

3. Revisão bibliográfica

3.1. Alto Forno

O processo de alto forno (AF) domina o cenário mundial de produção de ferro gusa, este predomínio tem se mantido ao longo de anos, principalmente devido aos contínuos desenvolvimentos ocorridos, seja em dimensão como em capacidade do reator, Figura 2, a partir da década de 1970, no projeto e na tecnologia operacional e de manutenção. Esses desenvolvimentos levaram a aumentos significativos da produtividade sendo que hoje o Alto Forno moderno, tem vida útil, alta produtividade e baixo consumo de combustível (entre 470 e 500 Kg de coque mais combustível injetado).

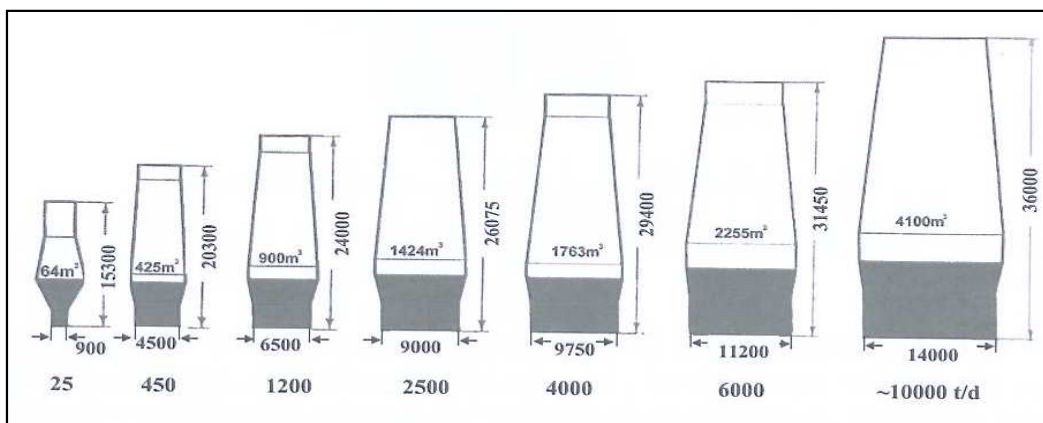


Figura 2 - Evolução das dimensões e capacidade do Alto Forno, (A. Babich, IronMaking Textbook, p. 160, 2008)

3.1.1.O processo Siderúrgico

As usinas siderúrgicas podem ser divididas em dois grandes grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas, (Introdução à siderurgia, ABM 2011), sendo

que a usina integrada é aquela onde o aço é obtido a partir de ferro primário, isto é, que a adquirem as matérias primas no estado bruto, executam todas as fases do processo de conversão industrial e vendem os produtos acabados. Usina semi-integrada aquela cujo aço é obtido a partir de ferro secundário, isto é, a matéria prima é a sucata do aço, não havendo necessidade da etapa de redução do mineiro de ferro. A sucata é transformada novamente em aço comercial, por meio do emprego de fornos elétricos de fusão, são recicladoras de aço.

O Alto Forno é considerado o reator que no seu interior acontecem uma serie de reações que estão presentes os 3 estados da matéria: solido, liquido e gases, pois também ocorrem grandes gradientes de temperatura, variando de mais de 2000°C em frente as ventaneiras onde ocorre a combustão do coque, ate cerca de 150°C, na região superior onde os gases deixam o forno, é carregado com matérias primas ferrosas preparadas (sínter e pelotas) ou naturais (mineiro de ferro granulado), com um combustível e fonte de gás redutor (Coque ou Carvão Vegetal) e também pode ter injeções auxiliares pelas ventaneiras (óleo combustível, carvão pulverizado, gás natural, etc.).

O objetivo é produzir uma liga no estado líquido composta de ferro (92-95%) e carbono (3,5-5,0%) e mais alguns elementos de liga (silício, manganês, etc.), a uma temperatura em torno de 1500°C. Também existe uma produção significativa de escoria de Alto Forno, da ordem de 200 a 350 kg por tonelada de ferro gusa produzida, e de gás de AF, da ordem de 1750 a 2300 Nm³ por tonelada de ferro gusa.

3.1.2. Descrição das zonas internas do alto forno

3.1.2.1. Zona granular

Nesta zona o minério e o coque mantêm a sua configuração em camadas tais como foram carregados, ou seja, camadas alternadas de coque e minério, somente existem dois estados solido e gás, por tanto o mineiro de ferro é paulatinamente reduzido (Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO), juntamente com diversos gases resultantes do processo (CO , CO_2 , H_2 , H_2O), além do redutor/combustível solido, fundentes, a

ganga do mineiro e cinzas ainda não reagido. Por tanto a redução ocorre apenas no estado sólido. Rizzo, (2009)

Observa-se que o combustível sólido (Carvão Vegetal ou Coque) por apresentar menor densidade ao minério do ferro, ocupa a maior parte do volume do forno (acima de 80% em alguns casos), este fato pode também oferecer maior permeabilidade ao fluxo gasoso. A distribuição de carga e dos gases desta zona sofre influência de fatores tais como a qualidade química, física e granulométrica das matérias primas. Se os fatores mencionados não são cumpridos, esta região pode sofrer uma excessiva degradação da carga por deficiências no controle de qualidade das matérias primas, afetando a permeabilidade e o fluxo gasoso ascendente.

3.1.2.2.

Zona de amolecimento e fusão ou zona coesiva

Região onde ocorre o amolecimento e fusão da carga ferrífera a uma temperatura de entre 1000 a 1450°C, sendo a região na qual reside a maior resistência a passagem dos gases, devido à união (coesão) entre as partículas semi-fundidas de mineiro de ferro, tornando-se praticamente impermeáveis, causando a maior perda de pressão dos gases ascendentes, pois o gás só atravessa as camadas de redutor/combustível. Isto obriga o gás ascendente a seguir horizontalmente por estas camadas para depois atravessar as camadas superiores de redutor / combustível e minério de ferro até atingir o topo. Assim esta zona juntamente com a pressão do gás abaixo dela, ajuda a suportar a carga no interior do forno apoiado na conicidade da rampa (região de formato tronco - cônico com o maior diâmetro na parte superior, sendo este formato que ajuda à sustentação da carga e o gotejamento de gusa e escoria para o cadinho) Rizzo (2009), ABM, (2011).

A maior parte de redução dos óxidos e da reação de gaseificação do carbono ocorre nesta zona. Nesta zona existe uma região denominada de *zona de reserva térmica* onde a temperatura tanto da carga como do gás é constante (1000°C) Rizzo (2009), ou seja, não existe troca de calor. Esta zona é denominada de amolecimento e fusão porque é formada por camadas que apresentam o minério em estágio de amolecimento.

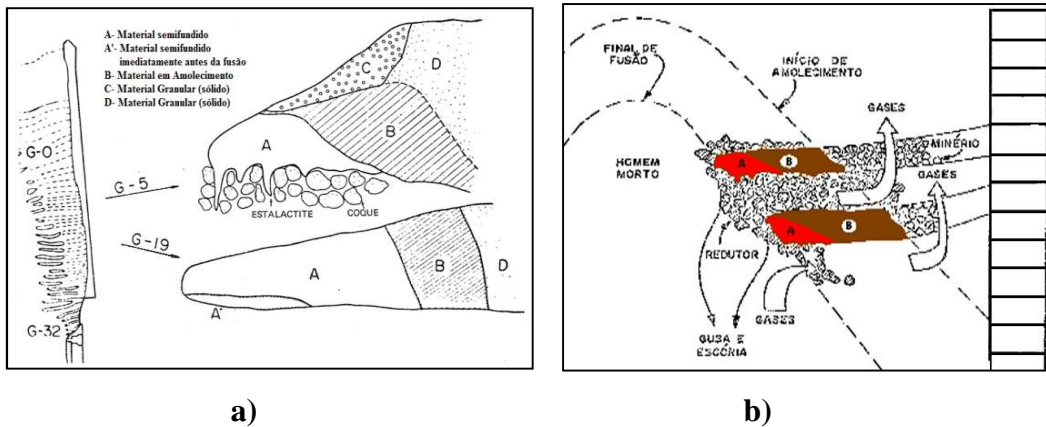


Figura 3 - a) Representação da zona de amolecimento e fusão do alto forno (Sasaki, 1977 apud Rizzo, 2009) b) Distribuição da carga na zona de amolecimento e fusão (Campos, 1983 apud Rizzo, 2009).

Na figura 3 a são mostrados duas camadas que correspondem a amada 5° e 19° contando de acima para abaixo dentro da zona de amolecimento e fusão onde o material esta distribuído segundo a condição dela (semifundido, amolecimento ou solido) e a Figura 3b a distribuição da carga nesta zona.

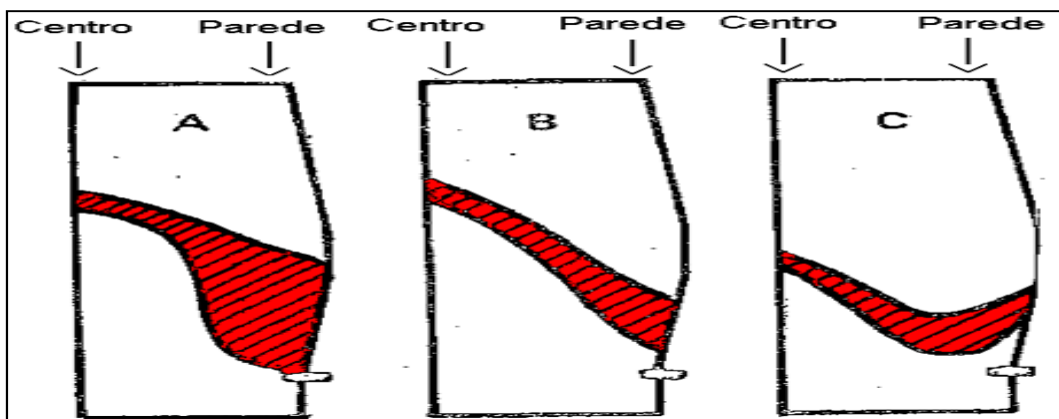


Figura 4 - Formato da zona de amolecimento (Araujo, 1997)

A: Na foma U-invertido: marcha central, elevadas perdas térmicas nas paredes, alto consumo de combustível e alta produtividade;

B. Na forma V-invertido: marcha central, pouca perda térmica nas paredes, baixo consumo de combustível e alta produtividade;

C. Na forma W: marcha periférica, media perda térmica nas paredes, baixo consumo de combustível e baixa produtividade.

3.1.2.3.

Zona de gotejamento

Nesta região a temperatura esta entre 1400° — 1800°C onde o metal e a escoria, ambos líquidos, escoam pelos poros da camada de redutor solido ate se depositarem no cadinho. Esta zona é dividida em duas regiões: a região de coque ativo, porque a parte do coque ou Carvão Vegetal que rola em direção às ventaneiras será consumida pelas reações de combustão e a região de homem morto é porque a parte do redutor sólido que não rola em direção à ventaneira corresponde a uma coluna de Carvão Vegetal ou de coque existente no cadinho do alto forno, este é consumido lentamente pela dissolução do coque ou Carvão Vegetal no ferro gusa liquido acumulado no cadinho e em menor escala pela reação de Boudouard. (Rizzo, 2009, pag. 29)

3.1.2.4.

Zona de combustão (“raceway”)

É uma região parcialmente vazia em frente às ventaneiras com uma temperatura elevada de 2000 a 2400°C , devido à elevada energia cinética do sopro de ar quente (injetado com velocidade de 180 a 280 m/s e pressões de 3 a 5 kgf/m^2), e ao consumo de combustível e das injeções para formar CO e H_2 , é importante lembrar que a velocidades menores de injeção podem conduzir a um fluxo periférico, enquanto velocidades maiores promovem a uma maior degradação do redutor e deterioração da permeabilidade do cadinho. À medida que as partículas do redutor circulam, vão sendo queimadas gerando o gás redutor e a energia de aquecimento do forno.

A combustão do carvão na zona de combustão é um parâmetro importante já que afeta a quantidade de carvão que pode ser injetada. Ela produz, junto com a combustão do coque, calor e gases redutores para o processo. Carvões com fraca

combustibilidade podem ocasionar problemas operacionais tais como diminuição da permeabilidade e distribuição não desejável dos gases e temperatura no forno.

O formato da zona de combustão é definido pela energia cinética do ar soprado e é influenciado pela qualidade do redutor, que afeta ainda a direção dos gases que saem desta zona, sendo que se empregamos um redutor muito fino, limita o fluxo gasoso e a transferência de calor no cadinho e no homem morto, sendo o fluxo do gás desviado para a parede da rampa.

3.1.2.5. Cadinho

O cadinho é preenchido com coque granulado, por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, que se separam em duas camadas por diferença de densidade (6,8 a 7,2 e 1,5 a 2,4 t/m³ respectivamente). Nesta zona ainda existem reações entre as fases metálicas e escorificadas, tais como a dessulfuração do ferro gusa. A acumulação em excesso de escoria e ferro gusa no cadinho, afeta o formato da zona de combustão, pois desvia o fluxo gasoso para a periferia, eleva a pressão de sopro e a descida de carga tornar-se lenta e irregular, estes fenômenos podem causar sérios danos operacionais como superaquecimento e fusão das ventaneiras, marcha irregular do forno.

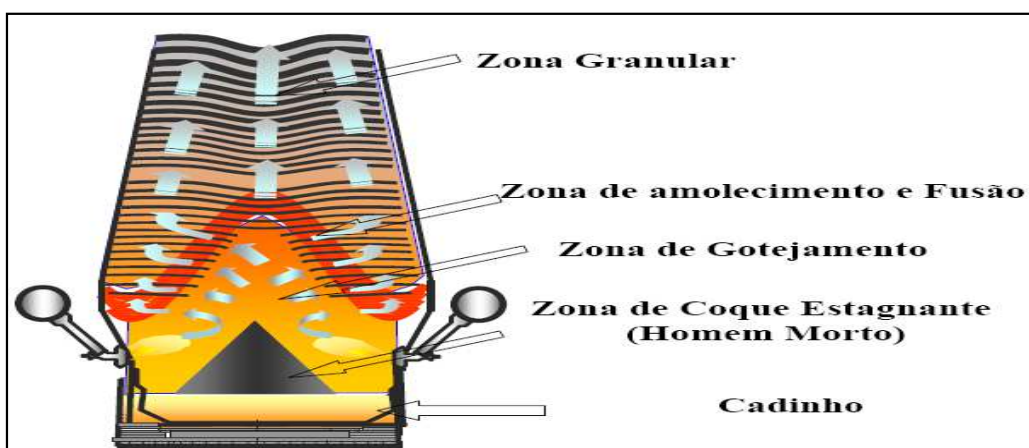


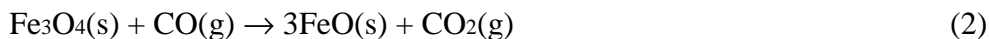
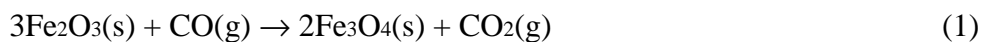
Figura 5 - Região interna do alto forno mostrando as varias zonas (Araújo, 1997)

3.2. Reatividade

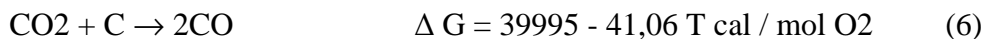
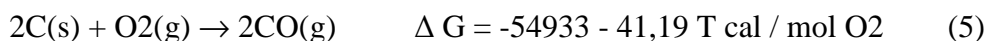
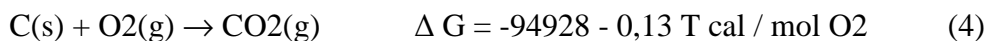
3.2.1. Reação de Boudouard

Reatividade pode ser definida como sendo a velocidade com a qual, a uma temperatura determinada, o carbono reage com o gás CO₂ (Oliveira, 1982)

Pode se dizer que um material tem maior reatividade quando maior seja a taxa de regeneração de CO, mais vai depender de variáveis (carbono fixo, granulometria do carvão, porosidade e de catalisadores (presença de óxidos minerais)). A reação de Boudouard é muito importante para a redução carbotérmica de metais e extremamente importante em processos de redução que envolve o carbono como agente redutor, sendo um exemplo os processos de alto forno.



As equações para a formação do CO são as seguintes:



Da equação (6)

$$K_6 = P^2(\text{CO}) / P(\text{CO}_2) \times a(\text{C}) \quad (7)$$

Sendo o Carbono puro = 1

$$K_6 = P^2(\text{CO}) / P(\text{CO}_2) \quad (8)$$

Relembrando que o somatório da pressão total é:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

Então segundo a equação (6), ele apresenta a constante de equilíbrio que é calculada em função da energia livre de Gibbs.

$$\ln K_6 = - \Delta G^\circ_6 / RT \quad (10)$$

Tendo as reações podemos graficar a curva de Boudouard

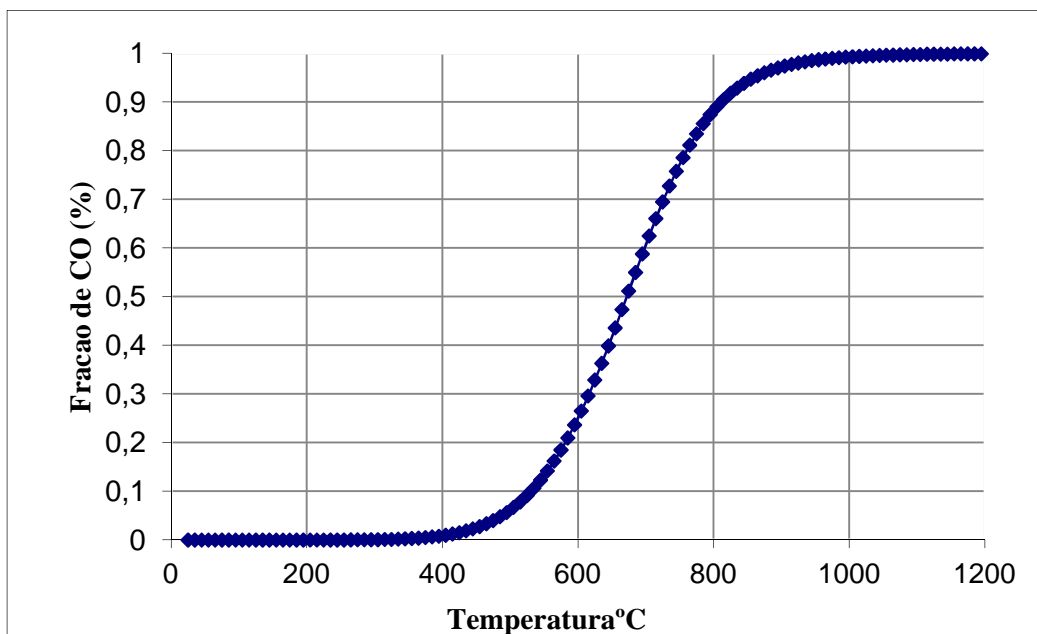


Figura 6 - Curva de equilíbrio da reação de Boudouard a uma pressão de 1 atm.

Assim, um exemplo, a curva de Boudouard, a 500 °C, o equilíbrio corresponde aproximadamente a: CO 5% e CO₂ 95 %; a 800 °C tem equilíbrio com CO 85 % e CO₂ 15 %. Em termos gerais pode-se dizer, que com temperaturas baixas a 400 °C são estáveis grandes percentagens de CO₂, os que são instáveis a altas temperaturas. Pelo contrário, importantes percentagens de CO são estáveis a temperaturas superiores a 900 °C, e instáveis a baixas temperaturas. (O. S. LEYVA, 2004).

3.2.2. Fatores que influenciam a reatividade

3.2.2.1. Rank do carvão

Designa o grau de enriquecimento em carbono, durante sua história geológica, atingido por um carvão. O efeito do *rank* sobre a reatividade foi investigado por pesquisadores como Ye et al 1998., Beamish et.al. 1998., Hippo, E. Walker, P. L., 1975, M.J.G. Alonso et.al. 2001. Dando a conhecer o comportamento dos carvões de diferentes *rank* sobre a reatividade deles, os carvões de baixo *rank* foram aqueles que tiveram uma alta reatividade, quando os carvões de alto *rank* tiveram uma baixa reatividade de 18 carvões analisados.

OSAFUNE, (1988) existe uma tendência de decrescer a taxa de gaseificação de CO₂ com o aumento de *rank* do carvão, dita tendência esta associada com as mudanças de estrutura do carvão e essa estrutura segundo LU, et. al. (2002) ela comparou os chars de carvões de alto e baixo *rank*, observou que eles tem estruturas diferentes via difração de raios x, sendo que o char do carvão de alto *rank* apresenta uma estrutura mais ordenada justificando a menor reatividade.

3.2.2.2. Composição do Maceral

CRELLING et al. (1988) O comportamento frente à combustão e gaseificação será segundo a sua composição do carvão, posto que os carvões possuem macerais de origem e tipo diferente que darão propriedades físicas e químicas ao carvão.

ALVAREZ e BORREGO (2007) Os carvões que na sua estrutura apresentaram teores de vitrinita foram aqueles que seu comportamento foi mais reativo dos que apresentaram o maceral inertinita e eles mais reativos dos carvões que tinham o maceral liptinita.

ALVAREZ e BORREGO (1997) Para *chars* dos carvões com o mesmo *rank* mais com diferentes macerais, seu comportamento com respeito a sua reatividade foi que aqueles que apresentaram o maceral vitrinita sua reatividade foi maior com respeito ao char dos carvões ricos e inertinita.

3.2.2.3. Pirólise

YU et al.(2007) No momento da pirólise para a obtenção do carvão, diversos fatores podem afetar a reatividade como são o teor de voláteis, temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera na qual acontece a pirólise. Os chars com uma alta taxa de aquecimento terá uma maior reatividade porque apresentara uma maior quantidade de micro e mesoporos e conseqüentemente uma maior área superficial interna. Os diversos combustíveis em relação a sua reatividade será uma função da temperatura na qual a determinação da reatividade é feita.

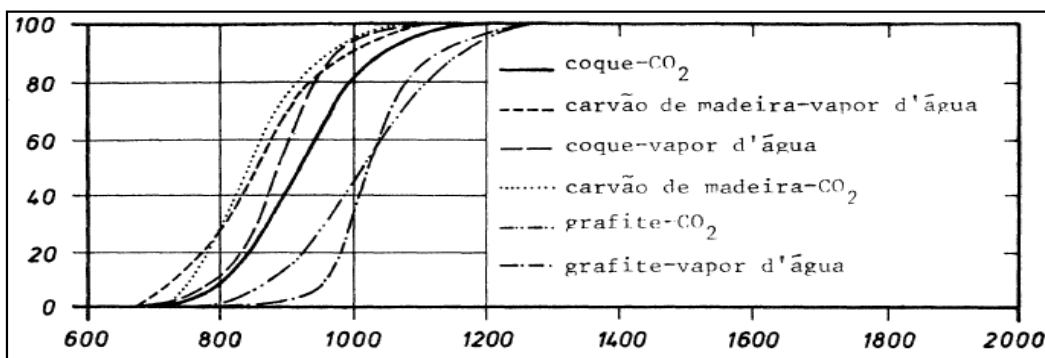


Figura 7 - Variação da reatividade de certos combustíveis em função da temperatura (Guerin apud Peralba, 1979).

3.2.2.4. Porosidade

A porosidade num carvão/char pode ser de três tipos de tamanhos: macroporos (>50nm), mesoporos (2-50nm) e microporos(<2nm), onde a maior parte da área superficial dos carvões esta nos microporos, enquanto os macroporos contribuem com a porosidade. Smith et al.(1994), Sing et. al 1985.

O papel que desempenha a porosidade na reatividade ao fato que vai depender do contato com o Dióxido de carbono (CO₂) e superfície pois segundo M. F. Irfan et. al. 2011. A velocidade da gaseificação dos carvões no momento da reatividade vai depender da acessibilidade do gás reagente (CO₂) à superfície interna de um poro.

3.2.2.5. Teor de Matéria Volátil

Na medida em que o carvão sofre aquecimento, ele vai experimentar perda de matéria volátil (hidrogênio, monóxido de carbono, metano, vapor, dióxido de carbono), criando novas áreas de superfície, achando uma relação direta entre teor de voláteis e reatividade.

À medida que diminui o *rank* do carvão, aumenta o rendimento da matéria volátil, no caso do carvão que apresente na sua estrutura um tipo de maceral, a exinita (ou liptinita), produz mais voláteis do que a vitrinita, e esta última, rende mais voláteis do que a inertinita.

3.2.2.6. Estrutura química

LU et.al (2001) Pode-se considerar que os materiais carbonosos possuem dois tipos de estruturas, ou seja, carbonos na forma cristalina (grafítica) e carbonos na forma amorfa, sendo que o carbono cristalino é o carbono que apresenta uma estrutura aromática, enquanto que o carbono amorfo se refere a qualquer carbono não aromático. Diferentes carvões possuem diferentes proporções de carbonos cristalinos e amorfos o que pode estar associado a sua reatividade.

GILL, et al. (2008) Em relação aos chars do coque de petróleo, apresentaram reatividade menor do que os chars dos carvões minerais obtidos em condições semelhantes. Isto se deve principalmente à sua estrutura mais ordenada do coque de petróleo do que a estrutura dos carvões minerais

3.2.2.7. Cinzas

As cinzas são o resíduo inorgânico da queima do carvão, um teor máximo de 10% de cinzas é recomendado para o AF, mas um aumento no teor de cinzas do carvão leva a um aumento no consumo de carbono, aumenta as necessidades de fluxantes e, conseqüentemente, diminui a produção.

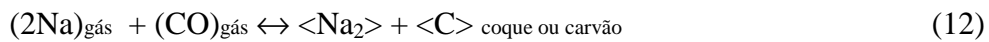
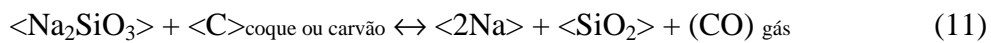
O papel das Cinzas na reatividade é de relevante importância, devido às diversas maneiras pelas quais as mesmas podem atuar: como material inerte,

como inibidor e como catalisador da reação de Boudouard. Como inibidor, se explica através do fato de a sua fusão formar um *clinker* não poroso, o que impede a difusão do gás e, conseqüentemente a reação entre carbono - gás reagente

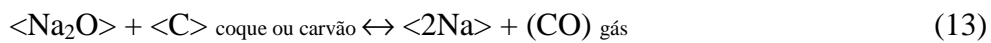
Pode afetar na reatividade do carvão Lin et. al. (1994) a gaseificação do char pode ser dificultada devido a interações entre a cinza e a matéria carbonosa, formando uma camada protetora ao redor da partícula do char e assim atue inibindo a gaseificação.

Os metais alcalinos podem estar presentes nas cinzas do coque ou no momento de ter ingressado no AF como silicatos complexos, estes elementos são reduzidos a forma metálica em temperaturas em torno de 800°C, ou seja, abaixo da temperatura de formação do ferro gusa e acima da temperatura dos mesmos (882 e 779°C, Na e K respectivamente).

Isto faz com que estes ascendem no forno, mas são novamente oxidados na parte superior e passam a descer com a carga ou aderem as paredes do forno, este ciclo se repete, provocando o aumento da quantidade de material aderido com o passar do tempo, passando a formar cascões no interior do forno e afetado a estrutura da carga, reduzindo a eficiência operacional.



As partículas de oxido aderem à carga (mineiro ou coque) que descem o forno são novamente reduzidas e vaporizadas segundo as reações.



Estas reações acontecem nas temperaturas de 1020 e 882°C, contribuem para a continuação do ciclo dos metais alcalinos no alto forno.

Pode acontecer também que parte de Na₂O pode reagir com o CO₂ e formar o Na₂CO₃, ele é um material duro de difícil remoção quando se formar nas partes mais inferiores do forno



Um efeito também importante dos metais alcalinos é a fragmentação das partículas de coque, devido ao fato dos gases formados impregnarem ou reagirem com o carbono do coque, provocando a redução da permeabilidade da carga.

A presença de metais alcalinos aceleram as reações de redução dos óxidos de ferro trazendo como consequência o inchamento e crepitação das partículas de mineiro de ferro, aumentando a quantidade de finos afetando a permeabilidade e dificultando o fluxo gasoso.

3.2.2.8. Tamanho de partícula

É importante ter um controle do tamanho de partícula posto que a maior tamanho de partícula a sua reatividade será menor, mais sem for muito pequeno pode trazer problemas de permeabilidade no passo do gás no gotejamento.

A variação da reatividade com o aumento do tamanho do grão indica a possibilidade da velocidade da reação ser influenciada em parte pela etapa da difusão, uma vez que o tamanho do grão interfere. Convém lembrar, que essa etapa de difusão não é unicamente influenciada pela temperatura em que se encontra a reação, mas também pela camada de cinzas que se forma ao redor do grão, retardando assim a difusão no interior do mesmo. Além disso, deve-se levar em conta que a reatividade depende do contato entre o gás e a partícula. Quanto maior o tamanho do grão, menor a acomodação das partículas dentro do reator, proporcionando espaços livres entre as mesmas, permitindo desta forma, várias caminhos preferenciais para as fases da reação e, conseqüentemente diminuindo o contato entre os reagentes, abaixando a reatividade. Desta maneira, o valor da reatividade obtida pelo método utilizado pode ser falsificado.

W. ZHU et. al. (2008) avaliaram a reatividade ao CO₂ de diferentes carvões nas seguintes faixas granulométricas 250-180, 150-120, e <120 µm, concluindo que a reatividade do char decresce com o aumento do tamanho de partícula.

3.2.2.9. Pressão

Na medida em que a pressão vai decrescendo vai favorecendo o processamento da reação ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$) da esquerda para a direita, isto é a

formação do gás redutor CO; enquanto na medida em que vai crescendo a pressão favorece a produção de CO₂, decompondo o CO(g) em CO₂(g) e C. Araújo, (1997, pag. 100)

Por outro lado, para manter a mesma relação CO / CO₂, em pressões maiores, a temperatura aumentaria. Pode-se ver que para aumentos de pressão a curva de equilíbrio da reação de Boudouard desloca-se para a direita e para decréscimos da pressão desloca-se para a esquerda.

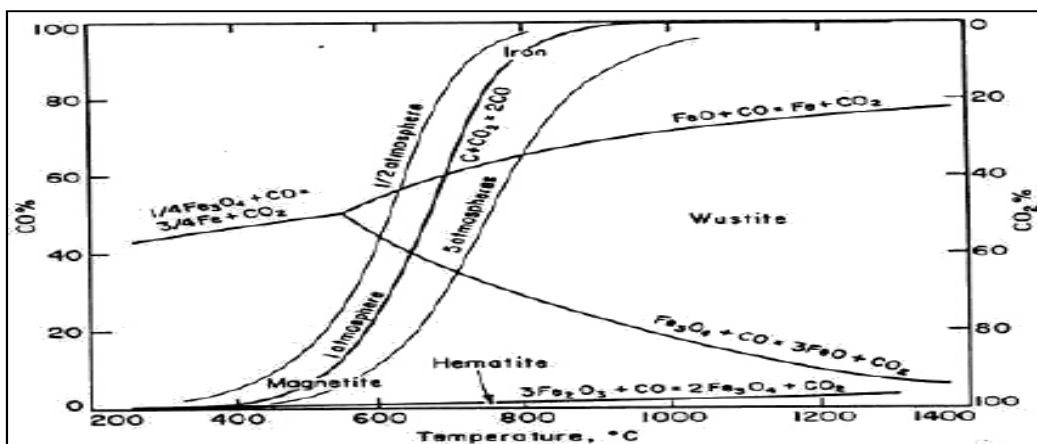


Figura 8 - Efeito da variação na Pressão sobre o equilíbrio da reação de Boudouard (Noldim Junior, 2002)

3.3. Carvão Mineral

3.3.1. Definição

O carvão é um combustível da cor escura, principalmente é o resultado da decomposição lenta da biomassa, em ausência de ar e que ao longo de milhões de anos acompanhados pela atuação da temperatura e pressão dão à formação do carvão.

Tabela 1 - Dados comparativos dos estágios do Carvão. Araújo, (1997)

Características	Unidade	Tipo de Carvão Mineral			
		Turfa (Peat)	Linhito (Lignite)	Hulha (Betuminosa e Subbetuminosa)	Antracito (Anthracite)
Carbono fixo	%	55	65 a 75	69 a 89	90 a 96
Matéria Volátil	%	60	40	10 a 45	3 a 10
Cinzas	%	10	9	0,5 a 40	3 a 30
Oxigênio	%	33	25	3 a 11	4 a 11
Hidrogênio	%	6	5	4,5 a 5,5	2 a 5
Poder Calorífico Inferior (PCI)	kJ/kg	16700 a 23860	até 23860	23860 a 40200	34300 a 85000
Densidade	kg/m ³	1	1 a 1,3	1,3 a 1,5	1,3 a 1,7
Umidade	%	65 a 90	15 a 45	1 a 3	-

Estas condições darão ao carvão diferentes tipos e características próprias, onde podemos encontrar a Turfa como o menor grau de enriquecimento em carbono, linhito, sub-betuminoso, betuminoso e o antracito como o máximo enriquecimento em carbono. Tabela 1

3.3.2. Formação do Rank

De acordo com Ulhôa (2003) o *rank* ou *grau de carbonificação* designa o grau de enriquecimento em carbono, durante sua história geológica do estágio atingida por um carvão. Figura 9

O processo de carbonificação tem como objetivo o enriquecimento relativo em carbono fixo sob condições de temperatura e pressão, onde o incremento da temperatura será de 3 – 5 °C por cada 100 metros de profundidade que dizer para diferentes profundidades temos diferentes temperaturas com a formação de diferentes camadas de carvões.

O *rank* típico de um carvão brasileiro varia de betuminoso alto volátil C até betuminoso de alto volátil A, segundo a classificação ASTM.



Figura 9 - Formação do carvão (MV: matéria volátil, PC: poder calorífico, R: refletância) (Ulhoa, 2003)

3.3.3. Petrografia dos Carvões

3.3.3.1. Litotipos

- **Vitrênio:** (do latim Vitrum: Vitrêo), possui um brilho vítreo, fratura conchoidal, são os leitos mais brilhantes, espessura de 3 - 5 mm, muito reativo e principalmente esta composto de vitrinita.

- **Clarênio:** (do latim Clarus: Brillante), são os leitos mais duros, a sua cor varia de cinza a marrom escuro (esta formada por Vitrinita e Exinita)

- **Durênio:** (do latim Durus: Duro), têm cor ou preto cinza, tem aspecto intermediário entre o vitrênio e o durênio, espessura inferior a 3 mm (é o componente mais frequente nos carvões betuminosos) ele possui um alto conteúdo de inertita como também de vitrinita e exinita.

▪ **Fusênio:** (do latim Fusus: Comprido), possui um brilho sedoso, com uma variação de cor preto a cinza escuro, friável (quebradiço), é um tipo de litotipo que contém grande quantidade de matéria mineral.

Tabela 2 - Análise dos Litotipos (Carvão Betuminoso) (V.Cortes, 2004)

ANÁLISE	VITRÊNIO	CLARÊNIO	DURÊNIO	FUSÊNIO
Umidade	1,7	1,4	1,2	0,9
Matéria Volátil	34,6	37,6	32,2	19,1
Cinzas	0,6	3,5	4,6	9,6
Carbono	84,4	83,3	85,8	88,7
Hidrogênio	5,4	5,7	5,3	4
Enxôfre	1	2,3	0,9	1
Nitrogênio	1,5	1,9	1,4	0,7
Oxigênio	7,7	7,9	6,6	5,6
Poder Calorífico (kJ/kg)	31600	31600	32300	31700

O litotipo que tem mais percentagem no carvão é o clarênio (cerca de 50% do total), depois é o durênio (entre um sexto e um Tércio), o vitrênio possui de (10 a 15%), e finalmente o fusênio (uma quantidade de 1 a 2% do total). Tabela 2

Em função da quantidade de litolitos presentes num carvão, os majoritários são clarênio e durênio e podem-se diferenciar pelo seu brilho e dureza. Por isso é importante conhecer que os carvões com alta presença de durênio terão a característica de ser duros e podem ser transportados mais facilmente, mais eles possuem uma quantidade mínima de conteúdo de matéria volátil e tende menos a coqueificar-se, é por isso que este tipo de carvão com o uma alta presença de este litolito são empregados tradicionalmente para a produção de eletricidade nas centrais térmicas. Pelo contrário os carvões com alta presença de clarênio e

vitrênio vão ser empregados para a produção de coque pelo conteúdo de matéria volátil

3.3.3.2. Maceral

Os macerais são os constituintes microscópicos elementares do carvão onde suas propriedades como refletância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza são originadas dos restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e suas características físicas e químicas variam conforme à carbonificação que se processa. Segundo a ASTM, a reunião dos grupos se baseia na semelhança da refletância do maceral a conhecer. Tabela 3

Tabela 3 - Classificação dos Carvões segundo ASTM (Rizzo, 2009)

Constituintes Elementares (Maceral)	Grupo de Macerais
Vitrinita (Colinita-caules e telenita-raizes)	Vitrinita
Alginita(derivado de algas ou ceras) Cutinita (cascas) Resinita(resinas,ceras) Esporinita(espores)	Exinita (ou Liptinita)
Fusinita Micrinita Macrinita Esclerotinita Semifusinita Inertodetrinita	Inertinita

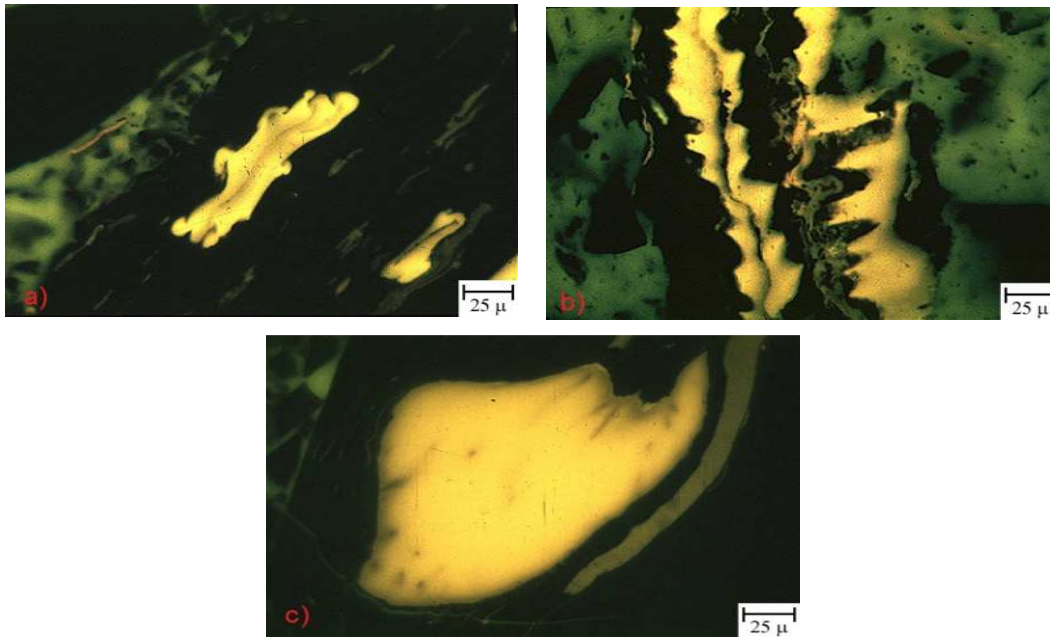


Figura 10 - Macerais da Liptinita a) Esporinita b) Cutinita c) Resinita (Atlas petrology coal, 2010)

- **Vitrinita:** É o grupo mais abundante dos carvões com cerca de 50 a 90%, possui uma refletância media e são derivados das paredes dos tecidos das madeiras, normalmente tem sua composição de celulose e lignina.

Apresenta dois submacerais: Telinita e Colinita

- **Liptinita ou Exinita:** geralmente constituem cerca de 5 a 15% do carvão, possuem uma refletância de 1,35 – 1,40, muito inferior à vitrinita e é originada de remanescentes de plantas relativamente ricas em hidrogênio tais como, resinas, ceras, graxas e esporos. Aqueles carvões com o seu rank meio volátil, a presença da liptinita será em pouca quantidade mas com os carvões com o rank baixo volátil a quantidade da liptinita desaparece, ou seja, a menor teor de matéria volátil menor será a quantidade de liptinita. Ele apresenta vários tipos de submacerais: Esporinita (esporos e pólen), Cutinita: provem da cutícula (capa delgada das folhas) e a Resinita, Alginita

- **Inertinita:** o termo inertinita implica que os constituintes são mais inertes do que os macerais dos grupos vitrinita e liptinita. Tem sua origem na

madeira e corteza carbonizada, ele vai alcançar até 70% nos carvões, possui uma refletância superior à vitrinite, sua identificação é mediante sua forma e cor sendo várias tonalidades de branco. Podem ser classificados em: *Fusinita*: estrutura vegetal muito visível possui cavidades celulares vazias e paredes quebradas (como Carvão Vegetal fossilizado). *Semifusinita*:, tem quase as mesmas características da fusinita. *Inertodetrinita*. *Micrinita*: são finas partículas granulares claras. *Macrinita*: Apresenta estrutura ovoide. *Esclerotina*: é de corpo ovoide com estrutura celular porosa.

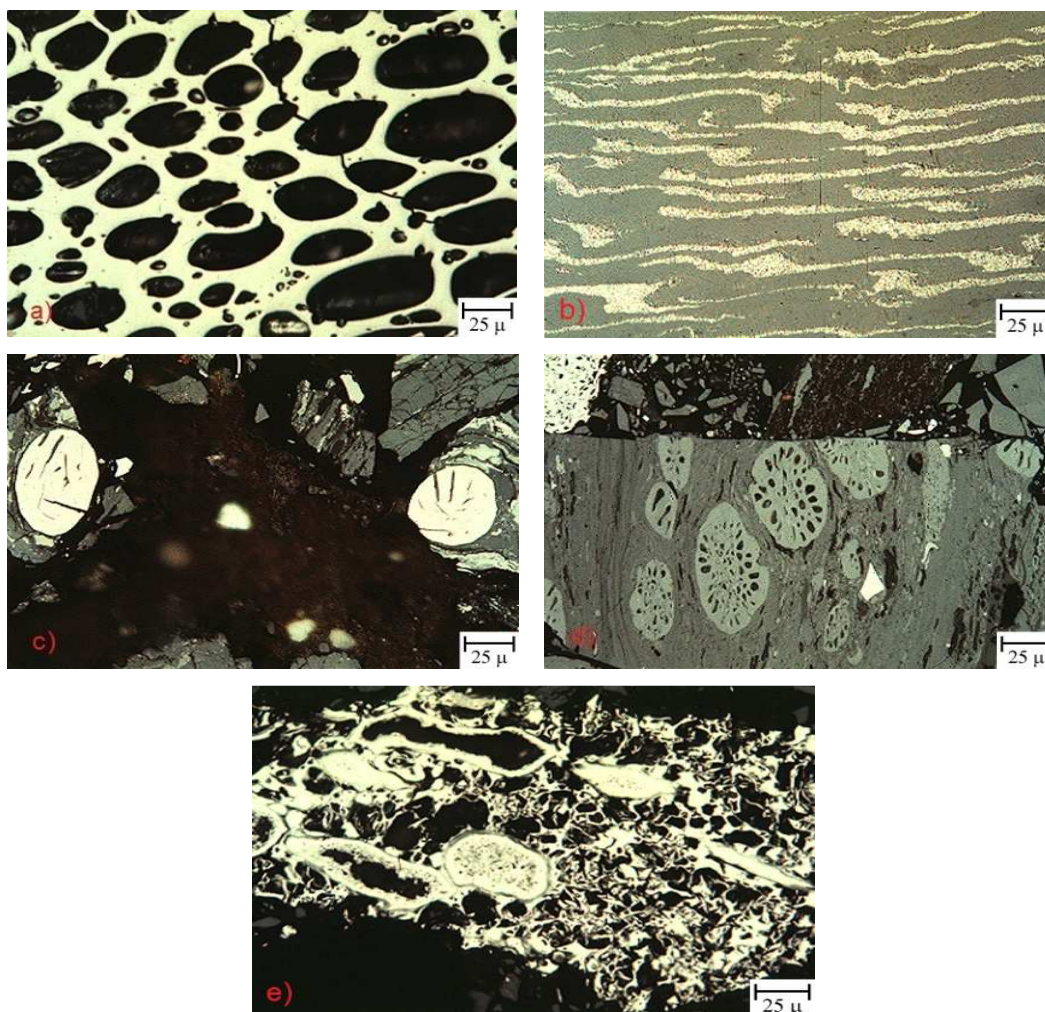


Figura 11 - Macerais da Inertinita a) Fusinita b) Micrinita c) Macrinita d) Esclerotina e) Semifusinita (Atlas Petrology Coal, 2010)

3.4. Coque Metalúrgico

3.4.1. Definição

O coque metalúrgico desempenha um rol importante, na produtividade e rentabilidade da indústria siderúrgica integrada para a produção de ferro gusa, pois é produzido a partir da destilação das misturas de carvões minerais e atender assim as condições operacionais do processo de coqueificação como os requisitos de qualidade do alto-forno.

Em usinas siderúrgicas integradas a coque, o Carvão Mineral tem papel fundamental, pois é matéria-prima básica para a produção de coque, a partir de misturas de carvões. Tais misturas podem ser feitas com diferentes proporções de carvões, o que se objetiva é, ao mínimo custo, produzir um Coque de qualidade.

3.4.2. Comportamento dos Macerais durante a Coqueificação

O comportamento dos grupos de macerais durante a coqueificação é diferente. Sem for um maceral *reativo* seu comportamento quando é aquecido acima de 300°C numa atmosfera não oxidante, torna-se plástico, libera matérias voláteis e resolidifica, atuando como ligante para a formação de um material carbonoso poroso, e *inerte* é aquele que não sofre fusão e não passa pelo estado plástico durante a fase de coqueificação.

Reativos → Vitrinita, exinita, principalmente semifusinita

Inertes → Fusinita, micrinita, esclerotina

É importante saber que na designação de um maceral como inerte ou reativo, eles às vezes não se vão comportar segundo a sua designação, pois poderia acontecer que um maceral reativo possa se comportar como inerte ou vice versa, isso dependente da sua origem, grau de oxidação, classe e etc.

3.4.3. Coqueificação

(ARAUJO, 1997). Durante o processo de transformação do Carvão Mineral em coque, a temperatura da mistura enfiada 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 finda 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 carvões.

3.4.3.1. Etapas na coqueificação

As principais etapas na coqueificação de um carvão coqueificável são seguintes:

- **Degaseificação:** conhecida também como desvolatilização primária, esta etapa é considerada como aquela que se processa numa temperatura de 550°C, onde o a remoção da umidade é até 300°C, depois dessa temperatura o carvão vai sofrer uma remoção de hidrocarbonetos formadores de alcatrão.

- **Amolecimento:** quando chega a temperatura por volta de 350°C a 480 °C, onde o carvão começa amolecer, iniciando a formação de poros na massa plástica.

- **Inchamento:** este fenômeno ocorre devido à pressão dos gases, difundindo-se na estrutura dos microporos do carvão. O inchamento interno de uma partícula (intragranular) pode ser explicado pelo preenchimento de poros e microfissuras pela fase plástica criando uma barreira ao desprendimento de gases. No caso da evolução dos gases ser maior que a quantidade difundida, ocorre inchamento e a formação de porosidade ainda maior.

- **Ressolidificação:** A ressolidificação ocorre no processo de coqueificação uma vez que a fluidez é transitória, quer dizer, se inicia, logo passa por um máximo e diminui até a ressolidificação total da massa, devido a um aumento contínuo de temperatura, o carvão converte-se irreversivelmente em um estado de semi coque tudo isto numa temperatura de 480°C a 600°C.

- **Contração:** A contração do semicoque acontece entre as temperaturas de 600° a 1100°C onde sua estrutura torna se mais estável, pois a partir dos 900°C o semicoque passa a coque, atingindo a sua máxima resistência mecânica.

3.4.4. Tipos de Coquerias

- **Coqueria Convencional (*By-product coke recovery*)**

Este tipo de coqueria é com recuperação de subprodutos (óleos leves, gás de coqueria, alcatrão) de câmaras verticais (conhecido como retortas). Cada forno recebe uma carga de 24 a 30 toneladas de carvão misturado, o combustível injetado é por dutos instalados entre dois fornos de coqueificação adjacentes e conectados aos regeneradores.

Os regeneradores tem função de absorver o calor dois gases queimados e posteriormente inverter o fluxo dos gases (reversão), que servem para aquecer o ar e as câmaras que será usado na reação de combustão. A carbonização é feita numa faixa de temperatura de 1100° a 1320°C. O tempo médio de operação dessas baterias de coqueificação é de 16 horas.

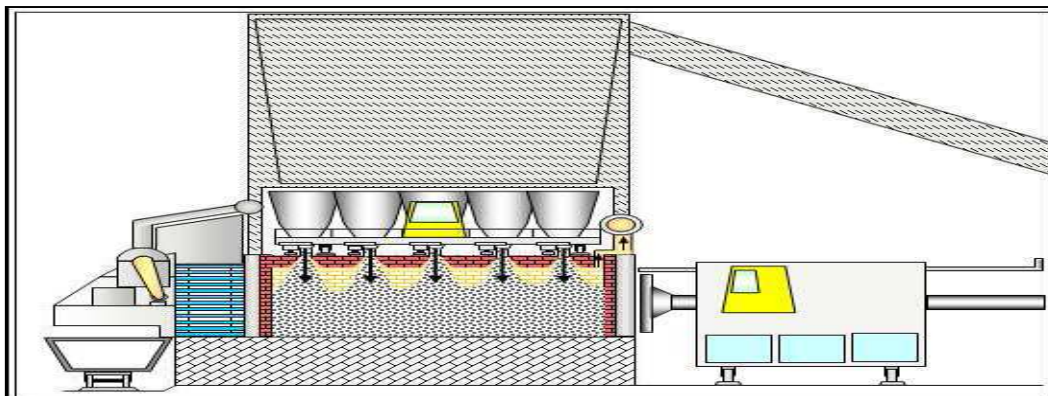


Figura 12 - Coqueria Convencional (Coelho, 2003)

- **Coqueria *Heat-Recovery (HRC)* e *Non-Recovery (NHC)* (sem recuperação de subprodutos)**

Neste tipo o processo de coqueificação emprega fornos de tipo colmeia e

não realiza a recuperação de subprodutos como dos gases de coqueria.

Toda a matéria volátil é queimada dentro dos próprios fornos. No processo *Heat-recovery* (coqueificação com recuperação de calor), os gases são reaproveitados para gerar energia elétrica, o que não acontece com o processo *non-recovery*. Nestes tipos de coquerias (HRC) e (NHC), utiliza câmaras largas no interior, das quais a massa do carvão é aquecida na parte superior, a traves de transferência de calor por radiação, mais na parte inferior, a transferência de calor é a traves de calor por condução.

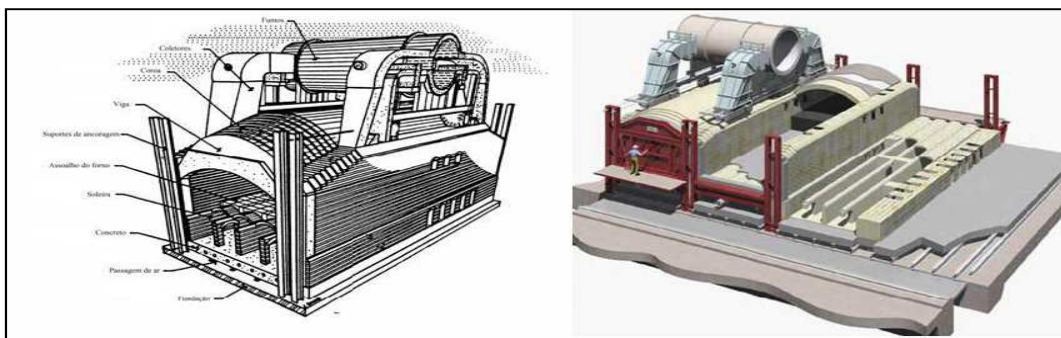


Figura 13 - Coqueria *heat recovery* (Valia et. al, 2008)

(VALIA, 2008) geralmente a qualidade do coque produzindo numa coqueria de tipo *heat recovery* será superior ao coque produzido por uma mesma mistura de carvões de uma coqueria convencional. Esta diferença é porque a coqueria *heat recovery* fica 48 horas e 16 horas em *coquerias convencionais*, maiores temperaturas dos fornos 1450°C contra 1350°C em baterias convencionais.

3.4.5. Características do Coque

3.4.5.1. Granulometria

O tamanho médio do coque esta na faixa de 45 a 55 mm, se houver uma maior fração de coque acima de 100 mm é indicativo que existem problemas na

etapa produção de coque.

A permeabilidade da carga é fundamental no alto forno, é por isso que se deve controlar a granulometria e a resistência mecânica. O coque deve formar uma estrutura do tipo esqueleto, sustentando o peso da carga e permitindo que ocorra um fluxo de gases para cima e um fluxo de ferro e escoria líquidos para baixo para a região do cadinho do alto forno.

Ressalta-se que a permeabilidade do coque é muito maior do que a permeabilidade do mineiro do ferro e que a carga do coque no alto forno é com um maior tamanho na faixa de 45 – 55 mm, o sinter o tamanho médio é de 14 – 20 mm e das pelotas de 10 – 20 mm. No alto forno a coque estão presentes aproximadamente de 35 a 45 camadas de minério de ferro no esqueleto de coque, assim as camadas de carga determinam como o gás flui no interior do alto forno, enquanto as camadas de coque atuam como distribuidoras de gás.

O coque sofre uma progressiva degradação desde o momento de seu descarregamento das baterias até seu carregamento no alto forno, esta degradação é de 10 – 20 %, medida em termos de redução da percentagem de coque acima de 40 mm de diâmetro médio, porém esta degradação aumenta durante a descida do coque no interior do alto forno na faixa de 40 – 50%. Rizzo, (2009)

3.4.5.2. Reatividade do Coque

No interior do alto forno ocorre a combinação do carbono do coque com o gás CO₂ através da seguinte reação:



Esta reação é conhecida como reação de Boudouard, onde o CO₂ é instável acima dos 1000°C na presença de carbono e nas pressões reinantes na zona de combustão do alto forno, esta reação é endotérmica, ou seja, absorve calor.

A reatividade do coque é determinada pela temperatura na qual esta reação se processa. Os vapores de metais alcalinos (Na e K) também provoca a degradação do coque. É importante observar que um maior teor de cinzas no coque esta associada com o aumento da presença de óxidos metálicos básicos.

Mediante o teste de CRI (índice de reatividade do Coque) norma ASTM D-5341-99, podemos conhecer o comportamento do coque quanto à perda de carbono no momento de reagir com o gás CO₂, valores abaixo de 24% são dados ótimos.

3.4.5.3. Resistência mecânica a quente e frio

A resistência mecânica do coque é um parâmetro essencial para permitir uma melhor permeabilidade de carga do alto forno, que tende a diminuir à medida que se aumenta a produtividade e se reduz a quantidade de coque carregado com o aumento da injeção de combustíveis auxiliares no alto forno, estes poderiam ser finos de carvão, gás natural, óleo. A resistência do coque aumenta com a redução do teor de matéria volátil e com a redução do teor de inertes petrográficos na mistura de carvão.

Esta propriedade refere-se à medida da habilidade do coque em suportar esforços estruturais (mecânicos, impacto e/ou abrasão), que lhe serão submetidos, sem apresentar fragmentação excessiva.

O teste CSR (*Coke Strength after Reaction*), identifica a perda de resistência e redução de tamanho do coque após de reagir com o CO₂, em outras palavras medir a susceptibilidade do coque em se fragmentar em partículas menores no contato com o ambiente CO e CO₂.

3.4.5.4. Composição Química

Principalmente a composição que devemos de controlar são as cinzas, enxofre, umidade, eles devem ser muito baixos. A *cinza* normalmente varia de 8 a 11%, o enxofre situa-se na faixa de 0,45 a 0,70%. Quanto maior o teor de carbono no coque mais eficiente será o aproveitamento térmico e o processo de redução, a água presente como umidade no coque pode levar à formação de pequenas quantidades de monóxido de carbono, agente redutor e hidrogênio.

Porem, umidade excessiva aumenta o gasto energético do forno, pois será necessário consumir energia para promover a evaporação da água, as cinzas normalmente atuam negativamente no processo de alto forno, pois aumentam a

quantidade de escória, removendo calor e quando contem compostos de enxofre, pode prejudicar a qualidade do aço na aciaria, ou aumentar o custo do processo.

3.4.6. O papel do Coque no alto forno

3.4.6.1. Função Térmica - Química

Na medida em que o coque vai descendo no alto forno, o carbono do coque reage com o CO_2 que sobe conhecido como processo em contra corrente, isso terá a formação de CO (gás redutor), além disso, temos à formação das outras reações de combustão pela injeção do ar pré-aquecido pelas ventaneiras.

O coque também aportara calor no processo de alto forno para a fusão da carga metálica, sendo que o perfil térmico característico do alto-forno é influenciado diretamente pela ocorrência da reação de Boudouard ou *solution loss*.

3.4.6.2. Função Física

Fornece a camada permeável no topo do forno para que o gás passe por ela (CO_2), e descida do metal e da escória para o cadinho. Fornece a separação das camadas mais pesadas, Figura 16, mais densas e menos permeáveis de sinter, fundentes, minério granulado e pelotas; é aquela que vai suportar a coluna da carga. Fornece a camada permeável (janelas) na parte inferior do forno através das quais os líquidos podem gotejar e os gases quentes podem passar.

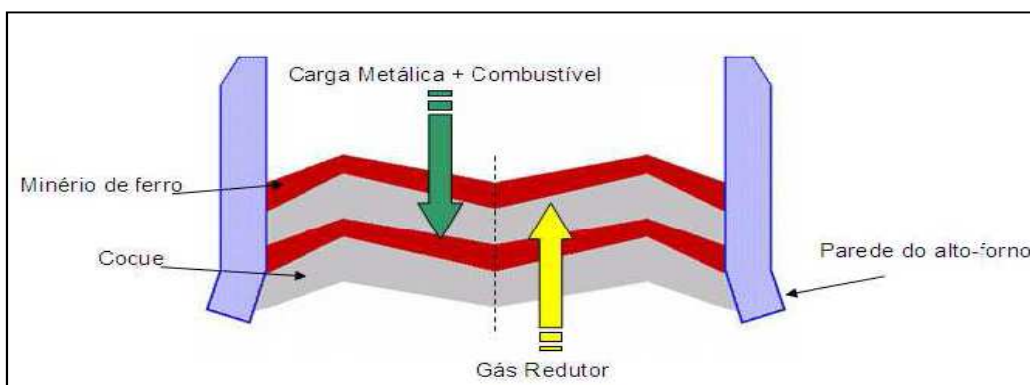


Figura 14 - Separação das camadas no Alto Forno, (Belloti, 2006)

3.5. Coque Verde de Petróleo (CVP)

3.5.1. Definição

(IEA, 2001) O coque de petróleo é um produto sólido, composto essencialmente de carbono (90 a 95%) e que queima sem deixar cinzas, embora sua composição contenha um alto conteúdo de enxofre (> 4%), e metais pesados como vanádio e níquel.

(SPEIGHT, 2004), a produção do coque de petróleo pode ser feita por meio de três processos diferentes: coqueificação retardada, coqueificação em leito fluidizado e coqueificação em leito fluidizado com gaseificação.

3.5.2. Tipos de CVP

- **Coque esponja:**

A sua cor é preto opaco que provem das cargas dos resíduos de vácuo que possuem resinas, asfaltenos e médios teores de enxofre. Eles são visivelmente porosos e de paredes espessas, são chamados coque esponja pela aparência que ele tem, mais se ele apresenta características específicas pode ser considerado coque esponja grado anodo que serve para a calcinação e uso na indústria do alumino, o seu conteúdo de enxofre deve ficar por embaixo de (<3,5%).

Seu coeficiente de expansão térmica (CTE) é de 8 a 18×10^{-7} cm/cm/°C, e é conhecido como aquele parâmetro que indica que o material vai experimentar um acréscimo de comprimento de 1cm quando se acrescentara a temperatura em 1°C.

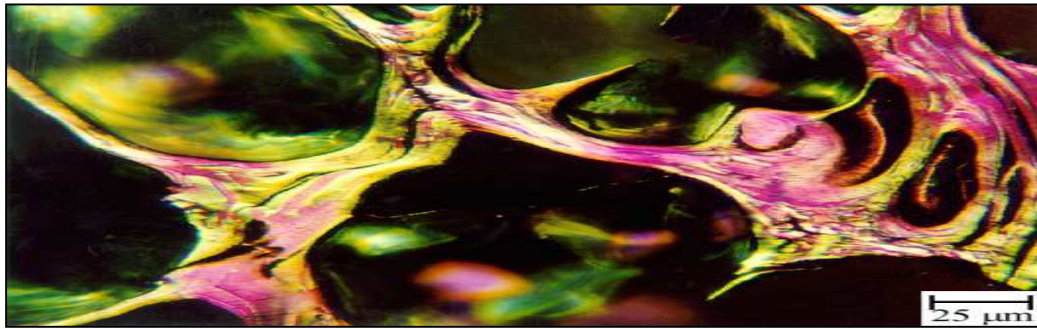


Figura 15 - Estrutura do Coque Esponja (Petrographic Atlas, Ralph J. Gray, John C. Crelling, Illinois Universite)

- **Coque Agulha:**

Provém de cargas de óleos muito aromáticas (75 Wt % min), com baixas quantidades de asfaltenos (1 Wt % Max), e enxofre (0,5 Wt % Max) resinas e metais. (Petroleum Fuels Manufacturing Handbook, 2010) produz cristais de grafite onde sua estrutura é de agulhas aciculares, por isso é chamado coque agulha. A sua dureza é devido a sua massa densa formada com uma estrutura de segmentos de carbono ou agulhas orientadas numa única direção, Figura 16.

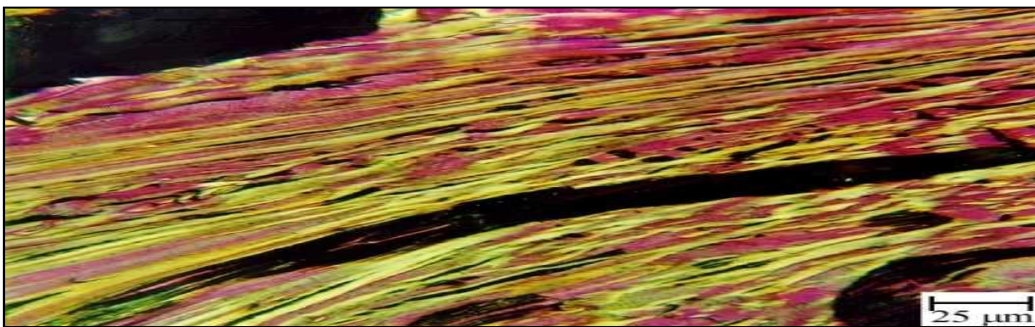


Figura 16 - Estrutura de coque agulha (Petrographic Atlas, Ralph J. Gray, John C. Crelling, Illinois Universite)

Pode suportar temperaturas muito altas (2760°C), baixo teor de enxofre (<0.6 wt %), quantidade mínima de finos (<1mm), baixo conteúdo de

cinzas(<0,3%) e uma alta densidade (2.13 g/cm^3). O coque Agulha possui um baixo CTE entre $0 \text{ a } 4 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$

- **Shot coke**

Shot coke tem a aparência como de esferas duras, ele é produzido de cargas ricas em asfaltenos (>13% m/m), sendo que os asfaltenos são materiais complexos contendo inúmeros grupos funcionais diferentes, estruturas moleculares e uma distribuição de massa molecular relativamente grande porque tem na sua estrutura elementos como nitrogênio, enxofre, oxigênio. O *shot coke* é um material muito duro e é preferido na fabricação de TiO_2 .

Seu CTE é de mais de $20 \times 10^{-7} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$

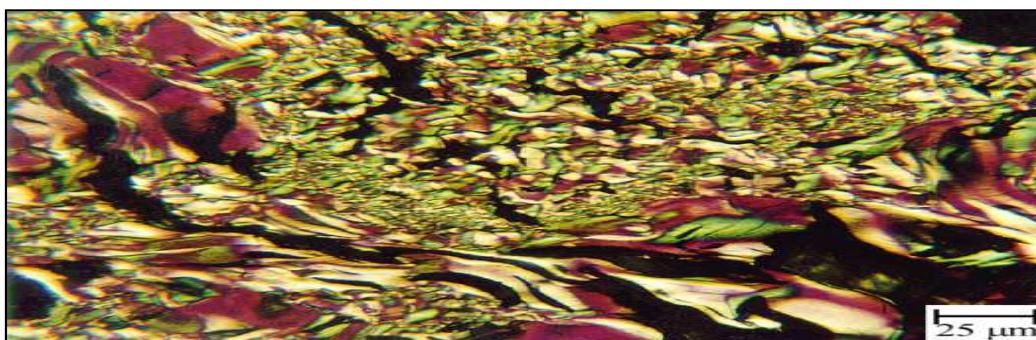


Figura 17 - Estrutura de Shot coque (Petrographic Atlas, Ralph J. Gray, John C. Crelling, Illinois University).

3.5.3. Usos do CVP

- **Na Indústria de cimento**

Nos inícios do ano 1980, o CVP foi empregado na indústria do cimento para dar melhores características ao Carvão Mineral, logo 10 anos depois ele passou a ser empregado em sua totalidade como combustível principal do consumo térmico com a criação dos queimadores para os fornos. Segundo IEA (2001), da produção total de CVP no ano de 1999, 40% foi utilizada na indústria do cimento. Os elementos pesados como o níquel e vanádio presentes no CVP

não apresentam problemas no cimento e são incorporados na estrutura do *clinker*.

- **Anodos de Carvão**

Nas fundições modernas para a redução das células de alumínio. Suas características devem ser denso, forte, eletricamente condutora, de pureza e de alto carbono. As propriedades do ânodo dependem da qualidade do coque de petróleo. A uniformidade do coque é importante para permitir a fabricação de ânodo adequado. Deficiências na qualidade do ânodo pode afetar o desempenho da célula, eficiência e pureza do metal.

- **Combustível**

Fonte principal como gerador de energia em comparação com outras fontes de calor (Tabela 4). Pois substituiu o Carvão Mineral porque ele apresentava características muito vantajosas, maior poder calorífico por seu alto teor de carbono, baixo teor de cinzas e preço barato.

Tabela 4 – Comparação de Poder Caloríficos

Produto	Poder Calorífico (kcal/kg)
CVP	8700
Carvão Metalúrgico	6800 a 7300
Carvão Vegetal	6800

- **Como redutor Siderúrgico**

Como fonte principal ele pode ser misturado com o Carvão Mineral para a produção de coque metalúrgico no alto forno, mas a proporção do coque de petróleo nas misturas esta limitada ao fim de não passar o teor máximo admissível do enxofre na sua composição pois ele é prejudicial para o aço, ou também pode ser injetado pelas ventaneiras do alto forno.

No Brasil, na Cosipa – Companhia Siderúrgica Paulista, em Cubatão, SP, faz que o setor siderúrgico seja um consumidor más do coque de petróleo.

3.6. Carvão Vegetal

3.6.1. Definição

Dependendo das condições de operação o processo de pirólise pode ser dividido dentro de três subclasses: Pirólise Convencional (Carbonização), *Fast* pirólise e *Flash* pirólise. Tabela 5

Sendo que no presente, os processos maiores empregados são o *Flash* e *Fast* pirólise, porque emprega uma alta temperatura e curtos tempos de residência (Elliot et. al. 1991).

Tabela 5 - Comparação dos principais parâmetros de operação dos tipos de processos da Pirólise (Maschio, G. et. al. 1992)

	Pirólise Convencional (Carbonização)	<i>Fast</i> Pirólise	<i>Flash</i> Pirólise
T° (K)	550 - 950	850 - 1250	1050 - 1300
Taxa de aquecimento (K/seg)	0,1 - 1	10 - 200	>1000
Tamanho de partícula (mm)	5 - 50	< 1	< 0,2
Tempo de residencia (seg)	450 - 550	0.5 - 10	< 0,5

A pirólise da madeira ou de outra biomassa vegetal, em atmosfera controlada e à temperatura maior a 300°C, produz Carvão Vegetal e matéria volátil parcialmente condensável. Da condensação da matéria volátil resultam o licor pirolenhoso e o alcatrão insolúvel. O licor pirolenhoso é composto de ácido pirolenhoso, que pode ser definido como uma solução aquosa de ácidos acético e fórmico, metanol e alcatrão solúvel, além de outros constituintes menores. Os gases não-condensáveis consistem de compostos gasosos de carbono (CO₂, CO, C_nH_m) e nitrogênio. (Ferreira, 2008).

3.6.2. Componentes da madeira

3.6.2.1. Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o composto orgânico mais abundante das plantas de 40 a 50% do peso da madeira, sendo um dos principais constituintes da parede celular. Segundo Klock *et al.* (2002); (Ken Hansom, 2002); P. Basu (2010) a celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero linear altamente insolúvel em solução aquosa, sendo composto por aproximadamente 1.000 a 15.000 unidades de D-Glucose, ligadas entre si através de uma configuração $\beta(1,4)$. Sendo que a “D” vem do nome, da glucose natural *Dextrogiro*, refere-se à posição do grupo OH (Hidroxilas) no C-2, C-4, e C-5 precisam estar do lado direito, enquanto que no C-3 no lado esquerdo, e *beta* significa que o OH no C-1 esta no mesmo lado do CH_2OH , e as uniões serão pelos carvões 1 e 4.

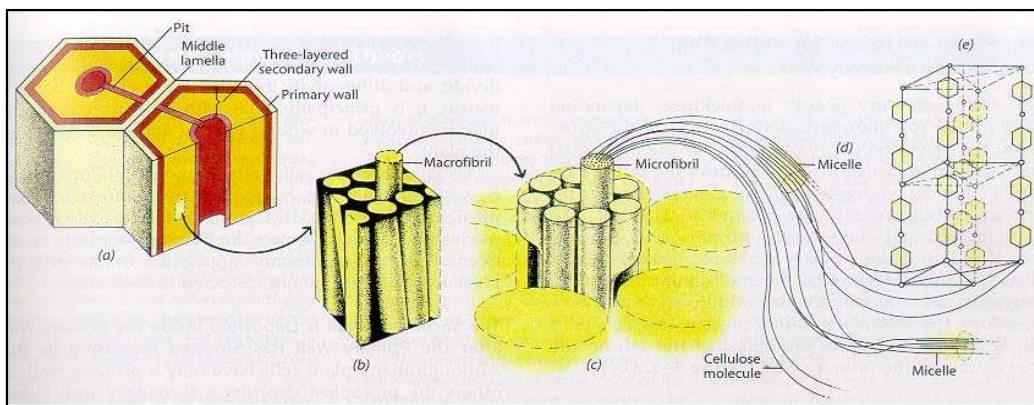


Figura 18 - Localização da Celulose na parede celular, (Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment processes for Lignocellulosic Biomass, P. F. H.Harmsem, 2010)

Pela sua estrutura linear ou fibrosa é por onde se estabelecem multiplex pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilo de diferentes cadeias da glucose, Figura 22, isto faz que tenha a característica de ser insolúvel na água ou impenetrável na mesma e originando fibras compactas que faz parte da parede

celular das células vegetais. A Celulose é de grande importância econômica, porque é processado para a indústria do papel

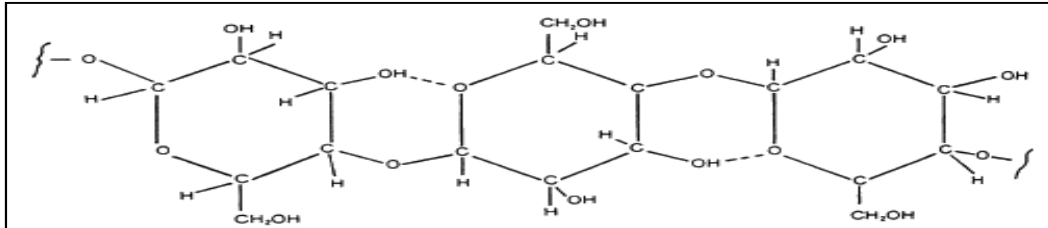


Figura 19 - Estrutura molecular da Celulose (P. BASU, Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory, 2010, p. 37).

3.6.2.2. Hemicelulose

São um conjunto de polissacarídeos da parede celular, de baixo peso molecular e que estão associadas à lignina e à celulose, tem como função unir as microfibras, macrofibras e lamínulas da celulose entre si e vão constituir a matriz da parede celular.

KEN HANSON (2002), a hemicelulose é um polissacarídeo, onde seu peso molecular é mais baixo do que a celulose, tem uma fraca estrutura em comparação com celulose que é cristalina. Composta de 20 – 40% do peso da madeira na parede célula.

MESA PEREZ (2004), P. BASU, (2010), a hemicelulosa apresenta uma estrutura amorfa e ramificada, as quais são mais facilmente degradadas termicamente do que a celulose e convertidas em diferentes produtos. É solúvel em soluções alcalinas fracas e é facilmente hidrolisada por ácido diluído ou de base. Constitui sobre o 20 – 30% do peso da madeira

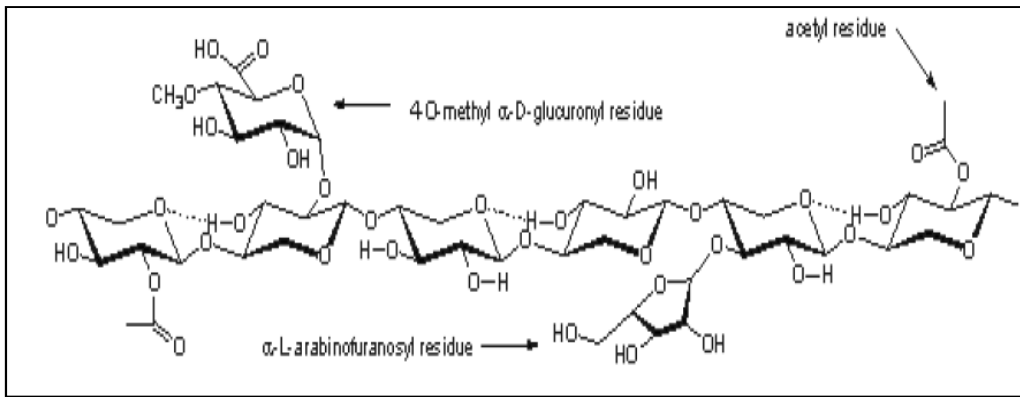


Figura 20 - Estrutura molecular da Lignocelulose (P.F.H.Harmsen,2010)

3.6.2.3. Lignina

Sua estrutura é complexa, tridimensional, amorfa, de alto peso molecular e sua cadeia é altamente ramificada. Ele possui uma alta hidrofobicidade (capacidade da molécula para repelir água) dos outros dois componentes da madeira. Nas plantas, a lignina vai estar presente na parede celular dos vegetais e na lamela média, rodeando as fibras compostas por celulose e hemicelulose, Figura 21.

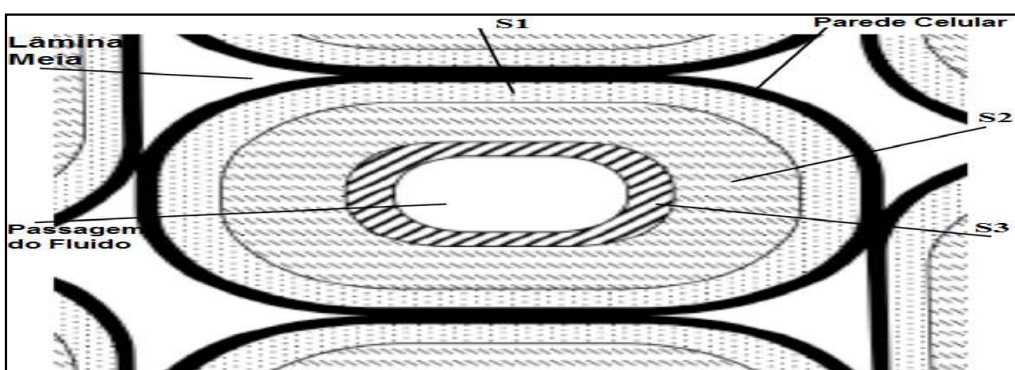


Figura 21 – Distribuição dos componentes da célula da madeira S1: Lignina, S2: Celulose, S3: Hemicelulose biomass gasification and pyrolysis, Pabir Basu, 2010)

Sua maior concentração ocorre na lamela média, responsável da rigidez das plantas e de seus mecanismos de resistência dos ataques microbianos, altamente insolúvel. (P. Basu, 2010).

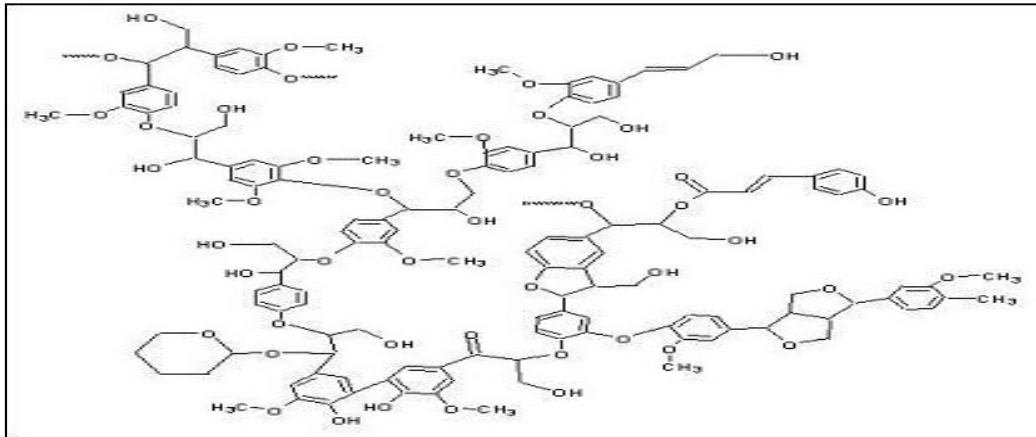


Figura 22 - Estrutura da Lignina (Ecured)

Na indústria do papel, a lignina é um componente da madeira que ocasiona a maioria dos problemas que surgem durante a produção da polpa. Empregando reativos alcalinos fortes para a deslignificação química da madeira ao fim de obter polpa e produtos do papel.

3.6.3. Carbonização da Madeira

Vários tipos de carvões podem ser fabricados empregando os diferentes tipos de fornos, mas o carvão propício para o emprego na siderurgia é o carvão metalúrgico, pois segundo Brito e Barrichello, (1981) este tipo de carvão é utilizado na redução de minérios de ferro no alto forno, fundição, etc. A preparação deste carvão necessita do controle ótimo dos parâmetros da carbonização, deve ser conduzida a elevadas temperaturas (mínimo de 650 °C) com grande tempo de duração. Deve ser denso, pouco friável e ter uma boa resistência, além de apresentar material volátil e cinzas baixas. O carvão precisa ter no mínimo 80% de carbono fixo.

3.6.3.1. Carbonização da Celulose

A celulosa é um dos componentes principais de maior presença na madeira cerca de 40 - 50%, numa temperatura de 300 °C ela produz 34.2% de carvão, pois na medida em que a temperatura fica entre 300 – 400°C ele tem uma perda de 77% do seu peso, essa perda é devido à quebra da molécula de celulose acontecendo reações exotérmicas, e ao chegar à temperatura de 600°C a sua degradação é quase completa deixando só um 5% de resíduo de carvão. (Oliveira, 1982)

3.6.3.2. Carbonização da Hemicelulose

É um composto da madeira responsável pela formação da maior parcela de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) como também de metanol (CH_3OH), componentes do ácido pirolenhoso que é uma solução de coloração marrom, e gás não condensável em pouca quantidade (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2 , N_2) , durante a decomposição térmica de 300 a 500°C, nessa intervalo de temperatura a degradação da hemicelulose vai se tornar exotérmica porque é o componente de menor estabilidade por sua natureza amorfa.

À medida que vai se fornecendo de calor ao processo a estrutura da hemicelulose mudará bruscamente o que afetará o rendimento como a celulose de aproximadamente 5 – 10% no carvão a uma temperatura de 500 °C

3.6.3.3. Carbonização Lignina

As reações de degradação da lignina são lentas pela estrutura complexa que esta apresenta, caracterizado por substâncias aromáticas com presença de grupos hidroxilos, fenólicos, que tem de 20 a 30% do peso da madeira, que acontece na faixa da temperatura de 250 a 500°C (exotérmica), tendo sua maior liberação de energia à temperatura de 365°C sendo a lignina é o principal responsável da formação do carvão, como também pela formação do Acido acético, acetona, metanol e alcatrão insolúvel sendo este um produto denso e viscoso, de coloração preta, de caráter fenólico contendo ácidos orgânicos, compostos oxigenados e

hidrocarbonetos. A Carbonização da lignina feita entre 450-550°C terá como características de 55% Carvão, 15% Alcatrão, 20% gases condensáveis (água, metanol, acetona, ácido acético), 12% Gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄, C₂H₆).

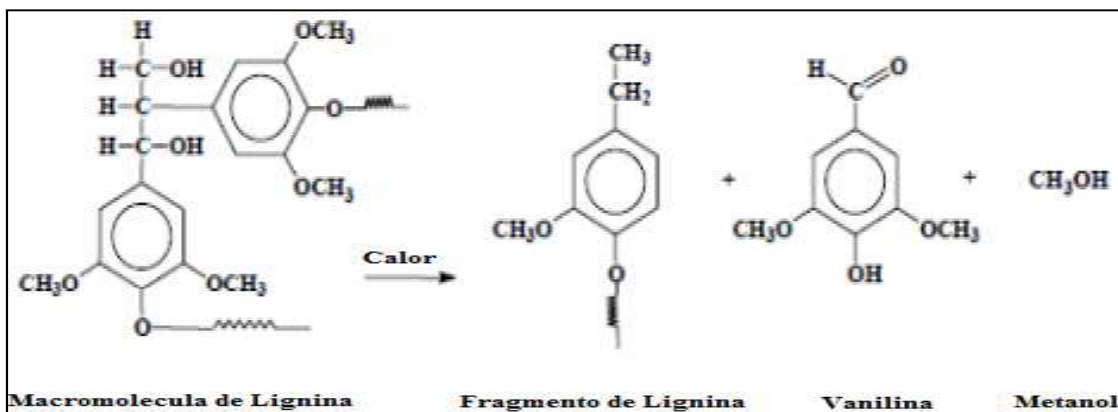


Figura 23 - Decomposição da lignina (Mesa Perez, 2004)

Biomassa é um conjunto de constituintes estruturais, desde simples até muito complexa, esses constituintes são a hemicelulose, celulose e lignina, eles vão ter um comportamento diferente no momento das suas degradações em presença da temperatura, sendo que a lignina se decomporá num intervalo de temperatura mais amplo e a celulose e hemicelulose mais rapidamente num intervalo de temperatura estreito, ou seja, a degradação térmica da lignina é menor à celulose e hemicelulose. (M. Balat, 2008)

Degradação térmica da hemicelulose > celulose > lignina

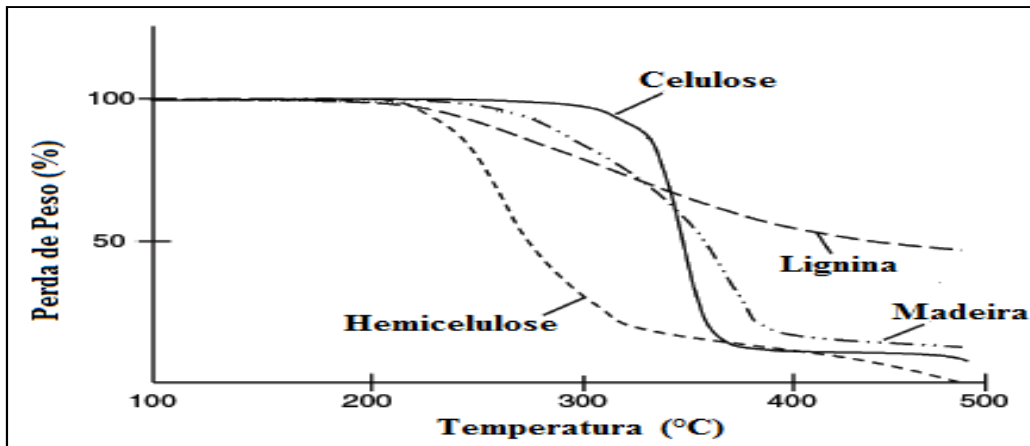


Figura 24 - Comportamento dos Componentes da madeira durante a pirólise (Biomass Gasification e Pyrolysis, Prabir Basu, 2010)

3.6.4. Etapas do processo de Carbonização

a) Secagem Antes que a madeira possa ser carbonizada, ela apresenta umidade que deve ser eliminada. A secagem é o principal período endotérmico da carbonização que acontece até uma temperatura de 200°C ou menos, até um conteúdo zero de umidade. Nesta etapa temos a liberação H₂O, traços de CO₂, HCOOH e CH₃COOH (Ac. Acético)

b) Pirólise Quando a madeira possui uma umidade zero, se aumenta a temperatura até 500°C aonde a madeira vai começar a fracionar-se produzindo carvão com, CH₃COOH (ácido acético), CH₄ (metano), HCHO (formaldeído), CH₃OH (Metanol), e compostos complexos como os alcatrão e gases não condensáveis como H₂ (hidrogênio), CO e CO₂ (monóxido e dióxido de carbono). Quando liberados para a atmosfera, a condensação desses vapores produz líquidos nocivos ao meio ambiente (Lucio, 2008).

Este processo de fracionamento espontâneo continua até que solo fica o resíduo chamado Carvão Vegetal. Ao menos que se adicione mais calor externo, o processo vai-se deter chegando a uma temperatura de 400°C, mais o produto ainda possui resíduos de alcatrão com cinzas da madeira original.

O conteúdo das cinzas no carvão é entorno de 30% em peso e o carbono fixo de 67 a 70% (FAO, 2007) mais um último aquecimento aumentará o

conteúdo de carbono fixo, eliminando e descompondo ainda mais o alcatrão. Uma temperatura de 500°C dará um conteúdo de carbono fixo de 85% e matéria volátil de 10%, onde o rendimento do carvão é de 33% (Tabela 6).

c) Resfriamento O resfriamento do produto (Carvão Vegetal) num forno ou retorta deve permanecer completamente selado para evitar a queima do carvão pelo ar atmosférico eventualmente infiltrado.

Tabela 6 - Efeito da temperatura e carbonização sobre o rendimento e composição da madeira (FAO, 2004)

Temperatura de carbonização °C	Análise química do carvão		Rendimento do carvão (0% de umidade)
	% Carbono fixo	% Matéria volátil	
300	68	31	42
500	86	13	33
700	92	7	30

Na medida em que a temperatura cresce o carbono fixo também crescerá (diretamente proporcional), mas o conteúdo de matéria volátil decrescerá juntamente com o rendimento do carvão (inversamente proporcional). No Carvão Vegetal precisa-se que haja um equilíbrio entre rendimento e carbono fixo, posto que tem-se um alto rendimento do carvão, a uma temperatura de 300 °C. A qualidade será ruim pelo baixo conteúdo de carbono fixo e por conter alcatrão ainda não queimado (carvão corrosivo), ou possa acontecer que o carvão tenha bom teor de carbono fixo a uma temperatura de 700°C com um rendimento baixo, ou seja, seu conteúdo presente de lignina no carvão vai decrescer, e na medida em que aumenta a temperatura o carvão vai pegar a característica de ser friável (cominuir-se), por isso um carvão com boa qualidade ou rendimento, e alto teor de carbono fixo vai se conseguir numa temperatura de 450 a 500°C. (FAO, 2004)

3.6.5. Parâmetros no processo de carbonização

a) **Matéria prima** O produto formado pela pirólise será função de sua composição química, ou seja, da quantidade de celulose, hemicelulose e lignina e a granulométrica da madeira vai regular a transferência de calor no forno, sendo os diâmetros acima de 20 cm, produz um carvão muito quebradiço dificultando o manuseio da peça.

Diâmetros menores de 10 cm dificultam o arranjo das peças dentro do forno, aumenta o tempo de enchimento e no custo da mão de obra. O comprimento das peças é função do tamanho do forno

b) **Umidade:**

A quantidade de umidade na madeira se for maior, o tempo de carbonização será maior, e a qualidade de madeira será pior.

c) **Temperatura final da reação**

É um parâmetro determinante no processo da pirólise, pois orienta a taxa de conversão da matéria prima em sólido gás ou líquido e a qualidade de lós produtos em associação com a velocidade de aquecimento.

d) **Velocidade de aquecimento**

Quanto mais lento for a carbonização maior será o rendimento do carvão. Em associação com a temperatura esse parâmetro governa a qualidade e quantidade dos produtos da pirólise, pois quanto mais alta a quantidade de aquecimento maior o rendimento em líquidos condensados como o alcatrão e gases não condensáveis.

e) **Pressão**

Age sobre o tempo de contato entre os voláteis e o produto sólido em alta temperatura. Um maior tempo de contato aumenta o rendimento em carvão.

3.6.6. Siderurgia a Carvão Vegetal

A siderurgia a Carvão Vegetal no Brasil é tipicamente nacional, que remonta a 1827, quando Jean Antoine Felix estabeleceu, em Caeté-MG, um conjunto de forjas catalãs para produzir ferro, mais 1888 a usina esperança (Itabirito) estabeleceu a primeira indústria usando alto-forno.

Em 1937, a Belgo Mineira iniciou sua segunda aciaria no Brasil usando Carvão Vegetal sendo pioneira, na década de 1940, pelo reflorestamento baseado no gênero Eucalipto. Hoje em dia esse reflorestamento continua em diferentes estados do Brasil, onde sua madeira seria utilizada para suprir a demanda de Carvão Vegetal da usina, ate hoje em dia é empregada para a fabricação de ferro gusa e outros setores industriais. (Figura 25).

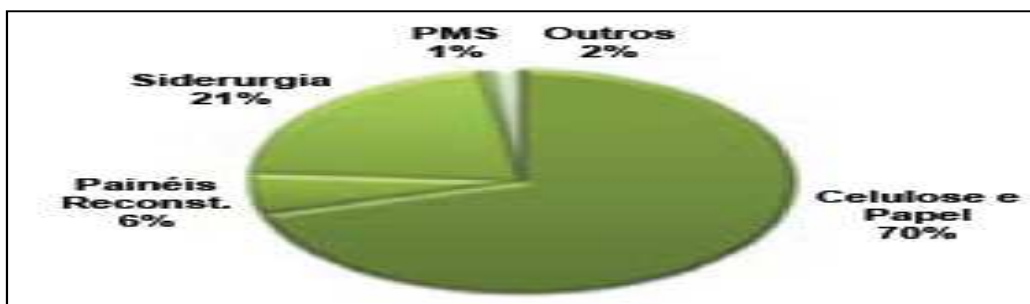


Figura 25 - Distribuição do consumo de florestas plantadas com eucalipto por segmento industrial (ABRAF, 2010)

3.6.7. Vantagens do Alto Forno a Carvão Vegetal em Relação ao Alto Forno a Coque

-Permite a operação com níveis térmicos 100 a 150 graus inferiores à operação com coque.

Menor perda térmica por tonelada de gusa produzida no Alto Forno.

Menor desgaste do revestimento refratário (podendo-se usar um revestimento de menor custo)

-Permite operação com baixo volume de escória por tonelada de gusa (até 50% menor).

Menor consumo de energia para fusão da escória.

Menor impacto ambiental com o subproduto, escória.

Elimina a necessidade dessulfuração do gusa, devido baixo nível de enxofre (menor que 0,012%).

Geração de gás com maior poder calorífico (até 30% maior), com baixíssima contaminação de SO₂.

Tabela 7 - Características do Carvão Vegetal e Coque Metalúrgico (Fonte: S. Rizzo, Processo de fabricação de Ferro Gusa em alto forno, ABM, 2009)

Item	unid.	Carvão Vegetal	Coque
Carvão Fixo	%	65-75	~87
Materia Volatil	%	25-30	~1
Enxôfre	%	0.03 - 0.10	0.45 - 0.70
Cinzas	%	2 - 5	10 - 13
composicão			
Fe ₂ O ₃	%	6 - 12	5 - 8
SiO ₂	%	5 - 10	50 - 55
CaO	%	35 - 55	5 - 10
MgO	%	5 - 40	4 - 5
Al ₂ O ₃	%	2 - 12	25 - 30
P ₂ O ₅	%	5 - 10	0,4 - 0,8
K ₂ O	%	15 - 25	2 - 4
Na ₂ O	%	2 - 3	1 - 3
Resist. à compressão	kgf/cm ²	10 - 80	130 - 170
Tamanho de partícula	mm	9 - 100	25 - 75
Densidade	kg/m ³	180 - 350	~550
Reatividade (CO ₂)		Alto	Bajo

3.7. Carvão de Capim Elefante

3.7.1. Definição

O Capim Elefante é originário da África, mas foi introduzido no Brasil em 1920, sendo produzido nos diferentes estados do Brasil até hoje em dia, seu nome científico (*Pennisetum purpureum*) que é um tipo de gramínea altamente eficiente na fixação de CO₂ atmosférico durante o processo de fotossíntese, posto que sua fotossíntese é de alta eficiência, ou seja, muito difícil de se saturar mesmo em ambientes com radiação elevada. Isto é típico das plantas tropicais que crescem rapidamente e otimizam o uso da água do solo, e a energia solar, conhecidas como plantas C₄.

(KESSLER, 1995). O capim-elefante é uma espécie abundante de porte ereto, de alta eficiência fotossintética, com mecanismo de fixação de CO₂ denominado de C₄, apresentando em torno de 50% a mais de produção de matéria seca (MS) do que as plantas C₃. Este tipo de gramínea possui um alto potencial energético sendo superior à cana de açúcar e tem uma alta produtividade sendo superior a Eucalipto, pois é de ciclo curto, sendo o primeiro corte 6 meses após o plantio. A cana em contrapartida só pode ser cortada pela primeira vez 1 ano e meio após o plantio e as demais colheitas são feitas anualmente.

V. MAZZARELLA o eucalipto na sua etapa de crescimento até chegar a sua maturidade é colhido de 7 em 7 anos, mas com a técnica de plantio adensado, quer dizer, com menores espaçamentos e cortes a cada 3 anos, porém com produtividade menor.

Tabela 8 - Teores de Celulose, Hemicelulose, Lignina e Matéria mineral do Capim Elefante, segundo as alturas de corte, (V. T. Paulino, 2007)

Alturas de Corte (cm)	Celulose (%)	Hemi celulose(%)	Lignina (%)	Matéria Mineral (%)
5	28,6	29,28	2,99	8,48
10	30,0	28,93	2,88	7,25
15	29,1	31,86	2,77	6,89

SILVA et. al. (2008) O cultivo das florestas plantadas com eucalipto, possui um potencial energético a traves da produção de biomassa de 82.820.000 Kcal ha/ano o de capim elefante a energia produzida chega a 4200 kcal/kg com uma geração de 189.000.000 kcal ha/ano.

VITOR, (2006) Sua adaptabilidade às temperaturas de 18 a 30 °C, sendo a temperatura de 24 a ideal, contudo para temperaturas inferiores a 10°C o capim terá problemas de crescimento. Ele é uma forrageira estacional, quer dizer que sua maior produção será no período das águas que será de 70 a 80 %, sendo encontrado a uma altitude de 1500 metros.

(AMBRAPA, 2004) Quando o capim-elefante é cultivado para produção de Carvão Vegetal, é importante que os teores de P e S nos tecidos da planta sejam baixos para garantir a melhor qualidade do carvão para uso na siderurgia. Tabela 9

Tabela 9 - Comparação da Composição Química do Capim Elefante com outros tipos de biomassa definir unidades (GALO et. al. (1974) e Wagner & Jones (1968))

FORRAGEIRA	N	P	K	Ca	Mg	S
Capim Colonial	1,73	0,21	2,11	0,42	0,24	0,07
Capim Elefante	2,21	0,23	2,98	0,82	0,27	0,12
Brachiaria	1,7	0,26	1,77	0,53	0,34	0,14
Setaria	2,74	0,27	3,96	0,57	0,25	0,14
Gramma Seda	1,83	0,19	1,88	0,60	0,23	0,14
Alfafa	2,77	0,26	1,77	1,64	0,32	0,35
Cornichão	3,71	0,23	2,84	1,84	0,47	0,16
Trevo Vermelho	2,38	0,22	1,76	1,61	0,45	0,25
Soja Perene	2,6	0,23	2,39	0,99	0,35	0,18

3.7.2. Fotossínteses C4

A assimilação do dióxido de carbono (CO₂) do ambiente é feita pelas

plantas durante a fotossíntese realiza-se principalmente por duas vias metabólicas, designadamente o metabolismo C_3 conhecido como o ciclo de Calvin e o metabolismo C_4 conhecido como o ciclo de Hatch e Slack.

V. MAZZARELLA No caso do capim elefante, sendo um tipo de gramínea tropical faz o ciclo de Hatch e Slack (C_4), tem como característica que apresentam maior eficiência fotossintética, ou seja, melhor assimilação da energia solar, tendo assim maior produtividade de biomassa no processo de fotossíntese.

A fotossíntese das plantas C_4 lida muito bem com a água, uma vez que não há fotorrespiração, ou seja, não há muita perda de água pelos estômatos. Isto se deve à maior eficiência em captar e armazenar o carbono oriundo do CO_2 , isto é, a bomba de armazenamento do ácido de quatro carbonos (C_4), presente no ciclo de Hatch e Slack, o que permite às plantas C_4 tenham melhor gerenciamento da abertura estomática, que é um processo fundamental no controle da transpiração foliar. A via C_4 usa, aproximadamente, metade da água usada pela maioria das plantas de via C_3 .

No metabolismo C_4 , as taxas de absorção de CO_2 são relativamente mais altas, pois o sistema pode armazenar mais carbono de forma intermediária (no ácido C_4) tornando a planta relativamente menos dependente de controlar a abertura e fechamento de estômatos para prevenir a perda de água. O resultado disto é a diferença do rendimento quântico de plantas C_3 e C_4 em diferentes temperaturas. A eficiência de cada metabolismo depende do clima onde vivem.

As C_3 levam vantagem até cerca de $25^\circ C$ e assim as C_4 tem maior eficiência relativa acima desta temperatura. O fato de as plantas C_4 lidarem melhor com temperaturas mais altas também permite que seus sistemas de captação de luz possam suportar intensidades luminosas muito maiores. As plantas C_4 se adaptam melhor às regiões de clima tropical, pois conseguem se desenvolver melhor em altas intensidades luminosas e em altas temperaturas. V. Mazzarella

3.7.3.

Características energéticas e químicas do capim elefante

Pelas suas próprias características físicas, o capim elefante "solto" é um material de baixa densidade energética, quando comparado com a lenha, sendo

muito baixa a sua densidade a granel aproximadamente 50-60 kg/m³ em média um teor de umidade em torno de 10 % (base úmida). Além do que, este material é de difícil escoamento durante a sua alimentação através de sistema que usam silos. Algumas características do capim elefante Tabela 10

Tabela 10 - Características do Capim elefante e do Bagaço de cana (Vilela, 2004), (V. Stresov,2008)

	CAPIM ELEFANTE	BAGAÇO DE CANA
Carbono (%)	41,2	46,7
Hidrogênio (%)	4,83 a 5,6	5,9
Nitrogênio (%)	0,43 a 1,8	0,9
Oxigênio (%)	51,4	46,7
Umidade (%)	10,8 a 12,4	---
Carbono fixo (%)	8,4 a 17,8	15,0
Matéria Volátil (%)	70 a 82,6	73,8
Cinzas (%)	3 a 10,9	11,3

3.7.4.

Vantagens do capim elefante

- Maior produtividade de massa seca elevada (30 a 40 t m.s./ha/a)
- Crescimento rápido (ciclo curto: dois colheitas/ano << eucalipto-7anos)
- Menores áreas, menor investimento em terras e transporte
- Possível melhoramento genético futuro
- Maior assimilação de C na forma de CO₂
- Credito de carbono

3.7.5.

Desvantagens Capim Elefante

- Sem tradição como energético; único uso para nutrição animal
- Mais de 200 genótipos: necessidade de definir o melhor para cada região

- Elevada umidade na fase de colheita: até 80%
- Necessidade de secagem logo após colheita
- Baixa densidade por m³ (transporte, estocagem)
- Processos atuais de carvoejamento não adaptados a cargas pouco densas
- Custos de transporte maiores se não for seco e adensado
- Teores de K e cinzas altas, o que poderia trazer problemas de encostamento no alto forno.

3.7.6. Capim Elefante para Siderurgia

Em geral, o teor de C nos tecidos vegetais do capim Elefante apresenta mínima variação, sendo o teor de C é aproximadamente 42%, na base de matéria seca. Assim, uma produção média de biomassa seca de colmos de capim elefante de 30 t/ha/ano, como conseguida na Embrapa Agro biologia, acumularia um total de 12,6 t C/ha/ano.

Se toda a biomassa é utilizada na produção de Carvão Vegetal, e considerando que no processo de carvoejamento apenas 30% da biomassa se transforma em carvão, deduz-se que cerca de 3,8 mg C ha⁻¹ ano⁻¹ derivado do capim elefante tem potencial de substituir o carbono mineral usado na produção de ferro gusa. Deve-se destacar que o carvão derivado da biomassa do capim elefante serve tanto como fonte de energia como na própria constituição do ferro gusa. No caso do carvão da biomassa de capim elefante substituir, por exemplo, 200.000 toneladas por ano de Carvão Mineral, quantidade média usada na indústria siderúrgica de médio porte, pode-se deduzir que o potencial de substituição de C derivado do capim elefante seria de 84.000 toneladas de C/ano, o equivalente a 308.000 toneladas de CO₂ /ano. Para isso seriam necessários 12 mil ha plantados com o esta cultura. Faltaria ainda avaliar a possibilidade de se produzir Carvão Vegetal incluindo-se as folhas, pois a relação colmo/folha varia de 1,5 a 2,7 segundo o tipo de genótipo usado. Caso o processo de carvoejamento permita o processamento de folhas sem diminuição da eficiência, o potencial de produção de carvão por hectare para uso em siderurgia aumentaria em 60 a 100%.

3.7.7. Impacto Econômico

O protocolo de Kyoto, assinado por 170 países em 1997, visa reduzir as emissões de CO₂ para atmosfera. Essa determinação fez com que o chamado ganhasse maior importância. A ideia é a de que países com altos níveis de emissão de CO₂ (Figura 26) possam comprar créditos de C de países que sejam considerados não poluidores e que estejam adotando práticas que permitam sequestrar ainda mais C da atmosfera. Em outras palavras os poluidores pagarão para que outros países façam o sequestro de C para eles. Embora represente um ônus para os países poluidores, o mercado de C permite que rapidamente consigam cumprir as metas com Kyoto sem que sofram impactos negativos pela obrigatoriedade de reduzir suas atividades (industriais, urbanas, agrícolas etc) que respondem pelas emissões de CO₂ atuais.

(EMBRAPA, 2004) O mercado de Carbono de empresas europeias considera um preço de US\$ 10,00 dólares por tonelada de CO₂ sequestrado. Assim, pode-se estimar que uma empresa sequestrando o equivalente a 308.000 toneladas de CO₂ há⁻¹ ano⁻¹, poderia captar cerca de US\$ 3.080.000,00 a cada ano somente por este mecanismo. Adicionalmente, deve-se destacar que existem fortes indícios de que produtos que sequestram efetivamente C-CO₂ terão um valor agregado que facilitará sua inserção em novos mercados com melhores preços.

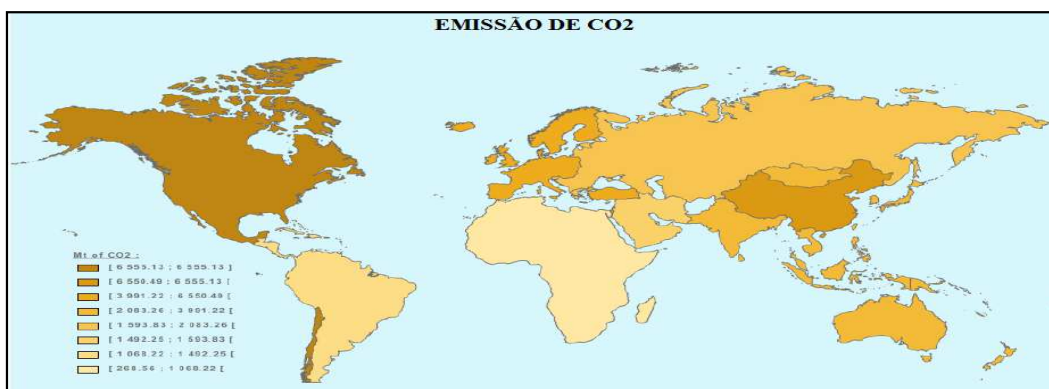


Figura 26 - Países com altos níveis de CO₂ (OECD/IEA, 2010)