

GUILHERME CORRÊA ABREU

REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GASES EFEITO ESTUFA NO PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO DO SINTER

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica na área de  
Conversão de Energia

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de  
Carvalho Junior

Co-orientador: Prof. Dr. José Adilson de  
Castro

Guaratinguetá  
2011

Abreu, Guilherme Corrêa

Estudo da redução das emissões de gases efeito estufa através da utilização da biomassa renovável em substituição parcial ao coque e antracito utilizados no processo de fabricação do sinter / Guilherme Corrêa Abreu. Guaratinguetá: [s.n], 2011.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2011.

Orientador: Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Junior

Co-orientador: Prof. Dr. José Adilson de Castro

1. Biomassa, sinter. I. Título

**"REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GASES EFEITO ESTUFA NO PROCESSO  
DE FABRICAÇÃO DO SINTER"**

**GUILHERME CORRÊA ABREU**

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
**“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo do Santos Pereira  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JUNIOR  
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI  
UNESP-FEG

Prof. Dr. JOSÉ ANTÔNIO PERRELLA BALESTIERI  
UNESP-FEG

Prof. Dr. ALEXANDRE JOSÉ DA SILVA  
UFF-EEIMVR

Prof. Dr. MARCO ANTÔNIO ROSA DO NASCIMENTO  
UNIFEI-IEM

Novembro de 2011

## **DADOS CURRICULARES**

### **GUILHERME CORRÊA ABREU**

|             |                                                                                                                                |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NASCIMENTO  | 21.05.1967 – AIMORÉS / MG                                                                                                      |
| FILIAÇÃO    | Paulo José Brochado Abreu<br>Maria José Corrêa Abreu                                                                           |
| 1986 / 1992 | Curso de Graduação<br>Fundação de Ensino Superior de São João Del Rei<br>Engenharia Industrial Mecânica (FUNREI)               |
| 1996 / 1998 | Curso de Mestrado<br>Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental<br>(DESA)<br>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) |
| 2003 / 2003 | Curso de Pós graduação em Gestão Empresarial,<br>Latu Sensu, Fundação Dom Cabral - MG                                          |

ao meu pai Paulo Abreu.

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente ao meu filho Caio e minha esposa Suzi, os quais ensinaram-me a arte de compreender os valores familiares acima de qualquer desafio nessa vida.

Agradeço também à ArcelorMittal Tubarão, representada pelos Srs. Luiz Antonio Rossi, Jorge Luiz Mattos Bittencourt e Benjamin Mario Baptista Filho, meus superiores imediatos ao longo do desenvolvimento desta tese nestes últimos 05 anos que, além da compreensão da necessidade de minha dedicação paralela, proporcionaram de maneira direta e indireta os recursos técnicos e financeiros para o desenvolvimento dos trabalhos.

À equipe técnica da ArcelorMittal Tubarão que colaborou incessantemente para que todos os testes e experimentos pudessem ser realizados a contento. Em especial aos colegas João Bosco Mendes, Rinaldo Henrique Pedrini, Bernardo Enne Correa da Silva, Erilton Duarte e Abílio Teixeira do Nascimento.

Ao meu orientador Prof. João Andrade de Carvalho Júnior que nos momentos mais difíceis deste desafio nunca perdeu o otimismo transmitindo sempre uma mensagem de força e esperança para a superação dos obstáculos.

E finalmente a Deus, pela felicidade de permitir-me tantas realizações pessoais nesta vida.

ABREU, G. C. **Redução das emissões de gases efeito estufa no processo de fabricação do sinter**. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

## **RESUMO**

O uso de biomassa renovável para a produção de carvão vegetal é uma das alternativas atuais de obtenção de agente redutor na siderurgia e possui características de neutralidade nas emissões de gases efeito estufa, uma vez que absorve o CO<sub>2</sub> emitido durante o crescimento das florestas. O uso do carvão vegetal no processo de fabricação do sinter (sinterização) não é empregado atualmente na prática observada. Além disto, a sinterização consiste, dentro da siderurgia, em uma das etapas com maior potencial de impacto ambiental. Testes em escala piloto para produção de sinter foram conduzidos buscando avaliar diferentes participações de carvão vegetal na mistura de combustíveis com o intuito de quantificar o desempenho operacional e de qualidade de produto, bem como as variáveis ambientais decorrentes das emissões atmosféricas do processo. Foram avaliados os principais parâmetros ambientais, dentre eles, as emissões de dioxinas e furanos. Como resultados, obteve-se que é possível uma participação de até 50% de carvão vegetal na mistura de combustíveis com qualidade aceitável do sinter produto obtido, implicando em uma redução de até 50% nas emissões de gases efeito estufa, mesmo com maior emissão relativa de CH<sub>4</sub>. Uma redução de até 50% nas emissões de dioxinas e furanos também foi observada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão vegetal. Coque. Antracito. Gás efeito estufa. Sinterização.

**ABREU, G. C. Green House Gas Emission Reduction at Sinter Making Process.** 2011. 122 f. Thesis (Doctorate in MechanicalEngineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

## **ABSTRACT**

Renewable biomass use for charcoal production is one of the current alternatives aiming the reduction agent supply at steel making process. This alternative has the greenhouse gases emission neutrality characteristics once it uses the emitted CO<sub>2</sub> during the trees growing period. The use of charcoal at sinter making process is not commonly applied at current practices. In addition, sinter making process consists, among the other steel making steps, as one of the most potential environmental impact. Laboratory tests for sinter making were conducted aiming the evaluation of different participations of charcoal in fuel mix in order to quantify the operational performance and product quality as well as environmental variables resulting from process atmospheric emissions. The main environmental parameters were evaluated, among them, dioxins and furans. As a result, it was found that a participation of 50% of charcoal in the fuel mix is possible with acceptable quality of the final sinter product, and a reduction of greenhouse gases up to 50% even though a higher CH<sub>4</sub> relative emission. Reductions of 50% at dioxins and furans emissions were also observed.

**KEYWORDS:** Charcoal. Biomass. Coke. Anthracite. Greenhouse gas. Sinter making process.



## LISTA DE FIGURAS

|            |                                                                                                                           |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1.1 | – Emissões de CO <sub>2</sub> na produção de aço .....                                                                    | 18 |
| FIGURA 2.1 | – Evolução da Produção de Aço Bruto .....                                                                                 | 22 |
| FIGURA 2.2 | – Principais etapas da produção de aço e seus produtos .....                                                              | 25 |
| FIGURA 2.3 | – Estrutura representativa da molécula do carvão mineral .....                                                            | 29 |
| FIGURA 2.4 | – Coque metalúrgico .....                                                                                                 | 30 |
| FIGURA 2.5 | – Esquema de um forno de coqueificação .....                                                                              | 31 |
| FIGURA 2.6 | – Consumo de energia e emissão de CO <sub>2</sub> na produção de aço – Valores mínimos teórico e práticos possíveis ..... | 34 |
| FIGURA 2.7 | – TGRBF – Top Gas Recycled Blast Furnace .....                                                                            | 38 |
| FIGURA 2.8 | – Reator HIsarna .....                                                                                                    | 39 |
| FIGURA 2.9 | – Eletrólise alcalina do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                             | 41 |
| FIGURA 3.1 | – Carvão vegetal .....                                                                                                    | 46 |
| FIGURA 3.2 | – Forno Meda para produção de carvão vegetal .....                                                                        | 47 |
| FIGURA 3.3 | – Forno de superfície ou circulares .....                                                                                 | 47 |
| FIGURA 3.4 | – Forno retangular de produção de carvão vegetal .....                                                                    | 48 |
| FIGURA 3.5 | – Fluxograma simplificado do processo DPC (Dry - Pirolisis-Carbonization / Secagem – Pirólise - Carbonização) .....       | 50 |
| FIGURA 3.6 | – Vista esquemática de uma planta com 10 fornos DPC .....                                                                 | 51 |
| FIGURA 3.7 | – Esquema de injeção de carvão pulverizado em um alto-forno ...                                                           | 55 |
| FIGURA 4.1 | – Máquina de sinterização processo Dwight-Lloyd .....                                                                     | 61 |
| FIGURA 4.2 | – Fluxo do processo de sinterização .....                                                                                 | 62 |
| FIGURA 4.3 | – Diagrama esquemático das zonas de reações e temperaturas no processo de sinterização .....                              | 65 |
| FIGURA 4.4 | – Resistividade específica do óxido de ferro, cloretos alcalinos e sulfatos .....                                         | 70 |
| FIGURA 4.5 | – Molécula da dioxinas e furanos .....                                                                                    | 72 |
| FIGURA 5.1 | – Insumos e energia utilizados no processo de sinterização .....                                                          | 79 |
| FIGURA 5.2 | – Emissões totais de GEE em um processo de sinterização .....                                                             | 87 |
| FIGURA 5.3 | – Emissões específicas de GEE em um processo de sinterização ..                                                           | 88 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 6.1 – Forno de sinterização escala piloto .....                                                                         | 90  |
| FIGURA 6.2 – Esquema de montagem e dimensões do sinter pot .....                                                               | 90  |
| FIGURA 6.3 – Detalhes do posicionamento dos termopares no sinter pot .....                                                     | 91  |
| FIGURA 6.4 – Tambor rotativo para preparação das amostras .....                                                                | 92  |
| FIGURA 6.5 – Locais de amostragens dos gases de exaustão .....                                                                 | 97  |
| FIGURA 6.6 – Shatter Test conforme norma NBR 10633 .....                                                                       | 98  |
| FIGURA 6.7 – Testes de peneiramento conforme norma NBR ISO 4701 .....                                                          | 98  |
| FIGURA 6.8 – Exemplo das análises MEV realizadas (mistura com 100% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 500X) .....            | 99  |
| FIGURA 6.9 – Perfil de temperatura nos testes piloto para 100% de coque na mistura .....                                       | 104 |
| FIGURA 6.10 – Perfil de temperatura – gás exausto (termopar T3) .....                                                          | 104 |
| FIGURA 6.11 – Perfil de temperatura – termopar T1 .....                                                                        | 105 |
| FIGURA 6.12 – Perfil de temperatura – termopar T2 .....                                                                        | 105 |
| FIGURA 6.13 – Perfil de temperatura – termopares para 50% de carvão vegetal – influência do tamanho médio do combustível ..... | 106 |
| FIGURA 6.14 – Análise comparativa: produtividade tempo de sinterização .....                                                   | 109 |
| FIGURA 6.15 – Consumo específico de combustível em função da participação de carvão vegetal .....                              | 110 |
| FIGURA 6.16 – Análises MEV realizadas (mistura com 10% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x) .....                  | 111 |
| FIGURA 6.17 – Análises MEV realizadas (mistura com 50% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x) .....                  | 111 |
| FIGURA 6.18 – Análises MEV realizadas (mistura com 100% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x) .....                 | 112 |
| FIGURA 6.19 – Análises MEV realizadas (mistura com 100% coque TM 5,3mm e aumento de 50X e 1000x) .....                         | 113 |
| FIGURA 6.20 – Emissão de material particulado em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis .....     | 116 |
| FIGURA 6.21 – Emissão de metano em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis .....                   | 117 |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 6.22 – Emissão de TCDD/F em função da participação de carvão vegetal na<br>mistura de combustíveis ..... | 118 |
| FIGURA 6.23 – Emissão de GEE em função da participação de carvão vegetal na<br>mistura de combustíveis .....    | 119 |

## LISTA DE TABELAS

|            |                                                                |     |
|------------|----------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 3.1 | – Testes com biomassa na produção de coque .....               | 53  |
| TABELA 4.1 | – Análise Imediata do carvão vegetal .....                     | 67  |
| TABELA 5.1 | – Teor de carbono nos principais insumos do processo .....     | 78  |
| TABELA 5.2 | – Insumos – valores reais de uma planta de sinterização .....  | 80  |
| TABELA 5.3 | – Emissão de CO <sub>2</sub> e conforme nível 1 .....          | 80  |
| TABELA 5.4 | – Emissão de CO <sub>2</sub> e conforme nível 2 .....          | 81  |
| TABELA 5.5 | – Emissão de GEE (CO <sub>2</sub> e) conforme nível 3 .....    | 82  |
| TABELA 6.1 | – Insumos utilizados na preparação das misturas .....          | 93  |
| TABELA 6.2 | – Análise imediata dos combustíveis e análise das cinzas ..... | 94  |
| TABELA 6.3 | – Plano de queimas nos testes sinter piloto .....              | 100 |
| TABELA 6.4 | – Resultados operacionais dos testes experimentais .....       | 108 |
| TABELA 6.5 | – Análise química do sinter – principais elementos .....       | 114 |
| TABELA 6.6 | – Resultados do monitoramento das emissões .....               | 115 |
| TABELA 6.7 | – Resultados do monitoramento das emissões (continuação) ..... | 115 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|          |                                                             |
|----------|-------------------------------------------------------------|
| AD       | – <i>Activity Data</i>                                      |
| AV       | – Alto Volátil                                              |
| BFG      | – <i>Blast Furnace Gas</i>                                  |
| BOF      | – <i>Basic Oxygen Furnace</i>                               |
| BRIC     | – Brasil, Rússia, Índia e China                             |
| BV       | – Baixo Volátil                                             |
| CCS      | – <i>Carbon Capture and Storage</i>                         |
| CGEE     | – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos                  |
| CNTP     | – Condições normais de temperatura e pressão                |
| CRI      | – <i>Coke Resistance Index</i>                              |
| CSR      | – <i>Coke Strength after Reaction</i>                       |
| DI       | – <i>Degradation index</i>                                  |
| DPC      | – <i>Dry Pyrolysis Carbonization</i>                        |
| EAF      | – <i>Electric Arc Furnace</i>                               |
| EF       | – <i>Emission Factor</i>                                    |
| EPA      | – <i>Environmental Protection Agency</i>                    |
| FAO      | – <i>Food and Agriculture Organization</i>                  |
| GEE      | – Gas Efeito Estufa                                         |
| IPCC     | – <i>Intergovernmental Panel for Climate Change</i>         |
| IPPC     | – <i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>        |
| ISO      | – <i>International Organization for Standardization</i>     |
| MEV      | – Microscopia Eletrônica de Varredura                       |
| MV       | – Médio Volátil                                             |
| NBR      | – Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas         |
| PCDD     | – Pentacloro Dibenzo Dioxina                                |
| POPs     | – Poluente Orgânicos Persistentes                           |
| RDI      | – <i>Reductibility Degradation Index</i>                    |
| RI       | – <i>Reductibility Index</i>                                |
| SINDIFER | – Sindicato das Indústrias de Ferro Gusa                    |
| TRGBF    | – <i>Top Gas Recycling Blast Furnace</i>                    |
| ULCOS    | – <i>Ultra Low CO<sub>2</sub> Steelmaking</i>               |
| V&M      | – Vallourec & Mannesmann                                    |
| WBCSD    | – <i>World Business Council for Sustainable Development</i> |
| WSA      | – <i>World Steel Association</i>                            |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Alumina                   |
| C                       | Carbono                   |
| Ca                      | Cálcio                    |
| $\text{CaCO}_3$         | Calacáreo                 |
| CaO                     | Cal                       |
| $\text{CH}_4$           | Metano                    |
| CO                      | Monóxido de carbono       |
| $\text{CO}_2$           | Dióxido de carbono        |
| Cr                      | Cromo                     |
| Fe                      | Ferro                     |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Hematita                  |
| H                       | Hidrogênio                |
| $\text{H}_2$            | Hidrogênio gasoso         |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$ | Ácido carbônico           |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | Ácido sulfúrico           |
| ha                      | Hectares                  |
| HCt                     | Hidrocarbonetos totais    |
| $\text{K}_2\text{O}$    | Óxido de potássio         |
| $\text{m}^3$            | Metro cúbico              |
| Mg                      | Magnésio                  |
| MgO                     | Óxido de magnésio         |
| MJ                      | Megajoule                 |
| Mn                      | Manganês                  |
| MW                      | Megawatts                 |
| N                       | Nitrogênio                |
| $\text{N}_2$            | Gás nitrogênio            |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | Óxido de sódio            |
| $\text{Nm}^3$           | Normal metro cúbico       |
| NO                      | Oxido nítrico             |
| $\text{NO}_2$           | Nitrito                   |
| $\text{NO}_x$           | Óxidos de nitrogênio      |
| O                       | Oxigênio                  |
| $^{\circ}\text{C}$      | Graus Celsius             |
| P                       | Fósforo                   |
| ppm                     | Partes por milhão         |
| RPM                     | Rotações por minuto       |
| $\text{SF}_6$           | Hexafluoreto de enxofre   |
| $\text{SiO}_3$          | Sílica                    |
| $\text{SO}_2$           | Dióxido de enxôfre        |
| $\text{SO}_3$           | Trióxido de enxôfre       |
| t                       | Toneladas                 |
| tab                     | Tonelada de aço bruto     |
| tcs                     | <i>Ton of crude steel</i> |

TiO<sub>2</sub>  
Ω.cm  
μm

Óxido de titânio  
Ohms vezes centímetro  
Micrômetro

## SUMÁRIO

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                              | 18 |
| <b>2 EMISSÕES DE GASES EFEITO ESTUFA NA SIDERURGIA</b>                                           | 21 |
| 2.1 A Produção do Aço e suas Principais Etapas                                                   | 21 |
| 2.1.1 Visão Geral do Setor Mundial e Brasileiro                                                  | 21 |
| 2.1.2 O Processo de Produção de Aço                                                              | 23 |
| 2.2 O Papel do Carbono no Processo de Produção de Aço                                            | 26 |
| 2.2.1 Carvão Mineral                                                                             | 28 |
| 2.2.2 Coque                                                                                      | 29 |
| 2.3 As Emissões de CO <sub>2</sub> nas Etapas de Produção do Aço                                 | 33 |
| 2.4 Novas Tecnologias de Produção de Aço com Menor Intensidade de Emissão de Gases Efeito Estufa | 35 |
| 2.4.1 Base de Coque e Carvão Mineral como Redutores                                              | 36 |
| 2.4.2 Base de Hidrogênio como Redutor                                                            | 40 |
| 2.4.3 Base de Eletrólise como Redutor                                                            | 40 |
| 2.4.4 Base de Biomassa Renovável como Redutor                                                    | 42 |
| <b>3 USO DE BIOCOMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL</b>                                                       | 43 |
| 3.1 Considerações Gerais                                                                         | 43 |
| 3.2 Tecnologias de Produção Existentes                                                           | 46 |
| 3.2.1 Tecnologias Convencionais                                                                  | 47 |
| 3.2.2 Estado da Arte                                                                             | 50 |
| 3.3 Uso na Siderurgia Integrada – Oportunidades e Desafios                                       | 52 |
| 3.3.1 Uso na Produção de Coque                                                                   | 52 |
| 3.3.2 Uso na Produção de Gusa                                                                    | 54 |
| 3.3.3 Uso na Produção de Sinter                                                                  | 56 |
| 3.4 Demandas Atuais e Disponibilidades Futuras                                                   | 58 |
| <b>4 O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO</b>                                                              | 61 |
| 4.1 Objetivos do Processo de Sinterização                                                        | 61 |
| 4.1.1 Preparação da Carga                                                                        | 62 |
| 4.1.2 Operação da Máquina de Sinter                                                              | 63 |
| 4.2 Combustíveis Sólidos para Sinterização                                                       | 66 |
| 4.3 Sinter Produto                                                                               | 67 |
| 4.4 Efluentes Atmosféricos                                                                       | 68 |
| 4.4.1 Material Particulado                                                                       | 69 |
| 4.4.2 Óxidos de Enxôfre                                                                          | 70 |
| 4.4.3 Óxidos de Nitrogênio                                                                       | 71 |
| 4.4.4 Dioxinas e Furanos                                                                         | 72 |
| <b>5 INVENTÁRIO DE GASES EFEITO ESTUFA EM SINTERIZAÇÃO</b>                                       | 73 |
| 5.1 Considerações Gerais                                                                         | 73 |
| 5.2 Condições Específicas para a Sinterização                                                    | 76 |
| 5.2.1 Premissas Gerais para o Inventário                                                         | 76 |
| 5.2.2 Estimativas das emissões de GEE no processo de sinterização                                | 79 |
| 5.3 Considerações da Participação do Monóxido de Carbono (CO)                                    | 83 |
| 5.4 Análise dos Resultados Obtidos                                                               | 86 |



|                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6 TESTES EM ESCALA PILOTO .....</b>                      | <b>89</b>  |
| 6.1 Materiais e Métodos .....                               | 89         |
| 6.1.1 Preparação das Misturas, Insumos e Combustíveis ..... | 92         |
| 6.1.2 Caracterização das Emissões Atmosféricas .....        | 95         |
| 6.1.3 Caracterização do Sinter Produto .....                | 96         |
| 6.2 Plano de Experimento .....                              | 99         |
| 6.3 Resultados e Discussões .....                           | 103        |
| 6.3.1 Análise dos Dados Operacionais .....                  | 103        |
| 6.3.2 Análise dos Dados de Qualidade .....                  | 110        |
| 6.3.3 Análise dos Dados Ambientais .....                    | 114        |
| <b>7 CONCLUSÕES .....</b>                                   | <b>120</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                    | <b>122</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA CONSULTADA .....</b>                        | <b>127</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de produção de aço possui emissão intrínseca de gases efeito estufa, especificamente o CO<sub>2</sub> no atual estágio de desenvolvimento tecnológico. Na rota integrada onde é feita a obtenção do aço pela redução do minério de ferro, o agente redutor mundialmente utilizado em larga escala é o carbono, obtido de combustíveis fósseis, neste caso tendo como maior fonte o carvão mineral.

Nesta rota, o minério de ferro (parte metálica) sofre transformações nos processos de aglomeração (sinterização) e de redução propriamente dita (remoção do oxigênio nos reatores conhecido como alto-forno), para um posterior refino (remoção de impurezas na aciaria). Paralelamente, o combustível e fonte de carbono largamente utilizado é o carvão mineral, que sofre transformações quanto à eliminação da matéria volátil através do seu aquecimento (coqueria) para produção do coque, e uso subsequente no alto-forno. Nestas etapas, pelas reações do carbono com o oxigênio presente no minério de ferro, há a formação do CO<sub>2</sub>.

É sabido que a produção de aço é um dos processos mais intensivos em termos de geração de CO<sub>2</sub>, estimando-se em média uma geração de 2,0 tCO<sub>2</sub>/t de aço bruto produzida (BIRAT, 2004; FRUEHAN, 2000). A distribuição proporcional entre as etapas produtivas pode ser visualizada na figura 1.1.

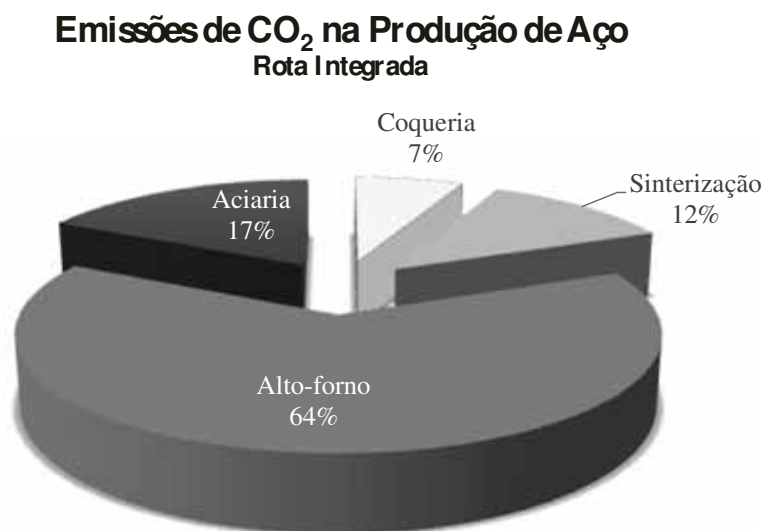


Figura 1.1 – Emissões de CO<sub>2</sub> na produção de aço  
Obs.: Valores práticos adaptados de Fruehan *et al* (2000).

Cabe destacar que as emissões ocorridas no alto-forno, coqueria e aciaria são decorrentes do processo propriamente dito e pela queima dos gases de processo gerados, usado como combustíveis. As emissões que ocorrem na sinterização já são, em sua maior parte, decorrentes do próprio processo em si, pela combustão dos combustíveis sólidos e demais insumos utilizados. Neste caso, a sinterização que é o objeto desta tese, contribui com cerca de 12% das emissões globais do processo integrado.

Neste contexto, o uso de carvão vegetal fabricado através da produção de biomassa sustentável (florestas plantadas) consiste de uma alternativa prática viável, tendo em vista que as modificações de processo para proporcionar a sua aplicação não são de grande monta. O uso na produção do sinter é pouco explorada ou limitada em sua abrangência nos estudos realizados até então.

O objetivo geral desta tese consiste na investigação, com base em testes em escala piloto, do uso de carvão vegetal produzido através de biomassa sustentável no processo de fabricação de sinter, com foco na redução das emissões de gases efeito estufa e nos impactos ambientais decorrentes.

Dell'amico *et al* (2004) e Lovel *et al* (2007) investigaram a possibilidade, porém em condições de certa forma favoráveis ao processo de sinterização (matéria-prima com alto carbono fixo) com uma avaliação ambiental limitada a SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>.

Ooi *et al* (2011) investigou o uso de carvão vegetal na produção de sinter com valores de carbono fixo próximos da realidade, porém a avaliação ambiental limitou-se a dioxinas e furanos, cujo processo de formação e predição em modelos já havia sido estudada por Castro *et al* (2005).

A investigação desta tese tem como objetivos específicos a avaliação em escala experimental com participações fracionadas de uma amostra real de carvão vegetal, em duas granulometrias distintas (2,5 e 5,3 mm), quantificando-se as emissões de material particulado, gases (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>Ct, CO), e dioxinas e furanos, bem como a redução possível de gases efeito estufa em função dos resultados de processos obtidos.

No capítulo 2 é apresentada uma abordagem genérica da produção de aço e suas principais etapas no âmbito nacional e mundial. Também é destacada a importância do

carbono no processo atual, e suas principais fontes de suprimento (carvão mineral e vegetal). Ao final, discutem-se as tecnologias de ponta que encontram-se em desenvolvimento atualmente e que visam justamente reduzir a intensidade de emissão de gases efeito estufa.

No capítulo 3 é analisada a produção de carvão vegetal através de biomassa sustentável (biocombustível sustentável), elucidando as tecnologias existentes bem como o estado da arte além do seu uso corrente na siderurgia integrada.

No capítulo 4 apresenta-se o processo de produção de sinter, principalmente quanto às características fundamentais de operação e controle de qualidade, bem como as emissões atmosféricas encontradas, suas origens e características especiais.

No capítulo 5, uma ampla discussão acerca das metodologias de quantificação de gases efeito estufa com ênfase à elaboração de inventários é procedida. Destaca-se o uso de dados reais de uma planta para exemplificar os níveis de abordagem no processo, bem como considerações específicas quanto a contabilização ou não do CO (monóxido de carbono) nas quantificações.

O capítulo 6 consiste do pilar de sustentação dos experimentos da tese, onde são reportados todos os testes em escala piloto realizados, os dados obtidos bem como as interpretações do mesmo apontando as principais conclusões bem como investigações futuras que poderiam ser conduzidas em estudos posteriores.

Como contribuições desta tese, destacam-se as seguintes:

- Investigação do uso de carvão vegetal no processo de sinterização, considerando-se que a prática comum aponta sua utilização em altos fornos.
- Ineditismo em relação aos trabalhos já executados [Dell'amico *et al* (2004); Lovel *et al* (2007) e Ooi *et al* (2011)] por investigar o uso de carvão vegetal na produção de sinter em granulometrias diferentes, com avaliação da sua interferência nas emissões atmosféricas (material particulado e gases - SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, HCt, CO, e dioxinas e furanos).

## **2 EMISSÕES DE GASES EFEITO ESTUFA NA SIDERURGIA**

### **2.1 A Produção do Aço e suas Principais Etapas**

#### **2.1.1 Visão Geral do Setor Mundial e Brasileiro**

O aço é um dos principais materiais estruturais no mundo moderno. É usado praticamente em todos os setores da indústria, desde a automotiva, a de construção civil, naval e de máquinas pesadas, até em aplicações em eletrodomésticos, computadores e eletrônicos.

Projetos de infraestrutura tais como rodovias, ferrovias, pontes e viadutos seriam praticamente impossíveis sem o aço. Mesmo aqueles artefatos que não possuem o aço como seu componente estrutural mais importante, tais como celulares, computadores ou aeronaves, foram produzidos com máquinas e equipamentos feitos de aço. Em outras palavras, o aço é essencial para o crescimento e manutenção de padrões de vida necessários nos países, independente do seu grau de desenvolvimento.

O aço também participa como material indispensável na indústria de energia, como material fundamental para construção de turbinas eólicas, sistemas de energia solar e estações hidrelétricas, que estão diretamente ligadas à produção de energia renovável.

O aço pode ser infinitamente reciclável e é, portanto, um material amigável do ponto de vista ambiental. Aços no final de sua vida útil (sucatas) são utilizados para fabricação de aços novos sem perda de qualidade, apesar do consumo de aço reciclável estar limitado pela sua disponibilidade. Pela razão da crescente demanda do aço e limitação da sua disponibilidade para reciclagem, há a necessidade também de produzi-lo de forma integrada a partir do minério de ferro.

De acordo com o *World Steel Association* – WSA (2010), cerca de 1,4 bilhões de toneladas de aço foram produzidas globalmente no ano de 2010. A indústria do aço vem atravessando uma fase de expansão de sua produção ao longo dos anos, podendo ser afirmado que até a crise econômica mundial ao final de 2008 vinha crescendo a

uma taxa de 8% ao ano. Apesar da crise ter reduzido esta expansão mais severamente no período 2008 a 2010, é esperado um crescimento da ordem de 4% ao ano, o que significa que, em 2015, o consumo de aço mundial deverá estar situado na ordem de 1,8 bilhões de toneladas (WSA, 2010). Os maiores mercados que demandarão esta taxa de crescimento continuam sendo os países emergentes pertencente ao BRIC (Brasil, Rússia, Índia e China), que sistematicamente continuam expandindo suas economias e infraestrutura. Na Figura 2.1 observa-se evolução da produção mundial de aço bruto, bem como a parcela originada na América Latina, e dentro da qual, a produção do Brasil.

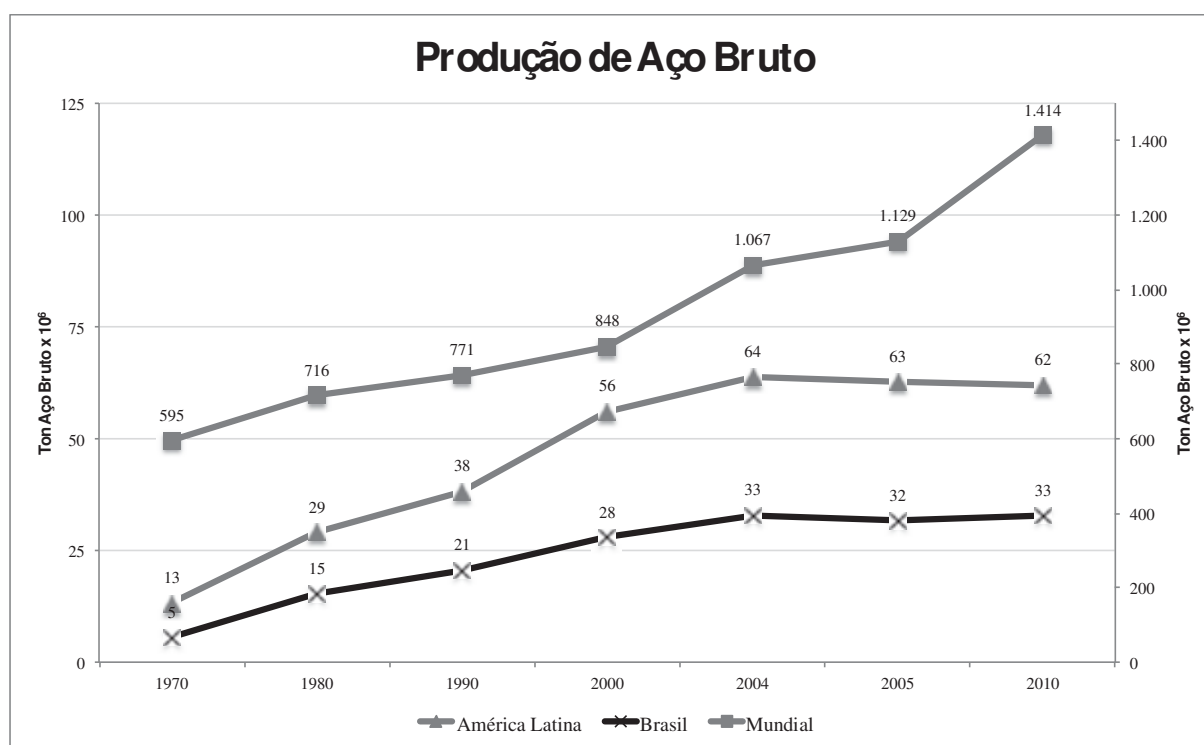


Figura 2.1 – Evolução da Produção de Aço Bruto  
Fonte: WSA (2010)

Em 2010, o Brasil ocupou a nona posição dentre os maiores produtores de aço no mundo, com 32,8 milhões de toneladas, correspondendo a aproximadamente 2,3% do total produzido no mundo. Além disso, o Brasil é o maior produtor na América Latina com 52,9% da produção total, seguido pelo México (27,4%) e Argentina (9,6%). O parque industrial brasileiro é composto de 27 usinas, pertencentes a oito grupos empresariais, sendo que 93,6% da produção é centralizada na região Sudeste.

### 2.1.2 O Processo de Produção de Aço

Existem duas rotas tecnológicas para produção de aço, com algumas possíveis variações ou combinações entre elas: a) integradas (redução, refino e laminação) e b) semi-integrada (forno elétrico a arco, refino e laminação). A diferença básica entre estes dois tipos de rotas está na matéria prima utilizada na produção do aço. Na rota integrada predomina o minério de ferro, com uma pequena quantidade de sucata de aço, enquanto que a rota semi-integrada usa principalmente sucata ou ferro esponja por redução direta. A Figura 2.2 ilustra genericamente as principais etapas de produção do aço, bem como os principais produtos, que podem ser divididos em placas, blocos e tarugos de acordo com as suas dimensões.

Em termos gerais o processo siderúrgico abrange quatro grandes etapas:

- a. ***Preparação do minério e do carvão:*** Nessa etapa a parte do minério de ferro que se encontra sob a forma de material fino passa por um processo de aglomeração, via sinterização ou pelletização, dando origem, respectivamente, ao sinter e pelotas que são usadas, além do minério de ferro de maior granulometria, na carga dos altos-fornos. O carvão mineral contém elementos indesejáveis (compostos voláteis) ao processo produtivo de aço. Visando a retirada destes elementos voláteis, o carvão é submetido a um aquecimento em fornos (coqueria) sendo então convertido em coque. Na rota de produção de aço à base de carvão vegetal, a madeira é submetida ao processo de carbonização em fornos de alvenaria para retirada de compostos indesejáveis. As principais unidades que compõem esta etapa são a sinterização, pelletização, coqueria e carbonização.
- b. ***Redução do minério de ferro:*** Essa fase corresponde à remoção do oxigênio contido nos óxidos do minério de ferro, no qual o agente redutor é o coque ou carvão vegetal. Esta operação é realizada nos altos-fornos (a coque ou carvão vegetal) ou fornos de redução direta. O produto resultante é uma liga de ferro e carbono (cerca de 4,5%) denominada ferro-gusa, que ainda contém impurezas como fósforo, enxofre e silício, os quais devem ser removidos para

a produção do aço. As principais unidades que compõem esta etapa são o alto forno e a redução direta.

- c. **Refino:** Visa à redução do teor de carbono e das impurezas do ferro-gusa até os valores desejados para os diferentes tipos de aço dependendo de sua aplicação. A transformação do gusa em aço é realizada em aciarias, sendo que as tecnologias de refino mais utilizadas empregam o arco elétrico (fornos elétricos a arco) ou o sopro de oxigênio (convertedores a oxigênio). O aço líquido pode ainda sofrer tratamentos subsequentes dentro da fase do refino, que é denominado Refino Secundário, para ajustar elementos específicos ou mesmo reduzir a presença de inclusões metálicas ou gasosas. As principais unidades que compõem esta etapa são a aciaria à oxigênio (BOF – *basic oxygen furnace*), aciaria elétrica (EAF – *electric arc furnace*), e refino secundário.
- d. **Conformação mecânica:** O aço produzido na etapa do refino é vertido em máquinas de lingotamento contínuo, nas quais é solidificado de maneira controlada nas dimensões e formas necessárias aos produtos semiacabados (placas, blocos e tarugos). Estes semiacabados são transformados mecanicamente através da laminação, forjamento e outros processos mecânicos, em uma grande variedade de produtos como: bobinas, barras, chapas, vergalhões, tubos, perfis, trilhos, etc.



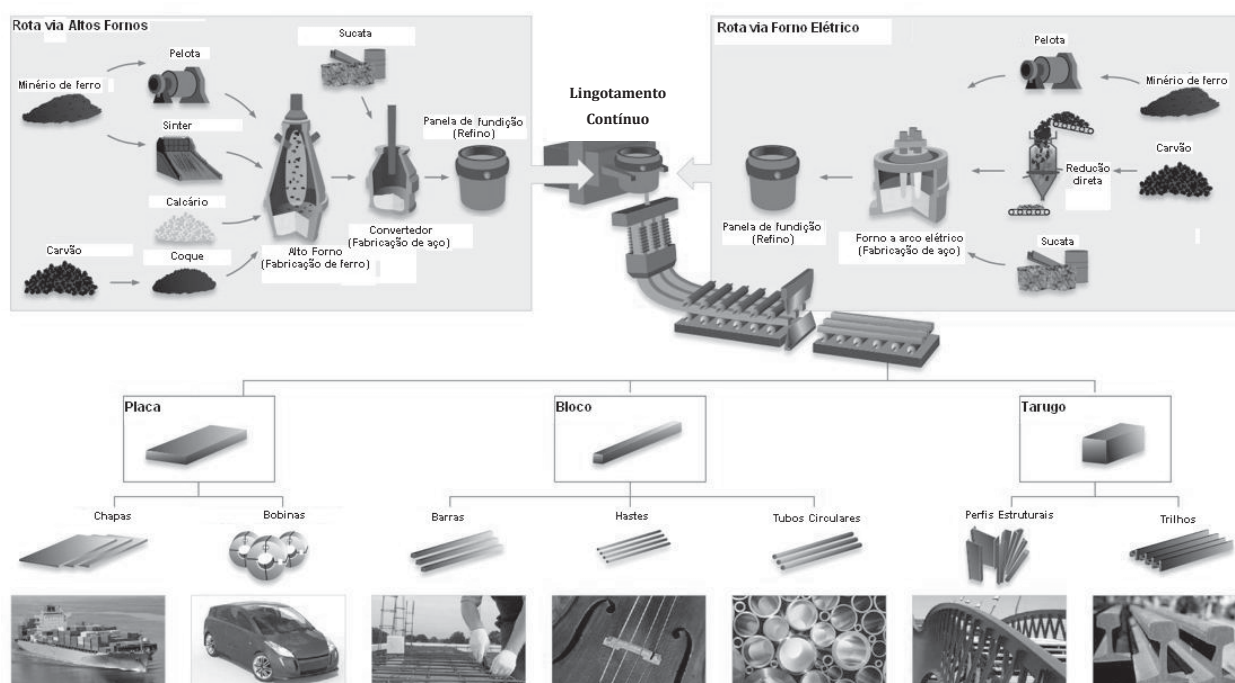


Figura 2.2 – Principais etapas da produção de aço e seus produtos  
 Fonte: World Steel in Figures (2011)

Uma atenção especial é dada ao processo de sinterização que está presente na primeira etapa da produção de aço, e é parte fundamental na preparação da carga metálica que será enviada aos altos-fornos, uma vez que está ligada ao objeto desta tese. No Capítulo 4 será realizada uma descrição detalhada do processo de sinterização, suas principais características e importância no contexto do objeto da tese.

## 2.2 O Papel do Carbono no Processo de Produção de Aço

O carbono possui como funções primordiais no atual estado da arte do processo siderúrgico fornecer as demandas energéticas das reações de redução, e funcionar como agente redutor do minério de ferro (esse último no caso de usinas integradas). Posteriormente, uma fração deste carbono é incorporada aos produtos e a maior parte é emitida para a atmosfera após a combustão dos gases siderúrgicos gerados nos processos, na forma de  $\text{CO}_2$ .

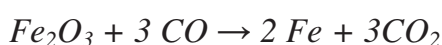
Segundo o *World Steel Association* – WSA (2010), o processo de produção de ferro-gusa (coqueria, sinterização/pelotização e alto-forno) consome 60 - 70% do total da energia consumida em usinas integradas, sendo principalmente o uso do carbono (na forma de coque, carvão ou biomassa) como agente redutor na transformação do minério de ferro em ferro-gusa.

De acordo com Lovel *et al* (2007), o carbono consumido em usinas integradas é de cerca de 550 kg/tab (toneladas de aço bruto) enquanto que o consumo de carbono em usinas a forno elétrico a arco é de cerca de 130 kg/tab, ou seja, cerca de 1/4 do carbono consumido nas usinas integradas.

As emissões de  $\text{CO}_2$  da siderurgia são na sua grande maioria geradas durante a redução do minério de ferro a ferro metálico, uma etapa de alto consumo de energia para reações químicas e elevações de temperaturas necessárias à ação dos agentes redutores.

Sendo assim, as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) são inevitáveis no atual estado da arte de produção de aço. Em termos químicos, a principal matéria prima

utilizada, minério de ferro, é um óxido de ferro, ou seja, um composto constituído de uma ligação entre os elementos ferro (Fe) e oxigênio (O) na forma mais comum de  $Fe_2O_3$ . A maneira largamente dominada de extrair o metal ferro da sua formação original de óxido é denominada redução, na qual ocorre a diminuição algébrica da carga elétrica ou número de oxidação da espécie química, neste caso o ferro. Forçosamente este processo se dá através da transferência de elétrons oriundos de outra espécie química, neste caso o carbono. A reação abaixo apresenta a forma genérica e exata da redução do minério de ferro.



No entanto, nos processos reais nem sempre obtém-se a oxidação completa do carbono para a forma de  $CO_2$ , havendo parte do mesmo sendo gerado na forma de monóxido de carbono (CO), conforme a reação abaixo.



O principal material para proporcionar tais reações de redução do minério de ferro é o carvão que pode ter origem mineral ou vegetal. O carvão mineral é largamente utilizado na siderurgia mundial como base para os agentes redutores do minério de ferro através das reações que ocorrem nos altos fornos. Podem ser utilizados diretamente através de sua injeção pelas ventaneiras, ou transformado em coque por um processo de pirólise descrito no item 2.2.1.

O carvão vegetal já é um elemento essencialmente utilizado pela siderurgia brasileira para a produção de ferro gusa, e nos processos subsequentes, o aço. De acordo com a evolução dos processos de plantio e carbonização da madeira, o termo “carvão vegetal” passa a ser melhor definido como biomassa sustentável, uma vez que não provoca impactos adversos na sua cadeia de produção tais como desmatamento ou emissões de outras espécies de Gases Efeito Estufa (ex. metano) na sua obtenção. No Capítulo 3 é apresentada uma descrição detalhada da produção e uso de

biocombustível sustentável para produção de gusa e aço enfatizando o estado da arte atingido por empresas situadas no Brasil.

### 2.2.1 Carvão Mineral

O carvão mineral é definido como sendo uma rocha sedimentar combustível formada a partir de vegetais que, soterrados na ausência de ar, sofreram transformações geológicas e físico-químicas (SILVA, 2008). Há cerca de 300 a 400 milhões de anos atrás, os pântanos com a sua vegetação sofreram o processo de soterramento por areias e argilas; com o passar do tempo, o material soterrado foi sofrendo ataques de micro organismos (bactérias e fungos) existentes na terra, resultando na seguinte sequência de transformações:

Madeira → Turfa → Linhito → Carvão Betuminoso → Antracito

Após o material orgânico ser soterrado por sedimentos, a flora e a fauna formam-se de novo na superfície terrestre e forma-se uma segunda camada sobre a primeira. O ciclo se repete, resultando em um conjunto alternado de camadas de carvões e rochas. O carvão contém a parte orgânica formada de macro moléculas que possuem carbono (C) e hidrogênio (H), com menores incidências de oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxôfre (S), que formam as moléculas orgânicas mais complexas de elevado peso molecular, e de uma parte de silicatos incorporados na fase de deposição do vegetal. A parte orgânica é a parte combustível, enquanto a inorgânica constitui as cinzas.

A composição química do carvão é variável de acordo com seu grau de evolução e quanto mais avançado o carvão, maior será o teor de carbono na parte orgânica e menor o teor em oxigênio. Os carvões podem ser classificados de acordo com os teores em matéria volátil presente em sua composição como:

AV (Alto Volátil) → teor em voláteis > 30%;

MV (Médio Volátil) → teor em voláteis entre 20 e 30%;

BV (Baixo Volátil) → teor em voláteis < 20%.

A Figura 2.3 representa uma molécula de carvão, que apresenta forma variável de acordo com a composição química.

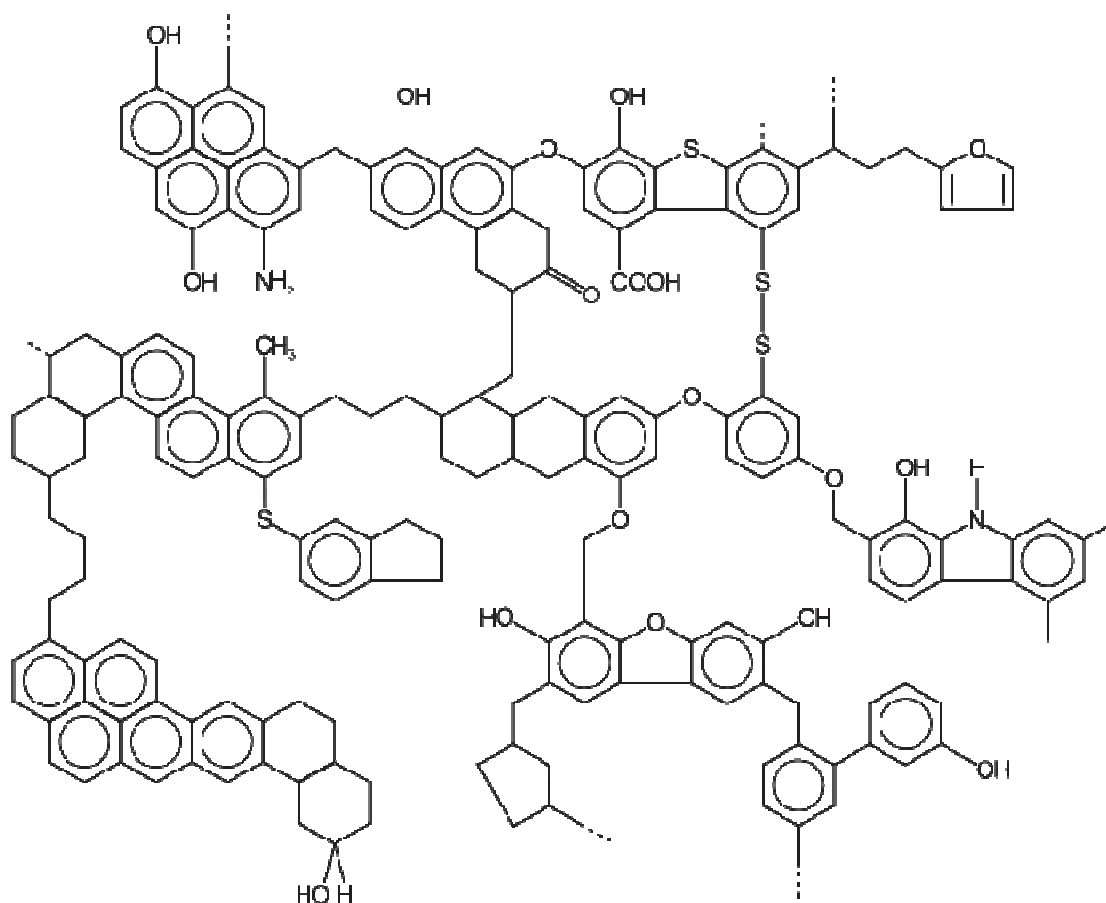


Figura 2.3 – Estrutura representativa da molécula do carvão mineral (SILVA, 2008)

### 2.2.2 Coque

O coque (figura 2.4) é definido como material rico em carbono obtido através da pirólise do carvão mineral em fornos de aquecimento, e é utilizado como matéria prima no processo de produção do ferro gusa em alto forno. Esse material possui a propriedade de ser o agente redutor do minério de ferro, além de fornecer o calor necessário para as reações endotérmicas que lá ocorrem.

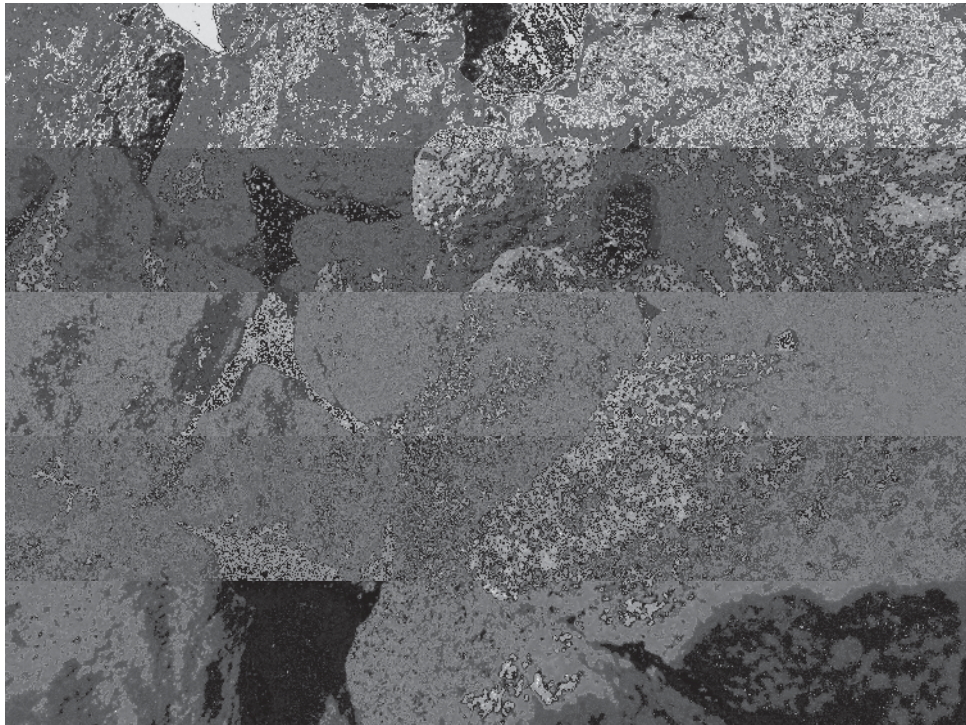


Figura 2.4 – Coque metalúrgico  
Fonte: ArcelorMittal Tubarão (2011)

Na produção do coque, o carvão mineral sofre um processo de coqueificação para produção de um combustível com maior valor calorífico agregado. A teoria do processo clássico de coqueificação foi descrito por Mello (1991) e Valia (1990), o qual consiste basicamente no aquecimento progressivo em ausência de ar até temperaturas da ordem de 1000 a 1100 °C de uma mistura de carvões britada a 80%, menor que 3,2 mm, com propriedades físicas, químicas e coqueificantes pré-determinadas, dando origem a produtos voláteis e a um resíduo sólido, poroso e resistente, formado essencialmente de carbono, denominado coque.

Conforme pode ser observado na Figura 2.5 esquemática de um forno de coqueificação, a mistura de carvões é carregada pelo topo dos fornos verticais, os quais são aquecidos indiretamente através das paredes laterais, feitos usualmente de tijolos refratários de sílica. Entre as paredes de fornos adjacentes localizam-se as câmaras de combustão, através das quais passam os produtos de combustão de um gás, o que mantém as paredes dos fornos a uma temperatura da ordem de 1100-1300 °C.



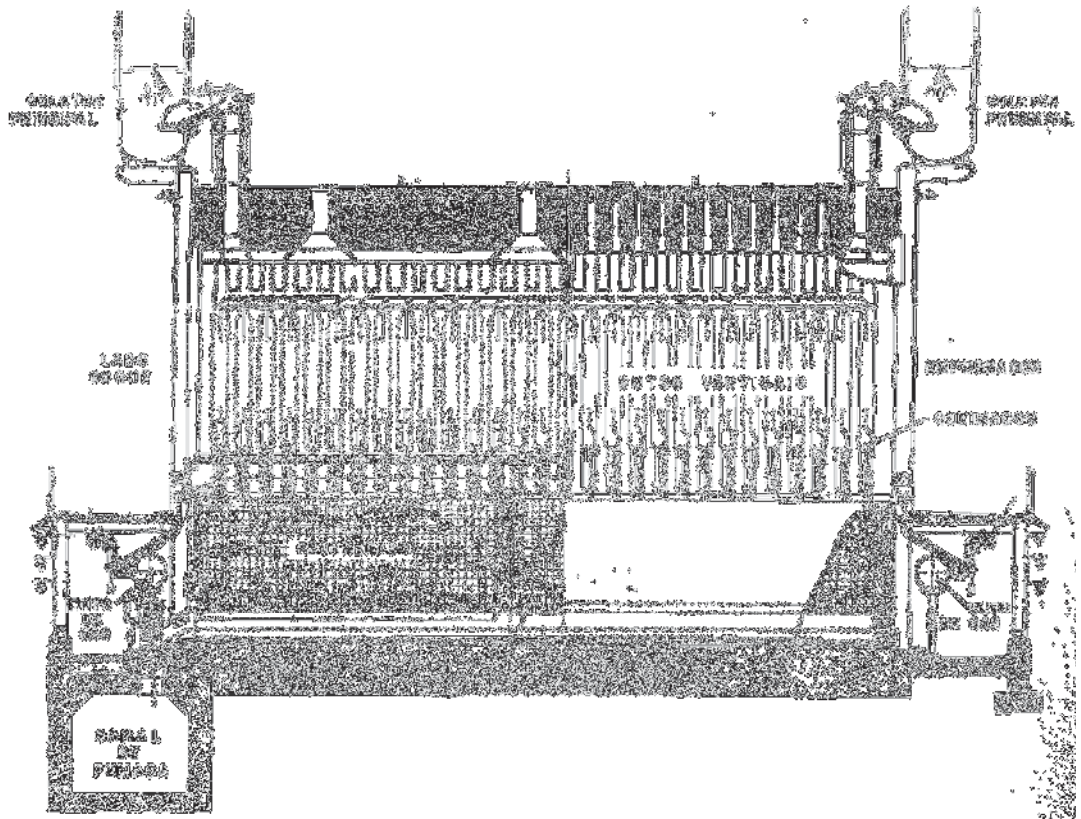


Figura 2.5 – Esquema de um forno de coqueificação  
 Fonte: Araújo (1997)

Na primeira etapa do processo, o fluxo de calor se propaga na direção da massa de carvão, o que resulta na desorção de gases, evaporação da umidade que ocorre entre 100 e 150°C e início da decomposição a uma temperatura em torno de 350 °C. O carvão passa por um estado plástico transiente, permanecendo assim até a temperatura de ressolidificação (+- 500 °C).

A direção do fluxo de calor é perpendicular às paredes de aquecimento e, sendo assim, duas zonas plásticas são formadas, a quais se movem em direção ao centro do forno. Passando pelo ponto de ressolidificação, o semicoque é formado já em estado sólido e a estrutura final nesse ponto já está praticamente definida, não ocorrendo mais alterações e finalizando com as reações de pirólise até a formação do coque.

Basicamente, o processo convencional de coqueificação, denominado coqueria *by-products* por permitir a recuperação dos sub-produtos obtidos ao longo do processo (alcatrão gases), pode ser dividido em 5 etapas distintas (GRANDEN, 1991; MELLO e LIA, 1991; VALIA, 1990) :

- a. **Desgaseificação:** A decomposição se dá inicialmente com a formação de gases de baixo peso molecular, principalmente o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$ , com o aumento da temperatura, as reações de craqueamento com uma alta taxa começam a produzir as substâncias de peso molecular variado (alcatrão). Essa etapa é considerada como aquela que se processa até  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , na qual o alcatrão é o principal produto volátil produzido.
- b. **Amolecimento:** O início do amolecimento é um processo puramente físico, correspondendo a fusão de um material termoplástico e, portanto, independente da pirólise. As reações de craqueamento produzem substâncias de peso molecular variado, sendo que as de maior peso permanecem por certo tempo no estado líquido, em função da ação do calor e forma em conjunto um agente dispersor que confere fluidez a toda a massa de carvão. A baixa permeabilidade nas zonas plásticas e o confinamento volumétrico imposto pelas paredes de aquecimento do forno restringem o fluxo gasoso, causando o surgimento da pressão no interior das camadas plásticas, que empurra o coque contra as paredes e comprime o carvão entre elas.
- c. **Inchamento / Pressão de Coqueificação:** O inchamento do carvão na zona plástica é devido à evolução dos gases produzidos pela pirólise que não conseguem escapar rapidamente, devido à baixa permeabilidade da massa plástica. O fenômeno de desenvolvimento da pressão contra as paredes dos fornos durante a coqueificação esta relacionada à plasticidade térmica dos carvões, que consiste no amolecimento da massa carbonosa numa determinada faixa de temperatura. O resultado desse fenômeno, os grãos sólidos do carvão deformam-se, podendo tornar-se plásticos ou mesmo fluídos, e, ao mesmo tempo, ocorre à decomposição de sua matéria orgânica, com evolução de produtos voláteis.
- d. **Ressolidificação:** Excedendo a temperatura de ressolidificação, a massa plástica se converte irreversivelmente ao estado sólido do semicoque. Este processo é estreitamente associado à decomposição térmica, quando as reações de condensação/aromatização, prevalecem sobre as de craqueamento. A estrutura básica do coque é formada antes da ressolidificação e, portanto,



mudanças significativas não mais ocorrem, a menos um aumento no grau de ordenação das estruturas moleculares, acompanhado do aumento da densidade.

- e. **Contração:** O produto obtido durante a coqueificação é usualmente chamado de semicoque. As propriedades do coque são quase que evidentes, entretanto um aumento adicional na temperatura é necessário para completar a formação do coque. No decorrer do processo, a contração do semicoque ocorre com os resultados das reações de condensação, e liberação do hidrogênio. No forno industrial a contração se dá tanto direção horizontal e vertical e resulta no aparecimento de fissuras na pedra de coque.

### 2.3 As Emissões de CO<sub>2</sub> nas Etapas de Produção do Aço

Conforme foi explorado no item 2.2, o material largamente utilizado na siderurgia mundial como fonte de carbono é o carvão mineral, podendo ser transformado em coque, que provê a energia e altas temperaturas necessárias à fusão do minério de ferro.

As plantas siderúrgicas mais modernas da operam muito próximo aos limites mínimos da necessidade de energia para os propósitos objetivados (temperatura e reações de redução). Isto significa que reduzir ainda mais a quantidade de carbono para este fim não seria possível se não houver mudanças tecnológicas nas etapas de produção o de aço.

De acordo com Fruehan *et al* (2000), o limite teórico de energia para produção o de 1,0 tonelada de ferro gusa é 9,8 GJ enquanto que o mínimo valor possível baseado nas melhores práticas disponíveis é de 10,4 GJ. Da mesma forma, o limite teórico de geração de CO<sub>2</sub> para cada tonelada de ferro gusa é 1,091 tCO<sub>2</sub> enquanto que o mínimo valor prático possível, ou seja valores atingidos de fato em instalações reais, é de 1,158 tCO<sub>2</sub>.

Na figura 2.6 é possível verificar os valores teóricos mínimos possíveis e tecnicamente práticos para a quantidade de energia consumida e para as emissões de CO<sub>2</sub> decorrentes em cada etapa do processo siderúrgico.

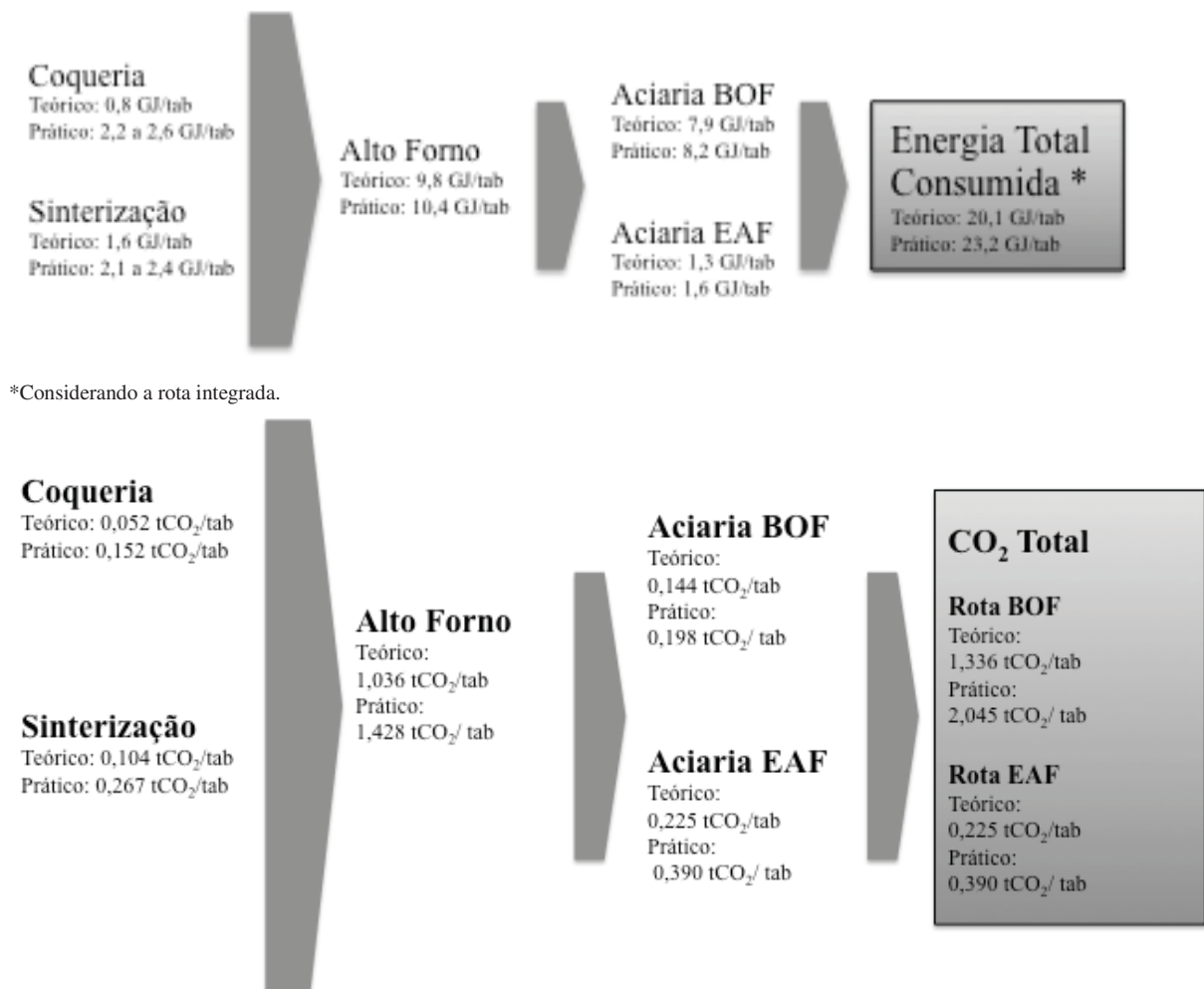


Figura 2.6 – Consumo de energia e emissão de CO<sub>2</sub> na produção de aço – Valores mínimos teórico e práticos. Fonte: Adaptado de Fruehan *et al* (2000); considerando-se 0,5 ton coque/ton gusa; 1,56 ton sinter/ton gusa e 0,95 ton gusa/ton aço bruto.

Fruehan *et al* (2000) apontam algumas considerações para que os limites práticos obtidos possam ser atingidos, tais como:

- A eliminação de etapas de aglomeração do minério de ferro (sinterização e pelletização) e coqueria podem contribuir para a redução do consumo total de energia.
- O uso efetivo da energia contida nos gases de processo (coqueria, alto forno e aciaria) pode proporcionar ganhos significativos na eficiência energética.

- Presença de impurezas no minério de ferro e cinzas no carvão utilizado proporciona um aumento de consumo de energia nos altos fornos em cerca de 6%.
- Impurezas nas sucatas e entrada de ar nos fornos elétricos aumentam a necessidade de energia em até 25%.
- Quando há o uso de carbono nos fornos elétricos, aproximadamente 38% do CO podem ser pós-queimados a CO<sub>2</sub> para produção de energia elétrica.
- A energia necessária para fabricação de aços inoxidáveis é similar àquela associada à fabricação de aços ao carbono, mas é muito superior quando ligas de Fe-Cr estão envolvidas no processo.
- Laminação direta de placas e tarugos reduz a energia total do processo da ordem de 80%.

#### 2.4 Novas Tecnologias de Produção de Aço com Menor Intensidade de Emissão de Gases Efeito Estufa

Tendo em vista a inevitabilidade das emissões de CO<sub>2</sub> no atual estado da arte de produção de aço, e ao mesmo tempo, sabendo-se da importância do aço para o desenvolvimento e crescimento da economia mundial aliado à necessidade do mesmo como elemento estrutural para a implementação das próprias tecnologias para geração energia com menor intensidade de carbono, há de se prover uma busca por novas rotas e processos que garantam o atendimento às demandas da sociedade.

De acordo com *World Steel Association* – WSA (2010), estima-se que o setor produtor de aço contribua com cerca de 5% das emissões mundiais de GEE, fato que o coloca como parte do problema. No entanto, o aço é fundamental para o crescimento econômico de maneira a subsidiar o aumento do padrão de vida da sociedade em que está inserido, agindo como suporte na redução de emissão em outros setores (energia, transporte, construção civil, etc.) e, portanto, é parte da solução.

Para romper as barreiras de produção de aço via rota tradicional com altos fornos novos conceitos tecnológicos devem ser estabelecidos. Neste sentido, um consistente

programa pioneiro suportado pelas principais empresas do setor, denominada ULCOS (*Ultra Low CO<sub>2</sub> Steelmaking*) foi concebido e está gerando resultados significativos na identificação dessas tecnologias. As ousadas metas objetivam redução de até 50% na emissão específica de CO<sub>2</sub> (ULCOS, 2000).

Uma vez que o consumo de energia para produção de aço atualmente está bem próximo dos valores teóricos possíveis considerando as necessidades das reações cinéticas e transferências de calor, não sendo possível obter reduções além daquelas já atingidas pelas melhores performances verificadas, o ULCOS investiga principalmente aquelas tecnologias que desassocia eficiência energética à emissão de CO<sub>2</sub>.

Uma vasta gama de pesquisas vem sendo conduzidas neste programa desde seu início em 2004 e, de maneira a atingir os objetivos estabelecidos, uma fase inicial de viabilidade foi conduzida ao longo de cinco anos. Desta forma, oitenta diferentes tecnologias foram investigadas, em sua primeira fase com 17 novas rotas e processos a serem submetidos à investigação com o nível de profundidade necessário, em laboratório e, em um segundo momento, em escala reduzida. A fase inicial do projeto ULCOS concluiu-se em 2010, sendo que sua segunda etapa encontra-se em andamento com meta de obtenção de resultados até 2015. Estima-se que aplicações industriais de fato ocorrerão dentro de 15 a 20 anos. O programa é organizado em subprojetos, buscando agrupar as rotas investigadas em famílias similares, conforme a seguir.

#### 2.4.1 Base de Coque e Carvão Mineral como Redutores

O uso de altos fornos como um reator único é uma tecnologia desenvolvida no século XX, e combina resultados expressivos em termos de *input* de energia (0,6MW/m<sup>3</sup>), produção (10 a 15.000 t/dia) e eficiência energética. Esse é exatamente o objetivo deste subprojeto, no qual é examinado o modo de nivelar a capacidade de mitigação de emissão de CO<sub>2</sub> nos modernos altos fornos.

O principal objetivo é utilizar o carbono disponível exclusivamente para efeito de redução do minério de ferro e produção do gusa líquido. Parte da entrada de carbono nos altos fornos atuais é gaseificada gerando um combustível captado no topo do

reator denominado BFG (*Blast Furnace Gas*), o qual é devidamente tratado e reaproveitado no complexo industrial essencialmente para geração de energia elétrica para consumo nos processos internos ou mesmo venda ao mercado externo. A linha de desenvolvimento consiste na separação do CO<sub>2</sub> do BFG produzido, redirecionando o gás redutor, com maior teor de CO, à base do reator, para que atue nas demandas de agente redutor originalmente desempenhado pelo carbono dos combustíveis sólidos (coque e carvão). Além disso, o CO<sub>2</sub> separado do processo estará pronto para um outro processo de estocagem estocado.

A este novo processo denominou-se *Top Gas Recycling Blast Furnace* – TGRBF ou alto forno com recirculação de gás de topo, que pode ser visualizado na figura 2.7.

Em sua primeira fase, o projeto conceitual do TRGBF foi validado pela obtenção de resultados em laboratório de testes experimentais de forma a estabelecer parâmetros viáveis de onde e quanto de gás a injetar novamente no reator, e também de como separar a parcela de CO<sub>2</sub> presente no BFG.

Os resultados iniciais mostraram uma redução no consumo de carbono da ordem de 100 kg/t de gusa produzido, o que proporcionaria uma queda de 15% nas emissões de CO<sub>2</sub> sem considerar a estocagem do mesmo.

Outro processo também considerado na mesma linha de pesquisa do TGRBF que visa à utilização efetiva do carbono presente em combustíveis sólidos para a redução do minério de ferro, denomina-se reatores de redução direta, onde destaca-se o processo HIsarna. O grande diferencial deste processo é que permite trabalhar com oxigênio puro, produzindo um gás com alto teor de CO<sub>2</sub>, portanto viável para estocagem, e menor emissão de CO<sub>2</sub> na preparação de carga, uma vez que é utilizado minério de ferro diretamente com carvão mineral.

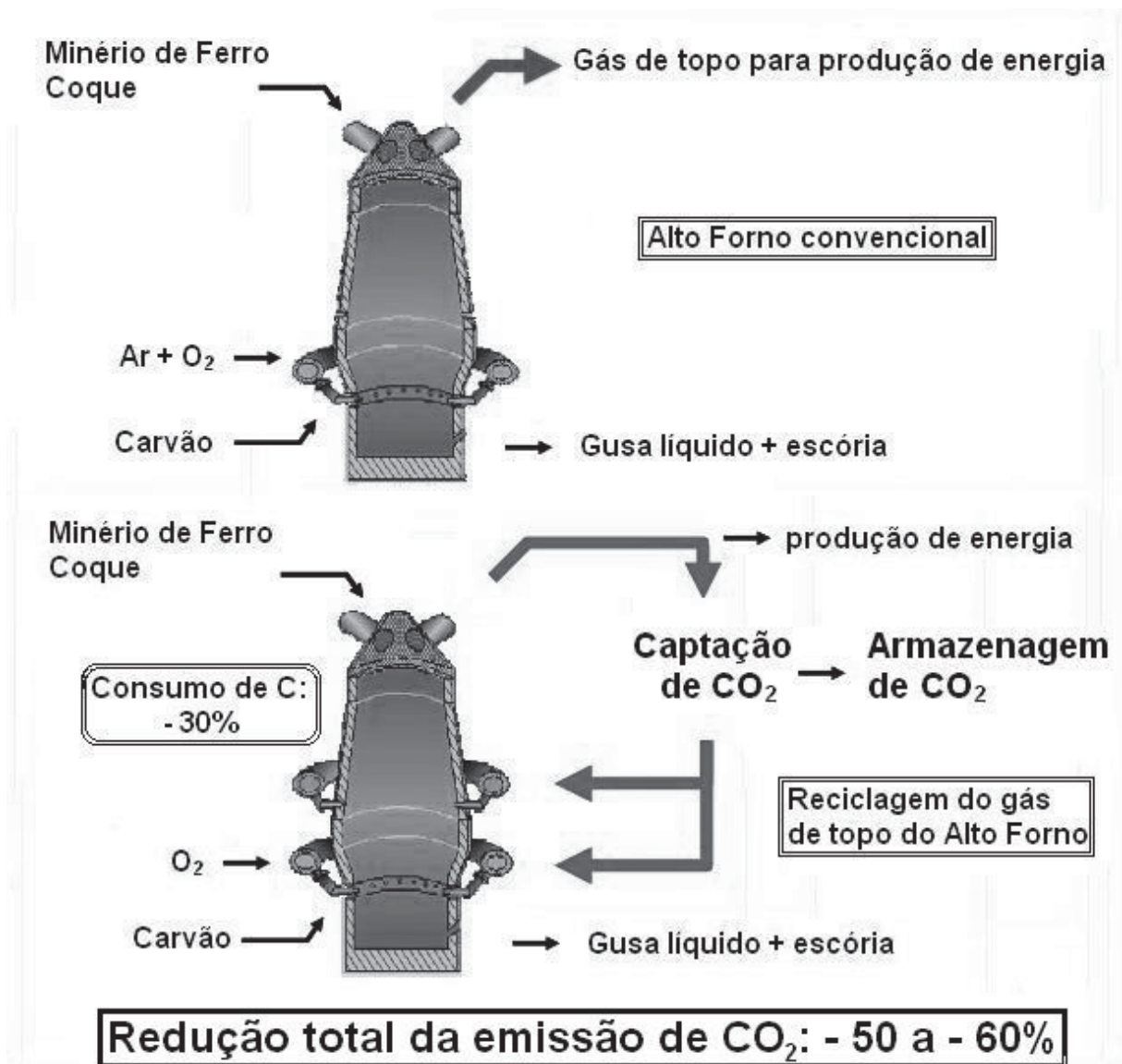


Figura 2.7 – TGRBF – Top Gas Recycled Blast Furnace  
 Fonte: Adaptado de ULCOS (2000)

Hisarna (figura 2.8) busca combinar o pré-aquecimento de carvão mineral e sua pirólise parcial no reator, uma fusão do minério de ferro em um compartimento final para redução do minério de ferro à ferro metálico. Além de necessitar de quantidades significativamente menores de carbono, permite substituição parcial do mesmo por gás natural e até mesmo hidrogênio.

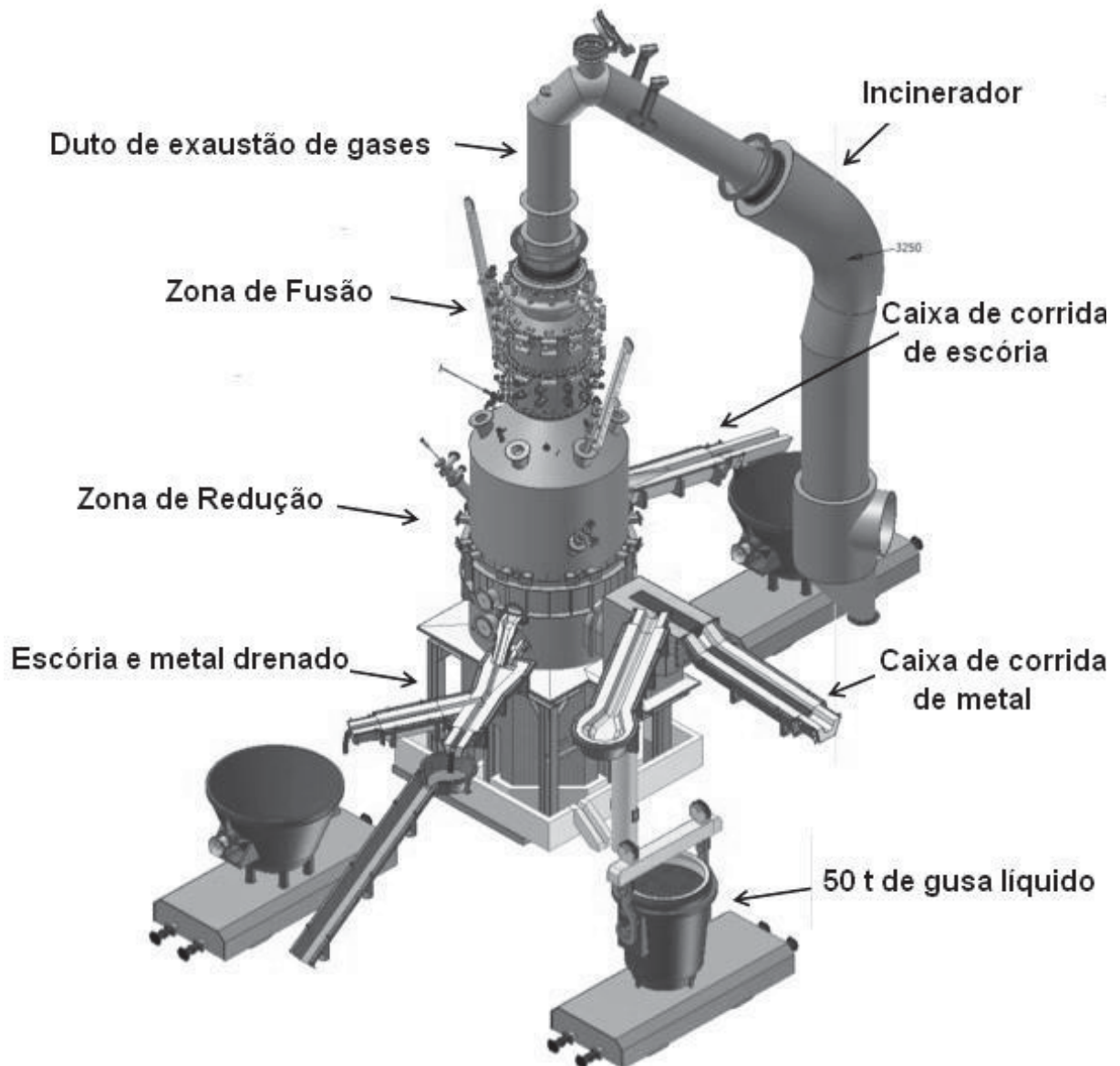


Figura 2.8 – Reator HIsarna  
 Fonte: Adaptado de ULCOS (2000)

Finalmente, todas as iniciativas exploradas neste item necessitam de operar associadas à um processo de *Carbon Capture and Storage (CCS)* que dará um destino final ao  $\text{CO}_2$ . Vale ressaltar que o uso de biomassa renovável é possível tanto na injeção de finos de carvão no TRGBF, quanto como fonte de carbono no reator HIsarna, o que poderia ainda mais aumentar o potencial de mitigação das emissões de  $\text{CO}_2$ .



#### 2.4.2 Base de Hidrogênio como Redutor

Apesar da produção de aço à base de hidrogênio ( $H_2$ ) ser praticamente nula atualmente, este elemento é um efetivo agente redutor e os estudos até então realizados no escopo do ULCOS mostram que as velocidades de redução são cerca de 10 vezes mais do que o monóxido de carbono (CO) em temperaturas superiores a  $800^{\circ}C$ ; porém, o calor necessário precisa ser suprido uma vez que a reação é endotérmica. No entanto, o produto final das reações de redução será o elemento  $H_2O$ .

A questão básica de tal processo reside no fato de que atualmente não há uma forma economicamente viável em escala industrial para a produção do hidrogênio, sendo que os esforços do programa ULCOS estão direcionados para tal, especificamente pela sua obtenção a partir do gás natural ou da eletrólise da água. De maneira sucinta, em um futuro próximo no qual a siderurgia deverá operar com restrições de emissões de carbono, o consumo de energia elétrica necessário à obtenção do hidrogênio será tal que compensará as taxações advindas da produção de aço com base no carbono, pela sua intensidade.

Entretanto, a produção de aço com base em hidrogênio possui atualmente o potencial de desenvolvimento naqueles países onde o gás natural possui preços competitivos, e em longo prazo nos demais países. Existe uma incerteza, no entanto, na competição que ocorrerá com outros setores consumidores de hidrogênio, tais como transporte, que poderão contribuir para o aumento dos preços e tornar inviável sua utilização na siderurgia.

#### 2.4.3 Base de Eletrólise como Redutor

Eletrólise é uma tecnologia comumente utilizada para produção de metais, tais como alumínio e magnésio, que são exclusivamente produzidos desta forma. Atualmente há um crescimento da produção de cobre e zinco via eletrólise, e



possivelmente no futuro, titânio e tântalo deverão também fazer parte dos metais comercialmente viáveis obtidos desta maneira.

Em relação ao aço, a rota de produção com o agente redutor carbono tornou-se tão eficiente, permitindo assim produção em larga escala e baixo custo, que inviabiliza o uso de eletricidade para este fim, uma vez que os custos de geração e transmissão de energia elétrica inviabilizam qualquer iniciativa de obtenção do aço desta forma.

Desta forma, a eletrólise tornar-se-á mais atraente na medida em que a energia elétrica passar a ser produzida menos intensivamente dependente do carbono, em larga escala e a preços competitivos.

A investigação desta possibilidade está em andamento, usando como base a eletrólise de íons Fe em solução alcalina à cerca de  $110^{\circ}\text{C}$ , com a obtenção do ferro metálico na forma de camadas aderida ao catodo, enquanto que o oxigênio produzido direciona-se ao anodo conforme a Figura 2.9.

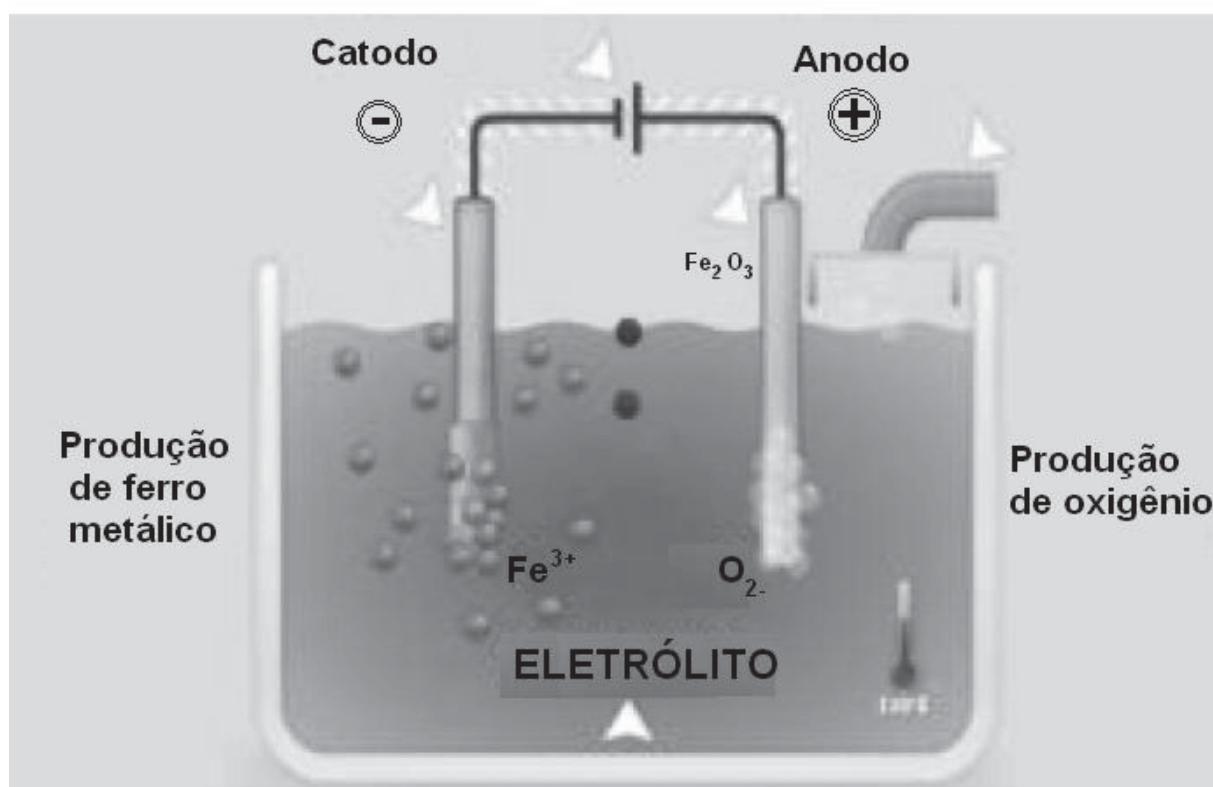


Figura 2.9 – Eletrólise alcalina do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Fonte: Adaptado de ULCOS (2000)

Outra alternativa para investigação é obter o ferro metálico por eletrólise, não através de uma solução alcalina, mas sim uma mistura de óxidos fundidos à 1600°C, ou seja, acima do ponto de fusão do ferro. O anodo, constituído de material inerte, recebe o fluxo de oxigênio, enquanto que o ferro líquido dirige-se ao catodo.

Ambas as iniciativas encontram-se em estágio de laboratório, mas são promissoras para um futuro onde a economia deverá ser necessariamente de baixo carbono.

#### 2.4.4 Base de Biomassa Renovável como Redutor

Esta alternativa é baseada no uso de biomassa renovável para a produção de carvão vegetal, em altos fornos diretamente substituindo o coque e carvão mineral que, devido ao balanço de carbono através de sua absorção para o crescimento das árvores, praticamente torna as emissões de GEE neutras. No Capítulo 3 serão abordados de maneira extensiva os aspectos da produção de carvão vegetal pela biomassa sustentável no Brasil, a neutralidade das emissões de GEE e aspectos de logística de suprimento.

O carvão vegetal é obtido pela carbonização da biomassa renovável oriunda de plantações de eucalipto em países tropicais, que é o caso do Brasil, cuja extensão de uso remonta meados do século XX. Pode ser utilizada diretamente na substituição de coque em altos fornos de pequeno porte (~500 mil t/ano) devido às suas limitações de resistência mecânica. Adicionalmente, pode ser utilizada como injeção direta pelas ventaneiras em substituição total do carvão mineral, representando desta forma uma redução de aproximadamente 40% da demanda de carbono no processo. Vale ressaltar que pode substituir praticamente 100% das necessidades de carbono dos processos de redução direta.

Recentes pesquisas apontam a possibilidade de substituição parcial do carvão mineral na produção de coque, contribuindo para que as reduções subsequentes sejam atingidas nos altos fornos (SILVA, 2008). Neste caso, substituições de até 10% podem ser obtidas.

### 3 USO DE BIOCOMBUSTÍVEL SUSTENTÁVEL

#### 3.1 Considerações Gerais

A história da indústria pode ser resumida como a busca por recursos energéticos, originalmente através do uso da biomassa e então uma mudança para o carvão mineral, óleo combustível e eletricidade, tendo como expoentes o uso de energia nuclear e de renováveis (hidro, solar, eólica). O desafio das emissões de GEE na siderurgia pode produzir um retorno às origens pelo maior uso de biomassa nos processos, uma vez que há um significativo ganho de neutralidade em termos das emissões de GEE, uma vez que determinadas condições são obedecidas na sua produção.

A biomassa renovável tem um papel importante na indústria brasileira como fonte para produção de energia tendo base o desenvolvimento e manutenção de florestas plantadas. De acordo com Uhlig *et al* (2008), as florestas nativas brasileiras cobrem 415,9 milhões de hectares e correspondem a 31,1% do total de florestas do mundo. A área reflorestada de 5,4 milhões de hectares é a oitava maior do mundo e cresce à taxa de 21 mil hectares por ano (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2010).

As florestas (plantadas ou nativas) possuem grande importância na questão da mudança do clima pelo equilíbrio que proporciona em relação à presença do dióxido de carbono na atmosfera. Esse equilíbrio é regido pelo ciclo natural do carbono que, segundo é amplamente divulgado, manifesta-se em dois grandes processos: **ciclo geológico e ciclo biológico**.

O **ciclo geológico** opera em uma escala de milhões de anos e é integrado à própria estrutura do planeta. Nesse sentido, mais de 99% do carbono estão contidos na crosta terrestre, sendo a maioria carbono inorgânico, armazenado em rochas sedimentares como as rochas calcárias. O carbono orgânico aí contido está armazenado em depósitos de combustíveis fósseis.

Numa escala geológica, existe um ciclo entre a crosta terrestre, os oceanos e a

atmosfera. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) da atmosfera, combinado com a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), forma o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), o qual reage lentamente com o cálcio (Ca) e com o magnésio (Mg) da crosta terrestre, formando carbonatos. Através dos processos de erosão, estes carbonatos são arrastados para os oceanos, onde se acumulam no seu leito em camadas, ou são assimilados por organismos marinhos que eventualmente também se depositam no fundo do mar. Estes sedimentos vão-se acumulando ao longo de milhares de anos, formando rochas sedimentares como as rochas calcárias.

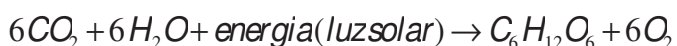
O ciclo continua quando as rochas sedimentares do leito marinho são arrastadas para o manto da Terra e, desta forma, as rochas sedimentares são sujeitas a grandes pressões e temperaturas debaixo da superfície, fundindo e reagindo com outros minerais, liberando  $\text{CO}_2$ . Este é devolvido à atmosfera através das erupções vulcânicas e outro tipos de atividades vulcânicas, completando-se assim o ciclo.

Já o **ciclo biológico** é relativamente rápido e se estima que a renovação do carbono atmosférico ocorra a cada 20 anos. Na ausência da influência antropogênica, no ciclo biológico existem três grandes reservatórios (estoques) de carbono: (i) terrestre (20.000 Gt), (ii) atmosfera (750 Gt), e (iii) oceanos (40.000 Gt). Este ciclo desempenha um papel importante nos fluxos de carbono entre os diversos estoques, através dos processos da fotossíntese e da respiração.

Pela fotossíntese, as plantas absorvem a energia solar e  $\text{CO}_2$  da atmosfera, produzindo oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e hidratos de carbono (glicose) que servem de base para o crescimento das plantas. Os animais e as plantas utilizam os hidratos de carbono pelo processo de respiração, utilizando a energia contida nos mesmos e emitindo  $\text{CO}_2$ . Juntamente com a decomposição orgânica a respiração devolve o carbono, biologicamente fixado nos estoques terrestres para a atmosfera.

As reações químicas que regem estes dois processos são:

Fotossíntese



Respiração



É possível verificar que a maior troca entre os estoques terrestre e atmosférico resulta dos processos da fotossíntese e da respiração.

Apesar do estoque atmosférico de carbono ser o menor dos três (com cerca de 750 Gt de carbono), este determina a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o que influencia o clima terrestre, sendo que os fluxos anuais entre o estoque atmosférico e os demais fluxos (oceanos e terrestre) são cerca de um quarto da sua dimensão, o que representa uma grande sensibilidade às mudanças nos fluxos.

O armazenamento de carbono em depósitos fósseis supõe, na prática, uma diminuição dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub>. No entanto, as atividades antropogênicas, principalmente a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, incorporam fluxos de carbono novos no ciclo biológico provenientes destes depósitos, com significativa influência no ciclo global do carbono.

Estas atividades transferem mais CO<sub>2</sub> para a atmosfera do que aquela que é possível remover naturalmente através da sedimentação do carbono, causando assim um aumento das concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> num curto período de tempo (centenas de anos). Esta influência humana, iniciada principalmente há duzentos anos, quando a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico se situava na ordem de 280 ppm provocou um aumento significativo da sua concentração, tendo atualmente ultrapassado os 380ppm. (IPCC, 2001)

Segundo o IPCC (2001), existem diversos cenários de aumento da temperatura média do ar da superfície terrestre até 2090-2099, em relação 1990-1999, apontando de um cenário conservador de aumento de 1,8 °C a um cenário crítico no qual o aumento seria de 4,0°C.

Uma outra conclusão significativa que pode ser retirada da análise do ciclo global do carbono é a do elevado potencial de algumas florestas para capturarem o carbono atmosférico, tanto no manto vegetal como na matéria orgânica do solo, o que aumenta a importância da manutenção de ecossistemas com grandes quantidades de biomassa e solos estáveis, com os objetivos de certas florestas se tornarem sumidouros de carbono a médio/longo prazo e outras não se tornarem "fontes" de carbono.

### 3.2 Tecnologias de Produção Existentes

O biocombustível renovável é o resultado da decomposição térmica da biomassa na ausência de ar, por meio de um processo de carbonização denominado pirólise. Todos os tipos de biomassa servem à produção de biocombustível, mas a lenha é preferencialmente utilizada.

Pelas características da lenha, o processo de carbonização possui baixo rendimento e reduz o rendimento global dos processos que utilizam o biocombustível. No setor metalúrgico, o biocombustível é utilizado na indústria de ferro e aço e também na produção de ferros-liga.

O biocombustível produzido a partir da lenha como biomassa, também chamado de carvão vegetal (figura 3.1), é um material poroso, quebradiço, de densidade aparente entre 160 e 400 kg/m<sup>3</sup>. O seu poder calorífico é cerca de 30 MJ/kg, equivalente ao de um carvão mineral de alta qualidade. É praticamente isento de enxofre e apresenta teor de fósforo baixo, sendo a soma desses elementos raramente é superior a 0,1%.



Figura 3.1 – Carvão vegetal  
Fonte: ArcelorMittal Brasil



O carvão vegetal para uso metalúrgico deve ter cerca 65-80% de carbono fixo, 20-25% de matéria volátil, 1-2% de cinzas, e deve ser quebrado em pedaços de 6-120 mm.

De acordo com Steierer (2011) a produção total mundial de carvão vegetal foi de 47 milhões de toneladas em 2009, o que significou um avanço de 9% quando comparado aos valores de 2004. A África destaca-se como a região que possui o maior volume de produção, cerca de 63% da produção mundial.

Piketty *et al* (2008) demonstraram que o Brasil situa-se como o país mais promissor em relação a área livre destinada a cultivo de biomassa para produção de carvão vegetal, possuindo cerca de 1/4 de toda a área livre do planeta, o que consiste em 80% da área livre da América Latina. Estas estimativas consideram critérios de densidade demográfica e pluviosidade.

Apesar da tendência de decréscimo na produção de carvão vegetal na região da América Latina e Caribe, em cerca de 30% de 2004 a 2009 (STEIERER, 2011) o Brasil configura-se como maior produtor de carvão vegetal no mundo, com cerca de 11% da produção mundial e 47% da região América Latina e Caribe. De acordo com Calais (2009), 53,2% da madeira utilizada para a produção de carvão vegetal foi proveniente de áreas de reflorestamento, com uma tendência de crescimento desta proporção em função da crescente demanda das pressões de diversos setores para a redução ou mesmo eliminação do uso de madeira proveniente de florestas nativas.

### 3.2.1 Tecnologias Convencionais

Até a metade do século XX, a produção de carvão vegetal no Brasil era quase totalmente realizada em “fornos meda” (figura 3.2). Na década de 1950 foram introduzidos os fornos “rabo quente” que, devido à grande produtividade e fácil construção e operação, se transformaram na tecnologia mais utilizada. A partir da década de 1960, as empresas siderúrgicas passaram a utilizar “fornos de superfície” ou “circulares” (figura 3.3), construídos em alvenaria e que pelas dimensões chegam a

produzir 20 m<sup>3</sup> de carvão por fornada. Na década de 1990 surgiram os fornos retangulares (figura 3.4), que permitem o carregamento e descarregamento mecanizado, chegando a produzir 100 m<sup>3</sup> de carvão em cada batelada.

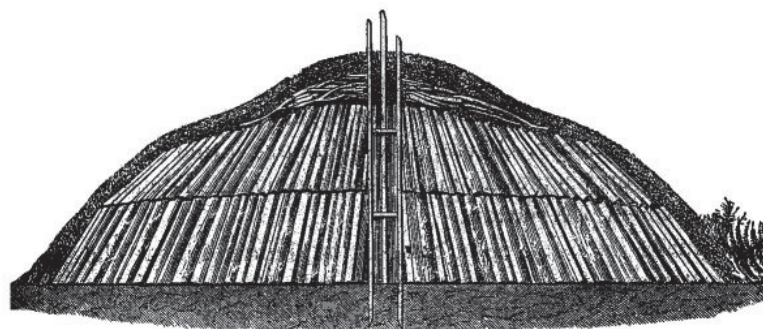


Figura 3.2 – Forno meda para produção de carvão vegetal  
Fonte: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE (2010)

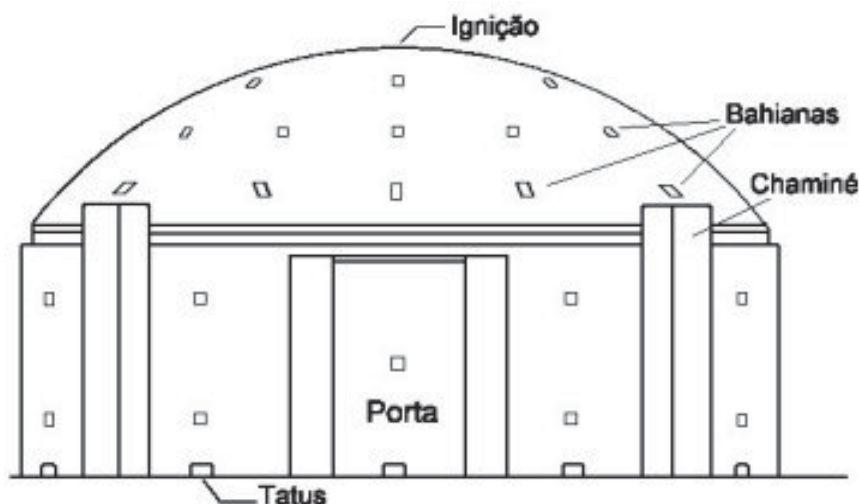


Figura 3.3 – Forno de superfície ou circulares  
Fonte: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE (2010)

A grande vantagem dos fornos retangulares em relação aos fornos circulares ou superfície é a capacidade de produção, podendo chegar até cinco vezes a capacidade dos fornos circulares. Entretanto, devido às grandes dimensões, a carbonização não é homogênea e o carvão vegetal apresenta diferentes qualidades de acordo com a posição dentro do forno: com baixo teor na base do forno, até o carvão com teor de carbono fixo em torno de 80%, na parte superior. O forno retangular produz em média



carvão com 78% de carbono fixo, rendimento gravimétrico de 30 a 35% (massa) e recupera em torno de 84 kg de alcatrão por tonelada de carvão.

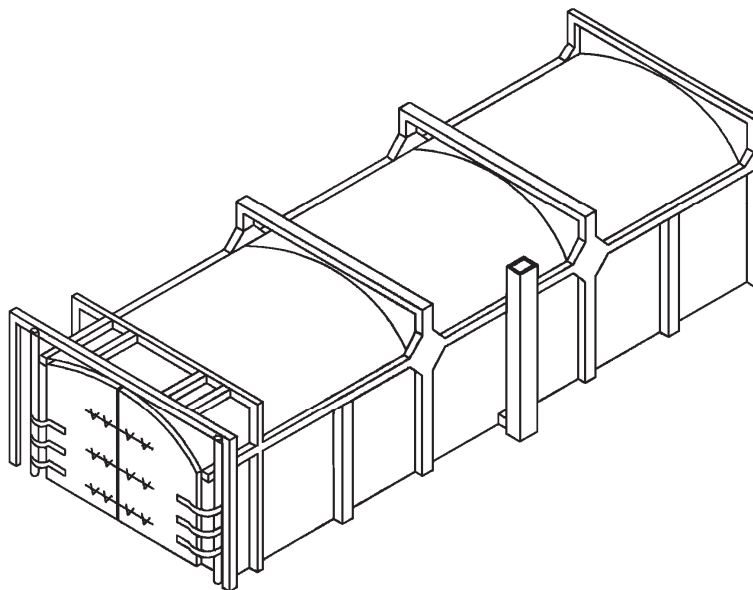


Figura 3.4 – Forno Retangular de produção de Carvão Vegetal  
Fonte: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE (2010)

Nos últimos anos vários desenvolvimentos foram realizados nos fornos retangulares no sentido de aumentar a sua produtividade. Novos fornos com até 700m<sup>3</sup> de volume interno estão sendo construídos a partir da tecnologia existente. Estão também sendo desenvolvidos sistemas de resfriamento forçado e de queima dos produtos da carbonização.

A vantagem destes fornos, de permitir a utilização de máquinas na carga e descarga, só é otimizada se o número de fornos permitir a utilização contínua das máquinas. Devido ao longo tempo de carbonização, em relação ao tempo de carga e descarga, a planta de carbonização deve ter cerca de 30-40 fornos. Assim, o consumo de madeira da planta torna-se importante, ficando as florestas cada vez mais longe, aumentando o custo de transporte da lenha.

Atualmente, estima-se que cerca de 70% do carvão vegetal produzido no Brasil é obtido de maneira convencional, e, portanto, sem recuperação dos voláteis presentes na madeira. Além disto, exigem ainda a força física do homem para o enchimento e descarga dos fornos de carbonização, que de certa forma foi minimizado com a utilização dos fornos retangulares, com ganhos em escala sempre que possível.

### 3.2.2 Estado da Arte

Entre os reatores de carbonização inovadores, encontra-se o processo DPC (*Dry Pyrolysis Carbonization*) que está sendo desenvolvido baseado no princípio de funcionamento das retortas contínuas, mas com as zonas de secagem, carbonização e resfriamento realizadas em reatores separados.

Assim, no lugar da biomassa movimentar-se de uma zona para outra, ela permanece estática em cada reator, e a comutação de diferentes fluxos de gases realizam os três processos: secagem, carbonização e resfriamento do carvão.

O equipamento central do processo DPC, cuja representação esquemática pode ser visualizada nas figuras 3.5 e 3.6, é o sistema de queima de gases e transmissão de calor. No queimador, parte dos gases efluentes (condensáveis e não condensáveis) da carbonização é queimada, ao mesmo tempo em que aquece a outra parte destes gases, que agem como fluido de transporte de calor para a etapa endotérmica (secagem e pré-pirólise) do processo.

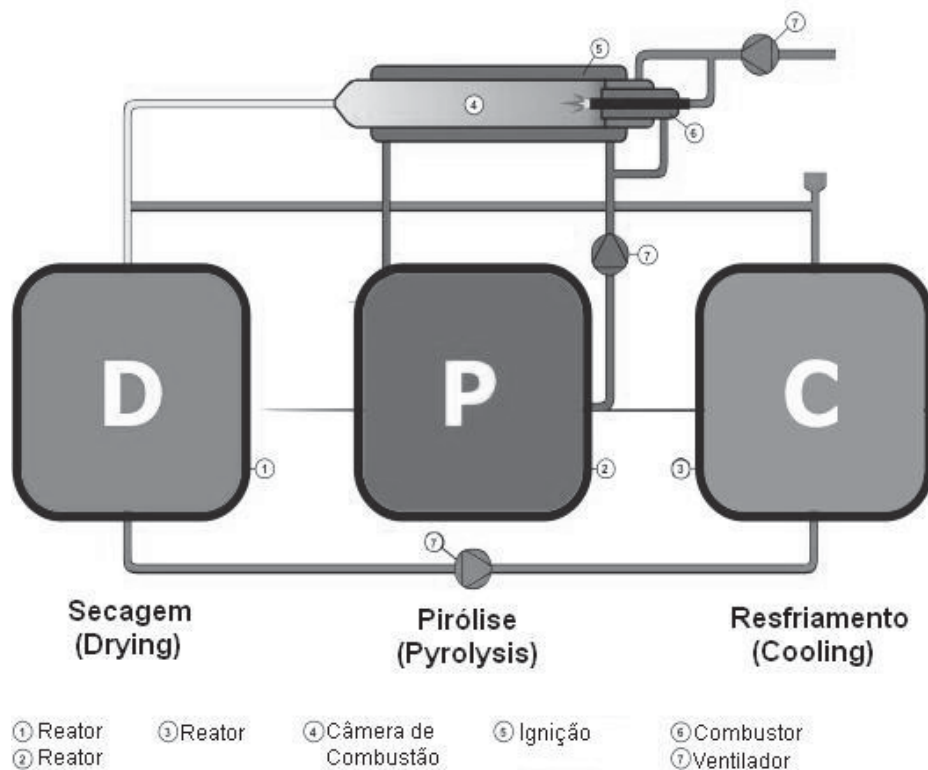


Figura 3.5 – Fluxograma simplificado do processo DPC (*Dry-Pyrolysis-Carbonization*/ Secagem-Pirólise-Carbonização)

Fonte: Pessoa (s.d.)

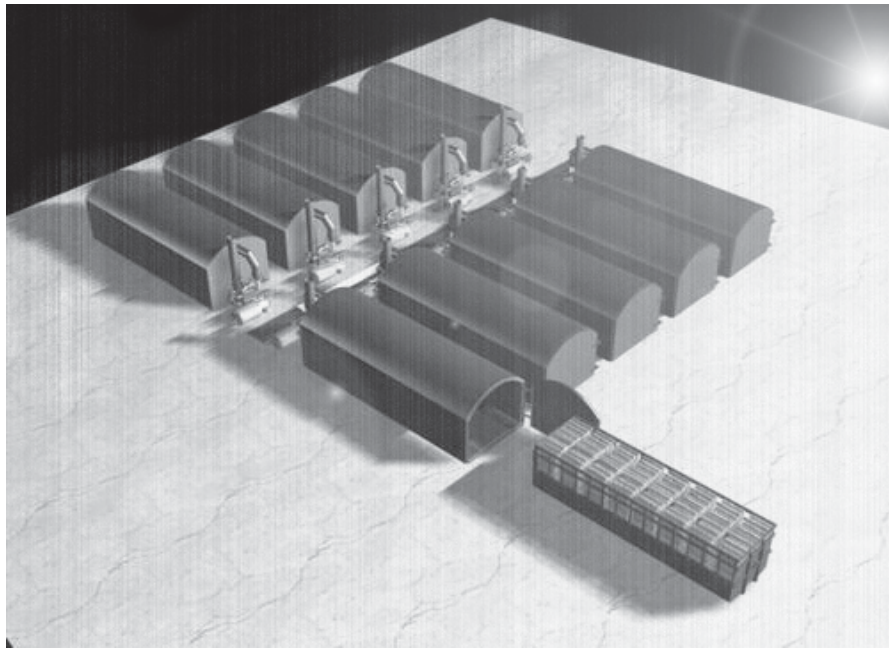


Figura 3.6 – Vista esquemática de uma planta com 10 fornos DPC interligados  
Fonte: Pessoa (s.d.)

Como não existe entrada de ar nos reatores, o gás de carbonização possui poder calorífico suficiente para sua queima, evitando-se a queima da biomassa. As características dos conceitos básicos do processo DPC são:

- i. Utilização dos gases emitidos – condensáveis e não condensáveis – como uma fonte da energia necessária ao processo de carbonização.
- ii. Utilização dos gases emitidos pela madeira em carbonização como um fluido térmico para a transferência de calor durante a fase endotérmica da pirólise.
- iii. As funções de secagem da madeira, carbonização e resfriamento do carvão vegetal se processam simultânea e independentemente em no mínimo três reatores. Os gases emitidos durante a pirólise, com um poder calorífico significativo, são queimados em uma câmara de combustão, onde geram gases quentes, que são transportados para o reator no qual se processa a secagem da madeira.

O forno DPC utiliza um sistema de “roll-on” para colocar a biomassa no reator e retirar o carvão. A vantagem do sistema é que ele pode ser levado até a floresta, onde será carregado com a madeira, e fazer o transporte direto para dentro do forno de carbonização, saindo, depois, diretamente com o carvão produzido para o consumo.

Como se usa o sistema “roll-on”, não é necessário cortar a madeira em pedaços pequenos, podendo ser utilizadas peças de até 4m. Uma vez que a permeabilidade dos produtos da carbonização é assegurada por exaustores em um ciclo fechado, este sistema pode, pelo menos teoricamente, operar com qualquer tipo de biomassa; como madeira, capim, casca de coco, casca de arroz, babaçu, etc. A primeira planta de carbonização baseada em fornos DPC entrou em operação em 2009, não estando ainda disponíveis os resultados operacionais.

### 3.3 Uso na Siderurgia Integrada – Oportunidades e Desafios

O uso do carvão vegetal na siderurgia integrada é tecnicamente possível em algumas fases, porém algumas barreiras tecnológicas e logísticas devem ser superadas para garantir o fornecimento de um insumo com qualidade adequada e de maneira contínua.

Dentre as várias etapas de uma usina integrada, onde há consumo de carvão mineral ou coque é possível substituir parcial ou totalmente por carvão vegetal, respeitadas as limitações técnicas de cada processo.

Neste capítulo serão abordadas 3 etapas cujos usos são mais promissores, seja do ponto de vista de dificuldades técnicas, seja sob o aspecto quantitativo, a saber:

- Uso em coquerias como parte da parcela de carvão para produção do coque;
- Uso em altos fornos como insumo energético na produção do gusa; e
- Uso em sinterizações como insumo energético na produção de sinter.

#### 3.3.1 Uso na Produção de Coque

A utilização de biomassa (carvão vegetal, entre outros) como substituição parcial da mistura de carvão mineral utilizada nas coquerias foi recentemente estudada por Silva (2007), com base em testes realizados em escala piloto e industrial.

Foram utilizadas 23 misturas de carvão mineral com participação de biomassa em 2, 4 e 6%, em massa base seca. Com isto obtiveram-se misturas finais com material volátil entre 23,2 e 27,6%; e cinzas entre 8,3 a 11,9%.

O forno piloto utilizado nos testes é composto de tijolo sílico aluminoso e capacidade máxima de carvão ou mistura de carvão de 200 kg. O sistema de aquecimento foi todo automatizado com válvulas de gás controladas automaticamente. Foi utilizado gás natural no processo de aquecimento do forno. O forno foi capacitado com uma célula de carga para a determinação da pressão interna desenvolvida durante o processo de coqueificação, termopares superior intermediário e inferior nas paredes móvel e fixa.

Na produção do coque utilizado como referência nos testes realizados no forno piloto, foi selecionado um carvão do tipo médio teor em matéria volátil, com teor em matéria volátil igual à 23,0 % e cinzas 8,7%. Para todos os testes realizados foi utilizada uma umidade de 5,5%.

Os resultados obtidos apresentaram um coque com qualidade similar à referência, conforme tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Testes com biomassa na produção de coque

| <b>Misturas</b>    | <b>TM<sup>(1)</sup><br/>(mm)</b> | <b>DI<sup>(2)</sup><br/>(%)</b> | <b>CRI<sup>(3)</sup><br/>(%)</b> | <b>Cinzas<br/>(%)</b> | <b>Enxôfre<br/>(%)</b> | <b>C Fixo<br/>(%)</b> |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| <b>Referência</b>  | 80,4                             | 79,3                            | 24,5                             | 11,4                  | 0,63                   | 87,9                  |
| <b>2% Biomassa</b> | 77,9                             | 79,9                            | 23,8                             | 11,6                  | 0,60                   | 87,6                  |
| <b>4% Biomassa</b> | 78,4                             | 80,0                            | 25,8                             | 11,7                  | 0,59                   | 87,5                  |
| <b>6% Biomassa</b> | 79,2                             | 79,2                            | 26,9                             | 12,7                  | 0,56                   | 87,0                  |

Fonte: Silva (2008)

<sup>(1)</sup> TM: Tamanho médio; <sup>(2)</sup> DI: Degradation index ou índice de degradação; <sup>(3)</sup> CRI: Coke resistance index ou índice de resistência do coque

Em linhas gerais, o uso de biomassa contribuiu para o aumento da presença de cinzas no coque, no entanto reduziu a presença de enxofre.

Ressalta-se que na mistura contendo 6% de biomassa foram obtidos tamanho médio de 96 mm sem comprometimento da resistência mecânica do coque, o que levou à testes em escala industrial serem realizados.

Como resultado, os coques produzidos em escala industrial apresentaram variações na qualidade, principalmente no tamanho médio, reatividade e no teor de cinzas, fato esse também constatado nos testes realizados em escala piloto. Os resultados finais encontrados apontam para que uma substituição com carvão vegetal em 2% na mistura é possível, sem alteração da qualidade final do coque produzido.

### 3.3.2 Uso na Produção de Gusa

O uso de carvão vegetal na produção de gusa em altos fornos, dentre os processos integrados, aquele de maior aplicação em escala industrial, desenvolvimento de tecnologia e bons resultados obtidos. Não obstante as diversas pesquisas realizadas em âmbito mundial, dentre elas o projeto ULCOS, o Brasil desponta como o principal agente do uso de carvão vegetal em altos fornos, seja pelo domínio da tecnologia de produção de carvão vegetal, seja pelos usos de fato em plantas industriais.

Atualmente, o parque produtor de gusa localizado na sua maior parte em Minas Gerais e Carajás (MA e PA) produz gusa com altos fornos operando a 100% de carvão vegetal como insumo energético. No entanto, considerando processos integrados, destacam-se a ArcelorMittal, com dois altos fornos 100% carvão vegetal na planta de Juiz de Fora (MG), integrados à uma unidade de aciaria elétrica; a Aperam (antiga Acesita), localizada em Timóteo (MG), com operação de dois altos fornos 100% carvão vegetal; e a V&M com operação de uma unidade 100% carvão vegetal em Belo Horizonte e outra em Jeceaba, ambos em Minas Gerais. Vale ressaltar, que para altos fornos de até 500 mil toneladas de gusa por ano, a tecnologia de conversão de coque para carvão vegetal e vice versa é dominada pela siderurgia brasileira.

Isto posto, ficam dois grandes aspectos a serem desenvolvidos, considerados como limitadores tecnológicos do uso de carvão vegetal em altos fornos de grande porte, que são a disponibilidade do insumo de maneira contínua e com qualidade adequada, e as limitações de resistência mecânica para o uso de fato em altos fornos de grande porte.

A primeira barreira será tratada no item 3.4 deste capítulo, e limita-se a abordar a possibilidade de injeção pelas ventaneiras do carvão vegetal em substituição do carvão mineral.

De acordo com Sampaio (2008), a substituição do carvão mineral por carvão vegetal integralmente nos sistemas atuais é exequível, sem levar em considerações as dimensões dos altos fornos.

A figura 3.7 mostra a entrada do carvão pulverizado nos altos-fornos, sendo que do lado esquerdo se vê a zona de combustão, na qual ocorre a oxidação do carvão injetado. Do lado direito, observa-se o local por onde o ar quente é injetado (no porta-vento e ventaneiras) e a lança por onde passa o fluxo de pó de carvão mineral ou vegetal (procedente de uma planta de injeção de carvão pulverizado).

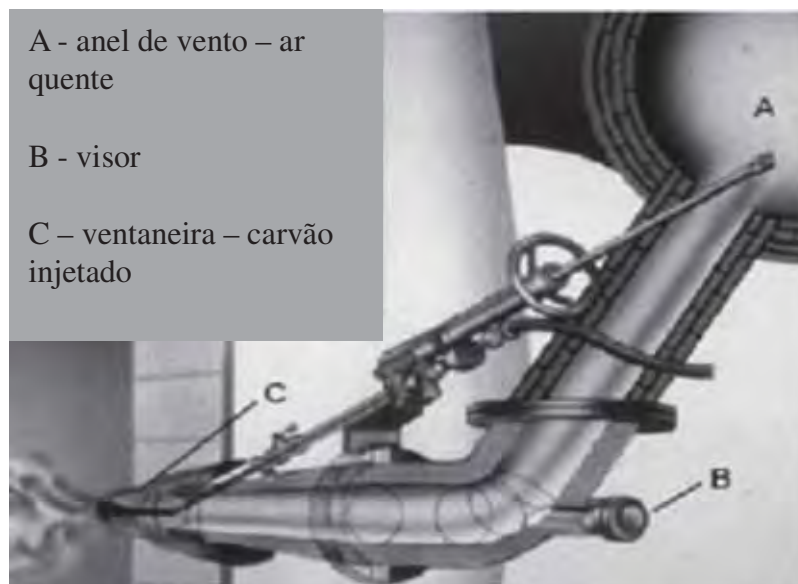


Figura 3.7 – Esquema de injeção de carvão pulverizado em um alto-forno típico

Do ponto de vista do que ocorre nas ventaneiras, também é de se esperar que, praticamente, não deva existir nenhum efeito negativo na zona de combustão. Espera-se um ganho na taxa de substituição de coque por carvão vegetal, devido ao fato de este possuir cinzas básicas, portanto mais próxima da escória de alto-forno, e um menor teor de cinzas, implicando possível redução no volume de escória. Todavia, existem problemas que devem ser estudados relacionados ao manuseio do carvão



vegetal nas plantas de injeção devido à ser mais higroscópico e possuir um potencial de geração de finos maior que o carvão mineral.

O projeto ULCOS vem explorando várias oportunidades de uso de biomassa, dentre elas, a injeção em altos fornos. Uma das conclusões é que dentre as diferentes biomassas disponíveis, a solução prática mais óbvia é o uso de carvão vegetal, principalmente pela experiência desenvolvida na siderurgia brasileira. A substituição total do insumo energético através das ventaneiras é possível, ou pelo menos não mostra nenhuma dificuldade óbvia de sua aplicação

Em termos gerais, quando comparado o carvão vegetal em relação ao coque, há uma maior poder calórico ( $>30$  MJ/kg), menor carbono fixo, sendo a resistência do mesmo o fator chave para determinar o seu uso. Observa-se que a resistência à temperatura ambiente é bem semelhante ao coque, sua reatividade é bem maior (de 6 a 10 vezes mais reativo); no entanto a resistência após reação (CSR) é inferior ao coque.

Os resultados iniciais do ULCOS apontam que a substituição da injeção de finos de carvão em altos fornos de grande porte é viável, no entanto a substituição pelo coque metalúrgico necessita ser melhor estudada. Estima-se que um alto forno de até 1,0 milhão t/ano pode ser operado 100% com carvão vegetal, porém a questão ainda está em discussão.

### 3.3.3 Uso na Produção de Sinter

De todos os processos analisados neste capítulo, o uso em sinterização talvez seja o menos explorado recentemente. As razões para tal podem estar ligadas ao fato de que contribui significativamente em menor escala com as emissões de GEE quando comparado aos altos fornos. Isto leva ao fato de que as propostas de mudança de tecnologia para redução da emissão de GEE poderão não ser tão expressivas quando comparadas ao total emitido no processo integrado de produção de aço. De acordo com Birat (2004), na produção e uma tonelada de aço são emitidas 218kg CO<sub>2</sub> na coqueria, 261kg CO<sub>2</sub> na sinterização e 983kg CO<sub>2</sub> nos altos fornos (incluindo o resultante da queima dos gases gerados). Vale ressaltar que na coqueria as reduções



são obtidas não só por alterações na queima de combustíveis, mas por substituição na massa de carvão coqueificável.

No entanto, o uso de carvão vegetal em sinterizações já foi praticado no Brasil com ênfase na década de 1970. A antiga planta de sinterização da Companhia Belgo Mineira, atualmente ArcelorMittal Monlevade, situada em João Monlevade (MG), empregou durante alguns anos o carvão vegetal como insumo básico de produção de sinter pelo processo intermitente, e também em uma planta de sinterização contínua de menor porte. Atualmente ambos os processos foram desativados e substituídos por uma máquina de sinterização de maior escala sem uso de carvão vegetal como combustível. Vale ressaltar que, na época, as principais preocupações eram puramente voltadas para aspectos operacionais e econômicos, uma vez que emissão de Gases Efeito Estufa, bem como outros poluentes específicos de sinterização como dioxinas e furanos, só vieram à ter importância a partir do final do século XX, na década de 1990.

Dell'Amico *et al* (2004) avaliaram a participação gradual em escala piloto de carvão vegetal na produção de sinter chegando à conclusão de que a substituição poderia ser feita de maneira integral, porém ressaltaram que os resultados são preliminares. As análises também incluem a redução das emissões de SO<sub>2</sub>, decorrente da menor presença deste na mistura com carvão vegetal, bem como do aumento das emissões de NO<sub>x</sub>, desta vez sem uma razão que justificasse.

Lovel *et al* (2007) avaliaram também o uso sob a mesma ótica de Dell'Amico *et al* (2004), com foco principalmente nos parâmetros operacionais e de qualidade do sinter produzido. Concluíram que os testes em escala piloto mostraram ser possível substituição total do coque por carvão vegetal, com ganhos de produtividade e qualidade do sinter, apontando que não deverá haver barreiras restritivas à sua utilização em escala industrial. Ressaltaram também as vantagens ambientais em termos de redução de emissões.

Castro *et al* (2006) realizaram a modelagem tridimensional do processo de sinterização considerando diferentes combustíveis, entre eles a biomassa na forma de carvão vegetal. Os resultados indicam uma potencial substituição parcial da ordem de 20% com resultados positivos inclusive ganhos na qualidade do sinter por uma possível redução nas reações reversíveis à magnetita – wustita, pela reoxidação.

Mais recentemente, Ooi *et al* (2011) estudaram em escala piloto proporções de 0, 20, 50 e 100% de reposição por carvão vegetal nos combustíveis a sinterizar, porém sob a ótica dos efeitos decorrentes da emissão de POPs (Poluente Orgânicos Persistentes), dentre eles dioxinas e furanos. Verificaram que, à medida em que se aumenta a quantidade de carvão vegetal na mistura, há uma redução do rendimento de sinterização, e que um ponto ótimo de trabalho seria à uma taxa de 20% de substituição. Em relação às emissões de dioxinas e furanos, observou-se um pequeno acréscimo para a taxa de substituição de 20%, porém com resultados inferiores à base de coque, quando a taxa aumentava para 50%. No entanto, de acordo com Ooi *et al* (2011), os estudos não apresentam resultados detalhados na taxa de substituição de 100%.

### 3.4 Demandas Atuais e Disponibilidades Futuras

Existem dois importantes polos guseiros, um no Maranhão e Pará na região Norte, conhecido como Polo de Carajás, e outro em Minas Gerais na região Sudeste. Em 2005, os dois polos produziram 3,2 milhões e 5,8 milhões de ferro-gusa, respectivamente, que representou 26,5% da produção nacional.

De acordo com Calais (2009), na última década o consumo de carvão atingiu seu ponto máximo em 2005, quando foram produzidos e consumidos mais de 38 milhões de m<sup>3</sup> de carvão. São bem conhecidos os altos rendimentos alcançados pela silvicultura brasileira; no entanto, as plantações florestais homogêneas não são capazes de suprir toda a demanda, havendo um déficit anual médio de quase 50% (no mínimo 100 mil ha) que é suprido com resíduos e manejo de florestas naturais.

De acordo com os dados disponíveis, 53,2% do carvão vegetal consumido no ano de 2008 foi de origem plantada, enquanto que o restante de origem nativa. Pelo exposto, o consumo de material de origem nativa ainda é bastante elevado; no entanto, como têm crescido as restrições legais ao seu uso, é correto presumir que a tendência será um aumento no consumo da parcela originada em florestas plantadas ou de matas naturais em regime de manejo sustentável.

As florestas plantadas em Minas Gerais, como de resto em todo o Brasil, compõem-se basicamente dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Minas Gerais é o estado brasileiro com maior área de florestas plantadas e consome cerca de 60% de todo o carvão vegetal produzido no país.

Entretanto, a produção do insumo não acompanha a sua demanda. Calais (2009) estima que nos próximos dez anos, em Minas Gerais, haverá um déficit de cerca de 30% do carvão vegetal necessário para suprir as necessidades futuras, ou seja um consumo de 120 milhões de m<sup>3</sup> para uma produção máxima de 90 milhões.

Na Região Norte do país, especificamente em Carajás (região compreendendo Açailândia no Estado do Maranhão e Marabá, no Estado do Pará), o consumo de carvão vegetal é decorrente das atividades industriais iniciadas em 1988, com produtoras de gusa instaladas naquela região. Havia uma expectativa da produção do carvão vegetal a partir dos resíduos gerados pela indústria madeireira da região, que corresponderia a grande parcela das necessidades, sendo o restante obtido pelo manejo sustentável de florestas naturais.

No entanto, devido às condições favoráveis e a relativa proximidade do mercado americano, ávido por ferro-gusa produzido com carvão vegetal, o resultado foi o rápido crescimento da produção e, conseqüentemente da demanda de carvão vegetal que passou de quatro milhões de m<sup>3</sup> em 1998 para mais de dez milhões, sendo a parcela significativa (da ordem de 70%) oriunda de resíduos nativos. Estima-se que em função da diminuição da oferta e redução da opção de uso de madeira de origem nativa, embora legal, as empresas da região de Carajás não têm alternativa que não seja a expansão de seus plantios de florestas energéticas.

Como consequência disto, a Região de Carajás deverá dobrar as sua capacidade produtiva de carvão vegetal nos próximos dez anos (de vinte milhões para 42 milhões de m<sup>3</sup>) para atender suas demandas futuras.

Já no Mato Grosso do Sul, o mais recente polo guseiro do Brasil, a demanda anual de carvão vegetal é da ordem 2,25 milhões de m<sup>3</sup>. Há uma produção com base em resíduos naturais da ordem de 10% deste valor. Há uma tendência de produção para os próximos anos, de forma a aumentar o total para cerca de 6 milhões de m<sup>3</sup>/ano,

porém estima-se que a demanda será da ordem de 10 milhões de m<sup>3</sup>/ano, ou seja também há um déficit previsto.

Por último no estado do Espírito Santo há uma previsão de produção da ordem de 4,5 milhões de m<sup>3</sup>/ano, enquanto que um consumo pelas empresas gaseiras lá instaladas da ordem de 12 milhões de m<sup>3</sup>/ano, também uma previsão de déficit.

Com base nestes dados, verifica-se que as florestas energéticas existentes hoje no país não são suficientes para atender à demanda atual de carvão e menos ainda a uma expectativa de crescimento, por mais moderado que seja, para os próximos anos.

Sendo assim, qualquer alteração de processo que objetive o uso ou incremento do carvão vegetal deverá necessariamente ser submetido à um rigoroso estudo de disponibilidade levando em consideração a situação geográfica e política da região em que esteja instalado. Da mesma forma que a empresa moderna busca a sua sustentabilidade no uso de recursos naturais, o mesmo deverá ser perseguido quanto à biomassa renovável.

## 4 O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

### 4.1 Objetivos do Processo de Sinterização

Os altos fornos modernos de alto desempenho atingem resultados expressivos através de uma seletiva preparação de carga tanto do ponto de vista físico quanto metalúrgico, que melhoram significativamente a permeabilidade e redutibilidade. O processo de sinterização destaca-se por permitir uma ótima preparação de carga metálica para os altos fornos, denominado sinter.

A sinterização consiste de uma aglomeração através de uma fusão oxidante / redutora, em temperaturas da ordem de 1200 a 1400°C, da mistura de minérios de ferro fino (*sinter feed*) e aditivos (cal, calcário, etc), além de outros materiais reciclados de operações subsequentes (pós e lamas). Nesta mistura é adicionado um combustível (coque, antracito ou biomassa) para fornecer o teor energético necessário à mistura sinterizar.

No século XIX foram desenvolvidos os primeiros equipamentos de sinterização, sendo que ao seu final surgiu o processo denominado *Greenmwalt*, que era a produção de sinter por batelada, portanto descontínuo. No início do século XX, em 1908, foi desenvolvido o processo *Dwight-Lloyd*, desta vez de maneira contínua com níveis de produtividade bem superiores ao anterior (figura 4.1).



Figura 4.1 – Máquina de sinterização processo Dwight-Lloyd com forno de ignição ao fundo

#### 4.1.1 Preparação da Carga

As matérias primas necessitam ser preparadas antes das operações de sinterização, envolvendo operações de formação de pilhas em camadas em áreas previamente destinadas a este fim, de forma a controlar exatamente as quantidades de cada material carregado na máquina de sinter. Esta mistura é denominada *blending*, e é neste momento que os materiais reciclados são compostos, sendo que o minério fino utilizado é adicionado na camada mais exterior da pilha, de forma a prevenir o arraste de partículas pela ação dos ventos. A partir deste ponto, o *blending* é transferido dos pátios para silos de dosagem no início do processo de sinterização propriamente dito.

Como combustível para o processo, o uso de finos de coque (<5mm) é largamente utilizado; no entanto, o uso de antracito parcialmente na mistura com coque também proporciona bons resultados. O fator econômico devido às oscilações dos preços de coque e antracito são os maiores direcionadores da opção de um ou de outro, ou mesmo da fração de participação de cada um dos dois. O uso de carvão vegetal também é possível, mas é necessário que haja maiores investigações previamente a sua aplicação em escala industrial.

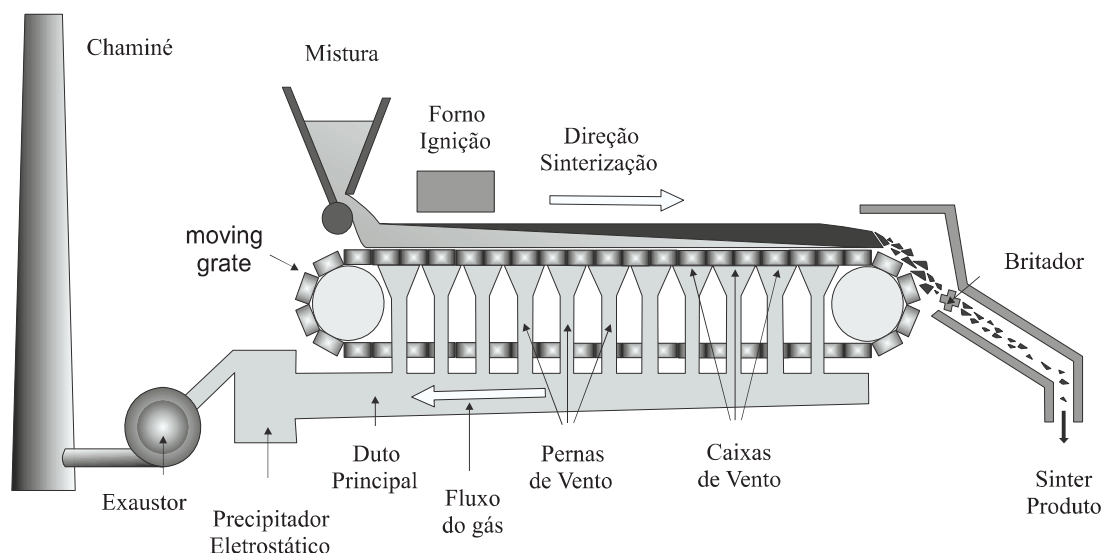


Figura 4.2 – Fluxo do processo de sinterização.  
Fonte: Guratti (2009).

#### 4.1.2 Operação da Máquina de Sinter

A máquina de sinter consiste basicamente de uma esteira metálica construída em grelhas de ferro fundido especial com alta resistência à abrasão e às altas temperaturas. Possui uma configuração de tal forma que conduz a mistura a sinterizar em sua parte superior até que o processo se complete, retornando em sequencia pela parte inferior. A mistura a ser sinterizada possui uma altura de camada variando de quatrocentos a seiscentos mm, a qual é posicionada sobre uma pré-camada de material já sinterizado com altura de 30 a 50mm. Esta pré-camada permite que a mistura não passe pelas fendas entre as grelhas e também proteja as mesmas do calor gerado no processo.

No início do processo, há uma ignição da mistura normalmente através de queimadores que utilizam gás natural ou outro combustível gasoso auxiliar. Um sistema de exaustão promove a sucção do ar por entre a mistura e então ocorre uma série de reações de combustão através de uma frente de queima, ao longo de toda a máquina, de forma que ao final toda a camada de mistura sofreu o processo de sinterização. Os gases exauridos são tipicamente da ordem de 0,3 a 2,0 milhões de m<sup>3</sup>/h dependendo do tamanho da máquina de sinter, portanto uma vazão de gases significativa quando comparado a outros processos individualmente na siderurgia integrada. Tipicamente, a vazão específica de gases é da ordem de 1.500 a 2.500 Nm<sup>3</sup>/t de sinter produzida. (*Integrated Pollution Prevention and Control* – IPPC, 2001)

À medida que a mistura avança ao longo da máquina, a frente de queima prossegue ao longo da altura de camada, criando calor suficiente (1300 a 1480°C) para permitir a formação do sinter.

Um número significativo de reações ocorre então na frente de queima, gerando além do sinter, gases e material particulado. As reações sobrepõem-se influenciando entre si o resultado final das mesmas, gerando reações heterogêneas entre as fases fundida, sólida e gasosa. De maneira geral é comumente aceito que os seguintes processos e reações típicas ocorram:

- i. Evaporação da umidade;
- ii. Pré-aquecimento e calcinação dos compostos básicos, ignição do combustível e reações entre carbono, pirita, compostos de cloro e flúor;



- iii. Decomposição de hidratos e carbonatos;
- iv. Reação entre CaO e hematita;
- v. Reação entre a fase de silicatos e óxidos de cálcio / ferro para produzir silicato fundido aumentando sua proporção nas fases;
- vi. Formação de compostos de cálcio / enxôfre e compostos contendo flúor juntamente com cloretos alcalinos e metálicos;
- vii. Redução dos óxidos de ferro em ferro metálico na zona de alta temperatura;
- viii. Formação das cavidades pela combustão do coque e evaporação da umidade;
- ix. Processos de reoxidação e recristalização contribuindo para o aumento da dureza e resistência do sinter durante o resfriamento;
- x. Formação de fissuras e rachaduras na massa sinterizada devido aos efeitos da contração pelo resfriamento.

O diagrama da Figura 4.3 ilustra as zonas de temperatura e reações na camada de sinter após a sua ignição. O referido diagrama pode ser dividido em quatro zonas distintas:

- a. Zona Úmida ou de Secagem; correspondendo ao equilíbrio dos sólidos e umidade presente.
- b. Zona Seca ou Evaporativa; onde o vapor liberado pela frente de queima asseguram o aquecimento necessário do resto da massa.
- c. Zona de Alta Temperatura; correspondendo aos processos de calcinação, redução e oxidação das espécies presentes. Nesta zona está a frente de queima.
- d. Zona Aglomerada ou de Resfriamento; onde ocorre a reoxidação parcial do ferro metálico bem como o resfriamento da massa sinterizada.



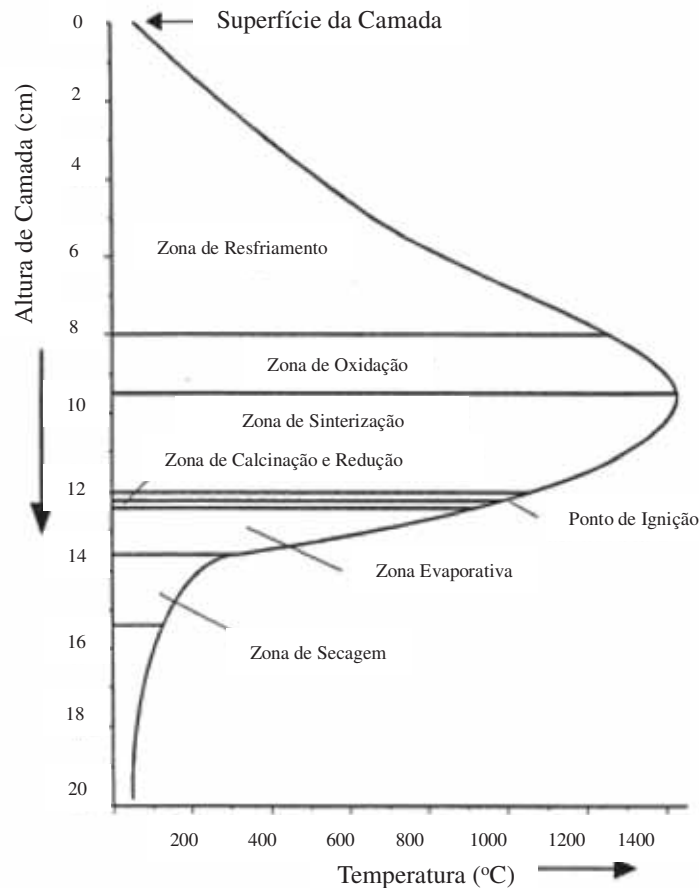


Figura 4.3 – Diagrama esquemático das zonas de reações e temperaturas no processo de sinterização  
Fonte: Dietrich (1961).

O processo pode ser comparado à um sistema de duas camadas trocando calor separadas por uma zona de combustão, regido por dois fenômenos entre si:

- a. A transferência de calor que promove o aquecimento do material da camada inferior cuja intensidade depende da eficiência e do nível de combustão. Neste fenômeno é formada a **frente térmica** cuja velocidade de propagação é função exclusiva da corrente de gás que atravessa a camada.
- b. A combustão do carbono presente nos combustíveis que ocorre quando a mistura atinge um nível térmico suficiente. Neste fenômeno é formada a **frente química ou de combustão** que depende da qualidade física e química do combustível, sua distribuição e participação na mistura.

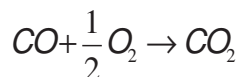
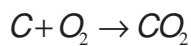
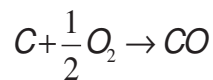
Pelo fato haver uma independência entre os dois fenômenos, os níveis térmicos máximos destas duas frentes não coincidem forçadamente, aumentando a extensão da zona de alta temperatura. Uma velocidade excessiva da frente térmica originada, por

exemplo, por uma permeabilidade elevada da mistura poderia inclusive extinguir as temperaturas de reações necessárias, não sinterizando a massa. Tudo isto leva a crer que o rendimento térmico da operação de sinterização será tanto mais elevado quando se realize a superposição entre as duas frentes (térmica e de combustão) em uma única frente denominada frente de queima.

#### 4.2 Combustíveis Sólidos para Sinterização

O processo de combustão na sinterização pode ser classificado como semi-oxidante, uma vez que sempre haverá excesso de oxigênio, mas, apesar deste excesso, sempre haverá a presença de CO e CO<sub>2</sub> nos fumos simultaneamente.

O combustível básico é o carbono presente no coque, no antracito e no carvão vegetal. Basicamente as reações de combustão são:



As duas primeiras reações são de gás – sólido na superfície da partícula e a última reação é uma reação heterogênea de fase gasosa. Existe um grande número de teorias, mas é relativamente aceito que sob baixas temperaturas (<700°C) o CO é o único gás liberado na interface carbono – oxigênio. A presença de oxigênio em excesso permite uma reoxidação do CO na fase gasosa, porém esta se vê drasticamente reduzida pelo resfriamento dos gases na saída da zona de alta temperatura.

Na sinterização, a combustão do carbono é um fenômeno mais complexo, uma vez que sua cinética está influenciada por numerosos parâmetros, tais como a natureza do combustível (química e granulométrica), mistura, fundentes, temperaturas de operação, velocidade dos gases, etc.

A eficiência da combustão, dada pela relação em massa dos componentes CO e CO<sub>2</sub>, conforme equação (6.2), e é influenciada diretamente pela qualidade química dos combustíveis, sendo este caracterizado pelo seu conteúdo de carbono fixo, material volátil, reatividade e cinzas.

Tipicamente, os combustíveis apresentam valores de carbono fixo entre 75 e 85%, variando conforme o tipo e a qualidade de sua produção. O coque apresenta carbono fixo maior que o antracito o qual possui cerca de 90% do carbono fixo do coque em média, devendo ser feitas as compensações de aporte. O teor de carbono fixo no carvão vegetal pode oscilar bastante, dependendo da forma como foi produzido. De acordo com Pinheiro *et al* (2008), o carbono fixo no carvão vegetal varia de 70 a 75%, sendo apresentado na Tabela 4.1 uma caracterização típica deste combustível.

Tabela 4.1 – Análise Imediata do Carvão Vegetal

| Elemento                | %                 | Obs.                                                                                                                                     |
|-------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Carbono Fixo</b>     | 70 a 75           |                                                                                                                                          |
| <b>Material Volátil</b> | 20 a 25           | H <sub>2</sub> (64%), CO (20%), HC (7%), CO <sub>2</sub> (9%)                                                                            |
| <b>Cinzas</b>           | 3 a 5             | SiO <sub>3</sub> , CaO, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, S, P |
| <b>Umidade</b>          | 8 a 20            | 20% no período chuvoso                                                                                                                   |
| <b>PCI</b>              | 6,8 a 7,2 Mcal/kg |                                                                                                                                          |

Fonte: Pinheiro *et al* (2008)

### 4.3 Sinter Produto

Um sinter com qualidade para ser processado nos alto fornos deve proporcionar a máxima produtividade com consumo mínimo de combustíveis, e portanto deve possuir as seguintes propriedades:

- Granulometria adequada

- Composição química e estrutura mineralógica adequadas
- Resistência mecânica
- Redutibilidade

Pode-se considerar dentro do esquema geral dos ensaios para caracterizar as matérias primas que o controle de qualidade do sinter seja obtido através da medida das seguintes propriedades:

- Resistência mecânica à frio
- Composição química (FeO e Basicidade)
- Redutibilidade
- RDI (*Reductibility Degradation Index*)
- Temperatura de amolecimento e fusão

A resistência mecânica a frio determinará as propriedades do sinter em relação a formação de finos durante o seu transporte para consumo nos altos fornos. Vários ensaios existem para sua quantificação sendo o mais difundido o ensaio de *Shatter*, que consiste em uma medida de resistência ao impacto e ao choque, no qual uma quantidade de material é levada a uma queda por diversas vezes em uma altura especificada, determinando-se a fração menor que 10mm.

#### 4.4 Efluentes Atmosféricos

Os gases de exaustão gerados no processo de sinterização contêm material particulado (compostos ferrosos na sua maioria), cloretos alcalinos, óxidos de enxôfre e nitrogênio, hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono e quantidades menores de compostos aromáticos organoclorados, tais como dioxinas e furanos.

Apesar da composição do gás de exaustão variar consideravelmente ao longo da extensão da máquina de sinter, há certas características que são repetitivas. Os parâmetros de interesse são os produtos de combustão comuns (CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O)

que influenciam nas formações de compostos mais complexos como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e dioxinas e furanos. Atualmente, exceto as dioxinas e furanos, todos estes parâmetros podem ser calculados através de modelos de previsibilidade com certa precisão. Neste contexto, as emissões de Gases Efeito Estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) possuem especial interesse pelo efeito das mesmas no fenômeno do aquecimento global, que é explorado nos capítulos 2, 3, 5 e 6.

#### 4.4.1 Material Particulado

A análise quantitativa da distribuição granulométrica do material particulado gerado no processo de sinterização antes do seu controle por equipamentos específicos mostram dois pontos de máximo; um para a partícula mais grosseira, da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , e outro para partícula mais fina, da ordem de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ , levando a crer que há dois processos distintos de formação, ou seja, no carregamento da máquina de sinter seria formado o material mais grosseiro e na zona de sinterização propriamente dita após a completa evaporação da umidade da mistura, o material mais fino.

A composição da fração grossa é semelhante à da mistura, podendo ser coletada em precipitadores eletrostáticos convencionais. No entanto, a fração mais fina consiste basicamente de cloretos alcalinos que possuem alta resistividade tornando portanto, difícil a sua coleta. Na figura 4.4 pode-se observar que compostos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) possuem resistividade da ordem de  $10^{17} \Omega.\text{cm}$ , portanto superior aos demais compostos conforme mostrado. Desta maneira o controle pode ser otimizado através da utilização de precipitadores eletrostáticos de alta performance ou filtros de mangas com os devidos pré-tratamentos dos efluentes para possibilitar a remoção adequada.

Desta forma é possível atingir-se um controle de emissões de forma à garantir concentrações finais inferiores à 50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

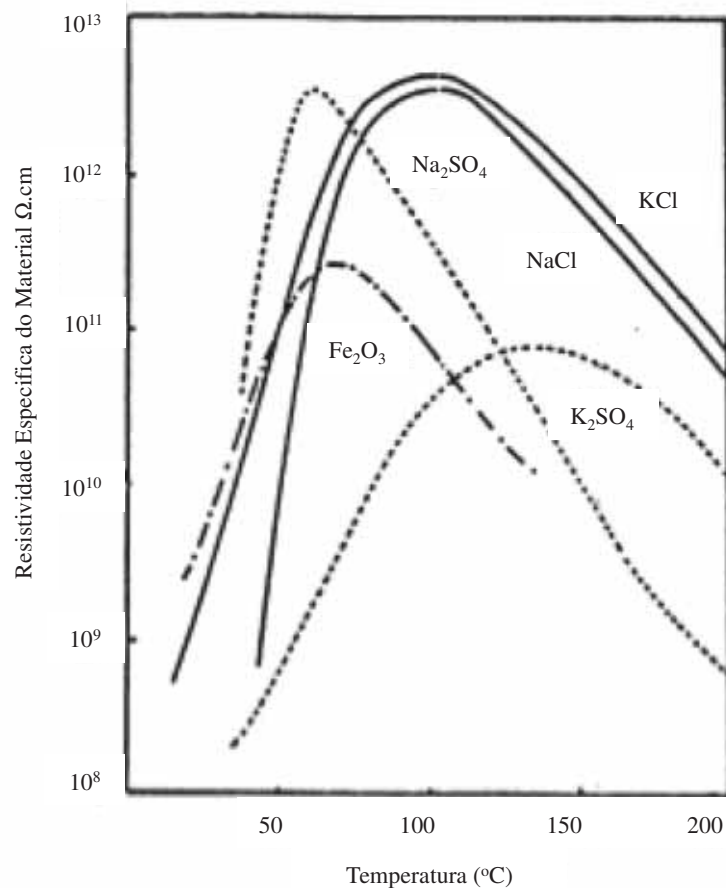


Figura 4.4 – Resistividade específica do óxido de ferro, cloretos alcalinos e sulfatos  
Fonte: Reiche (1990).

#### 4.4.2 Óxidos de Enxôfre

Óxidos de enxofre, especificamente SO<sub>2</sub>, são originados pela combustão de compostos contendo o elemento enxôfre em sua composição, presentes na mistura a sinterizar. As origens do mesmo estão na composição dos combustíveis, do minério de ferro e dos materiais reciclados que normalmente podem possuir este elemento.

Tipicamente o ingresso de enxofre varia entre 0,28 a 0,81 kg/t sinter, o que resulta em uma concentração nos gases de exaustão de 400 a 1.000 mg/Nm<sup>3</sup> (IPPC, 2001). O controle de emissões basicamente é atingido pelo controle dos ingressos de materiais. No entanto um parâmetro operacional deve ser observado pois pode implicar no aumento do teor de enxofre no sinter, o que também não é desejado, que é a basicidade da mistura, expresso pela relação em massa entre a participação

percentual de CaO e a de SiO<sub>2</sub>. De acordo com IPPC (2001), para basicidade acima de 1,0, mais de 90% do enxofre deverão formar SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, e portanto estarão na fase gasosa, decrescendo a partir de basicidades de 1,5, que pode significar uma forma de controle das emissões de SO<sub>2</sub>, porém limitada.

A presença de SO<sub>3</sub> ocorre em menores proporções em relação ao SO<sub>2</sub>, cerca de 10%, porém é de fundamental importância sob dois aspectos: (i) a formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> causando corrosão dos equipamentos, e (ii) a formação de aerossóis pela alteração do ponto de orvalho dos gases de exaustão, contribuindo sensivelmente para o agravamento do efeito da visibilidade das emissões. De acordo com Kasama *et al* (2006), cerca de 0,1 ppm de SO<sub>3</sub> nos gases efluentes já são suficientes para elevar o ponto de orvalho favorecendo a condensação dos mesmos e dificultando a sua vaporização.

#### 4.4.3 Óxidos de Nitrogênio

As temperaturas da frente de queima ao longo da camada de sinter inevitavelmente causam a formação de compostos de nitrogênio. O NO<sub>x</sub> pode ser formado por três processos conhecidos:

- Combustão do nitrogênio presente na mistura, denominado NO<sub>x</sub> do combustível;
- Reação de decomposição dos compostos com o nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) na zona de combustão, denominado NO<sub>x</sub> imediato; e
- Reações do oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) com o nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) do ar de combustão, denominado NO<sub>x</sub> térmico.

Diferentemente dos processos de combustão convencionais, na sinterização da mistura o NO<sub>x</sub> do combustível responde por cerca de 80% do NO<sub>x</sub> formado; no entanto em situações específicas, o NO<sub>x</sub> térmico pode aumentar a sua participação. Tipicamente, as emissões de NO<sub>x</sub> situam-se entre 400 a 650 g NO<sub>x</sub>/t sinter, que correspondem à concentrações da ordem de 200 a 310 mg NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup>. A experiência

mostra que o controle do nitrogênio nos combustíveis é um parâmetro que deve ser monitorado com rigor para evitar maiores emissões de NO<sub>x</sub>.

#### 4.4.4 Dioxinas e Furanos

Somente recentemente se tornou clara a participação das sinterizações como potenciais emissores de dioxinas e furanos. Não há explicação conclusiva para os mecanismos de formação das dioxinas em sinterizações, agravado pelo fato de que as determinações reais são realizadas através amostragens trabalhosas e demoradas.

As dioxinas e furanos são bifenilas policloradas (PCDD/F), possuindo átomos de cloro ligados à dois anéis benzênicos, cuja importância dá-se pela sua estabilidade química e características carcinogênicas (figura 4.5).

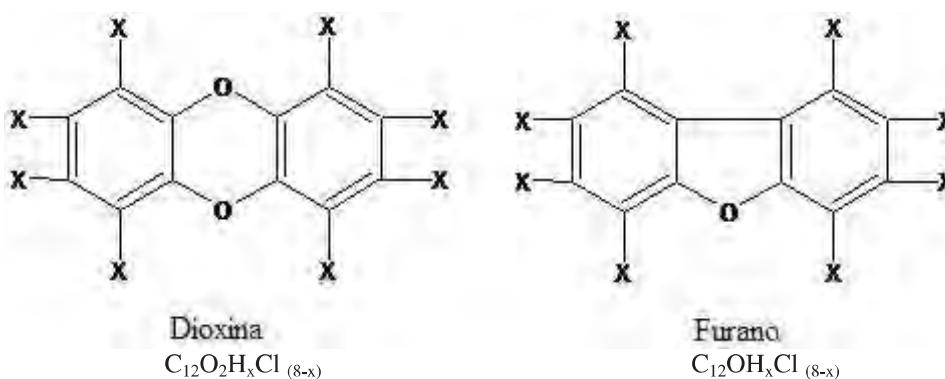


Figura 4.5 – Molécula da dioxinas e furanos  
 Fonte: Castro (2005)

As mesmas ocorrem nos gases de exaustão da sinterização, provavelmente durante o processo de resfriamento dos mesmos, quando a temperatura decai a valores entre 400 e 600°C.

Estudos recentes mostram que há dois diferentes mecanismos de formação levando a dioxinas (PCDD) ou furanos (PCDF). A formação da PCDD provém, em quantidades significativas da condensação intermediária da molécula de fenil. Já as PCDF são formadas com moléculas duplas denominadas bifenilas. A predominância do mecanismo da PCDF na sinterização sugere que este esteja mais ligado a processos onde exista a presença de sólidos com carbono e cloro.



## 5 INVENTÁRIO DE GASES EFEITO ESTUFA EM SINTERIZAÇÃO

### 5.1 Considerações Gerais

A realização de um inventário de emissões no contexto desta tese faz-se importante tendo em vista que poderão ser observados fluxos significativos de entradas de carbono e saídas de CO<sub>2</sub> em diferentes tipos de abordagem do inventário. Tudo isto será base para o posicionamento do objeto da tese, ou seja, a redução de gases efeito estufa em sinterização e a importância da magnitude esperada com a substituição dos combustíveis sólidos utilizados (coque e antracito) por carvão vegetal.

Neste capítulo será explicitada a estimativa de emissões de uma sinterização utilizando-se a abordagem comparativa dos 3 níveis de acordo com IPCC (2006). No entanto, cabe ressaltar que quanto ao balanço de massa para determinação das emissões, especificamente no tocante à aplicação do nível 2, existem dois pontos sensíveis que merecem atenção especial. Primeiro, a precisão da abordagem está limitada pela precisão dos equipamentos de medição das grandezas intermediárias (massa, densidade, pressão, vazão, etc.) as quais tendem a situar-se na ordem de  $\pm 1$  ou 2%. Se a taxa de emissão de um determinado processo necessariamente situar-se em no máximo 3%, logo o balanço de massa não possui precisão suficiente para estimar as emissões deste processo.

Segundo, o balanço de massa pode detectar algumas emissões após as mesmas ocorrerem. Isto é muito frequente em sistemas de refrigeração, onde os vazamentos de gases efeito estufa (neste caso SF<sub>6</sub>) podem ocorrer, em pequena monta e a operação dos sistemas continuar normalmente, uma vez que estejam demandados abaixo da sua capacidade nominal.

Também é importante ressaltar a natureza dos escopos das emissões de GEE consideradas. De acordo com o *The Greenhouse Gas Protocol* elaborado pelo *World Business Council for Sustainable Development* – WBCSD (2004), os escopos dividem-se nas seguintes naturezas:

- i. Escopo 1: Emissões diretas de GEE decorrentes de fontes próprias ou controladas pelas companhias. Consistem na principal parcela a ser

quantificada, uma vez que as ações para redução possuem reflexo direto nos resultados.

- ii. Escopo 2: Emissões decorrentes da geração de energia elétrica adquirida pelo processo. Também são consideradas emissões diretas, da mesma forma que o escopo 1, porém pela sua natureza específica é abordada como escopo 2.
- iii. Escopo 3: Emissões indiretas decorrentes das atividades do processo em relação à obtenção de matérias primas ou transporte de produtos e serviços. De acordo com as bases de informações, o reporte deste escopo é opcional, pois se tratam de emissões indiretas que consistirão de emissões diretas em outros inventários. Desta forma, as emissões de escopo 3 não foram consideradas no contexto desta tese.

Como forma de quantificar as emissões de gases efeito estufa no processo de sinterização, procedeu-se de maneira sistêmica a determinação das mesmas usando como base a metodologia do *Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC, associada às melhores práticas comumente utilizadas pelo *World Steel Association* (WSA). De acordo com o IPCC (2006), o método de estimativa das emissões busca combinar duas grandezas que são as informações da atividade (AD – *Activity Data*) e os fatores de emissão (EF – *Emission Factors*). Logo a equação básica de determinação das emissões passa a ser:

$$\text{Emissão GEE} = AD \cdot EF \quad (5.1)$$

Onde:

AD: *Activity Data* ou dados e informações da atividade em questão;

EF: *Emission Factor* ou Fator de Emissão para a atividade.

Como exemplo, o setor siderúrgico constitui uma atividade, cujas dimensões ordinariamente dão-se pela produção de aço em um determinado período de tempo, e a quantidade de CO<sub>2</sub>e emitida para cada tonelada de aço produzida consiste no fator de emissão associado. A equação básica pode também ser modificada em determinadas circunstâncias para inclusão de algum outro parâmetro. IPCC (2006) também estabelece os seguintes conceitos e princípios na elaboração de um inventário:

- i. **Boas Práticas:** São definidas como aquelas que não contêm super ou sub estimativas com base em dados práticos reais de fontes consolidadas, e também que as incertezas associadas são reduzidas ao máximo prático possível.
- ii. **Níveis (*Tiers*):** Representam um estágio de complexidade metodológica maior na obtenção das informações, através de quantificação de dados específicos em cada processo em questão. Níveis 2 e 3 são considerados mais precisos.
- iii. **Categorias Chave:** É usado para identificar categoria de atividades que possuam uma significativa influência no inventário total de um país em termos de emissão absoluta, tendências e incertezas.
- iv. **Árvores de Decisão:** Auxilia na elaboração do inventário para a correta escolha do nível (*Tiers*) o qual o mesmo será elaborado.

Conforme IPCC (2006), o inventário pode ser realizado em diferentes níveis de exatidão de acordo com a disponibilidade de informações existentes. Para tanto, 3 níveis denominados *Tier* são estabelecidos:

- i. **Nível 1:** Quantificação baseada em dados gerais da atividade em questão, multiplicada por um único fator de emissão originado de atividades semelhantes em outros locais e devidamente sustentado na sua origem. No setor siderúrgico, é comumente aceito que cada processo (coqueria, sinterização, alto forno, etc...) possua seu fator de emissão específico quando da utilização do nível 1.
- ii. **Nível 2:** Quantificação baseada no conhecimento de dados referente à consumo de matérias primas, geração de subprodutos, além de dados específicos da planta em questão e não somente limitados à fatores genéricos para um determinado setor. Vale ressaltar que o nível 2 não é aplicado para estimava das emissões de CH<sub>4</sub>.
- iii. **Nível 3:** Refere-se à medições na planta em questão das emissões de gases efeito estufa. É o nível mais acurado e mais próximo da realidade.

## 5.2 Condições Específicas para a Sinterização

No Capítulo 4 foi percorrido o processo de sinterização, suas principais unidades, matérias primas e fenômenos termodinâmicos que lá ocorrem. Neste capítulo será dada atenção especial às metodologias de quantificação das emissões de GEE, usando como exemplo, dados reais de uma planta de uma siderúrgica integrada à coque em operação na região sudeste do Brasil, a cerca de 30 anos.

Esta planta é dedicada à aglomeração de minério de ferro fino, denominado *sinter feed*, prioritariamente ao seu uso nos altos fornos. As matérias primas utilizadas, além do minério de ferro fino, são calcário calcítico e dolomítico, cal, materiais reciclados internamente (finos de despoeiramento, lama de tratamento de água em aciaria, pós de altos fornos) e combustíveis, neste caso finos de coque e antracito em proporções variadas dependendo da necessidade do processo. Também como combustível auxiliar é usado gás de coqueria nos queimadores da máquina de sinter. Como resultado da combustão destes combustíveis há a geração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Vale ressaltar que o  $\text{CO}$ , apesar de não possuir propriedades de um gás efeito estufa, será considerado nos balanços, especificamente no nível 03, pois a sua combustão na atmosfera poderá ocorrer em determinadas condições e, portanto, sua conversão em  $\text{CO}_2$ . No item 5.3 serão discutidas as razões para a sua não consideração das estimativas finais das emissões totais de GEE.

### 5.2.1 Premissas Gerais para o Inventário

De acordo com IPCC (2006), o processo de sinterização está inserido na categoria “*Iron and Steel Production*” e prevê a determinação das espécies  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , sendo que somente no nível 2 não há a determinação do  $\text{CH}_4$ .

Vale ressaltar que no nível 1 os fatores de emissão são baseados em dados generalizados podendo levar a erros devido à considerações específicas em relação aos ingressos de carbono.

Sendo assim, a estimativa das emissões no nível 1 é dada por:

$$E_{CO_2e} = [EF_{CO_2} + (21 \cdot EF_{CH_4})] \cdot S \quad (5.2)$$

Onde:

$E_{CO_2e}$ : Emissão total de  $CO_2$ equivalente no período em questão (t  $CO_2$  e);

S: Quantidade de sinter produzida no período em questão (t);

$EF_{CO_2}$ : Fator de emissão específica de  $CO_2$  (t $CO_2$ /t sinter);

$EF_{CH_4}$ : Fator de emissão específica de  $CH_4$  (t $CH_4$ /t sinter).

O fator de emissão específica para produção de sinter é derivado da média de quatro sinterizações europeias reportado por IPPC (2001) em unidades de kg de  $CO_2$  por toneladas de aço líquido produzido, variando de 205 a 240 kg $CO_2$ /t aço líquido. Da mesma forma, são apresentados os fatores de conversão de 940 kg ferro gusa / t aço líquido e 1160 kg sinter / t ferro gusa, levando à um fator de emissão em base de sinter igual à 0,2 ton  $CO_2$ /t sinter.

O fator de emissão de  $CH_4$  é derivado de medições específicas em plantas europeias reportado em *European Monitoring and Evaluation Programme - EMEP/CORINAIR* (2005). Originalmente o valor reportado é 50 mg $CH_4$ /MJ, para uma faixa de consumo de combustível da ordem de 38 a 55 kg de coque por tonelada de sinter produzido. Isto corresponde à um valor médio de 0,07 kg $CH_4$ /t sinter usando um valor 28,2 TJ/Gg de coque.

Já no nível 2 as estimativas são baseadas em dados conhecidos de consumo de matérias primas e combustíveis, com uma abordagem de balanço de massa e conteúdo de carbono específico, porém não é aplicado para estimativa das emissões de  $CH_4$ .

Da mesma forma, a estimativa de emissão no nível 2 é dada por:

$$E_{CO_2} = \left[ Ck \cdot C_{Ck} + COG \cdot C_{COG} + BFG \cdot C_{BFG} + \sum_a PM_a \cdot C_a - SG \cdot C_{SG} \right] \cdot \frac{44}{12} \quad (5.3)$$

Onde:

$E_{CO_2}$ : Emissão total de  $CO_2$  no período em questão (t  $CO_2$ );

Ck: Coque consumido no período em questão (t);

$C_{CK}$ : Teor de carbono do coque (t C/t Coque).

BFG: Gás de alto forno consumida no período em questão ( $m^3$ );

$C_{BFG}$ : Teor de carbono do BFG (t C/ $m^3$  BFG).

$PM_a$ : Materiais de processo consumidos no período em questão (t).

$C_a$ : Teor de carbono do material processado (t C / t)

SG: Quantidade de gás exausto transferido para outro processo ( $m^3$ ).

$C_{SG}$ : Teor de carbono do SG (t C/ $m^3$ ).

É possível utilizar valores de referência para o teor de carbono em determinados materiais e combustíveis caso não haja esta informação disponível no local em questão. A tabela 5.1 apresenta os valores mais importantes aplicados ao processo de sinterização.

O nível 3 provê uma informação de inventário mais acurada na estimativa das emissões pelo fato de que as plantas individuais diferem substancialmente em relação às tecnologias e matérias primas utilizadas, principalmente nas condições de processo. Uma característica fundamental do nível 3 é o uso de teores de carbono determinados diretamente nos combustíveis e matérias primas utilizados no processo. Basicamente, o nível 3 requer levantamento, compilação e agregação de dados de emissão específica ou dos materiais usados na produção e consumo com seus devidos teores de carbono. Com isto, os valores previstos na Tabela 5.1 não podem ser aplicados ao nível 3.

Tabela 5.1 – Teor de carbono nos principais insumos do processo de sinterização

| <b>Matéria Prima</b>           | <b>Teor de Carbono (kg C / kg)</b> |
|--------------------------------|------------------------------------|
| <b>Coque</b>                   | 0,83                               |
| <b>Gás de Coqueria (COG)</b>   | 0,47                               |
| <b>Gás de Alto Forno (BFG)</b> | 0,17                               |
| <b>Carvão Mineral</b>          | 0,73                               |
| <b>Carvão Vegetal</b>          | 0,91                               |
| <b>Dolomita</b>                | 0,13                               |
| <b>Calcário</b>                | 0,12                               |
| <b>Sucata Ferrosa</b>          | 0,04                               |

Fonte: 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories (2006)

Resumidamente, a aplicação do nível 3 pode ser expressada através do balanço de massa utilizando as equações no nível 2, neste caso quantificando somente as emissões de CO<sub>2</sub>; ou através de medições direta nas plantas, desta forma quantificando as emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.

### 5.2.2 Estimativas das emissões de GEE no processo de sinterização

Como forma de orientar as estimativas de emissão nos diferentes níveis de abordagem, o fluxo da figura 5.1 ilustra de maneira didática a utilização dos insumos e energia no processo de sinterização, bem como seus produtos e co-produtos utilizados.

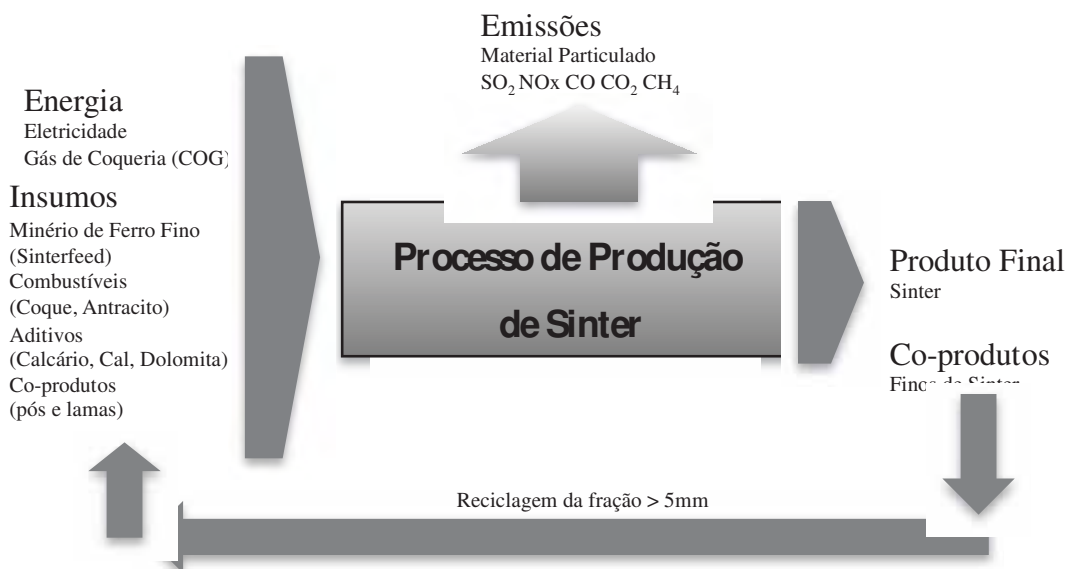


Figura 5.1 – Insumos e energia utilizados no processo de Sinterização

Na tabela 5.2 estão apresentados dados reais de uma planta de sinterização coletados, podendo ser considerados dias típicos de operações representativos do processo e extrapolados para fins de comparação entre os resultados nos diferentes níveis de abordagem.

Com base nestas informações, considerando-se os fatores de emissão de CO<sub>2</sub> iguais a 0,20 tCO<sub>2</sub>/t sinter e de CH<sub>4</sub> igual a 0,07 kgCH<sub>4</sub>/t sinter, conforme estabelecido em 5.2.1, é possível estimar as emissões totais de GEE neste dia para o nível 1

aplicando-se a eq. 5.2 para cada dia em questão, obtendo-se os resultados conforme a tabela 5.3.

Da mesma forma, considerando-se o nível 2 de abordagem para cálculo das emissões de CO<sub>2</sub>e, aplicando-se a Equação 5.3, com os dados da tabela 5.2 e os fatores de emissão constantes na tabela 5.1, obtém-se os resultados conforme tabela 5.4.

Tabela 5.2 – Insumos – valores reais de uma planta de sinterização

| <b>Matéria Prima</b>               | <b>12 nov.</b> | <b>15 nov.</b> | <b>16 nov.</b> | <b>17 nov.</b> |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Produtos</b>                    |                |                |                |                |
| <b>Eletricidade (MWh)</b>          | 616            | 625            | 606            | 611            |
| <b>Gás de Coqueria (GJ)</b>        | 595            | 601            | 600            | 599            |
| <b>Sinter Feed (t)</b>             | 11.850         | 13.338         | 11.993         | 11.564         |
| <b>Coque (t)</b>                   | 765            | 481            | 455            | 451            |
| <b>Antracito (t)</b>               | 0              | 367            | 350            | 348            |
| <b>Calcário (t)</b>                | 2.372          | 2.616          | 2.553          | 2.433          |
| <b>Dolomita (t)</b>                | 0              | 0              | 0              | 0              |
| <b>Cal (t)</b>                     | 431            | 457            | 452            | 429            |
| <b>Co-produtos (t)<sup>1</sup></b> | 749            | 1.038          | 1.040          | 920            |
| <b>Finos ferrosos (t)</b>          | 2.937          | 3.111          | 3.133          | 3.000          |
| <b>Finos de Sinter (t)</b>         | 5.877          | 5.902          | 5.797          | 6.059          |
| <b>Sinter Produto (t)</b>          | 17.282         | 18.068         | 18.034         | 17.259         |

Fonte: Valores reais obtidos em uma planta de sinterização em dias típicos de produção (2010).

<sup>1</sup> Escória fina, pó de altos fornos, lama de aciaria LD e carepa.

Para as estimativas de emissão de CO<sub>2</sub>e do nível 3 foram realizadas medições dos principais compostos carbonosos nos gases emitidos pela máquina de sinter (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO) nas datas consideradas, de maneira contínua.

Tabela 5.3 – Emissão de CO<sub>2</sub>e conforme nível 1

| <b>#</b>                                | <b>12 nov.</b> | <b>15 nov.</b> | <b>16 nov.</b> | <b>17 nov.</b> |
|-----------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Emissão CO<sub>2</sub>eq (t/dia)</b> | 3.458          | 3.615          | 3.608          | 3.453          |

Fonte: IPCC (2006)



Tabela 5.4 – Emissão de CO<sub>2</sub>e conforme nível 2

| #                                  | 12 nov. | 15 nov. | 16 nov. | 17 nov. |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Emissão CO <sub>2</sub> eq (t/dia) | 4.625   | 4.919   | 4.776   | 4.649   |

Fonte: IPCC (2006)

Obs: Utilizado fator de 0,075 kgC/kg de finos ferrosos. Considerado como co-produtos: pó de alto forno (0,40 kgC/kg) e lama fina de aciaria LD (0,011 kgC/kg).

O CO<sub>2</sub> foi determinado em percentagem em volume, cuja expressão em taxa de emissão (kg/h) empregou a eq. (5.4).

$$TE_{CO_2} = \frac{\%Vol_{CO_2}}{100} \cdot Qnbs \frac{MM_{CO_2}}{22,4} \quad (5.4)$$

Onde:

TE<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Taxa de emissão total de CO<sub>2</sub> no período em questão (kg CO<sub>2</sub>/h);

%Vol<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Concentração volumétrica de CO<sub>2</sub> (%);

Qnbs: Vazão normal base seca do gás de combustão (Nm<sup>3</sup>/h bs);

MM<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Massa molecular do CO<sub>2</sub>.

O CH<sub>4</sub> foi determinado em concentração volumétrica (ppm), cuja expressão em taxa de emissão (kg/h) empregou a eq. (5.5).

$$TE_{CH_4} = \frac{C_vCH_4 \cdot Qnbs \cdot MM_{CH_4}}{22,4 \cdot 10^6} \quad (5.5)$$

Onde:

TE<sub>CH<sub>4</sub></sub>: Taxa de emissão de CH<sub>4</sub> no período em questão (kg CH<sub>4</sub>/h);

CvCH<sub>4</sub>: Concentração volumétrica de CH<sub>4</sub> (ppm);

Qnbs: Vazão normal base seca do gás de combustão (Nm<sup>3</sup>/h bs);

MM<sub>CH<sub>4</sub></sub>: Massa molecular do CH<sub>4</sub>.

O CO foi determinado em concentração mássica cuja expressão em taxa de emissão (kg/h) empregou a eq. (5.6).

$$TE_{CO} = \frac{C_mCO \cdot Qnbs}{10^6} \quad (5.6)$$

Onde:

$TE_{CO}$ : Taxa de emissão de CO no período em questão (kg CO/h);

$Cm_{CO}$ : Concentração mássica de CO (mg/Nm<sup>3</sup>);

$Q_{nbs}$ : Vazão normal base seca do gás de combustão (Nm<sup>3</sup>/h bs);

$MM_{CO}$ : Massa molecular do CO.

Com base nestes dados, foi possível estimar a emissão de CO<sub>2</sub> e de acordo com as premissas do nível 3, assumindo-se que toda a massa de carbono que entra no sistema, ou será emitida para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, ou será incorporada na fração de carbono presente no sinter produto. Portanto, a expressão final da emissão de GEE nível 3 é dada pela eq. (5.7).

$$E_{GEE} = TE_{CO_2} + (21 \cdot TE_{CH_4}) - (SC_{sinter}) \quad (5.7)$$

Onde:

$E_{GEE}$ : Emissão total de GEE no período em questão (kg CO<sub>2</sub>eq /h);

$TE_{CO_2}$ : Taxa de emissão de CO<sub>2</sub> (kg/h);

$TE_{CH_4}$ : Taxa de emissão de CH<sub>4</sub> (kg/h);

$S$ : Produção de sinter (t/h)

$C_{sinter}$ : Teor de carbono no sinter (kg C /kg sinter).

Desta forma, a tabela 5.5 apresenta os resultados finais obtidos para a expressão dos gases efeito estufa segundo nível 3, determinados pelas equações 5.4 a 5.7.

Tabela 5.5 – Emissão de GEE (CO<sub>2</sub>e) conforme Nível 3

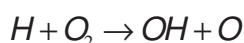
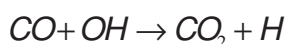
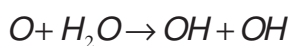
| #                          | 12Nov     | 15Nov     | 16Nov     | 17Nov     |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Conc. CO2 (% Vol)          | 7,2       | 7,6       | 7,7       | 7,4       |
| Conc. CH4 (ppm)            | 17,6      | 24,7      | 20,3      | 16,7      |
| Conc. CO (mg/Nm3)          | 9.799     | 10.630    | 12.999    | 12.530    |
| Qnbs (Nm3/h)               | 1.307.176 | 1.329.811 | 1.352.445 | 1.349.606 |
| TE CO <sub>2</sub> (t/dia) | 4.464     | 4.756     | 4.881     | 4.702     |
| TE CH <sub>4</sub> (t/dia) | 0,4       | 0,6       | 0,5       | 0,4       |
| Emissão GEE (t/dia)        | 4.465     | 4.761     | 4.883     | 4.703     |

### 5.3 Considerações da Participação do Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta da carga de combustíveis utilizada no processo de sinterização e representa uma perda de energia. Na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas temperaturas é desprezível. Contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO (LAWN e GODRIDGE, 1987).

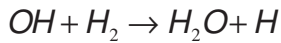
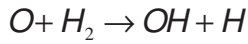
O mecanismo de formação e destruição do CO em combustão de hidrocarbonetos não pode ser isolado da cinética envolvendo os hidrocarbonetos. Radicais formados a partir do combustível são atacados pelo oxigênio para formar aldeídos, que, por sua vez, formam outros radicais que se convertem em CO por decomposição térmica (PURI, 1993).

De uma maneira simplista, a combustão de hidrocarbonetos pode ser caracterizada como um processo de dois passos, o primeiro envolvendo a quebra do combustível para formar CO e o segundo sendo a oxidação final do CO para CO<sub>2</sub>. É bem conhecido que o CO oxida-se lentamente, a não ser que haja a presença de compostos que contenham hidrogênio. Pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub> podem ter um forte efeito na taxa de oxidação do CO. Isso ocorre porque o passo de oxidação do CO envolvendo o radical OH é muito mais rápido do que aqueles envolvendo O e O<sub>2</sub>. Assumindo que a água é a espécie hidrogenada primária, o mecanismo reacional que descreve a oxidação do CO pode ser escrito como (GLASSMAN, 1996):

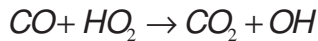


A primeira reação é lenta e contribui pouco para o total de CO<sub>2</sub> formado; no entanto, é a reação que inicia o mecanismo. A segunda reação é a responsável pela formação do radical hidroxilo e a terceira reação pela maior parte da conversão do CO

em CO<sub>2</sub>. Quando o H<sub>2</sub> está presente em quantidade significativa, as seguintes reações ainda devem ser acrescentadas ao mecanismo:



Além da primeira e terceira reações citadas no parágrafo anterior, uma outra reação de oxidação pode ocorrer quando o radical HO<sub>2</sub> está presente:



No entanto, tal reação só apresenta algum significado em relação às anteriores em situações de pressão elevada. De acordo com Hottel et al (1965) a taxa de oxidação do CO pode ser calculada pela equação (5.8) na qual os colchetes indicam fração molar do composto, t é o tempo, em segundos, p é a pressão, em atm, e T é a temperatura, em K. Para níveis baixos de CO, a equação (5.8) reduz-se a equação (5.9), na qual [CO]<sub>f</sub> e [CO]<sub>i</sub> são as frações molares de CO inicial e final, respectivamente, e a constante de equilíbrio é identificada pela equação (5.10).

$$-\frac{d[CO]}{dt} = 12.10^{10} \cdot [O_2]^{0.3} \cdot [CO] \cdot [H_2O]^{0.5} \cdot \left( \frac{p}{82,06 \cdot T} \right)^{1.8} \cdot \exp\left(-\frac{8040}{T}\right) \quad (5.8)$$

$$\ln \frac{[CO]_f}{[CO]_i} = -kt \quad (5.9)$$

$$k = 12.10^{10} \cdot [O_2]^{0.3} \cdot [H_2O]^{0.5} \cdot \left( \frac{p}{82,06 \cdot T} \right)^{1.8} \cdot \exp\left(-\frac{8040}{T}\right) \quad (5.10)$$

Considerando-se a possível conversão de CO para CO<sub>2</sub> na atmosfera, utilizando as equações (5.9) e (5.10), estimou-se o tempo para que 1% de uma certa concentração de CO na atmosfera converter-se para CO<sub>2</sub> (ou seja, [CO]<sub>f</sub> = 0,99[CO]<sub>i</sub>). A temperatura do ar foi assumida como 25°C (298 K) e a pressão como 1 atm. A fração

molar do oxigênio é 0,2095. A umidade relativa foi tomada como sendo 100% (o caso em que a taxa de conversão do CO é maximizada), o que corresponde a uma fração molar de 0,0313, conforme calculado abaixo.

A umidade relativa é dada por uma relação de pressões parciais de vapor d'água que seguem a equação (5.11) onde  $p_v$  é pressão de vapor da água no ar em uma determinada temperatura e  $p_{vs}$  é a pressão de vapor da água no ar saturado na mesma temperatura.

$$UM_{rel} = 100 \cdot \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (5.11)$$

Adotando uma umidade relativa de 100% a 25 °C e entrando com esses dados em uma carta psicrométrica para pressão igual a 100 kPa, pode-se calcular a fração molar de vapor d'água na atmosfera a partir da umidade absoluta. Para uma temperatura de bulbo seco de 25 °C e uma umidade de 100%, tem-se uma umidade absoluta de 20,2 g de vapor de H<sub>2</sub>O por kg de ar seco. O peso molecular da água e do ar são 18 e 28,89 g/gmol, respectivamente. Logo os números de moles de vapor d'água e ar são obtidos pelas relações:

$$n_{H_2O} = \frac{20,2}{18} \text{ g/gmol} = 1,12 \text{ moles}$$

$$n_{Ar} = \frac{1000}{28,89} \text{ g/gmol} = 34,61 \text{ moles}$$

Como o ar não é seco, é necessário se fazer a correção para ar úmido. A fração molar de vapor d'água no ar corresponde a:

$$[H_2O] = \frac{1,12}{34,61 + 1,12} = 3,13\%$$

Inserindo os valores anteriormente mencionados, tem-se:

$$k = 12.10^{10} \cdot (0,2095)^{0,3} \cdot (0,0313)^{0,5} \cdot \left( \frac{1}{82,06.298} \right)^{1,8} \cdot \exp\left(-\frac{8040}{298}\right) = 3,21.10^{-10}$$

Para conversão de 1%, tem-se:

$$\ln \frac{[CO]_f}{[CO]_i} = -kt \therefore \ln \frac{0,99[CO]_i}{[CO]_i} = -3,21.10^{10} \cdot t \therefore t = 0,993 \text{ anos}$$

Para converter 10% da concentração inicial, o tempo seria:

$$\ln \frac{[CO]_f}{[CO]_i} = -kt \therefore \ln \frac{0,90[CO]_i}{[CO]_i} = -3,21.10^{10} \cdot t \therefore t = 10,4 \text{ anos}$$

Para atingir a metade da concentração inicial, ter-se-ia:

$$\ln \frac{[CO]_f}{[CO]_i} = -kt \therefore \ln \frac{0,50[CO]_i}{[CO]_i} = -3,21.10^{10} \cdot t \therefore t = 68,5 \text{ anos}$$

Como os períodos calculados nas equações (5.16) a (5.18) para que o CO emitido oxide-se a CO<sub>2</sub> são significativamente grandes, justifica-se desconsiderar a sua oxidação no cômputo das taxas emitidas de GEE no processo de Sinterização.

#### 5.4 Análise dos Resultados Obtidos

Conforme verificado, dependendo do nível de abordagem as emissões de GEE podem variar. As figuras 5.2 e 5.3 ilustram os resultados encontrados.

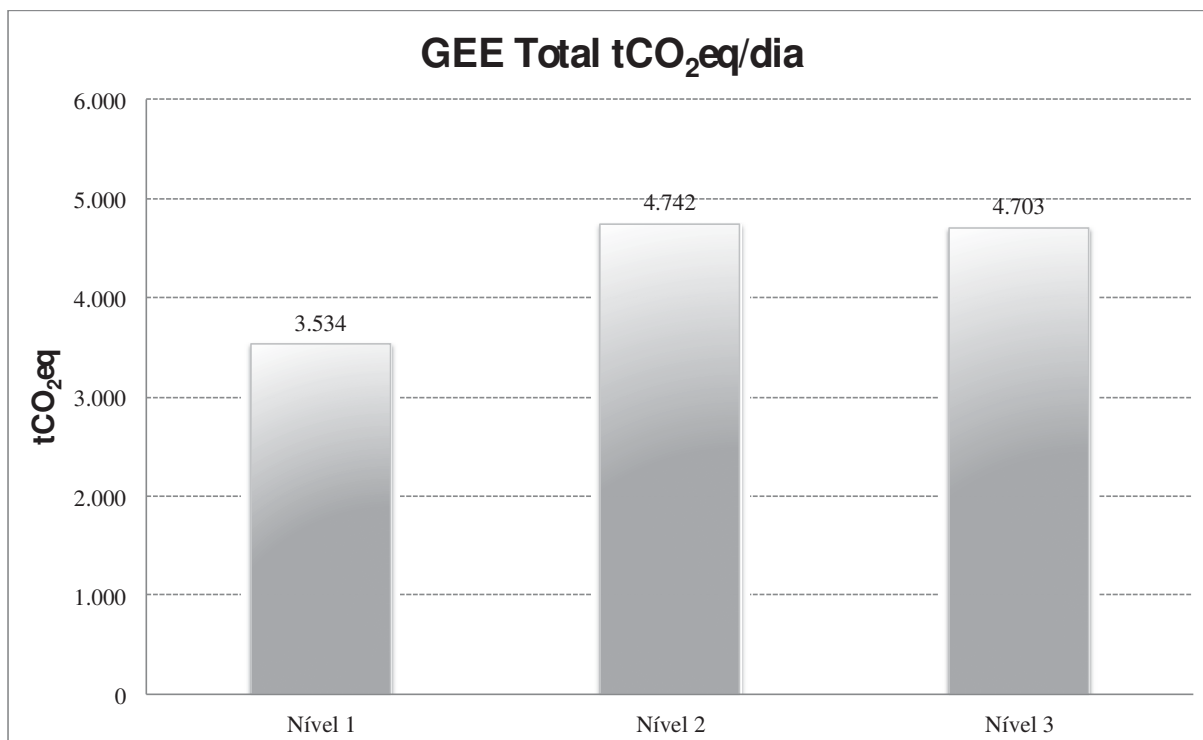


Figura 5.2 – Emissões totais de GEE em um processo de sinterização conforme os diferentes níveis de abordagem

Verifica-se que tanto em relação às emissões totais quanto às específicas, aquelas encontradas no nível 1 são cerca de 30% inferiores às dos níveis 2 e 3. A razão principal reside no fato de que as mesmas são calculadas por um fator médio determinado à partir das referências de 4 plantas europeias, conforme 5.2.1. No entanto, cada planta de sinterização possui características próprias cujo resultado está expressado nas emissões de nível 2 e 3 bem mais próximas da realidade.

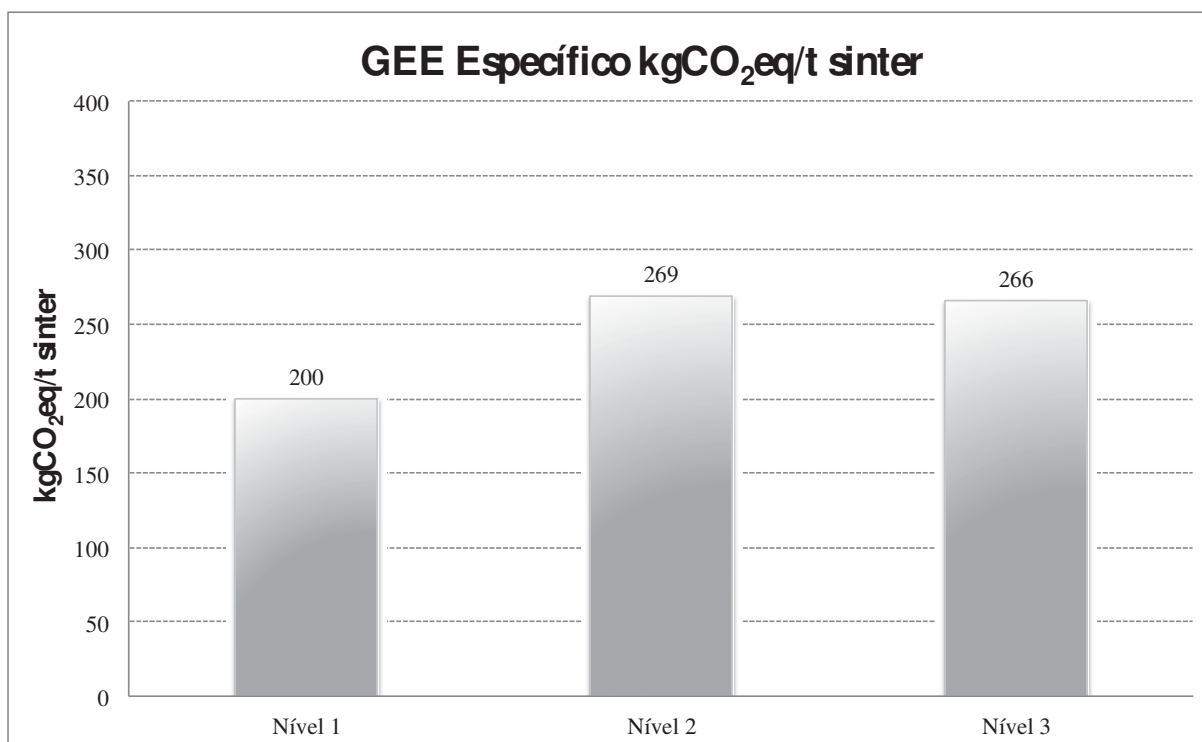


Figura 5.3 – Emissões específicas de GEE em um processo de sinterização conforme os diferentes níveis de abordagem

No entanto, uma breve comparação entre os resultados do nível 2 e 3 merecem destaque. Era de se esperar que os valores medidos (nível 3) fossem significativamente menores que aqueles encontrados no nível 2, pelo simples fato de que no nível 2 todo o carbono de entrada é convertido para CO<sub>2</sub>e, inclusive aquele que é emitido na forma de CO, na forma de balanço de massa. Logo, como no nível 3 a participação do CO é desconsiderada, teoricamente os resultados deveriam ser inferiores àqueles obtidos nas medições. Portanto, os resultados levam a crer que os fatores de emissão para cada insumo do processo no nível 2 podem estar subestimados, fato que demandaria uma ação de determinação através de análises frequentes da percentagem de carbono nos principais combustíveis e demais insumos utilizados.



## 6 TESTES EM ESCALA PILOTO

### 6.1 Materiais e Métodos

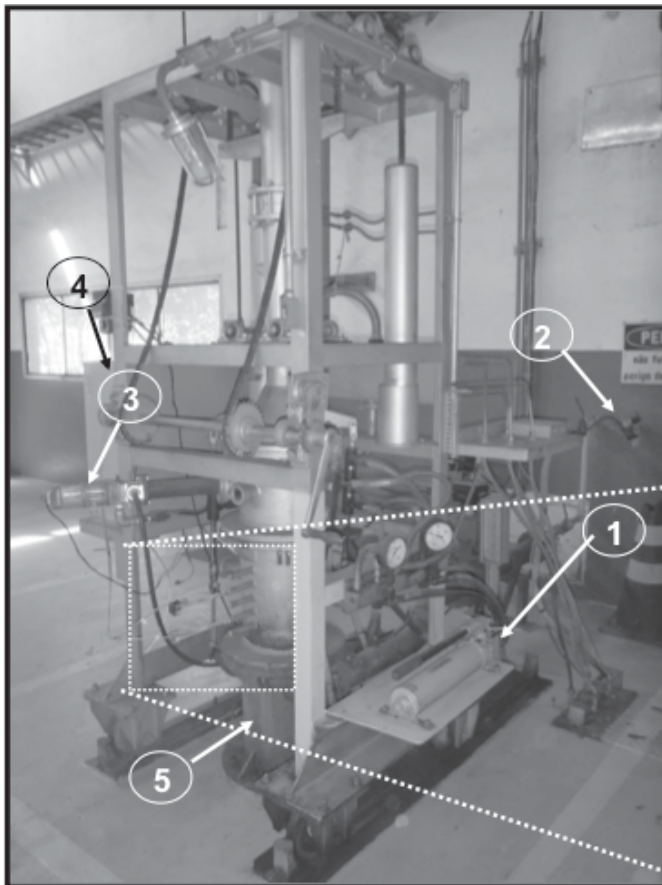
Os testes em escala piloto foram realizados na unidade sinter piloto da ArcelorMittal Tubarão dotada de um forno de ignição, um *sinter pot* e equipamentos auxiliares conforme a figura 6.1.

O *sinter pot* possui dimensões de 400 mm de altura e 300 mm de diâmetro, contendo dois termopares tipo K, com faixas de temperatura de medição entre -270 e 1200°C, em alturas da camada a sinterizar iguais à 150 mm (T1) e 250 mm (T2), sendo esta a distância da base do *sinter pot*; além de um terceiro termopar, com as mesmas especificações dos dois primeiros, nos gases de exaustão (T3) conforme o esquema da figura 6.2.

É possível realizar testes com misturas de aproximadamente 65 kg (base úmida), sendo 2 kg utilizados para a camada de forração, composta de sinter com tamanho médio <5,0 mm.

Os procedimentos de calibração dos termopares são estabelecidos em padrão interno da ArcelorMittal Tubarão (PO-MAN-LCAL-TE-0023), e são realizados através da comparação com termopar padrão, na faixa de temperatura determinada.

Na figura 6.3 verifica-se o detalhe do posicionamento dos mesmos no *sinter pot* e duto dos gases de exaustão, bem como da sua posição interna no *sinter pot*. Verifica-se que T1 e T2 são posicionados faceando a parede interior, razão pela qual as temperaturas de queima registradas são menores que aquelas observadas em estudos anteriores, quando comparada com aquelas obtidas por Ooi *et al* (2011).



1. Cilindro hidráulico
2. Rede de Gás Natural
3. Queimador
4. Controle Gás / Ignição
5. Duto de exaustão
6. Termopar 1
7. Termopar 2
8. Sinter pot.

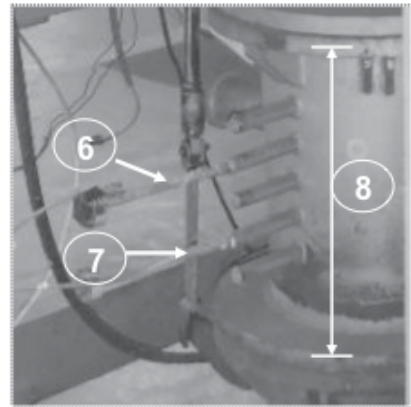


Figura 6.1 – Forno de sinterização escala piloto

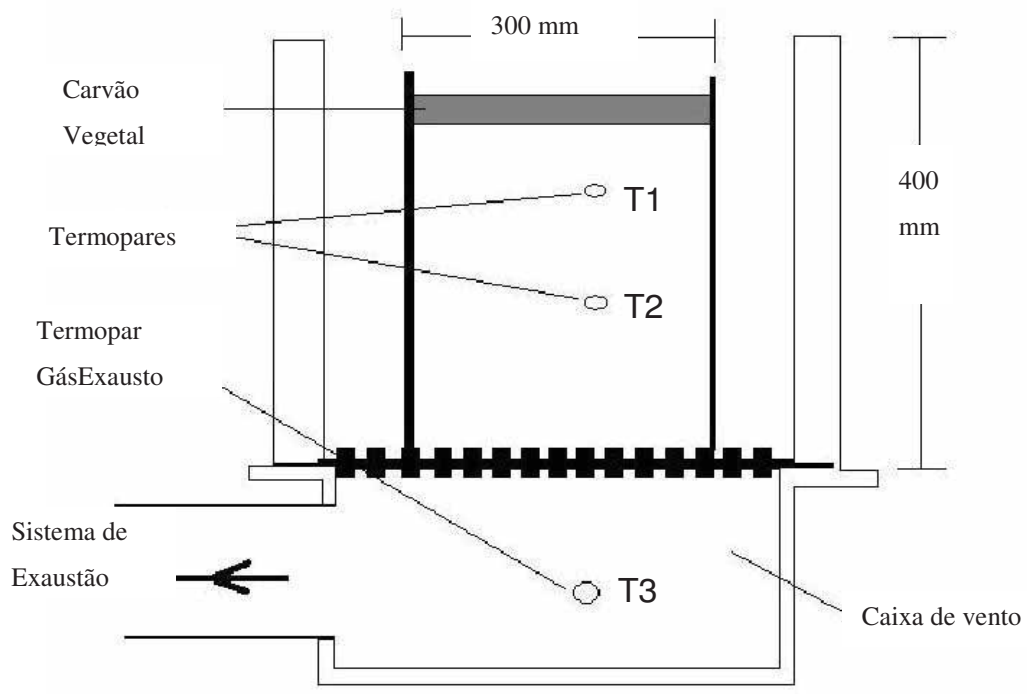


Figura 6.2 – Esquema de montagem e dimensões do sinter pot.

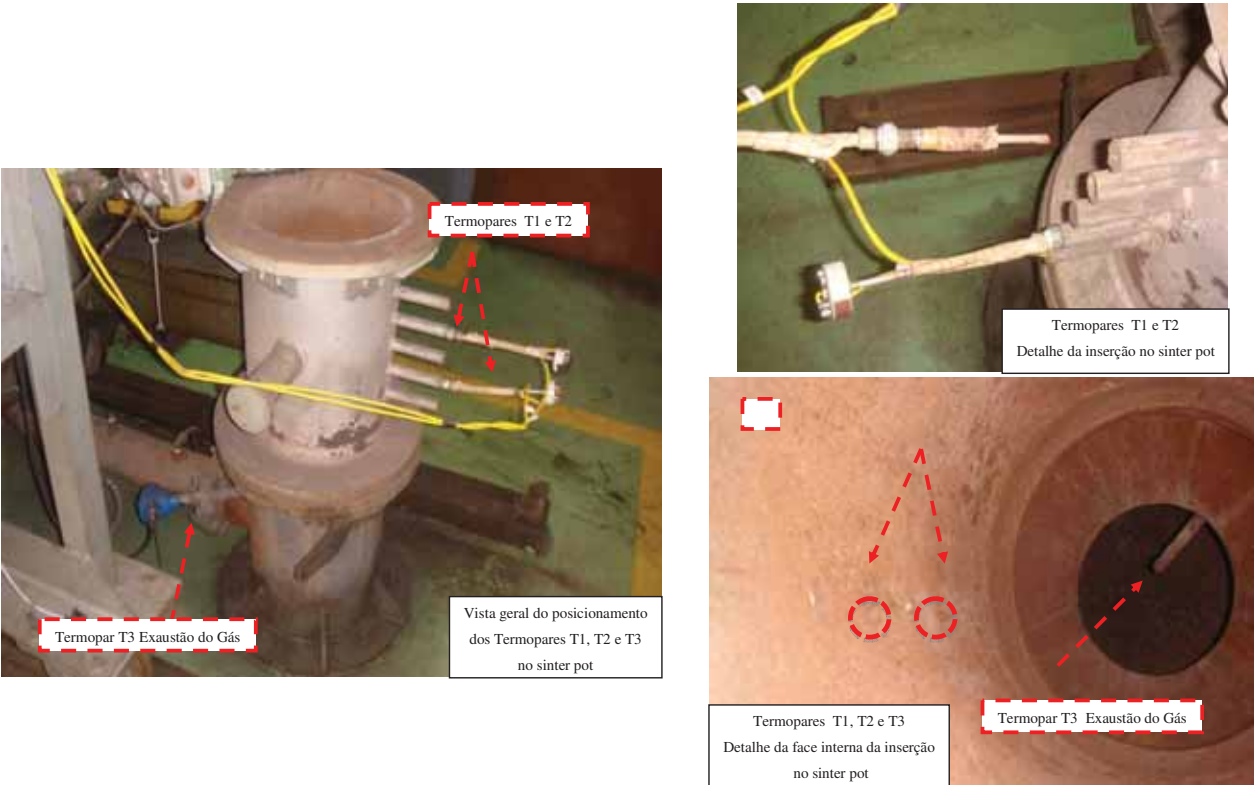


Figura 6.3 – Detalhes do posicionamento dos Termopares no sinter pot.

### 6.1.1 Preparação das Misturas, Insumos e Combustíveis

As matérias primas utilizadas nos testes foram obtidas de acordo com os procedimentos internos das instalações industriais da ArcelorMittal Tubarão e são as mesmas que fazem parte dos minérios para formação das pilhas homogeneizadas de uso no processo de sinterização. A amostra de carvão vegetal foi obtida através de finos de peneiramento de carga utilizada em altos fornos de pequeno porte na região, os quais foram produzidos pela carbonização da madeira da espécie eucalipto (*Pinus sp.*).

A umidade da mistura objetivada foi de 6 a 6,5%. A granulometria média da mistura variou entre 2,28mm a 2,32mm, sendo que a fração média  $> 1,0$  mm foi de 63%.

A preparação das misturas foi feita através de um misturador tipo tambor rotativo com agitador por hélices (figura 6.4), produzindo o misturamento em dois tempos de cinco minutos, sendo o primeiro em baixa rotação 119 RPM e o segundo em alta rotação 239 RPM. Previamente à preparação das misturas, todas as matérias primas foram secadas em estufa a 105°C.



Figura 6.4 – Tambor rotativo para preparação das amostras

A mistura utilizada foi a mistura padrão, ou seja, uma composição de um sinter feed base, com os devidos corretivos de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  para garantir uma basicidade ( $\%\text{CaO}/\%\text{SiO}_2$ ) da mistura de 1,8 e uma participação de  $\text{SiO}_3$  de 5,3%. O sinter feed utilizado é oriundo do estado de Minas Gerais (mina do “Pires” e mina “Conceição”) e sua participação na mistura variou de 27 a 44%, conforme a necessidade. Na tabela 6.1 são apresentados os insumos utilizados bem como a sua participação percentual na mistura.

Tabela 6.1 – Insumos utilizados na preparação das misturas

| Insumo                            | Participação (% base seca) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| <i>Sinter Feed</i>                | 27 a 44%                   |
| <b>Finos de Pelota</b>            | 14 a 18%                   |
| <b><math>\text{CaCO}_3</math></b> | 5 a 8%                     |
| <b>CaO</b>                        | 1,10 a 1,25%               |
| <b>Retorno (forração)</b>         | 8 a 12%                    |
| <b>Combustíveis</b>               | 3 a 6%                     |

Os combustíveis utilizados nos testes foram os seguintes:

- Finos de coque, com granulometria  $<5\text{mm}$ ;
- Antracito Kuzbass, de origem russa, com granulometria  $<5\text{mm}$ ; e
- Carvão vegetal, com granulometria entre 5 a 10 mm.

Na tabela 6.2 encontram-se os resultados das análises imediatas e elementar das cinzas dos combustíveis utilizados.

Tabela 6.2 – Análise imediata dos combustíveis e análise das cinzas

|                    | <b>Parâmetro</b>               | <b>Coque</b> | <b>Antracito</b> | <b>Carvão Vegetal</b> |
|--------------------|--------------------------------|--------------|------------------|-----------------------|
|                    |                                | <b>(%)</b>   | <b>(%)</b>       | <b>(%)</b>            |
| Análise imediata   | Carbono fixo                   | 86,1         | 85,3             | 56,2                  |
|                    | Material Volátil               | 1,6          | 3,1              | 21,5                  |
|                    | Cinzas                         | 12,3         | 11,6             | 22,3                  |
|                    | S                              | 0,6          | 1,0              | 0,03                  |
| Análise das Cinzas | Fe Total                       | 7,0          | 7,6              | 38,8                  |
|                    | SiO <sub>2</sub>               | 56,0         | 54,3             | 26,9                  |
|                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24,8         | 22,5             | 4,5                   |
|                    | CaO                            | 3,7          | 6,4              | 14,0                  |
|                    | MgO                            | 1,1          | 1,7              | 2,8                   |
|                    | TiO <sub>2</sub>               | 1,8          | 0,8              | 0,3                   |
|                    | Mn                             | 0,2          | 0,3              | 0,5                   |
|                    | P                              | 0,3          | 0,07             | 0,8                   |
|                    | S                              | 0,6          | 0,14             | 0,03                  |

Observa-se que o carvão vegetal apresenta expressiva participação de material volátil maior que os demais combustíveis, o que configura-se um ponto de atenção principalmente na possibilidade futura de uso em escala industrial, cujas unidades de sinterização são normalmente dotadas de precipitadores eletrostáticos para controle de material particulado nos gases de exaustão, o que pode levar à problemas de segurança operacional. Outro ponto de atenção refere-se a maior participação das cinzas, que deve ser considerado no balanço químico na preparação da mistura, haja visto que compostos como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem interferência significativa na basicidade do sinter, que é um item de controle do processo.

Os testes realizados levaram em conta o uso de finos de carvão vegetal considerados como rejeitos na produção deste material para consumo em altos fornos de pequeno porte. Observa-se isto pelo teor de carbono fixo encontrado na amostra que é inferior à faixa apontada por Pinheiro *et al* (2008) para carvão vegetal

consumido em altos fornos, cujo teor gira entre 70 a 75%, e bem inferior aos apontados nos estudos de Lovel *et al* (2007) cujo carbono fixo variou de 72,7 a 94,3%. Ooi *et al* (2011) já utilizou em seus testes uma amostra mais próxima dos valores apontados nas outras citações, que é 58,2%. Silva (2007) estabelece que o carbono fixo no carvão vegetal pode variar de 25 a 80%, portanto uma faixa ampla que depende fundamentalmente do método de produção do insumo. A abordagem proposta neste estudo está alinhada com a realidade no caso de uma utilização de carvão vegetal em escala industrial, ou seja, a viabilização de um processo desta natureza passa necessariamente pelo uso de finos de carvão vegetal considerados como rejeitos àqueles produzidos para consumo nos altos fornos, caso contrário, os custos advindos da preparação de uma massa de combustível ideal necessariamente seriam incorporados ao sinter produto, aumentando o custo final do processo.

#### 6.1.2 Caracterização das Emissões Atmosféricas

Durante os testes em escala piloto, foi realizada a caracterização das emissões atmosféricas nos efluentes gerados. As amostras foram efetuadas em pontos específicos ao longo da rede de dutos dos gases de exaustão e os testes foram conduzidos de acordo com as normas técnicas aplicadas a cada situação e descritas abaixo.

- a. Material particulado: Realizadas amostragens isocinéticas conforme norma NBR 12020, para determinação da concentração total de material particulado nas CNTP base seca. Para cada condição de mistura, um resultado único abrangendo as três queimas foi gerado. Não houve separação de fração granulométrica ou análise química do material particulado coletado.
- b. Gases dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos totais e metano (CH<sub>4</sub>): Realizadas medições contínuas durante cada uma das 3 queimas de uma mesma condição de mistura, com registro dos dados em cada minuto. A concentração dos gases foi determinada em partes por milhão, exceto para



oxigênio e dióxido de carbono cujos resultados foram expressados em percentual em volume. Foram utilizados analisadores de gases de combustão e por ionização de chama conforme norma EPA (*Environmental Protection Agency – USA*) métodos 6C, 7E, 3A e 25A.

- c. Dioxinas e furanos: Realizadas amostragens conforme EPA método 23, sendo determinado um resultado em termos de total equivalente PCDD/F, que é a concentração total equivalente da família de isômeros dos compostos tetracloro dibenzo dioxinas e tetracloro dibenzo furanos, conforme a sua toxicidade equivalente em relação ao isômero PCDD (pentacloro dibenzo dioxina) cuja toxicidade é classificada como 1,0. Não foram inseridas matérias primas contendo cloro na mistura a sinterizar com o intuito de favorecer a formação dos compostos.

Na figura 6.5 pode ser observado um desenho esquemático dos locais de amostragens sendo as amostragens de material particulado, dioxinas e furanos realizadas no ponto 1 (chaminé de exaustão) e os demais parâmetros realizados no ponto 2 (duto de exaustão anterior ao exaustor) conforme estabelecido pelas as normas

### 6.1.3 Caracterização do Sinter Produto

Após a realização dos ensaios em escala piloto, para cada condição de queima foram procedidos testes físicos e químicos nas amostras de sinter produzidas.

Para os testes físicos, foram realizados ensaios de peneiramento, *Shatter*, e redutibilidade (RDI e RI). Nas figuras 6.6 e 6.7 encontram-se os equipamentos utilizados para os ensaios de *Shatter* e peneiramento respectivamente. A fração de granulometria menor que 5mm foi a considerada como a mais importante para interpretação dos níveis de degradação do sinter. Além dos ensaios físicos, foi determinada a composição química do sinter produto com a quantificação de elementos e compostos com destaque para Fe metálico, FeO, MgO, P e S.



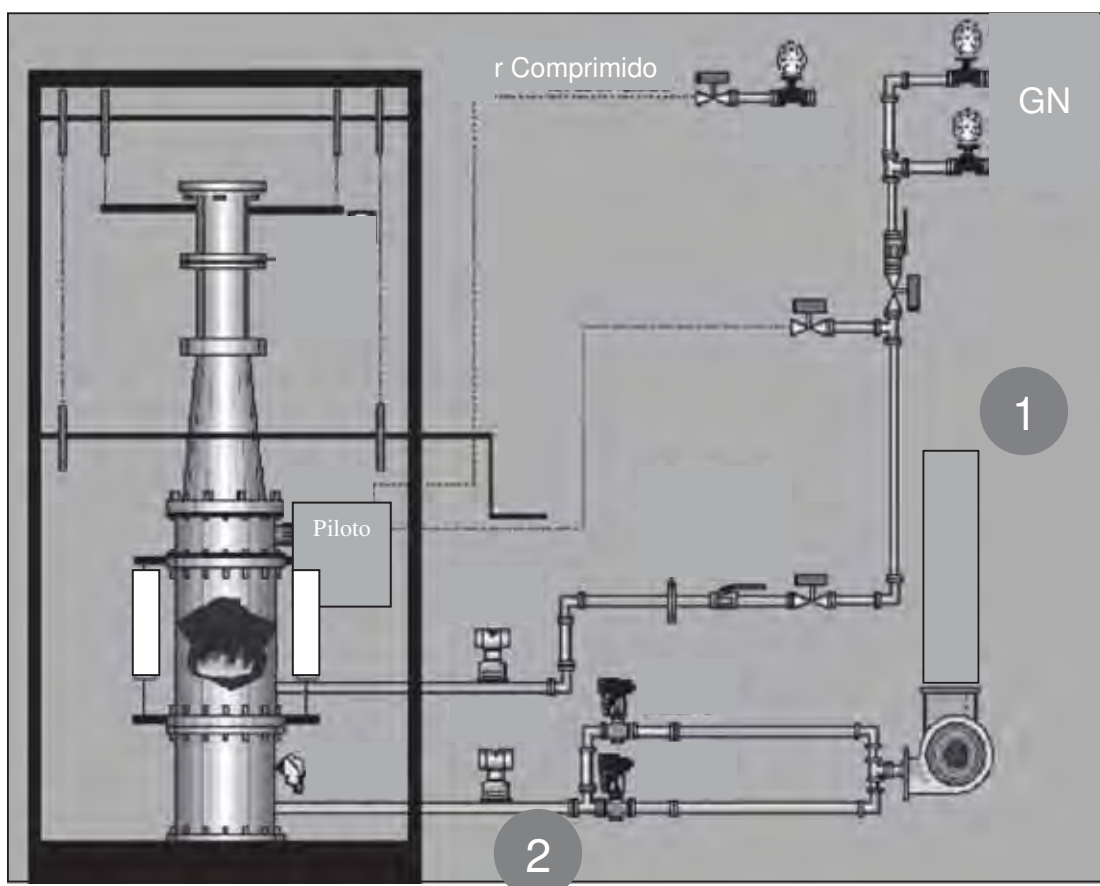


Figura 6.5 – Locais de amostragens dos gases de exaustão

Após a realização dos testes, foram procedidos testes físicos e químicos nas amostras de sinter produzidas, além de análises da micro estrutura através de microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Esta técnica objetiva qualificar os elementos estruturais presentes em vários tipos de materiais, através de discriminação de cores e tonalidades feitas por unidade de área em um analisador de imagem. É possível a identificação dos seguintes constituintes: hematita, magnetita, silicatos, ferritos de cálcio e poros. Com base nos resultados é possível correlacionar algumas propriedades físicas e metalúrgicas do sinter com as fases cristalinas determinadas. A título de exemplo, na figura 6.8 é possível verificar uma das imagens com a identificação das fases presentes.



Figura 6.6 – *Shatter Test* conforme norma NBR 10633



Figura 6.7 – Testes de peneiramento conforme norma NBR ISO 4701

Nestes testes foi utilizado o microscópio ótico acoplado a um sistema de processamento e análise de imagens *Quantimet 570C*.

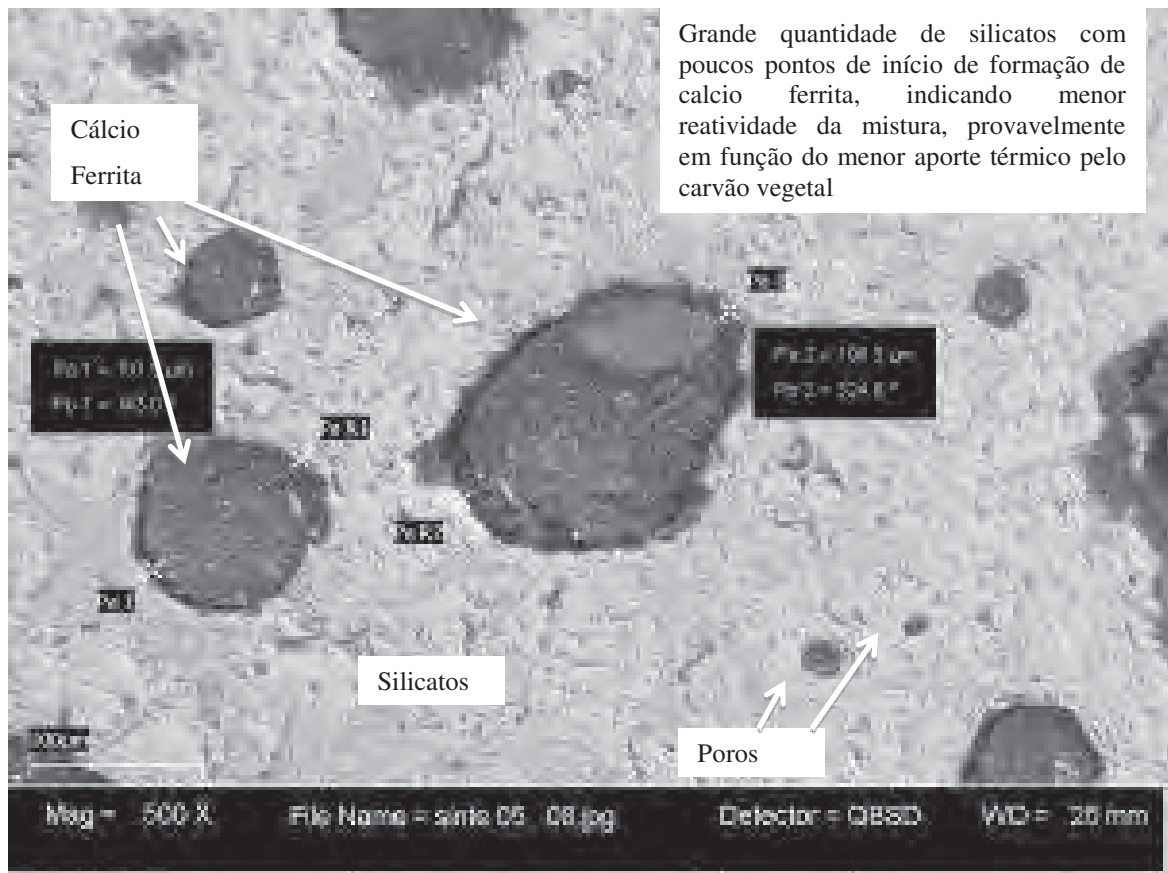


Figura 6.8 – Exemplo das análises MEV realizadas (mistura com 100% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 500X)

## 6.2 Plano de Experimento

Foi estabelecido um plano de experimento no qual a mistura a sinterizar permaneceu sem alterações em sua composição enquanto que os combustíveis utilizados foram variados para permitir a melhor avaliação possível do uso de carvão vegetal e seus resultados, mantendo cerca de 3 a 6% da sua participação na mistura. As queimas foram realizadas em triplicata, e seguiram a programação conforme a tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Plano de queimas nos testes sinter piloto

| Teste | Coque | Antracito | C.Vegetal <sup>1</sup> | C.Vegetal <sup>2</sup> |
|-------|-------|-----------|------------------------|------------------------|
| #1.1  | 100%  | 0%        | 0%                     | 0%                     |
| #1.2  | 45%   | 45%       | 10%                    | 0%                     |
| #1.3  | 40%   | 40%       | 20%                    | 0%                     |
| #2.2  | 25%   | 25%       | 50%                    | 0%                     |
| #2.3  | 37,5% | 37,5%     | 25%                    | 0%                     |
| #2.4  | 45%   | 45%       | 10%                    | 0%                     |
| #2.5  | 0%    | 0%        | 0%                     | 100%                   |
| #2.5a | 0%    | 0%        | 0%                     | 100%                   |
| #2.6  | 25%   | 25%       | 0%                     | 50%                    |
| #2.7  | 37,5% | 37,5%     | 0%                     | 25%                    |
| #2.8  | 45%   | 45%       | 0%                     | 10%                    |

Obs.:

<sup>1</sup> Granulometria 0 a 10mm (tamanho médio 2,51mm);<sup>2</sup> Granulometria 5 a 10mm (tamanho médio 5,34mm)

O objetivo foi buscar participações de carvão vegetal nas proporções 10, 20, 25, 50 e 100%; em duas granulometrias (2,51 e 5,34mm). A participação do antracito como constituinte base da mistura ao lado do coque deve-se ao fato de que este é uma realidade na operação em escala industrial em virtude das variações sazonais de disponibilidade e de preços do coque no mercado.

As frações granulométricas estabelecidas foram determinadas como resultantes do peneiramento das amostras de carvão vegetal em malhas de 0 a 10 mm, resultando na fração fina (2,51mm em média) e 5 a 10 mm, resultando na fração grossa (5,34mm e média). É fato que a granulometria objetivada em processos de escala real para os combustíveis coque e antracito aponta valores < 3mm. No entanto, a escolha da malha até 10 mm foi baseada na maior reatividade do carvão vegetal em suas frações mais finas. Estudos posteriores com frações mais elevadas poderão ser realizados visando obter o ponto ótimo de trabalho com carvão vegetal.

Ressalta-se que não foi possível realizar a queima com 100% de carvão vegetal na fração fina (TM 2,51 mm), pois o mesmo não permitiu as condições mínimas para sinterizar a mistura. A amostra de 100% carvão vegetal na fração grossa (TM 5,34mm)

foi repetida justamente pela grande variabilidade de resultados nas triplicatas, o que gerou as queimas #2.5 e #2.5a.

Para cada mistura foram realizadas diversas determinações que podem ser classificadas entre parâmetros das mistura, operacionais e de qualidade.

Os parâmetros da mistura são:

- Umidade da mistura (%); determinada pela quantificação da massa de água presente na mistura a sinterizar, expressa relativamente à massa da mistura.
- Peso carregado seco (kg); determinado pela quantidade total dos insumos carregados descontados da umidade.
- Granulometria (mm); determinado das frações percentuais de cada faixa granulométrica para expressar o Tamanho Médio em milímetros.

Os parâmetros operacionais são:

- Produtividade ( $t/m^2/dia$ ); expressa a eficiência do processo em termos de geração de sinter produto, e que é expressada pela eq. (6.1):

$$P = \frac{SA}{t} \quad (6.1)$$

Sendo:

S: Quantidade de sinter produzido no teste (ton)

A: Área do *sinter pot* perpendicular à frente de queima ( $m^2$ )

Ts: Tempo de sinterização (dias)

- Temperatura de queima ( $^{\circ}C$ ); obtida pelos termopares colocados ao longo do *sinter pot*.
- Temperatura máxima de exaustão ( $^{\circ}C$ ); que é a máxima temperatura registrada nos gases de exaustão.
- Tempo de sinterização (min); que é o tempo necessário à sinterização da mistura. Sua determinação leva em conta a temperatura e a concentração de  $O_2$  nos gases de exaustão.
- Eficiência de combustão; expressa pela eq. (6.2):

$$\eta = \frac{|\text{CO}_2|}{|\text{CO}_2| + |\text{CO}|} \quad (6.2)$$

Sendo:

[CO] e [CO<sub>2</sub>]: Concentrações nos gases de exaustão em ppm.

Os parâmetros de qualidade são:

- Basicidade do sinter; dada pela relação entre %CaO/%SiO<sub>2</sub>.
- RDI (*Reductibility Degradation Index*): É o teste de degradação do sinter sob atmosfera redutora, e representa a degradabilidade do sinter que ocorre no interior do alto-forno durante o seu consumo, quando a carga atinge níveis de temperatura entre 400 e 600°C.
- RI (*Reductibility Index*): Ensaio que determina o índice o qual estabelece a quantidade de oxigênio do sinter que é removida pelo gás redutor no interior do alto-forno. De acordo com Honorato (2005), a redutibilidade é importante para o estabelecimento de critérios comparativos de avaliação do comportamento de carga metálica, podendo suas variações serem associadas ao *coke rate*, ao grau de redução indireta no alto-forno, à taxa de utilização do gás redutor entre outros, parâmetros estes ligados ao desenvolvimento das reações de redução na cuba dos altos fornos.
- *Shatter Test*: Ensaio físico que tem por finalidade medir a maior ou menor facilidade que o sinter de gerar finos por meio de ações mecânicas (queda). O resultado expressa o índice de resistência a frio do sinter a quedas e entre choques simulando o que o material sofre desde a sua produção até o seu consumo nos altos-fornos. Esta degradação prejudica a permeabilidade da carga no alto-forno, diminuindo assim a produção (HONORATO, 2005).

Cabe mencionar considerações sobre o cálculo da eficiência de combustão ( $\eta$ ), que expressa a extensão da destruição do CO no processo de combustão, ou seja, é tanto melhor quanto mais próximo de 1,0, indicando que as reações de combustão ocorrem em sua totalidade, tendo como produto final o CO<sub>2</sub>. O fato é que nem todo CO<sub>2</sub> produzido no processo de sinterização é oriundo da queima do combustível. Ooi

*et al* (2011) estabelece que cerca de 25% do CO<sub>2</sub> é oriundo da calcinação do calcário presente na mistura.

Em uma avaliação dos dados utilizados nos testes desta tese, considerando-se um teor de carbono do coque, antracito e carvão vegetal respectivamente 86, 85 e 56%; considerando também que o grau de pureza do calcário utilizado possui uma quantidade de CaCO<sub>3</sub> da ordem de 60%, chega-se à uma participação percentual estimada nas emissões de CO<sub>2</sub> de 24,8% oriunda do uso de calcário (máximo 33,5% e mínimo 13,0%), o que está em consonância com a referência.

## 6.3 Resultados e Discussões

### 6.3.1 Análise dos Dados Operacionais

Com base nas medições realizadas durante os testes, é possível determinar o perfil de temperaturas obtidas pelos termopares na mistura (T1 e T2) e nos gases de exaustão (T3).

Na figura 6.9, observa-se a variação do perfil de temperatura para a mistura contendo 100% de coque, considerada como base de análise. Pode ser verificado que o máximo registrado foram temperaturas da ordem de 450 a 500°C, que é bem inferior às temperaturas de frente de queima observadas na escala industrial, da ordem de 1200 a 1300°C. A razão principal está ligada ao posicionamento do termopar no interior do *sinter pot*, o qual foi localizado faceando o mesmo. Logo, a interpretação dos dados deve ser feita de maneira referencial, ou seja, comparativamente aos resultados obtidos para 100% de coque, e não em valores absolutos comparáveis com resultados reais em escala industrial.

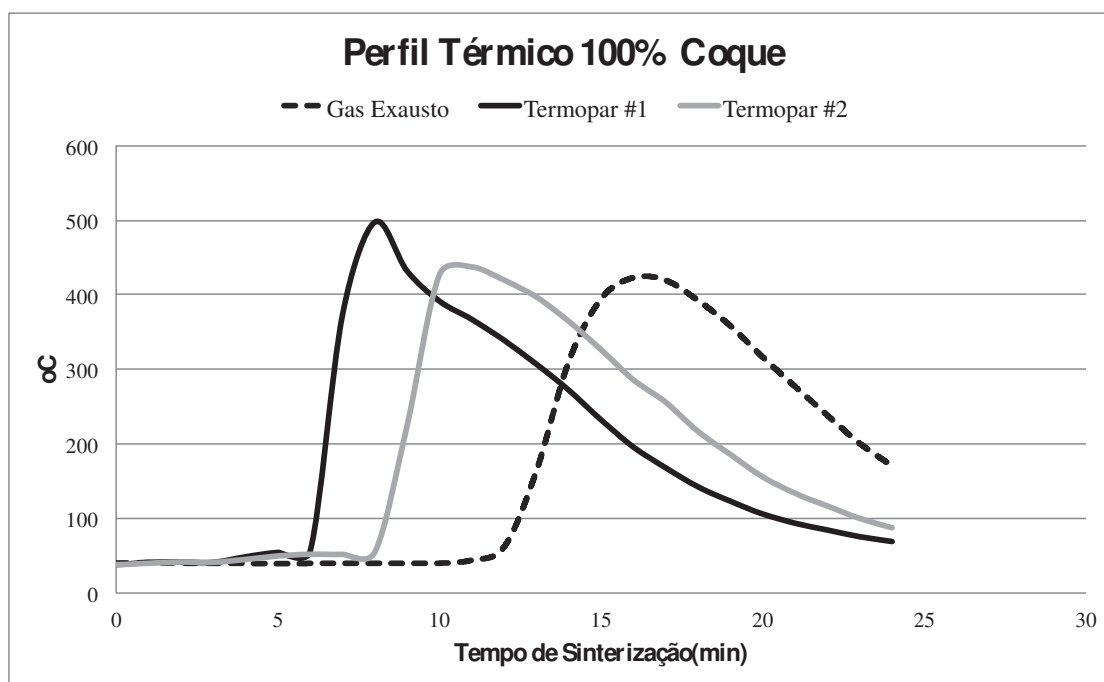


Figura 6.9 – Perfil de temperatura nos testes piloto para 100% de coque na mistura.

Nas figuras 6.10, 6.11 e 6.12, podem ser visualizadas as variações do perfil térmico em diferentes participações do carvão vegetal (0, 10, 25, 50 e 100%) onde foi utilizada uma granulometria média (TM) de 5,34mm; nos Termopares T1, T2 e T3.

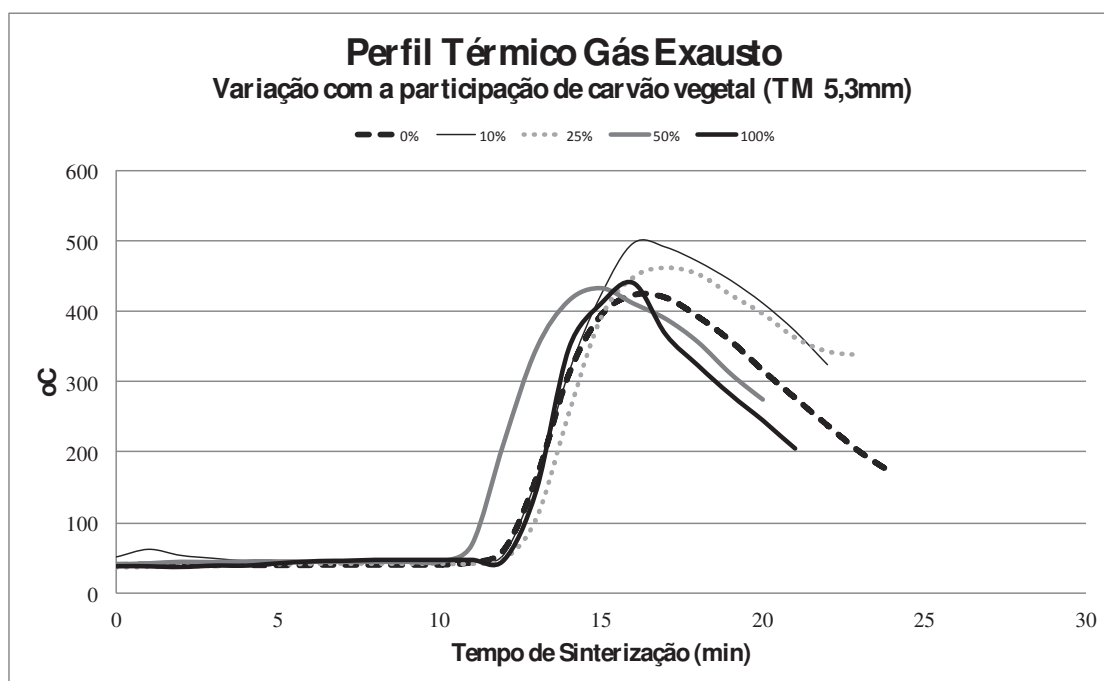


Figura 6.10 – Perfil de temperatura – gás exausto (termopar T3)



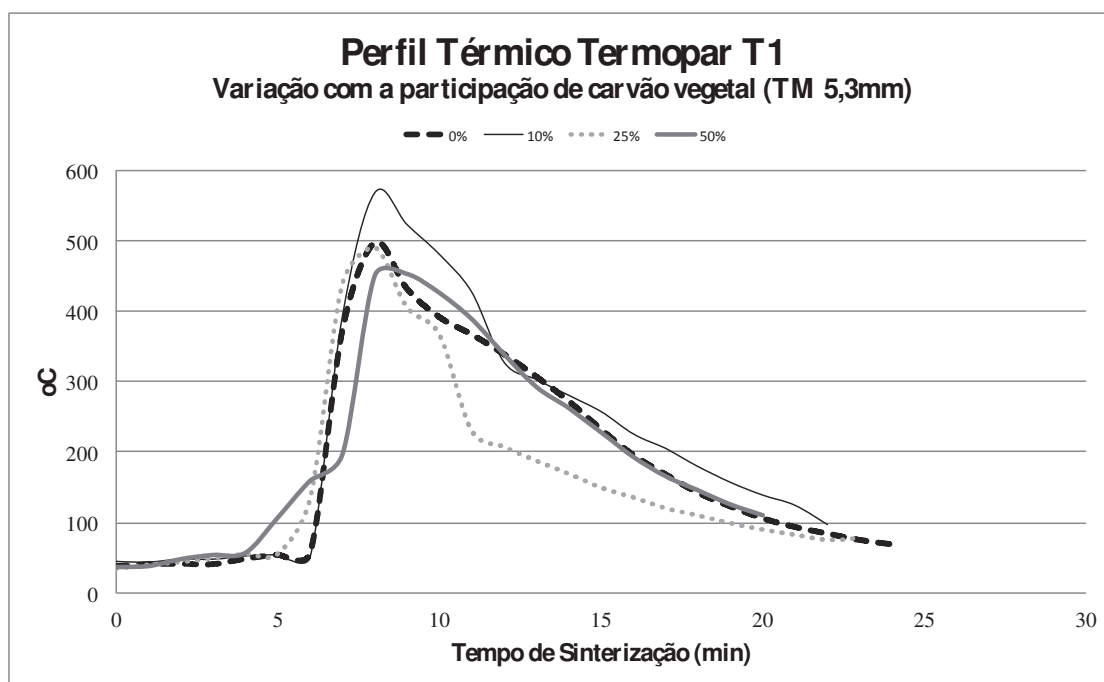


Figura 6.11 – Perfil de temperatura – termopar T1

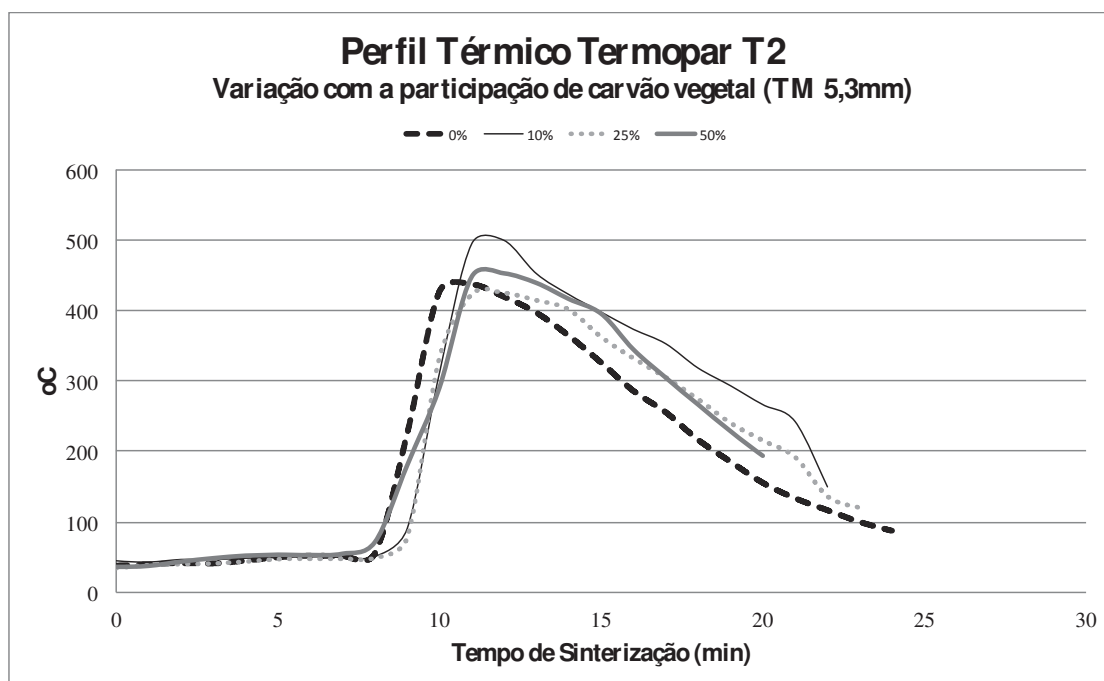


Figura 6.12 – Perfil de temperatura – termopar T2

Avaliando-se os resultados, a queima referente a mistura contendo 100% de carvão vegetal para os termopares 1 e 2 apresentou comportamento atípico das demais, cuja variação pode ser devida a fatores de processo ou fatores dos equipamentos de medição, logo, foi excluída da análise nas figuras 6.11 e 6.12.

Verifica-se que, em uma primeira análise, comparativamente com o perfil térmico apresentado pela mistura contendo 100% de coque, as demais misturas possuem características de boa sinterização, uma vez que perfil é qualitativamente similar à referência (mistura com 100% de coque).

Na figura 6.12 é ilustrada a influência do comportamento do tamanho médio do combustível para uma mesma participação percentual de carvão vegetal na mistura, neste caso 50%. Observa-se que a mistura de menor tamanho (2,5 mm) apresenta um perfil de temperatura bem diferente daquele obtido para a mistura de maior tamanho (5,3 mm). Isto deve-se ao fato de que quanto mais fina a mistura for, haverá uma influência na permeabilidade da mistura bem como da rapidez na combustão do carvão vegetal, não permitindo uma boa sinterização, razão pela qual a análise dos dados do perfil térmico concentrou-se na mistura de tamanho médio 5,3mm.

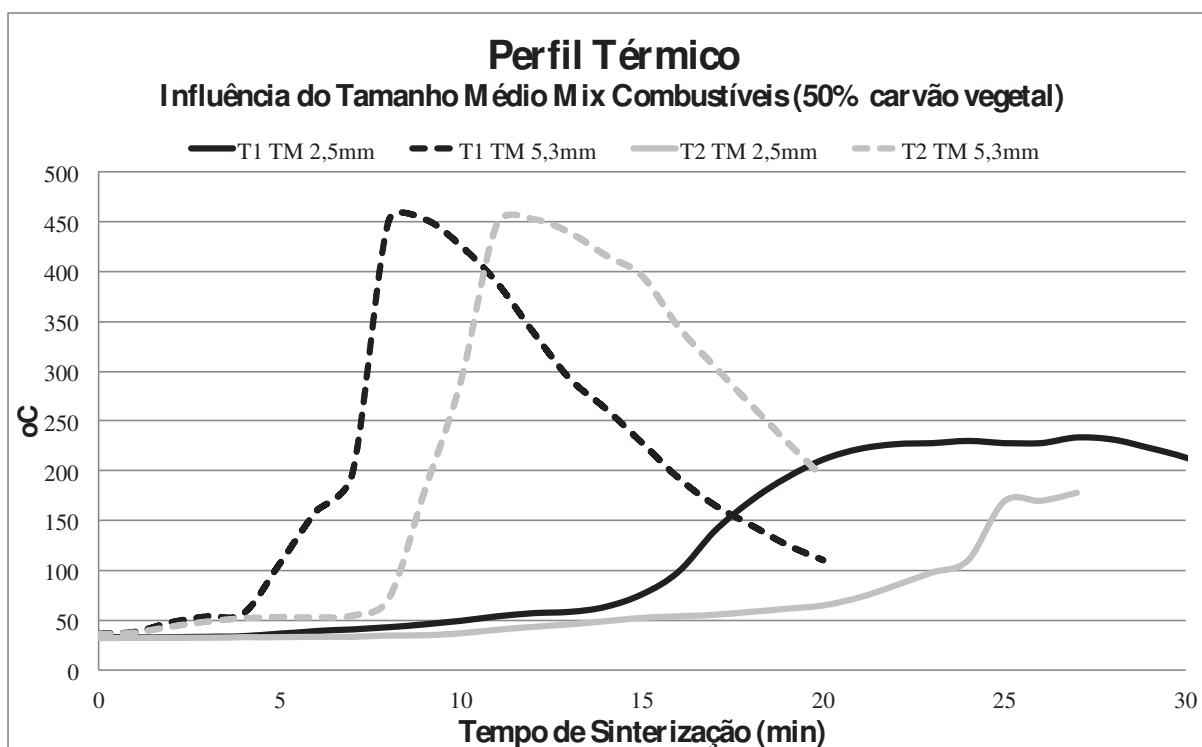


Figura 6.13 –Perfil de temperatura – termopares T1 e T2 para 50% de carvão vegetal – influência do tamanho médio do combustível

A tabela 6.4 apresenta os resultados operacionais obtidos para cada queima de mistura realizada, sendo importante avaliar duas grandezas decorrentes dos testes: (i) a produtividade, e (ii) o tempo de sinterização. Por definição, quanto menor for o tempo de sinterização ( $T_s$ ) maior será a produtividade ( $P$ ). No entanto, também há a

influência da quantidade de sinter produzido que é a garantia de que o processo atingiu os objetivos na sua totalidade. Logo, o recomendável seria buscar a maior produtividade com o menor tempo de sinterização possível.

A figura 6.14 ilustra de maneira resumida os resultados encontrados avaliando-se a produtividade comparativamente ao tempo de sinterização. Observa-se uma concentração de resultados com as participações percentuais de carvão vegetal entre 10 e 25%, com valores satisfatórios quando comparados a referência de 100% de coque. O uso da fração fina ( $TM=2,51mm$ ) apresentou-se com baixa produtividade para as misturas de 50% e 100% de carvão vegetal, o que era de certa forma esperado dadas as características do produto em função da sua menor permeabilidade na carga.

A mistura com 100% de carvão vegetal para a fração grossa ( $TM= 5,34mm$ ) já mostrou melhores resultados, no entanto ainda aquém de uma situação que poderia ser considerada viável. No entanto, para um participação de 50% de carvão vegetal os resultados foram expressivos, aproximando bastante da referência (mistura com 100% de coque), o que leva a uma possibilidade real que deverá ser objeto de estudos mais detalhados.

Tabela 6.4 – Resultados operacionais dos testes experimentais

| Teste | Umidade<br>Mistura | Consumo<br>Combustível | TM <sup>1</sup> | Produt.                   | Tempo<br>Sinter. | Eficiência<br>Combustão | Basicidade | RDI  | RI   | <5mm | Shatter |
|-------|--------------------|------------------------|-----------------|---------------------------|------------------|-------------------------|------------|------|------|------|---------|
|       | %                  | kg/ton<br>sinter       | mm              | ton/m <sup>2</sup><br>dia | min              | -                       | -          | %    | %    | %    | %       |
| #1.1  | 5,6                | 49,6                   | 2,3             | 55,3                      | 17               | 0,82                    | 1,75       | 22,6 | 74,1 | 22,0 | 76,7    |
| #1.2  | 5,8                | 62,0                   | 2,4             | 51,5                      | 17               | 0,76                    | 1,82       | 25,8 | 72,8 | 17,3 | 77,8    |
| #1.3  | 5,7                | 68,9                   | 2,3             | 49,9                      | 17               | 0,69                    | 1,83       | 19,1 | 71,4 | 16,5 | 80,0    |
| #2.2  | 6,2                | 93,2                   | 2,4             | 31,0                      | 27               | 0,69                    | 2,11       | 18,8 | 76,5 | 39,5 | 67,4    |
| #2.3  | 6,4                | 75,3                   | 2,3             | 48,2                      | 19               | 0,72                    | 2,14       | 24,1 | 69,3 | 15,6 | 80,0    |
| #2.4  | 6,3                | 65,1                   | 2,4             | 51,5                      | 17               | 0,75                    | 2,05       | 17,3 | 71,2 | 15,5 | 76,1    |
| #2.5  | 6,0                | 95,1                   | 2,2             | 30,1                      | 21               | 0,65                    | 2,11       | 29,3 | 59,2 | 41,0 | 62,8    |
| #2.5a | 6,7                | 95,0                   | 2,2             | 40,6                      | 21               | 0,65                    | 2,11       | 29,3 | 59,2 | 40,0 | 62,8    |
| #2.6  | 6,5                | 76,7                   | 2,4             | 54,5                      | 15               | 0,67                    | 2,05       | 18,4 | 74,0 | 15,6 | 75,8    |
| #2.7  | 6,3                | 70,5                   | 2,4             | 47,8                      | 17               | 0,67                    | 2,09       | 18,0 | 74,0 | 15,0 | 77,9    |
| #2.8  | 5,9                | 63,4                   | 2,3             | 51,3                      | 17               | 0,76                    | 2,03       | 16,4 | 75,0 | 15,2 | 76,5    |

Obs.:

<sup>1</sup>TM: Tamanho Médio da mistura

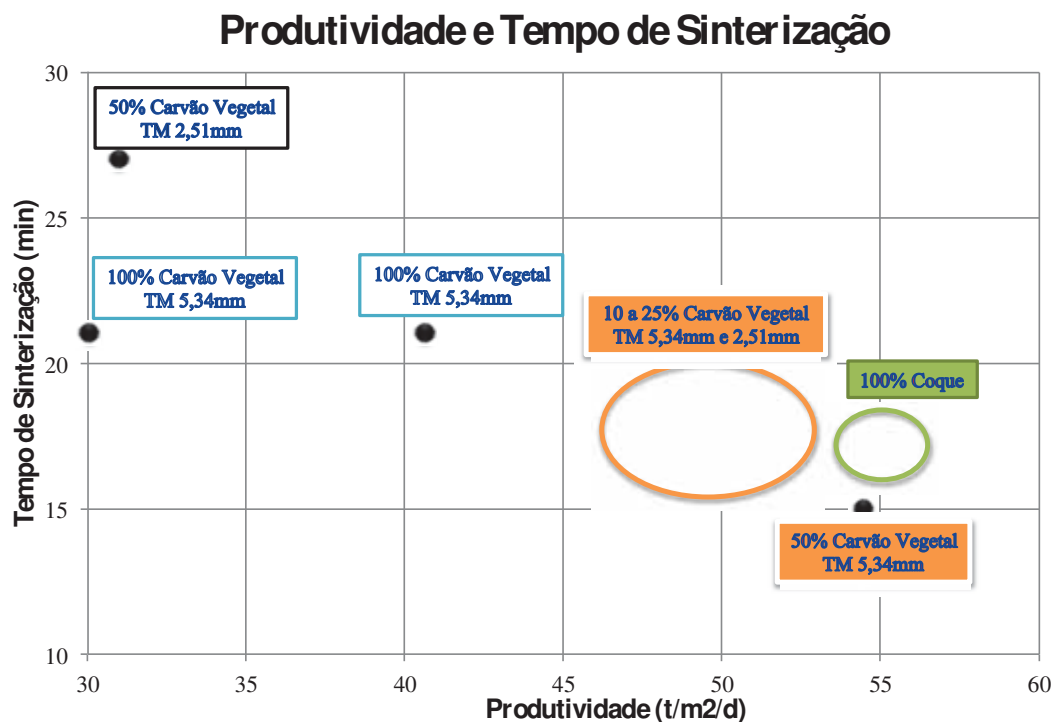


Figura 6.14 – Análise comparativa: produtividade e tempo de sinterização

Também deve ser ressaltada a questão relativa ao consumo específico de combustíveis. Pela menor reatividade do carvão vegetal, bem como por sua menor participação percentual de carbono fixo em relação a referência (mistura com 100% de coque), era de se esperar um maior consumo específico de combustível com o aumento da participação do carvão vegetal. A figura 6.15 ilustra os dados encontrados nos testes experimentais.

Verifica-se que as misturas contendo 50% de carvão vegetal apresentaram em média consumos específicos cerca de 70% a mais que o caso base, sendo que para 100% de carvão vegetal, o consumo praticamente dobra. Esta é uma situação de relevante interesse e que necessita aprofundamentos maiores em pesquisas posteriores, mas não desqualifica os resultados encontrados neste estudo.

No caso de uma possibilidade de uso em escala real, uma análise de custo/benefício é necessária, bem como a seleção de carvões vegetais com teores de carbono fixo maiores que aqueles normalmente encontrados, e que foi o caso específico do desenvolvimento da tese.

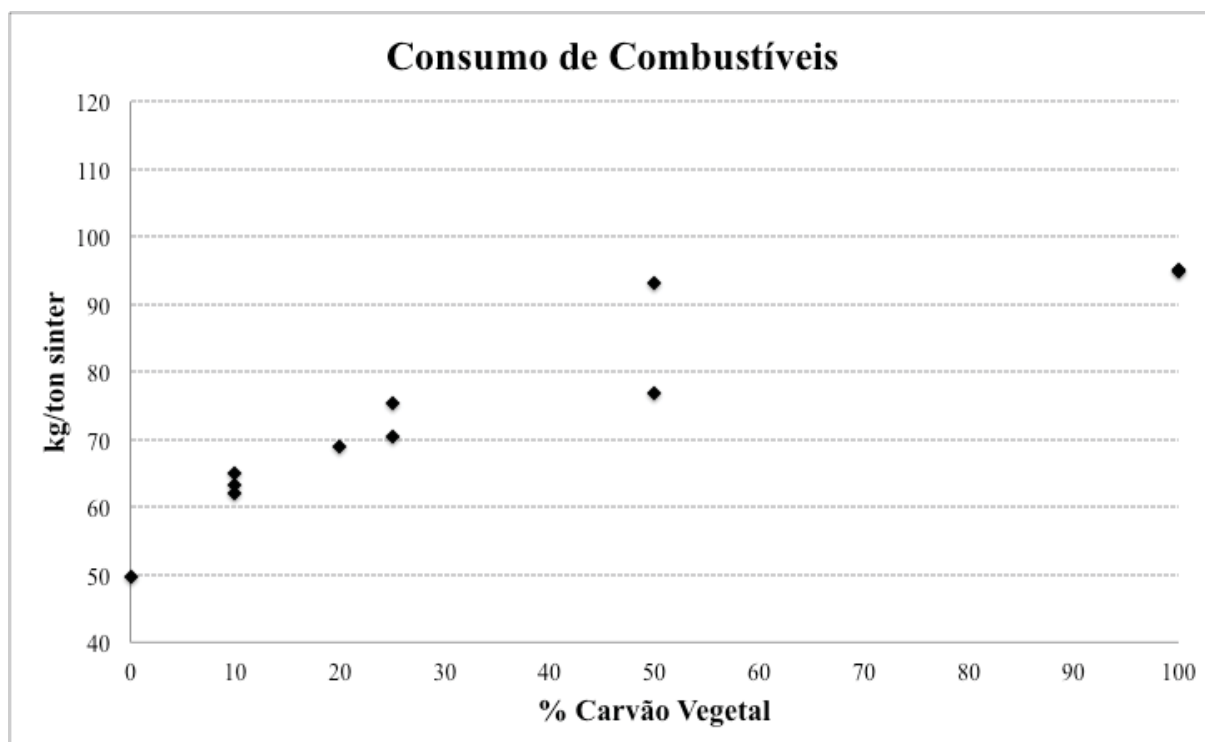


Figura 6.15 – Consumo específico de combustível em função da participação de carvão.

### 6.3.2 Análise dos Dados de Qualidade

A análise dos resultados obtidos no MEV resumem-se a interpretação das imagens das amostras com participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis, utilizando-se magnitude de 50x, 500x e 1000x na contextualização dos resultados.

Para fins de comparação foi considerada como condição base a mistura #1.1 do plano do experimento, ou seja, participação de 100% de coque, ilustrado na figura 6.16. Pode-se verificar a formação regular de cálcio ferrita com boa distribuição dos poros, que é a condição estrutural do sinter objetivada no processo de sinterização.

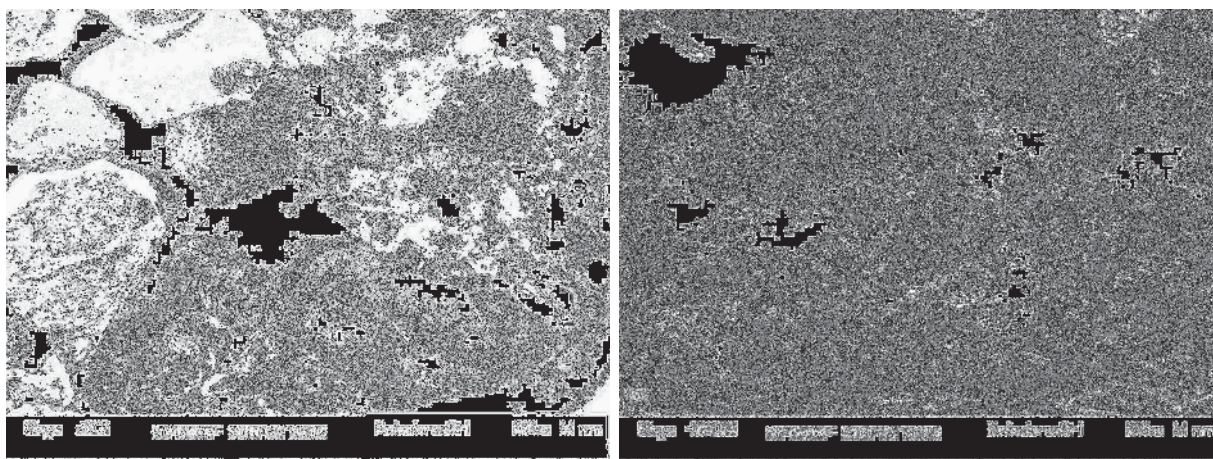


Figura 6.16 – Análises MEV realizadas (mistura com 100% coque TM 5,3mm e aumento de 50X e 1000x)

Verifica-se que os resultados das demais amostras apresentam sinter de qualidade aceitável naqueles obtidos das misturas #2.6 e #2.8, que correspondem respectivamente à participação de 50 e 10% de carvão vegetal para o tamanho médio de 5,3mm.. As figuras 6.17 e 6.18 ilustram estas duas situações.

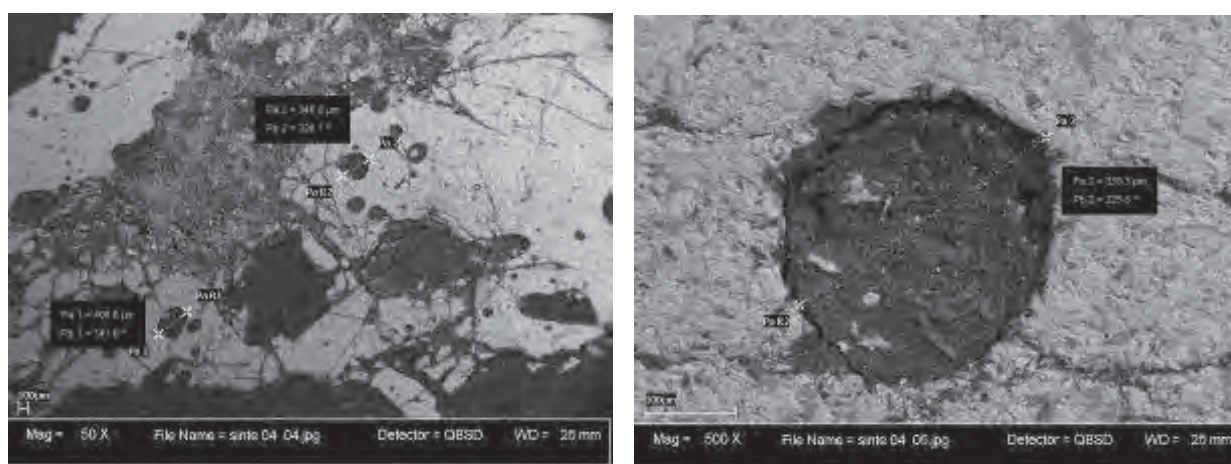


Figura 6.17 – Análises MEV realizadas (mistura com 10% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x)



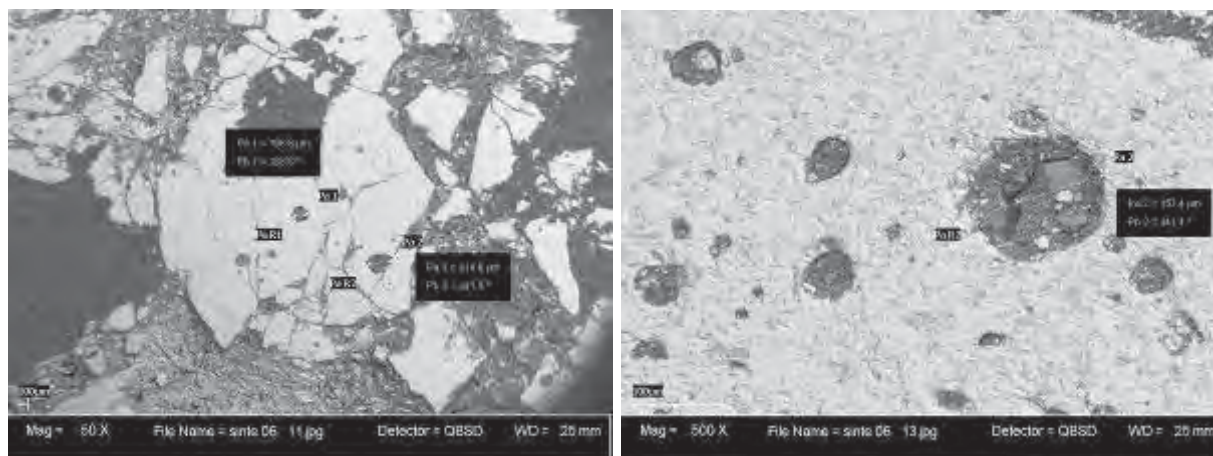


Figura 6.18 – Análises MEV realizadas (mistura com 50% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x)

Pode ser afirmado que para a condição de 10% de carvão vegetal, há uma formação de cálcio ferrita acicular com tamanho de poro variando de 330 a 500  $\mu\text{m}$ , presença de silicatos e também de pontos de materiais não reagidos, provavelmente calcário, em função da reatividade do carvão vegetal.

Na condição de 50% de carvão vegetal, a presença de silicatos e materiais não reagidos aumenta significativamente, porém ainda em uma situação aceitável do ponto de vista de qualidade final do material. Há um início de formação de cálcio ferrita envolvida por silicatos. Porém, para que se atinja o nível de qualidade desejável, há a necessidade de elevar, de forma considerável, o aporte térmico no processo, consequentemente, elevando o consumo de combustíveis.

Também foi analisada a condição de 100% de carvão vegetal conforme figura 6.19, onde apresenta uma grande quantidade de silicatos com poucos pontos de início de formação cálcio ferrita, provavelmente pela baixa reatividade da mistura e menor aporte térmico do carvão vegetal. Isto leva a crer que esta condição não é aceitável do ponto de vista de qualidade estrutural do sinter.



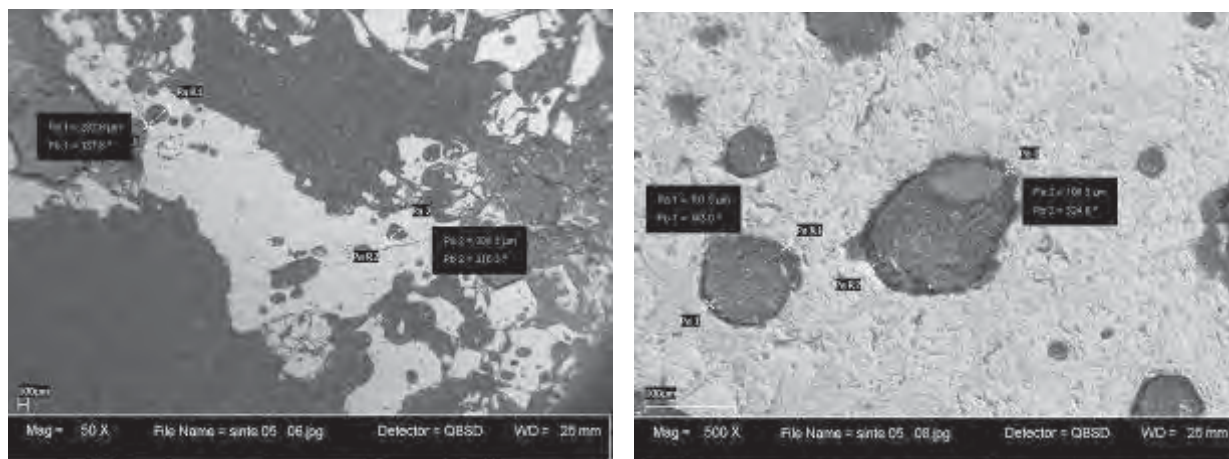


Figura 6.19 – Análises MEV realizadas (mistura com 100% carvão vegetal TM 5,3mm e aumento de 50X e 500x)

A tabela 6.5 apresenta os resultados das análises químicas dos principais parâmetros do sinter produzido em cada queima.

Para todas as queimas, objetivou-se fixar a basicidade do sinter próximo a 2,0. Contudo, para alguns casos, houve alteração dos outros parâmetros de qualidade, tais como FeO e MgO.

Com relação ao FeO, a variação deu-se devido às condições de aporte térmico oferecido pelo combustível, condição de qualidade da mistura e parâmetros de processo.

Já para o MgO, a variação deu-se pela necessidade de realizar o balanço de CaO e SiO<sub>2</sub> na mistura, para acerto da basicidade, e com isso, foi ajustado o consumo de calcário dolomítico para cada mistura. Entretanto, como este insumo é utilizado para acerto também a quantidade de MgO houve a variação da qualidade do sinter nos testes realizadas.

Tabela 6.5 – Análise química do sinter – principais elementos

| <b>Teste</b> | <b>FeO<br/>(%)</b> | <b>Fe Total<br/>(%)</b> | <b>P<br/>(%)</b> | <b>S<br/>(%)</b> | <b>MgO<br/>(%)</b> |
|--------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| <b>#1.1</b>  | 7,8                | 57,1                    | 0,04             | 0,02             | 1,65               |
| <b>#1.2</b>  | 8,9                | 57,4                    | 0,04             | 0,02             | 1,55               |
| <b>#1.3</b>  | 8,6                | 57,5                    | 0,04             | 0,04             | 1,50               |
| <b>#2.2</b>  | 7,6                | 54,8                    | 0,04             | 0,03             | 2,56               |
| <b>#2.3</b>  | 7,9                | 57,3                    | 0,04             | 0,02             | 1,82               |
| <b>#2.4</b>  | 8,7                | 57,6                    | 0,04             | 0,02             | 1,79               |
| <b>#2.5</b>  | 5,5                | 58,5                    | 0,04             | 0,01             | 1,81               |
| <b>#2.5a</b> | 5,5                | 58,5                    | 0,04             | 0,01             | 1,81               |
| <b>#2.6</b>  | 8,4                | 57,4                    | 0,04             | 0,01             | 1,81               |
| <b>#2.7</b>  | 8,9                | 57,8                    | 0,04             | 0,02             | 1,82               |
| <b>#2.8</b>  | 9,2                | 57,9                    | 0,04             | 0,01             | 1,77               |

Importante ressaltar, que para maiores quantidades de carvão vegetal tem-se a necessidade de maior material corretivo para a redução de  $\text{SiO}_2$ , havendo a necessidade de elevar o %CaO, seja pelo calcário ou seja pela cal, inferindo em elevação do custo do sinter. Cabe mencionar também que a elevação da quantidade de MgO no sinter implica em perda de qualidade, rendimento, produtividade e elevação do consumo de combustíveis.

### 6.3.3 Análise dos Dados Ambientais

Conforme elucidado no item 3.3, foram realizadas diversas medições dos efluentes atmosféricos gerados durante os testes para quantificação de material particulado e gases, destacando-se aí não só a caracterização dos parâmetros considerados como comuns, mas também dioxinas e furanos.

As tabelas 6.6 e 6.7 apresentam os resultados médios de cada parâmetro para cada condição de participação de combustíveis. Pela análise dos resultados obtidos no

perfil de queima nas misturas, direcionou-se a análise para os valores gerados onde a granulometria do carvão vegetal apresentou um tamanho médio de 5,3mm.

Tabela 6.6 – Resultados do monitoramento das emissões

| <b>Carvão vegetal<sup>1</sup></b> | <b>Mat.Part.<br/>mg/Nm<sup>3</sup></b> | <b>SO<sub>2</sub><br/>ppm</b> | <b>NOx<br/>ppm</b> | <b>CH<sub>4</sub><br/>ppm</b> |
|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 0%                                | 61,7                                   | 68,1                          | 0                  | 12,8                          |
| 100%                              | 82,1                                   | 59,6                          | 7,9                | 9.219                         |
| 50%                               | 69,5                                   | 10,5                          | 0                  | 11.515                        |
| 25%                               | 69,1                                   | 73,8                          | 13,6               | 803                           |
| 10%                               | 38,8                                   | 66,7                          | 26,6               | 288                           |

Obs.:

<sup>1</sup>Resultados considerados em relação ao experimento com tamanho médio da mistura de combustíveis igual a 5,3mm

Tabela 6.7 – Resultados do monitoramento das emissões (cont.)

| <b>Carvão vegetal<sup>1</sup></b> | <b>HCt<br/>ppm</b> | <b>CO<br/>ppm</b> | <b>O<sub>2</sub><br/>%</b> | <b>CO<sub>2</sub><br/>%</b> | <b>TCDD/F<br/>adim.<sup>2</sup></b> |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0%                                | 46,3               | 2.720             | 18,8                       | 1,22                        | 1,0                                 |
| 100%                              | 13.647             | 6.121             | 18,9                       | 1,15                        | 0,446                               |
| 50%                               | 17.810             | 8.735             | 17,8                       | 1,76                        | 0,441                               |
| 25%                               | 1.578              | 5.975             | 19,0                       | 1,21                        | 0,513                               |
| 10%                               | 696                | 4.223             | 18,6                       | 1,33                        | 0,810                               |

Obs.:

<sup>1</sup>Resultados considerados em relação ao experimento com tamanho médio da mistura de combustíveis igual a 5,3mm

<sup>2</sup>Valores adimensionais são relativos àqueles obtidos para 100% de coque.

Os resultados foram expressados em função da participação de carvão vegetal na mistura de forma a buscar-se avaliar justamente a eficiência deste. De uma maneira geral, os parâmetros material particulado, metano, hidrocarbonetos totais, monóxido de carbono e dioxinas/furanos apresentaram variações significativas. Em menor intensidade, porém, também com variações, dióxido de enxofre. Óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio praticamente não apresentaram variações.

Na figura 6.20 verifica-se que há um aumento na emissão de material particulado com a participação de carvão vegetal da ordem de 32% quando compara-se as

condições de mistura de 100 e 0% de carvão vegetal. Tal comportamento pode ser atribuído à própria natureza do carvão vegetal no tocante à gerar maior quantidade de partículas em seu manuseio.

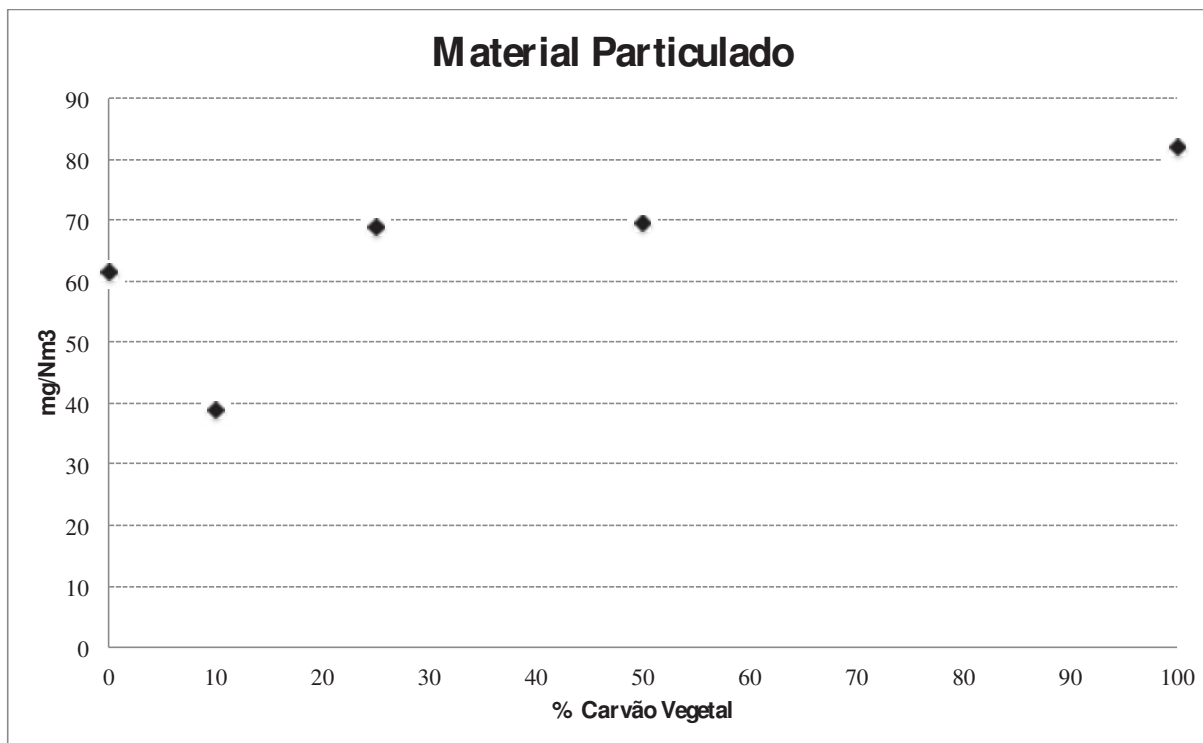


Figura 6.20 – Emissão de material particulado em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis

No entanto, pelo fato de ter sido apresentada uma queda na eficiência de combustão, bem como um aumento das emissões de monóxido de carbono e metano com a participação de carvão vegetal, a presença de maior quantidade de partículas também pode ser devida à presença de carbono não queimado.

Conforme a figura 6.21, observa-se também um aumento nas concentrações de metano elevando-se de patamares de 20 ppm a valores da ordem de 12 a 13 mil ppm com o aumento da participação de carvão vegetal na mistura. Isto pode ser reflexo principalmente da qualidade da matéria prima que, pelos resultados operacionais, leva a crer que há uma dificuldade em obter-se uma boa relação de combustão na queima do carvão vegetal. O mesmo comportamento reflete-se nas emissões de hidrocarbonetos totais.

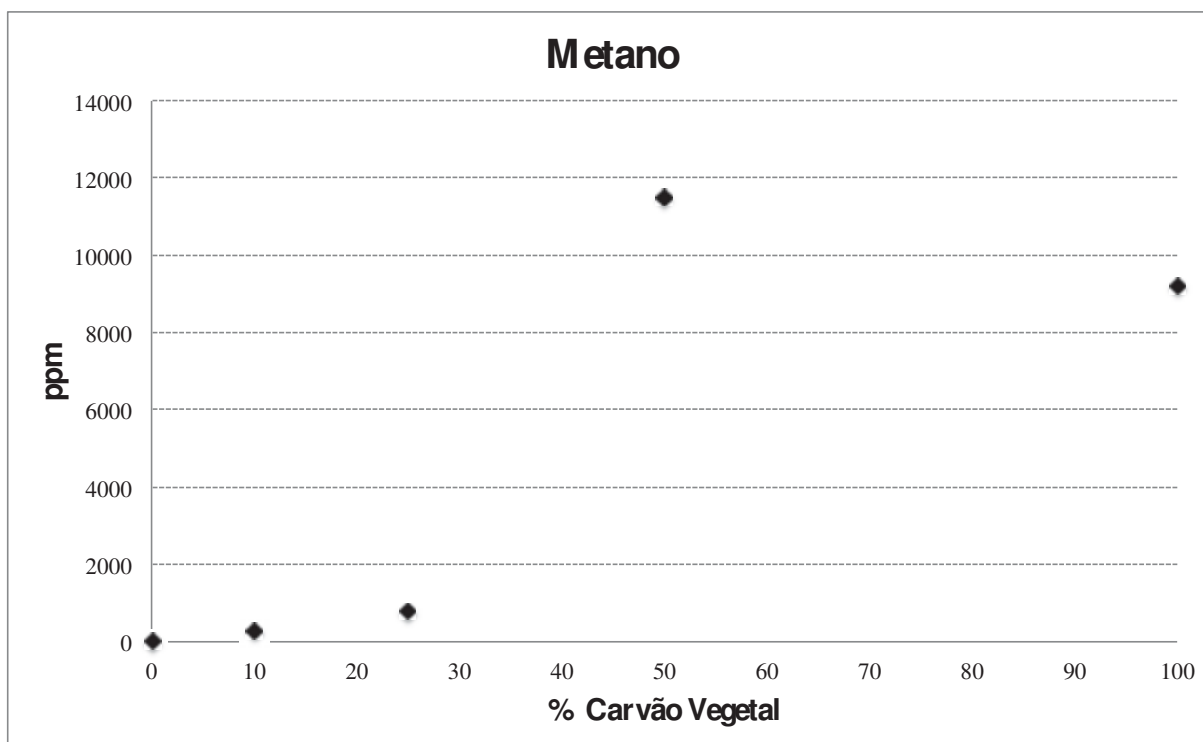
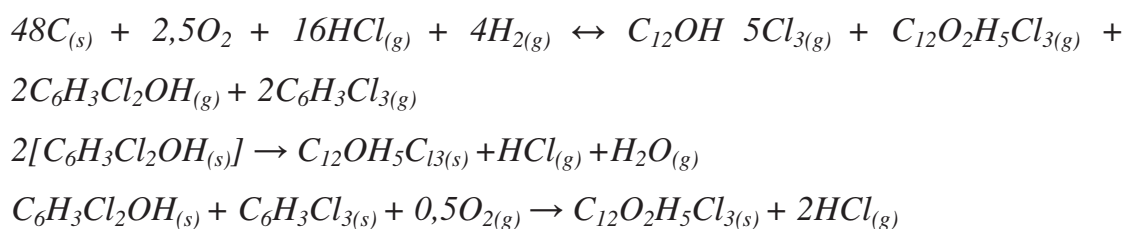


Figura 6.21– Emissão de metano em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis

Pelos resultados obtidos de acordo com a figura 6.22, há uma tendência perceptível de redução das emissões de dioxinas e furanos com o aumento da participação de carvão vegetal, da ordem de 50%. A razão pela qual ocorre tal fenômeno pode estar relacionada com a própria natureza do carvão vegetal em agir como um adsorvedor dos compostos de dioxinas e furanos formados ou mesmo até sobre a sua formação.

De acordo com Castro *et al* (2005) os compostos de dioxinas e furanos formam-se em um leito de sinterização conforme as seguintes reações:



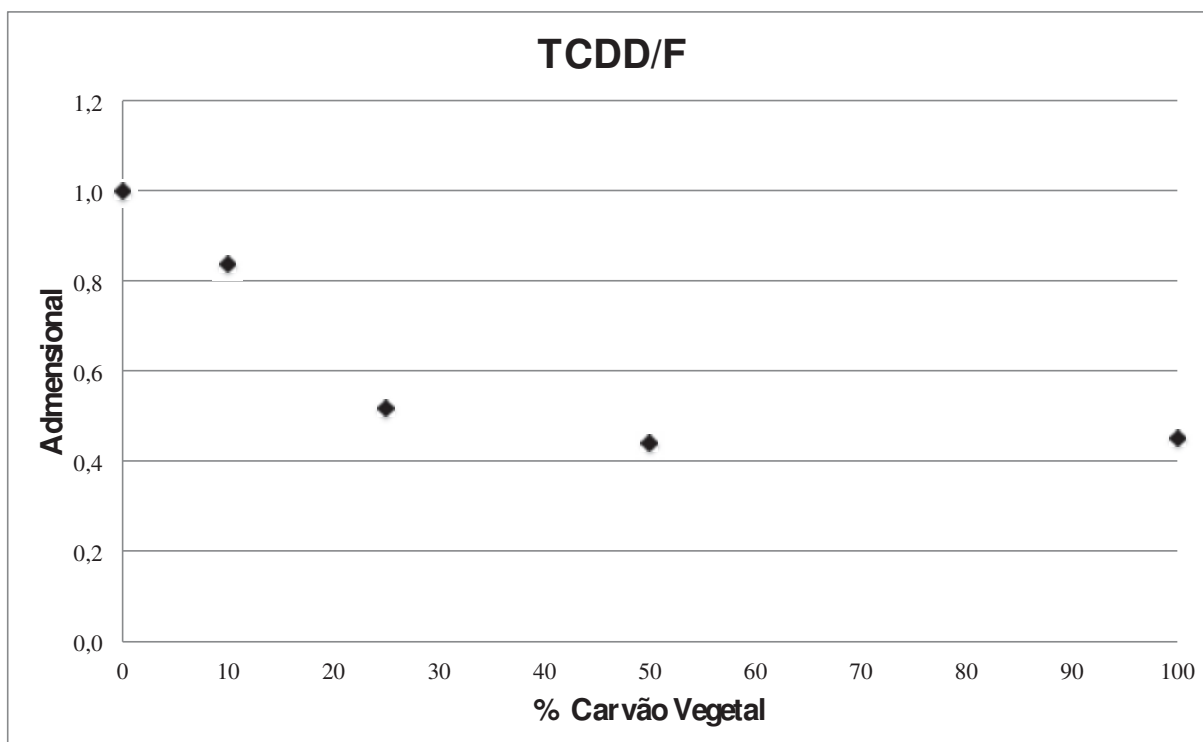


Figura 6.22 – Emissão de TCDD/F em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis

Suspeita-se que a morfologia do carvão vegetal pode ser o principal agente na inibição da formação ou mesmo na redução das emissões das mesmas através de um potencial fenômeno de adsorção.

Finalmente, é possível calcular-se a emissão total de gases efeito estufa com base em um balanço de massa no qual a participação do carbono oriundo do carvão vegetal seja zero para efeitos de formação de  $\text{CO}_2$ . Para tanto, a metodologia utilizada foi o balanço de massa (Nível 2) conforme elucidado no Capítulo 5.

No entanto, uma parcela significativa de metano é produzida com o aumento da participação do carvão vegetal, e deve ser adicionada àquela considerada no balanço de massa, devidamente corrigida para um *Global Warming Potential* igual a 21. Com isto, a seguinte configuração é possível de ser obtida, conforme figura 6.23.

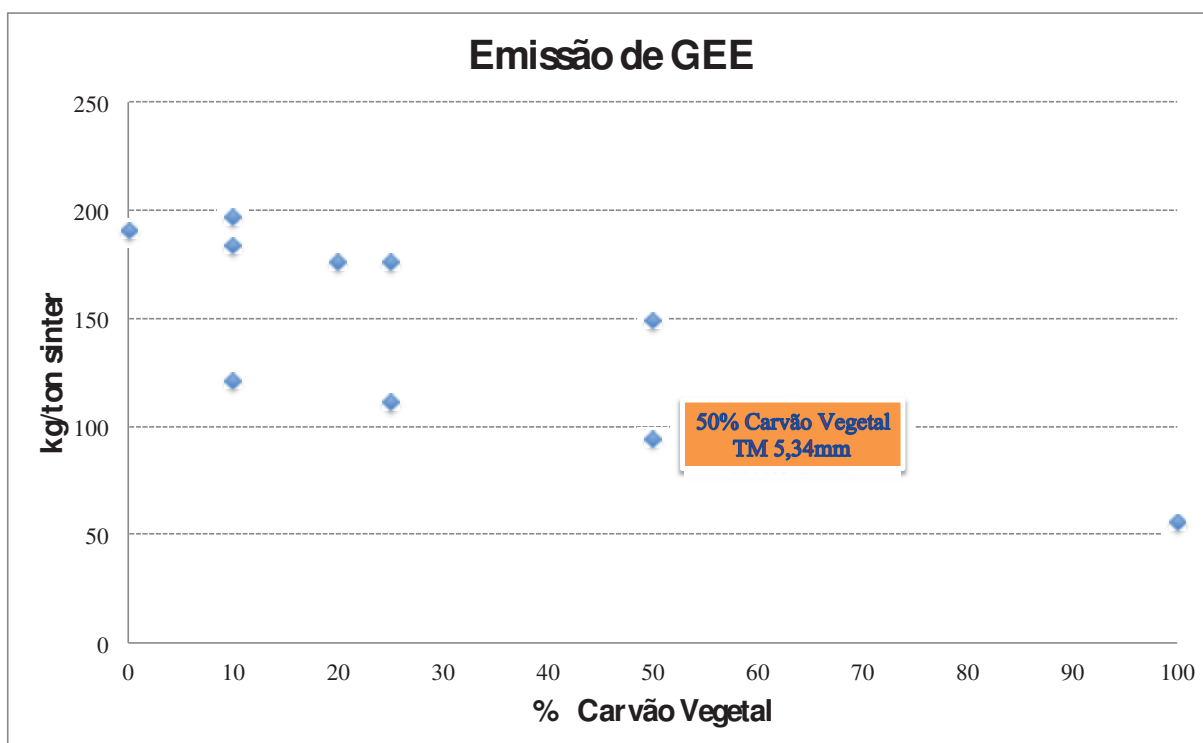


Figure 6.23 – Emissão de GEE em função da participação de carvão vegetal na mistura de combustíveis

Observa-se uma queda das emissões específicas de GEE da ordem de 200 para 50 kg/t de sinter, o que configura uma redução de 75%, quando comparado a condição de 100% de participação de carvão vegetal.

Comparativamente aos resultados explicitados no Capítulo 5, figura 5.3, para os exemplos citados referente à valores reais, as emissões específicas para o Nível 2 mostraram-se da ordem de 269kg/t sinter, ou seja, ligeiramente superior aos valores obtidos na escala piloto. Isto é explicado pelas condições do experimento onde há uma maior controle das variáveis de processo em relação a situação prática real. Portanto, pode-se assumir que os valores encontrados em escala piloto estão em consonância com os resultados reais.

Considerando-se as variáveis de processo, operacionais e de qualidade do sinter, a participação de 50% de carvão vegetal mostra-se viável para uma posterior investigação em escala industrial e proporciona uma redução da ordem de 50% da emissão específica de Gases Efeito Estufa.

## 7 CONCLUSÕES

O uso de biomassa renovável para a produção de combustíveis como o carvão vegetal é um tema complexo, principalmente quando considerado um insumo energético na produção de aço em relação às suas características energéticas e propriedades físico-químicas.

Uma questão ainda em discussão refere-se ao nível de neutralidade da biomassa renovável. É fato que a experiência brasileira já demonstrou isso em relação à produção de carvão vegetal através de eucalipto plantado em florestas renováveis, que é uma das formas mais eficientes de conversão de radiação solar em biomassa. No entanto, muito ainda precisa ser desenvolvido para outras espécies em outras partes do planeta, no caso da consideração de fato do carvão vegetal como um dos insumos efetivos da produção de aço mundial.

Outro ponto limitador do seu uso é a disponibilidade do recurso. Conforme abordado no item 3.4, as tendências no Brasil são de que haverá um déficit de carvão vegetal nos próximos anos caso a demanda prevista mantenha o seu curso, limitando a utilização em novos processos em substituição ao carvão mineral. Esta situação, associada às dificuldades de logísticas que o país enfrenta, pode inviabilizar economicamente qualquer tipo de novo projeto siderúrgico que venha a converter o uso de carvão mineral para carvão vegetal.

Entretanto, uma vez que as tecnologias de ruptura para produção de aço necessitaram um certo prazo para desenvolvimento em escala industrial, a viabilização do carvão vegetal através da facilitação em todos os níveis de dificuldade de sua cadeia produtiva é de especial interesse para o país.

Testes em escala piloto foram realizados para verificar o impacto ambiental do uso de carvão vegetal na produção de sinter, com objetivo de reduzir as emissões de gases efeito estufa.

Diversas queimas foram realizadas, variando-se a participação da quantidade de carvão vegetal em 0, 10, 25, 50 e 50%, em duas granulometrias diferentes. Observou-se um aumento de 32% nas emissões de material particulado, além de um crescimento



expressivo na concentração de metano de 20 a cerca de 13 mil ppm. Reduções foram verificadas nas concentrações de dioxinas e furanos da ordem de 50% cujas causas merecem atenção em estudos futuros.

Na quantificação global das emissões de GEE, apesar do aumento significativo das emissões de metano com a participação de carvão vegetal, verificou-se que uma redução de 50% na emissão específica de gases efeito estufa é viável do ponto de vista ambiental como operacional.

Cabe destaque para a participação em massa de combustíveis com 10 e 50% de carvão vegetal na mistura, cujos parâmetros operacionais e de qualidade apontam uma possibilidade efetiva de seu uso, no entanto, sujeito à investigações futuras no tocante à uma análise de custo benefício mais detalhada.

## REFERÊNCIAS

2010 CGEE Incremento do Carvão Vegetal Renovável na Siderurgia Brasileira, Brasil: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos , 2010.

2001 IPPC Integrated Pollution Prevention and Control. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel, EU: European Commission, 2001.

2001 IPCC Climate Change 2001: The Scientific Basis, UK: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001. Disponível em: <[http://www.grida.no/publications/other/ipcc\\_tar](http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar)>. Acesso em: 11 nov.2011

2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Greenhouse Gas Inventories Programme, Japan: IGES, 2006.

ARAÚJO, Luiz Antonio. **Manual de Siderurgia** – Carvão Mineral. São Paulo: Arte e Ciência, 1777. v.1, cap. V, p. 110-124.

BIRAT, J. P. The relevance of Sir Bessemer's ideas to the Steel Industry in the 21st century. **La Revue de Métallurgie**, CIT, Juillet-Août, 2004.

CALAIS, Dárcio. **Florestas Energéticas no Brasil**: Demanda e Disponibilidade. Associação Mineira de Silvicultura. abr. 2009. Disponível em: <[http://www.silviminas.com.br/Publicacao/Arquivos/publicacao\\_585.pdf](http://www.silviminas.com.br/Publicacao/Arquivos/publicacao_585.pdf)>. Acesso em: 11 nov. 2011

CASTRO, José Adilson de; SILVA, Alexandre José da; NOGAMI, M Hiroshi; YAGI, Juh-ichiro. Industrial Process Simulation Based on Multiphase Mathematical Model: Application to Predict the Sinter Plant Operation. In: BRAZILIAN CONGRESS OF

THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING, 11, 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Braz. Soc. of Mechanical Sciences and Engineering, Dec. 5-8, 2006.

CASTRO, José Adilson de; SILVA, Alexandre José da; NOGAMI, M Hiroshi; YAGI, Juh-ichiro. **Modelo Matemático Tridimensional Multifásico da Geração de Dioxinas no Leito de Sinterização.** Tecnologia Em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v. 3, p. 45-49, 2005.

DELL'AMICO, M, et al. **Green Iron Ore Sintering.** Green Processing Conference Fremantle. WA, 10 - 12 May. 2004.

DIETRICH, G. **Reaktionskinetische Betrachtungen des Sintervorganges und Moeglichkeiten zur Leistungssteigerung** (About the Reaction Kinetics of the Sintering Process and Possibilities for Productivity Increase) Dissertation. RWTH D-Aachen, 1961.

EMEP/CORINAIR. Processes with Contact: Sinter and Pelletizing Plants: Sinter and Pelletizing Plants (Except Combustion 030301). In: **Emission Inventory Guidebook**, 2005. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5/B331vs3.1.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **Forests and Climate Change Working Paper 6 Wood fuels and climate change mitigation.** Case studies from Brazil, India and Mexico. Rome, 2010.

FRUEHAN, R. J.; FORTINI, O.; PAXTON, H.W.; BRINDLE, R. **Theoretical Minimum Energies to Produce Steel for Selected Conditions** Pittsburgh: Carnegie Mellon University, May 2000.

GLASSMAN, I. **Combustion.** New York: Academic Press Inc., 1996.

GRANDEN, J. F. *et al.* Application of microscopy to coke making. **International Journal of coal geology**, n.19, p.77-107, 1991.

HONORATO, E. P. **Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sínter para os altos-fornos. 2005.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

HOTTEL, H.C. *et al.* Kinetic Studies in Stirred Reactors: Combustion of Carbon Monoxide and Propane. **Tenth Symposium (International) on Combustion**, v.10, p.111-121, 1965.

LAWN, C.J.; GODRIDGE, A.M. Matching the Combustion Equipment to the Boiler. In: LAWN, C.J. **Principles of Combustion Engineering for Boilers**. New York: Academic Press, 1987. p. 1-60.

LOVEL, R.; VINING, K.; DELL'AMICO, M. **Iron ore sintering with charcoal Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C) v. 116, n. 2, 2007.

MELLO, L. A. S; LIA, L. R. B. Baterias de fornos de coque - Curso de carvão e coque aplicado à siderurgia. **ABM**, v. 2, p.501-570, 1991.

NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta; COELHO, Suani Teixeira; UHLIG, Alexandre. **Sustainable fuel wood production in Brazil**. Universidade Federal de Itajubá/ CENBIO/ Instituto Acende Brasil, [s.d.]

OOI, Tze Chean *et al.* **The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants**. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218011000356>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

PIKETTY, M. G. et al. Assessing Land Availability to Produce Biomass for Energy: The case of Brazilian Charcoal for Steel Making. **Biomass and Energy**, 33: 180-190, 2009.

PINHEIRO, P. C. *et al.* **A Produção de Carvão Vegetal: Teoria e Prática**. Belo Horizonte: edição do autor, 2008.

PURI, I.K. Gaseous Pollutants. In: \_\_\_\_ **Environmental Implications of Combustion Processes**. New York: CRC Press, 1993. p. 33-70.

REICHE, F. **Collection of High Resistivity Dust and Fume**: Overcoming the Efficiency Problem Proceedings of the JUPPA. In: CONFERENCE ON AIR POLLUTION, oct. 22-26 1990, v. 2

SAMPAIO, R. S. **Uso de Carvão Vegetal em Mini Altos-Fornos - Situação Atual e Tendências 2025**. 2008. CGEE. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br>>. Acesso em 11 nov.2011.

SILVA, A. M. **Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral utilizado no processo de fabricação do ferro gusa em alto forno. 2007**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

STEIERER, Florian. **Highlights on Wood Charcoal 2004-2009**. FAOSTAT-ForesSTAT, 12 jan. 2011.

STEPHENS, R.D.; CADLE, S.H. Remote-Sensing Measurements of Carbon Monoxide from On-road Vehicles. **Journal of Air Waste Management**, 41:39-46, 1991.

URNS, S.R. **An Introduction to Combustion** – Concepts and Applications. New York: McGraw-Hill, 2000.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T. **O Uso de Carvão Vegetal na Indústria Siderúrgica Brasileira e o Impacto sobre as Mudanças Climáticas**. Revista Brasileira de Energia, v. 14, p. 67-85, 2008.

ULCOS. Ulcos Process. **Available**. Disponível em: <[http://www.ulcos.org/en/about\\_ulcos/perspective.php](http://www.ulcos.org/en/about_ulcos/perspective.php)>. Acesso em: 11 nov. 2011.

VALIA, H. S. **Prediction of coke strength after reaction with CO<sub>2</sub> from coal analyses at Inland Steel Company**. Transaction of the ISS and Iron and Steelmaker, vol.11, p. 4.24-4.33, may 1990

WORLD RESOURCES INSTITUTE; WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **The Greenhouse Gas Protocol Initiative**. A Corporate Accounting and Reporting Standard. USA, 2004.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Todas os procedimentos de amostragens e calibração foram realizadas conforme as metodologias da Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT), *Environmental Protection Agency (EPA)* dos E.U.A. e padrões internos da ArcelorMittal Tubarão, conforme abaixo:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.700** – Planejamento de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias. São Paulo: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.701** – Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias. São Paulo: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.702** – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da massa molecular. São Paulo: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11.966** – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da velocidade e vazão. São Paulo: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11.967** – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação da umidade. São Paulo: ABNT, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12.827** – Efluentes gasosos com o sistema filtrante no interior do duto ou chaminé de fontes estacionárias - Determinação de material particulado. São Paulo: ABNT, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12.020** – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias – Calibração dos equipamentos utilizados em amostragem. São Paulo: ABNT, 1992.

EPA-United States Environmental Protection Agency. **METHOD 6C** - *Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure)*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/metho d6C.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

EPA-United States Environmental Protection Agency. **METHOD 7E** - *Determination of nitrogen oxides emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure)*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/ method7E.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

EPA-United States Environmental Protection Agency. **METHOD 25A** - *Determination of total gaseous organic concentration using a flame ionization analyzer*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/method25A.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

EPA-United States Environmental Protection Agency. **METHOD 3A** - *Determination of oxygen and carbon dioxide concentrations in emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure)*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/method3A.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

**KO-PRO-SINT-13-0070** Testes na Unidade Piloto da Sinterização. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.



**KO-PRO-SINT-13-0004** Preparação para Ensaios Granulométricos, Químicos e de Umidade de Matérias Primas. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.

**KO-PRO-SINT-13-0018** Ensaio de Determinação do Índice de Degradação do Sinter Produto. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.

**KO-PRO-SINT-13-0053** Preparação e Ensaio de Shatter Test em modo Semi-automático. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.

**KO-PRO-SINT-13-0080** Operação da Balança para Ensaio da Umidade de Matérias Primas para Sinterização. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.

**PO-MAN-LCAL-TE-0023** Calibração de Termopares Padrão por Comparação com Termopar Padrão. Procedimento Interno ArcelorMittal Tubarão.