

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP Escola de Minas Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Campus Morro do Cruzeiro Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



"UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MILHO NA FABRICAÇÃO DE COQUE"

Matheus Augusto Andrade Avila

Matheus Augusto Andrade Avila
"Utilização de resíduo de milho na fabricação de coque"
Monografía apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico
Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis Co-orientador: Guilherme Liziero Ruggio da Silva Co-orientador: Alex Milton Albergaria Campos



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Matheus Augusto Andrade Ávila
Utilização de Resíduo de Milho na Fabricação de Coque
Monografía apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista
Aprovada em 08 de setembro de 2023
Membros da banca
Dr. Paulo Santos Assis - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto) Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva - (Instituto Federal de Minas Gerais, Ouro Branco) Dr. Alex Milton Albergaria Campos - (ArcelorMittal Tubarão)
[Paulo Santos Assis], orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 15/09/2023
Documento assinado eletronicamente por Paulo Santos Assis, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR , em 27/02/2024, às 20:41, conforme horári oficial de Brasília. com fundamento no art. 69, § 19, do Decreto nº 8,539, de 8 de outubro de 2015.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.002331/2024-57

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?

acao=documento conferir&id orgao acesso externo=0, informando o código verificador 0674882 e o código CRC 33A8B23D.

SEI nº 0674882

RESUMO

As crescentes preocupações com as emissões de CO2, tanto de processos industriais quanto de geração de energia, têm impulsionado uma notável tendência de redução. Essa queda não apenas reflete um compromisso genuíno com a descarbonização, mas também uma dedicação à otimização dos processos industriais. A transição de combustíveis ricos em carbono para fontes mais limpas é crucial para a descarbonização industrial e enfrentar pressões globais sobre as emissões totais de CO2 associadas à fabricação. De acordo com relatórios da MACKINSEY & COMPANY (2020), a falta de adaptação dos métodos de produção pode resultar em uma desvalorização de até 14% no valor de mercado dessas empresas. Nesse contexto, a incorporação do resíduo de milho na mistura de carvão surge como uma estratégia promissora para reduzir as emissões de CO2 nas siderúrgicas. Isso ocorre porque, durante o crescimento do milho, há absorção de CO2 atmosférico, tornando o resíduo de milho uma solução eficaz para mitigar as mudanças climáticas. A eficácia da pirólise, evidenciada pela redução significativa na matéria volátil e umidade do resíduo de milho, é crucial na busca por alternativas mais sustentáveis. Essa transformação não apenas reduz as emissões de CO2, mas também resulta em um material pirolisado com maior concentração de carbono fixo. Contudo, ao considerar a aplicação desse resíduo de milho pirolisado na mistura de coque, é essencial manter um equilíbrio, pois proporções acima de 2% podem comprometer a qualidade do coque. A utilização eficaz desse material requer uma abordagem cuidadosa para obter beneficios ambientais sem comprometer a integridade do produto. Esse exemplo destaca como a inovação sustentável pode ser alcançada equilibrando eficácia operacional com responsabilidade ambiental.

Palavras-chave: Emissões de CO2, descarbonização, energia renovável, resíduo de milho, pirólise, sequestro de carbono, inovação sustentável, indústria siderúrgica, mistura de coque, responsabilidade ambiental.

ABSTRACT

This study addresses the growing concerns surrounding CO2 emissions from industrial processes and energy generation, leading to a significant trend of reduction over the years. The decline in emissions reflects not only a genuine commitment to decarbonization but also a dedication to optimizing industrial processes. The crucial shift from carbon-rich fuels to cleaner, renewable sources is essential for industrial decarbonization and addressing global pressures on total carbon dioxide (CO2) emissions associated with manufacturing.

Reports from MACKINSEY & COMPANY (2020) emphasize that a lack of adaptation in production methods may result in up to a 14% depreciation in the market value of these companies. Consequently, incorporating corn residue into the coal blend emerges as a promising strategy to reduce CO2 emissions in steel mills. This is attributed to the absorption of atmospheric carbon dioxide during the growth and nourishment process of corn, making corn residue an effective solution for climate change mitigation. The efficacy of the pyrolysis process, evidenced by a significant reduction in volatile matter and moisture content of raw corn residue, plays a crucial role in seeking more sustainable alternatives in the industry. This transformation not only results in a substantial reduction in CO2 emissions but also yields pyrolyzed material with a higher concentration of fixed carbon. However, careful balance is imperative when applying pyrolyzed corn residue to the coke blend, as proportions exceeding 2% can compromise coke quality. The effective use of this material necessitates a thoughtful approach to derive environmental benefits without compromising product integrity. This study serves as a crucial example of achieving sustainable innovation by balancing operational efficiency with environmental responsibility.

Keywords: CO2 emissions, decarbonization, renewable energy, corn residue, pyrolysis, carbon sequestration, sustainable innovation, steel industry, coke blend, environmental responsibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Emissões de CO ₂ pelos processos industriais e geração de energia	10
Figura 3.1	Emissões de CO2 pelos processos	13
Figura 3.2	Emissões de CO2 relacionadas com a geração de energia por rota no	
	cenário de Emissões Líquidas Zero até 2050	14
Figura 3.3	Reduções de emissões no setor industrial no cenário NZE em	
	relação ao STEPS	15
Figura 3.4	Consumo de energia por setor industrial	16
Figura 3.5	Origem dos componentes petrográficos do carvão mineral	19
Figura 3.6	Parâmetros básicos na formulação da mistura	20
Figura 3.7	Curva característica da fluidez de uma mistura	21
Figura 3.8	Representação esquemática do interior de um forno de coque	22
Figura 3.9	Estratificação do custo de produção de gusa	24
Figura 3.10	Parâmetro de qualidade do coque	26
Figura 3.11	Colheita do milho	28
Figura 3.12	Resíduo de milho	29
Figura 3.13	Destinos do resíduo de milho	31
Figura 3.14	Vias de conversão energética da biomassa	32
Figura 3.15	Rotas para substituição do carvão mineral por biomassa	34
Figura 3.16	Efeitos da adição de biomassa no CRI e CRS	35
Figura 3.17	Efeitos da adição de carvão vegetal de diferentes tamanhos de	
	partículas em mistura de carvão para coque	36
Figura 3.18	Micrografia óptica do biocoque	37
Figura 4.1	Fluxograma das etapas experimentais do estudo	38
Figura 4.2	Descrição das análises realizadas	39
Figura 4.3	Pirólise do resíduo de milho	42
Figura 4.4	Forno piloto da Gerdau Ouro Branco	43
Figura 4.5	Processo de coqueificação em escala piloto	43
Figura 4.6	Fluxograma da metodologia proposta	44
Figura 4.7	Especificação do tambor rotativo	45

Figura 4.8	Testes de resistência do coque após reação com CO ₂				46			
Figura 4.9	Padrão de tes	ste do C	SR					47
Figura 5.1	Efeito da ad	ição de	biomassa n	a mistuı	a			50
Figura 5.2	Influência	da	adição	de	resíduo	de	milho	
	fluidez		•••••		•••••			51
Figura 5.3	Qualidade do	coque	em função	da adiçã	to de biomas	sa		53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Características típicas dos carvões minerais			
Tabela 3.2	Características dos grupos de macerais do carvão mineral			
Tabela 3.3	Especificação da mistura para coqueria	21		
Tabela 3.4	Propriedades do coque requeridas para alto-			
	forno	25		
Tabela 3.5	Impacto da qualidade do coque no alto-			
	forno	26		
Tabela 3.6	Propriedades do resíduo de milho	30		
Tabela 3.7	Faixas teóricas de temperatura para controle da carbonização	33		
Tabela 4.1	Metodologias de caracterização de carvão, biomassa e coque	34		
Tabela 4.2	Avaliação do poder aglutinante	40		
Tabela 5.1	Caracterização do milho pirolisado	48		
Tabela 5.2	Comparação do milho pirolisado e carvão mineral	49		
Tabela 5.3	Influência da adição de biomassa na mistura base	49		
Tabela 5.4	Caracterização do coque em função da adição de biomassa	52		

LISTA DE SIGLAS

AF Alto-Forno

ASTM American Society for Testing and Materials

BF Blast Furnace

BOF Basic Oxygen Furnace

COKE RATE Consumo de coque no Alto-Forno por tonelada de ferro gusa

produzido

CRI Coke Reaction Index

CSR Coke Strenght after Reaction

DI Drum Index

DDPM Dial do divisor por minuto

GEE Gases do Efeito Estufa

IEA International Energy Agency

ISO International Organization for Standardization

JIS Japanese International Standard

Sumário

"Utilização de resíduo de milho na fabricação de coque"	2
Ouro Preto, agosto 2023	2
RESUMO	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE SIGLAS	8
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 SIDERURGIA E MEIO AMBIENTE	13
3.1.1 Panorama Ambiental	13
3.2 CARVÃO MINERAL	16
3.2.1 Origem e Formação do Carvão	16
3.2.2 Mistura de carvão para coqueria	19
3.3 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO E COQUE	22
3.3.1 Coqueificação	22
3.3.2 Coque	23
3.3.3 Qualidade do coque	24
3.4 BIOMASSA	27
3.4.1 Resíduo de Milho	27
3.4.2 Conversão de biomassa	31
3.4.3 Utilização de biomassa no coque	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MISTURA DE CARVÃO	30

	4.1.1 A	Análise Imediata	40
	4.1.2 F	Plastometria	40
	4.2	PIRÓLISE DO RESÍDUO DE MILHO	41
	4.3	PRODUÇÃO DE COQUE EM ESCALA PILOTO	43
	4.4	CARACTERIZAÇÃO DO COQUE	45
	4.4.1 F	Resistência mecânica a frio do coque	45
	4.4.2 (Características Metalúrgicas	46
5	RESUI	TADOS E DISCUSSÕES	48
	5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	48
	5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA BASE	49
	5.3	CARACTERIZAÇÃO DO COQUE PRODUZIDO	51
6	CONC	LUSÃO	55
	REFE	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

A partir da primeira Revolução Industrial, no século XVIII, constatou-se uma constante modernização não só da própria sociedade humana, mas como também dos processos industriais para atender as novas demandas do mundo. Sendo assim, o uso de combustíveis fósseis e o desenvolvimento de novos processos de produção tornaram-se a chave para essa conquista sendo utilizados tanto como fonte energética como matrizes de matéria-prima. Na Figura 1.1 é possível ver a quantidade crescente de emissões de CO2 ao longo dos anos, fator muito atrelado ao consumo de combustíveis fosseis.

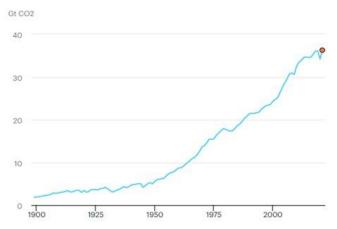


Figura 1.1. Emissões de CO₂ pelos processos industriais e geração de energia (IEA,2020)

De acordo com Rizzo (2009), cerca de 94% do ferro gusa que é produzido mundialmente passa pela rota alto-forno, o processo demanda não só de grandes quantidades de matéria prima como também necessita de uma alta capacidade energética.

Para que se tenha uma boa produtividade e a uma boa produção de ferro gusa, seus combustíveis necessitam de apresentar boa qualidade e estarem conforme o padrão. Dentre esses combustíveis, o coque apresenta uma importante participação nas reações que ocorrem dentro do alto-forno, uma vez que atua tanto na questão energética, quanto na questão física (sustentação da carga) e química (NOLDIN et al., 2005).

De acordo com Noldin et al. (2005), devido a utilização do coque metalúrgico como combustível para o processamento dos minérios no alto-forno, acarreta no surgimento de dois problemas: primeiro relacionado ao âmbito ambiental, devido a sua queima e obtenção; e o segundo referente ao quesito econômico, uma vez que para sua formação é necessário a

utilização de combustíveis fósseis (carvão mineral) com boas qualidades, além da necessidade de uma demanda energética para o suprimento de calor ao sistema.

Dessa forma, para países, como o Brasil, que mesmo apresentando reservas de carvão mineral, não conseguem utilizá-los na fabricação do coque por não possuírem as qualidades mínimas requeridas no processo. Desta forma, cria-se uma grande dependência de carvões internacionais, que como consequência faz com que esta matéria-prima seja responsável por cerca de 40% do custo do aço (SILVA *et al.*, 2011).

Essa dependência do uso de carvões de alta qualidade, juntamente à obsolescência dos processos coqueificantes, cria-se um cenário pouco competitivo para o mercado brasileiro em questão do valor do aço. Sendo assim, tornou-se de extrema importância a busca de alternativas para a substituição da matéria prima por outras mais baratas e, talvez, menos agressivas ao meio ambiente (JU *et al*, 2021).

Outro fator impactante está relacionado ao aumento das pressões feitas pelos governos mundiais sobre a redução das emissões de gases de efeito estufa, e então, teve-se uma nova demanda para a busca da otimização dos processos industriais e da produção do "aço verde". Ju et al. (2021), afirma que para países que possuem um forte agronegócio, possuem uma grande oportunidade frente aos outros países, visto que o uso dos rejeitos dessas atividades (biomassa) pode se tornar uma grande estratégia tanto para produção de energia elétrica limpa e econômica, quanto para a siderurgia.

Neste contexto, este trabalho mostra a possibilidade de utilização do rejeito de milho na produção de coque metalúrgico. Será possível ver análises de coques produzidos com diferentes proporções de substituição de carvão mineral por esta biomassa. Valores de CSR, CRI e DI serão mostrados, assim como a caracterização química para verificação da viabilidade técnica do uso deste material na produção de coque metalúrgico

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é fazer uma avaliação técnica da utilização do rejeito do processamento de milho na mistura de carvões para a produção de coque metalúrgico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar a caracterização química do rejeito de milho;
- Fazer pirólise do rejeito de milho;
- Produção de coque metalúrgico, com diferentes quantidades de rejeito de milho na mistura, em escala piloto;
- Caracterizar as propriedades físicas, químicas e metalúrgicas dos coques produzidos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica traz o contexto econômico e ambiental que comprova a crescente procura por materiais alternativos para a siderurgia. Além disso mostra, de maneira simplificada, o processo de coqueificação e sua importância para as usinas siderúrgicas.

3.1 SIDERURGIA E MEIO AMBIENTE

3.1.1 Panorama Ambiental

Com os avanços e pesquisas relacionadas a emissões de gases do efeito estufa (GEE) e suas implicações no âmbito ambiental, notou-se que desde meados do século XVIII até a atualidade cerca de 30% a mais de CO2 foram liberados à atmosfera (ANDRADE; COSTA, 2008), como mostrado na Figura 3.1.

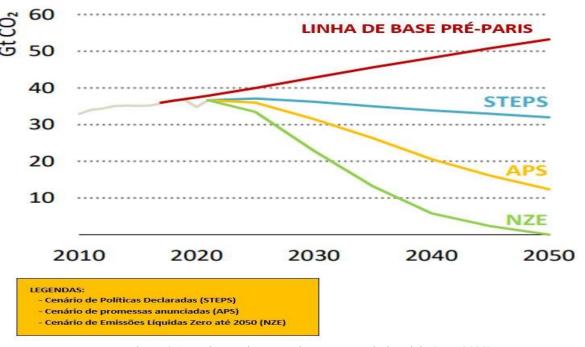


Figura 3.1. Emissões de CO₂ pelos processos industriais (IEA,2022)

Ao analisarmos a Figura 3.1, que representa as emissões de CO2 provenientes dos processos industriais e da geração de energia, observamos uma tendência de redução consistente ao longo dos anos em todos os cenários considerados (STEPS, APS e NZE). Essa diminuição das emissões reflete não apenas um compromisso com a descarbonização, mas também uma abordagem voltada para a otimização dos processos industriais. Essa busca contínua pela redução das emissões de CO2 é um indicativo claro de como os setores industriais e de geração de energia estão comprometidos com a sustentabilidade e a mitigação das mudanças climáticas, demostrado pela Figura 3.2.

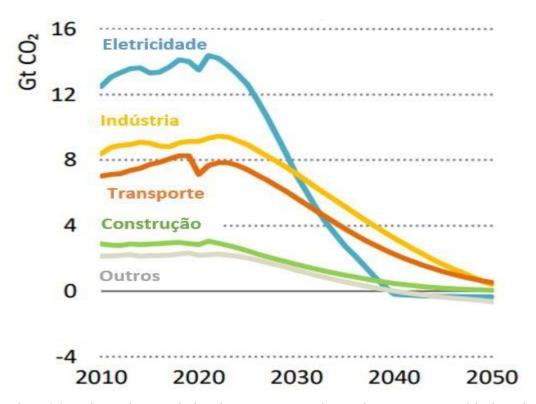


Figura 3.2. Emissões de CO₂ relacionadas com a geração de energia por setor no Cenário de Emissões Líquidas Zero até 2050 (NZE) (IEA, 2022).

Além disso, a partir da Figura 3.3, tem-se que a projeção de uma redução de quase um quarto nas emissões do setor industrial até 2030, em comparação com os níveis de 2021, é um sinal positivo das mudanças em curso no cenário industrial global. Esse declínio significativo é impulsionado, em grande parte, por políticas eficazes que enfocam aprimorar a eficiência no uso de materiais, melhorar a eficiência energética e promover a transição para fontes de combustíveis mais limpas.

As indústrias estão investindo em tecnologias mais eficientes e processos de produção com menor consumo de energia, o que não apenas reduz os custos operacionais, mas também diminui a pegada de carbono. Além disso, a mudança de combustíveis tradicionalmente

intensivos em carbono para fontes mais limpas e renováveis não só um passo fundamental na direção da descarbonização do setor industrial, mas como também é um testemunho do compromisso crescente com a sustentabilidade (IEA, 2022).

A partir da análise da Figura 3.3, em 2021, o setor industrial em todo o mundo consumiu aproximadamente 170EJ de energia, o que é um montante ligeiramente superior ao consumo total de energia da China. Essa constatação ressalta a magnitude do desafio que o setor industrial representa em relação às emissões de gases de efeito estufa. De fato, a indústria responde por mais de um terço do consumo global de energia final e é responsável por 45% das emissões diretas totais provenientes de setores de uso final. Tornando-se claro que não se pode aspirar a alcançar metas de emissões líquidas zero sem uma ação enérgica e coordenada para reduzir as emissões do setor industrial (IEA, 2022).

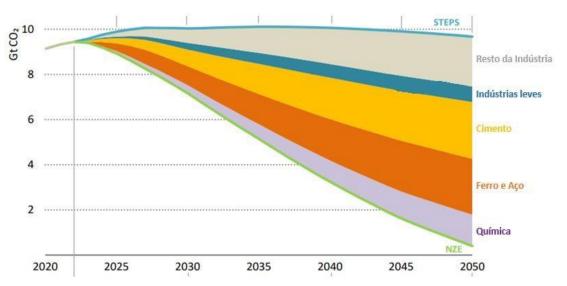


Figura 3.3. Reduções de emissões no setor industrial no cenário NZE em relação ao STEPS (adaptado de IEA, 2022)

A figura 3.4, demostra que no setor siderúrgico, a energia derivada do carvão desempenha atualmente um papel dominante, representando quase três quartos do consumo final total. Uma vez que para produção de coque, o qual desempenha um papel crucial fornecendo calor em altas temperaturas e atuando como agente redutor na transformação do minério de ferro no processo do alto-forno, é produzido a partir do carvão mineral. Dessa forma, para o Cenário de Zero Emissões Líquidas (NZE), a proporção de carvão não tratado na demanda total do setor será reduzida para pouco mais de 60% até 2030.

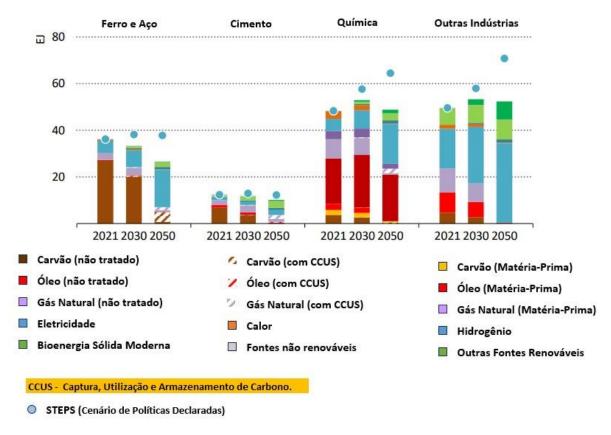


Figura 3.4. Consumo de energia por setor industrial (adaptado de IEA, 2022)

Diante das crescentes preocupações com as mudanças climáticas, as empresas siderúrgicas estão enfrentando intensas pressões em nível global para reduzir suas emissões totais de dióxido de carbono (CO2) geradas durante seus processos de fabricação. De acordo com vários relatórios divulgados pela empresa MACKINSEY & COMPANY (2020), estimase que, se as indústrias siderúrgicas não conseguirem transformar seus métodos de produção, isso poderá resultar em uma depreciação de até 14% no valor de mercado dessas empresas. Portanto, para manter não apenas a competitividade econômica, mas também preservar a integridade de suas licenças, torna-se essencial priorizar o processo de descarbonização.

3.2 CARVÃO MINERAL

3.2.1 Origem e Formação do Carvão

O carvão mineral é uma rocha de origem sedimentar, formada a partir da decomposição e soterramento do resíduo vegetal, em uma atmosfera inerte, que por estar envolvida por

camadas de massa mineral sofre uma elevação tanto na sua temperatura quanto na pressão exercida sobre o mesmo. Com o passar de milhares de anos esse resíduo que permaneceu soterrado sofre um processo de carbonização, dando origem assim no final do processo ao carvão mineral (MOURÃO, 2011).

O processo de carbonificação pode ser mais bem explicado como um conjunto de ações que se inicia primeiramente pelo ataque biológico; os microrganismos veem esse material orgânico como fonte de oxigênio, fósforo e de matéria nitrogenada necessários para sustentarem sua vida.

A partir desse processo há geração de um material sólido chamado turfa - à medida que se tem o desprendimento de voláteis e a concentração de carbono - esse material passa por estágios de evolução até chega ao carvão antracito (ULHÔA, 2003).

Em geral, através do grau de maturação se tem uma grande variabilidade na composição química do carvão, uma vez que com o avanço do carvão, há tanto um aumento na concentração de carbono quanto uma diminuição no teor de oxigênio presentes no mesmo. Essa variação nas características do carvão pode ser facilmente percebida a partir da Tabela 3.1, onde relaciona a cada tipo de carvão suas propriedades esperadas.

Tabela 3.1. Características típicas dos carvões minerais (adaptado ULHÔA, 2003).

Característica	Turfa	Linhito	Carvão Betuminoso	Antracito
Carbono (%)	55	65 a 75	75 a 90	90 a 95
Hidrogênio (%)	6	5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio (%)	33	25	3 a 11	4 a 11
Matéria Volátil (%)	60	40	14 a 38	2 a 14
Carbono Fixo (%)	25	35	25 a 80	90
Poder Calorifico (cal/g)	4000 a 5700	Até 5700	5700 a 9600	8200 a 9200
Poder Refletor (vitrinista)	1	0,5	0,5 a 1,8	2,2
Densidade (g/cm³)	1	1 a 1,3	1,2 a 1,5	1,3 a 1,7

Para o processo metalúrgico, a especificação é feita a partir do seu poder coqueificante, podendo ser separado em dois grupos principais: coqueificáveis e não coqueificáveis. Dentre os carvões coqueificaveis presentes nesse grupo, são utilizados parâmetros geológicos, como rank, tipo e categoria para classificação e distinção dos mesmos. (FLORES, 2018).

Quanto ao tipo de carvão, através da análise de seus constituintes (macearais) se tem a origem vegetal de tal material, incluindo não só o grau de decomposição quanto também seus componentes individuais (folhas, caule, tronco, madeira, etc.). Por fim, a categoria é dada através da análise do teor de cinzas da matéria, referindo-se à quantidade de matéria orgânica presente (FLORES, 2018). Esses constituintes são originados a partir da carbonificação de diferentes partes da planta original, como mostrado na Figura 3.5, na qual se diferenciam em virtude da sua reflectância, cor, morfologia, tamanho, anisotropia e dureza (SHAPIRO et al., 1970).

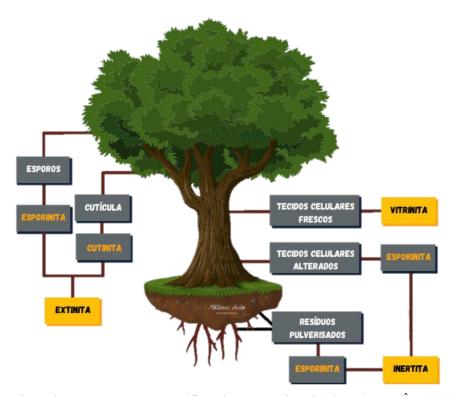


Figura 3.5. Origem dos componentes petrográficos do carvão mineral (adaptada ULHÔA, 2003)

Como visto anteriormente, a variabilidade de cada carvão é o resultado da combinação de sua estrutura física e química, que por sua vez são dependentes tanto da sua formação geológica quanto do grau de maturidade do mesmo (JESUS, 2012).

De acordo com Jesus (2012), devido aos diferentes comportamentos desses macerais, pode-se fazer um agrupamento a partir de suas características, sendo diferenciada à medida que se muda de grupo. Segundo Silva (2008), essa categorização, como mostrado na Tabela 3.2, ocorre da seguinte forma:

Tabela 3.2. Características dos grupos de macerais do carvão mineral (adaptado SILVA, 2008).

Características					
Vitrinita	Exinita	Inertinita			
Fusibilidade	Rico em materiais voláteis	Pobre em materiais voláteis			
Alto poder coqueificante	Pior moabilidade	Alto teor de carbono			
Mais abundante	Menor densidade	Baixo teor de hidrogênio			
		Não tem poder			
		Coqueificante			

Em decorrência do comportamento de cada grupo de macerais durante o processo de coqueificação, pode-se, de acordo com Silva (2016), reorganizá-los da seguinte forma:

- Reativos: São classificados através da capacidade de amolecimento e resolidificação que possuem, na qual tem como principal objetivo atuar como ligante durante a formação do coque.
- Inertes: São aqueles a serem aglomerados ao decorrer do processo, uma vez que, por não sofrerem fusão, permanecem inalterados.

3.2.2 Mistura de carvão para coqueria

A produção de coques com alta qualidade começa, primeiramente, a partir da composição da mistura com carvões que apresentam propriedades adequadas para o procedimento. Para formulação dessa mistura a empresa deve seguir principalmente dois aspectos, como mostrado na Figura 3.6.

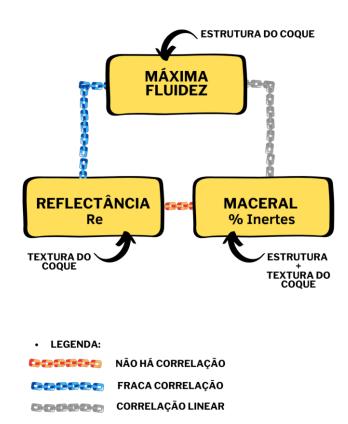


Figura 3.6. Parâmetros básicos na formulação da mistura (adaptado de OLIVEIRA, 1996) Durante a seleção dos carvões é de extrema importância a determinação prévia da amplitude entre as temperaturas de amolecimento e de solidificação de cada carvão. Essa análise garante que não haja qualquer inconstância na mistura entre a ressolidificação e o amolecimento, uma vez que qualquer variação durante esse processo afeta na resistência do coque e sua capacidade de aglomeração das partículas de carvão (SAKAWA et al.,1982). A Figura 3.7 remete a curva clássica de uma mistura de carvões, visando exemplificar a característica termo-física ideal de uma mistura de carvões.

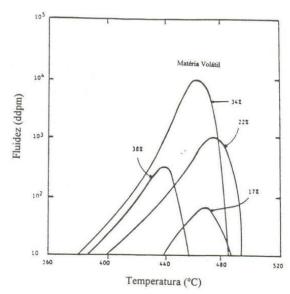


Figura 3.7. Curva característica da fluidez de uma mistura (AMORIN, 2005)

Ainda que, a necessidade e parâmetros voltados para a qualidade da mistura de carvão seja diretamente proporcional tanto a qualidade operacional da coqueria quanto seus parâmetros de controle. De maneira a especificar melhor a qualidade requerida na mistura, Rizzo (2009) estabeleceu alguns critérios de avaliação química e física sobre o mix de uma mistura ideal de carvões, ainda

Tabela 3.3. Especificação de uma mistura ideal para coqueria (RIZZO, 2009)

Características	Mistura de Carvão
Carvão alto volátil (%)	8
Carvão médio volátil (%)	67
Carvão baixo volátil (%)	25
Fluidez	2,5 <log 3,1<="" ddpm<="" th=""></log>
Reflectância	1,1 a 1,25
Umidade (%)	9 a 11
Grão <3,36mm (%)	81 a 82
Matéria Volátil (%)	24
Cinzas (%)	7 a 8
Teor de enxofre (%)	<0,92

3.3 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO E COQUE

3.3.1 Coqueificação

O processo de coqueificação nada mais é que uma carbonização do carvão, ou seja, submete-se o mesmo em uma atmosfera inerte a temperaturas elevadas, na qual resulta-se no desprendimento da matéria volátil presente no mesmo e a formação de uma fase líquida metaestável (fase plástica). Essa transição termoplástica proporciona a formação de uma fase gasosa e de um solido carbonoso, chamado de coque, que apresenta alta resistência e grande potencial de utilização no processo de fabricação de ferro primário (LOISON *et al.*, 1989). A outra fase produzida é classificada em condensável, a qual é transformada em subprodutos posteriormente, e em não condensável que é utilizada como fonte de energia na usina.

Basicamente, no processo convencional de coqueificação (by proudet) a mistura de carvão é introduzida no processo pelo carro de carregamento, onde ela é direcionada ao forno por gravidade. Assim que o forno é preenchido tem se o início do processo de coqueificação, como mostrado na Figura 3.8.

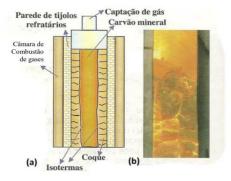


Figura 3.8. Representação esquemática do interior de um forno de coque (RIZZO, 2009)

De modo a compreender melhor as etapas da coqueificação do carvão, o processo segundo Silva (2008) e Valia (1989), pode ser descrito da seguinte forma:

 Desgaseificação: Essa etapa ocorre até 500°C, na qual a partir do desprendimento de gases de baixo peso molecular, principalmente CH4 e H2O, originando um produto volátil chamado de alcatrão.

- Amolecimento: Em seguida com o aumento da temperatura tem-se o início do amolecimento, na qual corresponde à fusão do material termoplástico. Esse estágio é puramente dependente da composição petrográfica da mistura.
- Zona Plástica: Em função do aumento do calor e da pressão interna exercida no
 interior das camadas plásticas, toda massa de carvão que apresenta fluidez e alto
 peso molecular, permanece em estado líquido. A estabilidade dessa fase é
 definida pela competição entre a condensação da mistura e as reações de
 craqueamento.
- Inchamento: A partir do processo de pirólise do carvão, há o desprendimento acentuado de gases gerados pela decomposição da matéria volátil, o que juntado com a plasticidade da massa carbonosa leva a baixa permeabilidade dos gases gerando então o seu inchamento.
- Pressão de Coqueificação: Em decorrência da resistência do carvão no estágio plástico ao escape do material volátil se tem o desenvolvimento da pressão interna do forno.
- Ressolidificação: À medida que as reações de condensação/aromatização se tornam mais fortes do que o processo de craqueamento há, de maneira irreversível, a ressolidificação da massa plástica, gerando assim um corpo solido chamado de semicoque. Logo esse processo está intimamente ligado a decomposição térmica da mistura de carvão.
- Contração: Nessa etapa final, decorrente do acréscimo de temperatura, ocorre o fim da condensação (marcada pela liberação do restante de H2), resultando na formação do coque.

3.3.2 Coque

É de conhecimento geral que para que se tenha uma boa qualidade operacional e para garantir a competitividade entre as empresas, é fundamental que se tenha matérias-primas com alto padrão e ao menor custo possível. Desta forma, quando se trata de produção de ferro

primário, a utilização de coque de alta qualidade é inevitável para altas produções (SILVA, 2016).

Como observado na Figura 3.9, a indústria siderúrgica brasileira é fortemente dependente da utilização de coque como principal combustível/redutor, o que gera uma dependência sobre o carvão mineral (principal insumo para fabricação do coque) colocando assim a indústria nacional à mercê do mercado mundial.

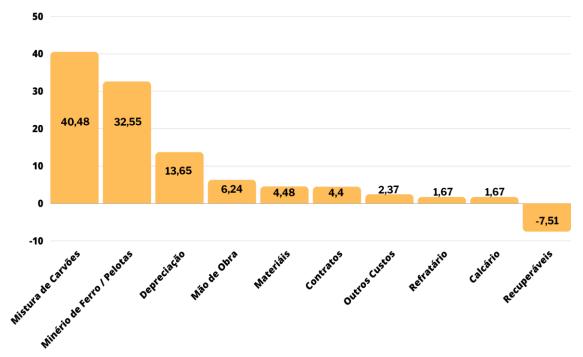


Figura 3.9. Estratificação do custo de produção de gusa (adaptado de COELHO, 2004). A partir da análise da Figura 3.9 é notória a participação do carvão no preço final do ferro gusa, uma vez que essa fonte representa cerca de 40% do custo de produção. Por isso, uma vez que se tenha uma valorização do carvão mineral, automaticamente tem-se um aumento no preço do aço brasileiro, o que dificulta sua competição internacional (SILVA, 2016).

Dessa maneira, incentivos a busca de alternativas para minimizar gastos, seja na área de matérias primas ou energia, é uma solução para mitigar as ações do mercado externo.

3.3.3 Qualidade do coque

Como visto anteriormente, o papel do coque no processo de fabricação do ferro gusa é de extrema importância. De acordo com Silva (2016), para garantir o máximo de rendimento possível do coque, são estabelecidos parâmetros de controle, onde cada variável tem um papel importante sobre a permeabilidade de carga, produtividade e qualidade da gusa, controle

operacional e redução do minério de ferro. A Tabela 3.4 abaixo representa as principais características do coque.

Tabela 3.4. Propriedades do coque requeridas para o alto-forno (RIZZO, 2009).

Tuesta St. 1 Treprisada	Unidade de	Faixa Típica de
Item	Medida	Aceitação
Carbono Fixo	%	86 a 89
Matéria Volátil	%	1 a 3
Cinza	%	10 a 12
Enxofre	%	0,45 a 0,70
Umidade	%	1 a 2
Composição das Cinzas		
SiO ₂	%	50 a 55
CaO	%	4 a 5
MgO	%	4 a 5
Al ₂ O ₃	%	25 a 30
Fe2O3	%	5 a 7
P2O5	%	0,4 a 0,8
K ₂ O	%	2 a 4
Na ₂ O	%	1 a 3
Resistência à Compressão	Kgf/cm ²	130 a 160
Faixa Granulométrica	mm	25 a 75
Tamanho Médio	mm	45 a 60
Densidade	Kg/m ³	550
Reatividade (a 950°C)	%	21 a 25
Resistência após reação	%	> 65,5
Resistência a frio DI 150/15	%	> 85,0

Logo cria-se uma necessidade do acompanhamento frequente do processo de coqueificação e verificação constantes dos parâmetros de qualidade do coque. A Figura 3.10 demonstra os principais critérios para avaliação do coque produzido.

QUÍMICA	FÍSICA	METALÚRGICO
 UMIDADE CINZAS MATÉRIA VOLÁTIL ENXOFRE	TAMANHO DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO • ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	RESISTÊNCIA APÓS REAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO (CSR) REATIVIDADE DO COQUE (CRI)
ÁLCALIS ZINCO FÓSFORO	RESISTÊNCIA (IMPACTO E ABRASÃO) • TESTES TAMBOREAMENTO (JIS K2151 - DI)	()

Figura 3.10. Parâmetros de qualidade do coque, (adaptado de ULHÔA, 2003b).

Conforme Silva (2016), a determinação de cada parâmetro citado acima é de extrema importância para um bom funcionamento e uma boa produtividade do alto-forno, fatores facilmente compreendidos a partir da Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Impacto da qualidade do coque no alto-forno (SILVA, 2016)

Propriedade	Impacto Operacional	Efeito Negativo	Risco	
CRI	Coque com alta reatividade acelera a redução de granulometria em contato com o CO ₂ , piorando a permeabilidade da carga na zona granular e cadinho.	Aumento de 1% no CRI Aumento de 2kg/t no coke	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escoria nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho.	
CSR	Baixa resistência a quente acelera a redução de granulometria em contato com o CO ₂ , piorando a permeabilidade do cadinho e fragilizando a estrutura de sustentação da carga.	Diminuição de 1% no CSR Aumento de 2kg/t no coke rate	Engaiolamento, arriamentos de carga e retorno de escoria nas ventaneiras durante o processo de corte de engaiolamento pela baixa permeabilidade do coque no cadinho.	
DI	Baixa resistência mecânica a frio reduz a granulometria durante o manuseio e fragilidade para sustentação da coluna de carga no interior do alto-forno	Diminuição de 1% no DI Aumento de 5kg/t no coke rate	Engaiolamentos, arriamentos de carga.	
Cinza	Cinza elevada, menor carbono fixo elevando a necessidade de coque	Aumento de 1% na Cinza Aumento de 7kg/t no <i>coke</i> rate	Fuel rate elevado	
Enxofre	Enxofre elevado no coque obriga operação do alto- forno com nível térmico alto para dessulfurar	Aumento de 0,10% no enxofre Aumento de 2kg/t no <i>coke</i> rate	Fuel rate e silício elevado	

3.4 BIOMASSA

A biomassa pode ser caracterizada como sendo o resultado da conversão de plantas e animais em um material orgânico. Segundo Rocha (2011) essa conversão pode ser dividida em 4 grandes grupos:

- Resíduos Orgânicos: Efluentes liberados pela sociedade urbana, como esgoto, lixo doméstico e industrial.
- Resíduos pós-colheita: São subprodutos oriundos da colheita de diversas plantas e grãos, como a palha de milho, casca de café, resíduo de madeira.
- Subprodutos orgânicos: São subprodutos do processamento industrial da biomassa, como fibra de vegetais e estrume da pecuária
- Lavouras para produção de energia: São materiais orgânicos cultivados para produção de energia, como por exemplo a cana de açúcar.

A utilização atual desses resíduos se dá, principalmente, através da queima para liberação de energia/calor ou para conversão da mesma, seja para produção de gás ou para produção de óleo/álcool. Desta forma, a valorização da biomassa é uma alternativa amplamente estudada por pesquisadores para promover a redução da emissão de GEEs, esse movimento irá alavancar o desenvolvimento regional das atividades agrícolas, como também irá disseminar o reaproveitamento da produção nacional para fins industriais (ROCHA, 2011).

De modo geral, os resíduos gerados do processamento agrícola além de possuírem elevados teores de matéria volátil e de umidade, apresentam também menores teores de cinza, enxofre, carbono e poder calorífico quando comparados aos combustíveis siderúrgicos, como por exemplo coque e carvão. Dessa forma, a utilização dessa biomassa sem processamento adequado, como torrefação e pirólise, limita seu emprego nos processos metalúrgicos (CAMPOS, 2018).

3.4.1 Resíduo de Milho

O processo de colheita do milho se dá com o final da secagem da planta, na qual se utiliza máquinas agrícolas para fazer a primeira parte do beneficiamento do milho. Nessa parte, grande parte do resíduo (palha, caule e sabugo) gerados com o processamento do grão é

separado do mesmo e despejado diretamente sobre o solo, para que possa ser reutilizado como fertilizante e proteção do solo, como mostrado na Figura 3.11.

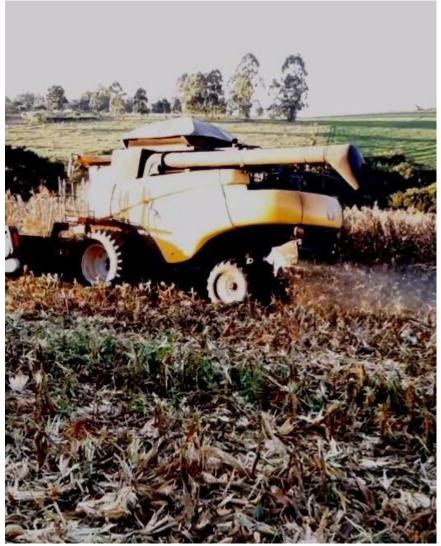


Figura 3.11. Colheita do milho

E uma pequena parte é levado juntamente com o milho para os silos de estocagem, onde seguirá para a segunda etapa de beneficiamento. Nesta etapa, a carga de milho com o seu resíduo é despejada e levada para um peneirador gravimétrico, na qual irá separar o grão de milho das impurezas e da quirera (subproduto da limpeza do milho) (BERGONCI *et al.*, 2001). A Figura 3.12 apresenta o processo de limpeza, a qual dá origem ao resíduo de milho.



Figura 3.12. Resíduo de milho

Segundo a ABIB (2011), o fator residual de geração bruta desses resíduos de milho é por volta de 1,42%, ou seja, considerando a safra de 2020 (103,9 milhões de toneladas) a produção desse mesmo resíduo é de cerca de 1,48 milhões de toneladas. Deste modo, pelo fato dessa geração ser bem significativa foram levantados alguns estudos para determinação do valor nutricional e de sua composição *in natura*, para que se pudesse determinar suas limitações e possibilidades de reuso.

Logo, a partir dessa possibilidade, foram feitas análises com a matéria retida em campo, observados na Tabela 3.6, para que pudessem compreender melhor sua capacidade de reutilização.

Tabela 3.6. Propriedades do resíduo de milho (PAULA et al., 2011).

Composição Elementar						
Elemetos	Espiga	Folha	Palha	Caule		
Carbono (%)	45,6	45,4	45,8	45,5		
Hidrogênio (%)	6,5	6,8	6,8	6,7		
Nitrogênio (%)	0,9	0,9	0,3	0,5		
Enxofre (%)	0,3	0,3	0,1	0,3		
Oxigênio (%)	46,8	46,5	47,9	47		
Análise Imediata e Poder Calorífico						
Propriedade	Espiga	Folha	Palha	Caule		
Matéria Volátil (%)	76,8	78,3	81,7	81,3		
Carbono Fixo (%)	20,5	18,4	17,1	18,3		
Poder Calorífico Médio (cal/g)	4010,3	4255,2	4234	4404,5		

Como dito, apesar da grande capacidade de geração de resíduos orgânicos provindo do cultivo do milho, sua disponibilidade a utilização industrial é limitada por não haver, no Brasil, máquinas que permitam a armazenagem dessa biomassa. Dessa maneira, a possível solução para incrementar sua utilização na matriz energética brasileira ou industrial é a recuperação do mesmo durante o processo de colheita, a partir de máquinas mais modernas, ou o aproveitamento do resíduo gerado pelo processamento do milho nos silos de armazém.

Conforme mencionado anteriormente, durante o processamento do milho nos silos de armazenamento, os resíduos de milho, localmente chamados de 'impurezas', são frequentemente armazenados em sacos ou descartados diretamente no solo, muitas vezes utilizados como adubo para plantações ou simplesmente descartados, como demostrado na Figura 3.13.



Figura 3.13. Destinos do resíduo de milho

Dado o volume substancial desses resíduos resultantes do processamento do milho, é pertinente explorar alternativas para sua utilização eficiente. As coquerias são consumidoras vorazes de carvão mineral, uma matéria-prima importada com custos elevados. Nesse contexto, a utilização dos resíduos provenientes do cultivo do milho pode representar uma alternativa viável ao carvão mineral, especialmente considerando as características interessantes que esses resíduos possuem para serem empregados na produção de coque (CAMPOS, 2023).

3.4.2 Conversão de biomassa

O desenvolvimento de processos para conversão da biomassa data desde o início do século XX, onde segundo Cortez (2008) era comumente utilizado somente para remover do material a umidade. Entretanto, atualmente o estudo de mecanismos que viabilizam o beneficiamento do material se tornou cada vez mais importante devido ao foco na sustentabilidade e uso de matérias-primas renováveis.

Deste modo, criou-se um foco na produção de fontes renováveis, uma vez que a utilização de materiais sólidos com altos teores matéria orgânica e carbono tornaram-se cada vez mais relevantes em aplicações, como por exemplo em energia térmica e elétrica ou matéria

prima de outros processos. Para isso foi-se desenvolvido dois processos de conversão da biomassa, processos termoquímicos e bioquímicos, com o objetivo de geração tanto de combustíveis alternativos (líquidos, sólidos ou gasosos), quanto na geração direta de energia (BASU, 2013; MCKENDRY, 2002).

A Figura 3.14 mostra as principais vias de conversão de biomassa juntamente com seus produtos e coprodutos gerados.

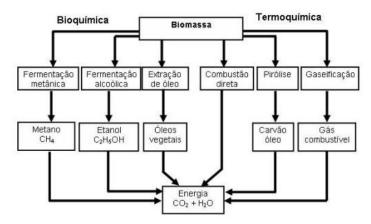


Figura 3.14. Vias de conversão energética da biomassa (RODRIGUES, 2009)

3.4.2.1 Pirólise

O processo de pirólise ocorre através do avanço tanto da temperatura, em atmosfera inerte ou com oxigênio limitado, quanto da degradação térmica da biomassa que acontece na torrefação. De modo simples, essa técnica é definida pela oxirredução do material, a qual gera a redução da biomassa em um resíduo carbonoso e gera a formação de uma parte hidrolisada, como fenóis, álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos (MOREIRA, 2015).

Segundo Dermirbas e Arin (2002) através dessa metodologia é possível gerar três fases diferentes com altas densidades energéticas, sendo elas: carvão vegetal, gasosa (não condensável) e uma fase líquida (bio-óleo). Esse procedimento pode ser facilmente visualizado a partir da Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Faixas teórica de temperatura para controle da carbonização (OLIVEIRA et al., 2013)

Fase	T (°C)	Fenômenos e Produtos
1- Secagem	até 200°C	Liberação de vapor de água - secagem, fase endotérmica
2- Torrefação	200°C a 280°C	Degradação das hemiceluloses, aumento da emissçao de gases, fase endotérmica
3- Carbonização	280°C a 400°C	Degradação da celulose, grande produção de gases, fase exotérmica. Formação do carvão vegetal
4- Fixação	400°C a 500°C	Redução da emissão de gases, fase exotérmica. Aumento da concentração de carbono no carvão vegetal

Logo, o tratamento térmico da biomassa seja por torrefação ou pela pirólise acarreta não só no aumento gradual do teor de carbono com o desprendimento do material volátil e perda de oxigênio, como também acarreta o aumento da sua capacidade de utilização nas indústrias siderúrgicas e também na capacidade de estocagem (CAMPOS, 2023).

3.4.3 Utilização de biomassa no coque

Segundo Campos (2023), A busca incessante por fontes de energia renovável e a crescente preocupação com as emissões de gases do efeito estufa (GEE) desempenham um

papel fundamental no direcionamento das pesquisas relacionadas à produção sustentável e na redução dessas emissões. Esse contexto de constante evolução e inovação tem levado a um foco cada vez maior na incorporação de biomassa na indústria siderúrgica, o que é visto como uma possível solução para mitigar as emissões excessivas de gases poluentes por esse setor.

A ideia por trás disso é usar a biomassa como uma fonte de energia mais sustentável em substituição, pelo menos em parte, aos combustíveis fósseis tradicionais, como o carvão. No entanto, para que essa transição seja eficaz, é necessário otimizar os mecanismos de conversão em larga escala. Isso implica em desenvolver tecnologias e processos que permitam a utilização eficiente da biomassa, desde a sua coleta e processamento até a sua incorporação nos processos siderúrgicos, como exemplificado pela Figura 3.15.



Figura 3.15. Rota para substituição de carvão mineral por biomassa (adaptado de NG, 2012).

Além disso, é importante destacar que essa mudança não envolve apenas a questão técnica, mas também aspectos econômicos e regulatórios. As empresas siderúrgicas precisam considerar não apenas como produzir aço de maneira mais sustentável, mas também como isso afeta sua competitividade no mercado global e como se encaixa nas regulamentações ambientais em constante evolução.

Assim como discutido na parte de conversão da biomassa, a capacidade de substituição da biomassa é um fator oscilante, na qual depende de vários fatores, como por exemplo a espécie trabalhada, o método de plantio, condições climáticas e sobre o modo de captação da mesma. A partir da comparação dos resultados obtidos pela pesquisa de Suopäjarvi *et al.* (2013) mostrado

na Figura 3.16, em que foi analisado o efeito da adição de biomassa na reatividade do coque (CSR e CRI), pode se concluir que apesar de ter, em alguns casos, elevado a reatividade do coque e diminuído sua resistência, a aplicação desses resíduos se mostrou eficaz.

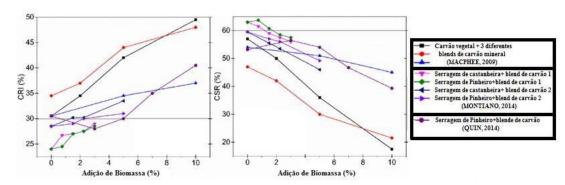


Figura 3.16. Efeito da adição de biomassa no CRI e no CRS (CAMPOS, 2018 apud SUOPAJARVI *et al.*, 2013).

Logo a partir da Figura 3.16, tem-se que a incorporação de biomassa pode ser uma estratégia viável, desde que seja cuidadosamente avaliada e ajustada às características específicas de cada situação. Essas descobertas enfatizam a complexidade dessa abordagem e a importância de considerar uma série de fatores antes de decidir a proporção de biomassa a ser utilizada na mistura de carvão. Além disso, ressaltam a necessidade de um equilíbrio entre a melhoria da sustentabilidade e a manutenção dos padrões de qualidade do coque, uma vez que a reatividade e a resistência do coque são propriedades essenciais em muitos processos industriais, especialmente na indústria siderúrgica.

Carvalho *et al.* (2021) destacam que a adição de serragem ao coque aumenta a porosidade do material metalúrgico. Na qual, esse aumento na porosidade pode afetar a resistência mecânica do coque, uma conclusão que foi corroborada por estudos de Quan (2016). A presença de partículas inertes adicionadas durante o estado plástico da produção reduz a participação dos componentes essenciais para a formação de uma estrutura coesa.

Os resultados dessas investigações são evidenciados na Figura 3.17, que mostra uma diminuição no DI à medida que a quantidade de madeira e serragem na mistura aumenta. Notavelmente, não foram encontradas diferenças substanciais entre os níveis com 2% de madeira e 2% de serragem. Entretanto, para os níveis de 5%, observa-se uma queda significativa nos valores, com uma redução para 8,86% no caso de 5% de serragem e 4,54% no caso de 5% de madeira.

É importante mencionar que o CRI e o CSR são parâmetros fundamentais na avaliação das características do coque. Um coque altamente reativo, com um valor de CRI acima do limite

especificado (<25%), pode levar à geração excessiva de finos de coque no alto-forno, prejudicando a permeabilidade do processo siderúrgico, como apontado por Nomura (2007).

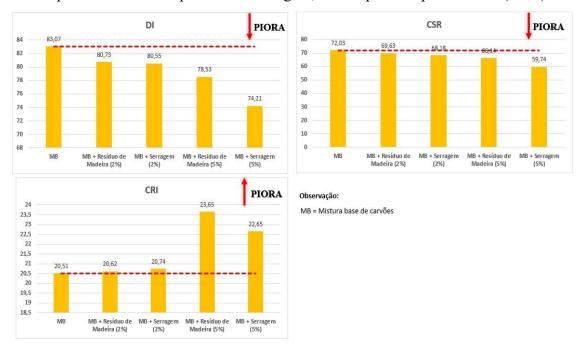


Figura 3.17. Efeito da adição de resíduo de madeira e serragem no coque (adaptado CARVALHO *et al.*, 2021).

De acordo com Kubota (2008), a queda no DI pode ser atribuída ao aumento do teor inerte na mistura, o que diminui o seu poder de coqueificação, levando ao aumento da concentração e propagação de trincas, depreciando a resistência mecânica do coque.

A partir da análise da Figura 3.18, a micrografía refere-se ao "biocoque", mostrando que as superfícies das partículas de biomassa residual são mal incorporadas na matriz de coque, evidenciadas pelos limites bem definidos das inclusões. Campos e Assis (2021) evidenciam que o biocoque, o coque produzido com a adição de biomassa, pode ser um substituto adequado para os combustíveis fósseis convencionais e com o potencial de reduzir as emissões de CO2. A pesquisa aponta para uma promissora abordagem de produção de coque mais sustentável e eficiente.

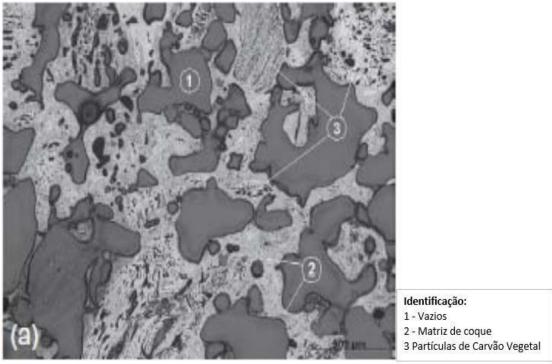


Figura 3.18. Micrografia óptica do biocoque (adaptado CAMPOS; ASSIS, 2021). Por fim Ueki *et al.* (2014), salienta que o pré-tratamento da biomassa é indispensável para sua participação nas usinas metalúrgicas, uma vez que o alto teor de matéria volátil e oxigênio fazem com que a biomassa durante o processo de coqueifiação perca grande parte de sua massa, o que ocasiona a perda gradual na capacidade de aglomeração com o carvão em sua fase plástica e consequentemente gere tanto uma maior porosidade no coque produzido quanto uma decadência no índice de resistência do mesmo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o intuito de detalhar a metodologia dos procedimentos aplicados nesta pesquisa, a partir do detalhamento da composição do rejeito de milho tanto *in natura* quanto pós processados e analisar os impactos de sua introdução na mistura a ser coqueificada. A Figura 4.1, mostra, de maneira sucinta, o fluxograma do procedimento operacional que foi realizado no decorrer do estudo. Inicialmente tem-se a busca do material *in natura* que foi analisada, em seguida tem-se a caracterização do coque que foi produzido em escala piloto.

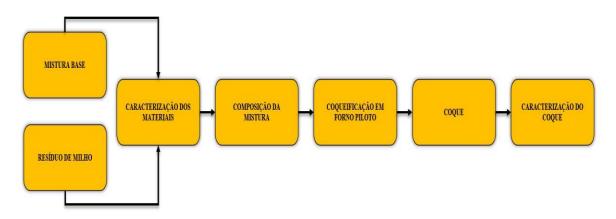


Figura 4.1. Fluxograma das etapas experimentais do estudo

As análises foram realizadas em duplicatas, onde o valor final será feito a partir da média entre elas, de modo a certificar uma maior confiabilidade nos resultados. A subdivisão do procedimento foi da seguinte forma:

- Retirar amostras das matérias-primas a serem utilizadas na mistura de carvões a serem levadas para o processo de coqueificação em escala piloto.
- Caracterização físico-química da mistura base, e do rejeito de milho utilizado na mistura;
- Formação da mistura a serem enformada;
- Produção de coque metalúrgico em forno piloto;
- Caracterização do coque metalúrgico produzido;

4.1 MISTURA DE CARVÃO

A formulação da mistura base foi concedida pela usina siderúrgica Gerdau. Logo, após sua coleta e formulação da mistura base a mesma foi encaminhada para o laboratório de matérias-primas da Gerdau e analisadas. A caracterização das análises realizadas pode ser observada a partir da Figura 4.2.

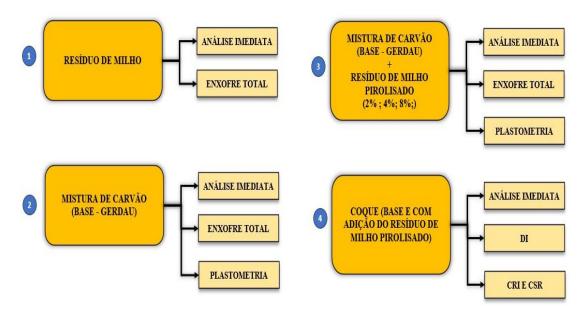


Figura 4.2. Descrição das análises realizadas

A Tabela 4.1 apresenta tanto os ensaios a serem realizados como também as suas normas utilizadas.

Tabela 4.1. Metodologias de caracterização de carvão, biomassa e coque.

Testes e Análises	Conteúdo	Normatização	
	Cinzas	ASTM-D-3174	
A 75 T 5 T	Matéria volátil	ASTM-D-3175	
Análise Imediatas	Enxofre total	ASTM-D-2492	
	Umidade	ASTM-D-3173	
Plastometria	Fluidez	ASTM-2639	
CSR - CRI	Reatividade e Resistência após reação ao CO2	ASTM-D-5341	
DI	Resistência Mecânica a frio Drum Index	JIS 2185	
TGA/DTG	Análise Termogravimétrica	IGERDAU	

4.1.1 Análise Imediata

Objetiva-se a partir desse procedimento quantificar a concentração da matéria volátil, da cinza, da umidade e pôr fim do carbono fixo. Sendo assim, foram replicados esses testes para a biomassa *in natura* e pirolisada, para a mistura base e para o coque produzido.

Com a conclusão do procedimento, o analisador térmico tem-se tanto a determinação dos dados termogravimétricos (TGA), quanto os resultados referentes a matéria volátil e a cinzas presente em cada material, sendo assim possível o cálculo da concentração de carbono fixo utilizando a seguinte Equação 4.1:

% Carbono Fixo =
$$100 - (\% \text{ Matéria Volátil} + \% \text{ Cinzas})$$
 (4.1)

4.1.2 Plastometria

A capacidade de fluidificação da amostra será medida através do teste de fluidez realizado no Plastômetro Gieseler, na qual tal método consiste no aquecimento, em atmosfera inerte, de um cadinho com aproximadamente 5g das amostras a uma granulometria menor que

trinta e cinco mesh. Junto com a amostra será acoplado um agitador, para que se possa fazer a medição da fluidificação do material, uma vez que o aparelho apresenta um torque constante que não é capaz de girar enquanto o material estiver sólido. À medida que se tem então o aumento da temperatura e consequentemente o amolecimento do material tem-se o movimento do agitador que irá marcar os resultados a partir desse ponto.

Este teste apresenta os seguintes parâmetros:

- Fluidez máxima (ddpm);
- Temperatura de amolecimento e ressolidificação;
- Temperatura de fluidez máxima.

Através do resultado da fluidez máxima será possível estabelecer o poder coqueificante da amostra, como mostrado na Tabela 4.2 (JARDIM, 2008).

Tabela 4.2. Avaliação do poder aglutinante (JARDIM, 2008).

LOG DDPM	PODER AGLUTINANTE		
> 4	EXCELENTE		
2 < X < 4	ÓTIMO		
1 < X < 2	BOM		
<1	FRACO		

4.2 PIRÓLISE DO RESÍDUO DE MILHO

O processo de pirólise da biomassa foi realizado utilizando um forno de soleira, que estava localizado no laboratório de matérias-primas da Gerdau Ouro Branco. Neste procedimento, o resíduo de milho foi acondicionado em caixas de aço especialmente designadas para esse fim, como mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3. Pirólise do resíduo de milho.

Essas caixas eram equipadas com resistências na parte inferior, responsáveis por aquecer o material, e válvulas de escape de gases posicionadas na parte superior, permitindo o controle adequado do processo de pirólise. Essa configuração proporcionou as condições necessárias, ainda que não fossem as ideias, para a transformação controlada da biomassa, no caso o resíduo de milho, em milho pirolisado, conforme necessário para os objetivos da pesquisa.

No processo de pirólise, aproximadamente 1 kg de resíduo de milho *in natura* foi carregado em cada caixa de aço. A temperatura do forno foi ajustada para atingir os impressionantes 900°C, e um critério de desligamento foi estabelecido. O equipamento foi programado para ser desligado quando a temperatura no topo da carga alcançasse os 550°C, com essa temperatura crítica sendo monitorada com precisão por meio de um termopar.

Dado que o equipamento e as caixas não possuíam capacidade de homogeneização intrínseca do material, tomou-se a decisão de desligar o processo quando se estimava que a maior parte do resíduo de milho estaria pirolisado, considerando a temperatura crítica de 550°C como um indicador significativo. Esse método permitiu alcançar a transformação desejada do material (CAMPOS, 2023).

O processo de conversão, desde o milho *in natura* até a obtenção do milho pirolisado, demandou aproximadamente 6 horas de processamento.

4.3 PRODUÇÃO DE COQUE EM ESCALA PILOTO

A coqueificação foi feita na unidade piloto da Gerdau Ouro Branco, seguindo os seguintes parâmetros:

- Temperatura interna do forno de coqueificação: > 1000°C;
- Tempo bruto de coqueificação por enfornamento: 20 horas;
 Diferencial entre Rendimento (Coque/Carvão) Teórico e Real: ± 3%;
- Matéria Volátil (MV) do coque piloto por enfornamento: ≤ 3,0%.

Esses enfornamentos foram realizados com uma carga de 140kg da seguinte forma:

- Mistura Base;
- Mistura Base + 2% de biomassa;
- Mistura Base + 4% de biomassa;
- Mistura Base + 8% de biomassa;

O procedimento inicial foi a determinação do teor de umidade presente em cada mistura e da dosagem de cada aditivo. Em seguida, a mistura foi pesada e carregada na tremonha para serem enfornadas, a Figura 4.4 mostra o forno piloto e seus componentes.



Figura 4.4. Forno Piloto da Gerdau Ouro Branco.

A duração desse procedimento é de cerca de 20 horas, onde ao fim da coqueificação o produto foi desenfornado e posteriormente resfriado com água por aproximadamente 10 segundos. A Figura 4.5 ilustra de forma sucinta este procedimento.



Figura 4.5. Processo de coqueificação em escala piloto.

Após o resfriamento do coque com água, o mesmo permaneceu no carro caçamba por cerca de 24h para que fossem secados. Ao completar o ciclo de secagem, o material foi sujeito a 3 quedas sua estabilização.

A próxima etapa foi então a análise granulométrica, que permite o cálculo de proporcionalidade para compor as amostras de coque que serão enviadas para o laboratório para serem analisadas. A Figura 4.6 demonstra a metodologia proposta.

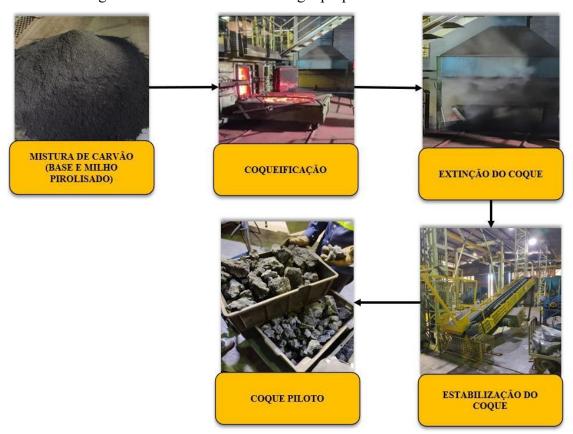


Figura 4.6. Fluxograma da metodologia proposta (adaptado de SILVA, 2016)

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COQUE

Para que se possa analisar a viabilidade da produção de um teste em escala industrial, o coque produzido pela planta piloto deve ser submetido a alguns testes para avaliar sua qualidade tanto física quanto química.

4.4.1 Resistência mecânica a frio do coque

A partir da análise, em um tambor rotativo, do índice de fragmentação por solicitações mecânicas do coque será definida a resistência do coque. A qual pode ser apresentado, segundo Coelho (2003) por dois índices:

- Quantidade de finos produzidos (passante em uma determinada malha) após o tamboreamento;
- Quantidade de coque graúdo (retido em uma determinada malha) após o tamboreamento.

No Brasil, utiliza-se a norma japonesa JIS K2151 para medir sua resistência mecânica do coque, como apresentado na Figura 4.7. Nesta norma, é especificado a ser coletado uma amostra de coque com aproximadamente 10kg que possui uma granulometria maior que 25mm, onde a mesma é submetida a um fluxo de 150 revoluções. Após o procedimento, foi então analisado o percentual de amostra passante na malha de 15mm.

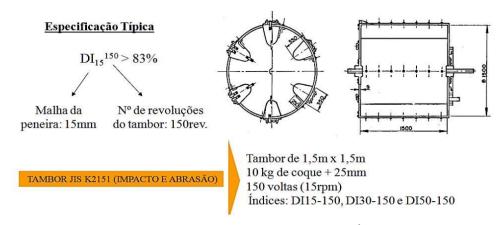


Figura 4.7. Especificação do tambor rotativo (ULHÔA, 2003b).

Logo, para as análises realizadas neste trabalho foi-se utilizado o próprio equipamento da Gerdau Ouro Branco, na qual utilizou-se como norma de referência a JIS K2151. Dessa maneira, todo o processamento do coque produzido (2%; 4% e 8% de milho pirolisado) segue como exemplificado anteriormente.

4.4.2 Características Metalúrgicas

A deterioração da estrutura do coque e seu enfraquecimento na resistência foi medida segundo a operação desenvolvida pela Nippon Steel, onde-se desenvolveu um equipamento, conforme a Figura 4.8, que possibilita essa medição através da interação com CO₂.

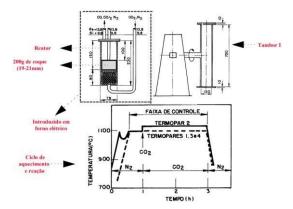


Figura 4.8. Teste de resistência de coque após reação com CO₂ (SOUZA, 1998)

Para esse procedimento, foi utilizado a norma ASTM D5341, que se baseou na coleta de uma amostra com cerca de 200g ±2g de coque seco, com uma granulometria entre 19mm e 21mm. Essa amostra foi colocada posteriormente dentro do reator elétrico onde foi aquecida até 1100°C em uma atmosfera composta por somente N2. Após a estabilização da temperatura, a amostra foi introduzida no sistema um fluxo de 5L/min de CO2 por aproximadamente 120 minutos, como mostrado na Figura 4.9.

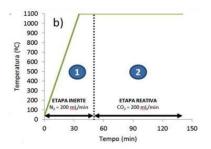


Figura 4.9. Padrão do teste do CSR (ORELLANA, 2016)

Em seguida foi resfriado por um fluxo de N2 até que a temperatura chegasse a 40°C, onde a partir daí foi analisado sua perda de peso utilizando a Equação 4.2 a seguir.

$$CRI = \frac{100*(Peso_{inicial} - Peso_{pós - reação})}{Peso_{inicial}}$$
(4.2)

O restante do coque foi então introduzido em um tambor tipo I para que fossem realizadas 600 rotações. Em seguida, foi pesado o material retido na peneira de 9,52mm para que fosse determinada a resistência do coque pela Equação 4.3.

$$CSR = \frac{100*(Peso_{retido na peneira de 9,52mm})}{Peso_{pós-reação}}$$
(4.3)

Logo, as análises realizadas para os coques produzidos a partir de diferentes proporções de resíduo de milho, foram executadas nas instalações da Gerdau Ouro Branco, seguindo a norma ASTM D5341, previamente explicada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados em três etapas distintas. Primeiramente, é realizada a caracterização da biomassa. Em seguida, é realizada uma comparação das propriedades da mistura base em função da adição da biomassa. Por fim, são avaliados os coques produzidos com diferentes proporções de resíduo de milho. De maneira geral, esse processo permitiu obter informações valiosas e conclusões relevantes.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Os resultados obtidos a partir da análise do rejeito de milho *in natura* e pirolisado, pelo equipamento de análise termogravimétrica (TGA), são apresentados pela Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Caracterização do milho pirolisado.

	In Natura	Pirolisado	
Matéria Volátil	80,5	12,74	
Cinzas	0,65	5,53	
Enxofre	0,175	0,156	
Umidade	17,06	1,14	
Carbono Fixo	9,59	80,43	

Através da análise da Tabela 5.1, torna-se evidente a eficácia do processo de pirólise aplicado ao resíduo de milho in natura. Esse processo conduziu a uma transformação notável no material, resultando em uma redução acentuada de 84% na concentração de matéria volátil, além de uma diminuição de 93% na umidade presente. Como resultado direto dessas mudanças, o conteúdo de carbono fixo no resíduo foi ampliado em quase oito vezes em relação à sua concentração inicial. É digno de nota que, apesar dessas alterações substanciais, houve apenas um leve aumento na proporção de cinzas, o que é um indicativo positivo do processo.

A diferença substancial no conteúdo de enxofre entre o milho pirolisado e a mistura base (cedida pela Gerdau), como mostrado na Tabela 5.2, é um fator de grande relevância para a indústria. A presença significativamente menor de enxofre no milho pirolisado abre

oportunidades para a utilização de carvões com teores mais elevados desse elemento, que, de outra forma, seriam considerados impraticáveis devido ao seu impacto operacional no alto forno. Essa diferença proporciona uma maneira eficaz de mitigar os desafios relacionados ao enxofre, como o aumento das emissões de gases poluentes e a necessidade de investimentos em processos de dessulfuração. Ao incorporar o milho pirolisado na mistura, a empresa pode otimizar a relação entre custo e desempenho, contribuindo assim para a eficiência operacional e a sustentabilidade ambiental do processo de produção (SILVA, 2016).

Tabela 5.2. Comparação do milho pirolisado e carvão mineral (adaptado de SILVA, 2016).

	M.V (%)	C. FIXO (%)	CINZA (%)	ENXOFRE (%)
REJEITO DE MILHO PIROLISADO	12,74	80,43	5,53	0,156
MISTURA DE CARVÕES (GERDAU)	20,21	72,12	6,85	0,82

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA BASE

A Tabela 5.3 apresenta não só a caracterização da mistura base, mas como também a influência da adição de biomassa pirolisada em suas características base.

Tabela 5.3. Influência da adição de biomassa na mistura base.

Tacela 5.5. Influencia da acigac de cicinassa na inistata case.					
	Mistura de Carvão Base	Mistura Base + 2% Milho	Mistura Base + 4% Milho	Mistura Base + 8% Milho	
Matéria Volátil	20,19	20,28	20,64	20,3	
Cinzas	6,82	6,23	6,07	6,59	
Enxofre	0,834	0,78	0,793	0,885	
Carbono Fixo	69,45	72,71	72,197	72,225	
Max Fluidez (DDPM)	180	65	57	17	
LogMx Fluidez	2,255	1,813	1,756	1,23	
T Amolecimento(ºC)	393	393	398	399	
TMx Fluidez (ºC)	451	442	450	464	
T Solidificação(ºC)	482	482	481	473	

Observamos que, à medida que a concentração de milho pirolisado na mistura de carvão aumentou, houve uma redução significativa no teor de enxofre. Isso é particularmente relevante, pois o enxofre é um dos principais elementos que podem afetar a qualidade e o impacto ambiental do processo industrial. No entanto, é interessante notar que quando a proporção atingiu 8% de milho pirolisado, ocorreu um aumento tanto no teor de enxofre quanto de cinzas. Esse fenômeno sugere que há um ponto de equilíbrio a ser considerado ao ajustar a composição da mistura, onde a redução do enxofre deve ser equilibrada com outros fatores, como o teor de cinzas, fluidez, carbono fixo e matéria volátil, para otimizar o desempenho do processo e atender às especificações necessárias. Essa observação destaca a complexidade da formulação da mistura e a importância de encontrar o equilíbrio certo para alcançar os objetivos desejados no processo industrial, como mostrado na Figura 5.1.

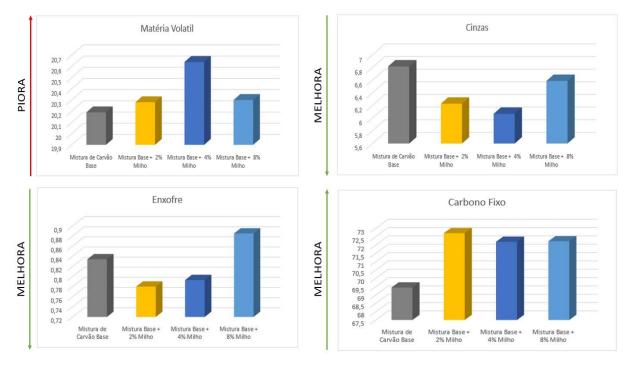


Figura 5.1. Efeito da adição de biomassa na mistura.

Ao avaliar exclusivamente as variações nas concentrações de cinzas e carbono fixo, a mistura apresentou-se como uma perspectiva promissora. No entanto, é importante notar que a inclusão do resíduo de milho na coqueificação tem um impacto notavelmente adverso na fluidez do material, devido à sua natureza inerte, como mostrado na Figura 5.2.

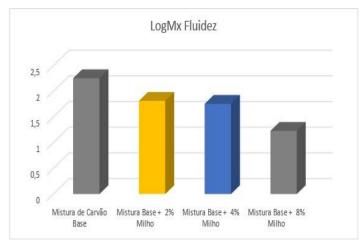


Figura 5.2. Influência da adição de resíduo de milho na fluidez.

Ao comparar os resultados obtidos da fluidez da mistura com os encontrados por Fraga et al. (2019), é notável a consistente tendência em relação à deterioração da capacidade aglutinante da mistura de carvão quando a biomassa é adicionada. Uma vez que, devido à grande área superficial dos materiais carbonosos provenientes da biomassa, faz com que suas partículas atuem como adsorventes dos produtos de decomposição primária dos carvões coqueificáveis. Consequentemente, durante a faixa termoplástica, uma quantidade menor de material plastificante se encontra disponível no sistema, o que resulta na redução da plasticidade. Outra possível explicação para a diminuição da fluidez reside no fato de que a termoplasticidade é altamente sensível às variações de pressão, e, assim, a presença de materiais inativos na mistura, como o resíduo de milho pirolisado, pode reduzir a concentração local de substâncias voláteis, diminuindo, portanto, a fluidez (FRAGA et al., 2019).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO COQUE PRODUZIDO

A Tabela 5.4 apresenta a variação das propriedades do coque produzido em função da adição de biomassa. É possível notar, a partir das análises imediatas, que a adição de até 4% de milho pirolisado na mistura provocou ainda uma certa similaridade, ainda que a concentração de matéria volátil e umidade tenha aumentado, resultando na diminuição da concentração de carbono fixo. Esse fenômeno destaca a influência direta da biomassa na composição do coque, com a adição de milho pirolisado modificando as propriedades do coque, particularmente em termos de volatilidade e umidade. Outro fator interessante, quando observamos os resultados

da análise imediata, é em relação ao decréscimo do teor de enxofre, que foi discutido anteriormente. A redução do teor de enxofre representa uma contribuição significativa para a melhoria da qualidade do coque e, portanto, é um aspecto positivo a ser considerado na incorporação de biomassa no processo de coqueificação.

Tabela 5.4. Caracterização do coque em função da adição de biomassa.

		Coque Padrão	Coque + 2% de Milho	Coque + 4% de Milho
(%)	Matéria Volatil	0,74	0,79	0,81
atas	Cinzas	7,96	8,09	8,23
Imediatas	Enxofre	0,69	0,67	0,62
드	Umidade	0,40	0,42	0,78
	Carbono Fixo	90,61	90,45	90,30
gicas	CSR (Correlação)	69,68	66,17	57,24
Metalúgicas	CRI (Correlação)	19,61	20,44	25,36
2	DI (Correlação)	81,05	79,16	77,00

Com base nos resultados da Figura 5.3, percebe-se claramente que, à medida que a proporção de biomassa na mistura aumenta, ocorre uma diminuição significativa tanto no Índice de Tamboreamento (DI) quanto no Índice de Resistência (CSR). Essas alterações têm um impacto adverso sobre a qualidade operacional do alto-forno, uma vez que resultam na fragilização da sustentação da coluna de carga e em um aumento no *coke-rate*. Essa tendência de redução do DI e CSR pode acarretar problemas como o engaiolamento e arriamento de carga durante o processo de produção, comprometendo a eficiência e a estabilidade do altoforno. Portanto, a incorporação de uma maior proporção de biomassa na mistura deve ser cuidadosamente considerada, levando em conta os potenciais efeitos negativos sobre a operação do forno e a necessidade de manter um equilíbrio entre a utilização de materiais renováveis e a qualidade operacional do processo siderúrgico. (SILVA, 2016).

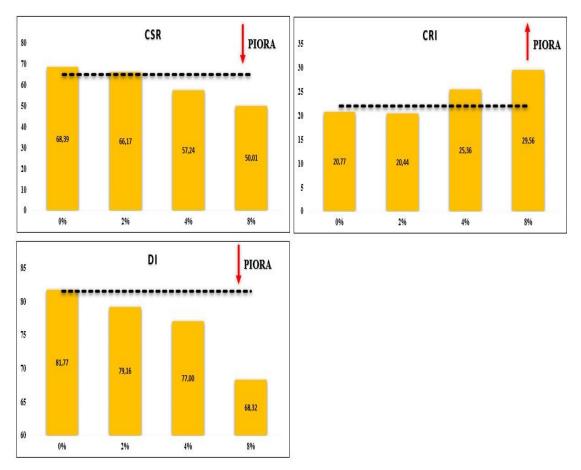


Figura 5.3. Qualidade do coque em função da adição de biomassa

Por outro lado, baseado na Figura 5.3, o aumento do Índice de Reatividade (CRI) em resposta à adição de biomassa acelera o processo de redução da granulometria do coque em contato com o CO2. Esse aumento do CRI implica diretamente em um impacto adverso na permeabilidade da carga, o que, por sua vez, contribui para um aumento subsequente no *cokerate*. Esse cenário elevado de *coke-rate*, por sua vez, aumenta a probabilidade de ocorrência de problemas como engaiolamento e arriamento da carga, resultando em desafios significativos na operação e eficiência do processo siderúrgico. (SILVA, 2016).

Conforme evidenciado pelas alterações significativas tanto na resistência mecânica quanto na reatividade do coque, conforme demonstrado anteriormente, a incorporação de um percentual superior a 4% de milho pirolisado na mistura de carvão resulta em um coque com baixa resistência mecânica e uma alta reatividade. Essa combinação de características indesejáveis não apenas compromete a qualidade do produto, mas também representa uma ameaça substancial para a estabilidade operacional do alto forno. A baixa resistência mecânica torna o coque mais suscetível a problemas como engaiolamento e arriamento de carga, enquanto

a alta reatividade pode levar a um aumento acentuado no *coke-rate*. Portanto, é crucial exercer um rigoroso controle sobre a proporção de milho pirolisado na mistura de carvão para garantir um desempenho consistente e confiável no processo siderúrgico.

6 CONCLUSÃO

A pesquisa realizada com o objetivo de investigar a viabilidade da incorporação de milho pirolisado na fabricação de coque metalúrgico em escala piloto alcançou resultados expressivos e relevantes, proporcionando uma compreensão mais profunda sobre o potencial da biomassa nesse contexto industrial.

A partir da caracterização química do resíduo de milho in natura e do milho pirolisado, destacou a eficácia do processo de pirólise. Essa transformação permitiu uma notável redução de cerca de 84% no teor de matéria volátil e uma diminuição de 93% no teor de umidade. Como resultado, o material pirolisado exibiu uma concentração de carbono fixo significativamente maior em comparação com o material original.

A produção de coque metalúrgico em escala piloto possibilitou a avaliação de diversas proporções de milho pirolisado na mistura de carvões. Essa fase de experimentação proporcionou uma visão abrangente dos efeitos da incorporação do resíduo de milho pirolisado na qualidade e desempenho do coque resultante. Os resultados revelaram uma tendência de redução na resistência mecânica e um aumento na reatividade do coque à medida que o resíduo de milho pirolisado era adicionado à mistura de carvões. Fatores que podem comprometer a eficiência do processo siderúrgico, afetando a produtividade e estabilidade da coluna de carga no alto-forno.

Em termos operacionais, fica evidente que o uso de porcentagens superiores a 2% de resíduo de milho na mistura de carvão resulta em uma perda substancial na qualidade do coque, como demonstrado anteriormente. Portanto, é crucial encontrar um equilíbrio na incorporação de milho pirolisado na mistura de coque, de modo a obter benefícios ambientais sem comprometer significativamente as características do produto.

Em suma, os objetivos deste estudo foram plenamente alcançados, fornecendo uma visão abrangente e detalhada sobre a utilização de milho pirolisado na produção de coque metalúrgico. A pesquisa destaca o potencial da biomassa como uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental à produção de coque, impulsionando a busca por soluções mais sustentáveis na indústria siderúrgica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIB – Associação Brasileira De Indústrias Da Biomassa. Inventário residual Brasil 2011. Disponível em: http://pt.calameo.com/accounts/200968>. Acesso em: 01/05/2022

AMORIM, O.V.; Estudo para o uso de matérias-primas em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em Altos-Fornos de alta produtividade. Dissertação de Mestrado Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 127p. 2005

ANDRADE, J.C.S., COSTA, P. Mudança Climática, Protocolo de Kyoto e Mercado de Créditos de Carbono: Desafios à Governança Ambiental Global. O&S, v.15, n.45, p. 29-45, 2008.

BASU, P. Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: pratical design and theory. 2. ed.: Elsevier Inc., 2013.

BERGONCI, J. I.; BERGAMASCHI, H.; SANTOS, A. O.; FRANÇA, S.; RADIN, B. Eficiência da irrigação em rendimento de grãos e matéria seca de milho. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 36, n. 7, p. 949-956, 2001.

CAMPOS, A. M.A. NOVACK, K. M. ASSIS, P.S. Biomass Utilization in Iron and Steelmaking Processes. In: AisTech 2018. Philadelphia-PA, EUA, 2018.

CAMPOS, A. M. A.; ASSIS, P. S. Analysis of the influence of biomass addition in coal mixture for metallurgical coke production. Global Journal of Researches in Engineering, v. 21, n. 2, 2021. Disponível em: https://globaljournals.org/GJRE_Volume21/1-Analysis-ofthe-Influence.pdf>. Acesso em: 12 set. 2021.

CAMPOS, A. M. Adição de resíduos agroindustriais pós-pirólise em misturas de carvões para a produção de coque metalúrgico. 2023. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2023.

CARVALHO, L.; CAMPOS, A.; ASSIS, P. Quality evaluation of metallurgical coke produced with sawdust and different mixtures of coal. REM - International Engineering Journal. 2021. 74. 219-223. 10.1590/0370-44672020740115.

CHEN, W., LIN, B., LIN, Y., CHU, Y., UBANDO, A., SHOW, P., ONG, H., CHANG, J., HO, S., CULABA, A., PETRISSANS, A., PÉTRISSANS, M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. Progress in Energy and Combustion Science, v. 82, 2021.

COELHO, R. J., SILVA, O. J. D., ALVES, M. T., ANDRADE, L. A. D., & ASSIS, P. S. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 57, n. 1, p. 27-32, 2004.

COELHO, R.J. Modelos de Previsão de Qualidade Metalúrgica do Coque a Partir da Qualidade dos Carvões Individuais e do Coque Obtido no Forno Piloto de Coqueificação. 2003. 113 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) — Rede Temática em Engenharia de Materiais — REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; OLIVARES GÓMEZ, E. Biomassa para energia. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2008

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. Energy Sources, v. 24, p. 471-482, 2002. https://doi.org/10.1080/00908310252889979

FLORES, B. D.; Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3, Rio Grande do Sul. 148p, 2014.

FLORES, B.D. Estudo Do Comportamento Termoplástico Do Carvão Da Camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) E Sua Influência No Processo De Coqueificação. 2018. 189 f. – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais—Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2018.

FRAGA, M.; FLORES, B.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. Avaliação Do Comportamento De Misturas De Carvão Vegetal, Alcatrão e Carvão Coqueificável. 2019. 402-411. 10.5151/2594357X-32085.

IEA (2020), Global Energy Review 2020, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/globalenergy-review-2020

IEA (2022), World Energy Outlook 2022, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/worldenergy-outlook-2022, License: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A)

JARDIM, J. C.; Composição de Misturas. Fundação Gorceix, 19p. 2008

JESUS, H.S. Utilização da Ferramenta Petrografia de Carvão no Auxílio à Produção de coque. In: 67th ABM International Congresso. Rio de Janeiro-RJ. 2012

JU, Y., SUGIYAMA, M. KATO, E., MATSUO, Y., OSHIRO, Y., HERRAN, D.S. Industrial descarbonization under Japan's national mitigation scenarios: a multi-model analysis. Sustainability Science, v. 16, p. 411-427, 2021.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Capítulo X - pirólise e torrefação de biomassa. Biomassa para Energia, 2006

LOISON, R.; BOYER A.; FOCH P. Coal in General. Coke Quality and Production. Paris: Butterworth, p.1-58, 1989.

MACKINSEY&COMPANY. Descarbonization challenge for steel. 2020. Disponível em:<https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/decarbonizationchallenge-for-steel#>. Acesso em: 29/05/2022.

MCKENDRY, P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technology, Volume 83, Issue 1, 2002, Pages 37-46, ISSN 0960-8524, https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

MOREIRA, R. Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju. Dissertação de Mestrado. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 66p, 2015.

MOURÃO, M. B. Introdução a siderurgia. 2.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração, 2011. 428p.

NG, K.W. GIROUX, L. MACPHEE, T. TODOSCHUK, T. (2012). Incorporation of charcoal in coking coal blend - A study of the effects on carbonization conditions and coke quality. AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings. 225-236.

NOMURA, S.; NAITO, M.; YAMAGUCHI, K. Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke. ISIJ International, v. 47, n. 6, p. 831-839, 2007.

NOLDIN, J.H., CONSTRUCCI, M.A., D'ABREU, J. C. Tecnored process-High potential in use differente kinds of solid fuel. Materials Research, v. 8, n.4, p. 447-451, 2005.

OLIVEIRA, J. L. R.; Estudo do Comportamento Técnico da Briquetagem Parcial da Mistura, com a adição de Carvão "NON-COKING COAL", para Produção Convencional de Coque. Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 198p. 1996.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. Revista Árvore, Viçosa, v.37, n.3, p.557-566, 2013.

ORELLANA, D. R. Incorporação de moinha de carvão vegetal na produção de coque em forno piloto. 2016. 114f. Dissertação. Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais – Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016

PAULA, L., TRUGILHO, P., NAPOLI, A., BIANCHI, M. Characterization of residues from plant Biomass for use in Energy Generation. CERNE. 17. 237-246. (2011). 10.1590/S010477602011000200012.

QUAN, C.; GAO, N. Copyrolysis of biomass and coal: a review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergistic mechanisms. BioMed Research International, v. 2016, p. 1-11, 2016.

RIZZO, E. M. S. Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineração, 2009. 278p.

ROCHA, Q. N. Gestão de Energia de Resíduos de Biomassa: Otimização da Distribuição Geográfica das Unidades de Geração de Energia. Projeto de graduação - Universidade Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica. 2011.108p.

RODRIGUES, Thiago Oliveira. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) -Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SAKAWA, M., SAKURAI, Y., HARA, Y., Influence of coal characteristics on CO2 gasification, Fuel, Volume 61, Issue 8, 1982, Pages 717-720, ISSN 0016-2361, 1982. https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90245-9.

SHAPIRO, N., GRAY, R.J. et al. Petrography Classification Applicable to Coals of All Ranks. Illinois Minings Institute, 68th year, 1970.

SILVA, A. M. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral no processo de fabricação do ferro gusa em alto-forno. 2008. 147 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia Mecânica, Universidade Estaual Paulista. 2008.

SILVA, G.L.R. Utilização de Moinha de Bioredutor e Pneu Inservível na Produção de Coque Metalúrgico. 2016. 188 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto. 2016.

SILVA, G.L.R., DESTRO, E., MARINHO, G.M., ASSIS, P.A. Problema da otimização de mistura de carvão na produção de coque metalúrgico. In: 1º Seminário de Carvão, Rede Carvão, Gramado, 2011.

SILVA, O.J. Caracterização Tecnológica de Carvões para Coqueria 2008. 90p. Dissertação – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto. 2008.

SOUZA, L. O. B.; Características de Coques oriundos de diferentes condições de Coqueificação e suas influências sobre a reação C – CO₂. Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 500p, 1988.

SOUZA, R. D. S. Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneu inservíveis nas misturas de carvão mineral. 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

SUOPAJÄRVI, H., PONGRÁCZ, E., FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of the thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.25, p.511-528, 2013.

UEKI, Y., NUNOME, Y., YOSHIIE, R., NARUSE, I., NISHIBATA, Y., AIZAWA, S. Effect of woody biomass addition on coke properties. ISIJ., v.54, n.11, p.2454-2460, 2014.

ULHÔA, M.B. Origem e Formação do Carvão. In: Programa de educação continuada. São Paulo: ABM, junho, p.10-15, 2003.

ULHÔA, M. B.; Carvão aplicado à fabricação de coque de Alto-Forno. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração ABM. São Paulo. 200-212, 2003b.

VALIA, H. S.; Prediction of coke strength after reaction with CO2 from coal analyses at Inland Steel Company. Iron and Stell Maker, v.16, n.5, p. 77 - 78, May, 1989.