34a) encontra-se a resistência dos briquetes a verde, isso é, briquetes que não têm sido tratados termicamente e na parte b) da figura apresentam-se a resistência a compressão dos briquetes após serem tratados termicamente.

Figura 35 – Resistência à compressão em função do tamanho de partícula para biocoque com 15% de CV. a) A verde. b) Depois de tratados termicamente. Valores médios de 5 amostras para cada condição.

a)

b)

Fonte: Propria

Nota-se nesta figura que a maior perda de resistência mecânica nos briquetes tanto a verde quanto após serem tratados termicamente, é apresentada entre um tamanho de partícula de 44 e 54 μm apresentando uma perda de 61,4% respeito do maior valor da resistência à compressão obtida (500Kgf) para o tamanho de

partícula menor que 44 μ m. Para os tamanhos maiores de partícula a queda na resistência apresenta uma menor magnitude na perda da resistência.

Geralmente a variação da densidade aparente está relacionada com dois aspectos importantes: o tamanho das partículas dos carvões e sua umidade. Nos ensaios realizados a umidade permaneceu constante pelo que verifica-se que com o aumento de tamanho da partícula do carvão fóssil os briquetes, antes e após o tratamento, diminuíram a densidade aparente como é observado na Tabela 223. Também foi observado que a densidade aparente os briquetes aumenta a densidade em relação à mistura compactada a verde.

A Tabela 24 apresenta a densidade aparente dos briquetes antes e depois do tratamento térmico. Observa-se que para os tamanhos de partículas menores que 44 e 53 μ m apresenta-se um aumento mais significativo na densidade aparente, e pode-se observar que a densidade diminui à medida que o tamanho de partícula de carvão aumenta para os briquetes a verde e menor proporção para os briquetes depois do tratamento térmico. Para tamanhos de partícula abaixo de 44 μ m, o processo de densificação dos briquetes após o tratamento térmico foi maior do que os demais tamanhos.

6.1.8 Estrutura e morfologia dos briquetes tipo cilindro

Na Figura 35 apresentam-se as micrografias obtidas em microscópio eletrônico dos briquetes; no coque de referência e lembrando que os briquetes são cilíndricos, observa-se que a estrutura do briquete não é homogênea, sendo que é menos densa do centro para a periferia.

Enquanto que os biocoques com adição de carvão de 5 e 15% de carvão vegetal, Figura 36 e Figura 37 respectivamente, apresentam uma textura mais homogênea, sendo facilmente identificável a estrutura do carvão vegetal. A saída dos voláteis durante o tratamento térmico se vê mais favorecida em uma matriz contendo carvão vegetal em razão de que a estrutura do carvão vegetal é formada por um grande número de vacúolos (espaço grande presente na célula vegetal) típicos da estrutura vegetal que servem como canais de escape dos voláteis.

Tabela 24 – Densidade aparente de briquetes de carvão chipanga e 15% de carvão vegetal antes e após TT1.

Tamanho de Partícula [μm]	Densidade Aparente [g/cm ³]		Variação da densidade Aparente* [%]
	Depois	Antes	
100	1,07	0,967	10,64%
74	1,143	0,964	18,57%
53	1,247	0,976	27,70%
44	1,346	1,065	26,44%

*Porcentagem de variação respeito da densidade aparente inicial

Fonte: Própria.

Ao fazer diferentes aumentos na estrutura do biocoque, na Figura 37 e a Figura 38 nota-se que depois do tratamento térmico o carvão vegetal não gera ligação química, nem dissolve na matriz carbonosa gerada pelo amolecimento e ressolidificação do carvão coqueificável. Esse comportamento foi observado por Flores⁹⁴, cabe a notar que nesse trabalho é usado um tamanho de partícula diferente. Com adições de carvão vegetal em proporções menores de 15%, a influência da estrutura desta biomassa na matriz ajuda a melhorar a resistência à compressão, enquanto que para adições de carvão vegetal maiores do que 15% geram se microtrincas na matriz do biocoque influenciando a perda de resistência à compressão. Portanto o carvão vegetal, até 15%, age como componente inerte e facilitador para escape de gases durante a coqueificação, melhorando a sua resistência mecânica.

Figura 36 – Micrografias (MEV) briquetes sem adição a) 100X, b) 500x

a)

b)

Fonte: Própria.

Figura 37—Micrografias (MEV) de briquetes compostos de carvão fóssil e % carvão vegetal. a) 100X,
b) 500x

a)

b)

Fonte: Própria

Figura 38 – Micrografias (MEV) de biocoque com 15% de carvão vegetal. a) 100X, b) 500x

a)

b)

Fonte: Própria.

Figura 39 – Micrografia de biocoque com 15% de adição de carvão vegetal. Em (a) micrografia com aumento de 2000x e (b) 5000x.

a)

b)

Fonte: Própria

A Figura 39 mostra os resultados de EDS para o briquete com 15% em peso de carvão vegetal após tratamento térmico. A área 1 é analisada a partícula de carvão vegetal e na Área 2 a matriz de carvão fóssil, na Área de carvão fóssil foram encontradas uma maior concentrações de Si e Al. A área 1 teve uma menor concentração de Si e Al e uma alta concentração, como era de se esperar, carbono.

Figura 40 – Microfotografia SEM e EDS do biocoque com 15% de carvão vegetal

Fonte: Própria

6.1.9 Estrutura e morfologia dos briquetes tipo cilindro após reação com CO₂

As mudanças morfológicas do biocoque após reação com o CO₂ a temperatura constante de 1150°C, durante 35min, foram observadas via microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 39 mostra-se a superfície dos briquetes com diferente proporção de carvão vegetal (0, 5, 15%) após serem submetidas à atmosfera de CO₂. Na Figura 40b), que contém 5% de carvão vegetal não se observa a presença de carvão vegetal na matriz do biocoque, diferentemente do que aconteceu para a Figura 40c), contendo 15% de carvão vegetal onde é possível observar claramente as partículas de carvão vegetal na superfície da matriz carbonosa. A deterioração da estrutura das partículas de carvão vegetal causada pela passagem do gás CO₂ é refletida em uma estrutura mais aberta e porosa e em algumas partículas aparecem só resíduos do que foi uma estrutura preservada de carvão vegetal como se aprecia na Figura 42

Figura 41 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de biocoque submetido a reação com CO₂, a) carvão de referência, b) 5% Carvão vegetal, c) 15% carvão vegetal

a)

b)

c)

Fonte: Própria

Na Figura 42 é observada uma partícula de carvão vegetal da matriz de biocoque com 15% CV. Nesta é observado que a cinza residual depois do tratamento

térmico com o gás CO_2 ficou sobre a superfície da amostra de biocoque e não gerou nenhum tipo de ligação com o carvão vegetal.

Figura 42 – Estrutura do carvão vegetal após reação com CO_2 durante 35 min a 1100°C .

Fonte: Própria

Na Figura 42, é apresentada para dar uma idéia mais global da textura das amostras após tratamento térmico com CO_2 . Nesta figura observa-se a camada de cinza que ficou sobre a superfície da esfera de biocoque. Nota-se que o coque de referência apresenta uma camada de cinza, mas permeável, sendo que entre os resíduos fundidos de cinza pode ser vista a camada de biocoque embaixo; com o aumento na quantidade de carvão vegetal na mistura, a camada residual de cinza aumenta para as mesmas condições do ensaio.

Figura 43 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de biocoque submetido a reação com CO_2 , (a) carvão de referência, (b) 5% Carvão vegetal, (c) 15% carvão vegetal.

a)

b)

c)

Fonte: Própria

Na Figura 44 foi analisada por método de EDS a composição das cinzas obtidas após o tratamento térmico em atmosfera de CO_2 . Na área 1, considerada

como a camada mais densa da cinza, foi encontrada uma alta concentração de Si, Al e Ca, se percebeu que conforme aumento a proporção de carvão vegetal na mistura, a camada de cinza foi mais densa. Na área 2 da análise encontrou-se carbono e ainda resíduos das cinzas.

Figura 44 – Microfotografia SEM e EDS de biocoque com 15% de carvão vegetal

Fonte: Própria

6.2 ENSAIOS DE REATIVIDADE AO CO₂

6.2.1 Reatividade ao CO₂

A importância da realização dos ensaios de reatividade ao CO₂ baseia-se em que na operação de um alto forno, se requer de um coque com uma reatividade baixa, pois caso contrário, haverá o risco de um consumo excessivo de coque. A série de testes feitos nesta seção procura avaliar a reatividade ao CO₂ dos briquetes e relacioná-la com outras variáveis como: a porcentagem de carvão vegetal na mistura, a vazão do gás CO₂ e a temperatura do tratamento. Aclara-se que as curvas de fração reagidas obtidas neste trabalho, são a representação do comportamento de uma amostra analisada.

A Figura 45 apresenta a curva de fração de reação e a taxa de perda de massa em função do tempo, obtidas nos ensaios isotérmicos a 1000°C, de briquetes contendo 15% de carvão vegetal (CV). A fração reagida (ϕ) é definida como a fração de carbono que reage com o gás CO₂ num tempo determinado (Equação 11). Figura 45

Equação 11

$$\phi = \frac{m_i - m_f}{m_i C_f - 1}$$

m_i = Massa inicial da amostra

m_t = Massa da amostra num tempo t

C_f = fração de carbono fixo na amostra.

Figura 45 – Fração de reação e a taxa de perda de massa em função do tempo para uma amostra de biocoque com 15% de carvão vegetal, tratada termicamente a 1000°C, com vazão de 0,28 m³/h de CO₂.

Fonte: Própria

Independente das variações que foram feitas nos diferentes ensaios, o comportamento observado na Figura 44, representa em termos gerais o padrão do comportamento que apresentaram as amostras de biocoque e de coque referência durante os ensaios termogravimétricos.

Observa-se a partir da Figura 44 que o perfil de reatividade apresenta similaridade com os perfis encontrados na bibliografia para carvões¹². Em uma primeira fase tem-se um período de taxa crescente até atingir o valor máximo de velocidade de reação de $1,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ aos 28 minutos. Depois, observa-se uma redução praticamente linear.

Quando as amostras são retiradas do forno nota-se a formação de uma camada de cinza ao redor da superfície da esfera (Figura 45); pode-se dizer que essa camada se comporta como uma barreira física para acesso do gás CO₂ à totalidade da superfície, fazendo com que a taxa de reação diminua. A reatividade ao CO₂ depende entre outras coisas do aceso que o gás reativo tem na área de superfície interna do coque neste caso do biocoque¹⁰⁴. Essa área se vê influenciada pela evolução continua da estrutura do carbono ao aumentar a temperatura e o

tempo de residência numa atmosfera de CO_2 . Na etapa inicial da reação com o CO_2 o carbono esta numa estrutura mais desorganizada e os defeitos estruturais e sítios ativos são mais acessíveis pelo gás CO_2 , depois que o carbono começa a consumir-se a estrutura superficial das cinzas que devido a temperatura pode estar fluida sobre a superfície do briquete evita a entrada do gás e diminui a velocidade de reação.

Figura 46 – Aspecto físico das esferas de biocoque com 15% CV, antes e após reação com CO_2 durante 36 min a 1423K

Fonte: Própria

6.2.2 Influência da quantidade de Carvão Vegetal na mistura na reatividade

A Figura 46 apresenta os resultados de fração de reação em função do tempo para briquetes compostos 100% de carvão fóssil e 100% carvão vegetal, como amostras padrão, e misturados com diferentes proporções de carvão vegetal e carvão fóssil contendo de 0 a 15% de biomassa em peso, o tratamento é feito com temperatura de 1150°C e os testes foram realizados a uma vazão de CO_2 de $0,28\text{m}^3/\text{h}$ durante 35 min.

Observa-se que o teste da amostra de carvão vegetal terminou antes do tempo determinado para o ensaio, isto porque carvão vegetal é altamente reativo ao CO_2 e de continuar poderia ter caído do suporte da amostra. A inclinação das curvas mostra como com o aumento na porcentagem de peso de carvão vegetal na mistura, a taxa de reação aumenta. É relevante que as curvas da fração reagida para o

biocoque com 5% em peso de carvão vegetal e o coque sem carvão de biomassa apresentam um padrão semelhante, especialmente no início da reação.

Figura 47 – Fração de reação em função do tempo para ensaios de reatividade de amostras de biocoque. Com diferentes teores de carvão vegetal, temperatura de 1150°C, tempo do ensaio 36 min.

Fonte: Própria

Nesta figura também observa-se aumento da reatividade dos briquetes contendo 5, 10 e 15% de carvão vegetal frente à reatividade dos briquetes feitos só de carvão fóssil para a mesma temperatura de tratamento. Comparando as curvas de biocoque, com as curvas padrão de 100% carvão fóssil e 100% carvão vegetal, pode-se inferir que existe um efeito sinérgico onde o carvão fóssil inibe a alta reatividade do carvão vegetal e o carvão vegetal aumenta a reatividade do carvão fóssil. Estes resultados são coerentes com as estruturas mostradas na Figura 42 (apresentada anteriormente) porque a estrutura tubular do carvão de madeira permanece intacta; a matriz do carvão envolve as partículas de carvão vegetal, e suas estruturas tubulares são locais preferenciais para o CO_2 reagir.

A alta reatividade do carvão vegetal comparada com o carvão fóssil é explicada por alguns autores pela sua estrutura com grandes vazios homogeneamente distribuídos nas partículas, comparada à estrutura massiva típica dos carvões fósseis. Assim como pelo seu alto conteúdo de Ca nas cinzas.

Uma maneira de avaliar a influência do carvão vegetal na matriz nos briquetes, é avaliar o tempo para atingir 50% de fração reagida. A Figura 46 mostra que as amostras do coque referência e aquelas compostas com 5% de carvão vegetal não alcançaram 50% de fração reagida após 36 minutos. Já as amostras com 10% CV e 15% CV chegaram a 50% em 18,3 e 14,6 min respectivamente.

Na Figura 47, percebe-se também que a diferença da fração de reação entre o coque de referência e o biocoque com 5% de carvão vegetal é imperceptível tanto no começo quanto no final dos testes; mas no intervalo entre 16 e 26 min a fração de reação do coque referência é menor.

6.2.3 Influência da vazão de gás CO₂ nos testes de reatividade

Durante os ensaios de reatividade, existe a possibilidade de que a vazão de CO₂ injetada no forno não seja alta o suficiente de modo que a etapa controladora seria por transferência de massa na fase gasosa e não por reação química. No intuito de observar a influência da vazão do gás CO₂ no comportamento da taxa de perda de massa dos briquetes. Foram feitos ensaios de reatividade variando a vazão do gás CO₂ tanto com o coque de referência quanto com o biocoque a 15% carvão vegetal.

A Figura 47 representa a fração de reação como uma função do tempo, para cinco valores diferentes de vazão de gás CO₂ para amostras de coque referência tratadas termicamente a 1423K em atmosfera de CO₂.

Observa-se que para as vazões 0,16, 0,18 e 0,28 m³/h a reatividade aumenta, conforme aumenta a vazão do gás; desta forma a curva de reatividade de 0,28 m³/h alcança maiores valores de reatividade. Não entanto, para as vazões de 0,32 e 0,36 m³/h as curvas apresentaram diminuição na fração de reação, se comparando com a curva de 0,28 m³/h; possivelmente porque a maior vazão do gás gera uma queda da temperatura na amostra. Testes com diferentes vazões o também foram feitos para

as amostras de biocoque 15%CV, a Figura 48 mostra os resultados de fração de reação como função do tempo.

Figura 48 – Amostras de coque tratados termicamente em atmosfera de CO_2 a 1150°C a diferentes vazões $[\text{m}^3/\text{h}]$.

Fonte: Própria

Figura 49 - Amostras de biocoque 15%, tratadas termicamente em atmosfera de CO_2 a 1150°C a diferentes vazões do gás.

Fonte: Própria

Conforme se esperava, na figura nota-se que a reatividade do biocoque 15% CV aumenta conforme a vazão aumenta, até de 0,28 m³/h. Para estas condições, a vazão de 0,32 m³/h teve um comportamento igual ao de a vazão de 0,28 m³/h.

Comparando os resultados das curvas obtidas ao variar a vazão do gás CO₂ entre o coque de referência e o biocoque 15% CV, não é possível estabelecer uma conclusão comum. Para o coque referência, encontrou-se que a reatividade aumenta conforme aumenta a vazão do gás CO₂, até chegar a um valor máximo a partir do qual a reatividade diminuí com o aumento da vazão. Já para o biocoque 15% CV, a reatividade aumenta com o aumento da vazão até um ponto a partir do qual fica constante. A vazão de 0,28 m³/h foi o valor da vazão em ambos tipos de briquetes tiveram um valor máximo de reatividade.

6.2.4 Influência da Temperatura na reatividade

Com a finalidade de analisar a reatividade das amostras às mudanças na temperatura; na Figura 50 são apresentados os dados obtidos nos testes de reatividade nos briquetes de coque referência e biocoque com 15% CV.

(Observa-se que conforme aumenta a temperatura do tratamento térmico, a diferença na reatividade entre os dois tipos de briquetes é maior; isto é: a 900°C (Figura 49a)) as curvas que apresentam comportamento linear, se sobrepõem, até os 60 min depois deste tempo ainda a diferença na fração reagida é pouca. Em 1000°C (Figura 49b)) as curvas ainda apresentam comportamento linear, mas a velocidade de reação é maior para a curva da amostra com 15% CV. Para o tratamento a 1150°C (Figura 49c)) as curvas não apresentaram comportamento linear desde o começo da reação, depois de passar um tempo do ensaio, as curvas apresentam tendência a se tornar constantes. Possivelmente por que com maior velocidade de reação destroem-se mais rapidamente os sítios ativos de reação e também por que forma mais coberturas com cinzas.

Figura 50 –. Influência da temperatura na reatividade para o coque referência e biocoque a 15%CV. a)900°C, b)1100°C, c)1150°C. Vazão de CO₂ de 0,06 m³/h

Fonte: Própria

6.2.5 Influência da composição das cinzas na reatividade ao CO₂

Com a finalidade de entender a influência das cinzas nos briquetes de biocoque, na Tabela 25 são apresentados os cálculos dos teores de carbono fixo, voláteis e cinza dos briquetes de biocoque em função da quantidade de carvão vegetal na mistura. Isso é feito para os briquetes antes e depois do tratamento térmico, tendo em conta que depois de 8 horas de tratamento térmico assume-se que os briquetes perdem todo o material volátil uma vez que os teores de carbono fixo e cinza dentro do briquete aumentam. Na tabela também pode ser observado que conforme se aumenta a proporção de carvão vegetal no briquete o teor de cinza antes do tratamento térmico diminuí.

Tabela 25 – Composição teórica de carbono fixo, voláteis e cinzados briquetes de biocoque antes e depois do tratamento térmico a 1100°C

CV no Briquete %	Antes Tratamento Térmico			Depois Tratamento Térmico		
	Carbono fixo %	Cinza %	Voláteis %	Carbono fixo %	Cinza %	Voláteis %
0	65.6	10.6	23.9	86.1	13.9	0.0
5	65.5	10.1	24.4	86.6	13.4	0.0
10	65.5	9.7	24.8	87.1	12.9	0.0
15	65.4	9.2	25.3	87.7	12.3	0.0

Fonte: Própria

A composição teórica das cinzas é apresentada na Tabela 26.com base nas composições mostradas na Tabela 25.

Tabela 26 – Composição teórica das cinzas em função da quantidade de carvão vegetal

Substância	Proporção de Carvão vegetal na mistura			
	0%	5%	10%	15%
CaO	2.57%	2.73%	2.91%	3.11%
MgO	0.73%	0.72%	0.71%	0.70%
SiO ₂	58.38%	57.73%	57.03%	56.27%
Al ₂ O ₃	26.71%	26.42%	26.10%	25.75%
K ₂ O	1.59%	1.57%	1.56%	1.54%
Na ₂ O	0.26%	0.26%	0.26%	0.26%
P ₂ O ₅	1.82%	1.80%	1.78%	1.76%
Cr ₂ O ₃	0.00%	0.00%	0.01%	0.02%

Substância	Proporção de Carvão vegetal na mistura			
	0%	5%	10%	15%
TiO ₂	2.25%	2.24%	2.22%	2.21%
MnO	0.01%	0.02%	0.04%	0.06%
Fe ₂ O ₃	2.30%	2.30%	2.29%	2.29%
NiO	0.00%	0.02%	0.05%	0.07%
CuO	0.00%	0.03%	0.05%	0.09%
ZnO	0.00%	0.03%	0.07%	0.10%
BaO	0.00%	0.22%	0.46%	0.72%
others	3.38%	3.90%	4.46%	5.07%
Alcalinidade do biocoque com:				
Chipanga	1.04%	1.02%	1.00%	0.98%
Blue Creek	2.86%	2.75%	2.65%	2.54%

Fonte: Própria

Em seu trabalho Kaczorowski et al.⁹⁷, afirma que a reatividade do coque está intimamente relacionado com o índice de alcalinidade, e definida na Equação 12 como se segue:

$$\text{Alkalinity Index} = \frac{\text{wt\%Fe}_2\text{O}_3 + \text{wt\% CaO} + \text{wt\%MgO} + \text{wt\%K}_2\text{O} + \text{wt\%Na}_2\text{O}}{\text{wt\%SiO}_2 + \text{wt\%Al}_2\text{O}_3} \times \text{wt\% ashes} \quad \text{Equação 12}$$

Na Tabela 26 em sua parte inferior, foi calculado o valor da alcalinidade para cada mistura de biocoque tanto com carvão chipanga quanto com carvão Blue Creek. Observa-se que com o aumento da quantidade de carvão vegetal na mistura, existe uma ligeira diminuição no índice de alcalinidade do biocoque. Este comportamento indica que a influência de componentes alcalinos não é muito representativa como se apresenta na Figura 50.

A Figura 50 mostra a variação dos índices de reatividade e alcalinidade. Observa-se que, aumentando a quantidade de carvão vegetal, ocorre diminuição do índice de alcalinidade e aumentado índice de reatividade. Ng et al⁹⁸ mostraram que a reatividade ao CO₂ do biocoque aumentou com o aumento de carvão vegetal de madeira na mistura.. Além disso, eles relacionaram a reatividade ao CO₂ no biocoque com a alcalinidade das cinzas e verificaram que para as misturas com 5% em peso de carvão de madeira, o aumento da alcalinidade causou um aumento na reatividade de CO₂. Os resultados deste trabalho mostram que o efeito da alcalinidade das cinzas foi contrario aos resultados obtidos por Ng et al⁹⁸], ou seja,

para alcalinidades baixas obteve-se reatividades altas e para maiores porcentagens de carvão vegetal maior reatividade. Não é possível afirmar que a maior reatividade ao CO₂ que apresentam os briquetes com o incremento do carvão vegetal esteja relacionado com a alcalinidade. Por outro lado é importante analisar que o efeito de superfície, que é uma contribuição de carvão vegetal, é muito mais importante para a reatividade de biocoque e, como será analisado futuramente.

Figura 51 – Índice de reatividade em função do índice de alcalinidade para briquetes com diferente proporção de carvão vegetal

Fonte: Própria

6.2.6 Mapa de elementos da cinza

No Microscópio Eletrônico de Varredura foi feito o mapa dos principais elementos que constituem a cinza do biocoque, sendo eles: O, Ca, Na, K, Al, Si, Fe e S e Al. Na Figura 51 é apresentada a imagem da área do briquete de biocoque com formato cilíndrico contendo 15% de carvão vegetal que foi analisada. Nesta análise foram encontradas impurezas dentro da amostra correspondentes aos óxidos de silício (sílica) e de ferro. Acredita-se que estas contaminações ocorreram durante o processo de moagem do carvão.

As impurezas mais representativas pelo seu tamanho de partícula foram identificadas na Figura 51 com os pontos 1, 2, 3, 4 e 5. Os pontos 1, 4 e 5 da Figura

51 foram identificados como Fe, sendo que no ponto 1 foi encontrada uma alta concentração de Ca como se observa na Figura 52b) e g). No ponto 2 marcado na Figura 51 foi identificado como Sílica conforme a Figura 52a) e f). O ponto 3 marcado na Figura 51 correspondeu a Al conforme a Figura 52e).

Comparando as Figura 51 e Figura 52 estão marcados na imagem diferentes pontos, onde observou-se que existe uma distribuição muito homogênea de Ca, Na, K e S sobre a superfície da matriz de biocoque. Além das impurezas encontradas, e identificadas como Al, Fe e Si, nota-se que estes elementos estão distribuídos pela superfície da amostra aleatoriamente, apresentando assim, algumas superfícies onde a concentração diminui notavelmente.

Na Figura 51 foram marcados os pontos 6 até 10, correspondendo a lugares onde é facilmente identificável a presença de carvão vegetal na matriz de biocoque. No ponto 6 da micrografia, pode ser identificado a ausência de Al, Si, e Na, da mesma maneira no ponto 7 encontrou-se ausência de Si e Al, no ponto 8 ausência de Si, no ponto 9 ausência de Na e Al e finalmente no ponto 10 teve ausência Si.

Figura 52 – Micrografia de amostra de biocoque com adição de 15% de Carvão vegetal

Fonte: Própria

Segundo a Equação 12 os principais elementos catalisadores da Reação com o CO_2 são: Ca, Na, Mg, K e Fe. Esses elementos foram identificados distribuídos sobre a superfície da amostra homogeneamente, quer dizer, sem encontrar concentrações representativas que permitam afirmar que existe relação entre os componentes químicos das cinzas do carvão vegetal que aumentam a reatividade ao CO_2 do briquete.

Figura 53 - Mapa de elementos das cinzas em amostra de briquete de biocoque cilíndrico com 15% de CV tratada termicamente a 1100°C

a) O

b) Ca

c) Na

d) K

e) Al

f) Si

g) Fe

h) S

Fonte: Própria.

6.3 ANALISES CINÉTICA PARA OS BRIQUETES CILÍNDRICOS

6.3.1 Análises Cinética para os briquetes cilíndricos sem adição de carvão vegetal

Entre os objetivos dos ensaios de termogravimetria está o cálculo das constantes de velocidade aparente em cada temperatura e, conseqüentemente, encontrar a energia de ativação aparente dos briquetes de coque referência e do biocoque. Para isso foi usada a metodologia do Tempo Reduzido, útil para verificar qual equação cinética representa melhor a série de dados experimentais durante os testes de reatividade ao CO_2 ¹⁰³].

Dado,

$$kt = f(\alpha)$$

Equação 13

Onde $f(\alpha)$ é uma função da fração reagida α , para qualquer $t(\alpha^*)$, isto é, para qualquer tempo necessário para atingir-se a fração reagida α^* , vale que:

$$kt_{(\alpha^*)} = f(\alpha^*)$$

Assim,

$$\frac{kt}{kt_{(\alpha^*)}} = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)}$$

Equação 14

Chama-se de tempo reduzido (t_r) à relação $t_r = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)}$

Fixando-se arbitrariamente α^* , para cada valor de α , obteve-se o tempo reduzido (t_r). Foram fixadas três diferentes funções para serem testados os dados: Ginstling-Brounstein, Esferica e Jander ¹⁰³. Construiu-se o gráfico de t_r versus α ; os dados experimentais foram também plotados no mesmo gráfico para verificar o ajuste dos dados; depois foi calculado o tempo reduzido para cada fração de reação, fixando-se como base a mesma fração de reação utilizada no gráfico “teórico”.

A Figura 53 apresenta as curvas obtidas após aplicar o método do tempo reduzido aos dados obtidos nos testes de reatividade feitos nas amostras de coque referência a diferentes temperaturas, com foram: 1173, 1273, 1150°C.

Observa-se que para as temperaturas de 1173 e 1000°C existe bom ajuste dos dados experimentais à equação da reação química. Já para os dados referentes à temperatura de 1150°C, o ajuste é menor especialmente no final do trajeto.

Sendo que a equação está dada por:

$$\left[1 - \left(1 - \alpha^{\frac{1}{3}} \right) \right] = kt$$

Equação 15

Onde α = fração reagida, k = constante aparente de velocidade e t = tempo. A fração reagida (α) é calculada pela Equação 16.

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_c}$$

Equação 16

Onde m_i = Massa inicial da esfera, m_t = massa no tempo t da amostra e m_c = massa livre de voláteis e cinza.

A constante de velocidade aparente é calculada a partir das curvas linearizadas da equação da reação química para cada temperatura, como é apresentado na Figura 53. A linha de tendência linear foi traçada a partir dos dados de $f(\alpha)$ versus tempo e, para melhor aproximação, foram descartados os valores onde a curva não é aparentemente linear.

Figura 54 – Fração reagida versus Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, amostra de carvão coque de referência submetida a tratamento térmico em atmosfera de CO₂ a uma vazão de 0,06 m³/h, a) 1173K, b) 1000°C e c) 1150°C

a)

b)

c)

Fonte: Própria

Figura 55 –. Curvas linearizadas a partir da equação da reação química, dados obtidos em ensaios de reatividade de briquetes de coque referência a temperaturas de 900, 1000 e 1150°C

Fonte: Própria.

Segundo a Equação 17 de Arrhenius,

$$k = Ae^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad \text{Equação 17}$$

Onde, A = constante de Arrhenius, R = constante universal dos gases (8,314 Jmol⁻¹.K⁻¹), T = temperatura (K) e E = energia de ativação aparente (J);

Permite calcular a constante de velocidade a partir da temperatura em que a reação ocorre.

Assim, a Figura 55 apresenta a curva de lnk versus 1/T dado pelo coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas Figura 26, se calcula a energia de ativação aparente. A constante A pode ser calculada partir do coeficiente linear da curva (lnA). A partir dessas informações, pode-se extrair a equação cinética da reação de redução dos briquetes de coque referência.

Figura 56 – Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes de coque de referência

Fonte: Própria

Tabela 27 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para amostras de coque de referência a diferentes temperaturas

T[K]	k	ln[k]	1/T[°K]
1173	0.0010	6.9078	0.0009
1273	0.0013	6.6454	0.0008
1423	0.0043	5.4491	0.0007

Fonte: Própria

Multiplicando o coeficiente da reta (-9921,5) por (a constante dos gases, R), tem-se que a energia de ativação E para a redução dos briquetes de coque referência é 82,5 kJ/mol. A constante A da equação de Arrhenius resulta em A=4,1. Portanto, a equação cinética é:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = 4,1 e^{\frac{9921,5}{T}} t \quad \text{Equação 18}$$

Onde α = fração reagida, T = temperatura do processo (K) e t = tempo (em minutos).

6.3.2 Análises Cinética para os briquetes cilíndricos de biocoque 15%CV

Para o cálculo da energia de ativação dos briquetes de biocoque 15%CV, foi utilizando a mesma metodologia anterior item 4.4.1. Isso é, verificou-se a equação cinética que representa melhor a série de dados experimentais; depois foram linearizadas as curvas; logo após, construiu-se o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ para ser obtidos os coeficientes linear e angular; por fim é usada a equação de Arrhenius para obter as constantes da equação cinética.

Na Figura 56 é possível observar que mesmo adicionando 15% de carvão vegetal na mistura dos briquetes, os dados experimentais obtidos podem ser descritos pela equação cinética “por reação química”; assim, a equação pode ser usada para serem linearizados.

Figura 57 – Fração reagida versus Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, para amostras com 15% de carvão vegetal, submetidas a tratamento térmico em atmosfera de CO₂.
a) 900°C, b) 1000°C e c) 1150°C

b)

c)

Fonte: Própria

Na Figura 57, apresentam-se as curvas linearizadas após traçar a equação cinética para cada temperatura (900, 1000 e 1150°C); nota-se novamente que para a temperatura de 1150°C o ajuste é menor. Também pela inclinação das linhas, evidencia-se a sensibilidade dos briquetes à temperatura.

Figura 58 - Curvas linearizadas dos ensaios de termogravimetria dos briquetes de biocoque 15% CV a diferentes temperaturas.

Fonte: Própria

Tabela 28 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para amostras de biocoque a diferentes temperaturas

Item	T[K]	K	ln[k]	1/T[K]
1	1173	0.0011	6.812	0.000853
2	1273	0.0018	6.319	0.000786
3	1423	0.0146	4.227	0.000703

Fonte: própria

Figura 59.- Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes de biocoque 15% carvão vegetal

Fonte: Própria

Sendo que, o coeficiente da reta (-17575), tem-se que a energia de ativação E para a redução dos briquetes de biocoque 15% CV é 146,1 kJ/mol. A partir do coeficiente linear da reta calculou-se a constante de Arrhenius, que resulta em $A=470,36$. Portanto, a equação cinética é:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = 470 e^{\frac{15435}{T}} t \quad \text{Equação 19)}$$

Onde α = fração reagida, T = temperatura do processo (em Kelvin) e t = tempo (em minutos).

Comparando os valores de energia de ativação do coque referência com o biocoque 15% CV, encontrou-se que o biocoque é mais sensível a temperatura. (128 kJ/mol), sendo que o briquete feito só de carvão fóssil tem 82,5 KJ/mol.

6.3.3 Análise Cinético para briquetes cilíndricos de biocoque 15% CV com uma vazão de 0,28 m³/h de gás CO₂

Com o intuito de avaliar a influência do aumento na vazão de gás CO₂ na energia de ativação dos briquetes de biocoque, foram feitos testes de reatividade

passando gás CO_2 a uma vazão de $0,28 \text{ m}^3/\text{h}$. Foi utilizada novamente a metodologia do tempo reduzido e a equação de Arrhenius, para calcular os parâmetros da equação cinética nestas novas condições.

Na Figura 60 mostra-se o ajuste dos dados experimentais à equação da reação química, igual ao realizado nos cálculos anteriores, nota-se que a equação descreve os dados experimentais dos testes de reatividade para diferentes condições como é: a porcentagem de carvão vegetal e diferentes vazões de gás CO_2 .

Figura 60 – Fração reagida versus Tempo reduzido para diferentes equações cinéticas, amostra de biocoque 15% CV, submetida a tratamento térmico em atmosfera de CO₂ a uma vazão de 0,28 m³/h, a) 900°C, b) 1000°C e c) 1150°C.

Fonte: Própria

Na Figura 60a), se apresenta as curvas linearizadas e na Figura 60b) o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, os gráficos confirmam a sensibilidade do biocoque à temperatura independente da vazão do gás CO_2 .

Figura 61 – Curva linearizada dos ensaios de termogravimetria dos briquetes de biocoque com 15% CV, a temperaturas de 1173, 1273 e 1150°C, a vazão de $0,28 \text{ m}^3/\text{h}$

Fonte: Própria

A apresenta os coeficientes angular e linear necessários para encontrar a equação cinética.

Tabela 29 - Coeficiente angular de cada uma das curvas encontradas para vazão de 0,28 lt/h

T[°C]	k	ln[k]	1/T[°K]
1423	0.0131	4.33514	0.000703
1273	0.0042	5.47267	0.000786
1173	0.0012	6.72543	0.000853

Fonte: Própria

Sendo que o coeficiente da reta (-15873), tem-se então, que a energia de ativação (E) para a reação dos briquetes de biocoque com CO₂ é 132 kJ/mol. A partir do coeficiente linear da reta calcula-se a constante A da equação de Arrhenius, que resulta em A=967. Portanto, a equação cinética é:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right] = 967 e^{\frac{15873}{T}} t \quad \text{Equação 20}$$

Onde α = fração reagida, T = temperatura do processo (em Kelvin) e t = tempo (em minutos).

De acordo com os ensaios anteriores, nota-se que os briquetes de biocoque compostos com 15% CV, são mais sensíveis a temperatura que o coque referência, assim mesmo observou-se que com um aumento na vazão do gás CO₂ a energia de ativação varia muito pouco. A Tabela 29 apresenta os valores da energia de ativação obtidos para os briquetes a diferentes condições de tratamento térmico em atmosfera de CO₂.

Tabela 30 - Valores de energia de ativação para briquetes em diferentes condições de tratamento térmico em atmosfera de CO₂

% CV	Vazão [m3/h]	Energia [kJ/mol]
15	0,06	128
Sem adição	0,06	82,05
15	0,28	132

Fonte: Própria

6.4 BRIQUETES FEITOS EM MAQUINA BRIQUETADEIRA

Baseados nos resultados obtidos no item 6.1, foram escolhidos aqueles parâmetros que deram o maior valor à resistência a compressão nas condições avaliadas. Como foram:

- Tipo de carvão: Chipanga
- Tamanho de Partícula do Carvão fóssil: $<44\ \mu\text{m}$
- Proporção de CV no briquete: 0 e 15%
- Tamanho de Partícula do carvão vegetal: $<44\ \mu\text{m}$
- Temperatura Máxima do tratamento térmico: 1373K
- Tipo de Tratamento: TT3

Devido a condições de uso da máquina briquetadeira, não foi possível calcular a força de compactação real utilizada para compactar os briquetes.

Foram analisadas duas misturas de carvões, sem a adição de carvão vegetal e com 15% de Carvão vegetal na mistura.

6.4.1 Aspecto macroscópico

A Figura 62 apresenta o aspecto macroscópico dos briquetes de carvão fóssil obtidos na briquetadeira após serem submetidos ao tratamento térmico. Observa-se na figura a) os briquetes sem adição de carvão vegetal e na figura b) os briquetes misturados com 15% de carvão vegetal. É possível ver a alteração no formato dos briquetes sem adição de carvão vegetal pois adotam a forma cônica do cadinho onde foi realizado o tratamento térmico. Provavelmente, esta deformação acontece durante a fase de fluidificação.

A Figura 62b) mostra o aspecto dos briquetes obtidos nas mesmas condições de tratamento térmico, porém fabricados a partir de misturas carvão fóssil-carvão vegetal, com 15% deste último. Pode-se notar que os briquetes conservam sua forma original, indicando que não apresentaram inchamento durante o tratamento térmico. Esse fato é atribuído à presença do carvão vegetal que, por ser inerte ao tratamento, contribui para a saída dos gases gerados pela desvolatilização de ambos os carvões. No caso dos briquetes contendo apenas carvão fóssil, os mesmos

tornam-se fluidos na faixa de temperatura do tratamento, e os gases tem sua saída dificultada pelo estado fluido ou viscoso em que o material se encontra. Isso causa o inchamento e a consequente variação de dimensão do briquete. Como é sabido, a microestrutura tubular do carvão vegetal não é modificada durante o tratamento térmico, facilitando o caminho para a saída dos gases evitando o inchamento e deformação do briquete.

Figura 62 – Aspecto físico dos briquetes depois do tratamento térmico a 1100°C.a) de carvão fóssil sem adição de carvão vegetal, b) biocoque com 15% de CV

Fonte: Própria

6.4.2 Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro de biocoque

Os valores obtidos da densidade aparente para ambos os tipos de briquetes (com 15% de CV e só fóssil) antes e depois do tratamento térmico (TT3) são apresentados na Tabela 31. Nota-se que a densidade dos briquetes tipo travesseiro sem adição de carvão vegetal antes do tratamento térmico (ATT) é 35% menor que aqueles com adição de 15% de carvão vegetal. No caso da densidade aparente depois do tratamento (DTT), para ambos os casos teve um aumento, porém os briquetes sem adição de carvão vegetal apresentaram um aumento muito pequeno apenas 1% com relação aos briquetes de 15% de CV, os quais apresentaram um aumento na densidade aparente de 70% entre antes e depois do Tratamento térmico.

No item 6.1.1 e na Figura 24 foi apresentado que os briquetes cilíndricos compostos com 15% de carvão vegetal, a densidade aparente a verde foi menor que a densidade aparente depois do tratamento térmico, e que, para os briquetes sem carvão vegetal esse fenômeno não se observou. Neste caso para os briquetes tipo

travesseiro também contendo 15% de carvão vegetal o comportamento foi igual. Apesar de ter uma diminuição da massa de 23,5% a densidade dos briquetes aumenta devido à diminuição do volume das amostras depois do tratamento. Isso indica que houve uma sensível contração dos briquetes durante esse ensaio.

Tabela 31 - Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro com e sem adição de carvão vegetal.

	Briquete Travesseiro	
	0%	15%
Densidade ATT [g/cm ³]	0.51	0.69
Densidade DTT [g/cm ³]	0.52	1.17
Variação*	1%	70%
Massa inicial	4.04	4.21
Massa final	3.09	3.08
Perda de Massa**	23.5%	26.8%

*% da variação entre a densidade antes e depois do TT

** com relação a massa inicial

Fonte: Própria

Lembrando que, no item 6.1.2 foi analisada a influência da variação da pressão de compactação na densidade aparente dos briquetes tipo cilindro, cabe ressaltar que a magnitude da densidade dos briquetes que foram feitos com a mínima pressão de compactação foram similares com os valores dos travesseiros feitos com 15% de CV como se observa na Tabela 32. Nesta Tabela são apresentados os valores obtidos das densidades aparentes antes e depois do tratamento para os briquetes cilíndricos compactados com duas pressões diferentes (mínima ou 0,5 MPa e normal ou 3,4 MPa) os quais são comparados com os valores obtidos dos briquetes travesseiros compostos com 15% de CV.

Tabela 32 – Densidade e Resistência a compressão dos briquetes cilíndricos e briquetes tipo travesseiro.

Briquetes com 15% de CV	Travesseiro	C_{0,5}	C_{nor}
Densidade ATT [g/cm ³]	0.69	0.67	1.005
Densidade DTT [g/cm ³]	1.17	1.21	1.293
Variação*	70%	80,6%	28,3%

*% da variação entre a densidade antes e depois do TT

C_{0,5}: briquete de formato cilíndrico compactado com a pressão mínima

C_{nor}: Briquete de formato cilíndrico compactado com 3,4 MPa

.Fonte: Própria

Mesmo que a pressão de compactação dos briquetes tipo travesseiro não foi possível de medir, é possível afirmar que essa pressão é menor que 3,4MPa devido a que a densidade a verde dos briquetes tipo travesseiro e os briquetes cilíndricos $C_{0,5}$ é muito similar.

6.4.3 Resistência à compressão dos briquetes de biocoque tipo travesseiro

Durante a análise da resistência à compressão deste formato de briquetes, existe a dificuldade de quantificar com precisão a área transversal à força de compactação para calcular o valor da resistência à compressão. Por esse motivo, os valores serão apresentados em unidade de força, referindo-se a força de compressão calculada pela maquina universal durante o ensaio.

O valor médio da resistência a compressão para os briquetes tipo travesseiro com 15% de adição de carvão vegetal foi de 2,37 kN. Esse valor foi maior que o valor médio obtido para os briquetes sem adição de carvão vegetal que foi de 1,2 kN. Confirmando o que foi discutido anteriormente em relação a que a adição de carvão vegetal no carvão fóssil para fazer briquetes aumenta a resistência à compressão, devido à densificação do briquete. O carvão vegetal ajuda a saída dos gases durante o processo de coqueificação, ao tempo que diminui a porosidade do briquete e aumenta a resistência à compressão. .

A dificuldade do cálculo da resistência à compressão em função da área impede de fazer uma comparação entre os briquetes travesseiro e os briquetes de formato cilíndrico devido seus diferentes formatos. Mas, com o intuito de ter um parâmetro de avaliação de resistência à compressão dos briquetes depois de serem tratados termicamente, na Tabela 33 encontram-se os valores médios das forças aplicadas durante os ensaios de compressão.

Nota-se que os valores da força aplicada dos briquetes travesseiros encontram-se próximos dos valores dos briquetes cilíndricos feitos com a pressão de compactação mínima. Diferente aconteceu comparando os valores da força entre os travesseiros e os cilindros comprimidos com 3,4 MPa. Uma vez mais pode ser relacionada a influencia da pressão de compactação na resistência a compressão do briquete.

Tabela 33 - Densidade e Resistência a compressão dos briquetes cilíndricos e briquetes tipo travesseiro.

Briquetes com 15% de CV	Resistência à compressão KN
Travesseiro	2,37
C _{0,5}	2,5
C _{nor}	6,9

*% da variação entre a densidade antes e depois do TT

C_{0,5}: briquete de formato cilíndrico compactado com a pressão mínima 0.5 MPa

C_{nor}: Briquete de formato cilíndrico compactado com 3,4 MPa

Fonte: Própria

6.4.4 Reatividade ao CO₂ dos briquetes tipo travesseiro

Ensaio isotérmico de reatividade ao CO₂ foram feitos nos briquetes tipo travesseiro com e sem adição de carvão vegetal. Os briquetes foram avaliados a diferentes temperaturas de 900, 1000 e 1100°C em atmosfera de CO₂ durante 45 minutos.

A Figura 63 apresenta as curvas da fração reagida, para briquetes com 15% de carvão vegetal, observa-se a sensibilidade dos briquetes de biocoque à temperatura, devido a que conforme aumentou-se a temperatura (Figura 62), maior foi a velocidade de reação. As curvas da fração reagida para as temperaturas de 900 e 1000°C apresentam um comportamento linear crescente. Passados os primeiros 10 minutos da reação, para essas duas curvas, a velocidade da reação, representada pela inclinação das retas, é muito próxima, embora com o passar do tempo se confirma que a velocidade da curva a 1000°C é maior que a 900°C. O comportamento da curva a 1100°C foi diferente, neste ensaio a amostra apresenta reação a velocidade constante até os primeiros 15 min, a partir deste tempo o comportamento deixa de ser lineal. A velocidade de reação a 1100°C foi muito mais alta que as obtidas nos ensaios a 900 e 1000°C.

A evolução da fração de reação das amostras durante os ensaios pode ser vista na Tabela 34. Após 3 min do ensaio as amostras a 900 e 1000° tinham reagido 1,13 e 1,28% respectivamente e a amostra a 1100°C tinha duplicado essa porcentagem de reação. Percebe-se que com o passar do tempo a amostra a 1100°C foi reagindo muito mais rápido do que as outras amostras. Finalmente, no

término do ensaio a amostra a 1100°C reage 63,95% sendo esse valor mais do que o dobro que as amostras a 900 e 1000°C.

Tabela 34 - Resumo do comportamento da fração de reação de briquetes de biocoque com 15% tipo travesseiro

Tempo [min]	900°C	1000°C	1100°C
3	1.13%	1.28%	3.68%
16	2.35%	5.96%	26.27%
26	4.00%	9.82%	41.57%
38	5.91%		
		15.42%	56.42%
45	7.17%	18.42%	63.95%

Fonte: Própria

Figura 63:- Fração de reação de briquetes tipo travesseiro de biocoque produzido da mistura de carvão fóssil e 15% carvão vegetal a diferentes Temperaturas.

Fonte: Própria

As curvas da fração reagida, resultantes dos ensaios termogravimétricos nos briquetes de carvão fóssil sem adição de biomassa são apresentadas na Figura 63. Do mesmo modo que para o biocoque as amostras foram submetidas à atmosfera de CO₂ durante 45 minutos.

Um dos aspectos mais relevantes neste gráfico é a baixa reatividade ao CO₂ do coque quando tratado termicamente a 900°C, uma vez que passados 45 minutos a fração de reação máxima foi de 0,73. Com relação a aumento de temperatura, a velocidade de reação em função do tempo é quase constante (linear) para as temperaturas de 900 e 1000°C. Para a temperatura de 1100°C a velocidade não foi linear.

Observa-se na Tabela 35 que o coque sem adição de carvão vegetal é muito menos reativo que o biocoque, uma vez que passados 45 minutos a amostra que foi submetida a ensaio a 1100°C reagiu 22.69% ou seja, 41,26% menos que a mostra de biocoque submetida nas mesmas condições. O mesmo aconteceu com a amostra a 900°C que alcançou 1,08% de fração reagida contra 7,17% alcançada pelo biocoque.

Tabela 35 - Resumo da fração de reação do comportamento de briquetes sem carvão vegetal tipo travesseiro

Tempo [min]	900°C	1000°C	1100°C
3	0.11%	0.41%	0.73%
16	0.30%	2.74%	7.19%
26	0.55%	5.19%	12.39%
38	0.85%	8.55%	18.90%
45	1.08%	10.68%	22.69%

Fonte: Própria

Figura 64 - Fração de reação de briquetes tipo travesseiro coque e sem adição de carvão vegetal a diferentes Temperaturas.

Fonte: Própria

A Figura 64 permite comparar o comportamento dos briquetes tipo travesseiro de biocoque 15% CV com os briquetes de coque sem adição de carvão vegetal, em quanto a sua sensibilidade à temperatura e ao efeito da adição de carvão vegetal na reatividade ao CO₂. Neste gráfico observa-se a maior reatividade ao CO₂ dos briquetes de biocoque para as três diferentes temperaturas comparadas. Como foi discutido com os briquetes cilíndricos a influencia da temperatura e a adição de

carvão vegetal afetam a qualidade dos briquetes devido a que conforme a temperatura aumenta a velocidade de reação também aumenta.

Figura 65 – Comparação da fração de reação dos briquetes & Tempo [min].

Fonte: Própria

6.4.5 Análises cinética para os briquetes tipo travesseiro

Análises cinética para os briquetes tipo travesseiro sem adição de carvão vegetal

O análise cinético dos briquetes tipo travesseiro, será feito a traves o método do tempo reduzido que foi aplicado para determinar constante cinética e avaliar quantitativamente a sensibilidade dos briquetes cilíndricos à reatividade ao CO_2 explicado no item 2.4.1 e aplicado no item 4.3.1.

Inicialmente os dados experimentais foram plotados e comparados com os diferentes modelos cinéticos que relacionam o tempo com a fração de reação, para identificar o mecanismo que melhor descreve o movimento, como pode ser observado nas Figura 66, o briquetes se ajustam a equação de reação química.

Figura 66-- Avaliação de equações cinéticas, para briquetes travesseiros de carvão coque submetido a tratamento térmico em atmosfera de CO₂ a) 900°C b) 1000°C e c) 1100°C

a)

b)

c)

Fonte: Própria

Após confirmar que os dados experimentais podem ser descritos pela expressão matemática da reação química, foram linearizados os dados a partir desta equação. Na Figura 67 são apresentados os dados para as três temperaturas (900 1000 e 1100°C) com suas respectivas equações.

Figura 67.- Curvas linearizadas a partir da equação da reação química, dados obtidos em ensaios de reatividade de briquetes travesseiro de coque a temperaturas de 900, 1000 e 1150°C

Fonte: Própria

Na Figura 68 encontram-se plotados os valores LN(k) versus 1/T dados pelo coeficiente angular de cada umas das linhas obtidas no passo anterior.

Figura 68 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes travesseiro de coque

Fonte: Própria

De acordo com a equação de Arrhenius, e por associação com a equação da linha de tendência obtida na Figura 68 obtêm-se:

y= E/R	26171
b=LnA	13,03
A	455886,9
R (J/molK)	8,31
E (kJ/mol)=	217,6

Pelo que a equação cinética

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] = 455886,9 e^{\frac{26171}{T}} t$$

Analises cinética para os briquetes tipo travesseiro com 15% de carvão vegetal

Os briquetes tipo travesseiro com adição de 15% de carvão vegetal foram também avaliados na sua cinetica, nesta seção sera descrito rapidamente o procedimento para chegar à equação cinética deste tipo de briquetes. A Figura 69 demonstra novamente que sem importar a adição de carvão vegetal na amostra, os dados experimentais são melhor decritos a traves da equação para a reação quimica. Na Figura 70 mostra as linearização dos dados experimentais para cada temperatura e finalmente na Figura 71 são obtidos os parametros da equação de Arrhenius para os dados experimentais.

Figura 69 - Avaliação de equações cinéticas, para briquetes travesseiros com 15% carvão vegetal submetido a tratamento térmico em atmosfera de CO₂ a) 900°C b) 1000°C e c) 1100°C

a)

b)

c)

Fonte: Própria

Figura 70.- Curvas linearizadas a partir da equação da reação química, para briquetes traveseiro com 15% CV a temperaturas de 900, 1000 e 1150°C

Figura 71 - Curva $\ln k \times 1/T$ dos briquetes traveseiro 15% CV

y= E/R	20513
b=LnA	9,793
A	17907,95
R (J/molK)	8,31
E (kJ/mol)=	170,5

Pelo que a equação cinética

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] = 17907,95 e^{\frac{20513}{T}} t$$

6.4.6 Estrutura e morfologia do biocoque

Estrutura e morfologia dos briquetes tipo travesseiro de biocoque

As morfologias analisadas nesta seção fazem parte de fragmentos de briquetes depois que foram tratados termicamente e foram submetidos a ensaio de resistência a compressão. A Figura 72 mostra a estrutura e morfologia de uma amostra de biocoque composta de 15% carvão vegetal. Como foi mencionado anteriormente, na microfotografia nota-se que a estrutura de carvão vegetal não se transforma depois do tratamento térmico, também que as partículas inertes de carvão vegetal ficam distribuída sem toda a matriz do biocoque. É possível confirmar também, que devido a sua estrutura tubular inicial ou de canais do carvão vegetal, a saída dos gases durante o tratamento térmico nos briquetes é facilitada pois não se apresenta deformação do briquete na fase de fluidificação do carvão fóssil como aconteceu nos briquetes sem adição de carvão vegetal na Figura 62.

Na Figura 73 apresenta-se a superfície da fratura de biocoque com um maior aumento (2000x) é possível ver na superfície “A” o carvão fóssil que fluidificou e solidificou, e na superfície “B” a partícula de carvão vegetal. Na interface destas duas superfícies não se observa ligação. Para esse tipo de briquete, e possivelmente devido à menor pressão de compactação do briquete, não é possível observar a matriz do carvão fóssil envolvendo as partículas de carvão vegetal como aconteceu no caso dos briquetes de biocoque de formato cilíndrico na (Figura 73a).

Comparando a matriz obtida nos briquetes tipo travesseiro e os briquetes cilíndricos, na Figura 74, na superfície A o carvão fóssil depois de ser quebrada a amostra na máquina universal, na superfície do briquete tipo cilindro é uma superfície melhor definida, quer dizer é possível observar o carvão fóssil embrulhando e apertando as partículas de carvão vegetal (superfície B) assim como não se observam resíduos da estrutura quebrada. Já a superfície do briquete tipo travesseiro é menos nítida, com resíduos da estrutura quebrada sobre a matriz e as partículas de carvão vegetal não aparentam ter sido comprimidas ou apertadas pela matriz do carvão fóssil.

Figura 72 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de briquetes tipo travessieiros compostos de carvão fóssil e 15% carvão vegetal.

Fonte: Própria

Figura 73 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de briquetes tipo travessieiros compostos de carvão fóssil e 15% carvão vegetal.

Fonte: Própria

Figura 74 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de briquetes de diferente forma compostos de carvão fóssil e 15% carvão vegetal.

a) Briquete tipo travesseiro
Fonte: Própria

b) Briquete tipo cilindro

6.5 ANALISES COMPARATIVA DOS BRIQUETES DE DIFERENTES FORMATOS

Nesta seção será apresentado um resumo comparativo entre as principais características dos briquetes em seus dois diferentes formatos.

Em relação a seu aspecto macroscópico Os briquetes sem adição de carvão vegetal apresentaram inchamento após tratamento térmico, e adotaram a forma do cadinho onde são colocados durante o tratamento térmico. Como é mostrado na Figura 62b). Externamente os briquetes sem carvão vegetal briquetes apresentaram a superfície mais rachada e normalmente perderam seu formato original evidenciando no caso dos que essa deformação foi restrita pelo cadinho onde foi realizado o tratamento térmico no caso dos briquetes tipo travesseiro..

O aspecto dos briquetes com 15% de carvão vegetal apresentado na Figura 62 a) e c) se caracterizou por não apresentar inchaço, esses briquetes, pelo contrário, contraíram conservado a forma cilíndrica e de travesseiro original dos briquetes, o travesseiros apresentaram rachaduras na superfície, especialmente na direção longitudinal do briquete. No caso dos briquetes cilíndricos apresentaram muito poucas rachaduras superficiais após serem submetidos ao tratamento térmico.

Figura 75:- Comparação do aspecto físico dos briquetes depois do tratamento térmico a 1100°C. a) Briquete cilíndrico com 15% CV. b) briquetes travesseiros sem CV. c) Briquete travesseiro com 15% de CV

Fonte: Própria

Em relação a sua densidade aparente, os valores obtidos para esse parâmetro para ambos os formatos de briquetes e com as duas diferentes composições de carvão vegetal antes e depois do tratamento térmico são apresentados na Tabela 31. Analisando ambos os formatos de briquetes sem adição de carvão vegetal, nota-se que a diferença entre densidade a verde e a densidade após tratamento térmico para os travesseiros aumentou em uma proporção muito baixa de 2% comparado com briquetes cilíndricos que diminuíram sua densidade em uma proporção de 54%.

Ambos os briquetes contendo 15% de carvão vegetal apresentaram densificação, sendo que os briquetes de formato travesseiro apresentaram um pouco mais que o dobro de aumento da densidade em relação ao apresentado pelos briquetes cilíndricos (69% contra 26%). Foi discutido neste trabalho que durante o tratamento térmico o carvão vegetal age como inerte, auxiliando a saída dos gases e diminuindo a porosidade produzida pelo carvão fóssil durante a fluidificação, como pode ser conferido na Tabela 36 que mostra que a porosidade dos briquetes é maior quando estes não contém carvão vegetal.

O efeito da pressão de compactação na fabricação dos briquetes afetou marcadamente a densidade a verde; independente da proporção de carvão vegetal, a densidade dos briquetes foi maior nos briquetes cilíndricos, permitindo concentrar

maior quantidade de mistura por unidade de volume. Os briquetes cilíndricos foram compactados com uma pressão de 3,4 MPa em quanto que os briquetes tipo travesseiro foram fabricados em briquetadeira na qual a força atuante no material entre os rolos variou entre cerca de 20 a 40 kN.

Tabela 36 - Densidade aparente dos briquetes tipo travesseiro com e sem adição de carvão vegetal.

Formato do briquete	Travesseiro		Cilindro	
Carvão vegetal [%]	0	15	0	15
Densidade ATT [g/cm ³]	0,51	0,69	1,06	1,07
Densidade DTT [g/cm ³]	0,52	1,17	0,48	1,35
Variação*	2,0%	69,6%	54,7%	26,2%
Porosidade %	70,0%	38,6%	49,8%	27,5%
Massa inicial	4.04	4.21	1.03	1.01
Massa final	3.09	3.08	0.83	0.81
Perda de Massa**	23.5%	26.8%	19.43%	20.21%

*% da variação entre a densidade antes e depois do TT

** com relação à massa inicial

Fonte própria

Com relação à Resistência à compressão é de se aclarar que durante o análise da resistência à compressão dos ensaios dos briquetes tipo travesseiro, encontrou-se dificuldade em se quantificar com precisão a área transversal à força de compactação, para calcular o valor da resistência à compressão. Por esse motivo, os valores foram apresentados (Tabela 37) em unidade de força, referindo-se à força de compactação calculada pela maquina universal durante o ensaio.

Tabela 37 - Resistência a compressão dos diferentes formatos de briquetes

Formato do briquete	Travesseiro		Cilindro	
Carvão vegetal [%]	0	15	0	15
Resistência à compressão [KN]	1.2	2,37	0.99	4.9

Fonte: Própria

O valor médio da resistência à compressão para ambos os formatos de briquetes com 15% de adição de carvão vegetal foi de 2,37 KN e 4.9 KN respectivamente. Esses valores foram maiores que o valor médio obtido para os briquetes sem adição de carvão vegetal que foram de 1,2 e 0,99KN. Esses valores mostraram a relação que tem a adição de carvão vegetal no carvão fóssil, pois sem

importar o tipo de formato de briquete, o carvão vegetal ajuda a saída dos gases durante o processo de coqueificação, ao mesmo tempo que diminuiu a porosidade do briquete e aumentou a resistência à compressão.

Por outro lado, o tipo de formato foi determinante no aumento da resistência a compressão dos briquetes contendo 15% de carvão vegetal. Os briquetes tipo cilindro tiveram ao redor do dobro de resistência comparando com os travesseiros. Embora ter-se concluído que a pressão de compactação inicial do briquete não influencia em sua densidade após tratamento térmico, a maior resistência dos cilindros pode ser atribuída a sua compactação inicial.

Em relação a sua Reatividade ao CO₂, a Figura 76 apresenta as curvas da fração reagida, resultantes dos ensaios isotérmicos de reatividade ao CO₂ para os briquetes de ambos os formatos, sem e com adição de 15% de carvão vegetal, como foi é descrito o comportamento dos briquetes cilíndricos tem como diferencia que esses briquetes foram lixados em forma esférica antes de realizar esses ensaios.. Como apresenta na figura para ambos os tipos de briquetes, observa-se que com a adição de 15% de carvão vegetal a reatividade ao CO₂ aumentou comparando com o briquete do mesmo formato sem adição de biomassa. Com relação ao formato, os briquetes tipo cilíndrico foram mais reativos ao CO₂ que os briquetes travesseiros, tanto no caso com carvão vegetal e sem carvão vegetal.

Fonte: Própria

Em relação à estrutura e morfologia, aclara-se que durante esse trabalho os briquetes tipo cilindro foram muito mais analisados, devido a que foi o formato escolhido para avaliar as diferentes variáveis de fabricação, que fornecerem melhores condições de qualidade para o biocoque. Assim por exemplo, Na Figura 77 é apresentada a tomografia obtida do briquete cilíndrico com 15% de carvão vegetal. Nesta figura, é possível observar a cortes da superfície do briquete em três planos diferentes. Nota-se que a amostra depois do tratamento térmico formou uma estrutura porosa sendo identificados poros fechados, mais também poros abertos que se juntavam com outros poros dando um aspecto aberto no interior da estrutura que contrastavam com algumas parte da estrutura onde a matriz era mas conformada., os poros tiveram um diâmetro equivalente médio de 129 μm .

Embora a porosidade dos briquetes não foi uniforme dentro do briquete, na Figura 78 observa-se que a porosidade do briquete é maior no centro da amostra do que na periferia. Analisado o mesmo volume para o centro quanto para a periferia obteve-se que 5.43% do volume central analisado correspondeu a poros e 2.4% do volume da periferia analisado correspondeu a poros.

Figura 77 - Tomografia de briquete cilíndrico contendo 15% de carvão vegetal tratado termicamente a 1100°C

Fonte: Própria

Figura 78 - Tomografia ressaltando a da porosidade do centro e da periferia de um briquete cilíndrico contendo 15% de carvão vegetal.

Fonte: Própria

A Figura **79** compara a matriz obtida nos dois formatos de briquetes contendo carvão vegetal, na seção a) tipo travesseiro e b) tipo cilíndricos, a superfície marcada como “A” é possível visualizar a textura do carvão fóssil e a superfície marcada como “B” mostra as partículas de carvão vegetal na matriz.

Com base nesta figura é possível afirmar que a superfície do briquete tipo cilindro apresenta uma superfície melhor definida e compacta, ou seja, é possível observar o carvão fóssil embrulhando e apertando as partículas de carvão vegetal (superfície B), assim como não se observam resíduos da estrutura quebrada. Já a superfície de carvão fóssil do briquete tipo travesseiro é menos nítida, é mais difícil identificá-la como uma estrutura compacta e sólida, já que são observados os resíduos da estrutura depois de ter sido quebrada, além do que as partículas de carvão vegetal não aparentam ter sido comprimidas ou apertadas pela matriz do carvão fóssil.

Figura 79 - Micrografias (MEV) de briquetes de diferente forma compostos de carvão fóssil e 15% carvão vegetal.

c) Briquete tipo travesseiro

d) Briquete tipo cilindro

Fonte: Propria

7 CONCLUSÕES

- A densidade a verde de briquetes cilíndricos obtidos de misturas de carvão fóssil e carvão vegetal diminui conforme aumenta o teor de carvão vegetal na mistura, tanto para carvões Chipanga como Blue Creek.
- A densidade após tratamento térmico dos briquetes cilíndricos inicialmente aumenta com o teor de carvão vegetal na mistura, passa por um máximo em torno de 15% de carvão vegetal e depois diminui, para os dois tipos de carvão fóssil.
- Para teores de carvão vegetal acima de 10% em peso a densidade dos briquetes cilíndricos após tratamento térmico é maior que a mesma antes do tratamento.
- A resistência a compressão dos briquetes tratados termicamente aumenta com o teor de carvão vegetal na mistura até 15% de carvão vegetal; para teores maiores, a resistência a compressão diminui.
- A pressão de compactação da mistura para briquetes cilíndricos não tem relação com a resistência a compressão após tratamento térmico. A variação da velocidade de aquecimento para o tratamento térmico, dentro da faixa de valores testada, não apresentou correlação com a resistência a compressão e densidade aparente dos briquetes.
- A diminuição do tamanho de partícula do carvão fóssil, na faixa de 100 a 44 microns, causa um aumento na resistência a compressão dos briquetes cilíndricos, tanto antes como após o tratamento térmico.
- Os melhores valores de resistência à compressão foram obtidos em briquetes feitos com carvão Chipanga, em mistura de 15% em peso de carvão vegetal, tamanho de partícula abaixo de 0,044 mm, tratados termicamente a 1100°C durante 8 horas.
- Os briquetes tipo travesseiro, obtidos em briquetaderia, apresentaram resultados de densidade aparente e resistência a compressão análogos qualitativamente aos dos briquetes cilíndricos, porém diferentes quantitativamente. Apesar da porosidade de ambos os formatos de briquetes de biocoque após tratamento termico diminuir com a adição de carvão vegetal, os briquetes travesseiro são mais porosos (38,6% contra 27,5% dos cilíndricos) e menos resistentes (2,37

kN/briquete contra 4,9 kN/briquete dos cilíndricos), ambos com 15% de carvão vegetal.

- A reatividade ao CO₂ dos briquetes depende da quantidade de carvão vegetal na mistura e da temperatura. Para adição de 5% de carvão vegetal em relação aos briquetes sem adição, a reatividade do biocoque ao CO₂ é praticamente a mesma na faixa de temperaturas de 900°C a 1150°C. Para adições maiores que 5% de carvão vegetal observou-se um aumento da reatividade ao CO₂ dos briquetes. Observou-se também que a reatividade do biocoque com 15% de carvão vegetal a baixa temperatura (900°C) é muito próxima à do coque referência.
- A reatividade ao CO₂ dos briquetes travesseiro apresentou comportamento similar à apresentada pelos briquetes cilíndricos. A principal diferença encontrada nos briquetes travesseiros foi atribuída a sua textura após tratamento térmico e a sua resistência a compressão à qual, diminuiu devido a seu formato e a formação de rachaduras na fabricação do briquete. Com o aumento na vazão do gás CO₂ nos ensaios de reatividade, observou-se um aumento na velocidade de reação dos briquetes tanto do coque referência quanto de biocoque. Para os briquetes de coque referência o aumento da velocidade ocorreu para um aumento da vazão do gás até 0,28 m³/h; para vazões maiores a velocidade diminuiu. Nos briquetes de biocoque a velocidade de reação permaneceu constante a partir de 0,28 m³/h.
- Não existe correlação entre o índice de alcalinidade dos briquetes e sua reatividade ao CO₂.
- As energias de ativação para reação com CO₂ obtidas foram:
Para os briquetes cilíndricos sem adição de carvão vegetal: 82 kJ/mol; para briquetes cilíndricos com 15% de carvão vegetal: 132 kJ/mol; para briquetes tipo travesseiro sem adição de carvão vegetal: 217 kJ/mol; para briquetes tipo travesseiro com 15% de carvão vegetal: 170 kJ/mol.
- Observação de amostras por microscopia eletrônica de varredura dos briquetes tratados termicamente mostrou que a textura dos briquetes tende a ser mais homogênea com o aumento do teor de carvão vegetal de madeira na mistura. Foi também evidenciado que as partículas de carvão vegetal encontram-se

envolvidas pela matriz originada pelo amolecimento e ressolidificação do carvão fóssil, sem contudo apresentar evidência de interação química ou física.

- Os briquetes compostos de carvão fóssil e carvão vegetal fabricados em briquetadeira permitiram a ampliação do processo a uma escala laboratorial maior e mostraram a viabilidade industrial na fabricação de biocoque.
- Briquetes compostos de carvão fóssil e carvão vegetal fabricados por prensagem e tratamento térmico tem potencial para uso em processos siderúrgicos em substituição a coque metalúrgico, com ganhos significativos em relação a emissão de CO₂. Encontrou-se que a adição de carvão vegetal de madeira na mistura influencia diretamente na resistência a compressão e a reatividade ao CO₂, devido a diferentes fatores como a composição das cinzas da madeira, a diminuição da fluidez devido a ação do inerte na mistura a carbonizar, a formação de uma estrutura porosa dentro da matriz carbonosa.

8 REFERÊNCIAS²

1. METZ, B. (Ed.). **Carbon dioxide capture and storage: special report of the intergovernmental panel on climate change**. Cambridge University Press, 2005.
2. CAVALIERO, C.K.N.; JANNUZZI, G. M. **A Importância do Segmento Siderúrgico nas Emissões de CO₂ Nacional e do Estado de São Paulo**. Seminário de balanços energéticos globais e utilidades, v. 20, n. 1998, p. 53-67, 1998.
3. WORLD STEEL ASSOCIATION: **Steel 's Contribution to a Low Carbon Future**. pp. 1–6, 2013. Disponível em <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:66fed386-fd0b-485e-aa23-b8a5e7533435/Position_paper_climate_2017.pdf> Acesso em: 06 jun. 2017.
4. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATEGICOS -CGEE. **Siderurgia no Brasil 2010-2025**. Série Documentos Técnicos Novembro 2010 - Nº 09. Disponível em:< file:///C:/Users/Master/Downloads/Siderurgia_no_Brasil_.pdf> Acesso em: 06 jun. 2017.
5. _____ **Incremento do Carvão Vegetal Renovável na Siderurgia Brasileira**. Relatório Final 2010. Disponível em:< <https://www.cgee.org.br/documents/10182/38059/rel-anual-2010.pdf>
6. _____ **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil Subsídios para revisão do Plano Siderurgia**. [s.l.]. Disponível em <https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/Carvao_Vegetal_WEB_02_102015_10225.PDF> Acesso em: 06 jun. 2017.
7. MACPHEE, J. A.; GRANSDEN, J.; GIROUX, F. L.; PRICE, J. T. **Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends**. Fuel Processing Technology. vol. 90, no. 1, pp. 16–20, Jan. 2009.
8. DASH, P. S.; KRISHNAN, S. H.; SHARMA, R; P.K., B. **Laboratory scale investigation on maximing utilization of carbonaceous inerts in stamp charging to improve coke quality and yield**. Ironmak. Steelmak., vol. 34, no. 1, pp. 23–29, 2007.
9. DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. **Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends**. Fuel, vol. 113, pp. 59–68, Nov. 2013.
10. BROSCH, C. D.; FURUNO, J. **Aproveitamento dos finos de carvão vegetal**. Instituto Pesquisas Tecnológicas (IPT). São Paulo. Congresso Anual da ABM, 1968.

²De acordo com a ABNT NBR 6023 2002.

11. ARIYAMA, T.; MURAI, R.; ISHII, J.; SATO, M. **Reduction of CO₂ emissions from integrated steel works and its subjects for a future study.** ISIJ International. 45 (2005) 1371–1378.
12. FLORES, D.B.; FLORES, I.V.; Orellana, D.R.; Pohlmann, J.G.; BARBIEN, C.T.. **Carvão Vegetal como aditivo para coqueificação: Estudo da Reatividade ao CO₂.** 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.
13. VENTURA, F. A. **Naippe - Núcleo de análise interdisciplinar de políticas e estratégias da Universidade de São Paulo - USP.** O Brasil no Contexto Energético Mundial. vol.6.
14. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética Brasileira 2015.** Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2016+-+Ano+Base+2015+\(PDF\)/66e011ce-f34b-419e-adf1-8a3853c95fd4;version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2016+-+Ano+Base+2015+(PDF)/66e011ce-f34b-419e-adf1-8a3853c95fd4;version=1.0)> Acesso em: 06 jun. 2017.
15. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION- EIA-U.S.. **International Energy Outlook 2016.** Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)> Acesso em: 06 jun. 2017.
16. BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JUNE 2016. 65th Edição. Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2017.
17. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL- DPNM. **Carvão Mineral. Sumário Mineral 2014.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/carvao-mineral-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 06 jun. 2017.
18. NASCIMENTO, M.D.do. **Fauna edáfica em campo nativo, Eucalyptus dunnii e Acacia mearnsii em área de mineração.** Dissertação (Mestrado). Silvicultura. Universidad Federal da Santa Maria. Santa Maria. 2016
19. WORLD COAL ASSOCIATION - WCA. **Coal Facts 2015.** Disponível em: <http://www.worldcoal.org/file_validate.php?file=Coal%20Facts%202015.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2017.
20. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA -.ANEEL **Atlas de Energia Elétrica do Brasil.** Parte III: Fontes não - renováveis 2006. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 06 jun. 2017.

21. DPNM- **SUMÁRIO Mineral 2015**. Vol 35. Disponível em:< <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 07 jun. 2017.
22. CARVALHO, P.S.L.de; MESQUITA, P.P.D.; ARAÚJO, E.D.de. **Sustentabilidade da siderurgia brasileira: eficiência energética, emissões e competitividade**. BNDES Setorial 41, p. 181-236, Rio de Janeiro 41 (2015).
23. MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estadístico do setor Metalúrgico 2015**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/Annu%C3%A1rio+Estad%C3%ADstico+do+Setor+Metal%C3%BArgico+2015.pdf/3cd2fe18-4daa-4e51-8899-53f0cba47573>>. Acesso em: 07 jun. 2017.
24. BAJAY, S.V. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico (2025): Eficiência Energética na Siderurgia**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2009 (Nota Técnica). Campinas 2009.
25. CGEE - **Sugestões de medidas para superação dos obstáculos econômicos, técnicos e regulatórios à meta de redução de emissões, com avaliação dos benefícios sócio-ambientais**. CGEE, 2015. Disponível em: < http://www.cgee.org.br/eventos/arquivos/CarvaoVegetal-extra-CGEE_NT-Superacao_de_obstaculos.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2017.
26. IEE - INSTITUTO DE ELECTROTÉCNICA E ENERGIA, CEMBIO- CENTRO NACIONAL DE REFERENCIA EM BIOMASSA. **Carvão Vegetal: Aspectos Técnicos, Sociais, Ambientais e Econômicos**. Nota técnica X. 2008.
27. NORGATE, T.; HAQUE, N.; SOMERVILLE, M.; JAHANSHAH, S. **Biomass as a Source of Renewable Carbon for Iron and Steelmaking**. ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 8, pp. 1472–1481
28. Monteiro, M. **Em busca de carvão vegetal barato: O deslocamento de siderúrgicas para a Amazônia**. Novos Cadernos NAEA. V. 9, n. 2, p. 55-97, dez. 2006, ISSN 1516-6481.
29. ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Cap. 5. Biomassa. 2 ed. Brasília 2005. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa \(2\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa%20(2).pdf)>. Acesso em: 07 jun. 2017.
30. WORLD STEEL ASSOCIATION- Crude steel production 2014-2015. Disponível em:<<https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/global-map.html>> Acesso em: 19 abr. 2017.
31. CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. INSTITUTO AÇO BRASIL. **A indústria do aço no Brasil**. Brasília: CNI, 2012. Disponível em:

<http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_18/2013/09/23/4970/20131002174604375684e.pdf> Acesso em :07 jun. 2017.

32. Mourão M. B., Introdução à siderurgia. ABM, 2007.
 33. MORELLO, T.F. **Carvão Vegetal e Siderurgia: De elo perdido a solução para um Pós-Kyoto**. Dissertação (mestrado). Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo. 2009.
 34. L. Ibá - **Relatório Anual 2014**. Disponível em: <http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-iba_2014.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2017.
 35. _____ **Relatório Anual 2016**. Disponível em:<http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2017.
- PAULA, G.M.de. **Economiasde baixo carbono: Avaliação de impactos de restrições e perspectivastecnológicas. Produção independente de ferro-gusa (guseiros)**. Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. SP. 2014
36. TONETO, R. Jr.; PINHO, M. (coordenadores). **Economia de baixo carbono: impactos de novos marcos regulatórios e tecnologias sobre a economia brasileira**. Ribeirão Preto, SP.Funpec Editora, 2014.
 37. BRITO, J. **Reflexões sobre qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**.Piracicaba IPEF, p. 6, 1993.
 38. VALE, A. T. do.; COSTA, A. F. da.; GONÇALEZ, J. C. e NORGUEIRA, M. **Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado**. Revista Arvore, vol. 25, no. 1, pp. 89–95, 2001.
 39. BRAGA, R.N.B.; SOUZA, I.A.; SOUZA C.P.; SILVA M.A.M. **Efeito da densidade do carvão vegetal na operação do alto-forno 1 da CSBM**, em Monlevade - Contribuição técnica ao XLIV Congresso Anual da ABM - São Paulo. Setembro 1989.
 40. MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. **Propriedades e controle de qualidade do carvão vegetal**. In: Produção e utilização do carvão vegetal. 1982. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, p. 75-89, 1982.
 41. QUIRINO , W. F.; BRITO, J. O. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. Brasília, DF: IBA, Laboratório de Produtos Florestais(LPF), Série Técnica, no. 13, 1991.

42. BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal.** Capítulo 1. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. IPEF, Piracicaba, v. 14, n. 1, p. 9-20, 1977.
43. BACHA, C.J.C.; BARROS, A. L. M. de. **Reflorestamento no Brasil: Evolução recente e perspectivas para o futuro.** Scientia Forestalis, vol. 66, no. 66, pp. 191–203, 2004.
44. IWAKIRI, S.; MENDES, L. M.;SALDANHA, L. K.;CLÁUDIO, J. **Utilização da madeira de eucalipto na produção de chapas de partículas orientadas.** Cerne, Lavras, vol. 10, no. 1, pp. 46–52, Jan. 2004.
45. KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, A.H.; ANDRADE, A.S. de. **Química da madeira.** 3a ed. Revisada. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005. Disponível em <<http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>>. Acesso em: 05 jun. 2017.
46. CARDONA, L.M. **Estudo experimental da secagem e carbonização do Eucalipto Saligna para produção de carvão vegetal.**2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politecnica, Universidade de São Paulo. 2012.
47. OLIVEIRA, J.B.de.; VIVACQUA FILHO, A.; GOMES, P.A. **Produção de Carvão Vegetal.** Aspectos técnicos. 1982a In: PENEDO, W.R. (ed) Produção e utilização de carvão vegetal. Belo Horizonte, CETEC. p.60-73.
48. YANG, H.;YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** Fuel. vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788. 2007.
49. CONNOR, M.A.; PISKORZ, J. **Workshop report: chemicals from biomass.** A.V Bridgwater (Ed.).Advances in thermochemical biomass conversion. Blackie, New York (1994). p. 1502.
50. RINCÓN, J. M. **El carbón y su problemática ambiental.** Revista Academia Colombiana de Ciencia, vol. 26, no. 99, pp. 271–277, 2002.
51. SCHOBERT, H.; SONG, C. **Chemicals and materials from coal** in the 21st century. Fuel, vol. 81, no. 1, pp. 15–32, Jan. 2002.
52. CASTRO, F. S. A. **Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências da química) Faculdade de Ciências, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, 2011.

53. HAENEL, M. W. **Recent progress in coal structure research.** Fuel. vol. 71, no. 11, pp. 1211–1223, Nov. 1992.
54. NARITA, C. **Estudo da obtenção de briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão fóssil endurecidos por tratamento térmico.** Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, 2015.
55. COSTA, L. C.; JARDIM, J. C. Carvão e coque aplicados à siderurgia. in **Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno**, ABM, Ed. são paulo, 2013, pp. 13 – 55.
56. COSTA, L.C. Descrição do processo de fabricação do coque in **Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno**, ABM, Ed. são paulo, 2013, pp. 109 – 145.
57. CASAGRANDE, C. M. **Avaliação dos parâmetros de CRI e CSR do coque produzido em forno industrial.** Rede Tématica em Engenharia de Materiais - REDEMAT, 2010.
58. CORTES, V. J. **Carbon.** [s.l]. Disponível em: <<http://www.factoria3.com/documentos/CARBON.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2017.
59. SPEIGHT, J.G. **Handbook on coal analysis.** John Wiley & Sons, inc., Publication. New Jersey. 2005
60. KACZOROWSKI, J.; LINDSTAD, T.; SYVERTSEN, M. **The influence of potassium on the Boudouard reaction in manganese production.** ISIJ Interational. 2007. 47(11):1599–1604.
61. GAITÁN, G. D. **Efecto de los Parámetros Reológicos y Petrográficos del Carbon en la Calidad del Coque Metalúrgico.** Dissertação (Mestrado em Ciências da química) Facultade de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, 2011.
62. INTERNATIONAL STANDAR ISO 349. **Hard coal- Audibert -Arnu dilatometer test.** Ed. 1975.01.15
63. VIANA, O. A. **Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade.** Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
64. NOMURA, S.; THOMAS, K.M. **Fundamental aspects of coal structural changes in the thermoplastic phase.** Fuel. Vol. 77, No. 8, 829-836, 1998
65. CHELGANI, S. C.; HOWER, J. C.; HART, B. **Estimation of free-swelling index based on coal analysis using multivariable regression and artificial neural network.** Fuel Processing Technology. vol. 92, no. 3, pp. 349–355, Mar. 2011.

66. DíEZ, M.A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. **Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking.** International Journal of Coal Geology., vol. 50, no. 1–4, pp. 389–412, 2002.
67. YU, J.; Y.; LUCAS J. A.; WALL, T.F. **Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. 2006.** Progress in energy and combustion science. 2006
68. SOLOMON, P. R.; FLETCHER, TH. **Impact of coal pyrolysis on combustion.** In: Proceedings of the 25th international combustion symposium, 1994. p. 463–74.
69. BENFELL, K.E. **Assessment of char morphology in high-pressure pyrolysis and combustion.** Teses (Doutorado). Departamento de Geology, University of Newcastle, 2001.
70. SOLOMON, P.R. **New Approaches in Coal Chemistry** in New Approaches in Coal Chemistry, vol. 169, B. D. Blaustein, B. C. Bockrath, and S. Friedman, Eds. Washington, d. c.: American Chemical Society, 1981, pp. 61–71.
71. SOLOMON, P. R.;HAMBLIN, D. G.;CARANGELO, R. M.;SERIO, M. A.;DESHPANDE, G. V. **General model of coal devolatilization.** Energy & Fuels, vol. 2, no. 4, pp. 405–422, Jul. 1988.
72. SERIO, M. A.; HAMBLIN, D.G.;MARKHAM, J.R.; SOLOMON, P.R. **Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory.** Energy & Fuels, vol. 1, no. 2, pp. 138–152, Mar. 1987.
73. SPIRO, C. L.;KOSKY, P.G. **Space-filling models for coal. 2. Extension to coals of various ranks.** Fuel. vol. 61, no. 11, pp. 1080–1082, Nov. 1982.
74. COSTA, L.C. O produto coque in **Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno**, ABM, Ed. são paulo, 2013, pp. 149–151.
75. KABE, T.;ISHIHARA, A.; QIAN, E. W.; SUTRISNA, I. P.; KABE, Y. **Coal and coal-related compounds: structures, reactivity and catalytic reactions**, 1st ed., vol. 150. Hardcover: Elsevier Science, 2004.
76. NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, T. **Behaviur of coke in large blast furnace. Coal, Coke and Blast Furnace.** The Metals Society, 1977. London, pp. 1 – 18.
77. COSTA, L. C. **Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da cosipa.** Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola Politecnica, Univeridade de São Paulo, 2008.

78. MORES, W.F.Jr. **Eficiência e precaução na siderurgia a base de coque: a implementação de uma coqueria em Ipatinga/MG**. Dissertação (mestrado). Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. 2010.
79. CARNEIRO, R.T. A. **O papel do coque no alto-forno**. In: ULHÔA, Murilo B. et al. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto forno. São Paulo: ABM, 2003. p. 1 – 9.
80. YALLICO, Y.G.P. **Reatividade comparativa de coque, carvão mineral, carvão vegetal, e coque verde de petróleo**. 2011. Dissertação (mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Certificação digital N 0921898/CA. in PIMENTEL, F. L; MIGUEZ, T. O. (2007). Redução do Consumo de Combustível nos Altos-Fornos: Estudo de Caso – Altos-Fornos 1 e 2 da Arcelor Mitall Tubarao, Centro Universitário de Vila Velha.
81. COELHO, R.J.; SILVA, O.J. da; ALVES, M.T.; ANDRADE, L.A. de; ASSIS, P.S **Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação**. Revista Escola de Minas. vol.57 no.1 Ouro Preto. 2004
82. TAYLOR; J.; COBAN, A. **Factors affecting the strength of formed coke made from lignite char**. Fuel, vol. 66, no. 9, pp. 1274–1280, Sep. 1987.
83. KERNOT, C. **The Coal Industry**. Woodhead publishing limited. Cambridge, England. 2000.
84. PINTADO, F. Fe; CONDE, J. R. **Coque Siderúrgico. 1. Definición y propiedades**. CSIC - Boletín informativo do Instituto Nacional del Carbón (INCAR).1952
85. GULYAEVA, V. M.; BARSKIIB, V. D.; RUDNITSKIIB, A.G. **European Quality Requirements on Blast-Furnace Coke**. Coke and Chemistry, 2012, Vol. 55, No. 10, pp. 372–376. © Allerton Press, Inc., 2012. ISSN 1068364X.
86. MARANHA, S.P.D. **Estudo sobre o efeito da utilização de material inerte nas misturas de carvão a coqueificar**. 2008; Monografia; (Aperfeiçoamento/Especialização em MBA em Siderurgia) - Universidade de São Paulo.
87. FERNÁNDEZ, A.M.; BARRIOCANAL; C.; DÍEZ, M.A.; ALVAREZ, R. **Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties**. Fuel, 95 (2012), pp. 642-647.
88. FLORES, I. V.; **Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Granden do Sul, 2014.

89. RÓŻYCKI , C.;MACIEJEWSKI, M. **Method of the selection of the $g(\alpha)$ function based on the reduced-time plot.** Thermochemica acta, vol. 122, no. 2, pp. 339–354, Dec. 1987.
90. URIBE, F.M. **The Effects of some Inert Carbonaceous Additives on the Mechanical and Optical Properties of Coke.** Dissertação (Mestrado). Engenharia química, McMaster University. 1980.
91. FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M.A.;ALVAREZ, R. **Evaluation of bituminous wastes as coal fluidity enhancers.** Fuel, vol. 101, pp. 45–52, 2012.
92. MARANHA, D.S.P.;MACHADO, J.G.;NASCIMENTO, L.;PEDDOLLA, P.K.;SCHOLLES, O. **Mozambique Coal- The uncommon petrographic quality and its consequences on the coke strength.** 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas / 43 rd Ironmaking and Raw Materials Seminar. 2013.
93. UEOKA, K.;OGATA, T.;MATSUSHITA, Y.;MOROZUMI, Y.;AOKI, H.; MIURA, T.;UEBO, K.; FUKUDA, K. **Numerical Investigation for the Effect of Shapes and Arrangement of Inerts on Coke Strength.** ISIJ International. vol. 47, no. 12, pp. 1723–1731, 2007.
94. FLORES, B.D.; FLORES, I.V.; GUERRERO, A.; ORELLANA, D.R.; POHLMANN, J.G.; DIEZ, M.A.; BORREGO, A.G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C. **Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity.** Fuel Processing Technology. 155 (2017), pp. 97–105.
95. URIBE, M.; LU, W.K. **Effects of inert carbonaceous additives on coke properties.** Ironmaking &Steelmaking., vol. 9, no. 4, pp. 145–149, 1982.
96. TAKANO, C. **Energia na redução: Análise e perspectivas.** SEMINÁRIO DE REDUÇÃO ABM. Salvador 2007
97. KACZOROWSKI, J.; LINDSTAD, T.; SYVERTSEN, M. **The influence of potassium on the Boudouard reaction in manganese production.** ISIJ International 2007; 47(11):1599–1604.
98. NG, K. W.; MACPHEE, J.A.;GIROUX, L.; TODOSCHUK, T. **Reactivity of bio-coke with CO₂.**Fuel Processing Technology., vol. 92, no. 4, pp. 801–804, Apr. 2011.
99. AUSTRALIAN COAL ASSOCIATION RESEARCH - ACARP - **Program 2015.** Disponível em: <<http://www.acarp.com.au/abstracts.aspx?repld=C3014>>. Acesso em: 08 jun. 2017.

100. DAS, S.;SHARMA, S.;CHOUDHURY, R. **Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material**. Energy, vol. 27, no. 4, pp. 405–414, Apr. 2002.
101. MOURÃO, M. B. ; NARITA, C. Y. ; TANAKA, M. T. ; TAKANO, C. . **Technical viability of biocoke from mixtures coal-wood charcoal for use in ironmaking**. In: Energy Technology 2013: Carbon Dioxide Management and Other Technologies, 2013, San Antonio. Energy Technology 2013: Carbon Dioxide Management and Other Technologies, 2013. p. 25-30.
102. NOMURA, S.;MATSUZAKI, S.;NAITO, M.; AYUKAWA, H.;KOIZUMI, S.;ABE, T.; KITAGUCHI, H.;TAHARA, T. **Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency Through the Use of Catalyst-doped Highly Reactive Coke**. Nippon Steel technical report. No. 94. 2006.
103. RAY, H.S. **Kinetics of Metallurgical Reactions**. (OXFORD and IBH publishing Co. Pvt Ltd. ISBN 81204-7074-4. 1993) I-287.
104. DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. **Evaluation of CO 2-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends**. Fuel, v. 113, p. 59-68, 2013.