

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**ESTUDOS DE MISTURAS DE CARVÕES E BIOMASSA
VISANDO A COMBUSTÃO EM ALTO-FORNO**

Claudia Caroline Teixeira Barbieri

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**ESTUDOS DE MISTURAS DE CARVÕES E BIOMASSA
VISANDO A COMBUSTÃO EM ALTO-FORNO**

Claudia Caroline Teixeira Barbieri
Químico Industrial

Trabalho realizado no Laboratório de Siderurgia do Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós -Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia
Mineral, Ambiental e Metalurgia
Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2013

II

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora:

Dr^a Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado – Vale S. A.

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio - PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho aos meus
pais Rosana e Claudio e ao meu
noivo Victor Filipe.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e pela capacidade de realização.

À minha família pela presença e amparo em todos os momentos.

Ao meu noivo, Victor Filipe, pelo amor e companheirismo.

Aos meus amigos, em especial à Aline Nectoux, à Cássia de Góis e à Denize Bechi pelo apoio e compreensão.

À Daniela Fernandes Graffitti, cujo incentivo foi fundamental para minha volta ao meio acadêmico.

Ao professor Dr. Eduardo Osório pela confiança e orientação.

Ao professor Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela, pelas valorosas sugestões.

Às colegas Maria Luisa Formoso Ghiggi e Juliana Gonçalves Pohlmann, pelos ensinamentos e auxílio prestado.

À equipe do Laboratório de Siderurgia, em especial aos bolsistas de iniciação científica Felipe, Iara, Matheus, Pablo, Rodrigo e Tuane pela dedicação.

Ao Laboratório de Processamento Mineral pela disponibilização de infraestrutura e pelo auxílio prestado na preparação das amostras.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos pela realização de análises granulométricas.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental pela colaboração nos últimos momentos deste trabalho.

Aos membros da banca, pelas correções e sugestões que melhoraram este trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de excelência gratuito.

Ao CNPq e à Fundação Luiz Englert pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram e não foram aqui mencionados, minha sincera gratidão.

A força não provém da capacidade física e
sim de uma vontade indomável.

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2.1. O aço e seu processo de fabricação	3
2.2. Produção e consumo de aço.....	4
2.3. O alto-forno	5
2.4. Carvão.....	9
2.4.1. Gênese e classificação do carvão.....	9
2.4.2. Constituintes petrográficos do carvão.....	11
2.4.3. O carvão na siderurgia.....	12
2.5. Injeção de carvão pulverizado em altos-fornos (PCI).....	13
2.5.1. Aspectos gerais	13
2.5.2. Sistema de PCI típico	14
2.5.3. A combustão do carvão pulverizado no alto-forno	16
2.5.4. Reatividade e morfologia do <i>char</i>	21
2.5.5. Aspectos da qualidade de carvões para PCI.....	23
2.6. Carvão vegetal.....	24
2.7. Sustentabilidade ambiental na siderurgia	26
2.8. Misturas de carvão fóssil e biomassa	27
2.8.1. Avaliação da combustão e gaseificação por termogravimetria.....	30
2.8.2. Pesquisas anteriores.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Matérias-primas	37
3.2. Preparação das amostras.....	37
3.3. Procedimento experimental.....	38
3.3.1. Caracterização dos carvões e misturas.....	38
3.3.1.1. Análise Imediata	39
3.3.1.2. Análise Elementar	39
3.3.1.3. Poder Calorífico Superior	40

3.3.1.4. Índice de Moabilidade (HGI)	40
3.3.1.5. Análise granulométrica por difração a laser	41
3.3.1.6. Análise petrográfica	42
3.3.1.7. Índice de inchamento livre (FSI).....	43
3.3.1.8. Composição química das cinzas	43
3.3.1.9. Fusibilidade de cinzas	44
3.3.2. Avaliação da combustibilidade e reatividade ao CO ₂ por TGA	46
3.3.2.1. Combustão não-isotérmica dos carvões e misturas	48
3.3.2.2. Reatividade dos <i>chars</i> ao CO ₂	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Carvões individuais	52
4.1.1. Caracterização.....	52
4.1.2. Análise termogravimétrica	61
4.1.2.1. Ensaios de combustão.....	61
4.1.2.2. Ensaios de reatividade ao CO ₂	64
4.2. Misturas	69
4.2.1. Caracterização.....	69
4.2.2. Análise termogravimétrica.....	72
4.2.2.1. Ensaios de combustão	72
4.2.2.2. Ensaios de reatividade ao CO ₂	77
5. CONCLUSÕES	85
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS	103
APÊNDICE B – PERFIS OBTIDOS NO ENSAIO DE FUSIBILIDADE DE CINZAS PARA OS CARVÕES INDIVIDUAIS.....	112
APÊNDICE C – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais rotas de produção do aço	4
Figura 2. Produção anual de aço bruto	4
Figura 3. Estrutura de um alto-forno	6
Figura 4. Regiões internas de um alto-forno	7
Figura 5. Perfil térmico típico de um alto-forno.....	8
Figura 6. Principais reações de redução da carga metálica no interior do alto-forno.....	9
Figura 7. Etapas do processo de formação do carvão.....	10
Figura 8. Estágios de carbonificação da matéria vegetal.....	11
Figura 9. Sistema típico de injeção de carvão pulverizado	15
Figura 10. Visão em corte de uma estação de injeção.....	16
Figura 11. Esquema da combustão de uma partícula de carvão injetada na região das ventaneiras de um alto-forno	17
Figura 12. Desenho esquemático das reações do carvão pulverizado na zona de combustão de um alto-forno operando com taxa de injeção de 190 kg/tHM.....	19
Figura 13. Desenho esquemático da formação do ninho de pássaro no alto-forno.	20
Figura 14. Preços de combustíveis utilizados para injeção	25
Figura 15. Variação do índice de combustão para misturas de carvões mineral e vegetal	29
Figura 16. Mecanismo de queima de misturas de carvão mineral e vegetal	30
Figura 17. Máquina de britabilidade Hardgrove	40
Figura 18. Esquema típico de um granulômetro a laser	41
Figura 19. Perfis de inchamento livre de carvões obtidos por FSI.....	43
Figura 20. Imagens demonstrativas de um ensaio de fusibilidade empregando uma peça cúbica de cinzas	45
Figura 21. Aspecto das amostras prontas para ensaio de fusibilidade de cinzas.....	46
Figura 22. Termobalança Netzsch 409 PC Luxx empregada nos ensaios de TGA.....	47
Figura 23. Esquema da termobalança Netzsch 409 PC Luxx.....	47
Figura 24. Curva termogravimétrica obtida em um dos ensaios de combustão	49
Figura 25. Curva termogravimétrica obtida em um dos ensaios de reatividade ao CO ₂	50
Figura 26. Histogramas de refletância da vitrinita para os carvões fósseis.....	58
Figura 27. Perfis de combustão das faixas granulométricas de CV	61
Figura 28. Perfis de combustão dos carvões individuais (CV abaixo de 1 mm).....	62
Figura 29. Curvas de TG das faixas granulométricas de CV	64

Figura 30. Curvas de TG dos carvões fósseis e do carvão vegetal.....	65
Figura 31. Curvas da DTG dos <i>chars</i> das faixas granulométricas de CV	66
Figura 32. Curvas da DTG dos <i>chars</i> dos carvões fósseis e carvão vegetal	66
Figura 33. Taxa de reação dos <i>chars</i> versus conversão.....	69
Figura 34. Perfis de combustão das misturas CC:CV	72
Figura 35. Perfis de combustão das misturas CR:CV	73
Figura 36. Perfis de combustão das misturas CA:CV	73
Figura 37. Comparativo do perfil de combustão da mistura CC:CV 50:50 com os perfis de seus componentes	74
Figura 38. Comparativo do perfil de combustão da mistura CR:CV 50:50 com os perfis de seus componentes	75
Figura 39. Comparativo do perfil de combustão da mistura CA:CV 50:50 com os perfis de seus componentes	75
Figura 40. Comparativo dos perfis de combustão das misturas na proporção 50:50	75
Figura 41. Curvas de TG das misturas CC:CV	77
Figura 42. Curvas de TG das misturas CR:CV	78
Figura 43. Curvas de TG das misturas CA:CV	78
Figura 44. Curvas de perda de massa da mistura de CC:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem.....	79
Figura 45. Curvas de perda de massa da mistura de CR:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem.....	79
Figura 46. Curvas de perda de massa da mistura de CA:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem.....	79
Figura 47. Curvas de DTG das misturas CC:CV.....	80
Figura 48. Curvas de DTG das misturas CR:CV.....	80
Figura 49. Curvas de DTG das misturas CA:CV	81
Figura 50. Curvas de DTG da mistura CC:CV 50:50 e de seus componentes individuais	81
Figura 51. Curvas de DTG da mistura CR:CV 50:50 e de seus componentes individuais	82
Figura 52. Curvas de DTG da mistura CA:CV 50:50 e de seus componentes individuais	82
Figura 53. Taxa de reação das misturas versus conversão	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ranking dos 10 principais países produtores de aço e sua produção em milhões de toneladas	5
Tabela 2. Faixas dos valores ideais para carbono fixo, matérias voláteis, cinzas, HGI e enxofre para carvões para PCI.....	24
Tabela 3. Caracterização das amostras de carvões e misturas.....	39
Tabela 4. Análise imediata do carvão vegetal (e suas faixas granulométricas) e dos carvões fósseis	52
Tabela 5. Resultados da análise elementar, PCS, FSI e HGI dos carvões individuais.....	54
Tabela 6. Distribuição de tamanho de partículas das faixas granulométricas de carvão vegetal e dos carvões fósseis.....	55
Tabela 7. Composição química das cinzas da moinha de carvão vegetal	56
Tabela 8. Temperaturas características dos ensaios de fusibilidade de cinzas dos carvões individuais	57
Tabela 9. Análise petrográfica dos carvões fósseis	60
Tabela 10. Temperaturas características de combustão das amostras de carvões individuais ...	62
Tabela 11. Taxa de reação ao CO ₂ a 50% de conversão dos <i>chars</i> e tempo para atingir 50% de conversão	67
Tabela 12. Análise imediata das misturas e carvões individuais.....	70
Tabela 13. Distribuição de tamanho das partículas das misturas e dos carvões individuais.....	71
Tabela 14. Temperaturas características de combustão para as misturas e carvões individuais	76
Tabela 15. Taxa de reação ao CO ₂ a 50% de conversão dos <i>chars</i> das misturas e tempo para atingir 50% de conversão	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANOVA – *One Way Analysis of Variance* (Análise de Variância Simples)
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes de Materiais)
- CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia
- CSN – Companhia Siderúrgica Nacional
- DIN – Deutsches Institut Für Normung
- DT - Temperatura de Deformação Inicial
- DTF – *Drop Tube Furnace* (Reator de Queda Livre)
- DTG – Curva da Derivada da Perda de Massa
- EFR - *Entrained Flow Reactor* (Reator de Fluxo Arrastado)
- FSI - *Free Swelling Index* (Índice de Inchamento Livre)
- GGQ - Gerador de Gás Quente
- HF - Temperatura de Fluidez
- HGI - *Hardgrove Grindability Index* (Índice de Moabilidade)
- HT - Temperatura de Semi-Esfera
- ICCP – *International Committee for Coal and Organic Petrology* (Comissão Internacional de Estudos sobre Carvão e Petrologia)
- ISO – International Standardization Organization (Organização internacional de padronização)
- LACAPETRO - Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS
- LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS
- LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS
- LASID – Laboratório de Siderurgia da UFRGS
- LFR - *Low Flow Reactor* (Reator de Fluxo Laminar)
- NBR – Norma Brasileira
- PCI – *Pulverized Coal Injection* (Injeção de Carvão Pulverizado)
- ST - Temperatura de Esfera
- Tf – Temperatura Final de Queima
- TG – Curva de Perda de Massa
- TGA – Análise Termogravimétrica
- Ti - Temperatura Inicial de Combustão
- Tp – Temperatura de Pico

RESUMO

A tecnologia de injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras dos altos-fornos (PCI) é utilizada por siderúrgicas integradas no mundo inteiro visando a redução do consumo de coque e, conseqüentemente, a redução das emissões de CO₂ e do custo do gusa. Como o Brasil é o maior produtor mundial de ferro- gusa em altos-fornos a carvão vegetal, torna-se grande o interesse pelo aproveitamento dos finos de biomassa gerados no processamento de carvão vegetal, a chamada moinha. Uma boa alternativa para aproveitamento dessa biomassa seria sua injeção em altos-fornos a coque. A alta combustibilidade é essencial para um carvão destinado à injeção, pois reduz a formação de *char* (carvão incombusto). Devido à dificuldade de queima completa na zona de combustão, o carvão a ser injetado deve gerar um *char* altamente reativo ao CO₂, para que seja consumido na cuba do alto-forno, gerando gases termorreduzores. Este trabalho teve por objetivo avaliar a combustibilidade e a reatividade ao CO₂ de carvões e misturas binárias de finos de carvão vegetal com carvões fósseis visando PCI. O estudo se deu através de análise termogravimétrica (TGA). Foram utilizados três carvões fósseis de diferentes procedências e *ranks* para a formulação das misturas. Os carvões foram cominuídos abaixo de 90 µm, uma granulometria típica de injeção. Inicialmente fez-se uma avaliação da combustibilidade e da reatividade ao CO₂ dos finos de carvão vegetal com o intuito de estabelecer a granulometria adequada para as misturas. Foi observado que basta o carvão vegetal estar em granulometria inferior a 1 mm para serem alcançados resultados superiores de combustibilidade e reatividade em relação aos carvões fósseis abaixo de 90 µm. A elaboração das misturas binárias foi feita, portanto, pela adição de carvão vegetal abaixo de 1 mm aos carvões fósseis abaixo de 90 µm. As proporções testadas foram 10, 20 e 50% em massa de carvão vegetal. As misturas apresentaram um aumento de combustibilidade e de reatividade ao CO₂ em relação aos carvões fósseis individuais. Além disso, considerando-se a composição química dos carvões em estudo em termos de teor de cinzas, matéria volátil, enxofre e poder calorífico, pode-se considerar que misturas binárias entre os carvões fósseis deste trabalho e moinha de carvão vegetal seriam satisfatórias para PCI nas proporções avaliadas.

Palavras-chave: alto-forno, PCI, biomassa, carvão vegetal, misturas

ABSTRACT

The technology of pulverized coal injection into the blast furnace tuyeres (PCI) is used by integrated steel mills worldwide in order to reduce the consumption of coke and thereby the reduction CO₂ emissions and the cost of pig iron. As Brazil is the world's largest producer of pig iron in charcoal-based blast furnaces, it becomes great interest in the use of fine biomass generated during charcoal processing. A good alternative for harnessing this biomass would be the injection into coke-based blast furnaces. The high combustibility is essential for a coal to injection. Moreover, the char (unburnt coal) generated should be highly reactive to CO₂, so that it is possible its consumption in the stack of the blast furnace, generating gas for iron ore reduction. This work aimed to evaluate the combustibility and reactivity to CO₂ of binary blends of charcoal fines and coals with purpose to PCI. The study was carried out by thermogravimetric analysis (TGA). Three coals from different sources and ranks were used to the formulation of the blends. The coals were ground and sieved to a size less than 90 µm diameter. At first were done an assessment of combustibility and reactivity to CO₂ of fines charcoal in order to set the suitable particle size to the blends. It was observed that charcoal less than 1 mm is enough to achieve superior results to those found in the coals below 90 µm. The proportions tested were 10, 20 e 50% by mass of charcoal. The blends showed an increase in combustibility and reactivity of its chars in relation to individual coals. Furthermore, considering the chemical of coals under study in terms of ash, volatile matter, sulfur and calorific value it can be considered that binary blends between the coals and charcoal of this work would be satisfactory to PCI in the proportions evaluated.

Keywords: blast furnace, PCI, biomass, charcoal, blends

1. INTRODUÇÃO

A forte demanda dos setores de construção, automotivo e maquinário tem impulsionado cada vez mais o aumento da produção mundial de aço, que tem como matéria-prima principal o ferro-gusa. A rota de produção deste material via alto-forno continua sendo a mais utilizada em todo o mundo, requerendo estudos sistemáticos para otimizar e modernizar o processo de redução do minério de ferro nesses reatores.

O processo de PCI (*Pulverized Coal Injection*) consiste na injeção de combustíveis auxiliares nas ventaneiras do alto-forno para minimizar o consumo de combustíveis fósseis e aumentar a eficiência de combustão. Este processo traz benefícios de ordem econômica, técnica e ambiental para a siderurgia, um dos setores da indústria que responde pelas maiores emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera. O PCI é um processo bastante flexível quanto ao tipo de combustível injetado e atualmente é praticado na maioria dos altos-fornos existentes. No Brasil todo o carvão empregado na siderurgia, ou seja, para coqueificação e injeção em alto-forno, é importado, o que acaba por encarecer os custos do ferro-gusa.

Uma tendência crescente no setor siderúrgico é a utilização de misturas com o objetivo de alcançar um desempenho global mais eficiente do que o alcançado pelo uso de carvões individuais. Além disso, a conscientização ambiental da necessidade de se reduzir as emissões de CO₂ tem levado à busca pela substituição, mesmo que parcial, de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis, como a biomassa. O carvão vegetal é um combustível de biomassa que emite menos compostos de enxofre e nitrogênio para a atmosfera do que o carvão fóssil e não contribui para a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂. Isto ocorre porque a quantidade de CO₂ que é liberada na combustão de carvão vegetal foi removida da atmosfera durante o processo de fotossíntese das árvores que deram origem a este carvão. Particularmente para o caso do Brasil, que é o maior produtor de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal do mundo, a disponibilidade deste tipo de combustível mais limpo torna-o atraente para injeção. Além disso, há grande geração de finos de carvão vegetal durante o processamento desse material, a chamada moinha, que embora não se encontre dentro das especificações granulométricas dos altos-fornos a carvão vegetal, é utilizada com êxito para injeção neste tipo de reator.

Uma boa alternativa para aproveitamento de finos de carvão vegetal é sua injeção em altos-fornos a coque. Contudo, sua injeção individual tem uso limitado devido a características desfavoráveis deste material, como menor poder calorífico e maiores teores de álcalis e fósforo

em relação a carvões fósseis. Tendo em vista tal cenário, a injeção de misturas de finos de carvão vegetal e carvões fósseis se torna uma das mais promissoras alternativas para aplicação de biomassa, especialmente pela formulação de misturas de moinha de carvão vegetal com carvões fósseis para injeção em alto-forno. O emprego de misturas de carvões fósseis e vegetal ainda é recente e seu comportamento pouco entendido. A maioria das pesquisas envolvendo misturas desses componentes são voltadas para a geração de energia elétrica, logo, torna-se necessária uma avaliação de suas propriedades para a injeção em altos-fornos, cujas exigências de qualidade são altas. Características de um carvão que devem ser avaliadas para prever seu comportamento desde o sistema de preparação (etapa de moagem) e transporte incluem composição química, reatividade e, evidentemente, retorno financeiro.

Sabe-se que um carvão destinado à injeção deve queimar rapidamente de forma que minimize a formação de *char* (carvão incombusto), material que ocasiona problemas de permeabilidade para os gases gerados no alto-forno. Além disso, o *char* produzido deve ter alta reatividade ao CO₂ para que seja rapidamente consumido na cuba do alto-forno após sair da zona de combustão, gerando gás redutor para o minério de ferro. As técnicas de análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) são muito utilizadas para o estudo do comportamento de combustão dos carvões e dos *chars* produzidos. Apesar destas técnicas não simularem as condições reais em que ocorrem nos processos industriais como por exemplo, taxa de aquecimento e temperatura, é possível fazer uma avaliação comparativa, fornecendo suporte para a escolha de um carvão adequado para injeção.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar combustibilidade e a reatividade ao CO₂ de misturas de finos de carvão vegetal e de carvões fósseis visando injeção em alto-forno. Os estudos realizados foram baseados na técnica de análise termogravimétrica, uma ferramenta bastante útil na avaliação da reatividade de carvões. Os objetivos específicos do estudo foram os seguintes:

- avaliar a influência da granulometria na reatividade do carvão vegetal;
- definir a granulometria de carvão vegetal a ser utilizada nas misturas;
- avaliar a reatividade das misturas ao ar (combustibilidade) e ao CO₂ por análises termogravimétricas.

Uma parte importante da caracterização realizada neste estudo que merece destaque é a análise petrográfica, a única maneira atualmente existente de detectar se um carvão fóssil é puro ou constituído por mais de um carvão. Vários comportamentos inesperados em ensaios de TGA podem ser justificados pela avaliação dos resultados petrográficos de uma amostra.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de apresentar a fundamentação teórica na qual foi baseado este trabalho, nesta seção será feito um apanhado geral da literatura acerca de assuntos ligados à produção de ferro-gusa em alto-forno. Também serão abordadas as características de um carvão para ser utilizado como combustível auxiliar através de sua injeção na região das ventaneiras do alto-forno, bem como a geração e características do *char*, carvão incombusto que pode ocasionar problemas operacionais no alto-forno. Além disso, serão mostradas conclusões importantes de trabalhos anteriores que irão auxiliar nas discussões dos resultados obtidos.

2.1. O aço e seu processo de fabricação

O aço é uma liga metálica composta por ferro e carbono que contém geralmente de 0,002% a 2,0% em massa de carbono, além de outros elementos de liga nas mais variadas proporções, conforme o tipo e a finalidade de sua utilização (MOURÃO, 2007). O aço é o mais importante material multifuncional e adaptável do mundo e tem atuado como um fator crucial para o desenvolvimento da humanidade. Isto é justificado pelo fato de o aço formar o suporte principal das economias dos países desenvolvidos.

O incremento da fabricação de aço deu-se com o aperfeiçoamento e aumento da capacidade dos altos-fornos, em meados do século XIX. O metal produzido no alto-forno, denominado ferro-gusa ou simplesmente gusa, contém mais carbono que o requerido para o aço, bem como outras impurezas como silício, enxofre e fósforo. Tais impurezas são provenientes do coque e do minério de ferro empregados no processo e se incorporam ao gusa produzido devido às condições termodinâmicas do processo (ARAÚJO, 1997). O gusa é, por assim dizer, o precursor do aço.

Para a produção de aço há quatro rotas principais que estão esquematizadas na Figura 1. A primeira rota é a mais tradicional, existente nas grandes siderúrgicas integradas e responsável pela maior parte da produção mundial de aço. Nesta rota, o gusa é produzido no alto-forno a partir da redução de minério de ferro utilizando carbono, principalmente na forma de coque, como agente redutor. Na segunda rota o aço é produzido a partir da reciclagem de sucata em fornos elétricos a arco, ou seja, não utiliza redutor. A terceira rota é a de redução direta, a qual produz ferro metálico na forma sólida, o chamado ferro-esponja ou DRI (*Direct Reduced Iron*), utilizado juntamente com sucata em fornos elétricos a arco. Por fim, a quarta rota, a mais moderna, é baseada em processos de redução-fusão, onde o gusa é produzido sem a utilização de carvões coqueificáveis (GUDENAU *et al.*, 1989 – citado por GOMES, 2004).

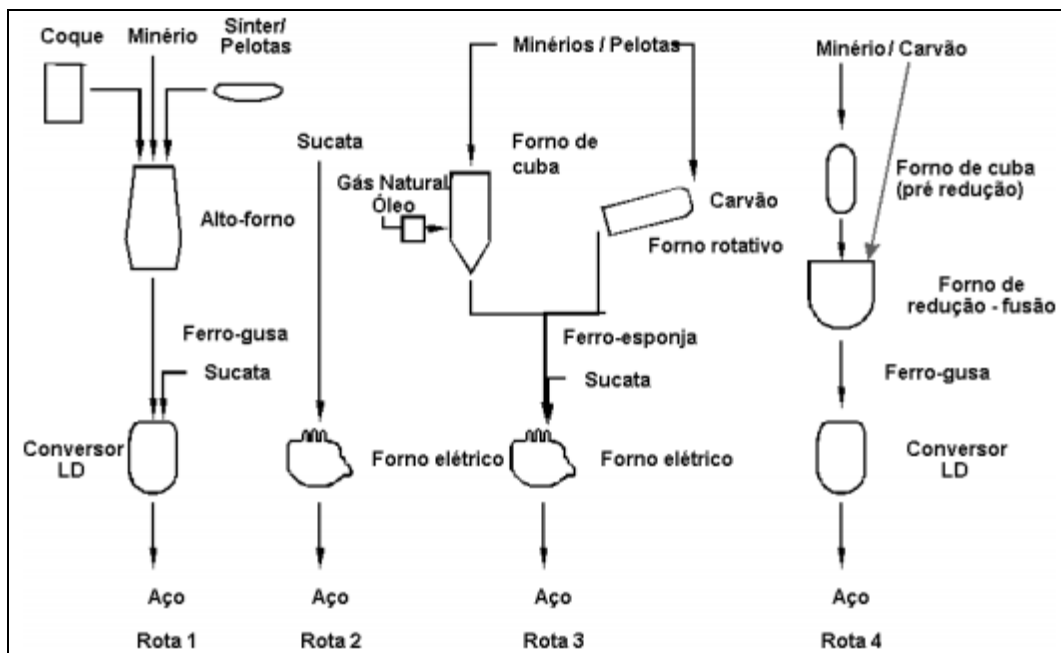


Figura 1. Principais rotas de produção do aço (GUDENAU *et al.*, 1989 citado por OSÓRIO e VILELA, 2002)

2.2. Produção e consumo de aço

A produção mundial de aço bruto subiu 1,2% em 2012 em relação a 2011, totalizando 1,548 bilhões de toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013). A Figura 2 ilustra a evolução da produção mundial de aço bruto de 2005 a 2012, com destaque para a China, o maior produtor mundial.

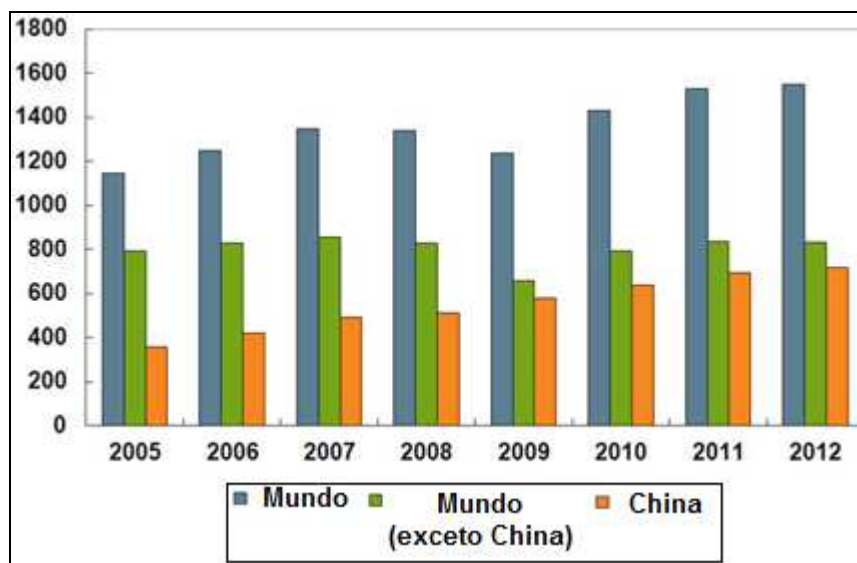


Figura 2. Produção anual de aço bruto (Adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013)

A Tabela 1 apresenta o *ranking* dos 10 principais países produtores de aço do mundo com suas respectivas produções nos dois últimos anos.

Tabela 1. Ranking dos 10 principais países produtores de aço e sua produção em milhões de toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013)

Ranking	País	2011	2012	%2012/2011
1	China	698,4	716,5	3,1
2	Japão	107,6	107,2	-0,3
3	EUA	86,4	88,6	2,5
4	Índia	73,6	76,7	4,3
5	Rússia	68,9	70,6	2,5
6	Coréia do Sul	68,5	69,3	1,2
7	Alemanha	44,3	42,7	-3,7
8	Turquia	34,1	35,9	5,2
9	Brasil	35,2	34,7	-1,5
10	Ucrânia	35,3	32,9	-6,9

Verifica-se na Tabela 1 que o Brasil é o 9º maior produtor mundial de aço, tendo atingido a marca de 34,7 milhões de toneladas em 2012, o que representa uma redução de 1,5% em relação a 2011. Segundo dados do Instituto Aço Brasil (2013), o parque nacional siderúrgico é constituído de 29 usinas, as quais são administradas por 11 grupos empresariais. O consumo aparente de aço no Brasil é de 25,2 milhões de toneladas e o consumo per capita no país é de 142 toneladas de aço bruto por habitante. Os principais setores consumidores de aço são a construção civil, automotivo, bens de capital, máquinas e equipamentos, utilidades domésticas e comerciais. O país exporta para mais de 100 países, com um saldo comercial de US\$ 2,5 bilhões, o que corresponde a 12,8% do saldo comercial do país.

2.3. O alto-forno

A bibliografia a respeito de alto-forno é bastante vasta, por isso a seguir será feita uma síntese de aspectos gerais sobre este assunto. Maiores detalhes são encontrados nos trabalhos de Araújo (1997), Castro *et al.* (1997), Mourão (2007) e Rizzo (2009).

O alto-forno pode ser descrito basicamente como um reator de funcionamento contínuo que opera em contra-corrente. A carga sólida é composta por minérios de ferro na forma de sinter e/ou pelotas, coque metalúrgico e fundentes ou fluxantes. O coque é um sólido poroso produzido pela pirólise de carvão metalúrgico, ou seja, é o produto do aquecimento deste tipo de carvão na ausência de ar. O coque tem três funções no alto-forno: gerar calor para fundir a

carga metálica, fornecer carbono para gerar gases redutores para os óxidos de ferro e sustentar a carga, provendo um leito poroso para a descida dos líquidos (gusa e escória) e subida dos gases. O papel de sustentação da carga não pode ser desempenhado por nenhum outro material.

As matérias-primas são carregadas no topo do alto-forno de modo a formar camadas intercaladas de minério de ferro e coque. Pelo topo também saem os gases do processo, que passam por sistemas de limpeza antes de serem reutilizados em outros setores da usina. Os produtos do alto-forno são ferro-gusa, escória, gás de alto-forno e poeira. O corpo principal desse reator é composto pelas seguintes partes: goela, cuba, ventre, rampa e cadinho, conforme mostrado na Figura 3.

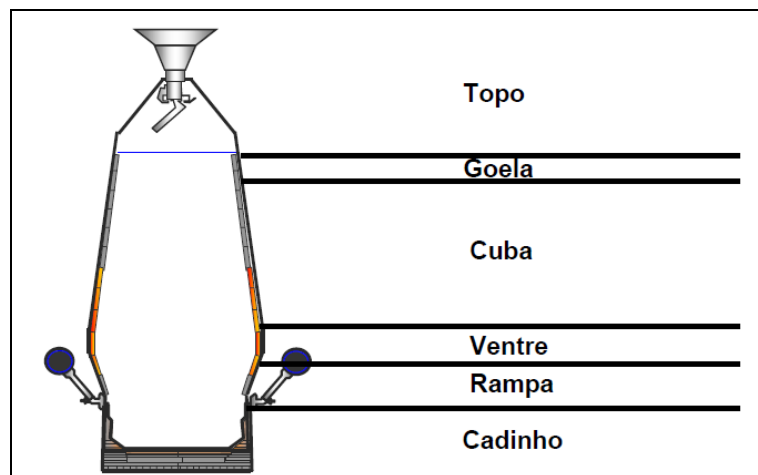


Figura 3. Estrutura de um alto-forno (ARAÚJO, 1997)

A goela é uma zona de pré-aquecimento dos materiais carregados no alto-forno, localizada imediatamente abaixo do topo. A cuba, maior parte do alto-forno, é a região onde as principais reações de redução entre gás e carga sólida ocorrem. O ventre é a região abaixo da cuba, onde ocorre a expansão dos gases e distribuição através da zona coesiva. Abaixo do ventre está localizada a rampa, cujo formato troco-cônico compensa a dilatação dos componentes da carga pelo aquecimento durante a descida. O cadinho é a região inferior do alto-forno, onde são coletados o gusa e a escória formados.

A partir de experiências de dissecação conduzidas inicialmente pelos russos e depois pelos japoneses na década de 70 foi possível conhecer a estrutura interna de um alto-forno quando em operação. Esta estrutura foi dividida em cinco zonas distintas, as quais estão ilustradas na Figura 4 e resumidas a seguir (CASTRO *et al.*, 1997):

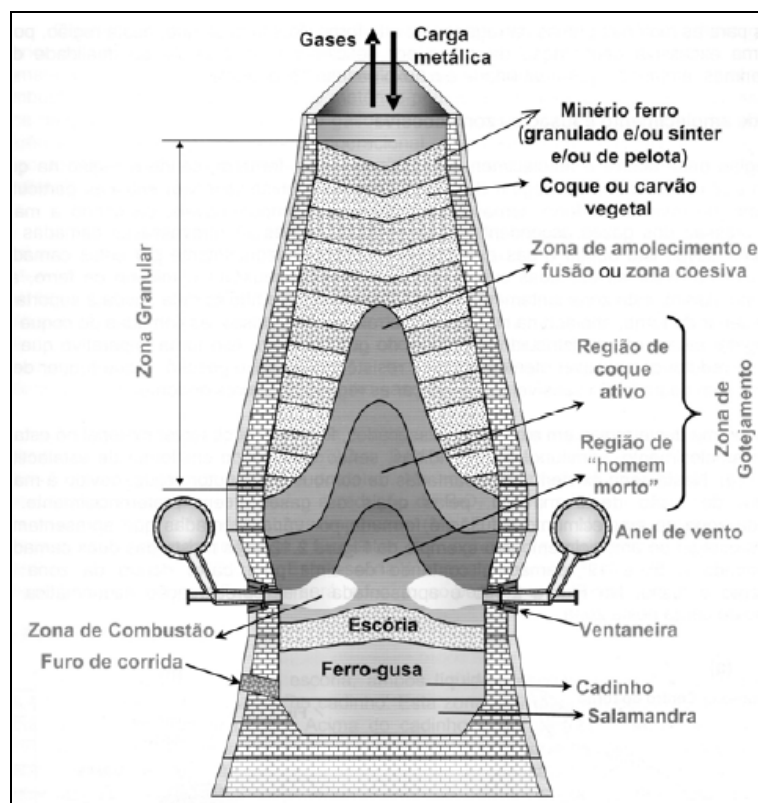


Figura 4. Regiões internas de um alto-forno (RIZZO, 2009)

a) Zona granular: nesta zona a carga metálica (sinter e/ou pelota e minério de ferro), o coque e os fundentes descem sólidos em contra corrente com os gases. O minério e o coque mantêm a sua configuração em camadas, tais como quando foram carregados.

b) Zona coesiva (ou zona de amolecimento e fusão): a maior parte da redução dos óxidos de ferro ocorre nesta região juntamente com a fusão da carga e parte da reação de gaseificação do carbono. Esta região é constituída de camadas de coque e camadas coesivas alternadas.

c) Zona de gotejamento: é formada por um empilhamento de coque que se divide em duas partes: uma que alimenta a zona de combustão e outra que é inativa, denominada homem morto. Nesta zona, o gusa e a escória gotejam através do empilhamento de coque em contra corrente com os gases quentes provenientes da zona de combustão localizada abaixo da zona coesiva.

d) Zona de combustão (ou raceway): nesta zona ar quente enriquecido ou não com oxigênio é soprado pela região das ventaneiras, provocando a combustão do coque e de combustíveis auxiliares injetados. Nesta zona são gerados os gases redutores aquecidos, que são responsáveis pelo aquecimento, redução e fusão da carga metálica.

e) 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. No cadinho ocorrem

importantes reações entre as fases metálicas e escorificada, como por exemplo, a dessulfuração do gusa.

Os gases gerados na zona de combustão partem da região das ventaneiras a temperaturas em torno de 2200 °C e chegam ao topo do forno entre 200 e 300 °C. Na Figura 5 está representado um perfil térmico típico de um alto-forno na forma de isotermas.

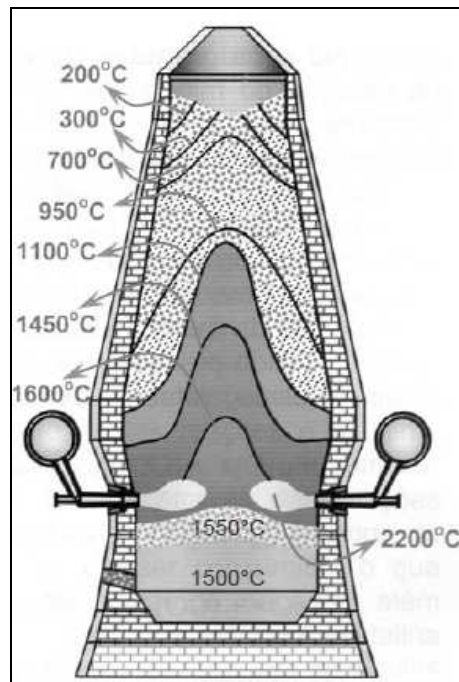


Figura 5. Perfil térmico típico de um alto-forno (RIZZO, 2009)

Conforme vai descendo para as regiões inferiores do alto-forno, a carga carregada no topo vai sendo aquecida pela corrente de gases ascendentes. Do topo do alto-forno até o cadinho, as temperaturas das regiões do forno vão aumentando até passar por um máximo em frente às ventaneiras, onde ocorre a combustão do coque. Observa-se na Figura 5 que existe uma região de pouca variação de temperatura (entre aproximadamente 700 e 950 °C), a qual é chamada de zona de reserva térmica.

A temperatura do ar soprado é da ordem de 1200 °C. O contato do oxigênio do ar com o carbono do coque a 1500 °C provoca a formação de CO₂. Essa reação é altamente exotérmica, produzindo grande quantidade de calor para o processo. O CO₂ reage imediatamente com o carbono do coque formando CO, segundo a reação de Boudouard ou de *solution loss* ($C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$), altamente endotérmica. Na Figura 6 é possível visualizar as reações relacionadas com a redução da carga metálica que se processam no alto-forno em

cada região, que são denominadas zona de redução indireta, zona de redução direta e zona de combustão.

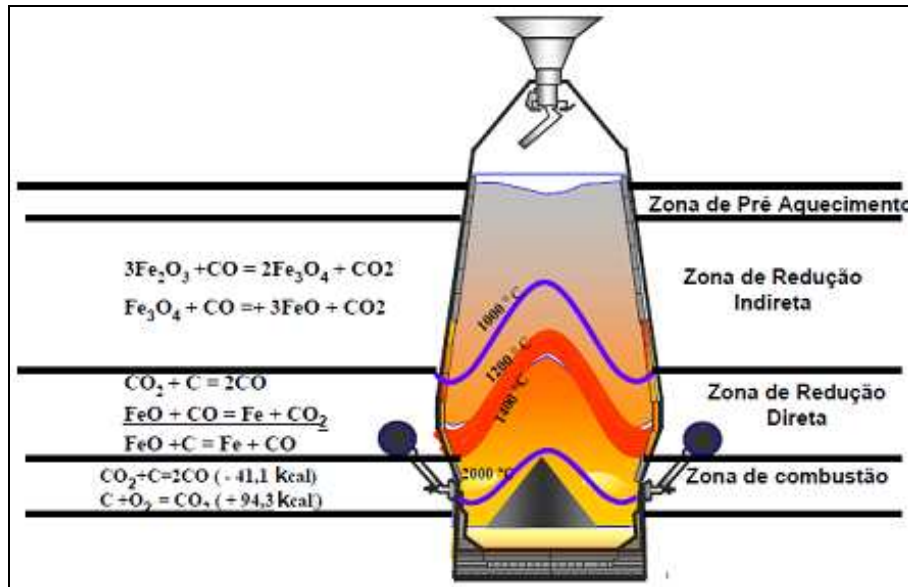


Figura 6. Principais reações de redução da carga metálica no interior do alto-forno (ARAÚJO, 1997)

2.4. Carvão

2.4.1. Gênese e classificação do carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível composta por uma parte orgânica, combustível, e uma parte inorgânica, a qual irá gerar as cinzas na combustão. A parte orgânica constitui-se de macro moléculas contendo C e H e pequenas incidências de O, N e S, enquanto silicatos e aluminatos, dentre outros óxidos, compõem a parte inorgânica. O carvão é a reminiscência da vegetação pré-histórica que originalmente se acumulou nos pântanos e nas turfeiras. Em função dos movimentos tectônicos, ocorreu o soterramento em grande profundidade dos pântanos e das turfas dos alagados. Desse modo, o material vegetal passou a sofrer grandes variações de temperatura e pressão, que provocaram mudanças físicas e químicas, transformando-o em turfa e em seguida em carvão (ARAÚJO, 1997). Os processos que convertem a matéria orgânica em combustíveis, através de diferentes estágios consecutivos, são chamados carbonificação. À medida que a turfa vai sendo soterrada, sua constituição físico-química vai mudando. O teor de carbono vai progressivamente aumentando, enquanto os voláteis (H_2O , CO , H_2 , CH_4 ,...) vão diminuindo. Desta maneira, a matéria orgânica vai passando pelos distintos estágios de carbonificação ou *rank*. Quando mais próximo do

antracito estiver o carvão, maior será o seu *rank* (OSÓRIO, 1997). A Figura 7 ilustra as etapas de formação do carvão.

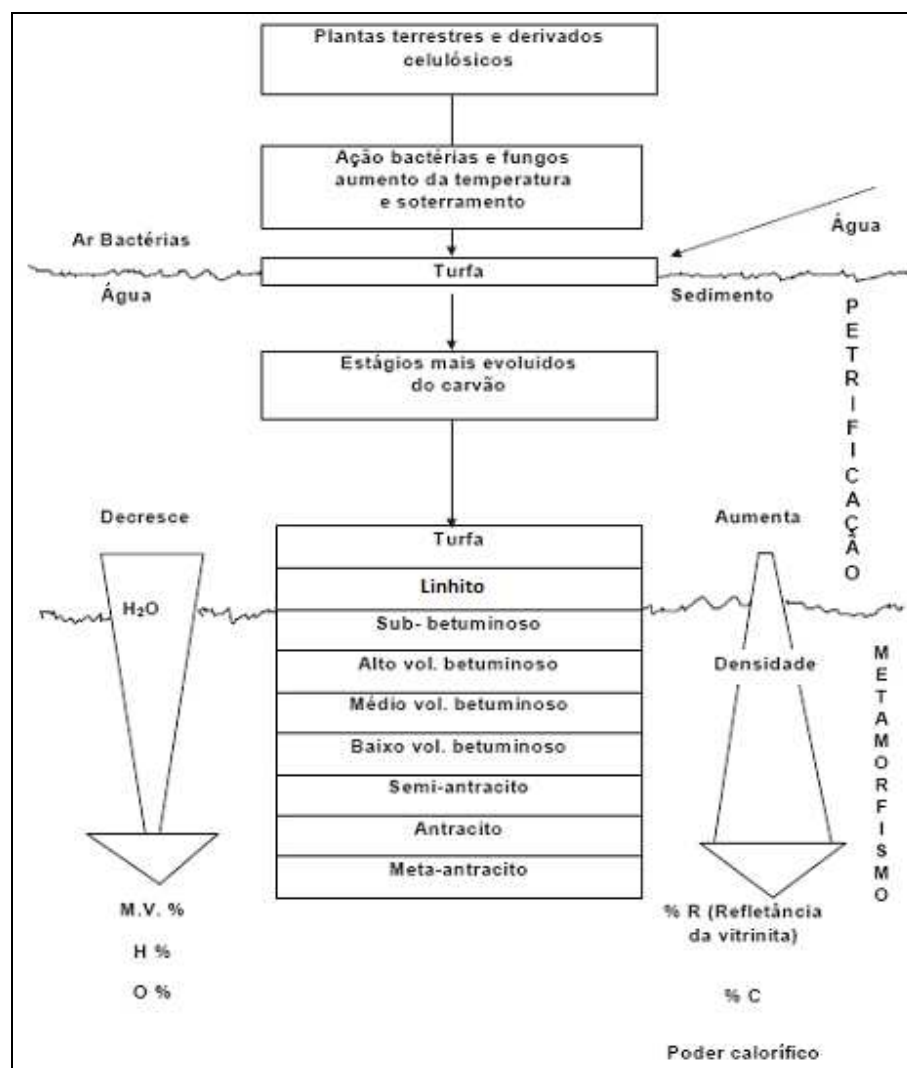


Figura 7. Etapas do processo de formação do carvão (PAUL *et al.*, 1990)

Calcula-se que uma camada de material vegetal de 2 m fica reduzida a 30 cm no estágio de turfa e somente a 10 cm no estágio de carvão (HAGEMANN e HOLLERBACK, 1979). A qualidade de cada depósito de carvão é definida pela temperatura, pressão e tempo de formação, o que define a sua maturidade orgânica. Conforme mostra a Figura 7, inicialmente a turfa, o precursor do carvão, foi convertida em linhito (ambos carvões de baixa maturidade orgânica), sendo considerados sedimentos. Após mais alguns milhões de anos, os efeitos da temperatura e da pressão progressivamente aumentaram sua maturidade e o transformaram em carvão sub-betuminoso. Com a continuação deste processo, estes carvões alcançaram maturidade maior, sendo classificados como carvões betuminosos. Sob condições adequadas, o progressivo aumento da maturidade orgânica finalmente forma antracito (WORLD COAL

INSTITUTE, 2000). Na Figura 8 são apresentadas imagens de cada um desses estágios de carbonificação da matéria vegetal.



Figura 8. Estágios de carbonificação da matéria vegetal (MACHADO FS, 2009)

De acordo com Osório, Vilela e Sampaio (2008), o principal uso de carvão no mundo é para a geração de eletricidade. O carvão para uso siderúrgico é o segundo maior mercado deste produto no mundo. A grande utilização de carvão nesta área é para produção de coque para emprego em alto-forno. No Brasil, atualmente todo o carvão para uso siderúrgico é importado. O carvão produzido no Brasil é predominantemente utilizado para a geração de eletricidade.

2.4.2. Constituintes petrográficos do carvão

O carvão não é uma substância homogênea, pois é formado por vários microconstituintes orgânicos chamados macerais, os quais variam muito em composição química e propriedades físicas. Os macerais são gerados no carvão a partir da decomposição e alteração das plantas durante a carbonificação. A importância destes microconstituintes na utilização do carvão está no fato de que algumas variações químicas e físicas que ocorrem no carvão podem ser explicadas em termos de sua composição maceral e *rank* (SMITH *et al.*, 1994). Os macerais são distinguíveis uns dos outros em microscópio ótico de luz refletida de acordo com sua coloração e morfologia, sendo classificados pela Comissão Internacional de Estudos sobre Carvão e Petrologia (ICCP) em três grupos principais: vitrinita, liptinita e inertinita, os quais são descritos a seguir (ICCP, 1963; ULHÔA e NORA, 1991):

a) Vitrinita: é o grupo de maceral mais importante devido à sua abundância e também porque foi o que sofreu as maiores transformações durante o processo de carbonificação do carvão. O grupo da vitrinita é formado a partir de materiais ricos em lignina, como caules, raízes e folhas de plantas. Durante o aquecimento, os macerais deste grupo apresentam propriedades de inchamento e plasticidade.

b) Inertinita: é o segundo grupo de maceral em quantidade. O grupo da inertinita provém da mesma matéria orgânica que levou à formação da vitrinita, porém esta matéria orgânica foi oxidada. Sua densidade é maior, assim como seu grau de aromaticidade. Este grupo de macerais tem baixo teor de matéria volátil e alto teor de carbono.

c) Liptinita: é o grupo de macerais presente em menor proporções nos carvões. Os macerais do grupo da liptinita são originados principalmente de algas, resinas e esporos de plantas. Este grupo apresenta um alto teor de hidrogênio e matéria volátil, deixando pouco resíduo no aquecimento. A liptinita tem propriedades fluorescentes, sendo facilmente identificada por luz ultravioleta. Macerais do grupo da liptinita começam a desaparecer em carvões médio voláteis, estando ausentes em carvões baixo voláteis.

O poder refletor da vitrinita (%Rr) é o parâmetro mais utilizado para a determinação do *rank* do carvão. Quanto maior o *rank*, menor é o teor de voláteis, maior é a refletância e mais organizada é a estrutura. Pode-se dizer que macerais de mesma refletância apresentam a mesma reatividade e que a reatividade decresce com o aumento do *rank* do carvão devido à redução da porosidade e dos sítios ativos de carbono (BARRANCO *et al.*, 2003).

2.4.3. O carvão na siderurgia

Conforme foi mencionado, o carvão para uso siderúrgico é o segundo maior mercado mundial deste produto, cuja principal aplicação é para a produção de coque. O parque siderúrgico nacional é constituído principalmente por *mini-mills* (sendo a maioria recicladoras de sucatas ferrosas). Há poucas siderúrgicas integradas a coque, porém a demanda por carvão coqueificável é grande, visto que este número reduzido de usinas responde pela maior parte da produção brasileira. Para o processo de coqueificação é necessário que o carvão possua propriedades coqueificantes, isto é, quando aquecido em ausência de ar deve amolecer, inchar, aglomerar e, finalmente, solidificar na forma de um sólido poroso rico em carbono, de alta resistência mecânica. A escassez de carvões coqueificáveis faz com que seja utilizada uma mistura de vários tipos de carvões – classificados como baixo, médio e alto volátil – cujo somatório de propriedades possibilita produzir um coque adequado. Na escolha e ponderação dos carvões, os fatores econômicos sempre são levados em consideração.

Um segundo uso do carvão na siderurgia diz respeito ao PCI, de tal forma a substituir uma parte do coque necessário para a produção de gusa. O preço do carvão energético para injeção, que não possui características aglutinantes, é menor. Deve-se levar em conta que este tipo de carvão possui restrições químicas (cinzas e enxofre) similares às do carvão coqueificável (CGEE, 2010).

2.5. Injeção de carvão pulverizado em altos-fornos (PCI)

2.5.1. Aspectos gerais

O processo de PCI consiste na injeção de carvão com tamanho de partícula 80% menor que 75 μ m por uma ou duas lanças de injeção, as quais penetram no alto-forno pelas ventaneiras, conduzindo as partículas na velocidade de 180-250 m/s num fluxo de N₂. Ar aquecido (1000 °C – 1200 °C) e enriquecido ou não com oxigênio (1 a 6%) entra também pelas ventaneiras. Há geração de energia e gases redutores (ARIYAMA, 2000; CARPENTER, 2006). Até o momento não há um consenso sobre o melhor tipo de carvão pulverizado a ser injetado no alto-forno. A escolha de carvões para PCI é feita pela avaliação de seus custos e de experiências bem sucedidas de uso. A flexibilidade do processo de PCI permite uma expansão dos tipos de carvões a serem injetados, especialmente como misturas.

A metodologia de seleção de carvões para injeção deve se basear numa caracterização adequada da matéria-prima a ser injetada, de modo a permitir a previsão de seu comportamento nas instalações de preparação, transporte e injeção no alto-forno. Os principais parâmetros analisados atualmente em carvões para PCI são umidade, moabilidade, análises química (imediate e elementar) e petrográfica, teores de enxofre, fósforo e álcalis, poder calorífico e combustibilidade (CARNEIRO e CASTRO, 2000).

A eficiência do processo de PCI geralmente é medida em termos de taxa de substituição, ou seja, quilogramas de coque substituídos por quilograma de carvão injetado. Valores próximos à unidade são típicos para taxas de injeção moderadas, decrescendo significativamente com o aumento da taxa de injeção. Uma segunda medida de eficiência de injeção, talvez mais relevante, seja o valor máximo de coque substituído, ou, em outras palavras, a redução do *coke rate* (HOLCOMBE, COIN e CALDEIRA, 1994).

Todos os carvões tipicamente usados em PCI no Brasil são importados. Atualmente países como Austrália, Rússia, Colômbia e Venezuela têm sido fornecedores de carvões para injeção. Segundo Kalkreuth *et al.* (2005), um dos principais problemas dos carvões brasileiros consiste no alto teor de matéria mineral, o que impede sua utilização em sistemas de PCI devido à geração de grandes quantidades de cinzas. Outra limitação é o fato de que as minas de carvão estão localizadas a mais de mil quilômetros das unidades de alto-forno mais próximas, o que é um problema no Brasil devido à falta de logística para transporte.

Quando o carvão é injetado como combustível auxiliar através das ventaneiras, o sistema de combustão no alto-forno torna-se mais complexo e tem alterações significativas em relação à operação feita apenas com coque (HUTNY *et al.*, 1996). A injeção de carvão

pulverizado modifica o mecanismo da cinética que ocorre no alto-forno. Ocorre maior degradação do coque, pois há um aumento do tempo de residência do mesmo, especialmente na parte inferior do alto-forno (zona de gotejamento), onde ocorre a reação de Boudouard. O percentual do carbono do coque que reage com o CO_2 aumenta, favorecendo sua degradação e geração de finos de coque. Assim sendo, medidas operacionais devem ser adotadas no sentido de aumentar a produtividade ao operar-se com altas taxas de PCI (CASTRO e TAVARES, 1998).

A substituição de coque por altas taxas de injeção de carvão pulverizado no alto-forno é um importante padrão de tecnologia que permite uma redução significativa dos custos do metal quente. É necessário um aumento dos requisitos do coque para a produção de gusa quando se utiliza injeção de combustíveis auxiliares. O coque deverá ter maior resistência mecânica, pois terá maior tempo de residência, sendo submetido a maiores fragmentações. O principal problema associado à utilização de altas taxas de PCI é a geração de *char* na zona de combustão. Este material percorre um caminho ascendente junto ao fluxo gasoso, podendo causar graves problemas tais como a redução da permeabilidade, distribuição indesejável de gás/temperatura, erosão excessiva do coque e arraste significativo de *char* (OSÓRIO *et al.*, 2006). Portanto, conhecer a proporção de *char* que sai do alto-forno contribuirá na seleção do tipo de carvão utilizado e na otimização da prática de PCI (SAHAJWALLA *et al.*, 2000).

2.5.2. Sistema de PCI típico

Um sistema típico de PCI consiste basicamente na moagem do carvão, sua transferência para um vaso de injeção e, a partir deste vaso, o transporte pneumático para as ventaneiras do alto-forno. A injeção propriamente dita se dá por uma ou duas lanças introduzidas pelo algaraviz. Na Figura 9 pode ser visualizado o esquema de uma planta de PCI de uma usina integrada brasileira, onde a taxa de injeção média praticada é de 135 kg/t_{gusa}. Esta planta de PCI será tomada como exemplo para ilustrar um sistema de PCI real e em operação.

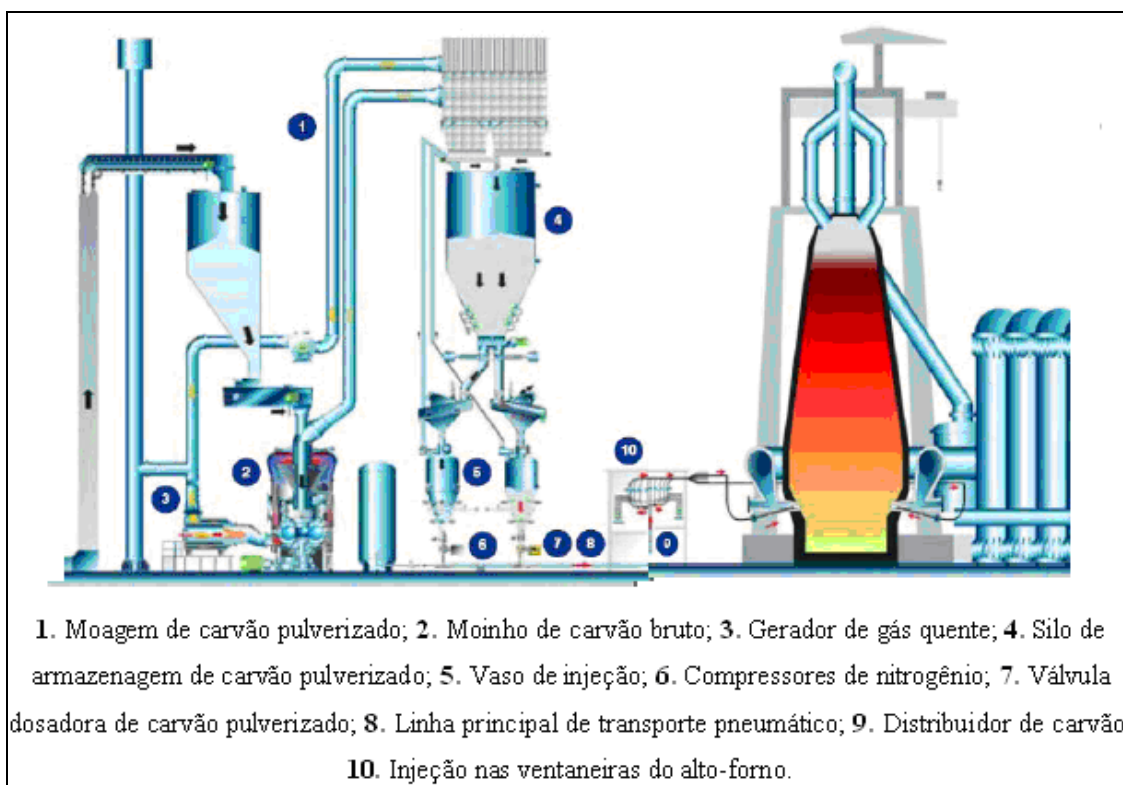


Figura 9. Sistema típico de injeção de carvão pulverizado (Adaptado de MOTTA, 2011)

O carvão bruto com granulometria de até 75 mm é recebido e armazenado para alimentar os transportadores de corrente, que tem a finalidade de distribuir para o moinho. Este moinho reduz e seca o carvão para uma granulometria 80% inferior a 90 μm e umidade menor que 2% com auxílio do gerador de gás quente (GGQ). O ventilador principal succiona os gases da moagem até o filtro de mangas, que precipita este carvão em suas tremonhas. O carvão é então arrastado pelos transportadores helicoidais para os silos de armazenagem de carvão pulverizado.

O silo de carvão pulverizado é mantido inerte por nitrogênio, e os teores de oxigênio e monóxido de carbono são monitorados continuamente contra os riscos de incêndio e explosão. Os silos de finos possuem válvulas automáticas de saída e executam o carregamento dos vasos de injeção com aproximadamente 16 t de finos de carvão. O carvão fino cai por gravidade e é filtrado por uma peneira vibratória antes de abastecer o vaso. Esta peneira tem a função exclusiva de filtrar e reter corpos estranhos ao processo, que venham causar distúrbios de injeção tais como luvas, eletrodos de solda, parafusos (MOTTA, 2011).

Os dois vasos de cada estação trabalham em cinco fases distintas (carregamento, pressurização, espera pressurizada, injeção e alívio) de modo a garantir a continuidade da vazão de carvão. Enquanto um vaso está injetando para o alto-forno, seu vaso complementar

está se preparando para injetar. Após a pressurização rápida com nitrogênio de alta pressão dos compressores, o vaso recarregado, está pronto para reiniciar a fase de injeção. Quando o vaso de injeção recebe o sinal de peso mínimo, a troca dos vasos se inicia sem interrupção ou grande variação na injeção. O novo vaso inicia a fase de injeção enquanto o vaso que acaba de atingir 2 toneladas inicia a fase de alívio (MOTTA, 2011). A Figura 10 mostra uma visão em corte de uma estação de injeção.

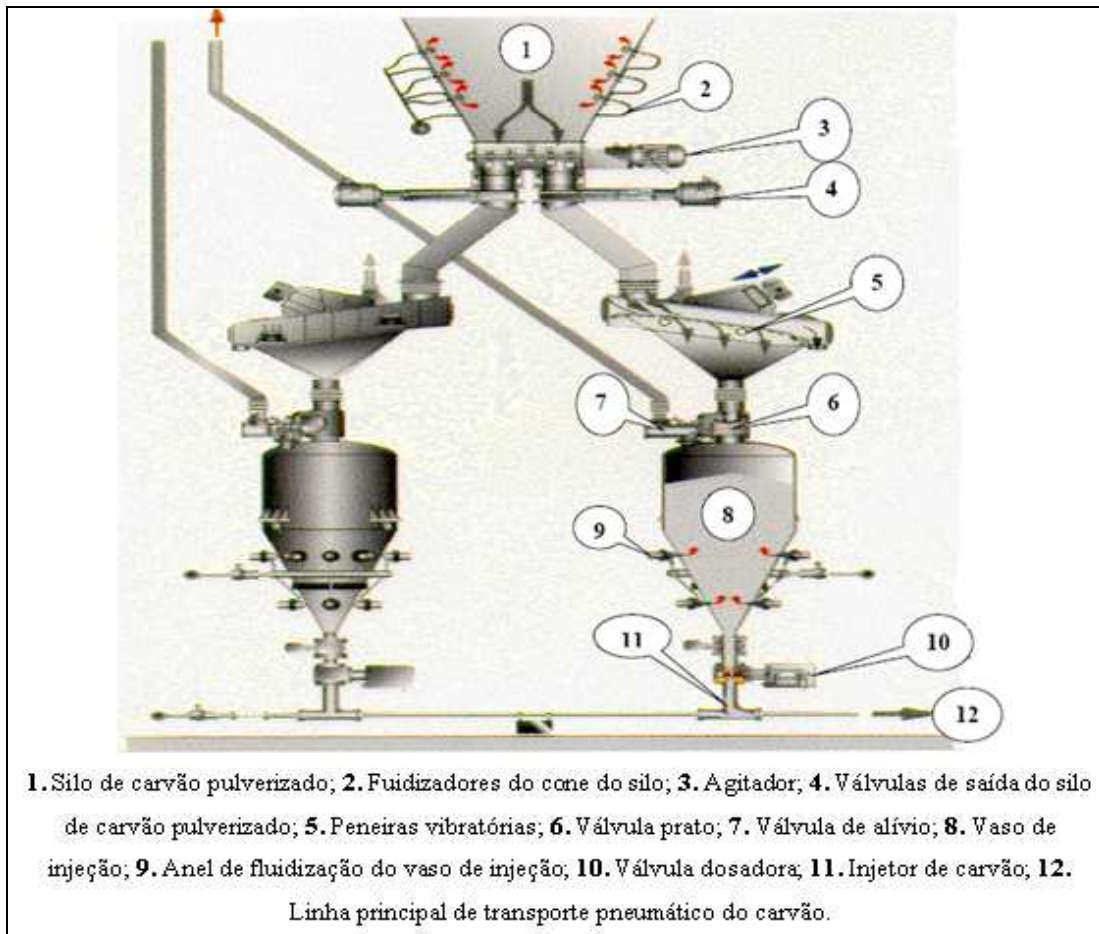


Figura 10. Visão em corte de uma estação de injeção (MOTTA, 2011)

Cada saída do distribuidor se divide em duas lanças de injeção para cada ventaneira, uma à esquerda e outra à direita. As saídas do distribuidor possuem válvulas de fechamento de carvão, detectores de fluxo individuais e válvulas de nitrogênio de alta pressão para purga em caso de entupimento.

2.5.3. A combustão do carvão pulverizado no alto-forno

A combustão do carvão injetado no alto-forno ocorre sob condições extremamente difíceis. A distância entre a saída da lança de injeção e a parede da zona de combustão é de

cerca de 0,7 a 2 m. A combustão deve ocorrer em condições de altas temperaturas (1400 a 2200 °C), elevada pressão (cerca de 450 kPa) e tempos de residência curtos (10 a 40 ms). O tempo de residência das partículas de carvão dentro do sistema algaraviz-ventaneira-zona de combustão é mais curto do que em qualquer outro queimador de carvão pulverizado (HUTNY *et al.*, 1996).

O mecanismo multi-estágio de combustão de uma partícula de carvão injetado está esquematicamente ilustrado na Figura 11.

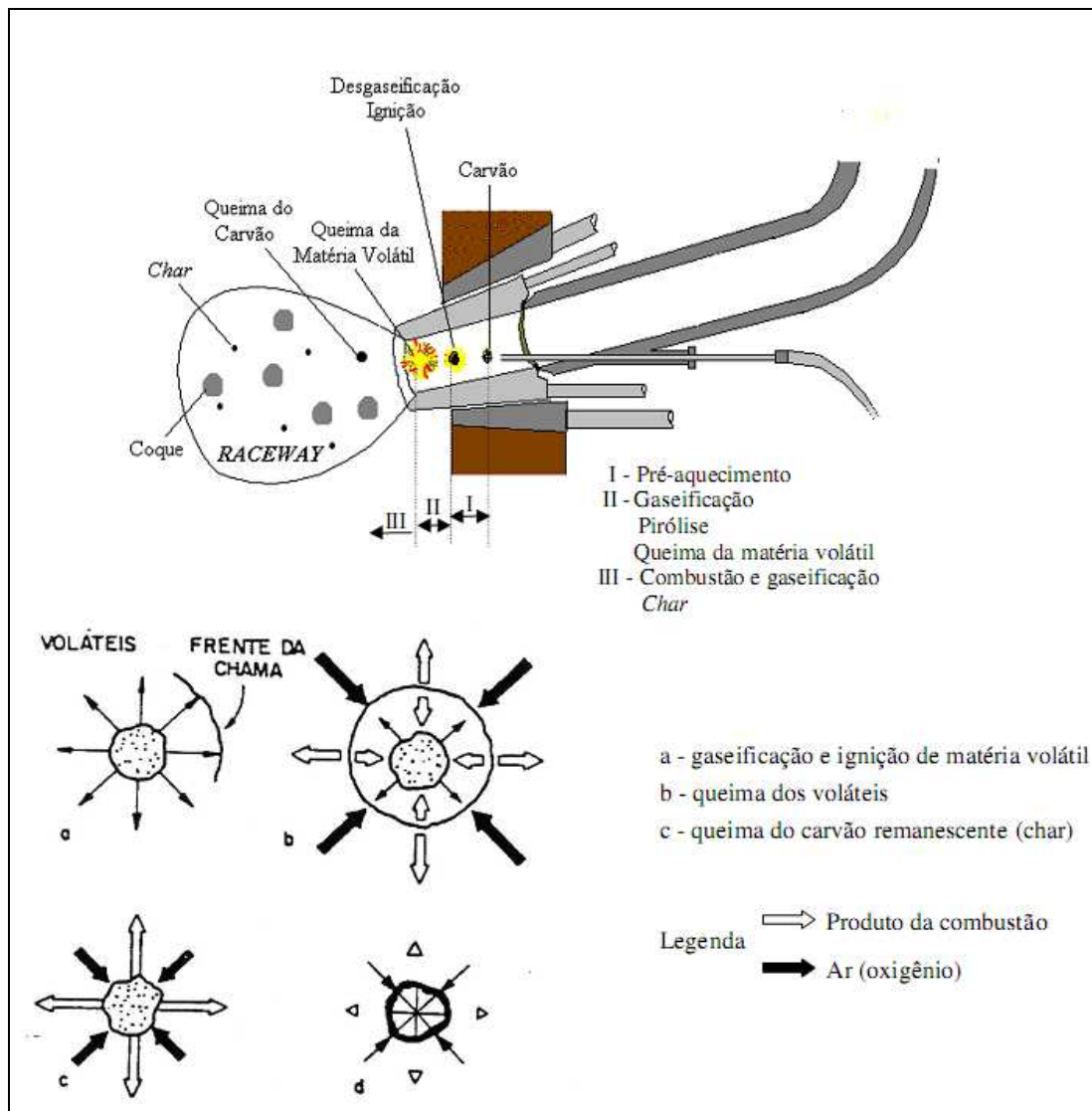


Figura 11. Esquema da combustão de uma partícula de carvão injetada na região das ventaneiras de um alto-forno (HUTNY *et al.*, 1996)

Uma partícula de carvão ao deixar a lanca de injeção entra no algaraviz, absorve calor do ar quente e começa a desvolatilizar-se e queimar-se. Esse processo deve ser completado dentro da zona de combustão ou irá causar um aumento do *fuel rate*, dificuldades operacionais,

e conseqüentemente baixa produtividade do forno. Os produtos da combustão incompleta (*char* não queimado e fuligem) podem bloquear a zona de combustão. Isso diminui a permeabilidade da carga e aumenta o carbono carregado tanto para as instalações de limpeza de gás quanto para a escória. A redução de permeabilidade da coluna central de coque é particularmente negativa, podendo causar distribuição periférica não desejada do fluxo de gás, similar a uma zona coesiva do tipo W, resultando em baixa produtividade e perda de calor pelas paredes (CASTRO *et al.*, 1997; CARPENTER, 2006).

Como é possível visualizar na Figura 11, a combustão de uma partícula de carvão pode ser dividida em três etapas:

- etapa A: desgaseificação e ignição da matéria volátil;
- etapa B: queima da matéria volátil;
- etapa C: queima do *char*.

Após a etapa C restam apenas as cinzas (matéria mineral) inerentes ao processo. Caso a combustão seja incompleta restarão também partículas de carbono (material orgânico), ou seja, o *char*. As etapas mencionadas podem ocorrer em seqüência, isoladamente ou simultaneamente. Isto será determinado por parâmetros tais como tamanho das partículas, composição do carvão, taxa de aquecimento e quantidade de oxigênio disponível para a combustão (CARPENTER, 2006).

As reações que ocorrem na zona de combustão e a variação da composição gasosa nesta região estão ilustradas na Figura 12.

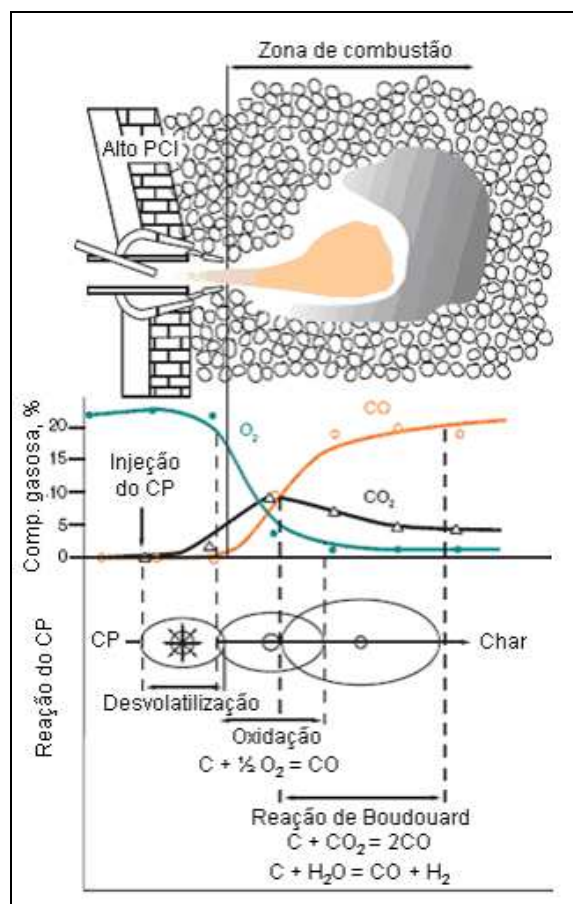


Figura 12. Desenho esquemático das reações do carvão pulverizado na zona de combustão de um alto-forno operando com taxa de injeção de 190 kg/tHM, onde CP corresponde a carvão pulverizado (KAMIJOU e SHIMIZO, 2000)

Conforme se observa na Figura 12, há uma rápida redução da concentração de oxigênio próximo ao bico da ventaneira devido às reações de combustão referentes à queima do *char* ($C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$ e $C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)}$). Nesta região, partículas de carvão pulverizado e coque são queimadas, gerando gases de combustão que atingem temperaturas em torno de 2000 °C. Conforme as reações de queima e gaseificação do *char* e do coque se processam, variam as concentrações de CO e CO₂ à medida que aumenta a distância do bico das ventaneiras. As concentrações de tais gases ao longo da distância das ventaneiras dependem da temperatura e velocidade do sopro, reatividade do coque e teor de O₂ e H₂O do sopro.

Na Figura 12 é possível observar que a maior parte do oxigênio é consumida perto do nariz da ventaneira, enquanto uma atmosfera rica em CO₂ é produzida no meio e uma atmosfera rica em CO no final. A combustão ocorre dentro de uma distância curta na zona de combustão (CARPENTER, 2006). Como a taxa de aquecimento nos processos industriais de combustão de carvão pulverizado é elevada (10^4 - 10^5 K/s), a matéria volátil é liberada nos

primeiros 10-100 ms, enquanto que o *char* queima mais lentamente (1-4 s). Portanto, a combustão do *char* é a etapa que controla a eficiência do processo (LU *et al.*, 2001).

Nas altas temperaturas da zona de combustão, a combustão do *char* é principalmente controlada pela difusão, enquanto na cuba do alto-forno será mais quimicamente controlada. A etapa mais lenta de todo o processo é a gaseificação do *char* residual pelo CO₂ e H₂O para produzir os redutores CO e H₂ e esta reação ocorre principalmente fora da zona de combustão. (CARPENTER, 2006).

A combustão completa do carvão na zona de combustão é bastante improvável por questões ligadas à cinética do processo, principalmente quando se injeta taxas elevadas de carvão no alto-forno. O problema passa, então, a ser o que ocorre com a parcela de carvão não totalmente queimada nesta zona e que permanece no interior do forno. Para se discutir com maior propriedade tal assunto, torna-se necessário o entendimento de aspectos ligados ao fenômeno de formação do ninho de pássaro (*bird's nest*) no processo, apresentado na Figura 13.

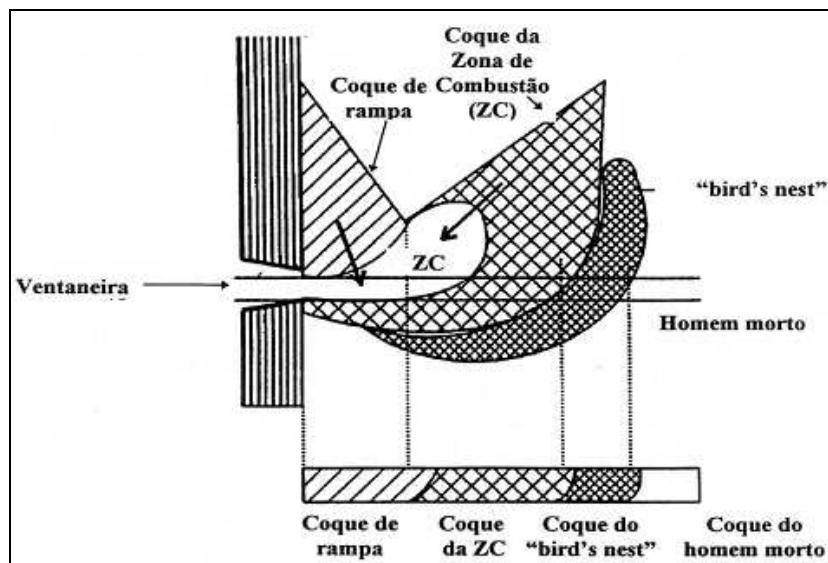


Figura 13. Desenho esquemático da formação do ninho de pássaro no alto-forno (CARNEIRO *et al.*, 1997).

O ninho de pássaro, conforme a Figura 13, é uma região existente no final da zona de combustão, composta por finos de coque, carvão e gotas de metal e escória, formando uma região altamente impermeável à penetração dos gases no homem morto e que pode afetar o desempenho do forno ao proporcionar uma distribuição imperfeita dos gases nas suas regiões inferiores. O acúmulo do *char* incombusto na zona coesiva, homem morto e escória, pode ocasionar diversos problemas operacionais, tais como: distribuição indesejável do gás e

temperatura, engaiolamento, degradação excessiva do coque, perda de carbono pelo gás de topo, redução da permeabilidade do forno (com conseqüente redução da produtividade), modificação na viscosidade da escória (bem como do seu poder dessulfurante) (LU, SAHAJWALLA e HARRIS, 2000; OSÓRIO *et al.*, 2006; GUDENAU *et al.*, 2002). O *char* incombusto pode reagir também com o metal líquido, contribuindo com a sua carburação. Além disso, o *char* e finos de coque podem ser carregados ao longo da cuba juntamente com o fluxo de gases ascendente, sendo recolhidos no sistema de limpeza de gases do alto-forno (BABICH *et al.*, 2008; HUTNY *et al.*, 1996; LU *et al.*, 2000; GUPTA *et al.*, 2003; AKIYAMA, 2000). Há também a questão financeira, pois para contornar os problemas citados são necessários gastos, contribuindo para o aumento do custo do metal quente.

A maior reatividade do *char* faz com que ele seja consumido pelo CO₂ preferencialmente em relação ao coque, que terá seu tempo de residência na região aumentado e, através das ações mecânicas de colisão entre as partículas, poderá degradar-se e gerar mais finos (REIS, SESHADRI e ULHÔA, 2005). Algumas medidas para intensificar a combustão do carvão nas ventaneiras e na zona de combustão e, assim, aumentar as taxas de injeção incluem: aumento do teor de oxigênio no sopro, ajuste da temperatura do sopro e umidade, pré-aquecimento do carvão, uso de misturas de carvões e utilização de aditivos (BABICH *et al.*, 1996).

2.5.4. Reatividade e morfologia do *char*

Sabidamente, a reatividade do *char* é essencial para otimizar a eficiência do combustível num processo industrial onde o carvão seja utilizado. Quanto mais reativo for o carvão/*char*, tanto ao ar quanto ao CO₂, o carvão pode ser injetado a taxas mais altas nas ventaneiras. A reatividade do *char* geralmente depende, além das condições operacionais, de três fatores principais (MARTÍNEZ-ALONSO e TASCÓN, 1991):

- acessibilidade do gás reagente à matéria carbonosa (estrutura física);
- concentração de sítios ativos de carbono (estrutura química);
- presença de agentes catalíticos.

Chars obtidos em condições diferentes apresentam estruturas morfológicas distintas e, conseqüentemente, reatividades diferentes. A estrutura química é influenciada pela temperatura de pirólise e taxa de aquecimento. Quanto maior a temperatura e menor a taxa de aquecimento, obtém-se uma baixa concentração de amorfos, aumento da aromaticidade e do tamanho dos cristais e menor reatividade (LU *et al.*, 2001). Dados experimentais revelaram que *chars*

preparados a altas taxas de aquecimento contém uma maior quantidade de micro e mesoporos e possuem uma área superficial interna maior, resultando em maior reatividade (YU *et al.*, 2007).

O *rank* do carvão é o parâmetro que exerce a maior influência na reatividade do *char*. *Chars* de carvões de baixo *rank* são tipicamente mais reativos do que *chars* de carvões de alto *rank* (TIMPE, KULAS e HAUSERMAN, 1990). A estrutura do *char* se torna mais ordenada durante a pirólise e a combustão e *chars* preparados a partir de carvões de alto *rank* apresentam estruturas mais ordenadas e menos reativas, que podem ser visualizadas através de difração de raios X (LU *et al.*, 2001).

Correlações entre o teor de vitrinita, liptinita e inertinita com a performance de combustão geralmente não se mostram bem sucedidas. Isto se deve ao fato de que o comportamento da vitrinita e da inertinita varia com sua refletância (LESTER e CLOKE, 1999), e a reatividade dos macerais dentro de cada grupo (submacerais) variam de baixa (“inerte”) até alta. Nem todas as inertinitas são inertes e nem todas as vitrinitas são reativas. A forma como os macerais estão associados em diferentes microlitotipos também pode afetar o comportamento de combustão do carvão. Por exemplo, uma vitrinita reativa pode ser negativamente afetada por sua associação com uma inertinita menos reativa (CARPENTER, 1995). Além disso, macerais do grupo vitrinita tendem a gerar partículas de *char* mais porosas, enquanto macerais do grupo inertinita formarão partículas de *char* maciças. Macerais do grupo liptinita são desvolatilizados inteiramente e portanto não contribuem para a formação do *char* (ALVAREZ e BORREGO, 2007).

Uma diferença de 300 °C na temperatura de pirólise produz diferentes efeitos no *char* dependendo das características do carvão de origem. *Chars* de carvões de baixo *rank*, ricos em vitrinita, obtidos em temperaturas similares apresentam pequenas diferenças de estrutura, refletância e reatividade. Já *chars* de carvões alto volátil, ricos em inertinita, apresentam alta refletância, estrutura ordenada e baixa reatividade (ALONSO *et al.*, 2001a). Para classificar o *char* quanto à sua morfologia, há um sistema que é atualizado periodicamente pela ICCP, cuja última atualização resultou em um Atlas de *Char* (ICCP, 2010). A morfologia do *char* é classificada neste sistema de acordo com as dimensões externas e forma das partículas, distribuição de tamanhos de macroporos, forma dos macroporos e poros, espessura das paredes e a presença e o grau de anisotropia.

A matéria mineral modifica diretamente a reatividade do *char* por efeito catalítico. Ela pode também influenciar indiretamente pela introdução de mudanças físicas e químicas na estrutura do *char*. Considerando que a estrutura física governa a acessibilidade do gás reatante,

a matéria mineral pode produzir mudanças significativas, como por exemplo, o bloqueio dos poros abertos durante a pirólise (ALONSO e TASCÓN, 1991). A performance de combustão dos carvões pode ser aumentada devido a esse efeito catalítico ou retardada pela excessiva concentração de minerais. Sílica e alumina podem diminuir a taxa de reação enquanto cálcio, magnésio, ferro e espécies alcalinas podem aumentar, sendo que o efeito catalítico é mais pronunciado em carvões de baixo *rank* (GUPTA *et al.*, 2006). Porém, o efeito positivo da matéria mineral na reatividade da combustão pode ser atribuído a uma mistura física de macerais e minerais, o que favorece a difusão do gás reativo (MÉNDEZ *et al.*, 2003).

2.5.5. Aspectos da qualidade de carvões para PCI

Como o PCI permite a utilização de uma ampla gama de carvões, alguns aspectos da qualidade de um carvão para injeção são descritos a seguir (HUTNY *et al.*, 1996) de modo a auxiliar na avaliação da potencialidade ou não do uso de determinado carvão.

a) Material Volátil: a matéria volátil liberada durante a pirólise do carvão consiste principalmente de gases combustíveis tais como H₂, CO, CH₄ e outros hidrocarbonetos. O *rank* do carvão afeta substancialmente a composição da matéria volátil e a proporção de gases incombustíveis aumenta com a diminuição do *rank*. A composição maceral também afeta bastante o teor de matéria volátil. Por exemplo, a liptinita produz mais voláteis que a vitrinita, que, por sua vez, produz mais voláteis que a inertinita. Para máxima taxa de injeção e maior taxa de substituição com o mínimo resfriamento (pois a decomposição da matéria volátil é endotérmica), é desejável um carvão baixo volátil. Porém, um carvão alto volátil queima melhor, o que é particularmente desejado em altas taxas de injeção.

b) Enxofre: o teor de enxofre nos carvões pode variar de 1 a 10% ou mais e este enxofre pode ser orgânico ou inorgânico. Se houver um aumento no teor de enxofre no alto-forno serão necessários custos extras devido ao maior volume da escória, modificação de sua basicidade e/ou dessulfuração fora do forno.

c) Álcalis: a injeção de carvão pode ser a maior fonte de contaminação de K₂O e Na₂O no alto-forno. Estes compostos são danosos, pois o acúmulo de compostos de potássio e sódio restringe o fluxo de gás, aumentando a geração de finos de coque pela catálise da reação de Boudouard. A remoção simultânea de álcalis e enxofre pela escória é extremamente difícil, pois para eliminar álcalis são necessárias menores basicidade e temperatura de chama, condições contrárias às requeridas para a dessulfuração.

d) Índice de moabilidade (HGI): carvões de maior HGI, mais moles, reduzem os custos com moagem. Em geral carvões betuminosos baixo e médio voláteis são os mais fáceis de pulverizar. Em sistemas típicos, o HGI é maior que 50.

e) Cinzas: ao contrário de combustíveis líquidos ou gasosos, o carvão contém quantidades substanciais de impurezas não-combustíveis. As cinzas são o resíduo derivado da matéria mineral durante a combustão completa do carvão. As cinzas desempenham um papel crítico na injeção de carvão devido ao seu teor, composição e temperatura de fusão. Um aumento no teor de cinzas injetado leva a um aumento no consumo de carbono, que reduz a taxa de substituição, aumenta a necessidade de fluxantes e, conseqüentemente, diminui a produtividade. Quando a temperatura de fusão é baixa, a formação prematura de escória pode provocar entupimento no sistema de injeção

A Tabela 2 apresenta faixas de valores ideais para os teores de carbono fixo, matéria volátil, cinzas, HGI e enxofre de carvões para PCI.

Tabela 2. Faixas dos valores ideais para carbono fixo, matérias voláteis, cinzas, HGI e enxofre para carvões para PCI (CALDEIRA, 2006)

	Valor mínimo	Valor máximo
Carbono fixo	68,0%	91,0%
Matéria volátil	10,0%	40,0%
Cinzas	5,0%	10,0%
Índice de Moabilidade (HGI)	44	95
Enxofre	-	0,8%

2.6. Carvão vegetal

O carvão vegetal é um combustível de biomassa obtido a partir da queima parcial e posterior ao aquecimento da madeira em ausência de ar. O Brasil é o maior produtor de ferro-gusa oriundo de altos-fornos a carvão vegetal do mundo, onde a produção é realizada por mini altos-fornos. Esta tecnologia verde é possibilitada devido a grande extensão de terras em áreas tropicais no Brasil (FERREIRA, CASTRO e SILVA, 2010). A produção de carvão vegetal tem uma grande desvantagem: o alto índice de geração de finos, a chamada moinha. A alta friabilidade deste tipo de carvão possibilita a geração de até 25% de moinha de carvão vegetal (OLIVEIRA, 1988).

Os finos de carvão vegetal, por estarem abaixo da granulometria estabelecida para os pequenos altos-fornos a carvão vegetal, não são carregados pelo topo, sendo empregados para injeção em suas ventaneiras. O PCI se apresenta como uma excelente alternativa tecnológica

para aproveitamento desses finos de carvão vegetal também em grandes altos-fornos a coque. Quanto à questão econômica, os redutores carregados pelo topo do alto-forno apresentam um custo maior do que os combustíveis auxiliares injetados pelas ventaneiras, conforme é possível visualizar na Figura 14, o que torna ainda mais vantajosa a utilização da moinha de carvão vegetal.

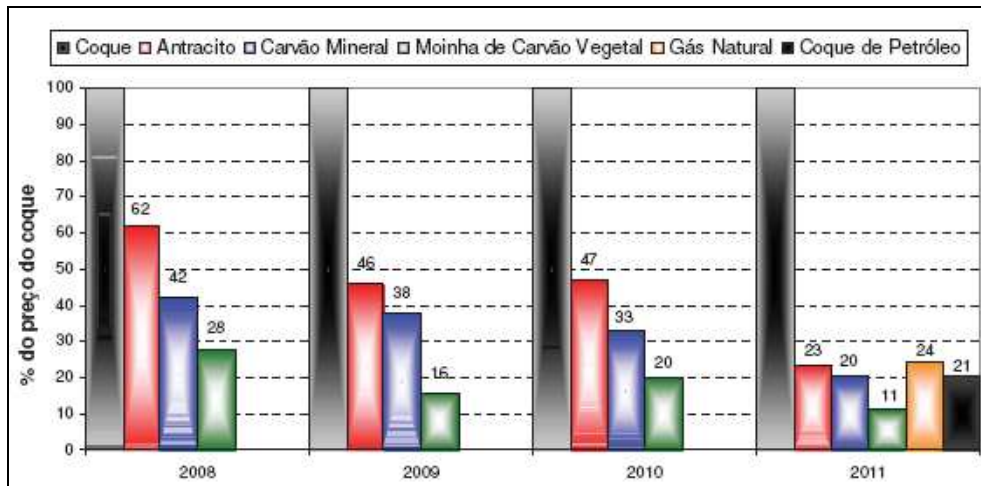


Figura 14. Preços de combustíveis utilizados para injeção (ArcelorMittal Monlevade, 2011)

O impacto do uso de carvão vegetal na qualidade do gusa é considerado positivo. Dados da ArcelorMittal Monlevade, situada no estado brasileiro de Minas Gerais, revelam que o teor de enxofre reduziu em 4% com a injeção de 20% de moinha de carvão vegetal em alto-forno a coque. A redução do teor de enxofre leva a uma redução de custos com dessulfuração através de uma redução do volume ou da basicidade da escória ou com um menor consumo de dessulfurante. A composição das cinzas do carvão vegetal também é muito favorável em relação aos carvões fósseis substituídos. Seu baixo teor de alumina e elevado teor de CaO e MgO contribuem para uma melhor viscosidade da escória e conseqüente permeabilidade na região a frente da zona de combustão. Um outro ponto, a elevada reatividade do carvão vegetal, é um fator que exige cuidado redobrado. O risco de incêndio do material pode colocar em risco a segurança dos trabalhadores, causar danos a equipamentos e queimar correias transportadoras, além da perda de material. Em uma planta de moagem e secagem de carvão vegetal, a baixa densidade do material gera uma maior dificuldade na limpeza das mangas do filtro de processo. Além disso, esta diferença de densidade faz com que se tenha uma segregação do material quando estocados e transferidos em conjunto (MARQUES e PIMENTA, 2010).

No caso de altos-fornos a carvão vegetal, é fundamental que, com uma maior taxa de injeção, o consumo de carvão granulado carregado pelo topo seja reduzido, o que proporciona ganhos significativos. A V&M do Brasil, siderúrgica integrada que opera com dois altos-fornos a carvão vegetal, otimizou alguns parâmetros e avaliou os reflexos na taxa de injeção. A granulometria do pó de injeção teve a sua fração menor que 100 mesh (0,149 mm) aumentada em 33%, foi instalado um novo sistema de compressores para a injeção mais uniforme e foi feito um enriquecimento de 4% de O₂ no ar de sopro. Estas melhorias acarretaram um aumento de 12% na taxa de injeção no alto-forno I e de 21% no alto-forno II, com redução no consumo de carvão vegetal de topo, conforme o desejado. No entanto, com taxas de injeção elevadas, pode não haver redução no consumo do redutor carregado pelo topo, pois o excesso de pó dificulta o escoamento gasoso e a combustão do pó injetado é prejudicada (NEIVA *et al.*, 2011).

2.7. Sustentabilidade ambiental na siderurgia

Segundo Helle, Helle e Saxén (2011) estima-se que hoje a siderurgia seja responsável pelo aumento de 6 a 7% das emissões antropogênicas de CO₂ no mundo. Isto justifica a intensificação dos esforços de pesquisa para melhorar a eficiência energética e reduzir as emissões no desenvolvimento de rotas mais ambientalmente benignas para a siderurgia. Combustíveis de biomassa são considerados ambientalmente favoráveis por várias razões. Primeiramente, não há aumento líquido no CO₂ da atmosfera como resultado da queima de um combustível de biomassa como haveria no caso de um combustível fóssil. Isto ocorre porque a biomassa consome da atmosfera durante o seu crescimento a quantidade de CO₂ que é liberada em sua combustão (SAMI *et al.*, 2001). Calcula-se que uma tonelada de gusa produzida com carvão vegetal ao invés de coque seja equivalente à plantação de 3,4 árvores (MARQUES e PIMENTA, 2010). Portanto, misturas de carvão e biomassa podem reduzir as emissões de CO₂ oriundas da queima de combustíveis fósseis.

A maioria dos combustíveis de biomassa contém muito pouco ou nenhum enxofre, logo, as emissões de SO₂ podem ser reduzidas pela combustão conjunta de carvão e biomassa. Este atributo é particularmente desejável em combustão com carvões de alto teor de enxofre. Tipicamente, biomassas lenhosas contém muito pouco nitrogênio em base mássica quando comparadas ao carvão. Por isso, a combustão de carvão e biomassa pode resultar em menores níveis de emissão de NO_x (SPLIETHOFF e HEIN, 1998).

2.8. Misturas de carvão fóssil e biomassa

A utilização de misturas é uma medida atualmente utilizada pela maior parte das siderúrgicas para melhorar a combustibilidade. Conforme visto anteriormente, um carvão com alto teor de voláteis é mais combustível. Por outro lado, um carvão baixo volátil traz para o processo maior conteúdo energético. O desempenho de combustão de uma mistura de carvões é mais complexo do que o de um carvão individual. Uma mistura de alto e baixo volátil irá sofrer combustão em diferentes temperaturas e tempos e irá queimar com diferentes taxas. Além disso, podem ocorrer interações entre os carvões, complicando o predito comportamento de combustão da mistura (BABICH *et al.*, 1996).

O uso direto de carvão vegetal granular e injeção de carvão vegetal pulverizado é uma técnica promissora que é atualmente utilizada em mini altos-fornos. Porém misturas de carvão fóssil e vegetal podem resultar em produtos de propriedades adequadas para PCI em grandes altos-fornos, com redução nos custos de combustíveis que dependem dos custos de processamento da biomassa. O conhecimento do comportamento do carvão e da biomassa não apenas isolados mas juntos é essencial, já que podem ocorrer interações entre eles que podem afetar a eficiência global do processo (VAMVUKA e SFAKIOTAKIS, 2011).

Biomassa e carvão apresentam diferentes propriedades. A quantidade de cinzas é menor no caso da biomassa (1% ou menos) e as densidades também são consideravelmente diferentes. No caso do carvão a densidade é de 1100 a 2330 kg/m³ e para a biomassa o valor é de 100 a 500 kg/m³. O poder calorífico da biomassa é menor do que o do carvão. O alto teor de umidade da biomassa (40 a 50%) acaba por reduzir seu conteúdo energético. A energia de ativação do carvão é consideravelmente menor que a da biomassa (SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001; EASTERLY e BURNHAM, 1996). Os teores de fósforo e álcalis da biomassa são maiores que os do carvão fóssil. Isto pode ser um problema no alto-forno, visto que o fósforo ocasiona fragilidade ao produto final, enquanto os álcalis causam maior geração de finos de coque no reator.

Os processos de combustão de biomassa são complicados por três razões principais. Em primeiro lugar, este combustível tem uma composição física e química altamente complexa. Em segundo lugar, sua combustão ocorre em um meio incontrolável e, em terceiro, o teor de umidade, a densidade e a heterogeneidade desses materiais apresentam um efeito negativo na eficiência de combustão. A densificação de biomassa poderia contribuir para melhorar seu comportamento como combustível pelo aumento da sua homogeneidade, permitindo uma maior gama de materiais lignocelulósicos sendo usados como combustíveis (GIL *et al.*, 2010).

Em processos de combustão de misturas, um teor de matéria volátil superior a 35% é desejado a fim de proporcionar uma chama estável (BIAGINI *et al.*, 2002), o que poderia ser atingido com o uso de biomassa. Os problemas de deposição de cinzas e incrustações em superfícies quentes, que são comumente encontrados na combustão de biomassas, podem ser reduzidos ou completamente eliminados pela queima de misturas de carvão e biomassa (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2008a).

Muitos autores têm estudado o comportamento de combustão de misturas de carvão e biomassa (PRINZING e HUNT, 1998; SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001; BAXTER, 2005; XIANG-GUO *et al.*, 2006; WU, GONG e LESTER, 2007; WANG. *et al.*, 2007; HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2008 a, b, c; MACHADO FS, 2009; FERREIRA, CASTRO e SILVA, 2010; SAHU *et al.*, 2010), porém a maioria da literatura a respeito dessas misturas é focada em fins energéticos. Os trabalhos em geral empregam como combustíveis carvão, madeira e resíduos sólidos urbanos.

Em uma comparação entre carvão e biomassa, com relação à pirólise, ignição e combustão, os seguintes aspectos foram sumarizados (SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001):

- a pirólise da biomassa começa mais cedo em comparação com o carvão;
- o teor de matéria volátil da biomassa é maior comparado com o de carvão;
- o calor específico dos voláteis em kJ por kg é menor na biomassa comparada com os carvões;
- a fração de contribuição do calor pelos voláteis na biomassa é da ordem dos 70% comparada a 36% para o carvão;
- o *char* de biomassa apresenta maior conteúdo de oxigênio comparado ao do carvão;
- na pirólise do *char* de biomassa tem-se liberação principalmente de CO, CO₂ e H₂O;
- a cinza da biomassa é mais alcalina, o que pode levar ao agravamento de problemas de incrustações no alto-forno;
- a estrutura gráfica não se desenvolve no *char* de biomassa como no *char* de carvão betuminoso. A desordem estrutural pode levar a reatividades maiores na biomassa nos últimos estágios da combustão.

Um dos resultados mais importantes para se esclarecer o mecanismo de combustão de misturas de carvões foi obtido por Weber (1990) – citado por Saumiskat e Figueira (1994). Neste estudo, foi observado que o índice de combustão de uma mistura de carvão fóssil e vegetal será no mínimo igual e geralmente superior ao índice de combustão dos carvões

isolados, o que é resultado da interferência construtiva dos voláteis do carvão vegetal. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 15.

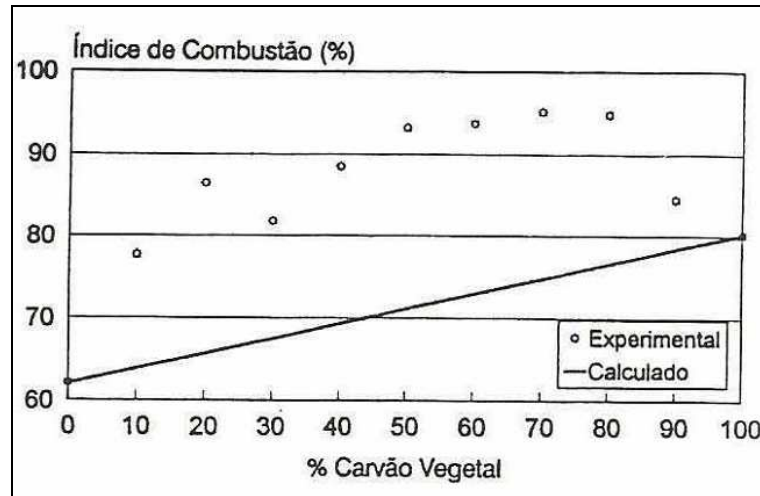


Figura 15. Variação do índice de combustão para misturas de carvões mineral e vegetal (WEBER, 1990 - citado por Saumiskat e Figueira (1994))

Como no carvão vegetal a quebra das cadeias dos hidrocarbonetos dos voláteis ocorre, em boa parte, durante o processo de carbonização, pode-se supor a seguinte seqüência de reações:

- aquecimento de ambos os tipos de partículas;
- início da queima dos voláteis do carvão vegetal fornecendo calor para a pirólise dos voláteis do carvão mineral;
- combustão dos produtos da pirólise dos voláteis do carvão mineral, gerando calor para a ignição do carvão vegetal;
- combustão da partícula de carvão vegetal com liberação de calor para a ignição do carvão mineral;
- combustão da partícula de carvão mineral.

Do mesmo modo que o carvão mineral, quando injeta-se o carvão vegetal no alto-forno tem-se o aquecimento não uniforme das partículas, o que pode causar sua ruptura por vários fatores, dependendo do tipo de carvão. Contudo, independentemente do tipo de carvão, o índice de combustão é fortemente influenciado pela granulometria das partículas (WEBER, 1990) – citado por Saumiskat e Figueira (1994).

Na Figura 16 tem-se um esquema do mecanismo de combustão de misturas de carvão e carvão vegetal mencionado acima.

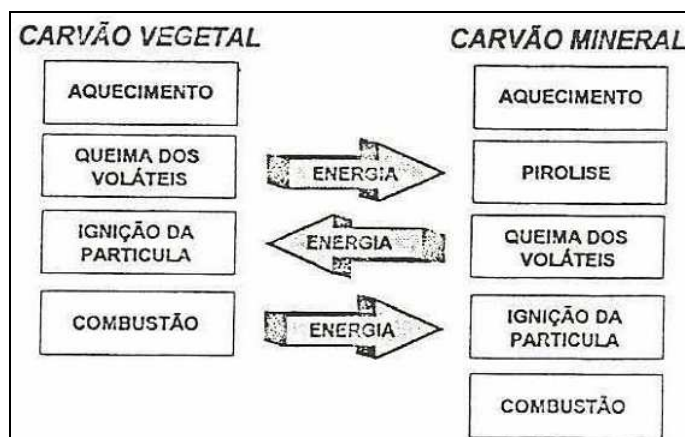


Figura 16. Mecanismo de queima de misturas de carvão mineral e vegetal (WEBER, 1990 – citado por Saumiskat e Figueira (1994))

2.8.1. Avaliação da combustão e gaseificação por termogravimetria

A análise *in situ* da combustão do carvão nas ventaneiras dos altos-fornos é muito difícil, o que tem levado a um grande número de estudos em escala laboratorial. Para avaliar a reatividade do carvão pulverizado, há vários tipos de reatores, como os reatores de fluxo arrastado (EFR), reatores de fluxo laminar (LFR), reatores de queda livre (DTF) e termobalança. Porém são os simuladores da zona de combustão os equipamentos que permitem avaliar a combustão nas condições mais próximas das existentes nos altos-fornos.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas mais utilizadas para rapidamente investigar e comparar eventos térmicos e cinéticos durante a combustão e pirólise de matérias-primas tais como carvão e madeiras (RUBIERA *et al.*, 1997; ALONSO *et al.*, 2001a e b; HAYKIRI-ACMA, 2003; OSÓRIO *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2009). Nesta técnica, a massa da amostra é monitorada contra o tempo ou temperatura, enquanto a temperatura, numa atmosfera específica, é programada. A TGA é uma ferramenta muito empregada para avaliar a influência de parâmetros que afetam a reatividade, como tamanho de partícula, massa de amostra, taxa de aquecimento e gás reatante. As temperaturas nas quais iniciam a combustão ou reações de decomposição da amostra também podem ser medidas por TGA. Além disso, métodos quantitativos podem ser aplicados às curvas de TGA a fim de se obter parâmetros cinéticos. Informações obtidas a partir de perfis de combustão de TGA podem ser usadas para uma avaliação inicial do comportamento da combustão em escala industrial (CUMMING e MCLAUGHLIN, 1982).

Os perfis de combustão obtidos por análise termogravimétrica são muito usados em estudos de combustão do carvão (MILLIGAN, THOMAS E CREELING, 1997; ALONSO, 2001a e b) e de misturas de carvões (ULLOA *et al.*, 2005; RUBIERA *et al.*, 2002; BISWAS *et*

al., 2006) e podem ser empregados para classificar os carvões por sua combustibilidade (ALONSO *et al.*, 2001b). Quando o perfil de combustão apresenta dois picos distintos de reatividade máxima, o que é sistematicamente encontrado na combustão de misturas de carvões de *ranks* muito diferentes na proporção 50:50, há uma queima independente dos carvões envolvidos (RUBIERA *et al.*, 2002).

Os perfis de combustão são obtidos pela primeira derivada da curva de perda de massa (DTG). Esta curva fornece a taxa de perda de massa com o tempo e permite avaliar a combustibilidade dos carvões através de parâmetros característicos, os quais são descritos como se segue:

a) Temperatura inicial de combustão (Ti): considera-se como temperatura inicial aquela temperatura em que a taxa de reação corresponde a 20% da taxa máxima (ALONSO, 2001b). Antes do início da combustão há um aumento de massa, que é atribuído a quimissorção de oxigênio na estrutura do carvão.

b) Temperatura de pico ou de máxima reação (Tp): corresponde à temperatura de máxima taxa de reação. Esta temperatura é geralmente tomada como indicativa da combustibilidade do carvão. Quanto menor esta temperatura, mais reativo é considerado o carvão (NETTLETON e STIRLING, 1971; CUMMING, 1984; ULLOA *et al.*, 2005).

c) Temperatura final de combustão (Tf): temperatura relacionada à completa combustão. (OSÓRIO *et al.*, 2008).

d) Taxa máxima de reação ou reatividade máxima ($R_{m\acute{a}x}$): corresponde à máxima perda de massa. A reatividade máxima depende, além da quantidade e características particulares da amostra submetida a determinadas condições, da sobreposição de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas envolvendo os macerais. Contudo, as temperaturas características extraídas dos perfis de combustão são menos sensíveis a esse efeito de sobreposição (ALONSO *et al.*, 2001b).

Carvões de baixo *rank* são mais reativos, com menores T_i , T_p e T_f , de forma que apresentam curvas DTG ou de reatividade em função da temperatura deslocadas para a zona de menor temperatura, enquanto que para os de mais alto *rank* ocorre o oposto (RUBIERA *et al.*, 2002). Quanto à temperatura de pico, em misturas esta temperatura ocorre próxima àquela do carvão de maior proporção (SU *et al.*, 2001).

A reatividade é definida como a taxa na qual o carvão reage em uma atmosfera oxidante subsequente à sua desvolatilização. A reatividade determina a taxa de redução do CO_2 a CO na gaseificação, o que é muito importante devido aos problemas relacionados ao *char* incombusto

no alto-forno. Alguns fatores que afetam a taxa da reação são os seguintes (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998):

- concentração dos gases reagentes: presença dos gases H₂ e CO pode causar um decréscimo na taxa de reação devido a um efeito inibitório exercido pelo CO;
- pressão: a razão CO/CO₂ diminui para altas pressões;
- tamanho de partícula: a acessibilidade do gás reagente nas partículas deve ser alta. O tamanho de partícula deve ser pequeno o suficiente para que nenhuma diferença seja encontrada na reatividade se um tamanho menor de partícula for usado.

Normalmente é utilizado um DTF para produzir os *chars*, que são então submetidos a ensaios em termobalança. Em geral, cada grupo de pesquisa utiliza um procedimento experimental próprio para a avaliação da reatividade de *chars*, onde a atmosfera e a temperatura relacionadas com os objetivos do estudo são as principais variáveis. A atmosfera pode variar desde ar e CO₂ até uma mistura de O₂, CO₂, CO e N₂ em diferentes proporções (SHAW, BEAMISH, e RODGERS, 1997). A TGA opera em condições diferentes das encontradas em um combustor de carvão pulverizado e, embora a extrapolação para dispositivos de maior escala não possa ser realizada diretamente, esta técnica é muito útil para comparação entre amostras (ARENILLAS *et al.*, 2004; RUBIERA *et al.*, 2002). Todavia, nenhuma comparação significativa de resultados quantitativos é possível entre diferentes pesquisadores ou dados industriais.

2.8.2. Pesquisas anteriores

Vários autores estudaram a combustibilidade e a reatividade ao CO₂ de carvão e biomassa empregando análises termogravimétricas. A seguir serão feitos comentários pertinentes acerca de alguns desses trabalhos.

Rubiera *et al.* (2002) produziram misturas de carvões de diferentes *ranks*, do betuminoso alto volátil ao antracito. Os carvões individuais foram cominuídos abaixo de 150 µm e então misturados. Nos ensaios de combustão, a temperatura foi aumentada até 1000 °C a uma taxa de 15 °C/min em ar. O comportamento observado nos perfis de combustão foi dependente do *rank* e da proporção de cada componente nas misturas. Na zona de liberação da matéria volátil e estágio inicial da gaseificação do *char*, a reatividade da mistura foi mais influenciada pelo carvão de maior reatividade (menor *rank*). No último estágio, de combustão do *char*, a reatividade da mistura foi dominada pelo carvão de maior *rank*, menos reativo. No caso de misturas com alto teor do carvão menos reativo, o comportamento da mistura foi

claramente dominado por este carvão. Para misturas de carvões de diferentes *ranks* (como betuminoso com antracito ou semi antracito), dois picos foram sistematicamente encontrados para as misturas 50:50, indicando que os dois carvões queimaram independentemente. Em outras proporções não foram encontradas distinções claras entre os picos.

Folgueras *et al.* (2003) estudaram a combustão e a cinética de misturas de carvão betuminoso alto volátil e lodos de esgoto provenientes de três estações de tratamento por ensaios não-isotérmicos de TGA. A partir desses materiais foram produzidas misturas com um teor de lodo seco de 10 e 50%, as quais foram moídas abaixo de 200 μm . Para os ensaios de combustão, 10 mg de amostra foram utilizados. A taxa de aquecimento empregada foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o intervalo de temperatura, de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$. Para uma mistura de 10% de lodo a reatividade foi análoga à do carvão, enquanto que para 50% de lodo duas diferentes regiões de reatividade puderam ser distinguidas: em temperaturas menores de 350 $^{\circ}\text{C}$ a reatividade da mistura foi semelhante à do lodo devido à desvolatilização que ocorre apenas neste material. Em temperaturas acima de 350 $^{\circ}\text{C}$ a reatividade da mistura foi próxima à do carvão devido ao fato de que uma baixa proporção de matéria orgânica do lodo é queimada juntamente com o carvão no intervalo de combustão deste. Não foram observadas interações entre os componentes.

Osório *et al.* (2003) avaliaram misturas de carvão da mina do Faxinal, no Rio Grande do Sul, com um carvão importado de baixo *rank* quanto à sua reatividade ao CO_2 . O carvão gaúcho, originalmente contendo alto teor de cinzas, foi beneficiado até 17% de cinzas. As misturas do carvão Faxinal com o carvão importado foram produzidas nas proporções mássicas de 75%-25%, 50%-50% e 25%-75%. Na primeira parte do ensaio, 30 mg de amostra com granulometria inferior a 75 μm foram aquecidos até 1050 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio. As amostras foram mantidas nesta temperatura até o final da perda dos voláteis, quando o gás foi trocado para CO_2 a 100 mL/min. O fim do ensaio se deu com a estabilização da massa. Foi utilizada a reatividade a 50% de conversão como reatividade característica. O carvão Faxinal atingiu a conversão de 50% em apenas 10 minutos, enquanto o carvão importado atingiu a mesma conversão somente em 28 minutos. Com o aumento do teor do carvão gaúcho nas misturas, mais rapidamente foi atingida essa conversão.

O comportamento de combustão e cinética de *chars* de biomassas e de carvões e de suas misturas foi investigado por Kastanaki e Vamvuka (2006) através de experimentos não-isotérmicos. Misturas de linhito com algodão, de resíduos florestais com caroço de azeitona e

de antracito com madeira foram preparadas com três diferentes teores de biomassa: 5, 10 e 20% em massa. Os *chars* foram produzidos em atmosfera de nitrogênio. A seguir, esses *chars* foram submetidos à combustão em fluxo de ar. As condições empregadas foram taxa aquecimento de 10 °C/min, intervalo de temperatura de 25 a 850 °C e tamanho de partícula menor que 250 µm. A combustão foi enormemente influenciada pelo *rank* do carvão e pela proporção de cada componente na mistura. A influência da biomassa foi maior para o linhito, o que concordou com o fato de que os *chars* de biomassa reagiram a uma temperatura próxima à do *char* de linhito, podendo isto ter permitido interações entre esses dois componentes. No caso dos *chars* de misturas de antracito e madeira, a região de temperatura de reação da madeira foi claramente diferenciada da do antracito. Os autores sugerem que no caso de *chars* com um largo intervalo de conversão (ou seja, *chars* heterogêneos) a melhor forma de descrever a reatividade é através de um gráfico de reatividade versus conversão. No referido estudo, o método de combustão não isotérmica foi vantajoso, visto que permitiu o estudo da conversão do *char* como um todo.

Machado JGMS (2009) produziu misturas binárias de carvão fóssil e carvão vegetal na proporção de 50% para cada componente, as quais foram submetidas a ensaios de reatividade ao CO₂. Foram utilizados um carvão brasileiro beneficiado para redução do teor de cinzas, dois carvões australianos utilizados em PCI e carvão vegetal. Os *chars* foram produzidos na própria termobalança antes da troca para o gás reatante. As condições de gaseificação foram temperatura de 1050 °C, vazão de CO₂ de 50 mL/min, isoterma de uma hora e tamanho de partícula inferior a 200 µm. Para os carvões individuais foi verificado que o carvão vegetal foi o que apresentou a maior reatividade ao CO₂, seguido pelo carvão nacional e, por fim, pelos importados. Nos casos em que o carvão vegetal foi misturado com carvões de alto *rank*, houve uma conversão menor que o esperado nos primeiros momentos da gaseificação e em conversões mais altas foi verificado um aumento da velocidade de reação, o que foi atribuído às partículas de carvão vegetal possivelmente terem sido circundadas pela fase plástica dos carvões importados, atrasando o início da gaseificação.

Pohlmann *et al.* (2010) fizeram um estudo sobre a reatividade ao CO₂ de *chars* obtidos em diferentes atmosferas. Foram utilizados três carvões de diferentes *ranks* e coque de petróleo. A produção dos *chars* se deu em forno de queda livre a 1300 °C em atmosferas convencional (O₂/N₂) e de oxí-combustão (O₂/CO₂). Um dos *chars* foi requeimado para que a combustão não sofresse a interferência de voláteis. Os ensaios termogravimétricos envolveram a gaseificação isotérmica a 1000 °C. A reatividade, em geral, cresceu com a redução do *rank*

do carvão e tendeu a aumentar com a eficiência de combustão para *chars* obtidos nas mesmas condições. A reatividade ao CO₂ dos *chars* obtidos em atmosfera convencional foi semelhante à dos os *chars* resultantes de oxi-combustão para as amostras provenientes dos carvões de mais alto *rank* e do coque de petróleo, tanto em etapa única quanto em queima e requeima. No caso dos *chars* do carvão de menor *rank* mais altamente queimados, a atmosfera de oxi-combustão foi mais reativa do que a convencional.

Sahu *et al.* (2010) realizaram experimentos termogravimétricos para investigar o comportamento de combustão de um típico carvão indiano e de dois *chars* de biomassa produzidos a baixa temperatura, assim como misturas binárias desses *chars* com o carvão. As biomassas utilizadas foram serragem e casca de arroz. Ambas foram pirolisadas a 300 e 450 °C. A escolha pela utilização de *char* ao invés da biomassa crua para a elaboração das misturas se deu por três razões: i) a moagem se torna mais fácil, requerendo menos energia na cominuição; ii) a matéria volátil pode ser ajustada de acordo com a matéria volátil do carvão para manter o intervalo adequado para a combustão; iii) o poder calorífico do *char* é maior que o da biomassa crua. Para os ensaios de TGA, as amostras foram aquecidas até 750 °C a uma taxa de 10 °C/min em ar. Em relação aos *chars* de serragem, o produzido a 450 °C foi o mais reativo. Quanto aos *chars* de casca de arroz, ocorreu o inverso: o *char* a 300 °C foi o mais reativo. As reatividades dos *chars* de serragem foram maiores que a do carvão, enquanto que a dos *chars* de casca de arroz foram menores. As temperaturas de pico das misturas foram menores que as dos componentes individuais, indicando melhora da reatividade. Porém a mistura de *char* mais reativo com o carvão não significou necessariamente melhor performance do que a apresentada pela mistura com o *char* menos reativo. Tendências da energia de ativação e temperatura de pico sugeriram que misturas com menos de 50% de *char* de biomassa são mais eficientes.

Pohlmann *et al.* (2012) avaliaram a combustibilidade de biomassas utilizando um carvão típico para PCI para comparação. As biomassas empregadas no estudo foram eucalipto e finos de carvão vegetal industrial. O eucalipto sofreu um tratamento térmico em duas diferentes temperaturas para gerar uma amostra torrefeita (250 °C) e outra carbonizada (450 °C). O carvão avaliado foi um betuminoso alto volátil. As biomassas cruas foram aquecidas em nitrogênio a 5-10 °C/min e mantidas na temperatura desejada por 30 minutos. Os *chars* foram preparados em forno DTF com diferentes teores de oxigênio. Os ensaios de combustão foram realizados em ar de 50 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O eucalipto torrefeito, que reteve um alto teor de matéria volátil, apresentou dois picos distintos. Esta

amostra exibiu a maior reatividade, com uma subida abrupta em seu perfil de combustão e um segundo pico em 470 °C atribuído à combustão do material menos reativo. O eucalipto torrefeito também apresentou temperaturas relevantes significativamente menores comparado aos outros combustíveis. O carvão alto volátil e os finos de carvão vegetal exibiram perfis de combustão com temperaturas características similares. O eucalipto carbonizado apresentou valores levemente superiores. As biomassas geraram *chars* que queimaram melhor do que o carvão betuminoso alto volátil nas mesmas condições. Isto ocorreu mesmo para biomassas que continham menos da metade do teor de voláteis do carvão.

Wang *et al.* (2012) investigaram o impacto de atmosferas inerte e oxidativa no comportamento térmico e reatividade de misturas binárias de carvão e biomassa. As amostras foram um carvão sub-betuminoso e *pellets* de serragem de madeira de pinus amarelo. As misturas foram de 10 e 20% em massa de madeira no carvão. O carvão e os *pellets* foram moídos e secos e a fração utilizada foi entre 100 a 300 μm . A madeira apresentou propriedades muito distintas das do carvão: alto teor de matéria volátil, baixos teores de S e N, baixo poder calorífico e alto teor de potássio. As análises foram realizadas em N_2 , CO_2 e 10% de O_2/CO_2 em volume utilizando método não isotérmico. Amostras de 10 mg foram aquecidas até 100 °C a 20 °C/min e mantidas nesta temperatura por 20 minutos. A seguir, foram aquecidas até 1000 °C na mesma taxa. A perda de massa para o carvão, madeira e misturas foi maior em CO_2 que em N_2 devido à gaseificação do *char* além da desvolatilização. A combustão do *char* em 10% de O_2/N_2 ocorreu a menores temperaturas que a gaseificação do *char* em CO_2 . A madeira aumentou a perda de massa das misturas em temperaturas menores em todos os gases devido ao maior teor de matéria volátil e menor intervalo de temperatura de desvolatilização em relação ao carvão. Segundo os autores, os processos térmicos para misturas de carvão e madeira podem ser divididos em duas regiões de temperatura. Na região de menor temperatura, o comportamento térmico da mistura é mais semelhante ao da biomassa, enquanto na região de maior temperatura, se aproxima mais do comportamento do carvão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração das misturas, foram utilizados três carvões fósseis de diferentes *ranks* e procedências. Como biomassa, utilizou-se moinha de carvão vegetal, que foi agregada aos carvões fósseis nas proporções mássicas de 10, 20 e 50%. As amostras foram caracterizadas por análises físicas, químicas e petrográficas. Inicialmente fez-se um estudo prévio de modo a estabelecer a granulometria de carvão vegetal a ser utilizada para as misturas, levando em conta reatividade e economia com moagem. A avaliação da combustibilidade dos carvões e misturas foi feita por ensaios de reatividade não isotérmicos em ar e a avaliação da reatividade de seus *chars* foi avaliada em ensaios isotérmicos em CO₂.

3.1. Matérias-primas

A biomassa moinha de carvão vegetal, identificada como CV, utilizada neste estudo foi produzida no estado de Minas Gerais. Os carvões fósseis utilizados são carvões importados, atualmente utilizados industrialmente para PCI. Os referidos carvões foram identificados como CC (Carvão Colombiano), CR (Carvão Russo) e CA (Carvão Australiano).

3.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras dos quatro carvões envolveu quarteamento e cominuição dos mesmos segundo a norma ASTM D 2013-03. A moagem dos carvões fósseis foi feita a uma granulometria inferior 90 µm, a qual é atualmente utilizada para PCI. No caso dos finos de carvão vegetal, inicialmente se fez uma avaliação da influência da granulometria na sua reatividade. Para isso, uma quantidade representativa de amostra, após passar pelas peneiras de 4,75 e 2,36 mm requeridas pela norma ASTM D 2013-03, foi peneirada abaixo de 1 mm em um agitador de peneiras granulométricas da marca “a bronzinox”, modelo ABMA 0800. A fração não passante foi cominuída cuidadosamente em moinho de bolas de modo a evitar a geração de muitos finos, o que impediria a separação em faixas de diversos tamanhos. Uma amostra representativa do carvão vegetal abaixo de 1 mm foi reservada para os ensaios e a parte restante foi separada em quatro frações granulométricas em uma seqüência de peneiras. Estas frações foram as seguintes:

- de 1 mm a 0,5 mm, denominada CV 1 mm – 0,5 mm;
- de 0,5 mm a 0,25 mm, denominada CV 0,5 mm – 0,25 mm;
- de 0,25 mm a 90 µm, denominada CV 0,25 mm – 90 µm;
- abaixo de 90 µm, denominada CV – 90 µm.

Portanto, foram avaliadas cinco faixas granulométricas de carvão vegetal: as quatro citadas acima e a faixa mais grosseira (abaixo de 1 mm), que representa a união das demais faixas (ou amostra global). Todas as frações foram testadas em termobalança e com este estudo prévio objetivou-se determinar a granulometria mais adequada para a elaboração das misturas tendo em vista a redução da necessidade de moagem sem o comprometimento da reatividade das amostras.

Foram produzidas nove misturas binárias de carvão fóssil e carvão vegetal. As proporções de moinha incorporadas a cada carvão foram 10, 20 e 50% em massa. A nomenclatura adotada para as misturas foi a seguinte:

- adição de 10% de carvão vegetal: CC:CV 90:10, CR:CV 90:10 e CA:CV 90:10
- adição de 20% de carvão vegetal: CC:CV 80:20, CR:CV 80:20 e CA:CV 80:20
- adição de 50% de carvão vegetal: CC:CV 50:50, CR:CV 50:50 e CA:CV 50:50

Após a combinação, as amostras foram submetidas a homogeneização em agitador tipo Wagner da marca Marconi, modelo MA 160.

3.3. Procedimento experimental

Os carvões e misturas foram submetidos a caracterização física, química e petrográfica. Posteriormente, os mesmos foram submetidos a ensaios de TGA para avaliação da combustibilidade dos carvões e misturas e da reatividade de seus *chars* ao CO₂. Tanto os carvões individuais quanto as misturas elaboradas foram analisados por esta técnica. O CO₂ foi o gás reagente escolhido para o estudo da reatividade porque no alto-forno, ao sair da zona de combustão, o *char* incombusto sofre reações de gaseificação secundárias na cuba, conforme visto na revisão bibliográfica.

3.3.1. Caracterização dos carvões e misturas

A caracterização dos carvões e misturas compreendeu os ensaios discriminados na Tabela 3, onde fez-se a separação em carvões fósseis, carvão vegetal e misturas.

Tabela 3. Caracterização das amostras de carvões e misturas

	Carvões fósseis	Carvão vegetal	Misturas
Análise imediata	X	X	X
Análise elementar	X	X	
Poder calorífico	X	X	
Índice de moabilidade (HGI)	X		
Distribuição granulométrica	X	X	X
Análise petrográfica	X		
Índice de inchamento livre (FSI)	X		
Análise química das cinzas		X	
Fusibilidade das cinzas	X	X	

As misturas foram caracterizadas apenas por análise imediata e distribuição granulométrica devido a quantidade reduzida de amostra de carvão vegetal que foi disponibilizada. A seguir há uma breve descrição a respeito de cada um dos tipos de ensaio realizados. Maiores detalhes podem ser encontrados nas normas e referências citadas.

3.3.1.1. Análise Imediata

Por meio da análise imediata, um ensaio laboratorial de resultado rápido, é possível a determinação de alguns parâmetros que caracterizam a qualidade de carvões. Nesta análise são obtidos os teores de umidade (NBR 8293), matéria volátil (NBR 8290) e cinzas (NBR 8289). O carbono fixo é calculado por diferença e em geral os resultados são expressos em base seca. Até o momento não existe uma norma específica para análise imediata de carvão vegetal, por isso para a análise deste carvão utilizou-se as normas citadas, as quais são próprias para carvão fóssil. A análise imediata foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LASID) da UFRGS, localizado em Porto Alegre - RS.

3.3.1.2. Análise Elementar

A análise elementar é realizada de acordo com a norma ASTM D 5373-08. Esta análise indica a composição química do carvão em termos de H, C, N, O (estimado por diferença) e S. Ao contrário do carbono fixo determinado pela análise imediata, o carbono dado pela análise elementar inclui o carbono da matéria volátil do carvão. Os resultados são dados em base seca e isenta de cinzas. A determinação de C, H e N foi feita em um analisador elementar da LECO

Corporation, modelo TruSpec CHN. A determinação de S total foi realizada em equipamento da LECO Corporation, modelo TruSpec S. As análises foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), localizada em Porto Alegre - RS.

3.3.1.3. Poder Calorífico Superior

O poder calorífico superior de um carvão especifica a energia liberada na combustão de certa massa do combustível, sendo diretamente proporcional ao seu teor de carbono. O ensaio consiste na queima do carvão em atmosfera de oxigênio em uma bomba calorimétrica. O valor do poder calorífico é dado pelo cálculo do acréscimo de temperatura da água no interior da bomba depois que a ignição da amostra ocorre dentro de um cilindro. Este ensaio foi realizado conforme descrito na norma ASTM D 5865-04 no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) da UFRGS, situado em Porto Alegre – RS.

3.3.1.4. Índice de Moabilidade (HGI)

O índice de moabilidade ou HGI (*Hardgrove Grindability Index*) determina a maior ou menor facilidade de moagem de um carvão quando comparado a carvões utilizados como padrões, conforme a norma ASTM D 409. O HGI é determinado pela cominuição de uma amostra de carvão em máquina Hardgrove (Figura 17), um pulverizador tipo anel-bola no qual a britagem é efetuada por oito esferas de aço de 1" (25,4 mm) de diâmetro.

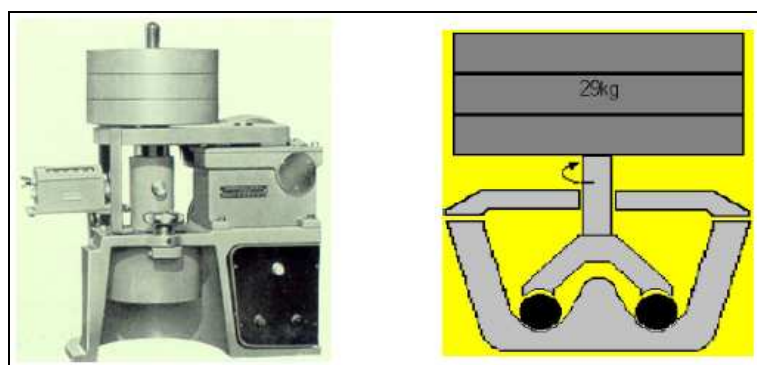


Figura 17. Máquina de britabilidade Hardgrove (ULHÔA, 1993 – citado por OLIVEIRA, 2008)

As esferas giram em um anel fixo (elemento inferior de britagem) e são dirigidas pela parte superior por um anel rotativo (elemento superior de britagem) e submetidas a uma massa constante (29 kg). Uma amostra de 50 g de carvão seca ao ar em granulometria entre 1,19 a 0,59 mm são uniformemente distribuídos no elemento inferior de britagem contendo as esferas (igualmente espaçadas) e britados por 60 revoluções a 20 rpm. A percentagem em massa da

amostra retida na malha de 200 mesh ($75 \mu\text{m}$) permite o cálculo da moabilidade utilizando-se uma curva de calibração com materiais de referência. Por meio deste ensaio é possível o dimensionamento de britadores e moinhos. As análises de HGI foram realizadas na CIENTEC, situada em Porto Alegre – RS. Foi empregada uma máquina Hardgrove construída no local na década de 80 com projeto técnico segundo recomendação da norma ASTM D 409.

3.3.1.5. Análise granulométrica por difração a laser

A análise granulométrica realizada nos combustíveis e misturas teve como objetivo verificar se as distribuições granulométricas eram similares, já que foram observadas diferenças de dureza entre os combustíveis. Para o levantamento da distribuição granulométrica dos carvões e misturas utilizou-se a técnica de difração a laser, onde o diâmetro da partícula é determinado através do seu volume. A análise granulométrica por difração a laser é utilizada devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Uma análise completa pode ser realizada em menos de um minuto. A faixa de trabalho varia de $0,01$ a $3500 \mu\text{m}$, dependendo do tipo do equipamento. A técnica baseia-se na emissão de um feixe de raios laser em direção às partículas. Quando o laser entra em contato com as partículas, parte dele é difratado e subseqüentemente focado por lentes no detector. O ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, logo, partículas grandes espalham a luz a ângulos menores que as partículas pequenas (COUTO *et al.*, 2009). Um desenho esquemático de um granulômetro a laser é apresentado na Figura 18.

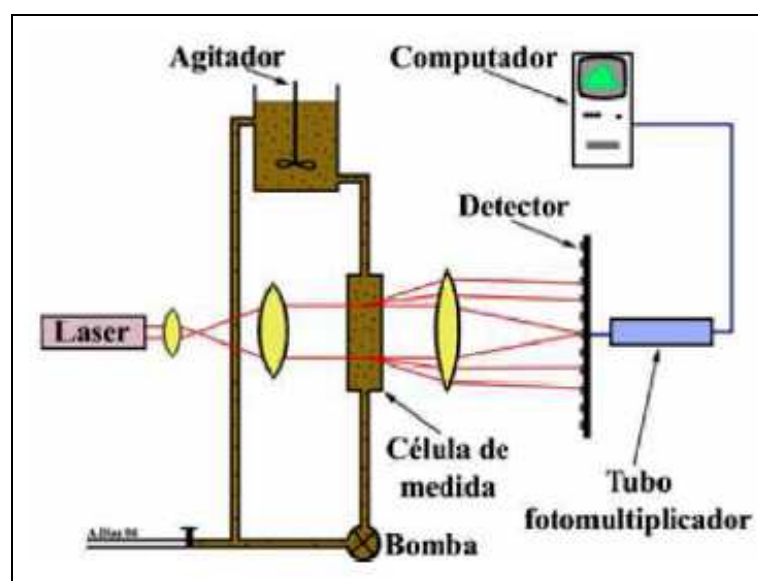


Figura 18. Esquema típico de um granulômetro a laser (DIAS, 2004)

As amostras dos carvões individuais e misturas foram dispersas numa solução de água-etanol e submetidas à agitação por ultrassom para desaglomeração. Esta avaliação da distribuição do tamanho de partículas foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), ambos do PPGE3M da UFRGS, localizados em Porto Alegre - RS. As amostras de granulometria inferior a 0,5 mm foram analisadas no granulômetro a laser CILAS[®] 1064 do LAPROM (faixa de trabalho: 0,04 µm a 500 µm), enquanto foi utilizado o CILAS[®] 1180 do LACER para as granulometrias maiores, uma vez que este equipamento cobre uma faixa granulométrica mais ampla, de 0,04 µm a 2500 µm.

3.3.1.6. Análise petrográfica

A análise petrográfica teve por objetivo medir o *rank* do carvão através do poder refletor da vitrinita, determinar a proporção de macerais nos carvões fósseis e detectar se os mesmos eram carvões puros ou misturas. As amostras foram preparadas para as análises em microscópio ótico de acordo com procedimentos padronizados (BUSTIN *et al*, 1989). O equipamento utilizado foi um Microscópio Leica DM6000 M. A petrografia foi realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) do Instituto de Geociências da UFRGS, localizado em Porto Alegre - RS.

a) Determinação do *rank*: o grau de evolução do carvão é feito através da comparação do poder refletor das vitrinitas presentes na amostra com padrões de refletância conhecidos. A classificação do carvão é feita de acordo com a norma ASTM D 388. A determinação do poder refletor se deu através de 100 medidas dos litotipos e microlitotipos correspondentes em cada amostra, segundo a norma ISO 7404/5 (1984).

b) Análise dos macerais: as populações de macerais e a matéria mineral foram determinadas segundo o sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000). A análise foi baseada em 500 pontos (ISO 7403-3/1984) e os resultados são expressos em volume por cento.

c) Detecção de misturas: os histogramas de refletância da vitrinita podem ser usados para analisar e monitorar a qualidade de misturas de carvões, pois fornecem um meio de distinguir entre carvões únicos e misturas de diferentes *ranks* (CARPENTER, 2006). Para o caso de misturas utiliza-se a metodologia proposta por Davis (2000), a qual permite a análise individual dos grupos de diferentes refletâncias. Esta possibilidade de detecção de misturas que apenas a petrografia fornece é muito valiosa do ponto de vista industrial, pois justifica o comportamento não esperado de carvões que a princípio seriam considerados carvões únicos, mas na verdade são misturas.

3.3.1.7. Índice de inchamento livre (FSI)

O FSI (*Free Swelling Index*) é um ensaio simples e rápido que visa avaliar o poder aglutinante de um carvão. Amostras de carvão fóssil pulverizado abaixo de 60 mesh (0,25 mm) foram aquecidas até 825 °C em 2 minutos e 30 segundos em um bico de Bunsen, de acordo com a norma ASTM D 720-91. Utiliza-se para isso um cadinho padronizado, onde 1 g de amostra é colocada sem compactação. O botão de coque produzido é comparado a uma série de perfis padronizados, conforme ilustra a Figura 19.

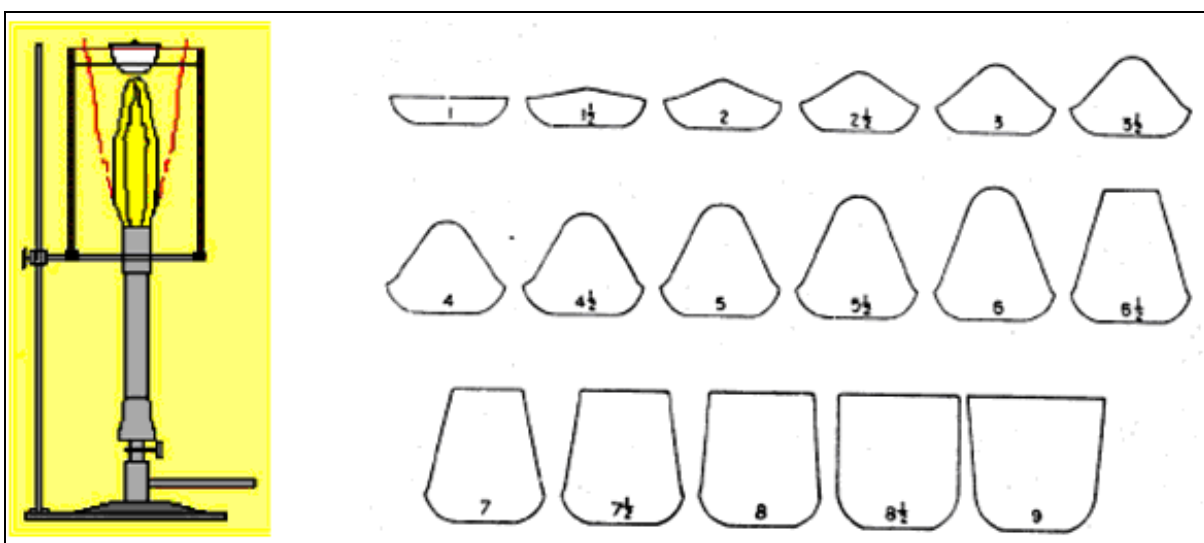


Figura 19. Perfis de inchamento livre de carvões obtidos por FSI (ULHÔA *et al.*, 1999)

Quanto maior o número do perfil obtido para um carvão, maior será o seu poder aglutinante. O FSI nada informa a respeito da plasticidade, logo não deve ser usado sozinho como indicativo de capacidade aglutinante/coqueificante, pois ele tem dois significados: para carvões de baixo *rank*, valores elevados de FSI estão ligados à baixa viscosidade da massa (facilidade de saída dos voláteis liberados) e para carvões de alto *rank*, valores elevados de FSI estão ligados à alta viscosidade (dificuldade de saída dos voláteis). Os ensaios de FSI foram realizados no LASID da UFRGS, situado em Porto Alegre – RS.

3.3.1.8. Composição química das cinzas

A análise química multielementar por fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo utilizado para análise elementar que se baseia na medida das intensidades de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que compõem uma amostra quando estes sofrem excitação devido a uma fonte de raios X. Os componentes químicos das cinzas podem

indicar a tendência de formação de blocos de cinzas devido à presença de teores elevados de óxidos alcalinos, principalmente K_2O e Na_2O .

A FRX foi a técnica empregada para a identificação de elementos majoritários presentes nos carvões individuais. As cinzas foram preparadas pelo método descrito na norma ASTM D 3682 – 01. Devido a incoerências nos resultados, as análises necessitam ser refeitas. Porém como antes do fechamento do presente trabalho foi possível a obtenção do novo resultado da composição química das cinzas de carvão vegetal, o mesmo será aqui apresentado. O equipamento empregado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Rigaku, modelo RIX3100. Esta análise foi realizada segundo a norma ASTM D 4326-03 na CIENTEC, situada em Porto Alegre - RS.

3.3.1.9. Fusibilidade de cinzas

Sendo as cinzas uma mistura complexa contendo uma grande diversidade de fases cristalinas e não cristalinas, não se tem um ponto de fusão exatamente definido e sim faixas de fusão para o material (VASSILEV *et al.*, 1995). O ensaio de fusibilidade de cinzas tem por objetivo avaliar o comportamento de amolecimento e fusão das cinzas de carvões. Através do aquecimento da amostra em um forno acoplado a um microscópio ótico é possível o monitoramento dos vários estágios de deformação por que a amostra (na forma de cone, cubo ou cilindro) passa desde o seu aquecimento até sua fusão completa. A deformação do corpo de prova é resultante das transformações de minerais e fases, reações sólido-sólido, amolecimento e fusão localizada de alguns minerais.

Os testes de fusibilidade podem ser divididos em dois intervalos: o intervalo de amolecimento, entre a temperatura de deformação inicial e a de semi-esfera e o intervalo de fusão, entre a temperatura de semi-esfera e a temperatura de fluidez. Na Figura 20 são apresentados perfis característicos típicos obtidos até a fusão de uma peça cúbica de cinza de carvão.

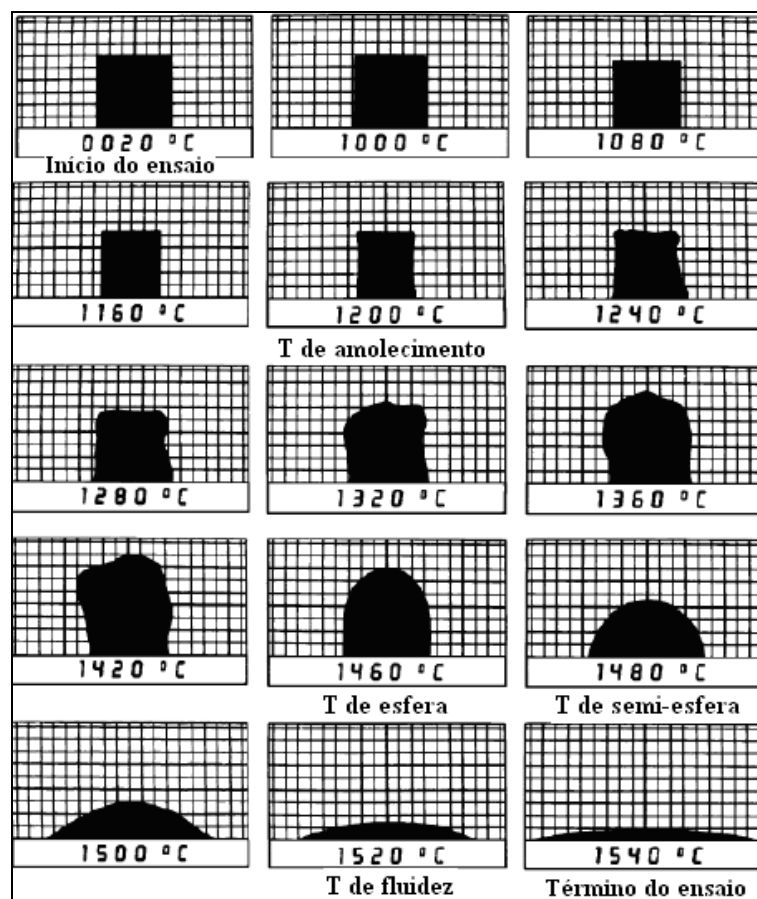


Figura 20. Imagens demonstrativas de um ensaio de fusibilidade empregando uma peça cúbica de cinzas (DIN 51730:1998-04)

As temperaturas características do ensaio são as chamadas temperaturas de deformação inicial, de esfera, de semi-esfera e de fluidez, as quais são definidas como se segue (DIN 51730:1998-04):

- a) Temperatura de deformação inicial (DT): temperatura na qual os primeiros sinais de deformação ocorrem, como arredondamento das bordas e início do inchamento da peça;
- b) Temperatura de esfera (ST): temperatura na qual as bordas da peça estão completamente arredondadas, com sua altura do mesmo tamanho da linha de base;
- c) Temperatura de semi-esfera (HT): temperatura na qual a peça é aproximadamente semi-esférica, com a altura de tamanho igual à metade do diâmetro da base;
- d) Temperatura de fluidez (HF): temperatura na qual a peça se espalhou de forma que sua altura é 1/3 daquela na temperatura de semi-esfera.

A medida da temperatura de semi-esfera está geralmente associada à temperatura de fluidez. O ponto de fluidez dos corpos de prova é, na maioria das vezes, 10 a 40 °C acima da temperatura de semi-esfera e a fusão completa normalmente se dá com 50 a 60 °C após a temperatura de fluidez.

Os ensaios com registro por filmagem em vídeo foram realizados de acordo com a norma DIN 51730:1998-04 em um microscópio de aquecimento LEITZ – 1600 °C. As cinzas dos carvões individuais foram preparadas de acordo com a norma ASTM D 1857-87 e a forma da peça adotada para os ensaios foi a de cilindro. A Figura 21 mostra o aspecto das cinzas prontas para os ensaios, os quais foram realizados no LASID da UFRGS, em Porto Alegre – RS.



Figura 21. Aspecto das amostras prontas para ensaio de fusibilidade de cinzas

3.3.2. Avaliação da combustibilidade e reatividade ao CO₂ por TGA

Os ensaios de TGA para avaliação da combustibilidade dos carvões e misturas envolveram testes de combustão a temperatura programada em atmosfera de ar sintético (SHAW, BEAMISH, e RODGERS, 1997; ALONSO *et al.*, 2001b; OLLERO *et al.*, 2002; OSÓRIO *et al.*, 2008; POHLMANN *et al.*, 2012). Nos ensaios para avaliação da reatividade dos *chars* foi feita a gaseificação isotérmica dos mesmos com CO₂ a 1000 °C (GOMES *et al.*, 2003; OSÓRIO *et al.*, 2006; BORREGO *et al.*, 2008; MACHADO JGMS *et al.*, 2008; POHLMANN *et al.*, 2010). Os ensaios foram realizados em termobalança fabricada pela NETZSCH, modelo STA 409 PC Luxx (Figura 22), a qual encontra-se localizada no LASID, no Centro de Tecnologia da UFRGS. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 23. O forno pode trabalhar desde a temperatura ambiente até 1500 °C. A entrada para gases se dá na parte inferior e a saída na parte superior. No interior do forno, um cadinho de alumina tipo prato contendo a amostra é sustentado por um termopar Pt-PtRh10%, protegido por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica, o que permite registrar durante o teste, as variações de massa da amostra em função da temperatura no interior da câmara de reação e em função do tempo.



Figura 22. Termobalança Netzsch 409 PC Luxx empregada nos ensaios de TGA.

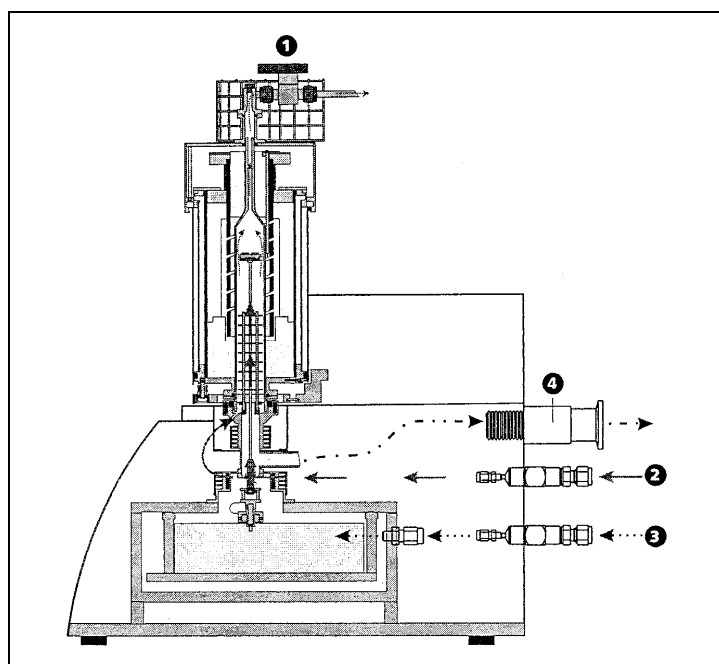


Figura 23. Esquema da termobalança Netzsch 409 PC Luxx.

- 1) Saída de gases. 2) Entrada do gás de purga. 3) Entrada do gás protetor para a balança. 4) Sistema de vácuo.

A taxa de reação aparente mede o consumo de reagente em função do tempo de reação. Essa taxa foi determinada para cada ponto através da Equação 3 (OLLERO *et al.*, 2002):

$$R = - 1/w_0 (dw/dt) \quad \text{(Equação 3)}$$

onde w_0 é a massa inicial isenta de cinzas (em miligramas) e dw/dt é a variação da perda de massa (miligramas) no instante de tempo t (em minutos), logo, a unidade da taxa de reação R é min^{-1} .

A conversão em cada ponto pode ser dada pela Equação 4 (OLLERO *et al.*, 2002):

$$X = [(m_0 - m) / (m_0 - m_c)] \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

na qual m_0 é a massa quando inicia o consumo de carbono pelo CO_2 , m é a massa em um determinado tempo de reação e m_c é a massa das cinzas.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Para cada tipo de ensaio foi realizado um outro exatamente nas mesmas condições, porém com o cadinho vazio, de modo a ser possível fazer a correção do efeito de flutuabilidade na câmara da termobalança. Esta flutuabilidade é causada pelo empuxo dentro da câmara e depende do volume da substância e da densidade do gás reagente.

Uma das limitações do equipamento é a entrada dos gases pela parte inferior da termobalança. Isto faz com que o cadinho seja empurrado para cima, ou seja, é detectada uma perda de massa maior do que a que realmente está ocorrendo, em especial quando há troca de gases, pois a densidade se altera. Além disso, a entrada de gás pela parte inferior não permite a percolação da amostra pelo reagente.

3.3.2.1. Combustão não-isotérmica dos carvões e misturas

Nos ensaios de combustão não isotérmica, uma massa de amostra de 30 mg foi colocada em um cadinho de alumina tipo prato e a temperatura foi aumentada até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min e vazão de ar de 100 mL/min (OSÓRIO *et al.*, 2008). As amostras foram mantidas a 1000 °C durante um minuto. Para cada uma realizou-se no mínimo dois ensaios.

Os perfis de combustão foram obtidos pela primeira derivada da curva de perda de massa (DTG), que fornece a taxa de perda de massa com o tempo. A reatividade em cada ponto foi determinada pela Equação 3 mostrada na seção anterior. Os perfis de combustão permitiram avaliar a combustibilidade dos carvões através dos parâmetros característicos temperatura inicial de combustão (T_i), temperatura de pico ou de máxima reação (T_p) e temperatura final de combustão (T_f), os quais foram definidos na seção 2.8.1. A Figura 24 apresenta um exemplo de uma curva obtida em um dos ensaios de combustão.

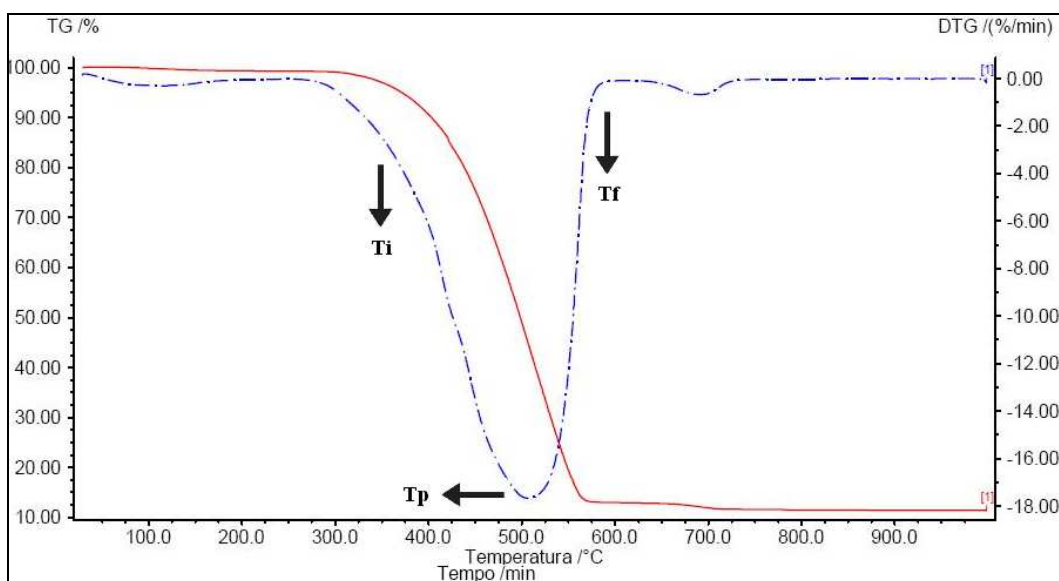


Figura 24. Curva termogravimétrica obtida em um dos ensaios de combustão. Em linha cheia: perda de massa com o tempo; em linha pontilhada: derivada da perda de massa com o tempo (ou perfil de combustão); T_i : temperatura inicial de combustão, correspondente a 20% da reatividade máxima; T_p : temperatura de pico, correspondente à taxa máxima de reação; T_f : temperatura final de queima.

Conforme já mencionado, a ordem de combustibilidade pode ser determinada pela temperatura de pico. Quanto menor é esta temperatura, mais reativo é o carvão (NETTLETON e STIRLING, 1971; CUMMING, 1984; ULLOA *et al.*, 2005). Carvões de baixo *rank* são mais reativos, com menores T_i , T_p e T_f , de forma que apresentam curvas DTG ou de reatividade em função da temperatura deslocadas para a zona de menor temperatura, enquanto que para os de mais alto *rank* ocorre o oposto (RUBIERA *et al.*, 2002).

As características da combustão de um carvão geralmente são atribuídas à sua composição maceral. Em particular, um alto teor de inertinita, formada por cadeias carbônicas aromáticas, tem sido relacionado a uma alta quantidade de carbono não queimado em ensaios de combustão. O grupo das vitrinitas é formado por estruturas cicloaromáticas, proporcionando maior eficiência de combustão quando comparados com carvões com elevado teor de inertinita (HUTNY, LEE e PRICE, 1991).

3.3.2.2. Reatividade dos chars ao CO₂

Os ensaios de reatividade dos chars ao CO₂ foram realizados em duas etapas (GOMES *et al.*, 2003), a seguir discriminadas.

a) 1ª etapa (pirólise do carvão): para a produção do char, uma amostra de 30 mg de carvão ou mistura foi colocada sobre um cadinho de alumina tipo prato e aquecida até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 30°C/min e sob um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min para liberação de

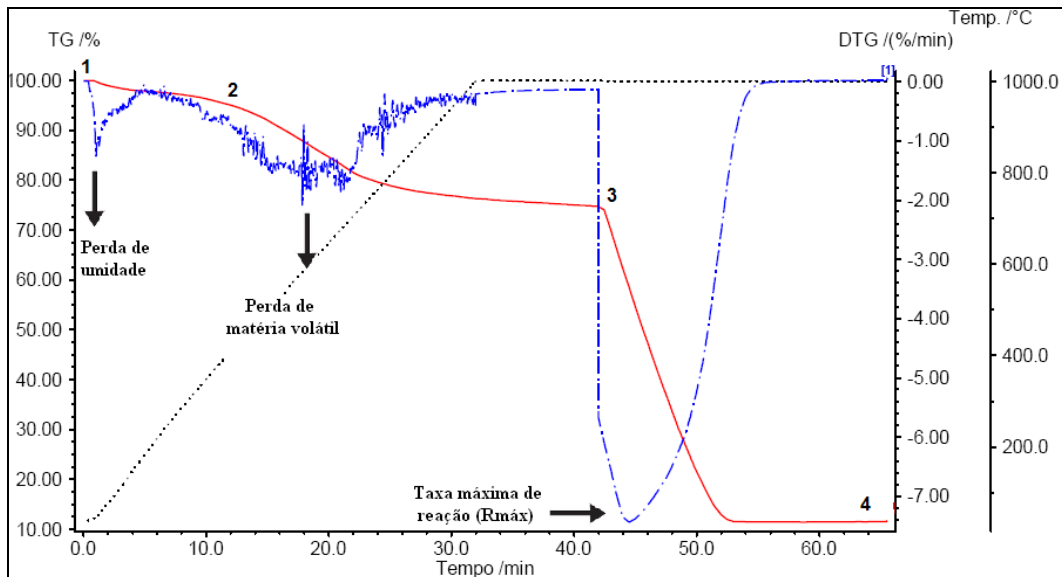
umidade e voláteis do carvão. A amostra foi mantida nessa temperatura por 10 minutos para garantir a total eliminação dos voláteis.

b) 2ª etapa (gaseificação do char): trocou-se o gás inerte (N_2) pelo gás reagente, CO_2 , a um fluxo de 100 mL/min. A amostra foi mantida a essa temperatura (1000 °C) e atmosfera até a estabilização da perda de massa por reação ao CO_2 .

Os cálculos de reatividade e conversão foram feitos da mesma forma que para os ensaios de combustão descritos no item anterior.

A análise de reatividade de *chars* não é baseada em testes padrões, portanto pode ser avaliada de diferentes formas, tais como reatividade máxima, reatividade média ou reatividade a uma determinada conversão. Existem dificuldades experimentais para obter a taxa máxima da reação ($R_{m\acute{a}x}$), pois esta ocorre nos primeiros instantes da segunda etapa do teste, ou seja, na troca de N_2 por CO_2 . Neste momento, parte do efeito aparente de perda de massa pode ser atribuída à diferença de densidade entre os dois gases em questão (N_2 e CO_2), o que torna difícil determinar a taxa máxima da reação ($R_{m\acute{a}x}$) com precisão. É comum optar-se por fornecer a reatividade em níveis específicos de conversão, onde o fluxo e composição do gás já estão estabilizados. Por esta razão, a reatividade a 50% de conversão ($R_{50\%}$) e o tempo para conversão de 50% ($t_{50\%}$) foram os parâmetros adotados para a apresentação dos resultados.

A Figura 25 mostra um exemplo de um ensaio de gaseificação completo.



Na Figura 25 é possível observar a perda de massa em miligramas do *char* em função do tempo (curva contínua) e da temperatura (curva pontilhada, cuja leitura é feita no eixo das ordenadas à direita). A etapa 1 corresponde ao efeito de empuxo, que é corrigido através do teste em branco. Na pirólise (etapa 2), tem-se a liberação de umidade e matéria volátil. O início efetivo da gaseificação ocorre em 3, com a injeção do CO₂, onde tem-se a massa inicial da amostra desvolatilizada (m₀). Nesta fase há um grande consumo de matéria carbonosa, representado pela maior perda de massa em relação aos estágios anteriores. Nesta etapa duas principais reações concorrem:



Na reação I tem-se a formação do CO₂, que então reage com o C para formar o gás redutor CO (reação II). Conforme se observa na figura, o término da reação ocorre com a estabilização da perda de massa da amostra na etapa 4, com a produção das cinzas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão os resultados encontrados nos ensaios de caracterização, bem como nas análises termogravimétricas. Para facilitar a compreensão, os resultados estão dispostos separadamente para os carvões individuais e para as misturas, embora no caso das misturas seja feito também um comparativo com os carvões individuais para melhor visualização das diferenças encontradas. Para os carvões e misturas há um item somente para a caracterização e outro somente para as análises de TGA, que foram divididas em ensaios de combustibilidade e de reatividade ao CO₂.

4.1. Carvões individuais

4.1.1. Caracterização

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise imediata (teor de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo) do carvão vegetal (e faixas granulométricas) e dos carvões fósseis em base seca. As frações de carvão vegetal foram dispostas em ordem decrescente de granulometria e os carvões fósseis em ordem decrescente de matéria volátil para facilitar a discussão.

Tabela 4. Análise imediata do carvão vegetal (e suas faixas granulométricas) e dos carvões fósseis

Amostra	U (%)	Cz _{bs} (%)	MV _{bs} (%)	CF _{bs} (%)
CV	5,3	4,5	24,2	71,3
CV -1 mm	5,7	5,2	23,3	71,5
CV 1 mm - 0,5 mm	5,5	4,0	23,9	72,1
CV 0,5 mm - 0,25 mm	5,5	4,5	23,1	72,4
CV 0,25 mm - 90 µm	5,9	5,2	22,5	70,3
CV -90 µm	5,9	6,4	23,3	70,2
CC	2,4	8,8	40,4	50,9
CR	2,8	10,4	20,9	68,8
CA	1,7	9,6	17,1	73,3

Cz_{bs}: cinzas em base seca, MV_{bs}: matéria volátil em base seca, CF_{bs}: carbono fixo em base seca

Segundo dados fornecidos por uma siderúrgica integrada brasileira, o limite de umidade de carvões desejado para fins de injeção é 2%. Conforme mostrado na Tabela 4, os carvões fósseis estão dentro do intervalo satisfatório, porém o carvão vegetal, em todas as suas faixas granulométricas, supera este valor. Como o teor de umidade livre depende do ambiente onde se encontra o carvão, a umidade da moinha de carvão vegetal não constitui um impedimento para

a sua utilização em injeção. O material pode ser submetido a pré-secagem na própria usina, evitando assim problemas de entupimento de tubulações e abaixamento da temperatura de chama.

É possível visualizar certa uniformidade no teor de cinzas nas faixas granulométricas do carvão vegetal, variando de 4,0 a 6,4%. Estes valores são bons para injeção, cujo limite de cinzas geralmente aceito é 10% (CALDEIRA, 2006). A fração mais fina apresenta o maior teor de cinzas, o que pode ser explicado por um acúmulo de impurezas nesta faixa granulométrica durante peneiramento na separação. O carvão vegetal originalmente contém pouca cinza, contudo a contaminação sofrida durante seu processamento pode levar a grande variabilidade em amostras de diferentes origens. Além disso, o apagamento do carvão vegetal produzido em fornos artesanais costuma ser feito com barro, o que contribui para o aumento de matéria mineral. Para os carvões fósseis, o teor de cinza também é considerado adequado para PCI. O teor do carvão CR é levemente superior ao padrão estabelecido de 10%.

É desejável que a matéria volátil de um carvão para injeção esteja no intervalo de 10 a 40% (CALDEIRA, 2006), o que evidencia a grande flexibilidade do processo de PCI. Baseado nesta informação, pode-se considerar que todos os carvões encontram-se dentro da faixa aceitável, estando o carvão CC levemente acima do valor limite, com 40,4%. A matéria volátil praticamente não varia nas faixas granulométricas de CV, girando em torno de 23%. O alto teor de voláteis do carvão CC caracteriza um carvão de baixo *rank*. O CA é classificado como baixo volátil, com 17,1% de voláteis (ASTM D 388-05).

O carbono fixo nas faixas de CV também não se altera, sendo em média 71%, o que está dentro do intervalo ideal de 68 a 91% (CALDEIRA, 2006). As amostras seguem a ordem decrescente de teor de carbono fixo: CA > CV > CR > CC.

A Tabela 5 contém os resultados da análise elementar em base seca isenta de cinzas, poder calorífico superior (PCS), FSI e HGI dos carvões individuais.

Tabela 5. Resultados da análise elementar, PCS, FSI e HGI dos carvões individuais

	Parâmetros	CV_{bsic}	CC_{bsic}	CR_{bsic}	CA_{bsic}
ANÁLISE ELEMENTAR	C (%)	80,7	79,0	80,7	82,8
	H (%)	3,3	5,8	4,2	4,4
	N (%)	0,7	1,6	1,6	1,4
	S_{Total} (%)	0,04	1,0	0,5	0,6
	O (%)	15,3	12,6	13,0	10,8
	PCS (kcal/kg)	6931	7454	7165	7730
	FSI	-	2,5	1,5	2,0
	HGI	-	52	62	105

C: carbono, H: hidrogênio, S_{Total}: enxofre total, O: oxigênio

Com base nos resultados da análise elementar e comparando-se à análise imediata, é possível perceber que o teor de carbono cresce com a diminuição da matéria volátil para os carvões fósseis. O carvão vegetal apresenta os menores teores de H e N, enquanto seu teor de O supera os teores dos carvões minerais. Os teores de H, O e N são importantes porque permitem determinar a quantidade de gases CO₂, H₂ e N₂ que deixam a zona de combustão (RIBAS e OSÓRIO, 1999). O teor de N do CV, por ser o menor dentre todos os carvões avaliados, demonstra novamente a vantagem ambiental da injeção deste material, desta vez pela possibilidade de redução das emissões de NO_x.

Os percentuais de enxofre comumente utilizados em PCI giram em torno de 1% (HUTNY *et al.*, 1996). Portanto, os carvões em estudo atendem a esta especificação, tendo seus teores de enxofre variando desde 0,04% para o caso do CV até 1,0% para o carvão CC. O baixíssimo teor de enxofre do carvão vegetal é bastante vantajoso para injeção, visto que este elemento sempre é danoso tanto do ponto de vista da qualidade do produto (gusa) quanto das emissões atmosféricas de SO_x. Vale lembrar que praticamente todo o enxofre presente no gusa provém do carvão.

O poder calorífico do carvão aumenta com o teor de carbono e com a redução da matéria volátil (todos em base seca e isenta de cinzas). Isto ocorre até o limite dos *ranks* de carvão betuminoso médio/baixo volátil e tende a variar muito pouco a partir dos semi-antracitos (ASTM D 388-05). Conforme se observa na Tabela 5, a ordem decrescente de poder calorífico é CA > CC > CR > CV, com valores variando de 6931 a 7730 kcal/kg. Estes valores os colocam em uma faixa aceitável para injeção, tendo em vista que o poder calorífico ideal para este tipo de carvão é de 6000-7000 kcal/kg. Geralmente o carvão de maior poder calorífico tem maior taxa de substituição (CARPENTER, 2006).

O ensaio de FSI foi feito apenas para os carvões fósseis, pois o carvão vegetal não sofreu carbonificação e sim carbonização, logo não possui propriedades aglutinantes. O carvão CC é o que apresenta maior índice de inchamento, com FSI de 2,5. Porém em carvões de baixo *rank*, como é o caso, este valor maior de FSI em relação aos demais pode estar ligado à baixa viscosidade da massa, que permite a fácil saída de voláteis, provocando o inchamento.

Foi feita uma tentativa de determinação do HGI do carvão vegetal utilizando a norma ASTM D 409, própria para carvão fóssil, visto que não há norma específica para esse tipo de carvão até o momento. Porém ocorreram problemas operacionais devido à baixa densidade do carvão vegetal, não permitindo a determinação do HGI. Como na literatura (MACHADO JGMS, 2009) foi obtido o valor de 79 para o HGI de um carvão vegetal também proveniente do estado de Minas Gerais e com teor semelhante de cinzas (4,6%), este será o valor aqui adotado para o HGI do CV para efeitos de comparação e discussão. O carvão CC, de baixo *rank*, apresenta o menor HGI (52), ou seja, é o mais duro, ao contrário do carvão CA, de alto *rank*, que é o mais macio, apresentando HGI de 105. O CV e o carvão CR apresentam média dureza, com HGI's de 79 e 62, respectivamente. Como visto na revisão bibliográfica (HUTNY *et al.*, 1996), em sistemas típicos este valor é maior do que 50. Logo, todos os carvões em estudo apresentam HGI aceitável para injeção.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos tamanhos de partículas das faixas granulométricas de carvão vegetal e dos carvões fósseis. Nas Figuras 1 a 8 do Apêndice A estão apresentados os histogramas das distribuições granulométricas dessas amostras.

Tabela 6. Distribuição de tamanho de partículas das faixas granulométricas de carvão vegetal e dos carvões fósseis

Amostra	d_{médio} (µm)	d_{90%} (µm)	d_{50%} (µm)	d_{10%} (µm)
CV -1 mm	561,26	1310,61	455,88	20,88
CV 1 mm - 0,5 mm	999,17	1594,92	944,81	521,62
CV 0,5 mm - 0,25 mm	548,36	876,16	512,63	308,58
CV 0,25 mm - 90 µm	187,31	385,92	155,59	36,16
CV -90 µm	40,22	88,33	31,23	6,76
CC	41,80	78,75	39,30	6,32
CR	27,64	57,86	23,83	2,41
CA	29,82	69,95	22,73	2,03

d_{médio}: diâmetro médio; d_{90%}, d_{50%} e d_{10%}: diâmetro médio inferior de 90, 50 e 10% das partículas

A moinha de carvão vegetal tem parte das partículas na forma de lascas, o que levou a dificuldades de peneiramento. Observando a Tabela 6, é possível observar que o CV abaixo de

1 mm tem uma grande quantidade de partículas de maior tamanho, com 90% delas de diâmetro inferior a 1466,83 μm . Houve a passagem de partículas maiores que a granulometria superior à estabelecida durante o peneiramento, já que a passagem dependia da orientação da partícula, se vertical ou horizontal. O mesmo ocorreu para as demais frações, onde há partículas maiores do que a malha da peneira utilizada. O carvão CC, de menor HGI (52), portanto mais duro, apresenta partículas maiores (78,75 μm). Porém os menores tamanhos de partícula (57,86 μm) são encontrados para o carvão CR (HGI 62), ao invés do CA, que é o mais macio (HGI 105) e apresenta tamanho de partícula de 78,75 μm . Conforme mostrado na revisão bibliográfica, a teoria da difração a laser é proposta para partículas esféricas, o que não ocorre neste caso. Logo, desvios do comportamento esperado são aceitáveis.

A Tabela 7 contém os teores dos componentes majoritários das cinzas da moinha de carvão vegetal obtidos por fluorescência de raios X.

Tabela 7. Composição química das cinzas da moinha de carvão vegetal

Componentes	Teor nas cinzas (%)	Teor no carvão vegetal (%)
SiO ₂	52,5	2,75
Al ₂ O ₃	23,7	1,24
TiO ₂	0,92	0,00
Fe ₂ O ₃	8,02	0,42
MgO	1,26	0,07
CaO	4,97	0,26
Na ₂ O	0,68	0,04
K ₂ O	1,32	0,07
P ₂ O ₅	0,24	0,01
SO ₃	2,73	0,14
P. F.*	3,63	0,19
Total	99,97	5,18
Óxidos básicos**	16,25	-
Álcalis***	2,0	0,10

*P. F.: Perda ao fogo a 1000 °C

**Óxidos básicos: % Fe₂O₃ + % CaO + %MgO + %K₂O + %Na₂O

***Álcalis: %Na₂O + K₂O

Conforme se observa na Tabela 7, o carvão vegetal deste estudo é composto principalmente por SiO₂ e Al₂O₃, ou seja, suas cinzas são ácidas. Isto discorda da literatura (SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001), que afirma que cinzas de biomassa são alcalinas. Porém este fato não é surpreendente, pois conforme já comentado, a maioria das cinzas do carvão vegetal é proveniente da produção e processamento do mesmo, ou seja, é de

natureza exógena. Observa-se que os teores de álcalis e de fósforo, elementos que costumam estar em maior proporção no carvão vegetal e são danosos ao alto-forno, são baixos nesta amostra, apenas 0,1 e 0,01%, respectivamente. Isto é um fator positivo da injeção de moínha de carvão vegetal. Biomassas em geral contêm alto teor de cálcio (VAMVUKA *et al.*, 2006), porém neste caso o teor foi baixo, 4,97%. Segundo MacPhee (2009), o maior teor de cálcio da madeira, conseqüentemente do carvão vegetal, é inevitavelmente um problema potencial da mistura de carvão vegetal e carvões fósseis.

Na Tabela 8 estão colocadas as temperaturas dos estágios característicos de amolecimento e fusão das cinzas dos carvões individuais. No Apêndice B, Figuras 1 a 15, estão os perfis obtidos nos ensaios de fusibilidade de cinzas para estes carvões.

Tabela 8. Temperaturas características dos ensaios de fusibilidade de cinzas dos carvões individuais

Amostra	DT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
CV	1180	1190	1200	1220
CC	1340	> 1500	> 1500	> 1500
CR	1260	1300	1340	1400
CA	1220	1500	> 1500	> 1500

DT: temperatura de deformação inicial; ST: temperatura de esfera; HT: temperatura de semi-esfera; FT: temperatura de fluidez

A cinza do carvão CC foi a que apresentou as maiores temperaturas características, fazendo com que este carvão seja o mais indicado em relação aos demais para injeção no quesito fusibilidade de cinzas, pois ofereceria menos riscos de incrustações no alto-forno. O carvão CA tem uma temperatura de deformação inicial um pouco inferior à das cinzas do CC, porém suas temperaturas de esfera, semi-esfera e fluidez são semelhantes. As cinzas de menores temperaturas características são as de CV, embora este carvão possua cinzas ácidas, conforme visto nos resultados da análise química das cinzas. As amostras de cinzas de CA e CR mantiveram uma posição intermediária frente às demais com relação ao teste de fusibilidade. Ensaios de fluorescência de raios X para a análise química das cinzas dos carvões fósseis devem ser realizados a fim de complementar a análise aqui feita.

Na Figura 26 estão representados os histogramas de refletância da vitrinita para os carvões fósseis obtidos na análise petrográfica, onde no eixo das abscissas lê-se a refletância da vitrinita e no eixo das ordenadas, seu respectivo percentual.

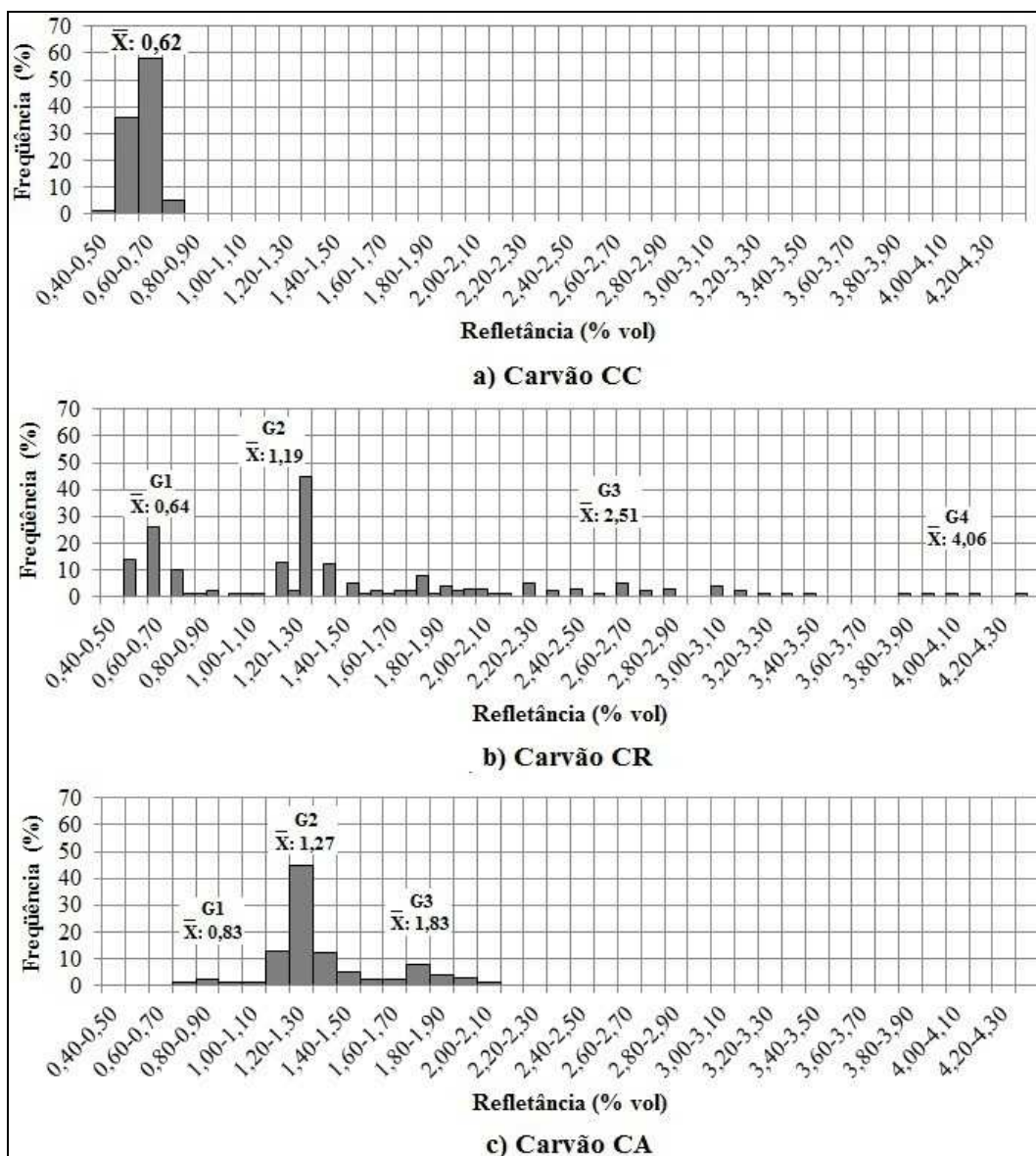


Figura 26. Histogramas de refletância da vitrinita para os carvões fósseis

Como é possível observar na Figura 26, o carvão CC apresenta uma distribuição unimodal de refletâncias em seu histograma, havendo apenas uma população de refletâncias de vitrinita. Dessa forma, a amostra analisada constitui-se de um carvão único e a análise de sua refletância e composição de macerais é realizada segundo a norma ISO 7404/5 (1984). Este carvão apresenta refletância média de 0,62, sendo classificado como sub-betuminoso A, o que está de acordo com o alto teor de matéria volátil e oxigênio apresentados nas análises imediata e elementar (Tabelas 4 e 5).

Porém para os carvões CR e CA há uma distribuição multimodal, caracterizando quantidades variáveis de populações de vitrinita com diferentes refletâncias, ou seja, misturas, cuja análise se torna mais complexa. É necessário que a caracterização seja conduzida

individualmente para cada grupo no caso de misturas e isto foi feito empregando um método adaptado do sistema do ICCP (DAVIS, 2000). A nomenclatura G1, G2, G3 e G4 das Figuras 26b e 26c indicam os referidos grupos de vitrinitas de diferentes refletâncias. Estes grupos correspondem a diferentes intervalos de refletância em cada um desses dois carvões. Quanto mais alto o índice de G, maior a refletância média do grupo. Os grupos são discriminados como se segue:

Carvão CR:

G1: população de/associada a vitrinitas de refletância menor que 1,0 % Ro

G2: população de/associada a vitrinitas de refletância entre 1,0- 1,5% Ro

G3: população de/associada a vitrinitas de refletância entre 1,5-3,5% Ro

G4: população de/associada a vitrinitas de refletâncias maiores que 3,5% Ro

Carvão CA:

G1: população de/associada a vitrinitas de refletância menor que 1,0% Ro

G2: população de/associada a vitrinitas de refletância entre 1,0-1,6% Ro

G3: população de/associada a vitrinitas de refletância maior que 1,6% Ro

Em relação ao poder refletor e à determinação do *rank*, o carvão CR é composto de quatro populações de diferentes *ranks*. O grupo 1 (G1) apresentou predominância de partículas de refletância mais baixa, com valor médio de 0,64 Ro%, correspondendo a um *rank* de sub-betuminoso A. O grupo G2, também de baixa refletância, mostrou valores de refletância média da vitrinita de 1,19 Ro%, correspondente a um carvão betuminoso médio volátil. Já G3 apresentou valor médio de 2,51 Ro% (semi-antracita). Quando se observa G3 nota-se que possivelmente exista mais de uma população, pois o grupo exibe vários picos, indicando uma mistura de carvões de vários níveis de *rank* sobrepostos, dificultando a separação dos mesmos. O grupo 4 mostrou valor médio de 4,06% Ro (meta-antracita).

O carvão CA (Figura 26c) é composto de três populações de diferentes *ranks*. O primeiro grupo (G1), de baixa refletância (0,83 Ro%), corresponde a um carvão betuminoso alto volátil. O G2 obteve média de 1,27% Ro, caracterizando um betuminoso médio volátil e o terceiro grupo (G3) mostrou o valor médio de 1,83% Ro (betuminoso baixo volátil).

A classificação dos carvões pelo *rank* e a análise de macerais encontram-se reunidas na Tabela 9.

Tabela 9. Análise petrográfica dos carvões fósseis

	Carvão CC	Carvão CR	Carvão CA
%Ro (%)	0,62 σ : 0,06	G1: 0,64 (σ = 0,07) G2: 1,19 (σ = 0,09) G3: 2,51 (σ = 0,50) G4: 4,06 (σ = 0,18) Média: 1,52 (σ = 1,10)	G1: 0,83 (σ = 0,08) G2: 1,27 (σ = 0,09) G3: 1,83 (σ = 0,10) Média: 1,35 (σ = 0,26)
Rank e proporção (%)	Sub-betuminoso A	G1: Sub-betuminoso A – 30,4% G2: Betuminoso MV – 1,2% G3: Semi-antracito – 29,2% G4: Meta-antracito - 5,0%	G1: Betuminoso AV – 1,3% G2: Betuminoso MV – 45,0% G3: Betuminoso BV – 15,8%
Vitrinita (%)	73,0	G1: 30,4 G2: 1,2 G3: 29,2 G4: 5,0 Total: 65,8	G1: 1,3 G2: 45,0 G3: 15,8 Total: 62,1
Inertinita (%)	9,4	G1: 9,0 G2: 1,6 G3: 11,6 G4: 2,2 N. A.*: 5,6 Total: 30,0	G1: 0,0 G2: 19,5 G3: 11,4 N. A.*: 1,2 Total: 32,1
Liptinita (%)	12,0	G1: 2,4 G2: 0,0 G3: 0,0 G4: 0,0 N. A.*: 0,0 Total: 2,4	G1: 0,6 G2: 0,0 G3: 0,0 N. A.*: 0,0 Total: 0,6
Minerais (%)	4,8	G1: 0,4 G2: 0,0 G3: 0,6 G4: 0,0 N. A.*: 0,8 Total: 1,8	G1: 0,0 G2: 1,8 G3: 1,8 N. A.*: 1,6 Total: 5,2
Outros (%)	0,8	-	-

*N. A.: Grupo cujos componentes ocorrem isolados e não associados com a vitrinita.

σ : Desvio padrão

Como pode ser visto na Tabela 9, o carvão CR é uma mistura de sub-betuminoso A, semi-antracito, meta-antracito e betuminoso médio volátil. Já o carvão CA é composto por carvões betuminosos médio, baixo e alto volátil. Quanto à composição maceral, os três carvões são ricos em vitrinita, apresentam teores moderados de inertinita e são praticamente isentos de liptinita. Os maiores teores de inertinita dos carvões CA e CR poderiam ser a causa da menor aglutinação deste carvão em relação ao CC, porém como se está tratando de misturas de vários componentes, a interpretação e correlação de resultados não são tão simples. Normalmente os macerais mais reativos do carvão são a liptinita e a vitrinita. O teor baixíssimo de liptinita no carvão CA é característico de carvões de alto *rank*.

Das quatro populações distintas do carvão CR, 42,2% estão associadas ao G1, 2,8% associadas ao G2, 41,4% associadas ao G3 e 7,2% associadas ao G4, com valores mais altos de refletância. A percentagem de partículas não associadas a é de 6,4%. Para o carvão CA, 1,9% das três populações estão associadas ao G1, 66,3% associadas ao G2 e 29,0% associadas ao G3, de maior refletância. Além disso, 2,8% das partículas não estão associadas a nenhum dos grupos acima.

4.1.2. Análise termogravimétrica

4.1.2.1. Ensaio de combustão

A Figura 27 apresenta os perfis de combustão das amostras das faixas granulométricas de CV e a Figura 28 mostra os perfis dos carvões individuais. A Tabela 10 reúne a temperatura inicial, temperatura de pico e temperatura final de combustão de todas essas amostras para aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 30 °C/min.

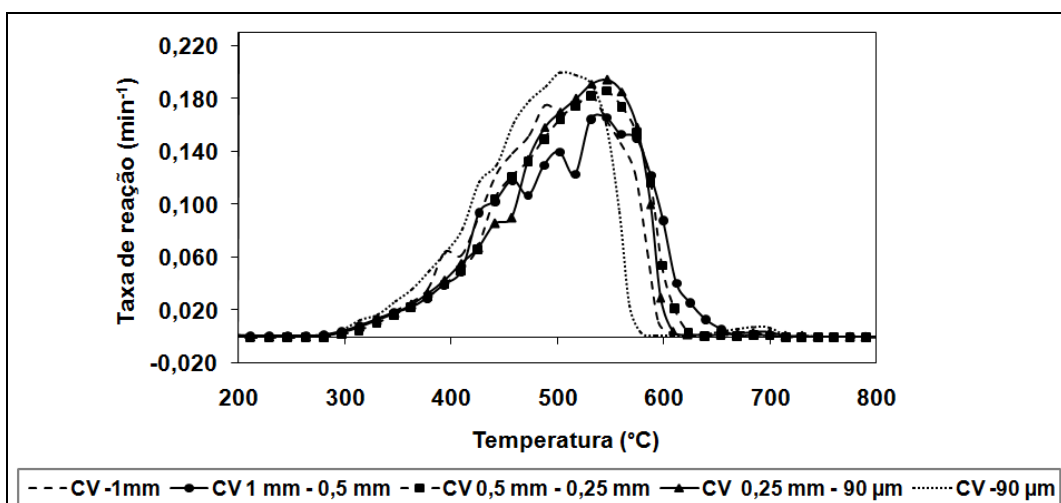


Figura 27. Perfis de combustão das faixas granulométricas de CV

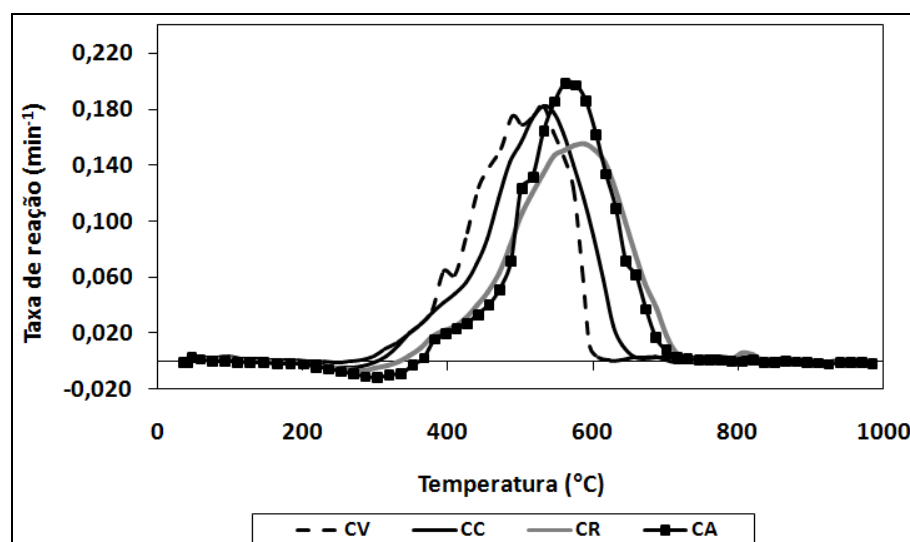


Figura 28. Perfis de combustão dos carvões individuais (CV abaixo de 1 mm)

Tabela 10. Temperaturas características de combustão das amostras de carvões individuais

Amostra	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	Intervalo de combustão (Tf-Ti) (°C)
CV (-1 mm)	381	510	598	215
CV 1 mm - 0,5 mm	384	538	642	257
CV 0,5 mm - 0,25 mm	390	539	614	224
CV 0,25 mm - 90 µm	388	539	604	217
CV -90 µm	368	503	575	207
CC	382	539	642	260
CR	424	589	710	286
CA	455	561	698	243

A Figura 27 mostra que os perfis de combustão são aproximadamente simétricos, logo as faixas de CV apresentam comportamentos similares em relação à reatividade ao ar, revelando temperaturas características semelhantes. Este fato pode ser comprovado pelos dados da Tabela 10. Observa-se que as faixas começam a queimar em temperaturas muito próximas (em média, 382 °C). Porém as temperaturas finais de queima variam mais, de 598 até 642 °C. Um fato interessante que se pode visualizar na Figura 27 é que para as faixas de maior granulometria, ou seja, CV – 1 mm e CV 1 mm – 0,5 mm, há várias inflexões nos perfis de combustão, indicando que há partículas de diferentes reatividades queimando. Isto poderia ser atribuído a alguma contaminação. Conforme mencionado, o parâmetro de avaliação de combustibilidade adotado no presente estudo foi a temperatura de pico. Optou-se pela fração mais grosseira, abaixo de 1 mm, como a faixa granulométrica para a formulação das misturas,

pois exige menos moagem e apresenta boa combustibilidade. A partir deste momento a fração CV – 1 mm passa a ser identificada apenas como CV para simplificação da nomenclatura.

Para avaliar se as diferenças encontradas entre as temperaturas de pico foram significativas, foi realizado um estudo estatístico utilizando Tabela ANOVA com o software Excel 2010. De acordo com o teste F, se o F calculado for maior que o tabelado, há diferença significativa entre os valores do parâmetro em questão, neste caso a T_p . Quando as diferenças foram significativas, efetuou-se também uma comparação múltipla de médias. Em uma comparação múltipla de médias a diferença entre estas será significativa se for maior que o limite de decisão – L_d (RIBEIRO e CATEN, 2000). Os resultados estatísticos estão apresentados no Apêndice C. Foi verificado que as faixas de CV não mostraram diferenças significativas entre si para a temperatura de pico, logo a combustibilidade foi independente da granulometria para o carvão vegetal no intervalo escolhido para o estudo, o que concorda com os resultados obtidos por Assis (1991) em um simulador da zona de combustão do alto-forno. Logo, conclui-se que embora tenham sido utilizados equipamentos diferentes, chega-se ao mesmo resultado: para granulometrias inferiores a 1 mm a combustibilidade não se altera.

Observa-se na Figura 28 uma nítida diferença entre os perfis dos carvões fósseis de diferentes *ranks*. O CV tem maior combustibilidade que os carvões fósseis, como indica sua temperatura de pico mais baixa (510 °C). Para os carvões, observa-se que o CC é o mais reativo, apresentando a menor temperatura de pico (539 °C), seguido pelo CA ($T_p = 561$ °C) e pelo CR ($T_p = 589$ °C). Verifica-se que o carvão alto volátil (CC) e o carvão vegetal exibiram perfis de combustão com temperaturas características próximas, conforme já tinha sido observado por Pohlmann *et al.*, (2012). Comparando-se os carvões que são misturas (CR e CA), o carvão CR contém vitrinitas de menor poder refletor (0,643 Ro%), logo sua queima inicia antes do CA, que contém vitrinitas de maior poder refletor (0,826 Ro%). Observa-se também que a T_f é mais alta para o carvão CR, sendo condizente com a presença dos antracitos, que por serem de alto *rank* possuem maiores T_i , T_p e T_f (RUBIERA *et al.*, 2002). O maior intervalo de combustão observado para o carvão CR ocorre porque sua queima inicia antes do CA e termina depois, demonstrando a maior diferença de reatividade entre seus componentes (OSÓRIO *et al.*, 2007). Portanto, os antracitos justificam a menor combustibilidade do carvão CR.

Conforme visto anteriormente, valores negativos de reatividade na fase inicial das curvas correspondem a quimissorção de oxigênio na estrutura do carvão (ALONSO *et al.*, 2001b). Este efeito foi mais pronunciado nos carvões fósseis, praticamente não sendo

visualizado no carvão vegetal, como mostra a Figura 28. Para os carvões fósseis, considerando os resultados de temperatura inicial de queima pode-se observar que há um aumento desta temperatura com o decréscimo no teor de voláteis (conforme mostrado na Tabela 4 de análise imediata). Já a temperatura de pico está relacionada ao *rank* do carvão e a combustibilidade diminui com o aumento do *rank*. Portanto, a ordem de combustibilidade dos carvões fósseis conforme a temperatura de pico na Tabela 10, é CC > CA > CR.

4.1.2.2. Ensaios de reatividade ao CO₂

A Figura 29 apresenta as curvas de perda de massa (TG) versus tempo obtidas nos ensaios termogravimétricos para os *chars* das faixas granulométricas de moinha de carvão vegetal. Esta e todas as curvas deste tipo que serão apresentadas referem-se aos ensaios completos, ou seja, incluem a etapa de pirólise e a etapa de gaseificação.

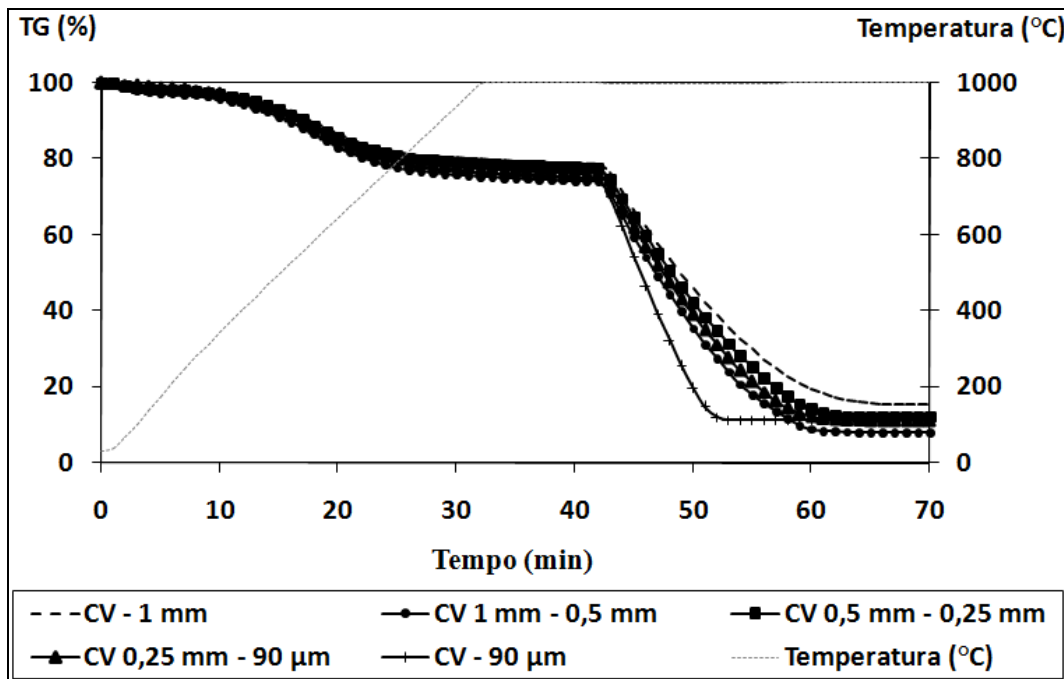


Figura 29. Curvas de TG das faixas granulométricas de CV

Conforme se observa, a perda de massa é semelhante para todas as faixas, exceto para a mais fina, que converte em tempo menor. Os teores de cinzas (estabilização da curva) das faixas ao final dos ensaios são variáveis, como foi visto na análise imediata (Tabela 4). A inclinação da curva na etapa de gaseificação tem relação com a reatividade frente ao CO₂ devido à perda mais pronunciada de massa, portanto a faixa abaixo de 90 µm apresenta uma reatividade um pouco maior devido a maior inclinação.

A Figura 30 apresenta as curvas de TG dos *chars* dos carvões fósseis individuais utilizados para a elaboração das misturas, juntamente com a curva do carvão vegetal.

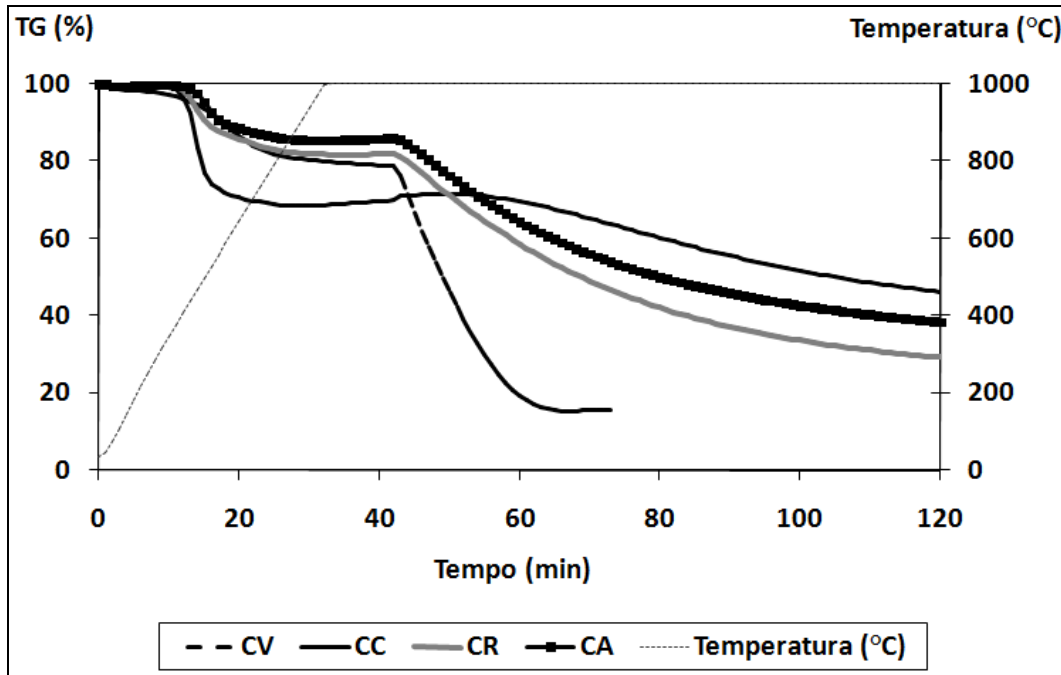


Figura 30. Curvas de TG dos carvões fósseis e do carvão vegetal

Avaliando a Figura 30, destaca-se a grande reatividade do *char* do CV frente aos *chars* dos demais carvões. Esta maior reatividade é evidenciada pela grande inclinação da curva e pelo rápido término da reação, ou seja, momento em que a perda de massa se torna constante. O *char* do CV apresenta término de reação em 70 minutos, enquanto os *chars* dos demais carvões nem em 120 minutos atingiram este ponto. Observa-se também uma perda maior de massa na pirólise para o carvão CC, condizente com seu maior teor de matéria volátil.

A Figura 31 apresenta as curvas da derivada da perda de massa (DTG) dos *chars* das faixas granulométricas de CV versus tempo, que fornece a taxa de reação ou reatividade.

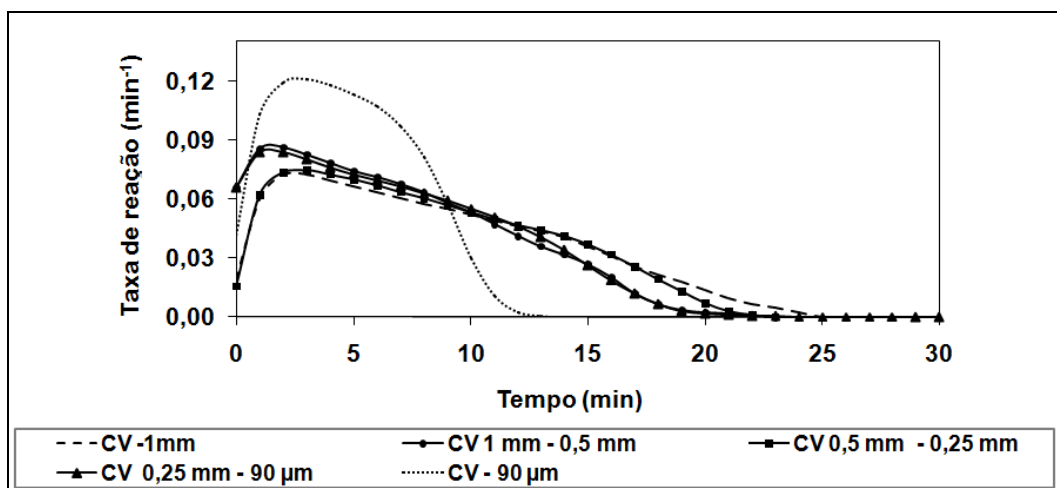


Figura 31. Curvas da DTG dos *chars* das faixas granulométricas de CV

Conforme se observa na Figura 31, o *char* da fração mais fina de CV tem uma reatividade um pouco superior à dos *chars* das demais faixas, como foi visto na Figura 29 pela inclinação da curva. Isso provavelmente se deve à maior área específica disponível para a reação em partículas de menor granulometria. Verifica-se que o ganho de reatividade pela redução do tamanho de partícula de 1 mm para abaixo de 90 μm é pequeno, não compensando a energia dispendida na moagem.

A Figura 32 mostra as curvas DTG dos *chars* dos carvões fósseis e do carvão vegetal.

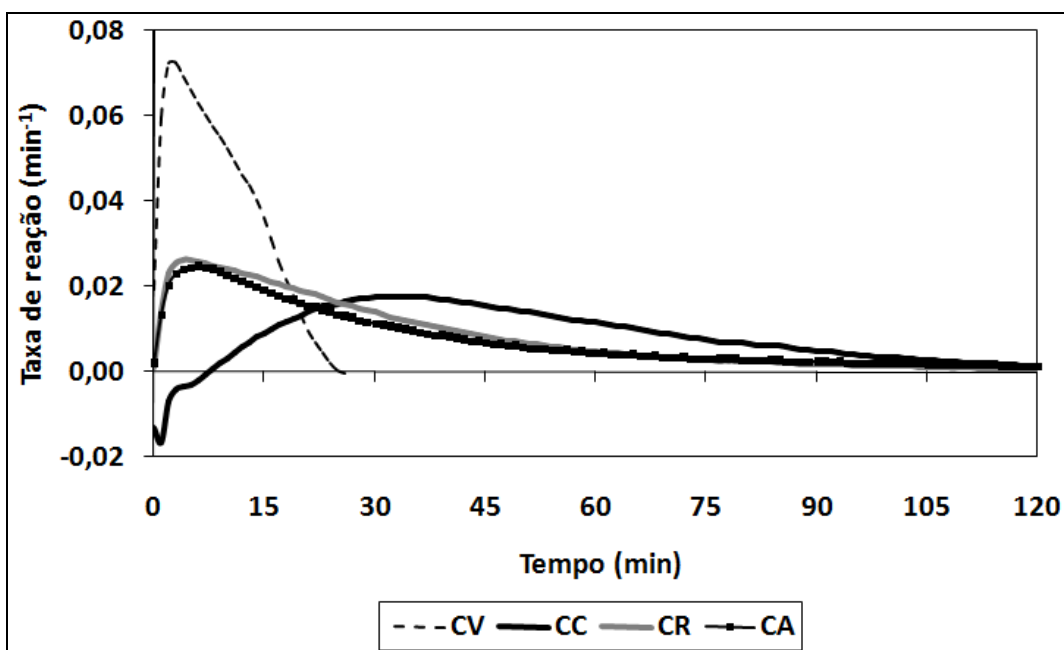


Figura 32. Curvas da DTG dos *chars* dos carvões fósseis e carvão vegetal

De acordo com Kastanaki e Vamvuka (2006), a biomassa faz parte do grupo de materiais carbonosos mais reativos por possuírem estruturas porosas altamente reativas. É

possível observar na Figura 32 o quão maior é a reatividade máxima do carvão vegetal comparada à dos carvões fósseis. Além disso, o tempo para atingir a taxa máxima é extremamente rápido. A taxa máxima foi atingida para todos os carvões antes de 10 minutos de reação, com exceção do CC. Em pouco mais de 20 minutos se dá o final da gaseificação do *char* do CV, ao passo que para os *chars* dos demais carvões a reação se completa somente após 120 minutos. É possível visualizar que o carvão CC, de baixo *rank*, apresenta valores de reatividade inicial negativos. Acredita-se que isto tenha relação com a quimissorção, como foi comentado no caso dos ensaios de combustibilidade (ALONSO, 2001b). É necessária uma investigação mais aprofundada sobre o motivo de este comportamento ocorrer apenas para o carvão CC.

Experimentos realizados em termobalança com vários tipos de carvões indicam que *chars* de carvões de baixo *rank* possuem reatividade superior aos *chars* de carvões de alto *rank* (CRELLING, 1995), pois sua estrutura mais desorganizada apresenta maior quantidade de sítios de C ativos (MÉNDEZ *et al.*, 2003). A reatividade reduzida do *char* do carvão baixo *rank* deste estudo (CC) pode estar relacionada à estrutura do *char*, pois em carvões betuminosos a fase plástica pode ocasionar a aglomeração dos poros formados, diminuindo a reatividade pela redução da área superficial. O carvão CC foi o que apresentou mais alto FSI (2,5) dentre os carvões em questão, conforme mostrado na Tabela 5, indicando um fraco poder aglutinante. Além disso, em análise preliminar, verificou-se que o *char* deste carvão apresentou uma aparência aglomerada, bastante distinta da dos demais. Uma investigação mais aprofundada a respeito da estrutura dos *chars* e de sua área superficial necessita ser realizada.

Pelas dificuldades de se medir a reatividade máxima já mencionadas, serão utilizadas as taxas a 50% de conversão como referencial, reunidas na Tabela 11 juntamente com os tempos para alcançar tal conversão.

Tabela 11. Taxa de reação ao CO₂ a 50% de conversão dos *chars* e tempo para atingir 50% de conversão

Amostra	R_{50%} (min⁻¹)	t_{50%} (min)
CV (-1 mm)	0,0592	7,8
CV 1 mm – 0,5 mm	0,0712	6,1
CV 0,5 mm – 0,25 mm	0,0624	7,4
CV 0,25 mm – 90 μm	0,0684	6,3
CV – 90 μm	0,1156	4,5
CC	0,0165	48,7
CR	0,0175	23,1
CA	0,0130	26,2

Verifica-se na Tabela 11 que o tempo para o *char* de CV atingir 50% de conversão foi de apenas 7,8 minutos. O menor tempo foi atingido pela faixa mais fina de CV, 4,5 minutos. Esta rapidez em relação aos *chars* dos demais carvões reflete a maior reatividade do carvão vegetal. O *char* de CV foi 4,6 vezes mais reativo que o do carvão CA, 3,6 vezes mais reativo que o do CC e 3,4 vezes mais reativo que o do CR. Como foi mencionado, o elevado tempo para o *char* do carvão CC atingir sua reatividade a 50% de conversão pode estar relacionado à sua estrutura e área superficial. Percebe-se que a diferença de $R_{50\%}$ entre os carvões fósseis não é tão grande, porém seus $t_{50\%}$ diferem bastante. Isto mostra que nem sempre esses parâmetros refletem a realidade. Contudo, de forma geral se pode dizer que a $R_{50\%}$ e o $t_{50\%}$ seguem a mesma ordem.

De acordo com a Tabela 11, verifica-se que a ordem decrescente de reatividade dos *chars* dos carvões individuais ao CO_2 é CV - 1 mm ($0,0592 \text{ min}^{-1}$) > CR - 90 μm ($0,0175 \text{ min}^{-1}$) > CC - 90 μm ($0,0165 \text{ min}^{-1}$) > CA - 90 μm ($0,0130 \text{ min}^{-1}$).

A elevada reatividade do *char* do CV pode ser explicada pela sua estrutura carbonosa característica, que é porosa e desordenada (SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001). A grafitização (ou ordenamento) depende da habilidade dos cristalitos de carbono de se alinharem e coalescerem. Esta habilidade depende da mobilidade dos cristalitos, que é favorecida pelo hidrogênio e impedida pelo oxigênio. De fato, os *chars* de biomassa normalmente contém maior teor de oxigênio que os de carvão fóssil (FERNANDO, 2006).

Visando uma correta avaliação das diferenças de $R_{50\%}$ e $t_{50\%}$ foi feita, assim como no caso da combustibilidade, uma análise de variância (ANOVA) dos resultados, disposta no Apêndice C. Verificou-se que a granulometria exerce influência sobre a reatividade do carvão vegetal. As diferenças significativas ocorrem entre as faixas:

- CV - 1 mm e CV 1 mm - 0,5 mm;
- CV -1 mm e CV -90 μm ;
- CV 1 mm - 0,5 mm e CV -90 μm ;
- CV 0,25 mm – 90 μm e CV -90 μm

Os tempos para 50% de conversão das faixas da CV também dependem da granulometria. Todas as faixas diferem entre si, exceto:

- CV 0,5 – 0,25 mm e CV 0,25 mm – 90 μm
- CV – 1 mm e CV 0,5 mm – 0,25 mm
- CV 1 mm – 0,5 mm e CV 0,25 mm – 90 μm

Quanto aos carvões individuais e $R_{50\%}$, os únicos que não diferem entre si são:

- CC e CR
- CC e CA

Em relação ao $t_{50\%}$, os únicos carvões que não diferem entre si são o CR e CA.

A Figura 33 mostra o comportamento da taxa de reação dos *chars* com a conversão ao CO_2 .

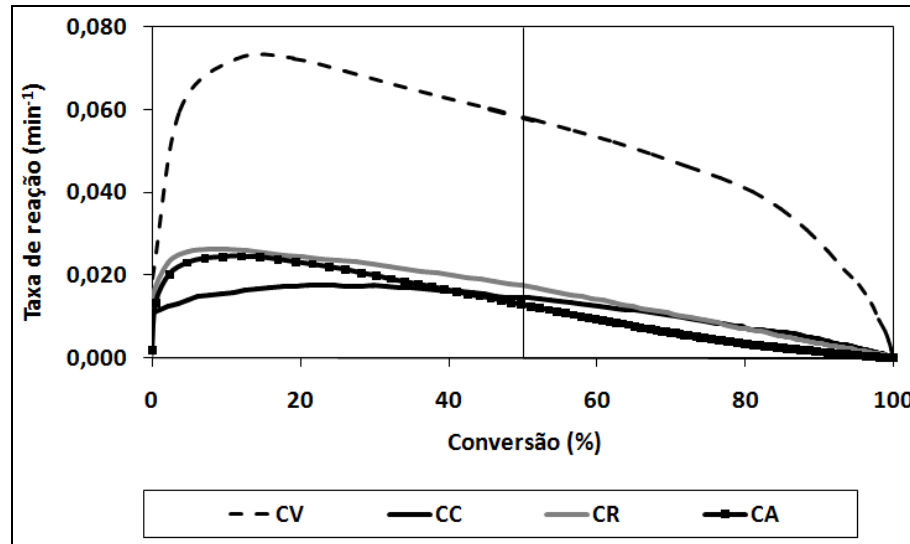


Figura 33. Taxa de reação dos *chars* versus conversão

Conforme se observa na Figura 33, a taxa de reação aumentou inicialmente com o aumento da conversão, atingiu um máximo e então diminuiu, o que está de acordo com o trabalho de Wu *et al.* (2006). Normalmente a mudança na taxa está relacionada a mudanças na área superficial durante a gaseificação. A porosidade do *char* aumenta gradualmente em baixas conversões devido à abertura dos poros e ao alargamento dos já abertos. Em maiores conversões a porosidade diminui devido à sinterização dos poros vizinhos e ao desaparecimento dos poros causado pelo consumo da parte carbonosa (WU *et al.*, 2006). Diferente dos carvões fósseis, cuja taxa é baixa em maiores conversões, o *char* de CV apresentou taxas altas próximo ao final da reação, quando a reatividade caiu abruptamente. Uma menor taxa em maiores conversões foi observada para o carvão CA, o menos reativo de todos.

4.2. Misturas

4.2.1. Caracterização

Na Tabela 12 estão contidos os resultados obtidos na análise imediata para as misturas, com um comparativo com os carvões individuais destacados em cinza.

Tabela 12. Análise imediata das misturas e carvões individuais

Amostra	U (%)	Cz_{bs} (%)	MV_{bs} (%)	CF_{bs} (%)
CV	5,3	4,5	24,2	71,3
CC	2,4	8,8	40,4	50,9
CC:CV 90:10	2,6	8,8	37,5	53,7
CC:CV 80:20	2,6	8,5	35,7	55,8
CC:CV 50:50	2,2	7,4	32,3	60,3
CR	2,8	10,4	20,9	68,8
CR:CV 90:10	2,5	9,9	21,2	69,0
CR:CV 80:20	3,1	9,3	21,4	69,3
CR:CV 50:50	3,8	7,7	22,7	69,6
CA	1,7	9,6	17,1	73,3
CA:CV 90:10	2,0	9,9	17,5	72,6
CA:CV 80:20	2,0	9,1	18,9	72,0
CA:CV 50:50	3,3	7,9	20,0	72,1

Verifica-se que em geral houve uma tendência de aumento do teor de umidade pela adição de CV para todos os carvões. Como a umidade livre pode apresentar grande variabilidade devido às condições ambientes, podem ocorrer desvios desse comportamento.

Conforme a proporção de CV aumentou, houve uma tendência de redução do teor de cinzas, cuja máxima redução foi observada para a mistura com o carvão CA, na proporção 50:50. Todas as misturas apresentaram até 10% de cinzas, enquadrando-se na faixa adequada para injeção. O menor teor de cinzas foi alcançado pela mistura com CC na proporção 50:50, porém a máxima redução do teor de cinzas em relação ao carvão fóssil foi observada para a mistura de CR com 50% de CV. Pequenos aumentos de teores de cinzas podem ser atribuídos à heterogeneidade das amostras, cujos constituintes possuem diferenças de densidade, tamanho e formato de partícula.

Para o carvão CC, alto volátil, a adição de CV acarretou a redução do teor de matéria volátil, especialmente na mistura com 50% de CV. Isto é um ponto positivo visto que esse carvão está ligeiramente acima do limite de 40% estabelecido para a matéria volátil. Um carvão com elevado teor de matéria volátil reduz a temperatura de chama em maior grau (CRELLING, 1995) e pode provocar engaiolamentos e subseqüentes arriamentos de carga (DEFENDI, 2006), sendo seu controle de extrema importância. Além disso, é importante a redução da matéria volátil das misturas com CC, pois do contrário haverá redução da taxa de substituição. No caso do carvão CA, baixo volátil, o comportamento observado foi o oposto: aumento da matéria volátil com a proporção de CV. O carvão CR exibiu comportamento semelhante ao CA quanto aos voláteis. Considera-se que as melhores misturas em termos de

taxa de substituição são as com o carvão CA, pois as mesmas apresentam os maiores teores e carbono fixo, com médio teor de voláteis.

A respeito do carbono fixo, o carvão CC apresentou uma relação de proporcionalidade direta quanto ao seu teor e a quantidade de CV agregado. O maior teor de carbono fixo (60,3%) foi obtido na mistura com 50% de CV. Em misturas com CR o teor de carbono fixo não se alterou. No caso do CA, houve uma pequena redução do carbono fixo, cuja redução máxima foi para a mistura 50:50.

Tabela 13 estão os valores dos diâmetros das partículas das misturas comparando com os carvões fósseis e vegetal. No Apêndice A, figuras 9 a 17 são exibidos os histogramas das distribuições granulométricas das misturas produzidas.

Tabela 13. Distribuição de tamanho das partículas das misturas e dos carvões individuais

Amostra	d_{médio} (µm)	d_{90%} (µm)	d_{50%} (µm)	d_{10%} (µm)
CV	596,13	1466,83	392,65	21,78
CC	41,80	78,75	39,30	6,32
CC:CV 90:10	33,63	68,07	30,07	3,56
CC:CV 80:20	30,99	61,88	28,10	3,05
CC:CV 50:50	170,24	713,71	39,92	4,56
CR	27,64	57,86	23,83	2,41
CR:CV 90:10	32,06	66,41	27,63	3,46
CR:CV 80:20	33,71	69,46	29,34	3,66
CR:CV 50:50	333,51	1044,76	62,06	6,32
CA	29,82	69,95	22,73	2,03
CA:CV 90:10	24,89	54,91	20,05	1,88
CA:CV 80:20	28,22	62,03	22,55	2,23
CA:CV 50:50	38,65	86,49	30,34	3,04

d_{médio}: diâmetro médio; d_{90%}, d_{50%} e d_{10%}: Percentagens (90, 50 e 10%) as quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

Comparando-se os dados das misturas aos dos carvões fósseis para avaliar o efeito da adição de CV, observa-se que para os carvões CC e CR a adição de até 20% de CV provocou pouca alteração nos tamanhos de partícula, porém com 50% ocorreu um grande aumento de tamanho devido à maior proporção de frações de tamanhos maiores presentes no CV. Nas misturas com CA o aumento de tamanho das partículas foi pequeno nas misturas com 50% de CV, tendo sido observada até mesmo uma redução de tamanho para as misturas com 10 e 20% de CV. Esperava-se que o d_{médio} e o d_{90%} das partículas dessas misturas aumentassem, especialmente na mistura 50:50, tendo em vista que a adição de CV contribui com partículas

grandes. Este desvio do comportamento previsto provavelmente ocorreu porque o CV é constituído de partículas das mais variadas granulometrias e, por alguma razão, a mistura CA:CV 50:50 foi constituída principalmente de partículas menores de carvão vegetal. Acredita-se que problemas de segregação de material devido às diferentes densidades do carvão CA e CV possam ter ocorrido.

4.2.2. Análise termogravimétrica

4.2.2.1. Ensaio de combustão

A Figura 34 apresenta os perfis de combustão das misturas de CV com o carvão CC, enquanto na Figura 35 estão os perfis de combustão das misturas CR:CV e na Figura 36, os das misturas CA:CV.

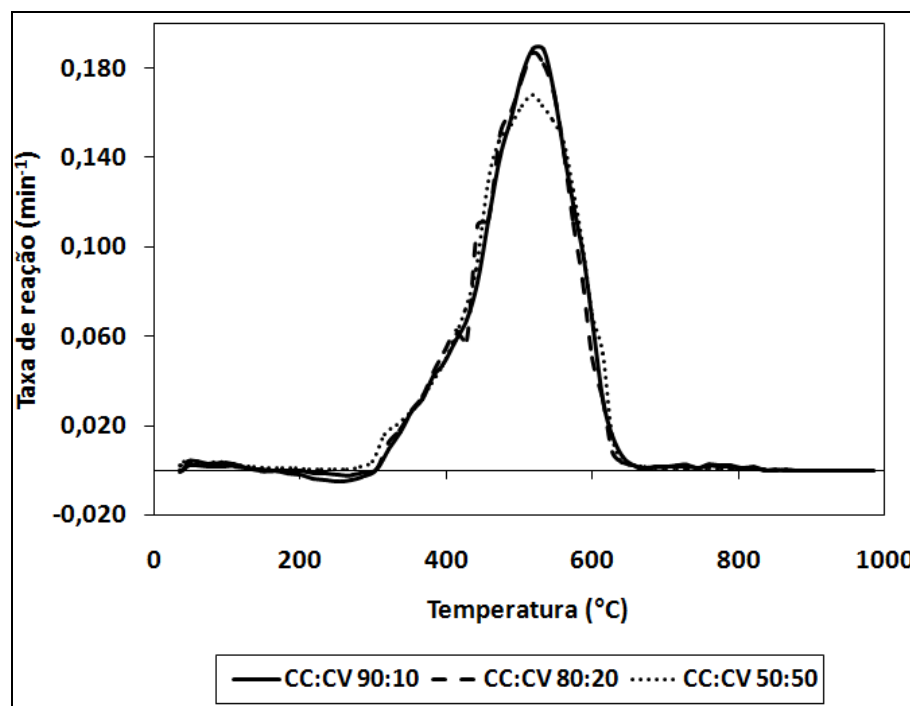


Figura 34. Perfis de combustão das misturas CC:CV

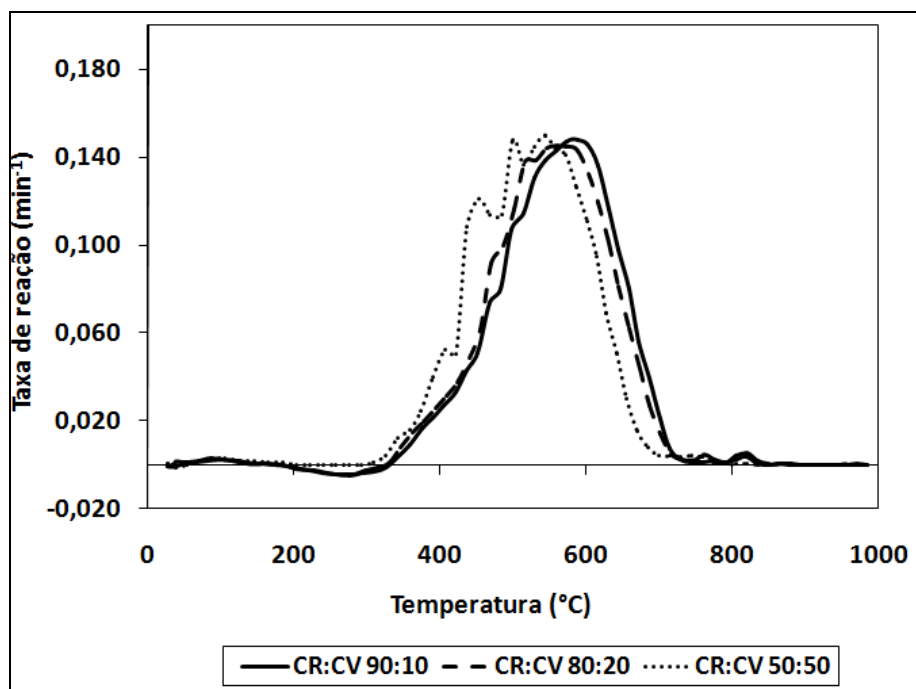


Figura 35. Perfis de combustão das misturas CR:CV

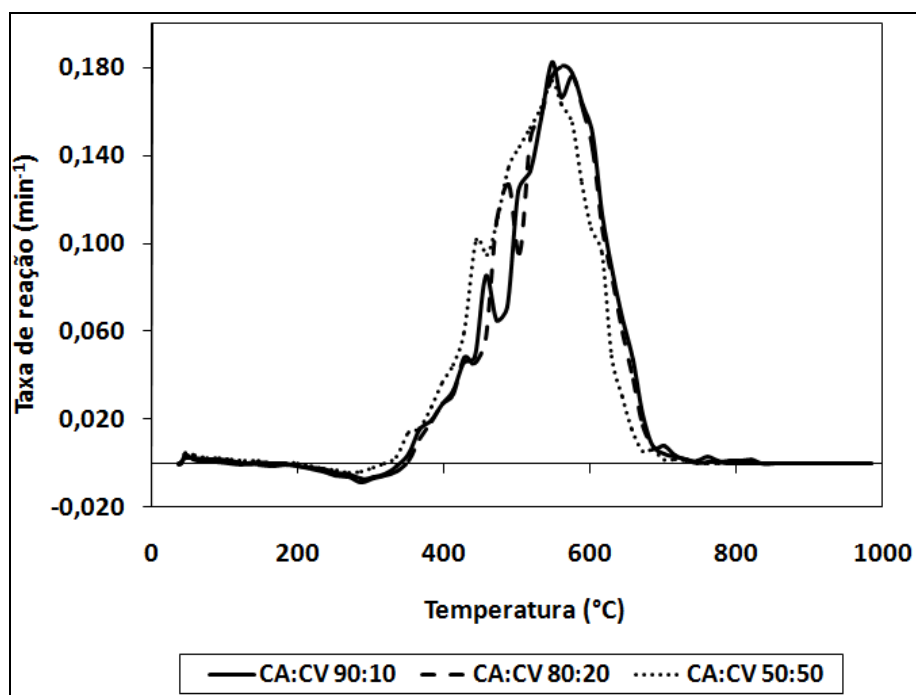


Figura 36. Perfis de combustão das misturas CA:CV

Observa-se que os perfis de combustão para todas as misturas com 10 e 20% de CV foram bastante similares entre si. No caso de adição de 50% de CV, o perfil de combustão que mais apresentou diferenças foi com o carvão CR, que mostrou mais inflexões, ou seja, partículas de diferentes reatividades. O comportamento das misturas com CR era esperado, visto que este carvão é composto por misturas de quatro carvões, logo seu comportamento é o

mais imprevisível. As inflexões observadas nos perfis de combustão dos carvões CR e CA são justificadas pelos diferentes macerais do mesmo *rank* e de diferentes *ranks* observados queimando de maneira diferente, o que está de acordo com a análise petrográfica. A adição de CV parece ter proporcionado uma maior uniformidade de queima nas misturas com CC e CA, representada pelo menor número de inflexões.

De modo a auxiliar a visualização da influência da adição de CV no comportamento de combustão das misturas, as Figuras 37 a 39 mostram comparativamente os perfis de combustão das misturas na proporção 50:50 e os perfis dos carvões individuais. A Figura 40 apresenta os três perfis de combustão das misturas com 50% de CV, enquanto na Tabela 14 estão apresentadas as temperaturas características e intervalos de combustão para as misturas com comparativo para os carvões individuais.

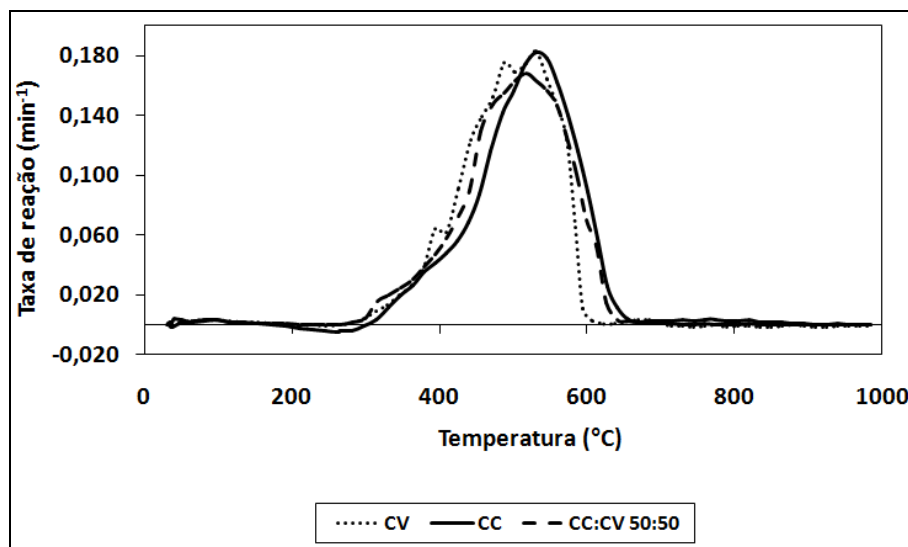


Figura 37. Comparativo do perfil de combustão da mistura CC:CV 50:50 com os perfis de seus componentes

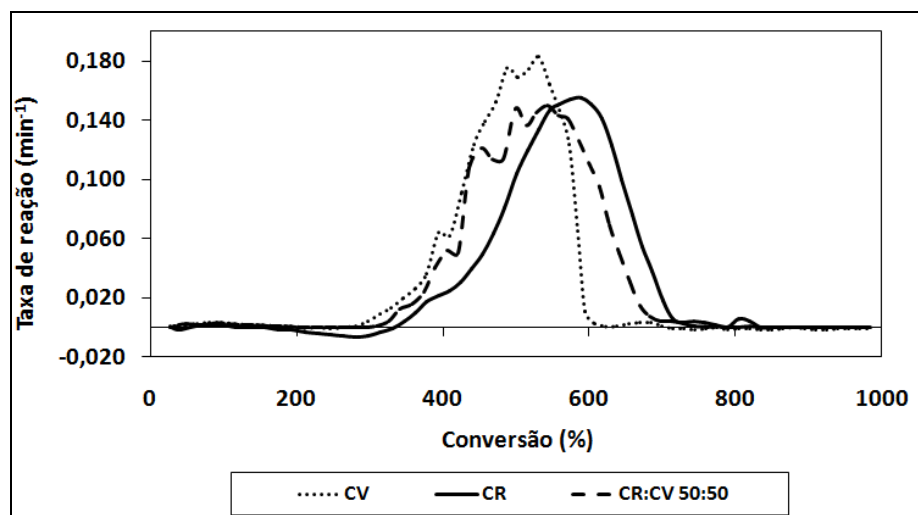


Figura 38. Comparativo do perfil de combustão da mistura CR:CV 50:50 com os perfis de seus componentes

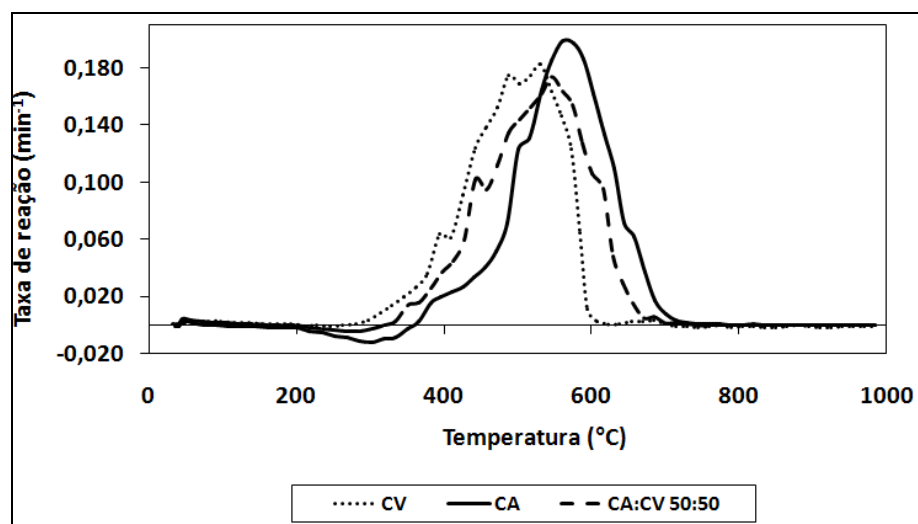


Figura 39. Comparativo do perfil de combustão da mistura CA:CV 50:50 com os perfis de seus componentes

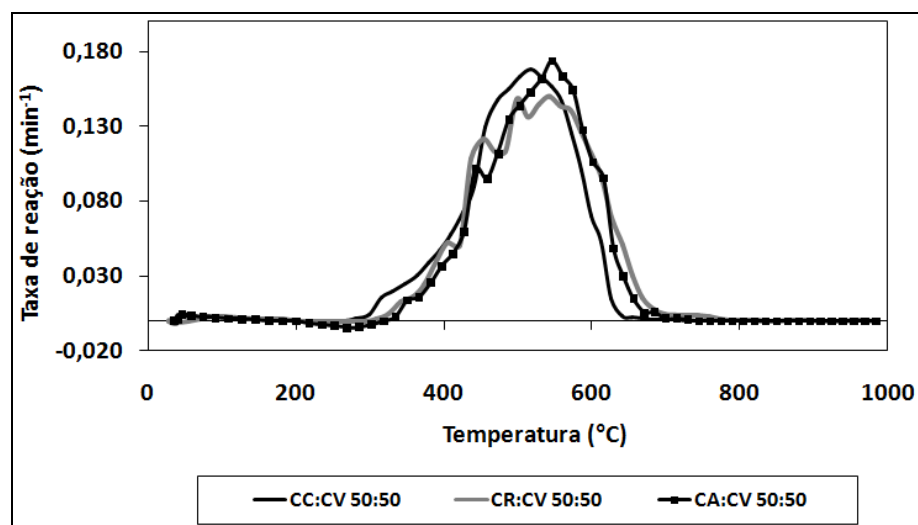


Figura 40. Comparativo dos perfis de combustão das misturas na proporção 50:50

Tabela 14. Temperaturas características de combustão para as misturas e carvões individuais

Amostra	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	Intervalo de combustão (Tf-Ti) (°C)
CV	381	510	598	215
CC	382	539	642	260
CC:CV 90:10	376	526	635	259
CC:CV 80:20	374	519	616	242
CC:CV 50:50	369	517	631	261
CR	424	589	710	286
CR:CV 90:10	412	580	712	300
CR:CV 80:20	403	560	705	302
CR:CV 50:50	382	543	680	298
CA	455	561	698	243
CA:CV 90:10	421	554	684	263
CA:CV 80:20	419	561	678	258
CA:CV 50:50	394	547	664	270

Conforme se observa nas Figuras 37 a 39, houve um deslocamento dos perfis de combustão das misturas para temperaturas mais baixas em relação aos carvões fósseis. Além disso, em geral o comportamento das misturas foi intermediário ao de seus componentes. Observa-se na Figura 40 e na Tabela 14 que a menor temperatura de pico das misturas com 50% de CV é obtida pela mistura com o carvão CC.

Tomando como base os perfis de combustão e as temperaturas características, observa-se uma tendência de redução na temperatura de pico com a adição de CV, indicando um aumento da combustibilidade. Esse fato pode ser explicado pelo efeito combinado de pirólise e combustão dos voláteis proporcionado pelo carvão vegetal conforme mostrado no item 2.8. Além disso, devido a maior diferença entre as reatividades dos carvões componentes das misturas houve uma tendência de aumento dos intervalos de combustão.

Comparando-se apenas as misturas com 50% de CV (as mais influenciadas por esta adição) aos carvões individuais, verifica-se que a mistura com CR foi aquela na qual a combustibilidade mais aumentou, tendo sua temperatura de pico reduzida em 46 °C em relação ao carvão CR isolado. Além disso, seu perfil de combustão foi o que sofreu mais alterações. As misturas com os carvões CC e CA apresentaram reduções de Tp de 22 e 14°C em relação a seus carvões fósseis, respectivamente. De todas as misturas produzidas a que apresentou maior combustibilidade foi a CC:CV 50:50, enquanto que a menor combustibilidade foi observada para a mistura CR:CV 90:10.

A análise estatística apresentada no Apêndice C revelou que:

- não há diferenças significativas entre as temperaturas de pico do carvão CC e suas misturas;
- no caso do carvão CR e misturas, as diferenças de T_p são significativas entre CR-CR:CV 80:20, CR-CR-CV 50:50 e misturas 90:10 e 50:50.
- não há diferenças significativas entre as T_p 's do carvão CA e suas misturas.

Essa ausência de diferenças significativas entre os carvões CC e CA e suas respectivas misturas deve ser vista com cuidado, pois sabe-se que um tratamento estatístico se torna mais confiável à medida que o número de amostras aumenta. Neste caso, utilizaram-se somente ensaios em duplicata. Observando as temperaturas de pico das misturas, verifica-se que realmente elas tendem a decrescer com o acréscimo de CV.

4.2.2.2. Ensaios de reatividade ao CO_2

Nas Figuras 41 a 43 estão mostradas as curvas de perda de massa de todas as misturas.

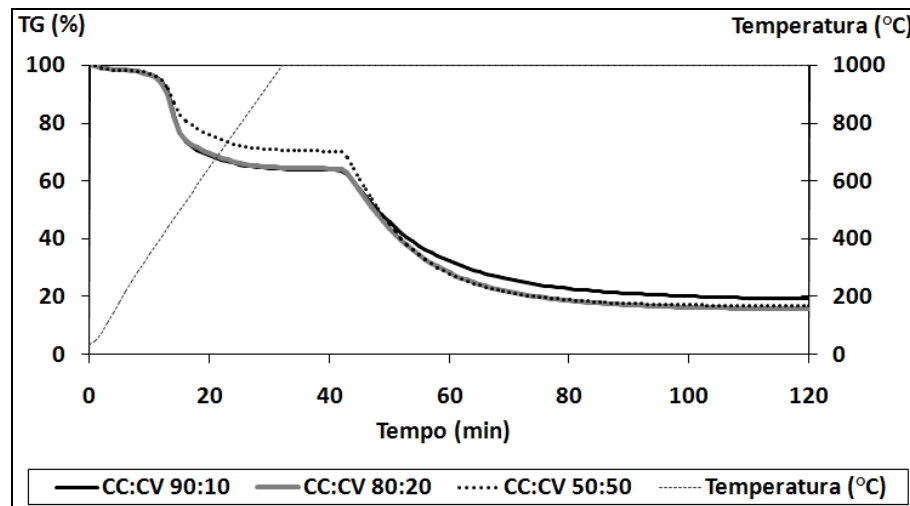


Figura 41. Curvas de TG das misturas CC:CV

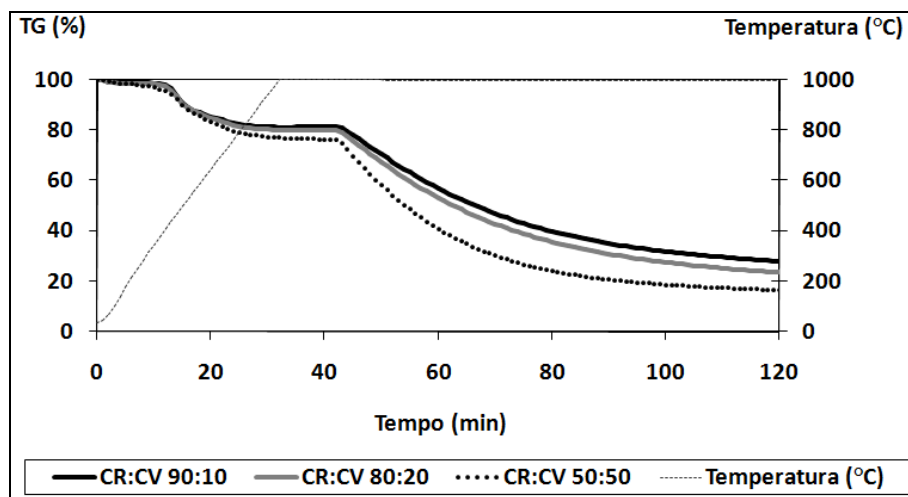


Figura 42. Curvas de TG das misturas CR:CV

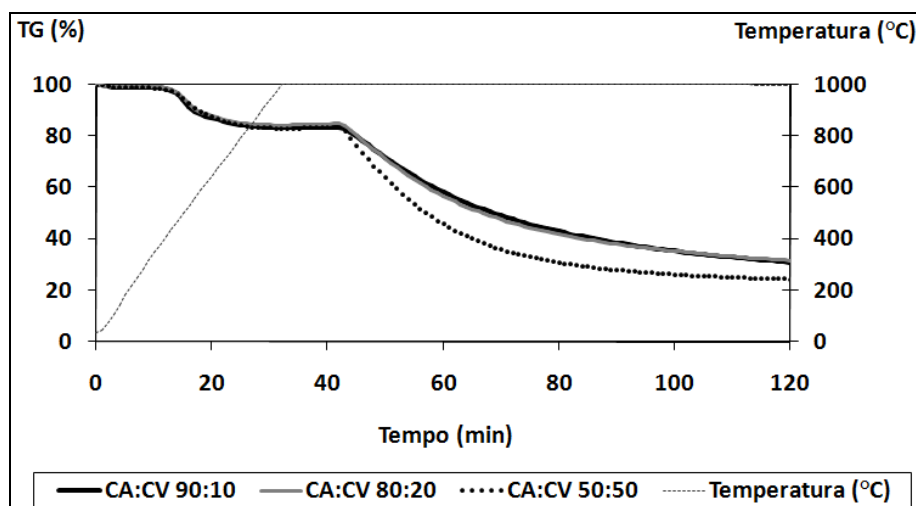


Figura 43. Curvas de TG das misturas CA:CV

Como pode-se observar nas Figuras 41 a 43, o comportamento das misturas com 10 e 20% de CV é bastante similar, sendo que as maiores variações são apresentadas para as misturas com 50% de CV, em especial as misturas com CR e CA. Na Figura 41 é possível verificar a redução do teor de voláteis da mistura com 50% de CC e 50% de CV, representada por uma perda de massa menor na etapa de pirólise em relação às misturas com 10 e 20% de CV.

Nas Figuras 44 a 46 tem-se a representação apenas das misturas mais reativas, ou seja, as com adição de 50% de carvão vegetal, comparando-as com os carvões isolados que lhes deram origem.

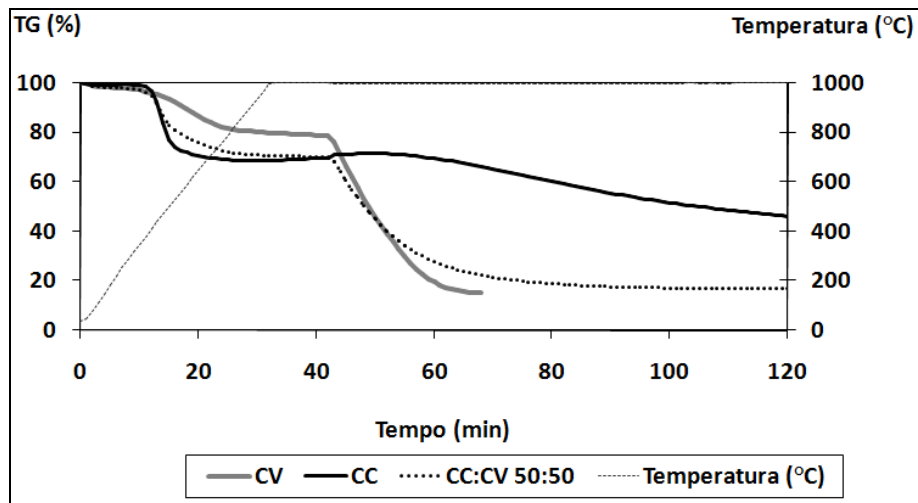


Figura 44. Curvas de perda de massa da mistura de CC:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem

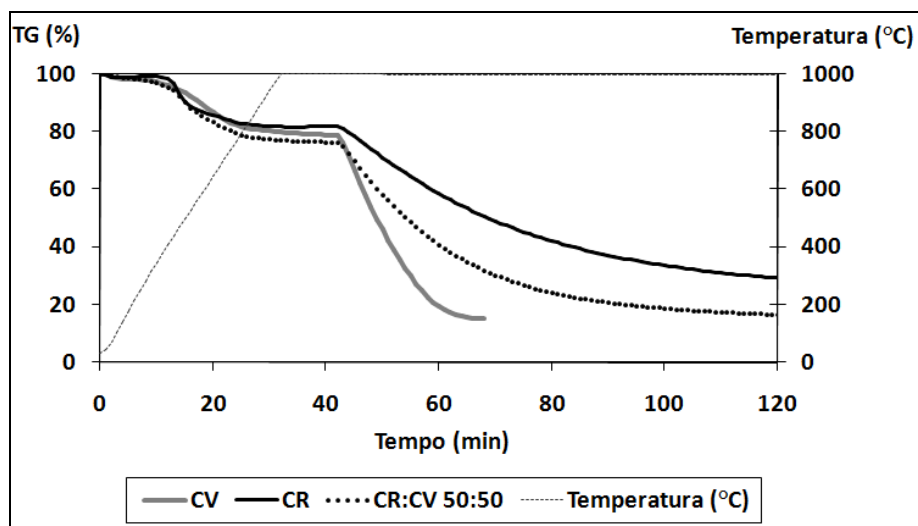


Figura 45. Curvas de perda de massa da mistura de CR:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem

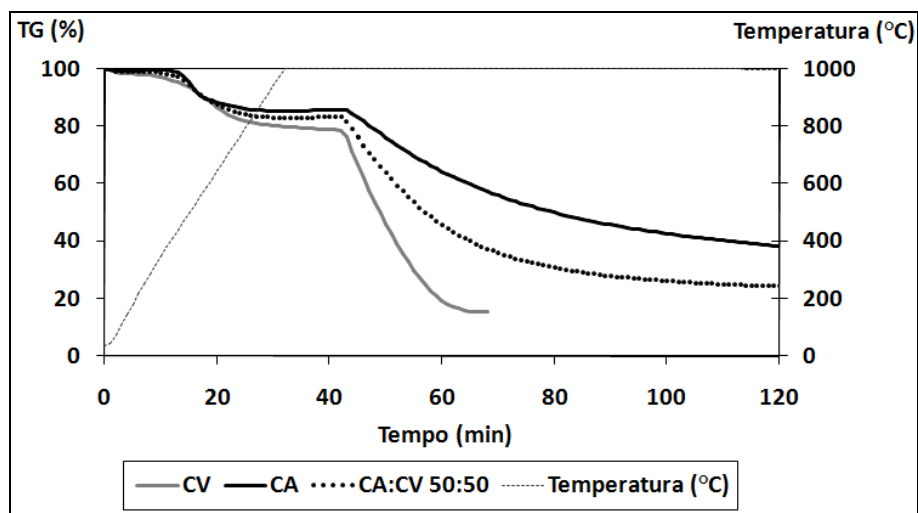


Figura 46. Curvas de perda de massa da mistura de CA:CV 50:50 e dos carvões individuais que a constituem

Na Figura 45 fica evidente o grande ganho de reatividade do carvão CC quando em mistura com CV. Em cerca de 80 minutos a reação da mistura CC:CV 50:50 tem seu término, contra os mais de 120 minutos necessários para a conversão total do carvão CC. As misturas de CR e CA também apresentam um término de reação mais rápida, porém em menor grau.

Nas Figuras 47 a 49 são apresentadas as curvas de derivada da perda de massa (DTG) das misturas.

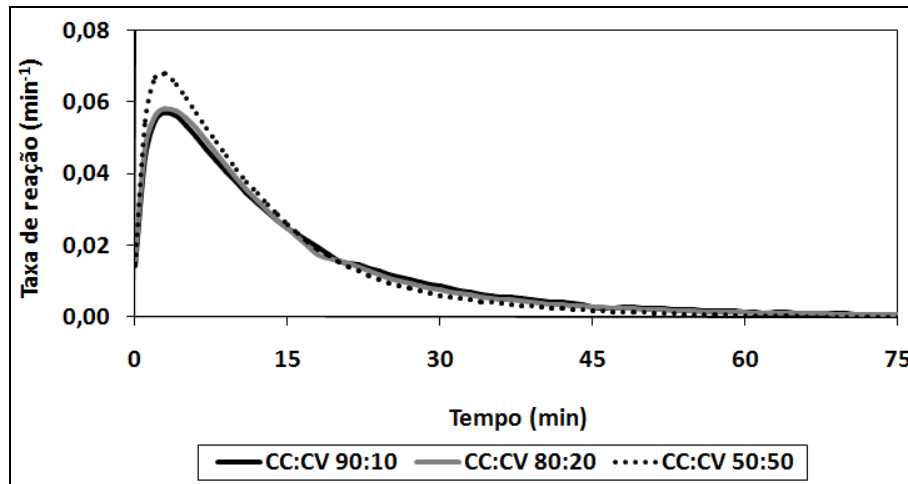


Figura 47. Curvas de DTG das misturas CC:CV

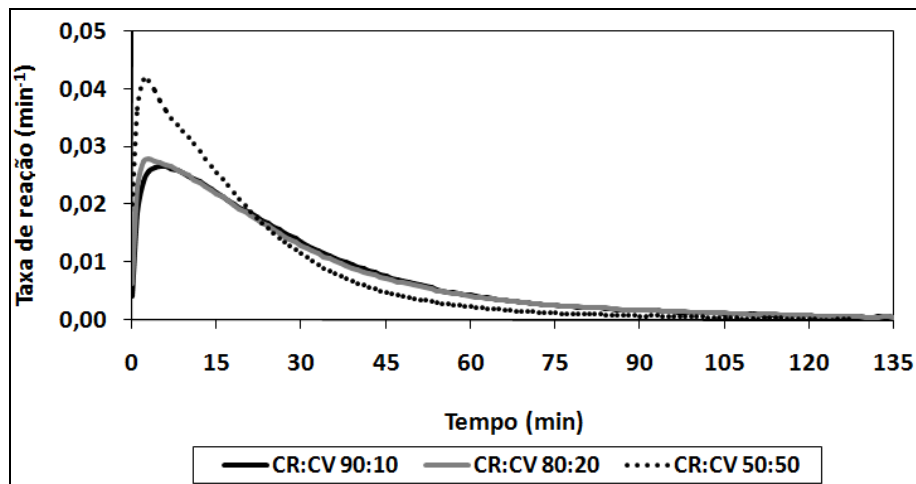


Figura 48. Curvas de DTG das misturas CR:CV

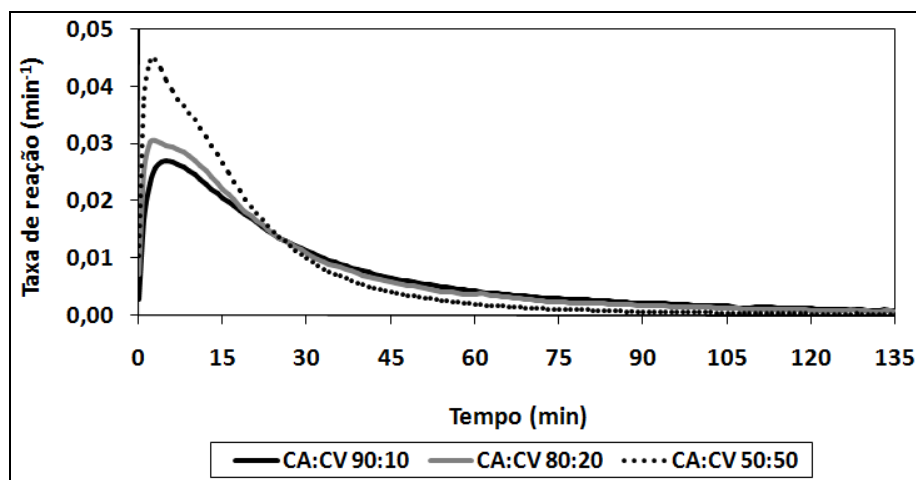


Figura 49. Curvas de DTG das misturas CA:CV

Observa-se nas Figuras 47 a 49 os incrementos de reatividade que ocorreram com o acréscimo da proporção de carvão vegetal. Nas Figuras 50 a 52 estão apresentadas as curvas da derivada da perda de massa para as misturas 50:50, as mais representativas, e de seus componentes individuais.

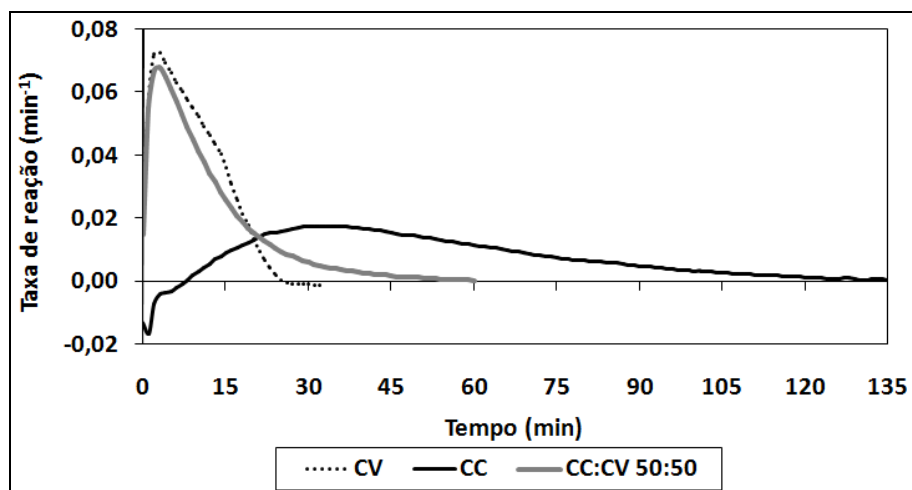


Figura 50. Curvas de DTG da mistura CC:CV 50:50 e de seus componentes individuais

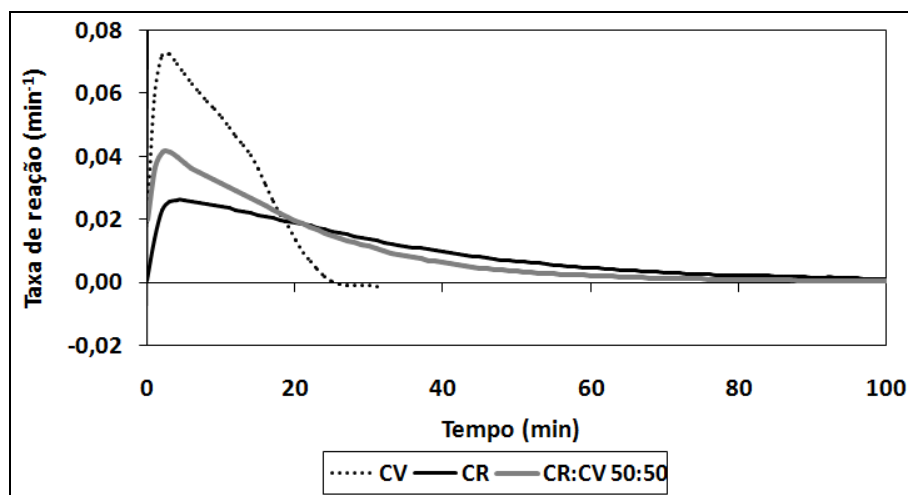


Figura 51. Curvas de DTG da mistura CR:CV 50:50 e de seus componentes individuais

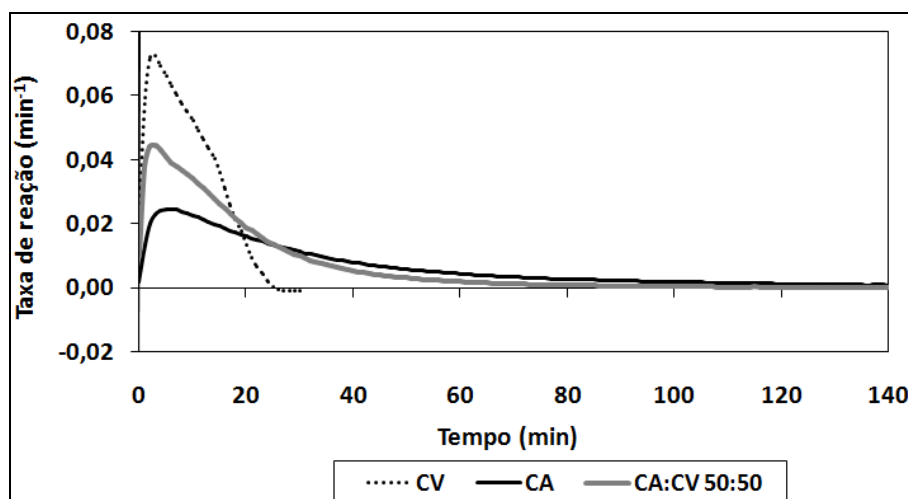


Figura 52. Curvas de DTG da mistura CA:CV 50:50 e de seus componentes individuais

Notavelmente o maior ganho de reatividade devido à adição de carvão vegetal foi obtido com a mistura com o carvão CC, mostrada na Figura 50. Nesta figura verifica-se que o comportamento da mistura CC:CV 50:50 durante a gaseificação foi bastante similar ao apresentado pelo CV puro. Na Tabela 15 encontram-se os valores da reatividade a 50% de conversão e o tempo para atingir esta conversão com um comparativo com os carvões individuais.

Tabela 15. Taxa de reação ao CO₂ a 50% de conversão dos *chars* das misturas e tempo para atingir 50% de conversão

Amostra	R_{50%} (min⁻¹)	t_{50%} (min)
CV	0,0592	7,8
CC	0,0165	48,7
CC:CV 90:10	0,0366	10,5
CC:CV 80:20	0,0395	9,9
CC:CV 50:50	0,0466	8,6
CR	0,0175	23,1
CR:CV 90:10	0,0179	22,0
CR:CV 80:20	0,0178	21,3
CR:CV 50:50	0,0261	14,5
CA	0,0130	26,2
CA:CV 90:10	0,0148	23,3
CA:CV 80:20	0,0176	19,7
CA:CV 50:50	0,0306	12,9

Na Tabela 15 verifica-se que há uma tendência de aumento da R_{50%} e conseqüente redução de t_{50%} com a proporção de carvão vegetal adicionado. Em relação ao carvão CC, observa-se nesta tabela que uma baixa reatividade só é verificada para o carvão puro. Com qualquer proporção de CV adicionado, esse efeito desaparece. Uma possível explicação seria o fato de o carvão vegetal, por ser um material inerte à aglutinação, impedir a aglomeração do carvão CC durante a pirólise. Dessa forma, a superfície das partículas do *char* gerado estaria mais exposta para a reação na gaseificação.

A análise estatística (Apêndice C) possibilitou verificar o seguinte em relação a reatividade a 50% de conversão para as misturas:

- o carvão CC difere significativamente de todas as suas misturas. Também diferem as misturas 90:10 e 50:50;
- pela comparação múltipla de médias em relação ao carvão CR, as amostras que apresentam diferenças significativas são CR-CR:CV 50:50, misturas 90:10-50:50 e misturas 80:20-50:50;
- no caso do carvão CA, este e todas as suas misturas diferem entre si.

Na Figura 53, tem-se o comportamento da taxa de reação com a conversão para todas as misturas. Observa-se que a 50% de conversão, a base utilizada neste trabalho, a mistura de maior reatividade é a CC:CV 50:50, enquanto que a de menor reatividade é a CA:CV 90:10.

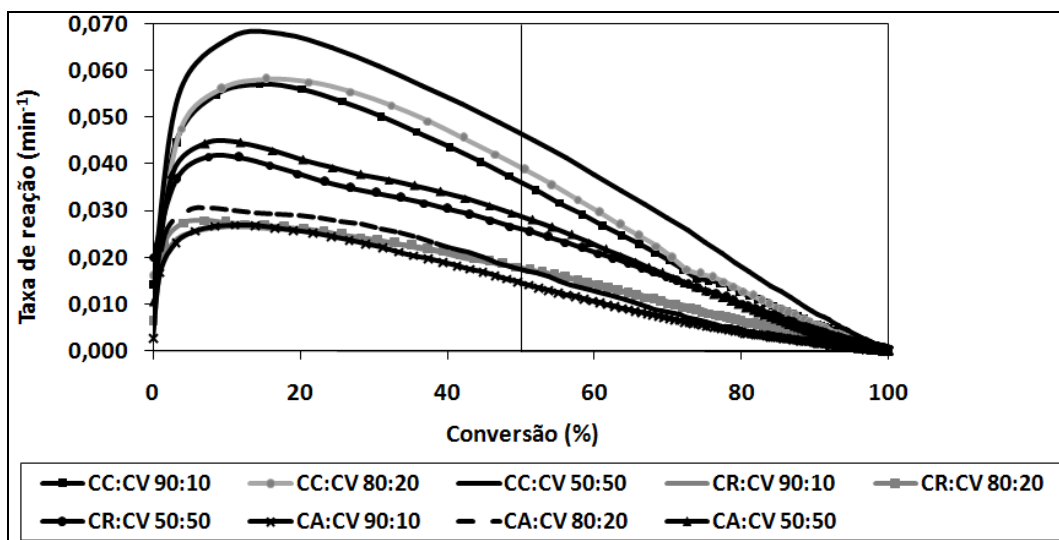


Figura 53. Taxa de reação das misturas versus conversão

5. CONCLUSÕES

Como conclusões do presente estudo, podem-se citar as seguintes:

- os finos de carvão vegetal apresentaram baixíssimo teor de enxofre (0,04%), baixo teor de cinzas (4,5%) e médio teor de matéria volátil (24,2%), o que são aspectos desejáveis para PCI;
- os carvões CR e CA, atualmente em utilização na indústria para fins de injeção, são misturas, o que só foi possível de ser detectado através da análise petrográfica. O carvão CR é uma mistura de carvão sub-betuminoso A, betuminoso médio volátil, semi antracita e meta antracita. O carvão CA é composto por carvões betuminosos alto, médio e baixo volátil;
- sobre a composição química dos carvões em termos de teor de cinzas, matéria volátil, enxofre e poder calorífico, pode-se considerar que misturas binárias entre os carvões fósseis e carvão vegetal nas proporções de 10, 20 e 50% de carvão vegetal seriam satisfatórias para PCI;
- conforme a proporção de carvão vegetal aumentou nas misturas, o teor de cinzas tendeu a reduzir. O menor teor de cinzas foi alcançado pela mistura com CC na proporção 50:50 (7,4%), porém a máxima redução do teor de cinzas em relação ao carvão fóssil foi observada para a mistura de CR na proporção 50:50 (7,7%);
- observou-se que a combustibilidade foi independente da granulometria do carvão vegetal nas faixas granulométricas testadas. Por esta razão, a faixa escolhida para a formulação das misturas foi abaixo de 1 mm, requerendo menos moagem;
- A ordem de combustibilidade dos carvões individuais tomando a temperatura de pico como parâmetro é CV - 1mm (Tp: 510 °C) > CC - 90 µm (Tp: 539 °C) > CA - 90 µm (Tp: 561 °C) > CR - 90 µm (Tp: 589 °C);
- a adição de carvão vegetal teve pouca influência no comportamento de combustão das misturas nas proporções de 10 e 20%;
- todas as misturas apresentaram um aumento de combustibilidade em relação aos carvões fósseis individuais proporcional ao teor de carvão vegetal adicionado;
- segundo a análise estatística feita com amostras em duplicata e comparando-se as temperaturas de pico dos carvões fósseis individuais às de suas misturas com carvão vegetal, houve diferenças significativas apenas nas misturas com o carvão CR;

- a mistura de maior combustibilidade segundo o critério de menor temperatura de pico é a CC:CV 50:50 (T_p : 517 °C), enquanto que a de menor combustibilidade é a CR:CV 90:10 (T_p : 580 °C);
- a ordem decrescente de reatividade dos *chars* dos carvões individuais ao CO₂ é CV – 1 mm (0,0592 min⁻¹) > CR - 90 μm (0,0175 min⁻¹) > CC - 90 μm (0,0165 min⁻¹) > CA - 90 μm (0,0130 min⁻¹).
- todas as misturas tiveram um aumento de reatividade ao CO₂ em relação aos carvões fósseis individuais. Em geral o aumento foi proporcional ao teor de carvão vegetal na mistura;
- A 50% de conversão, a base utilizada neste trabalho, a mistura de maior reatividade ao CO₂ é a CC:CV 50:50 (0,0466 min⁻¹), enquanto que a de menor reatividade é a CA:CV 90:10 (0,0148 min⁻¹);

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em todo trabalho de pesquisa desenvolvido, surgem vários leques de possibilidades de aprofundamento do tema. Como exemplos de sugestões para trabalhos futuros pode-se citar os seguintes:

- Avaliação das áreas superficiais dos *chars* produzidos a fim de correlacioná-las à reatividade ao CO₂;
- Estudo da morfologia dos *chars*;
- Estudo das propriedades das cinzas dos carvões e misturas, bem como interações da matéria mineral com os *chars*;
- Investigação de possíveis interações entre os componentes das misturas durante a combustão, pirólise e gaseificação;
- Realização de testes em simulador da zona de combustão do alto-forno com o objetivo de avaliar o comportamento dos carvões e misturas em condições as mais próximas possíveis da realidade;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M. J. G. *et al.* **A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics.** Fuel Processing Technology, v. 69, p. 257-272, 2001. a

ALONSO, M. J. G. *et al.* **Physicochemical transformation of coal particles during pyrolysis and combustion.** Fuel, 2001. v.80, p.1857-1870. b

ALVAREZ, D., BORREGO, A. G., **The evolution of char surface area along pulverized coal combustion.** Energy & Fuels, v. 21, p. 1085-1091, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash. **ASTM D 1857-87.** West Conshohocken, PA, USA. 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal. **ASTM D 720-91.** West Conshohocken, PA, USA. 1971.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes. **ASTM D 3682 – 01.** West Conshohocken, PA, USA. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method. **ASTM D 409-02.** West Conshohocken, PA, USA. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. **ASTM D 2013 – 03.** West Conshohocken, PA, USA. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke by X-Ray Florescence. **ASTM D 4326 – 03.** West Conshohocken, PA, USA. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. **ASTM D 5865-04**. West Conshohocken, PA, USA. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Classification of Coals by Rank. **ASTM D 388-05**. West Conshohocken, PA, USA. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. **ASTM D 5373 - 08**. West Conshohocken, PA, USA. 2008.

ARAÚJO, L. A. **Manual de Siderurgia** São Paulo, SP. Editora Arte e Ciência. p.5 –14, 1997.

ARENILLAS, A. *et al.* **Thermal Behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals**. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, v. 68-69, p. 371-385.

ARENILLAS, A. *et al.* **A TG/DTA study on the effect of coal blending on ignition behaviour**. J. Therm. Anal. Calorim., 2004, v. 76, p. 603–614.

ARIYAMA, T. **Combustion behavior of pulverized coal particle group**. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 3, p. 37-62.

ASSIS, P. S. **Holzkohleeinblasen in den Holzkohlehochofen**. Dr. Dissertation, TWTH Aachen, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8289: carvão mineral – Determinação do teor de cinzas**. Rio de Janeiro, 12/83.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8290: carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis**. Rio de Janeiro, 12/83.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8293: carvão mineral – Determinação do teor de umidade.** Rio de Janeiro, 12/83.

BABICH, A. *et al.* **Increase of pulverized coal use efficiency in blast furnace.** ISIJ International, v. 36, n. 10, p. 1250-1258, 1996.

BABICH, A., *et al.* **Ironmaking Textbook.** 1. ed. Aachen: RWTH Aachen University, Department of Ferrous Metallurgy, 2008, 402 p.

BARRANCO, R., LESTER, E., CLOKE, M. **Prediction of burnout performance of some South American coals using a drop-tube furnace.** Fuel, v.82, 2003, p. 1893-1899.

BAXTER, L. **Biomass–coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy.** Fuel, 2005, v. 84, n.10, p.1295–1302.

BIAGINI, E. *et al.* **Devolatilization rate of biomasses and coal–biomass blends: an experimental investigation.** Fuel, 2002, v. 81, p. 1041–1050.

BISWAS, S. *et al.* **Studies combustion behaviour of blends of Indian coals by TGA and DTF.** Fuel Processing Technology, 2006. v.87, p. 191-199.

BORREGO, A. G. *et al.* **Coal char combustion under a CO₂-rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace.** Fuel Processing Technology, 2008, 89 (11), 1017-10-24.

BUSTIN *et al.* **Coal petrology – Its principles, methods and applications.** Goll. Association of Canadá, Short Course Notes, v. 3, 3rd Edition, 1989, 230 pp.

CALDEIRA, J. G. **Injeção de carvão em altos fornos com alta produtividade.** Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Santos, SP, 2006.

CARNEIRO, R. T. S., CASTRO, J. B., GIUDICE, F. D. P. **Metodologia de seleção de carvões para injeção em altos-fornos.** 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, ABM, São Paulo, SP, Outubro, 1997.

CARNEIRO, R. T. S., CASTRO, J. B. **Otimização da injeção de combustíveis nos altos-fornos da Usiminas com o uso de misturas de carvões.** XXXI Seminário de Redução de Minério de Ferro da ABM, 2000, Santos, SP, p. 589-603.

CARPENTER, A. M. **Coal blending for power stations.** IEACR/81, London, UK, IEA Coal Research, 1995, 83 p.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces.** CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Centre. Sep 2006, 66 pp.

CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M; TAVARES, R. P. **Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido.** Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Belo Horizonte, 1997.

CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P., **Operação de altos-fornos com altas taxas de injeção de carvão-pulverizado.** In: Seminário de Redução de Minério de Ferro, 29, 1998, Belo Horizonte, Anais..., São Paulo: ABM, p. 787-803, 1998.

COUTO, H. J. B *et al.* **Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique.** Minerals Engineering, 22, p. 330-335, 2009.

CRELLING, J. C. **Coal combustion under conditions of blast furnace injection.** In: Ironmaking Conference, n., 1995, Proceedings... 1995, p. 73-79.

CUMMING, J. W., MCLAUGHLIN, J. **The thermogravimetric behaviour of coal.** Thermochim. Acta, 1982, v. 57, p. 253–272.

CUMMING, J. W. **Reactivity assessment of coals via weighted mean activation energy.** Fuel, v. 63, 1984, 1436-1440.

DAVIS, A. **Petrographic determination of the composition of binary coal blends.** International Journal of Coal Geology, 44, p.325-338, 2000.

DEFENDI, G. A. **Caracterização da cinética de reação e comportamento das cinzas dos carvões minerais injetados através das ventaneiras dos altos-fornos da CST.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

DIAS, J. A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos: Uma Introdução à Oceanografia Geológica. II – Análise Textural.** 2004. Disponível em <http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html> Acesso em 26 set. 2012.

DIN 51730: Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): **DIN 51730: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens.** Beuth, Berlin. 1998.

EASTERLY, J. L., BURNHAM, M. **Overview of biomass and waste fuel resources for power production.** Biomass Bioenergy, 1996, v. 10, n. 2–3, p.79–92.

FERNANDO, R. **Fuels for biomass cofiring.** CCC/112, London, UK, IEA Clean Coal Centre. Oct 2006, 37 pp.

FERREIRA, E. N., CASTRO, J. A., SILVA, A. J. **Análise da injeção conjunta de carvão vegetal pulverizado e carvão mineral nacional com base em balanços gerais e Modelo CFD.** In: 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010, Belo Horizonte. 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010. v. 1. p. 231-240.

FOLGUERAS, *et al.* **Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge.** Fuel, 2003, v. 82, p. 2051-2055.

GIL, M. V. *et al.* **Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends.** Bioresource Technology, 2010, v. 101, p. 8859-8867.

GOMES, M. L. I. *et al.* **Avaliação das propriedades de misturas de carvões gaúchos e importados para PCI.** In: 33 Seminário de Redução de Minério de Ferro, 2003, Ouro Preto. 33 Seminário de Redução de Minério de Ferro, 2003. v. 1. p. 516-526.

GOMES, M. L. I. **Avaliação da viabilidade da técnica da utilização de misturas do carvão Faxinal com importados para injeção em altos-fornos.** 2004. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GONG, M., LESTER, E., THOMPSON, A. **Determination of coal biomass blend proportions using thermal analysis.** In: International Conference on coal Science and Technology (2007 ICCS&T) – Nottingham, 2007.

GUDENAU, H. W. *et al.* **Coke behavior in the lower part of BF with high injection rate.** International BF Lower Zone Symposium, Wollongong (2002).

GUPTA, S. K. *et al.* **Atomic structure of coke fines in blast furnace dust and their origin in operating blast furnaces.** In: ISS Tech Conference. 2003. Proceedings... Iron and Steel Society, 2003, p. 841-853.

GUPTA, S., *et al.* **Influence of carbon structure and mineral association of coals on their combustios characteristics for pulverized coal injection (PCI) application.** Metallurgical and Materials Transactions B, v. 37, n. 3, 2006, p. 457-473.

GUPTA, R. **Advanced coal characterization: a review.** Energy & Fuels, v. 21, 2007, p. 451-460.

HAGEMANN, H. W., HOLLERBACH, A. **Relationship between the macropetrographic and organic geochemical composition of lignites.** In: DOUGLAS, A.G. **Advances in Organic Geochemistry.** Pergamon Press: 1979. p.631-638.

HAYKIRI-ACMA, H. **Combustion characteristics of different biomass materials.** *Energ. Convers. Manage.*, 2003, v. 44, p. 155–162.

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S. **Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study.** *Waste Manag.*, 2008, v. 28, n. 11, p. 2077-2084. a

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S. **Combinations of synergistic interactions and additive behavior during the co-oxidation of chars from lignite and biomass.** *Fuel Processing Technology*, 2008, v. 89, p. 176. b

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S. **Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: a Turkish case study.** *Waste Manage.*, 2008, v. 28, p. 2077–2084. c

HEIN, K. R. G., BEMTGEN, J. M. **EU clean coal technology - co-combustion of coal and biomass.** *Fuel Process Technology*, 1998, v. 54, p.159–169.

HELLE, H. HELLE, M., SAXÉN, H. **Nonlinear optimization of steel production using traditional and novel blast furnace operation strategies.** *Chemical Engineering Science*, 2011, 66 (24), p. 6470-6481.

HOLCOMBE, D., COIN, C. D. A., CALDEIRA, J. G. **Carvões para PCI: Parâmetros de qualidade para uma utilização eficiente.** In: 25 Seminário de Redução e Matérias-primas Siderúrgicas da ABM. Volta Redonda, 1994, p. 325-343.

HUTNY, W. P., LEE, G. K., PRICE, J. T. **Fundamentals of coal combustion during injection into a blast furnace.** *Progress in Energy and Combustion Science*, 1991, v. 17, p. 373-395.

HUTNY, W. P. *et al.*, **Quality of coal for blast furnace injection.** In: Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland. Proceedings. Ohio, p. 1-31, 1996.

ICCP, **International Committee for Coal Petrology**. 2nd Edition, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France. 1963.

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology. **The new vitrinite classification ICCP System**. Fuel, 77, 349-358. 1998.

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology. **The new inertinite classification ICCP System**. Fuel, 80, 459-471. 2000.

INSTITUTO AÇO BRASIL (IABr). **Anuário Estatístico**. 2013. Rio de Janeiro: IABr, 2013.

ISO 7404/3-1984. International Standard. **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition**.

ISO 7404/5-1984. International Standard. **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite**.

KALKREUTH, W. *et al.* **Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection**. Fuel, 2005, v. 84, p. 763-772.

KAMIJOU, T., SHIMIZU, M. Pulverized coal combustion in blast furnace. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 4, p. 63-82.

KASTANAKI, E. VAMVUKA, D. **A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends**. Fuel, 2006, v. 85, p. 1186-1193.

KAZAGIC, A., SMAJEVIC, I. **Synergy effects of co-firing wooden biomass with Bosnian coal**. Energy, 2009, v. 34, p. 699-707.

LESTER E., CLOKE, M. **The characterisation of coals and their respective chars formed at 1300 °C in a drop tube furnace**. Fuel, 1999, 78(14), p. 1645-1658

LU, L., SAHAJWALLA, V., HARRIS, D. **Coal char reactivity and structure - effects affecting PCI operation in blast furnace.** In.: Ironmaking Conference, 2000, Pittsburg. Proceedings...Warrendale: ISS, 2000, p. 295-303.

LU, L., *et al.* **Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals.** Carbon, v. 39, p. 1821-1833, 2001.

MACHADO, F. S. **Aproveitamento energético de finos de carvão em alto-forno, visando redução de emissões e obtenção de créditos de carbono.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

MACHADO, J. G. M. S. *et al.* **Consumption of coals and charcoal by secondary reactions at their injection into blast furnaces.** In: 3 International Meeting on Ironmaking, 2008, São Luís. Proceedings... 2008, p. 803-814.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo da reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.b.

MACPHEE, J. A. *et al.* **Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends.** Fuel Processing Technology, 2009, v. 90, p. 16-20.

MARQUES, M. B; PIMENTA, F. V. 2010. **Injeção de moinha de carvão vegetal no Alto-Forno A.** In: 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010, Belo Horizonte. 40 Seminário de Redução de Minério de Ferro & Tecnologia mineral, 2010. v. 1. p. 516-526.

MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D. **Fundamental issues in control of carbon gasification.** Ed. J. Lahaye and P. Ehrburger, Kluwer, Dordrecht, 1990, p. 435.

McILVEEN, D. R. *et al.* **A comparison of circulating fluidised bed combustion and gasification powerplant technologies for processing mixtures of coal, biomass and plastic waste.** Fuel Processing Technology, 2006, v. 87, p. 793-801.

MÉNDEZ, L. B. *et al.* **Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity.** Fuel, v. 82, p. 1875-1822, 2003.

MILLIGAN, J.B., THOMAS, K.M., CRELLING, J. C. **Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates.** Fuel, 1997 v.76, p.1249-1255.

MOLCAN, P. *et al.* **Characterisation of biomass and coal co-firing on a 3 MWth Combustion Test Facility using flame imaging and gas/ash sampling techniques.** Fuel, 2009, v. 88, p. 2328-2334.

MOURÃO, M. **Introdução à Siderurgia.** ABM, São Paulo, 2007.

NEIVA, R. M. *et al.* **Aumento da taxa de injeção de finos de carvão vegetal nos altos-fornos da V&M do Brasil.** In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, 2011, Vila Velha – ES, Anais..., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.479-487, 2011.

NETTLETON, M. A., STIRLING, R. **The combustion of clouds of coal particles in shock heated oxygen.** Proc. of Roy. Soc., London, A., 1971, v. 322, p.207-221.

OLLERO, P. *et al.* **Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination.** Fuel, v. 81, n. 15, p. 189-2000, 2002.

OLIVEIRA, E. **Correlação entre parâmetros de qualidade madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis*.** 1988. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

OLIVEIRA, E. M. **Avaliação da influência do tempo de estocagem em pilhas na qualidade de carvões metalúrgicos.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

OSAFUNE, K., MARSH, H. **Gasification kinetics of coal chars in carbon dioxide.** Fuel, v. 67, 1988, p. 384-388.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da Jazida de Chico-Lomã para a produção de coque.** 1997. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

OSÓRIO, E. *et al.* **Evaluation of petrology and reactivity of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI).** International Journal of Coal Geology, 2006, v. 68, p. 14-29.

OSÓRIO, E., *et al.* **Tracing the combustion of coal blends in a thermobalance by optical microscopy.** In: International Conference on Coal Science & Technology, 2007, Nottingham, Inglaterra.

OSÓRIO, E. *et al.* **Non-isothermal combustion behaviour of coal blends in a thermobalance as seen by optical microscopy.** Thermochemica Acta, 2008, V. 475, p1-7.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C. F., SAMPAIO, C. H. **Nota Técnica – Carvão e coque. Estudo prospectivo do setor siderúrgico.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.

PAUL, J. *et al.* **Characterization of Westphalian coal seams of the Sydey Basin, Nova Scotia using automated image analysis.** In: Annual Meeting of the Society for Organic Petrology, 7., Calgary, 1990. Anais. Calgary: Geological Survey of Canada, 1990, p.45.

PIS, J. J. *et al.* **A study of the selfheating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis.** Thermochem. Acta, 1996, v. 279, 93–101.

PISA, G. LAZAROIU. **Influence of co-combustion of coal/biomass on the corrosion.** Fuel Fuel Processing Technology, 2012, v. 104, p. 356-364.

POHLMANN, J. G. *et al.* **Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coalinjection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics.** International Journal of Geology, 2010, v. 84, p. 293-300.

POHLMANN, J. G. *et al.* **Evaluation of combustibility of biomasses aiming at blast furnace injection.** In: 6 International Congress on the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI, 42 International Meeting on Ironmaking and 13 International Symposium on Iron Ore. 2012, Proceedings... Rio de Janeiro, p. 1828-1835.

PRINZING, D. E. HUNT, E. F. **Impacts of wood cofiring on coal pulverization at the Shawville Generating Station.** Fuel Processing Technology, 1998 v. 54, p. 143-157.

PRONOBIS, M. **Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations.** Biomass and Bioenergy, 2005, v. 28, p. 375-383.

REIS, H. M. B.; SESHADRI, V.; ULHÔA, M. B. **Influence of pulverized coal nature on its combustibility into the blast furnace raceway.** International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT), January, 6 to 8, 2005. Dhanbad, Bihar, Indian.

RIBAS, M. A, OSÓRIO, E. **Comportamento dos carvões injetados no alto forno.** Revista Metalurgia e Materiais, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, SP, v.55, p.513-516, 1999.

RIBEIRO, J. L., CATEN, C. T. **Projeto de Experimentos – Apostila de curso.** Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Porto Alegre: UFRGS, 2000.

RIZZO, E. M. S. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2009.

RUBIERA, F. *et al.* **Influence of biological desulphurisation on coal combustion performance.** Fuel Processing Technology., 1997, v 52, p. 165–173.

RUBIERA, F. *et al.* **Modification of combustion behavior and NO emissions by coal blending.** Fuel Processing Technology, 2002. v.77-78, p. 111-117.

SAHAJWALLA, V. *et al.* **Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples.** In: Ironmaking Conference, 2000, v. 59, Proceedings. Warrendale: ISS, 2000, p. 305-311.

SAHU, S. G. *et al.* **Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars.** Fuel Processing Technology, 2010, v. 91, p. 369.

SAMI, M., ANNAMALAI, K., WOOLDRIDGE, M. **Co-firing of coal and biomass fuel blends.** Progress in Energy and Combustion Science, 2001, v. 27, p. 171-214.

SENNECA, O. **Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels.** Fuel Process Technology, 2007, v. 88, n. 1, p. 87–97.

SHAW, K. J.; BEAMISH, B. B.; RODGERS, K. A. **Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zeland coals.** Thermochemica Acta, n. 8, 1997, p. 181-187.

SILVA, A. M. **Estudo da utilização de biomassa em substituição parcial ao carvão mineral no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Transmissão e Conversão de Energia) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

SMITH, K. L. *et al.* **The structure and reaction processes of coal.** The plenum chemical engineering series. New York City: Plenum Press, 1994, 471 p.

SPLIETHOFF H., HEIN, K. R. G. **Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces.** Fuel Process Technology, 1998, v. 54, p.189–205.

SU, S *et al.* **Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 27, 2001, p. 75-98.

TIMPE, R. C., KULAS, R. W., HAUSERMAN, W. B. **Characterization of gasification coal char.** Proceedings 7th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, 1990,p. 94.

ULHÔA, M. B.; NORA, S. C. L. **Introdução à Petrografia do Carvão.** Em: Carvão Metalúrgico para Siderurgia. ABM. Parte I, 1991, 229-278.

ULHÔA, M. B., *et al.* **Britabilidade de Carvões em Máquina Hardgrove.** Relatório Final de Projeto de Pesquisa, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da USIMINAS, Ipatinga, 1993.

ULHÔA, M. B. *et al.* **Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto-Forno.** Curso Interno da USIMINAS, Ipatinga, 1999.

ULLOA, C., *et al.* **Char characterization and DTF assays as tools to predict burnout of coal blends in power plants.** Fuel, 2005 v.84, p. 247-257.

VAMVUKA, D., SFAKIOTAKIS, S. **Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite.** Thermochemica Acta, 2011, v. 256, p. 192-199.

VASSILEV, S. V. *et al.* **Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility.** Fuel Processing Technology, 1995, v. 45, p. 27-51.

WANG, Q. B. *et al.* **Emission behavior of particulate matter during co-combustion of coal and biomass in a drop tube furnace.** Energy Fuels, 2007, v. 21, n. 2, p. 513–516.

WANG, C. *et al.*, **Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion.** Biomass Bioenerg., 2009, v. 33, p. 50–56.

WANG, P. *et al.* **Thermal behavior of coal and biomass blends in inert and oxidizing gaseous environments.** International of Clean Coal and Energy, 2012, v. 1, p. 35-42.

WEBER, S. H. J. V. **Caracterização de misturas de finos de carvão vegetal e mineral para injeção nas ventaneiras do alto-forno.** 1990. 92 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1990.

WEIDONG, L. *et al.* **Study on the ash fusion temperatures of coal and sewage sludge mixtures.** Fuel, 2010, v. 89, p. 1566-1572.

WORLD COAL INSTITUTE, 2000. **Coal, power for progress.** 4th Edition. London: WCI.

WORLD STEEL ASSOCIATION, 2013. **Steel Statistical Yearbook 2012.** Brussels. Disponível em: <http://www.worldsteel.org>>. Acesso em: 05 jun. 2013.

WU, T. *et al.* **The reactivity and kinetics of yanzhou coal from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900-1200 °C.** Process Safety and Environmental Protection, 2006, v. 84 (B6), p. 420-428.

WU, T., GONG, M., LESTER, E. **Prediction of the burnout behaviour of chars derived from coal-biomass blends.** In: International Conference on coal Science and Technology (2007 ICCS&T) – Nottingham, 2007.

XIANG-GUO, L. *et al.* **Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres.** Thermochemica Acta, 2006, v. 441, p. 79.

YILGIN, M., PEHLIVAN, D. D. **Volatiles and char combustion rates of demineralised lignite and wood blends.** Applied Energy, 2009, v. 86, p. 1179.

ZHENG, Y. J. *et al.* **Ash transformation during co-firing coal and straw.** Fuel, 2007, v. 86, n. 7-8, p. 1008–1020.

APÊNDICE A – DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS

Faixas granulométricas de carvão vegetal e carvões fósseis

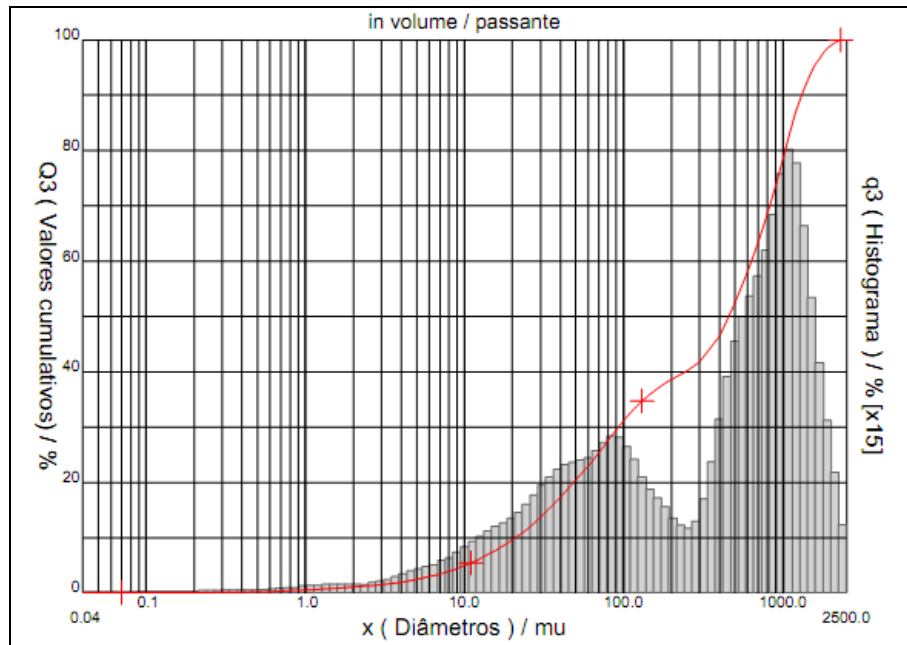


Figura 1. Distribuição granulométrica da fração de CV abaixo de 1 mm.

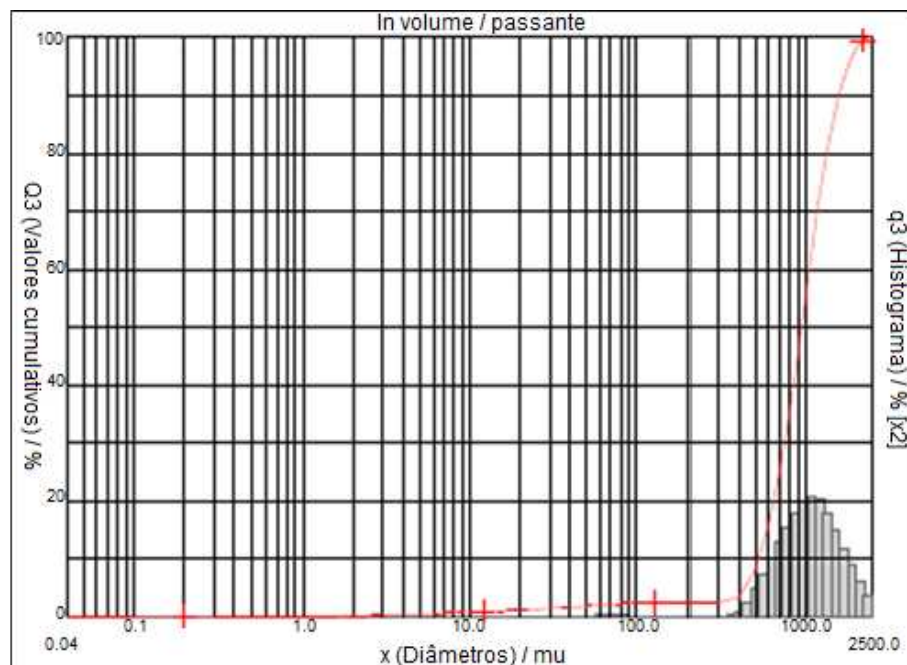


Figura 2. Distribuição granulométrica da fração de CV entre 1 mm e 0,5 mm.

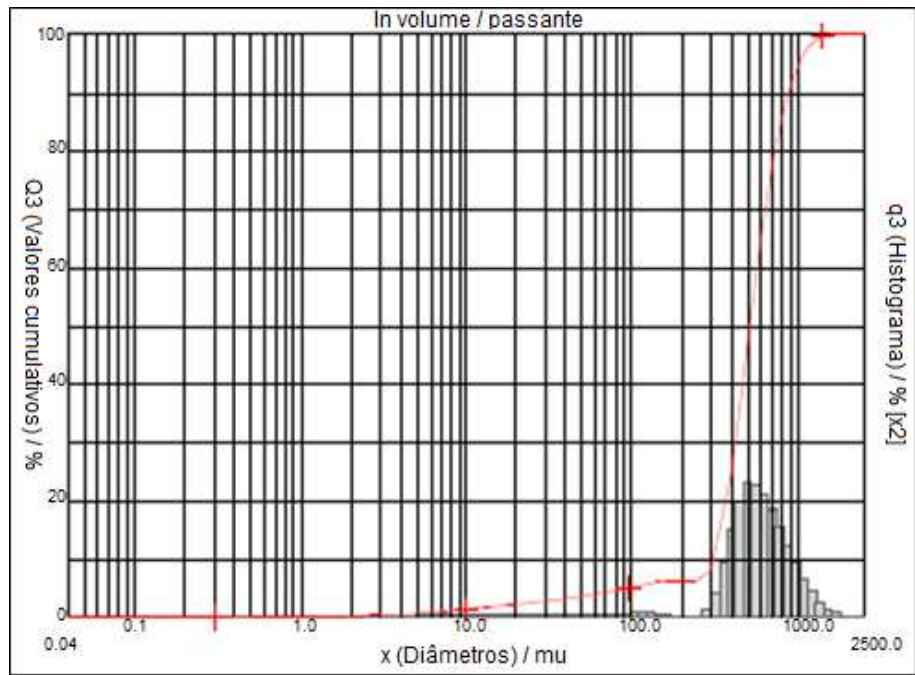


Figura 3. Distribuição granulométrica da fração de CV entre 0,5 mm e 0,25 mm.

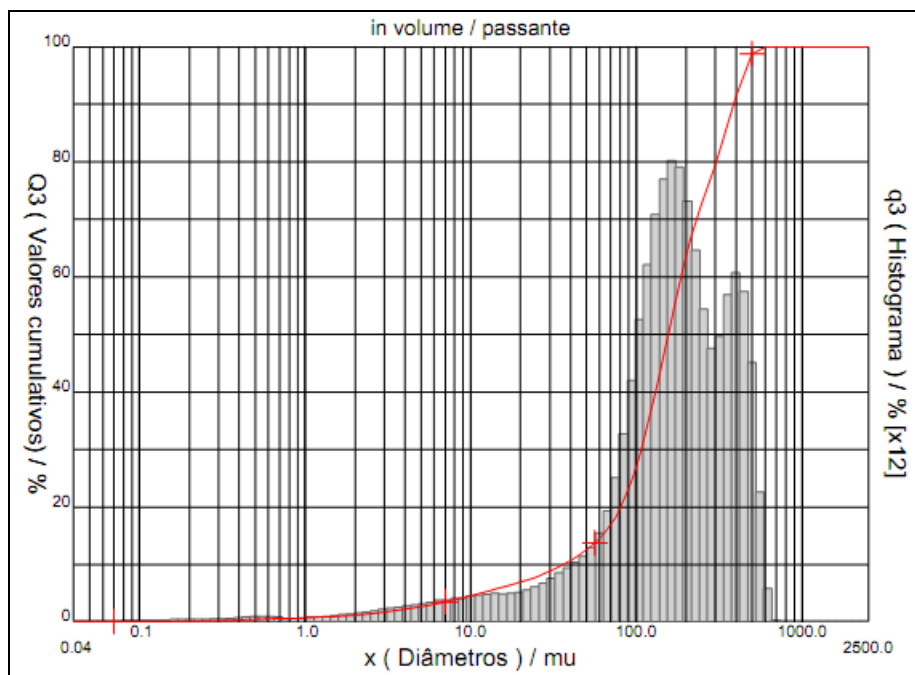


Figura 4. Distribuição granulométrica da fração de CV entre 0,25 mm e 90 μ m.

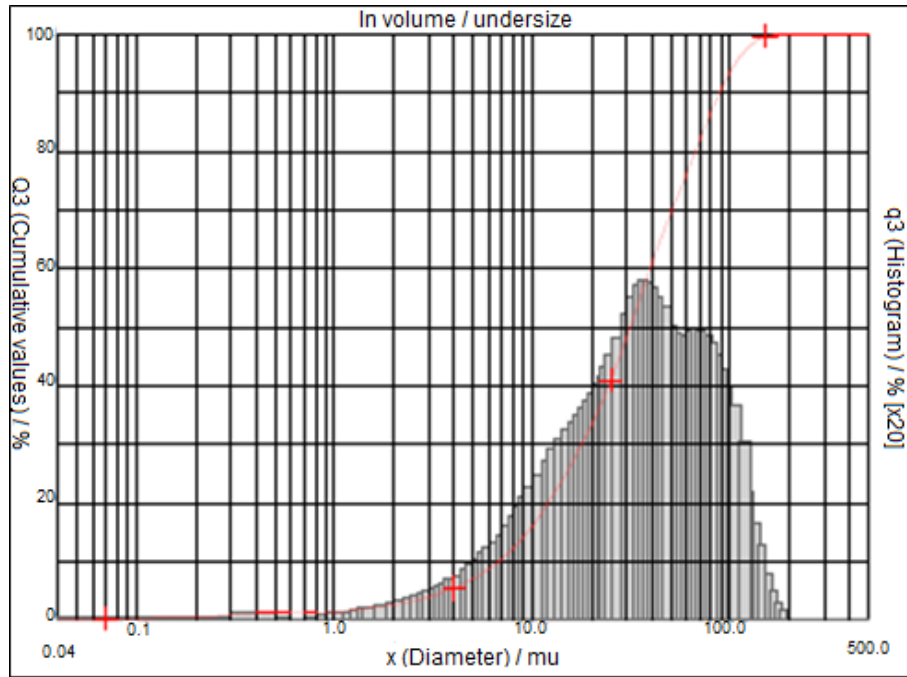


Figura 5. Distribuição granulométrica da fração de CV abaixo de 90 μm.

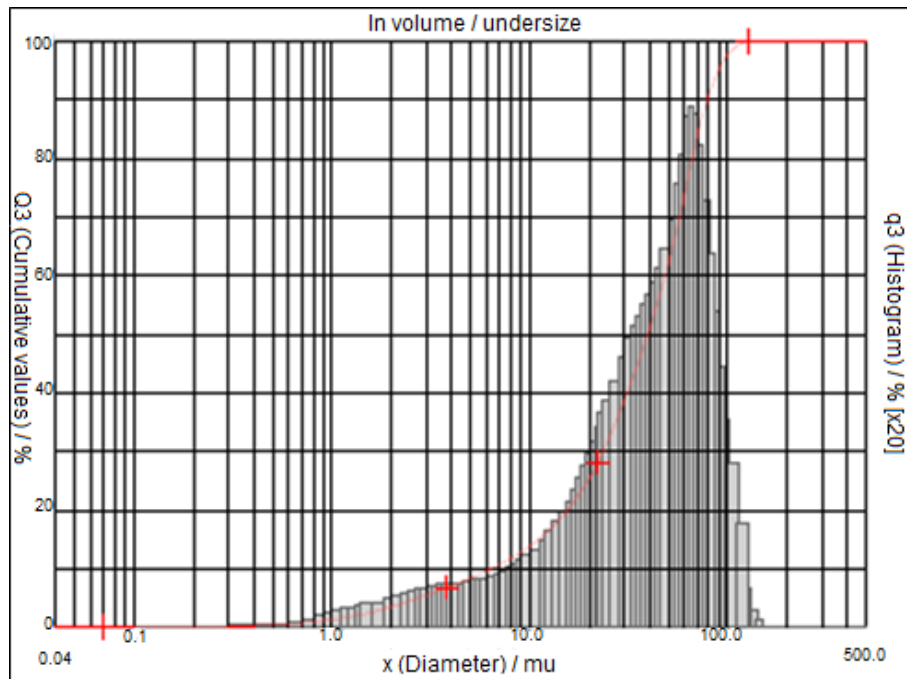


Figura 6. Distribuição granulométrica do carvão CC.

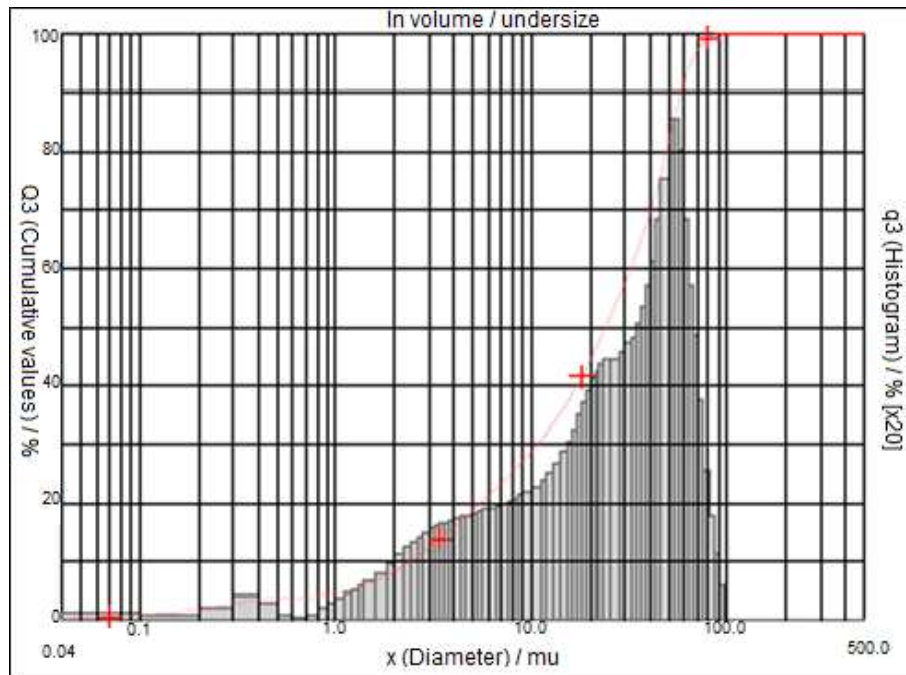


Figura 7. Distribuição granulométrica do carvão CR.

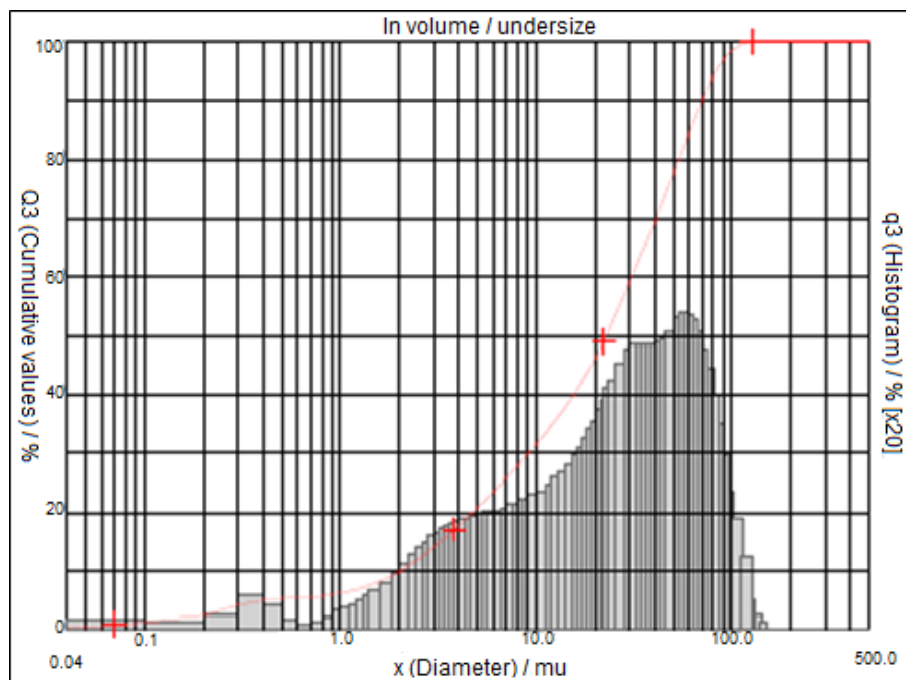


Figura 8. Distribuição granulométrica do carvão CA.

Misturas

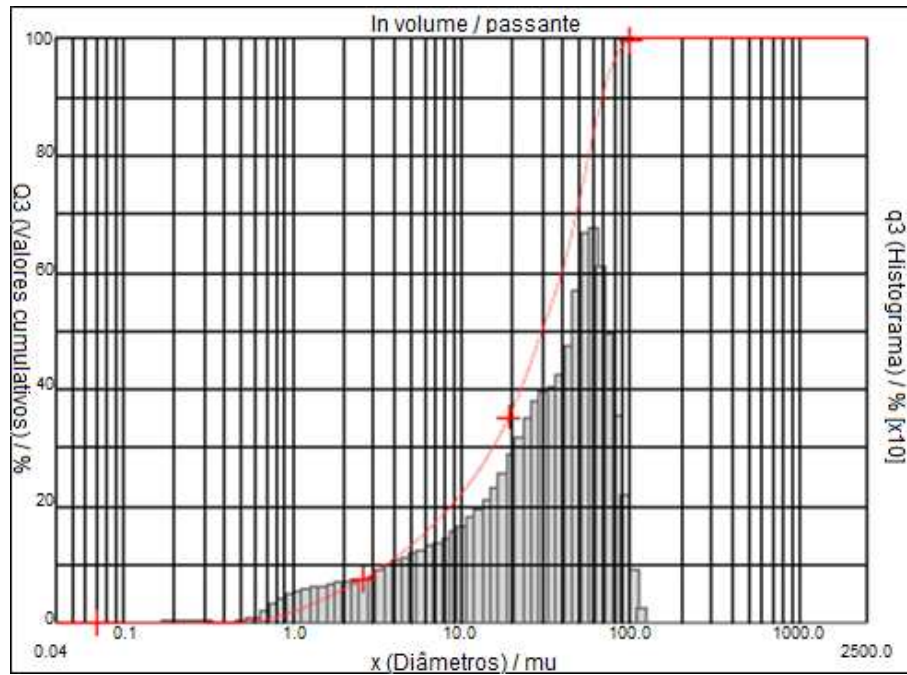


Figura 9. Distribuição granulométrica da mistura CC:CV 90:10.

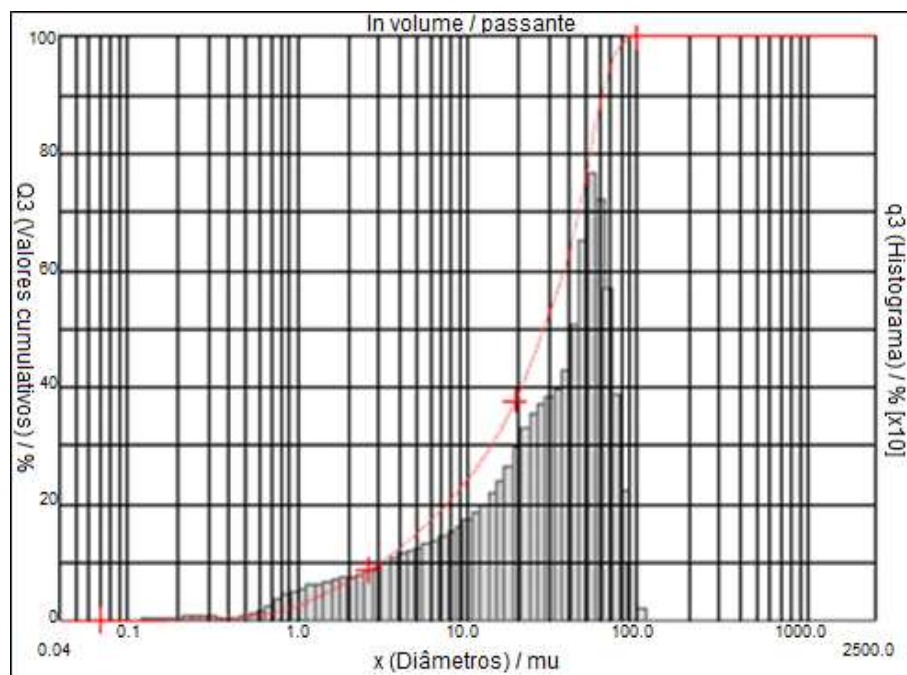


Figura 10. Distribuição granulométrica da mistura CC:CV 80:20.

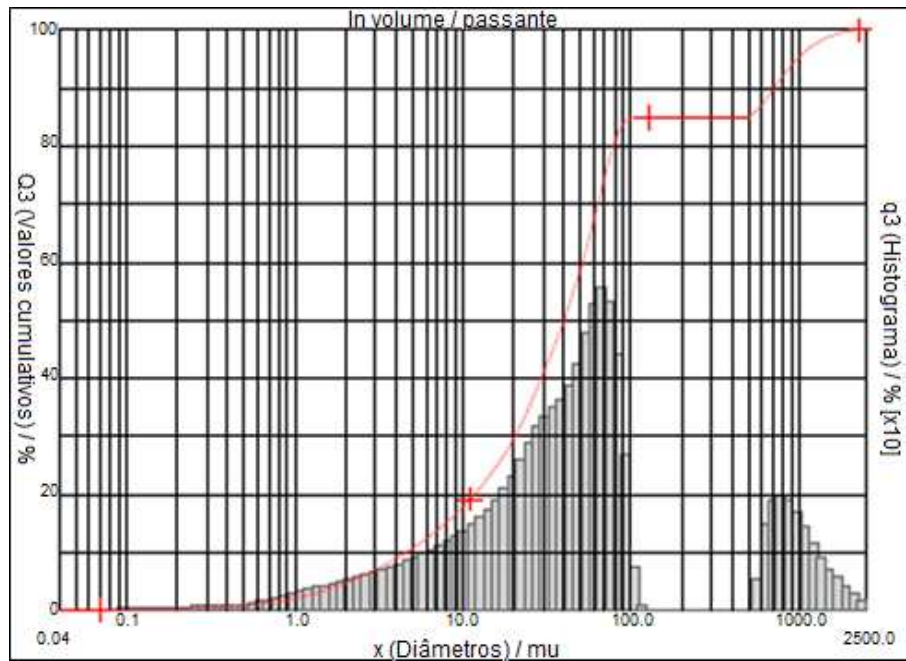


Figura 11. Distribuição granulométrica da mistura CC:CV 50:50.

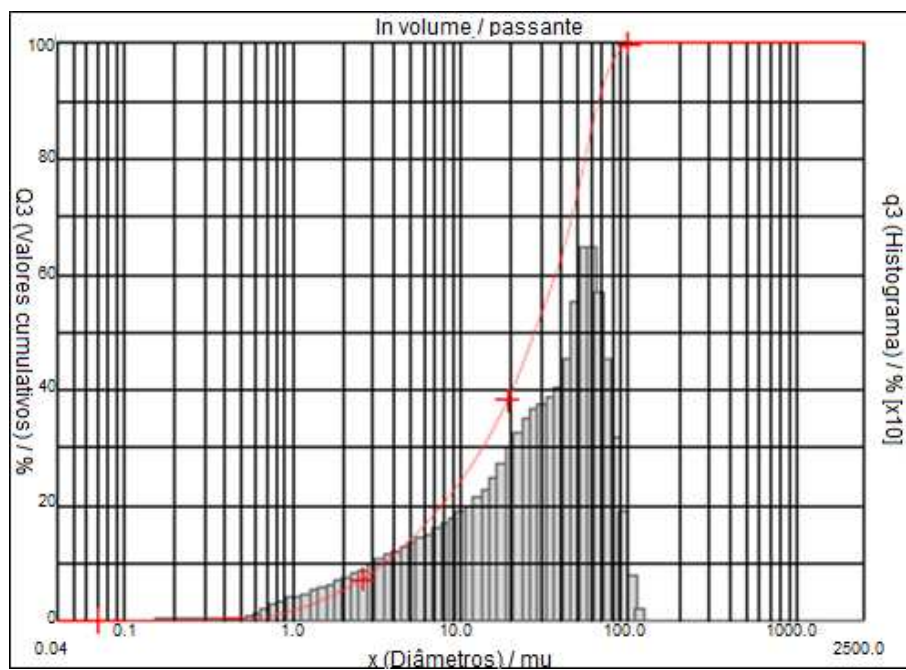


Figura 12. Distribuição granulométrica da mistura CR:CV 90:10.

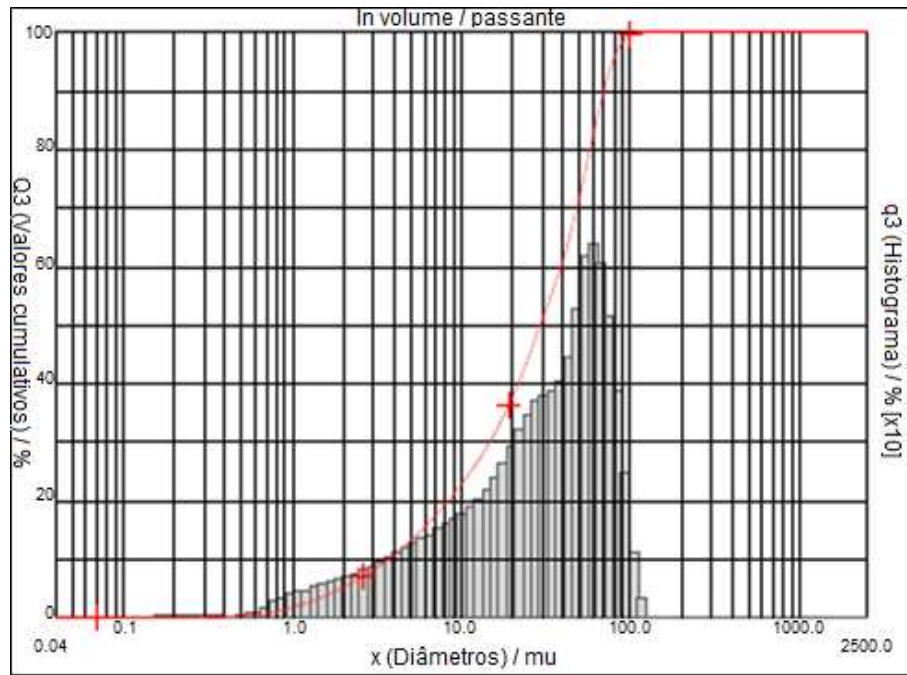


Figura 13. Distribuição granulométrica da mistura CR:CV 80:20.

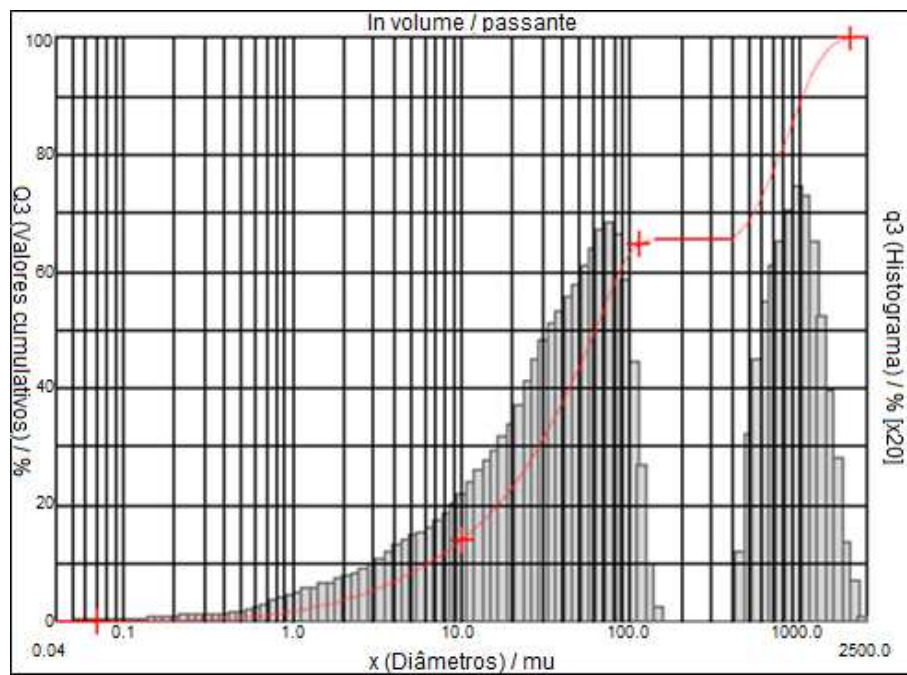


Figura 14. Distribuição granulométrica da mistura CR:CV 50:50.

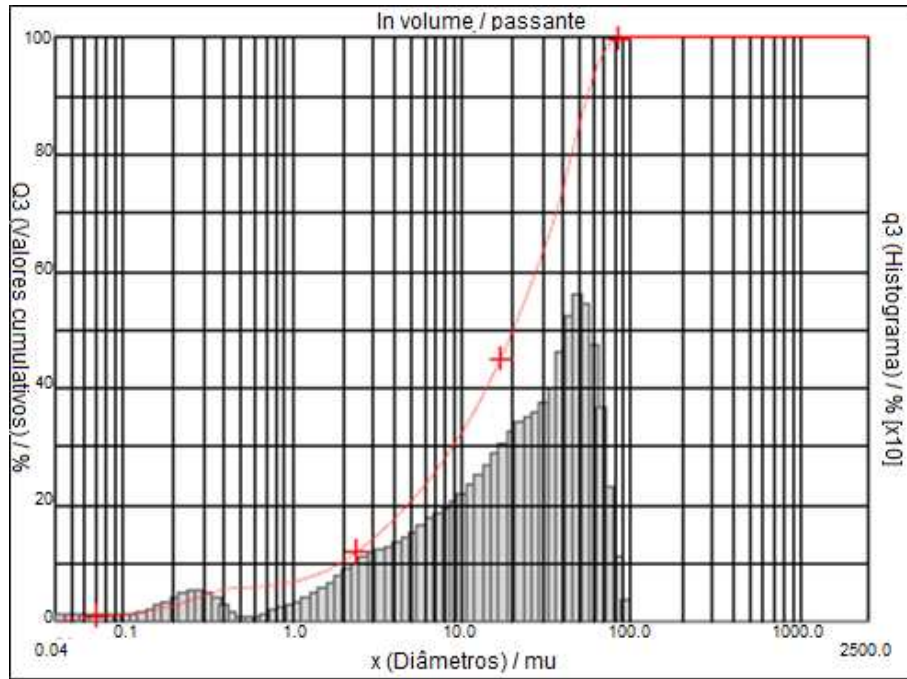


Figura 15. Distribuição granulométrica da mistura CA:CV 90:10.

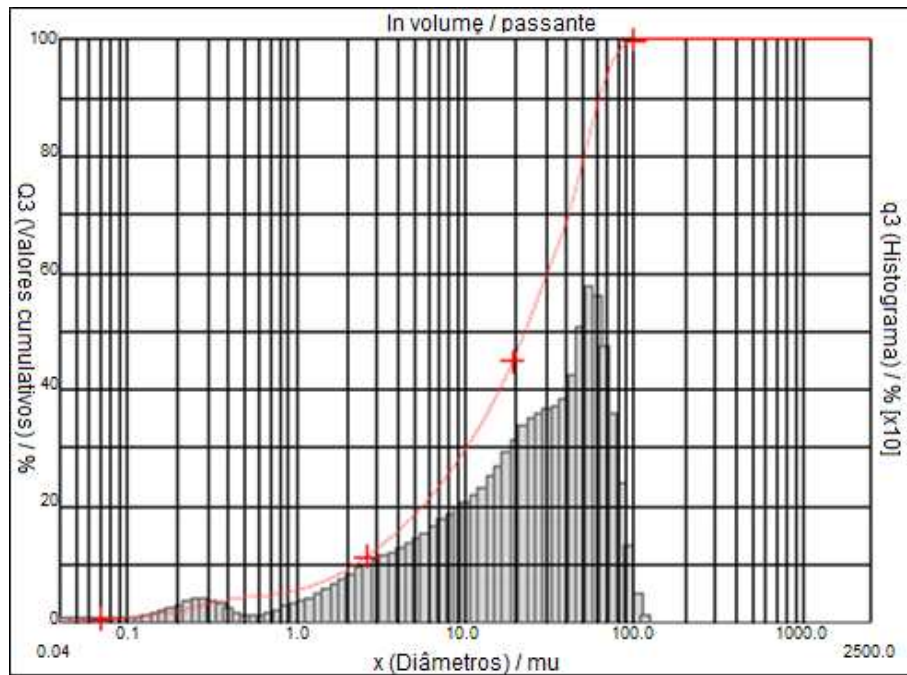


Figura 16. Distribuição granulométrica da mistura CA:CV 80:20.

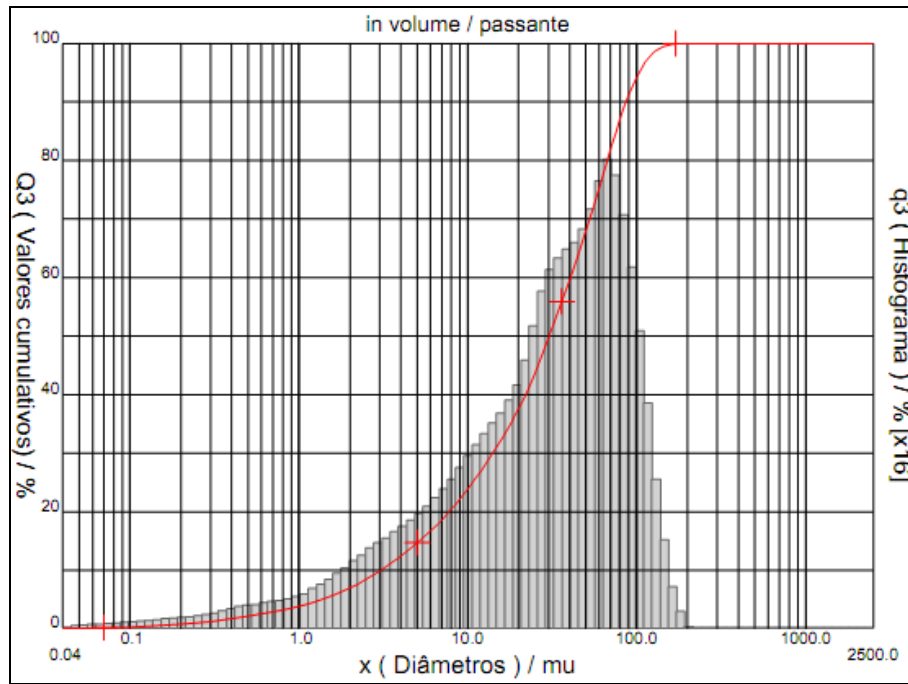


Figura 17. Distribuição granulométrica da mistura CA:CV 50:50.

**APÊNDICE B – PERFIS OBTIDOS NO ENSAIO DE FUSIBILIDADE DE CINZAS
PARA OS CARVÕES INDIVIDUAIS**

Moinha de carvão vegetal (CV)

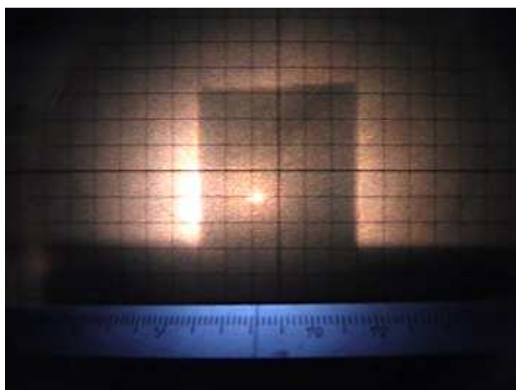


Figura 1. Perfil original do corpo de prova produzido com as cinzas do carvão CV.

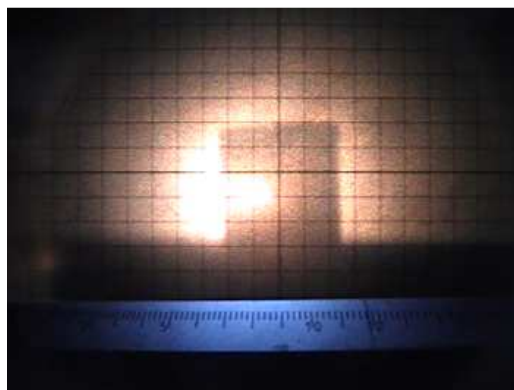


Figura 2. Temperatura de deformação inicial (DT) da cinza do CV (1180 °C).

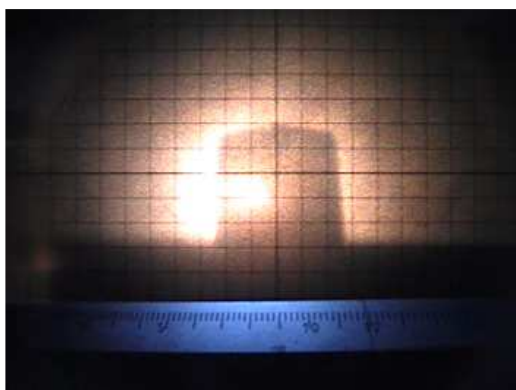


Figura 3. Temperatura de esfera (ST) da cinza do carvão CV (1190 °C).

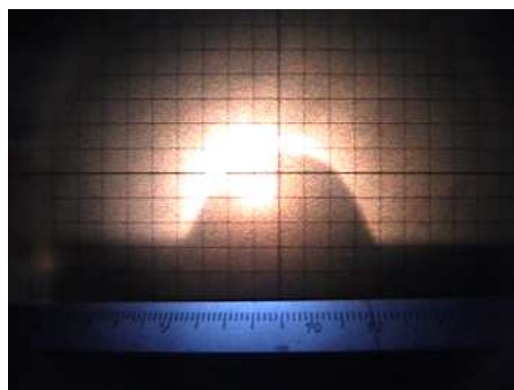


Figura 4. Temperatura de semi-esfera (HT) da cinza do carvão CV (1200 °C).

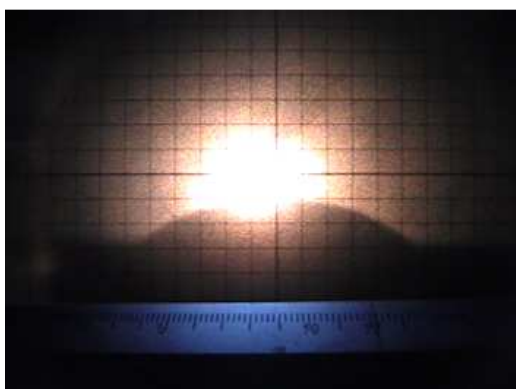


Figura 5. Temperatura de fluidez (FT) da cinza do carvão CV (1220 °C).

Carvão CC

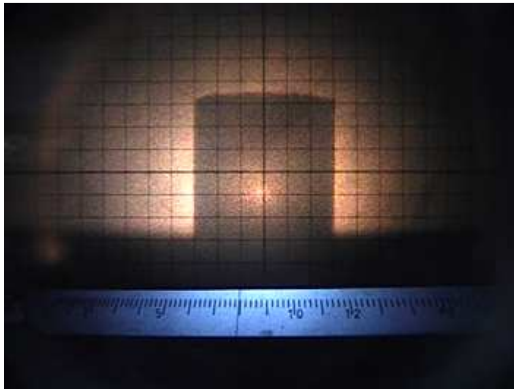


Figura 6. Perfil original do corpo de prova produzido com as cinzas do carvão CC.

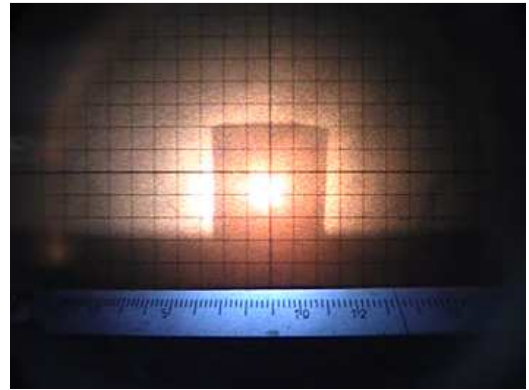


Figura 7. Temperatura de deformação inicial (DT) da cinza do CV (1340 °C).

Carvão CR

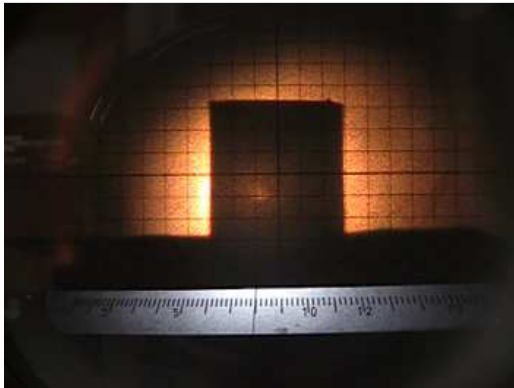


Figura 8. Perfil original do corpo de prova produzido com as cinzas do carvão CR

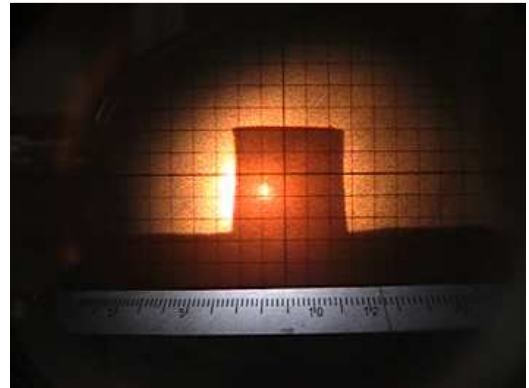


Figura 9. Temperatura de deformação inicial (DT) da cinza do CR (1260 °C).

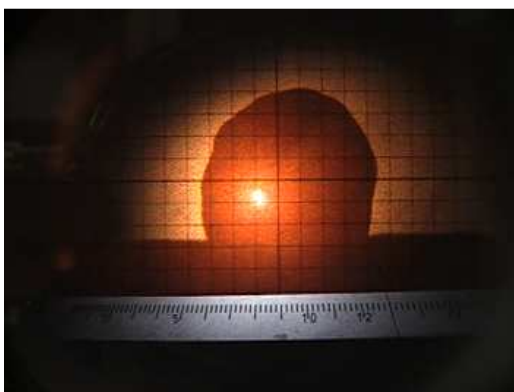


Figura 10. Temperatura de esfera (ST) da cinza do carvão (1300 °C).

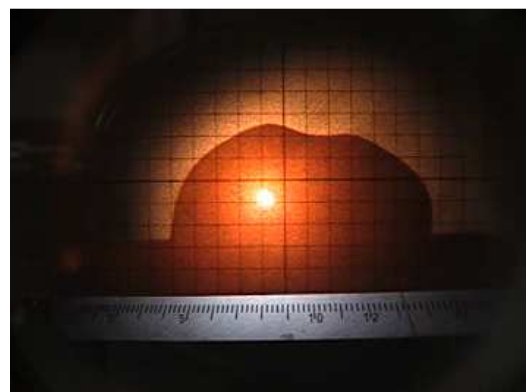


Figura 11. Temperatura de semi-esfera (HT) da cinza do carvão CR (1340 °C)

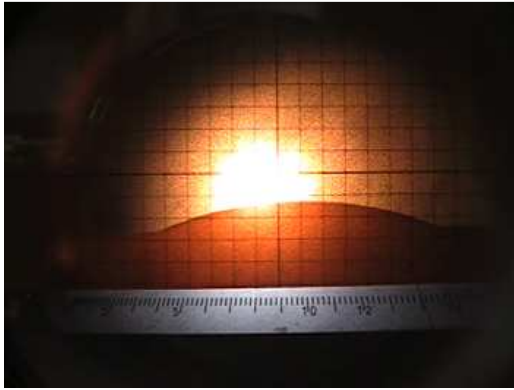


Figura 12. Temperatura de fluidez (FT) da cinza do carvão CR (1400 °C)

Carvão CA

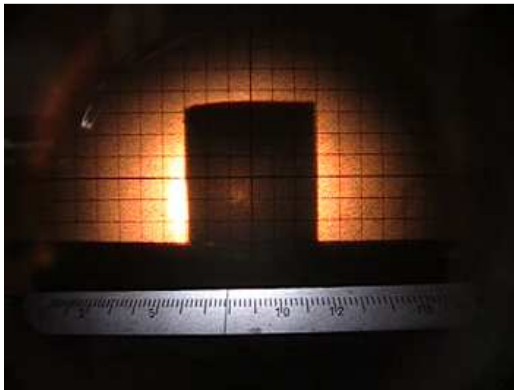


Figura 13. Perfil original do corpo de prova produzido com as cinzas do carvão CA.

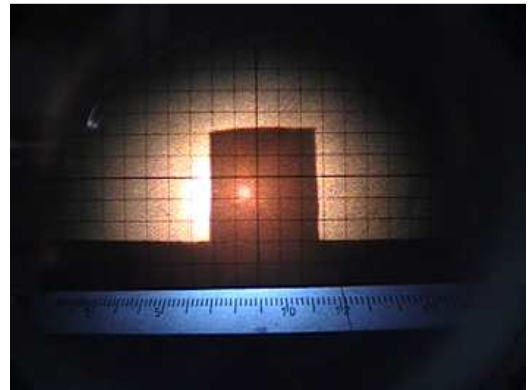


Figura 14. Temperatura de deformação inicial (DT) da cinza do CA (1220 °C).

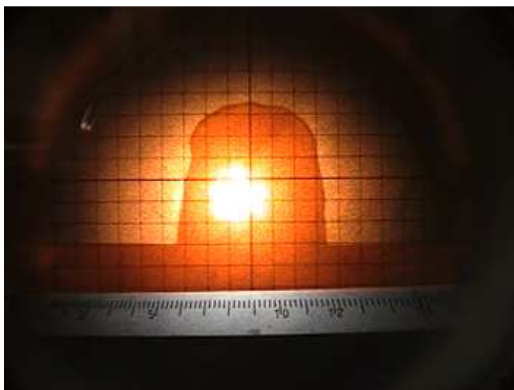


Figura 15. Temperatura de esfera (ST) da cinza do carvão CA (1500 °C).

**APÊNDICE C – AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS
DE COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE**

Ensaio de combustibilidade

Tabela 1. Dados de temperatura de pico – Tp (°C) das faixas de moinha de carvão vegetal utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Granulometria				
Níveis de fator controlável	-1 mm	1 mm – 0,5 mm	0,5 mm - 0,25 mm	0,25 mm - 90 µm	-90 µm
	490,600	544,570	544,050	545,300	501,620
	530,070	531,620	533,100	533,330	504,490

Tabela 2. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp das faixas de moinha de carvão vegetal.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	2506,992	4	626,748	3,14
Residual	998,503	5	199,700	F tabelado
Total		9		5,19

O resultado da Tabela Anova mostra que o valor calculado de F é menor do que o F tabelado para um intervalo de confiança de 95%. Isto indica que não existem diferenças significativas entre as temperaturas de pico (Tp) das faixas de moinha de carvão vegetal. Ou seja, não há influência da granulometria na Tp, portanto a combustibilidade independe da granulometria do carvão vegetal na faixa de - 1 mm a - 90 µm.

Tabela 3. Dados de temperatura de pico - Tp (°C) dos carvões individuais utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Tipo de carvão			
Níveis de fator controlável	CV	CC	CA	CR
	490,600	533,260	561,300	589,820
	530,070	544,610	561,680	587,970

Tabela 4. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp (°C) dos carvões individuais.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	6681,116	3	2227,038	10,54
Residual	845,135	4	211,284	F tabelado
Total		7		6,59

S x = 10,2782

Ld = 30,8347

O resultado da Tabela Anova mostra que o valor calculado de F é maior do que o F tabelado para um intervalo de confiança de 95%. Isto indica que existem diferenças significativas entre as temperaturas de pico dos carvões individuais. Logo, há influência do tipo de carvão na Tp.

Em uma comparação múltipla de médias, sabe-se que a diferença entre estas será significativa se for maior que o limite de decisão – Ld (RIBEIRO e CATEN, 2000). Neste caso, a diferença entre as médias é significativa para os pares de carvões CV-CA, CV-CR e CC-CR.

Tabela 5. Dados de temperatura de pico - Tp (°C) das misturas com CC utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Proporção de CV			
	0% (CC)	10% (CC:CV:90:10)	20% (CC:CV 80:20)	50% (CC:CV 50:50)
Níveis de fator controlável	533,260	532,860	518,480	515,575
	544,610	519,150	519,163	518,790

Tabela 6. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp (°C) das misturas com CC.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	588,5173	3	196,172	4,79 F tabelado 6,59
Residual	163,7947	4	40,949	
Total		7		

F calculado < F tabelado → Não há influência da proporção de CV na combustibilidade das misturas com o carvão CC.

Tabela 7. Dados de temperatura de pico - Tp (°C) das misturas com CR utilizados para a construção da tabela ANOVA

Fator controlável	Proporção de CV			
	0% (CR)	10% (CR:CV 90:10)	20% (CR:CV 80:20)	50% (CR:CV 50:50)
Níveis de fator controlável	589,820	587,540	573,040	542,490
	587,970	572,570	546,270	543,410

Tabela 8. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp (°C) das misturas com CR.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	2558,0321	3	852,677	7,22
Residual	472,501	4	118,125	F tabelado
Total		7		6,59

$$S_x = 7,6852 \quad Ld = 23,0557$$

F calculado > F tabelado → Há influência da proporção de CV na combustibilidade das misturas com o carvão CR.

Pela comparação múltipla de médias, as diferenças de Tp são significativas entre:

- Carvão CR e mistura 80:20;
- Carvão CR e mistura 50:50;
- Misturas 90:10 e 50:50.

Tabela 9. Dados de temperatura de pico - Tp (°C) das misturas com CA utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Proporção de CV			
	0% (CA)	10% (CA:CV 90:10)	20% (CA:CV 80:20)	50% (CA:CV 50:50)
Níveis de fator controlável	561,300	560,890	546,450	546,490
	561,680	546,260	575,370	546,510

Tabela 8. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de Tp (°C) das misturas com CA.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	257,65865	3	85,8862	0,95
Residual	360,6273	4	90,156825	F tabelado
Total		7		6,59

F calculado < F tabelado → Não há influência da proporção de CV na combustibilidade das misturas com o carvão CA.

Ensaio de reatividade ao CO₂

Tabela 11. Dados de reatividade (min⁻¹) a 50% de conversão – R_{50%} das faixas de moimha de carvão vegetal utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Granulometria				
	-1 mm	1 mm – 0,5 mm	0,5 mm - 0,25 mm	0,25 mm - 90 μm	-90 μm
Níveis de fator controlável	0,0606	0,0680	0,0655	0,0697	0,1102
	0,0578	0,0743	0,0593	0,0672	0,1210

Tabela 12. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{50\%}$ das faixas de moinha de carvão vegetal.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	0,00423	4	0,00106	50,40
Residual	0,00010	5	0,00002	F tabelado
Total		9		5,19

$S_x = 0,0032$ $L_d = 0,0097$

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ Há influência da granulometria na $R_{50\%}$ do carvão vegetal.

Pela comparação múltipla de médias, as diferenças são significativas entre as faixas:

- CV - 1 mm e CV 1 mm - 0,5 mm;
- CV -1 mm e CV -90 μm ;
- CV 1 mm - 0,5 mm e CV -90 μm ;
- CV 0,25 mm – 90 μm e CV -90 μm

Tabela 13. Dados de reatividade (min^{-1}) a 50% de conversão - $R_{50\%}$ dos carvões individuais utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Tipo de carvão			
	CV	CC	CA	CR
Níveis de fator controlável	0,0606	0,0143	0,0128	0,0184
	0,0578	0,0186	0,0131	0,0166

Tabela 14. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{50\%}$ (min^{-1}) dos carvões individuais.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	0,00287	3	9,55E-04	253,09
Residual	0,00002	4	3,77E-06	F tabelado
Total		7		6,59

$S_x = 0,00137$ $L_d = 0,00412$

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ Há influência do tipo de carvão na $R_{50\%}$.

Pela comparação múltipla de médias, a diferença entre as médias é significativa entre o carvão CV e todos os carvões fósseis e também entre os carvões CA e CR.

Tabela 15. Dados de reatividade (min^{-1}) a 50% de conversão - $R_{50\%}$ das misturas com CC utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Proporção de CV			
Níveis de fator controlável	0% (CC)	10% (CC:CV:90:10)	20% (CC:CV 80:20)	50% (CC:CV 50:50)
	0,01425	0,04091	0,04220	0,04942
	0,01865	0,03229	0,03672	0,04379

Tabela 16. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{50\%}$ (min^{-1}) das misturas com CC.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	0,00100	3	0,00033	17,21 F tabelado 6,59
Residual	0,00008	4	0,00002	
Total		7		

$$S_x = 0,00312 \quad L_d = 0,00935$$

F calculado > F tabelado → Há influência da proporção de CV na $R_{50\%}$ das misturas com o carvão CC.

Pela comparação múltipla de médias, o carvão CC difere de todas as misturas. Também diferem as misturas 90:10 e 50:50.

Tabela 17. Dados de reatividade (min^{-1}) a 50% de conversão - $R_{50\%}$ das misturas com CR utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Proporção de CV			
Níveis de fator controlável	0% (CR)	10% (CR:CV 90:10)	20% (CR:CV 80:20)	50% (CR:CV 50:50)
	0,0184	0,01830	0,01754	0,02638
	0,0166	0,01749	0,01807	0,02588

Tabela 18. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{50\%}$ (min^{-1}) das misturas com CR.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	1,05E-04	3	3,52E-05	62,90 F tabelado 6,59
Residual	2,24E-06	4	5,59E-07	
Total		7		

$$S_x = 0,00053 \quad L_d = 0,00159$$

F calculado > F tabelado → Há influência da proporção de CV na $R_{50\%}$ das misturas com o carvão CR.

Pela comparação múltipla de médias, as amostras que diferem entre si são:

- CR e mistura 50:50;
- Misturas 90:10 e 50:50;
- Misturas 80:20 e 50:50.

Tabela 19. Dados de reatividade (min^{-1}) a 50% de conversão - $R_{50\%}$ das misturas com CA utilizados para a construção da tabela ANOVA.

Fator controlável	Proporção de CV			
Níveis de fator controlável	0% (CA)	10% (CA:CV 90:10)	20% (CA:CV 80:20)	50% (CA:CV 50:50)
	0,01285	0,01390	0,01766	0,03015
	0,01305	0,01569	0,01745	0,03105

Tabela 20. Tabela ANOVA construída a partir dos dados de $R_{50\%}$ (min^{-1}) das misturas com CA.

	Somas quadradas	Graus de liberdade	Médias quadradas	Teste F
Entre grupos	3,82E-04	3	1,27E-04	249,03 F tabelado 6,59
Residual	2,04E-06	4	5,11E-07	
Total		7		

$S_x = 0,00051$ $L_d = 0,00152$

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}} \rightarrow$ Há influência da proporção de CV na $R_{50\%}$ das misturas com CA.

Pela comparação múltipla de médias, CA e todas as suas misturas diferem entre si.