



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



MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA METALÚRGICA

“SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CARVÃO MINERAL POR BAGAÇO
DE CANA NA PRODUÇÃO DO COQUE METALÚRGICO”

Letícia Dias Batista

Ouro Preto, novembro de 2023

Letícia Dias Batista

“Substituição parcial do carvão mineral por bagaço de cana na produção do coque metalúrgico”

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheira Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis

Co-orientador: Dr. Alex Milton Campos Albergaria

Co-orientador: Prof. Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva

Ouro Preto, novembro de 2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

B333s Batista, Leticia Dias.

Substituição parcial do carvão mineral por bagaço de cana na produção do coque metalúrgico. [manuscrito] / Leticia Dias Batista. - 2023.

56 f.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Coorientadores: Dr. Alex Milton Alberaria Campos, Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Biomassa. 2. Carvão - Carvão Mineral. 3. Carvão - Coque. 4. Siderurgia. I. Assis, Paulo Santos. II. Campos, Alex Milton Alberaria. III. Silva, Guilherme Liziero Ruggio da. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 669.01

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Letícia Dias Batista

Substituição parcial do carvão mineral por bagaço de cana na produção do coque metalúrgico

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Aprovada em 13 de novembro de 2023

Membros da banca

Dr. Paulo Santos Assis - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Alex Milton Alberaria Campos - ArcelorMittal Tubarão, ES
Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva - IFMG/Ouro Branco, MG

Prof. Dr. Paulo Santos Assis, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 14/11/2023



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Santos Assis, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/11/2023, às 14:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0624575** e o código CRC **0F04916E**.

RESUMO

As mudanças climáticas tornaram-se um dos principais assuntos na política global. A indústria do aço vem sofrendo uma enorme pressão em relação a emissão de gases nos seus processos, pois é responsável por cerca de 9% da emissão global de CO₂. O coque metalúrgico possui um papel fundamental na produção do aço e o seu uso nos altos-fornos é o principal contribuinte para a emissão de CO₂ com cerca de 70% das emissões. Ele é responsável por 40% do custo da produção do aço, uma vez que é necessário importar carvões metalúrgicos, pois os carvões brasileiros não atendem as propriedades requeridas para a coqueria. Por isso, o grande desafio das siderúrgicas é produzir um coque que atenda a qualidade requerida nos altos-fornos, com um baixo custo e com menor emissão de gases de efeito estufa. Algumas alternativas estão sendo pesquisadas para mitigar a emissão dos gases poluentes, dentre elas, o uso de biomassas substituindo parcialmente o carvão mineral tem mostrado ser promissor. O bagaço de cana é uma biomassa com grande potencial para o uso nas siderúrgicas brasileiras, visto que o Brasil é o maior produtor de cana do mundo. Porém, o uso do dessa biomassa na forma *in natura* não é viável nos os processos siderúrgicos devido ao alto teor de matéria volátil que tem um forte impacto na qualidade do coque, além da difícil moabilidade. Desta forma, esta pesquisa tem o objetivo de avaliar a substituição de parte do carvão mineral por bagaço de cana pós-pirolise no processo de coqueificação em escala piloto. Os resultados mostram que ao aumentar a proporção do bagaço pós-pirolise no coque, tem se uma diminuição do DI e do CSR, e aumento do CRI. Além disso, há uma queda do teor de enxofre do coque uma vez que o bagaço de cana possui um teor menor que os carvões minerais usualmente utilizados nas coquerias. Por fim, será possível notar que o uso de 2% de bagaço de cana pós-pirolise na produção do coque metalúrgico pode ser considerado viável, uma vez que as propriedades obtidas não impossibilitam seu uso nos altos-fornos.

Palavras-chave: Biomassas; Carvão Mineral; Coque; Siderurgia;

ABSTRACT

Climate change has become a major issue in global politics. The steel industry has been suffering enormous pressure relation to gas emissions in its processes, as it is responsible for around 9% of global CO₂ emissions. Metallurgical coke plays a fundamental role in steel production and its use in blast furnaces is the main contributor to CO₂ emissions, accounting for around 70% of emissions. It is responsible for 40% of the cost of steel production, since it is necessary to import metallurgical coal, as Brazilian coal does not meet the properties required for coking. Therefore, the great challenge for steelmakers is to produce coke that meets the quality required in blast furnaces, at a low cost and with lower greenhouse gas emissions. Some alternatives are being researched to mitigate the emission of polluting gases, among them, the use of biomass partially replacing coal has shown to be promising. Sugarcane bagasse is a biomass with great potential for use in steel mills, given that Brazil is the largest sugarcane producer in the world. However, the use of this biomass in natural form is not viable in steelmaking processes due to the high content of volatile matter, which has a strong impact on the quality of the coke, in addition to difficult grinding. Therefore, this research aims to evaluate the replacement of part of the mineral coal with post-pyrolysis sugarcane bagasse in the coking process on a pilot scale. The results show that by increasing the proportion of post-pyrolysis bagasse in the coke, there is a decrease in DI and CSR, and an increase in CRI. Furthermore, there is a drop in the sulfur content of the coke since sugarcane bagasse has a lower content than the mineral coals usually used in coke plants. Finally, it will be possible to note that the use of 2% post-pyrolysis sugarcane bagasse in the production of metallurgical coke can be considered viable, since the properties obtained do not preclude its use in blast furnaces.

Key words: Biomass; Coal Blend; Coke; Cokemaking; Ironmaking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Produção total de aço bruto.....	13
Figura 3.2 - Principais rotas de produção de aço no Brasil.....	14
Figura 3.3 - Emissões de CO ₂ da combustão na geração de energia e processos industriais entre 1900-2020.....	14
Figura 3.4 - Porcentagem de cada processo na emissão de CO ₂	15
Figura 3.5 - Origem do carvão mineral.....	16
Figura 3.6 - Estratificação do custo de produção de gusa.....	18
Figura 3.7 - Processo de coqueificação em forno convencional.....	19
Figura 3.8 - Produção de cana no Brasil e por região.....	22
Figura 3.9 - Produção de cana e geração de bagaço no Brasil.....	24
Figura 4.1. Fluxograma de etapas experimentais da pesquisa.....	27
Figura 4.2. Bagaço de cana utilizada neste trabalho.....	28
Figura 4.3. Forno de soleira aquecida do laboratório da Gerdau.....	29
Figura 4.4. Visão geral do forno de coqueificação da Gerdau Ouro Branco.....	31
Figura 4.5. Descrição das análises laboratoriais realizado.....	32
Figura 5.1. Estrutura morfológica do bagaço in natura com aumento de 100x.....	37
Figura 5.2. Amostra do bagaço de cana: a) in natura; b) pirolisado.....	38
Figura 5.3. Estrutura morfológica do bagaço de cana pirolisado com aumento de 200x.....	40
Figura 5.4. Preparação das misturas a serem enforadas.....	41
Figura 5.5. Desenformamento e extinção do coque produzido.....	42
Figura 5.6. Coque produzido na unidade piloto com adição de bagaço de cana pirolisado.....	43
Figura 5.7. Resultados do tamanho médio para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.....	44
Figura 5.8. Resultados do DI para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.....	44
Figura 5.9. Resultados do CSR para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.....	45
Figura 5.10. Resultados do CRI para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.....	45

Figura 5.11. Estrutura morfológica dos coque produzidos com aumento de 100x:
a) coque base; b) coque + 2% bagaço pirolisado; c) coque + 4% bagaço pirolisado;
d) coque + 8% bagaço pirolisado..... 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades química, física e metalúrgica do carvão de acordo com o grau de carbonificação.....	17
Tabela 3.2. Propriedades exigidas dos coques utilizados em altos-fornos.....	20
Tabela 3.3 - Principais subprodutos da cana de açúcar e suas aplicações.....	23
Tabela 3.4 - Propriedades do bagaço de cana.....	24
Tabela 3.5 - Comparação dos principais processos de conversão termoquímica.....	25
Tabela 3.6 - Tipos de pirólise conforme sua temperatura de trabalho.....	26
Tabela 4.1 - Propriedades dos carvões individuais utilizados na mistura base.....	29
Tabela 4.2. Composição das misturas enforadas.....	30
Tabela 4.3. Parâmetros a produção do coque metalúrgico.....	31
Tabela 4.4. Ensaios para caracterização da matéria prima e suas normas.....	32
Tabela 5.1. Propriedades do bagaço de cana in natura.....	36
Tabela 5.2. EDS do bagaço de cana in natura.....	38
Tabela 5.3. Propriedades do bagaço de cana pirolisado.....	39
Tabela 5.4. EDS do bagaço de cana pirolisado.....	40
Tabela 5.5. Propriedades das misturas enforadas.....	41
Tabela 5.6. Resultados das análises imediata e do enxofre dos coques.....	43
Tabela 5.7. EDS dos coques produzidos.....	47
Tabela 5.8. Impacto no <i>coke rate</i> ao utilizar os coques produzidos em um alto-forno.....	48

LISTA DE SIGLAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CSR – Coke Strength after Reaction with CO₂

CRI – Coke Reactivity Index

DI – Drum Index

EDS – Espectrômetro de Energia Dispersiva

IABR – Instituto Aço Brasil

GEE – Emissão de Gases de Efeito Estufa

HGI – Hardgrove Grindability Index

JIS – Japanese Industrial Standard

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivos Gerais	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Panorama Siderúrgico e Ambiental.....	13
3.2	Carvão Mineral e Coque Metalúrgico	16
3.2.1	Carvão mineral	16
3.2.2	Coque metalúrgico	18
3.3	Biomassa.....	21
3.3.1	Cana de açúcar e bagaço de cana	21
3.4	Pirólise da Biomassa.....	25
4	MATERIAS E MÉTODOS.....	27
4.1	Materiais	27
4.1.1	Bagaço de cana.....	27
4.1.2	Pirólise.....	28
4.2	Coque.....	29
4.2.1	Composição da mistura	29
4.2.2	Produção do coque na unidade piloto	30
4.3	Caracterização dos Materiais.....	31
4.3.1	Análise imediata.....	32
4.3.2	Plastometria.....	33
4.3.3	Hardgrove Grindability Index (HGI)	33
4.3.4	Drum Index (DI).....	33
4.3.5	Coke Strength After Reaction (CSR) e Coke Reactivity Index (CRI).....	34
4.3.6	Tamanho médio.....	34
4.3.7	MEV e EDS.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização das Matérias Primas	36
5.1.1	Bagaço de cana in natura.....	36
5.1.2	Bagaço de cana pirolisado.....	38
5.1.3	Misturas enforadas	41
5.2	Caracterização do Coque Produzido.....	42
6	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

Em 2022, a produção mundial do aço foi aproximadamente 1,88 bilhões de toneladas sendo o alto-forno a coque responsável por cerca de 70% desta produção (IABR, 2023). O processo do alto-forno é caracterizado por uma intensa queima de combustível, principalmente o coque, para que ocorram as reações químicas necessárias para produzir o gusa. Este grande consumo de combustíveis fosseis no processo faz com que o alto-forno seja um dos maiores emissores de CO₂ em uma siderúrgica.

O coque é uma das principais cargas do alto-forno e desempenha três funções fundamentais no processo como: função térmica, fornecendo energia para que as reações ocorram; função química, fornecendo carbono ao ferro gusa e fornecer gás redutor CO; e função física, fornecendo suporte a carga e garantindo a permeabilidade do forno (MOURÃO, 2011).

O coque metalúrgico é composto por uma mistura podendo conter carvões com alto, médio e baixo teor de voláteis. Sua produção exige carvões com qualidades metalúrgicas, principalmente os coqueificáveis, por isso seu processo é fortemente dependente da importação pois em terras brasileiras não há reservas destes carvões. Este fato, faz com que esta matéria-prima represente cerca de 40% do custo do aço (SILVA *et al.*, 2011). Devido à alta competitividade no setor, as siderúrgicas estão pesquisando maneiras de reduzir os custos referentes às matérias-primas e estão desenvolvendo alternativas renováveis com baixo custo e com requisitos que garanta as exigências de seus processos (CAMPOS, 2018).

As biomassas são materiais que apresentam baixo custo de aquisição, principalmente as provenientes de resíduos agrícolas, e são consideradas neutras pela *World Steel Association* em emissão de gases efeito estufa (GEE) (CAMPOS, ASSIS e NOVACK, 2018). Desta forma, a biomassa vem ganhando um grande destaque nas siderúrgicas quando se refere a fontes limpas e renováveis como uma opção de reduzir o consumo de combustíveis fosseis no curto prazo.

Neste contexto, destaca-se a cana-de-açúcar, a qual o Brasil é o maior produtor com 578 milhões de toneladas na safra 2021/2022 (OBSERVATÓRIO DA CANA, 2021). De acordo com Mercante (2020), a cada tonelada de cana processada é gerado cerca de 270kg de bagaço, sendo assim é possível estimar cerca de 156,06 milhões de tonelada de bagaço gerado caso toda cana colhida tenha sido processada. Os resíduos da produção da cana-de-açúcar possuem diversas aplicações como na alimentação animal, construção civil, geração de energia térmica

e elétrica, indústria de cosmético entre outros. Porém, cerca de 10% deste bagaço é considerado excedente, sem uma destinação economicamente viável (PIETROBON, 2008).

Com isto, este trabalho visa estudar o efeito da substituição parcial do carvão mineral por bagaço de cana pós-pirolise na produção do coque metalúrgico em uma coqueria de escala piloto. O coque produzido com o bagaço de cana é denominado de biocoque e a sua caracterização química, física e metalúrgica será apresentada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo do presente trabalho é avaliar a viabilidade técnica da inserção de diferentes quantidades do bagaço de cana pós pirólise na produção do coque metalúrgico produzido em coqueria piloto.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização física e química do bagaço de cana;
- Realizar a pirólise do bagaço de cana;
- Produzir coque metalúrgico, com 2%, 4% e 8% de biomassa na mistura de carvões em escala piloto;
- Proceder à caracterização física, química e metalúrgica dos coques produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama Siderúrgico e Ambiental

O aço é um dos materiais mais importantes do mundo, sua produção é fundamental para o desenvolvimento de um país. Por ser um material permanente, ele pode ser reciclado sem perder suas propriedades e sua aplicação está presente em diferentes áreas como em utensílios domésticos, nos meios de transportes, na construção civil, na agricultura, em usinas elétricas entre outros (WSA, 2021).

A produção de aço em 2022 atingiu 1,88 bilhões de toneladas, com destaque para a China que produziu mais da metade deste montante (WSA, 2022). A Figura 3.1 mostra a produção mundial de aço nos últimos anos em comparação com a produção da China.

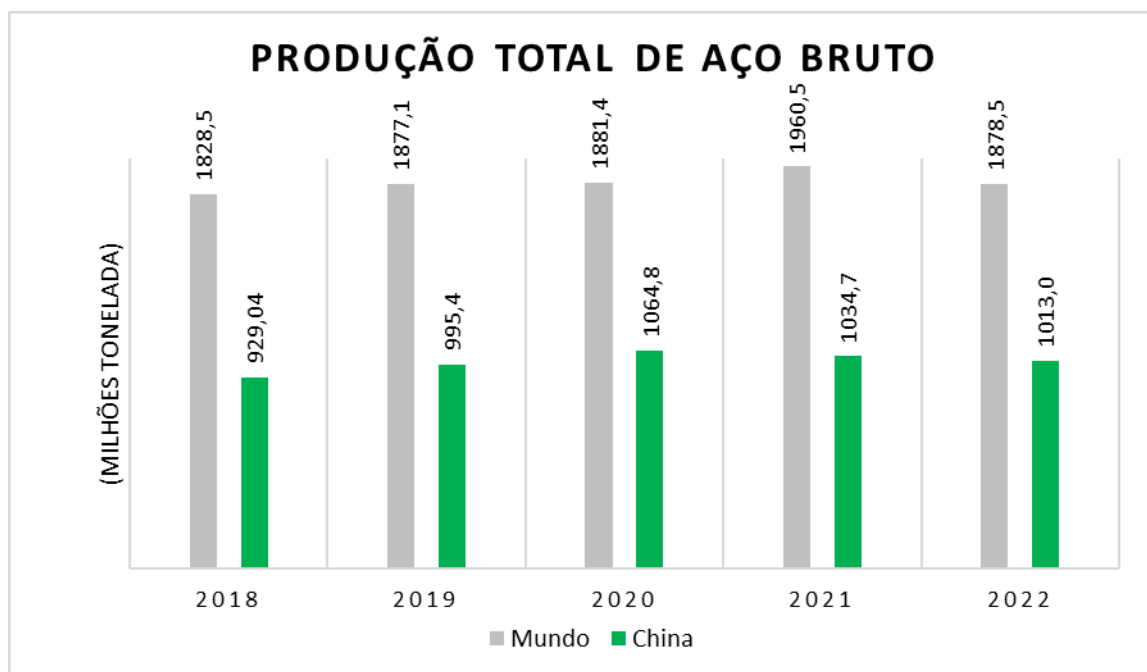


Figura 3.1 - Produção total de aço bruto (WSA,2022).

O Brasil encontra-se entre os 10 maiores produtores de aço do mundo sendo responsável por produzir cerca de 36 milhões de toneladas (IABR, 2022). O aço brasileiro é produzido pela rota alto-forno, sendo 90% da produção total via rota com a coque e 10% via carvão vegetal, sendo um grande diferencial a produção com carvão vegetal uma vez que esse material é considerado uma biomassa neutra em emissões de CO₂. A Figura 3.2 mostra as rotas de produção do aço brasileiro com o alto-forno sendo a rota principal e a produção via forno elétrico a arco representando 23%.

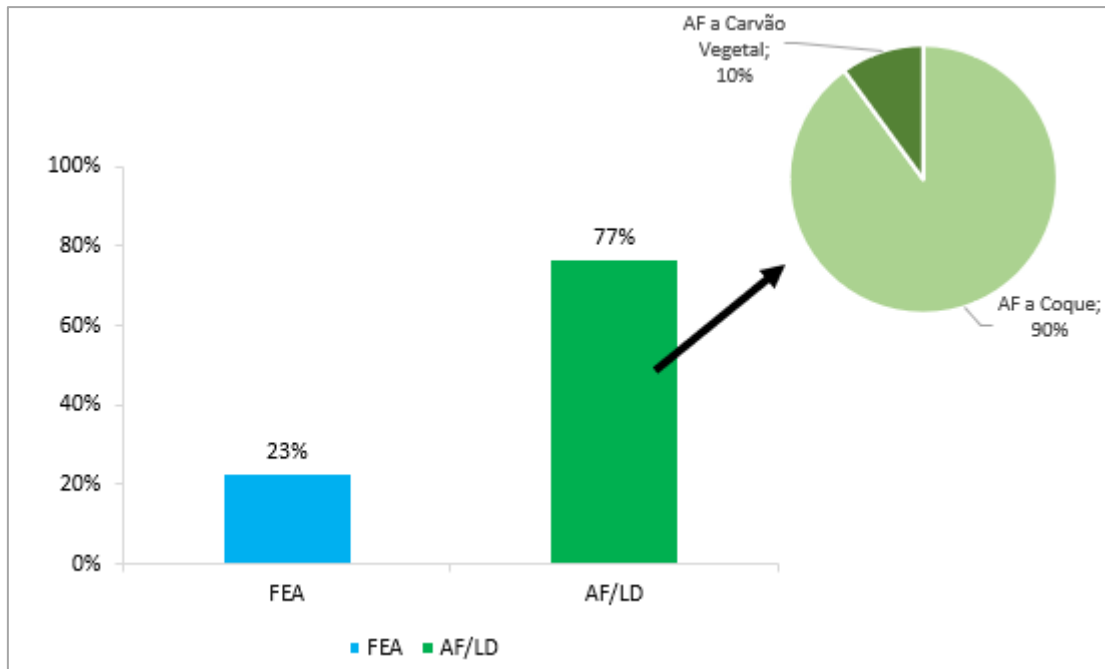


Figura 3.2 - Principais rotas de produção de aço no Brasil (IABR,2020).

Nos últimos anos, as mudanças climáticas têm ganhado notoriedade nos assuntos da política global. Em 2015, durante a COP21 o acordo de Paris, assinado por 179 países, estabeleceu o limite do aumento de temperatura do planeta em 2°C até 2100 com o objetivo de reduzir a emissão de gases de efeito estufa, principalmente por meio da queima de combustíveis fósseis. Mesmo com o mundo se mobilizando para reduzir a emissão, ainda há muitos desafios para que as metas sejam atingidas (REI, 2017). A Figura 3.3 mostra o crescimento da emissão de CO₂ dos setores energético e industrial desde 1900.

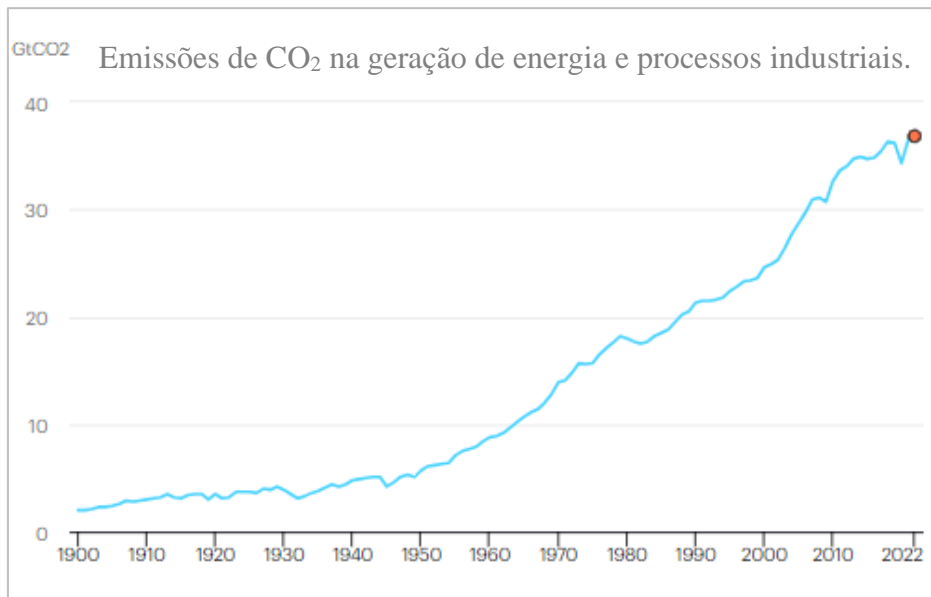


Figura 3.3 - Emissões globais de CO₂ na combustão de energia e processos industriais entre 1900-2022 (IEA,2022).

Segundo o IEA (2022), as emissões globais de CO₂ relacionadas à energia em 2022 atingiram em torno 36 bilhões de toneladas de CO₂, enquanto emissão da queima do carvão teve um aumento de 1,6%, registrando um novo recorde histórico de 15,5 bilhões de toneladas emitidas.

O alto-forno é responsável por grande parte da emissão de CO₂ na indústria siderúrgica, sendo este fato explicado pelas matérias-primas empregadas em seu processo, em especial os combustíveis fósseis, como o carvão e coque (BATISTA *et al.*, 2022). A Figura 3.4 mostra os principais emissores do processo siderúrgico.

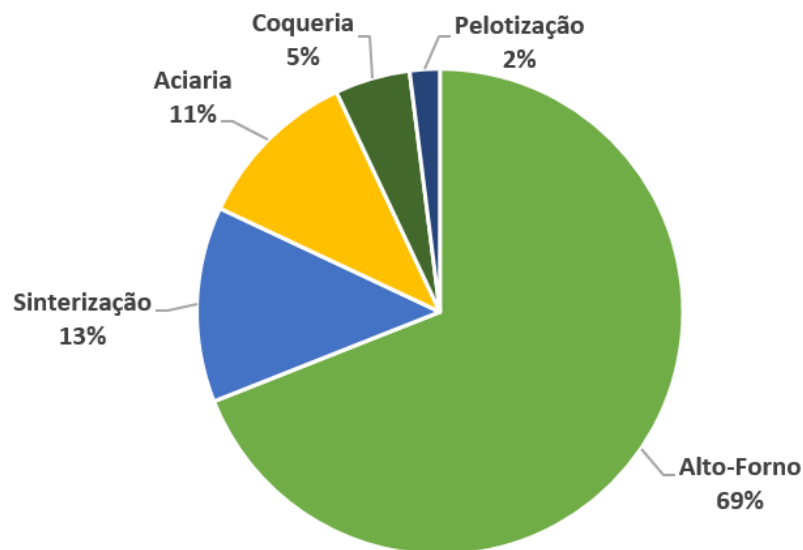


Figura 3.4 - Porcentagem de cada processo na emissão de CO₂ (ORTH, ANASTASIJEVIC e EICHBERGER, 2007).

Um grande desafio para as usinas siderúrgicas é reduzir a emissão dos gases do alto-forno. O forno elétrico a arco, que utiliza sucata de aço no seu processo, seria uma alternativa para mitigar esse problema, porém a disponibilidade da sucata é um fator limitante para essa produção (HOLAPPA, 2020). Outra opção seria utilizar o carvão vegetal como agente redutor dos altos-fornos, porém, a maior friabilidade do carvão vegetal restringe seu uso em altos-fornos de grande porte (IABR, 2020).

Com toda a mudança climática que o planeta está sofrendo as usinas siderúrgicas estão sendo pressionadas a encontrar “rotas limpas” para a produção de aço, neste caso, diminuindo a demanda por carvão mineral. Desta forma, estão investindo na busca por matérias-primas renováveis, sustentáveis e com menor custo que não interfira na qualidade do aço. Uma alternativa para as siderúrgicas brasileiras pode ser os resíduos da agricultura, devido a sua grande disponibilidade e por serem considerados neutros na emissão de CO₂.

3.2 Carvão Mineral e Coque Metalúrgico

3.2.1 Carvão mineral

No decorrer dos anos, as vegetações das florestas acumulam-se em superfícies alagadas na bacia de sedimentação, onde essas matérias orgânicas soterradas, sem a presença do oxigênio, se decompõem pela ação do tempo, da temperatura e da pressão até a formação do carvão mineral (SILVA, 2016).

As bactérias e fungos promovem um ataque biológico nos resíduos vegetais, removendo componentes como o oxigênio, matéria nitrogenada e o fósforo destes resíduos para seu desenvolvimento e sua sobrevivência. Esse processo conhecido como carbonificação promove a liberação da matéria volátil, como os gases CO_2 , H_2O , NH_3 e CH_4 , e forma um sólido com concentração maior de carbono. A carbonificação possui diferentes níveis de estágios que ao longo do seu processo, ocasionam a diminuição da matéria volátil e umidade enquanto há um aumento do teor de carbono, poder calorífico e densidade do carvão (Ulhôa, 2003; Ruiz *et al*, 2008 *apud* Silva, 2016).

Sendo assim, os carvões são considerados uma série de combustíveis fósseis que inicia na turfa e termina no antracito. A Figura 3.5 demonstra a formação do carvão mineral, desde o primeiro estágio até o último.

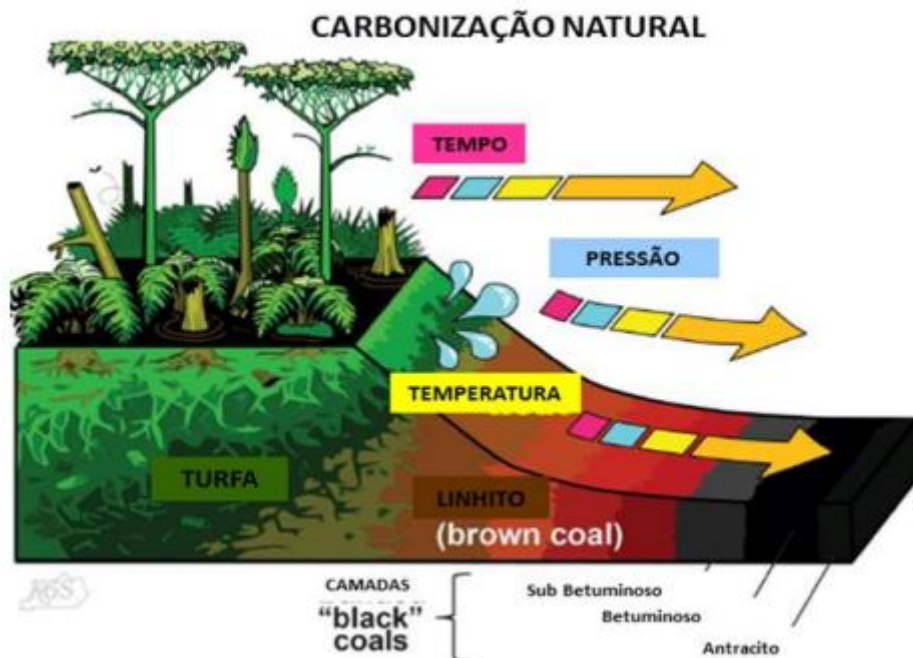


Figura 3.5 - Origem do carvão mineral (ESTEFANI, 2013 *apud* SOUZA, 2016).

O carvão mineral é composto por oxigênio, hidrogênio, enxofre, cinzas e carbono, sendo o teor de carbono variado conforme a formação geológica. De acordo com Silva (2016), a composição química do carvão é conforme seu grau de maturação, ou seja, quanto

mais tempo ocorrer a formação do carvão, maior será o teor de carbono na parte orgânica e menor será o teor de oxigênio. Isso ocorre devido ao maior ou menor tempo de exposição da matéria orgânica ao ataque biológico, formando então carvões com diferentes propriedades. A Tabela 3.1 mostra as características dos carvões conforme seu grau de maturação.

Tabela 3.1. Propriedades química, física e metalúrgica do carvão de acordo com o grau de carbonificação (YALLICO, 2011).

Características	Turfa	Linhito	Carvão Betuminoso	Antracito
Densidade (g/cm ³)	1	1 a 1,3	1,2 a 1,5	1,3 a 1,7
Carbono (%)	±55	65 a 75	75 a 90	90 a 95
Hidrogênio (%)	±6	±5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio (%)	±33	±25	3 a 11	4 a 11
Matéria Volátil (%)	±60	±40	10 a 45	3 a 10
Carbono Fixo (%)	±25	±35	25 a 80	±90
Poder calorífico (cal/g)	4000 a 5700	Até 5700	5700 a 9600	8200 a 9200
Poder refletor (vitritina)	-	0,5	0,5 a 1,8	2,2
Umidade (%)	65 a 90	15 a 45	1 a 3	-
Cinzas (%)	±10	±9	0,5 a 1,5	±2,2

A classificação do carvão ocorre em relação ao nível de modificação que o mesmo foi submetido ao longo da sua formação, a grandeza que determina essa classificação é nomeada como grau de carbonificação ou *rank*. O grau do carvão pode ser determinado através do teor de carbono fixo, de hidrogênio, do poder calorífico, teor de matéria volátil e refletância da vitritina (AGRA, 2019).

De acordo com Assis (2014), os constituintes orgânicos dos carvões são denominados macerais e são provenientes das matérias vegetais que deram sua origem. Eles são classificados de acordo com suas características óticas, sendo divididos em vitritinas, exinita ou liptinita e inertinita. As propriedades químicas e físicas desses grupos afetam as características tecnológicas dos carvões, como por exemplo, sua capacidade de coqueificação.

Outra classificação que é atribuída aos carvões é em relação ao seu uso nos processos, podendo eles serem divididos em carvões energéticos, usados na produção de energia elétrica, e carvões metalúrgicos, usados na produção do gusa. Dentre os carvões metalúrgicos, os coqueificáveis recebem a classificação de acordo com o coque derivados deles, onde os carvões *hards* e *semi hards*, aqueles que garantem uma alta resistência mecânica e alta

resistência após a reação com dióxido de carbono ao coque, e os carvões *soft* e *semi soft*, aqueles que produzem um coque com uma qualidade inferior (SILVA, 2016).

O carvão utilizado no processo siderúrgico exige certas propriedades requeridas para a coqueificação e somente 10% das reservas mundiais possuem deste carvão disponível, essa escassez acarreta um alto valor para este tipo de matéria-prima no mercado internacional (CGEE, 2010).

Devido à baixa de disponibilidade de carvões coqueificáveis no mercado, as siderúrgicas utilizam uma mistura de carvões com alto, médio e baixo teor de voláteis na produção do coque com o objetivo de obter as qualidades exigidas em um alto-forno e com um custo menor, uma vez que essa mistura representa cerca de 40% do custo do aço como demonstra a Figura 3.6 (COELHO *et al.*, 2004).

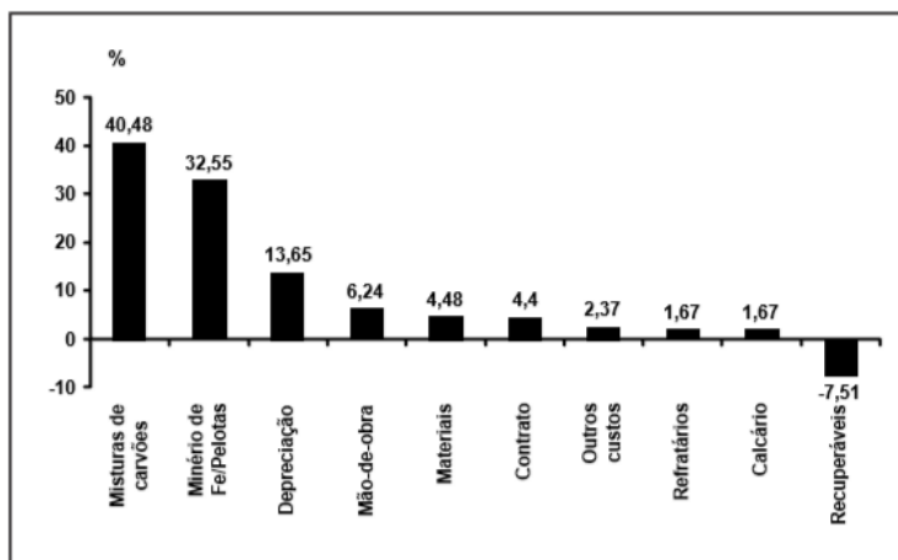


Figura 3.6 - Estratificação do custo de produção de gusa (COELHO *et al.*, 2004)

Por causa desse alto valor e pelo fato de a queima do carvão contribuir com a emissão de GEE, as siderúrgicas buscam alternativas para substituí-lo, sem que haja perda na qualidade metalúrgicas, tendo como opção promissora o uso de biomassas na produção do coque metalúrgico.

3.2.2 Coque metalúrgico

A coqueificação é um processo que ocorre em altas temperaturas e durante seu longo aquecimento, diversos fenômenos físico-químicos são estimulados. O carvão mineral particulado é aquecido em uma atmosfera redutora gerando produtos em forma de gases, os gases de coqueria, em forma líquida, o alcatrão, e um resíduo sólido denominado como coque metalúrgico (AGRA, 2019).

Em uma coqueria com processo convencional, o aquecimento da carga ocorre de maneira indireta através das paredes refratárias do forno. As principais mudanças físicas e químicas dos carvões durante o processo ocorrem em temperaturas entre 400°C e 500°C. A transformação termoplástica dos carvões coqueificáveis inicia-se a partir de 400°C, nessa faixa de temperatura suas partículas perdem a sua forma e constituem uma estrutura porosa. Durante essa transição, também ocorre a desvolatilização do material, a formação de uma fase líquida e o inchamento da estrutura dos carvões. A fase plástica se preserva líquida até temperaturas próximas a 500°C, onde devido a uma série de reações químicas ocorre a ressolidificação do material formando um material carbonoso coerente com estrutura porosa conhecida como semicoque. O aquecimento gradativo do semicoque a temperaturas próximas a 1000°C, provoca um aumento na organização da sua estrutura devido a perda de compostos voláteis, resultando por fim a formação do coque (FLORES, 2018).

A Figura 3.7 mostra o processo de coqueificação em um forno de produção de coque assim como o coque sendo formado durante o processo.

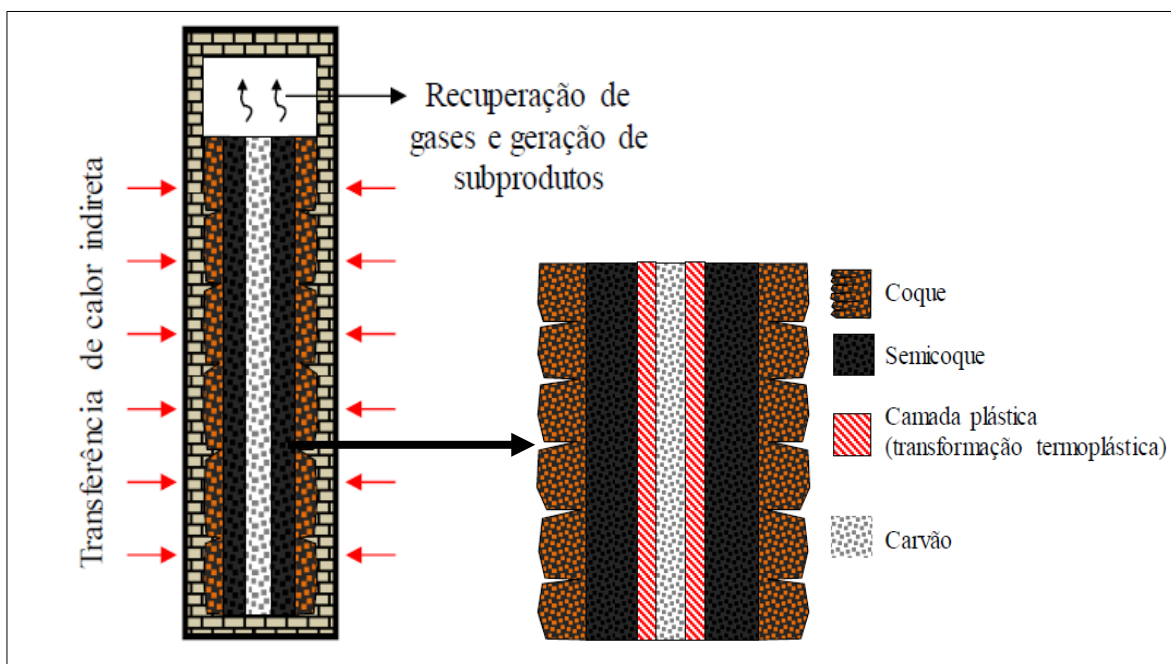


Figura 3.7 - Processo de coqueificação em forno convencional (FLORES, 2018).

A coqueificação tem o objetivo de produzir um material sólido poroso, enriquecido em carbono, com alta resistência à degradação de origem mecânica, térmica e química nas temperaturas do alto-forno. Para Rizzo (2009), a qualidade do coque pode ser afetada por diferentes fatores como tipo de carvão utilizado, a homogeneização das misturas, tempo de coqueificação, tipo de extinção, os equipamentos de beneficiamento do coque, entre outros. A Tabela 3.2 mostra algumas propriedades típicas de coques utilizados em altos-fornos.

Tabela 3.2. Propriedades exigidas dos coques utilizados em altos-fornos (RIZZO, 2009).

Propriedades	Qualidade do Coque
Umidade (%)	< 6,0
Cinzas (%)	< 10,5
Matéria Volátil (%)	< 1,2
Carbono Fixo (%)	65,0 a 75,0
Enxofre (%)	< 0,7
Drum Index (150/15)	> 85,0
CSR (%)	> 65,5
CRI (%)	21,0 a 25,5

Para avaliar a qualidade do coque, são levadas em consideração suas propriedades físicas, químicas e metalúrgicas. Em quesito de propriedades físicas, os principais testes são análise granulométrica, análise de resistência, impacto a abrasão e teste de tamboreamento, sendo que esses parâmetros estão associados com a necessidade do coque em suportar a carga ferrosa sem degradação e à capacidade do coque em permitir a passagem do fluxo de gases pela sua estrutura dentro do forno. No grupo das propriedades químicas, temos os testes para determinar o teor de enxofre e as análises imediatas (teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo). A importância em determinar esses elementos estão ligadas aos efeitos não desejáveis em relação a qualidade do gusa, energia do processo, operação de alto-forno, degradação das paredes refratárias, entre outros. Enquanto as propriedades metalúrgicas, são avaliadas através do CSR (*Coke Strength After Reaction*) e CRI (*Coke Reactivity Index*) sendo os parâmetros mais importantes para avaliar o desempenho do coque no alto-forno (NASCIMENTO, 2022).

O coque possui três funções em um processo do alto-forno, sendo a função química como gerador de gases redutores (CO e H₂), a função térmica fornecendo calor através das reações de combustão e função física tendo um papel estrutural na carga e fornecendo permeabilidade para o leito (AGRA, 2019). Além disso, de acordo com Mourão (2011), as características do coque exigidas pelo alto-forno, devem apresentar alta resistência para não degradar dentro do forno, conter elevado teor de carbono, possuir baixa reatividade com o CO₂ e baixo teor de enxofre.

Apesar do Brasil possuir grandes reservas de carvão mineral, as propriedades químicas desses carvões são inadequadas para o uso do alto forno, devido seus altos teores de cinzas, enxofre e matérias voláteis, fazendo com que seja necessário a importação de carvões

coqueificáveis. Por este motivo novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para que as produções do aço dependam menos da utilização do carvão mineral (MACHADO, 2009).

3.3 Biomassa

A biomassa é toda substância orgânica que ocorre em um habitat podendo ser vegetal, animal ou resíduos urbanos. Há uma grande variedade de biomassa no nosso ecossistema, elas classificadas de acordo com sua origem sendo divididas em categorias como colheita para produção de energia, resíduos pós-colheita, subprodutos orgânicos e resíduos orgânicos. Para os processos siderúrgicos, as categorias colheita para energia e resíduos pós colheita são as mais interessantes (CAMPOS, ASSIS e NOVACK, 2018).

Segundo Cardoso (2012), o uso da biomassa como fonte de energia para a humanidade sempre esteve presente na história da civilização, na forma de lenha ou carvão. A partir do século XX, foram descobertas outras maneiras para utilização da biomassa. Este material apresenta vários pontos positivos em relação as questões ambientais, econômicas e sociais, devido a sua queima ser neutra em emissão de GEE, seus custos são associados praticamente ao transporte e seu processamento e por gerar emprego e desenvolvimento nas áreas que são obtidas, uma vez que a maioria das áreas cultivadas estão localizadas fora dos grandes centros (CAMPOS, ASSIS e NOVACK, 2019).

Ao comparar a biomassa com os combustíveis fósseis utilizados nas usinas siderúrgicas, elas apresentam um menor teor de carbono, cinzas, enxofre, poder calorífico e um maior teor de hidrogênio, oxigênio e materiais voláteis. A princípio, essas características não são ideias para ser usado em processos metalúrgicos, mas é possível adequar essas propriedades da biomassa através de tratamentos (VIEIRA, 2012).

Nos próximos anos, a biomassa vem demonstrar ter um grande potencial de crescimento como fonte de energia. Ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e conseqüentemente reduzir a emissão de CO₂, dispensando a dependência dos combustíveis fosseis.

3.3.1 Cana de açúcar e bagaço de cana

A cana de açúcar é considera uma gramínea de haste fibrosa espessa com crescimento de até 6 metros de altura, sendo constituída por raízes, talhos, folhas e flores. Ela possui uma grande variedade de espécies dentro do gênero *Saccharum*, sendo a *Saccharum officianrum* a mais conhecida delas. A planta de cana é composta por 70% de umidade, 14,7% de fibras, 13% de açúcares e 2,3% de não açúcares (CARDOSO, 2012).

O Brasil é considerado maior produtor e consumidor de cana do mundo. Na safra de 2021/2022, a área total de cultivo foi em torno de 8,3 milhões de hectares distribuídas em todas as regiões do país. A Figura 3.8 evidencia que o Sudeste possui uma maior concentração, mesmo tendo uma pequena queda, na ordem de 10%, na sua produção. A estimativa para a safra 2022/2023 é em torno de 598,3 milhões de toneladas (CONAB, 2023).

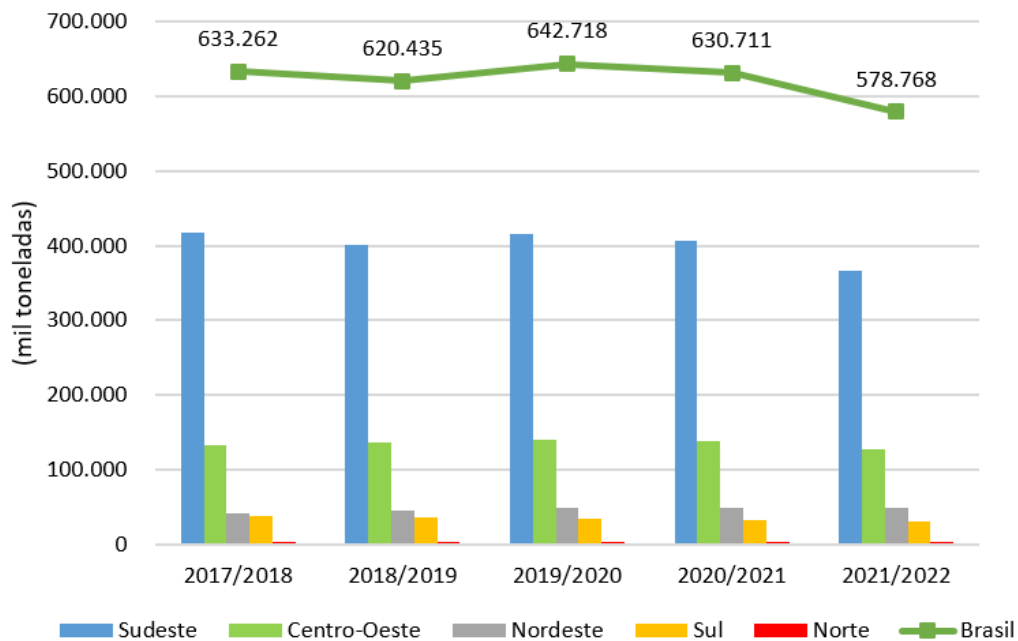


Figura 3.8 - Produção de cana no Brasil e por região (CONAB, 2023)

Segundo Oliveira e Barros (2017), as indústrias responsáveis pelo processamento da cana possuem como resíduos de processo o bagaço, palha, torta de filtro, cinza, vinhaça, águas residuais e entre outros. Todos os subprodutos da cana são reaproveitados, seja como ração para animais, como adubos fertilizantes, no setor de construção civil, nas indústrias de alimentos, para cogeração de energia e várias outras aplicações como se observa na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Principais subprodutos da cana de açúcar e suas aplicações (Silva *et al.*, 2021).

Subprodutos	Quantidade gerada	Principais aplicações
Bagaço	270kg/tonelada de cana processada	Combustível para caldeira, produção de celulose e alimentação de gado confinado.
Torta de filtro	20kg a 40kg/tonelada de cana processada	Fertilizante.
Melaço	40kg a 60kg/tonelada de cana processada	Produção de proteína, rações, levedura prensada para panificação, antibióticos.
Vinhaça	12 litros a 18 litros/litro de álcool	Alimentação de animais, produção de proteínas (biomassa), produção de metano e fertilização de solos.
Óleo fúsel	0,05 litros a 0,2 litros/100 litros de álcool	Matéria-prima para processamento de refinação - solventes.
Álcool bruto	1 litros a 5 litros/100 litros de álcool	Aplicação na produção de álcoois extrafino e neutro, combustível.
Levedura seca	2,5kg/100 litros de álcool	Ração animal.

Dentre os subprodutos, o bagaço é o principal resíduo da produção da cana devido sua composição e a quantidade de sua geração. A sua principal utilização é para atender à demanda energética nas usinas produtoras de açúcar e álcool, cerca de 90% do bagaço gerado é destinado para esse fim. Apesar de somente 10% ser designado para outras utilizações, tal porcentagem equivale a mais de 18 bilhões de toneladas de resíduo (MORAES *et al.*, 2017).

Segundo Santos *et al.* (2011), o bagaço é um material fibroso obtido após a extração do caldo no processo de moagem que constitui de 50% de umidade, 45% de fibras lignocelulósicas, 2% a 3% de sólidos insolúveis e de 2% a 3% de sólidos solúveis. A Tabela 3.4 apresenta as propriedades do bagaço de cana.

Tabela 3.4. Propriedades do bagaço de cana (SILVA, 2017).

Propriedades	Porcentagem
Materiais Voláteis	76,92%
Cinzas	7,9%
Carbono fixo	15,18%
Carbono	44,47%
Hidrogênio	5,85%
Nitrogênio	0,36%
Enxofre	0,90%
Oxigênio	48,32%
Poder Calorífico	17,35 MJ.kg ⁻¹

A quantidade de bagaço gerado depende do tipo do caule da cana, pois suas características físico-química variam segundo alguns fatores, como a espécie plantada, o tempo de cultura, o estágio de corte, o clima e o solo (MERCANTE, 2020). Considerando que a cada tonelada de cana é gerado 270kg de bagaço, a Figura 3.9 ilustra a evolução das safras do bagaço de cana nos últimos anos.

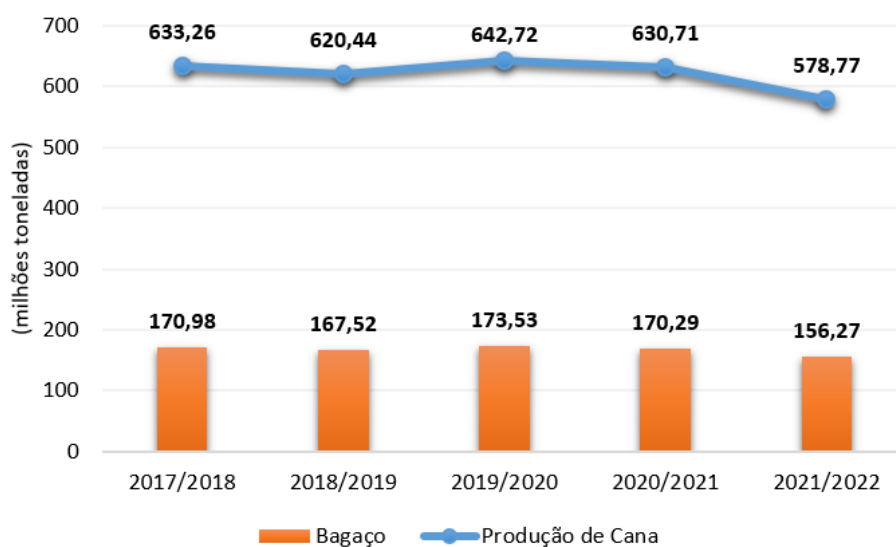


Figura 3.9. Produção de cana e geração de bagaço no Brasil (CONAB, 2023).

Devido a abundância do bagaço de cana, ela apresenta grande potencial para utilização nos processos siderúrgicos afim de substituir o carvão mineral no coque. Porém, a biomassa *in natura* não possui propriedades características para o processo da coqueria e por isso é necessário realizar um tratamento térmico de torrefação ou pirólise.

3.4 Pirólise da Biomassa

A conversão da biomassa pode ser realizada através de rotas tecnológicas e produtivas, tendo como objetivo aproveitamento da energia presente no material. A conversão termoquímica é um processo no qual as energias armazenadas nas ligações químicas são convertidas em calor por meio da combustão. Existem uma variedade de processos capazes de realizar a conversão através da via termoquímica e sua distinção é associada à quantidade de oxigênio presente no processo (CARDOSO, 2012). A Tabela 3.5 compara os processos termoquímicos para a conversão da biomassa.

Tabela 3.5. Comparação dos principais processos de conversão termoquímica (BASU, 2013).

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem
Liquefação	250 - 330	5 a 20	Essencial	Não é requerido.
Pirólise	300 - 600	0,1 a 0,5	Não é requerido	Necessário.
Combustão	700 - 1400	≥ 0,1	Não é obrigatório	Não é essencial, mas pode auxiliar.
Gaseificação	500 - 1300	≥ 0,1	Não é essencial	Necessário.
Torrefação	200 - 300	0,1	Não é obrigatório	Necessário.

Para Félix *et al.* (2017), a pirólise pode ser definida como um processo de decomposição térmica em atmosfera redutora e que tem como produto o bio-óleo, o biocarvão e o gás pirolítico. A parte gasosa é composto por CO, CO₂, H₂ e outros hidrocarbonetos, enquanto a parte líquida, conhecida como líquido pirolenhoso, é proveniente da condensação dos gases e a parte sólida produz um carvão composto, principalmente, por cinzas e carbono (dependendo da temperatura de processo).

A quantidade e qualidade dos produtos da pirólise dependem das condições de operação do processo. Por isso, para garantir um bom desempenho na conversão é importante controlar a temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, granulometria do material, fluxo do fluido de trabalho e as características próprias da biomassa sendo que a temperatura é a variável que possui maior influência sobre a pirólise (LORA *et al.*, 2012)

A pirólise pode receber diversas denominações conforme sua faixa de temperatura, a Tabela 3.6 demonstra um comparativo entres as tecnologias existentes.

Tabela 3.6. Tipos de pirólise conforme sua temperatura de trabalho (LORA *et al.*, 2012).

Tecnologia	Tempo de residência	Temperatura máxima (°C)	Produto principal
Carbonização	Horas – dias	400	Carvão
Convencional	5min a 30min	600	Gás e líquido
Rápida	0,5seg a 5seg	650	Gás e líquido
Flash	< 1 segundo	< 650	Gás e líquido
Ultrarrápida	< 0,5 segundo	1000	Gás e líquido
A vácuo	2seg a 30seg	400	Gás e líquido

O processo de carbonização já é aplicado na produção de carvão vegetal para as siderúrgicas, essa tecnologia tem o objetivo de reduzir a concentração de oxigênio e hidrogênio pela ação do calor e, conseqüentemente, elevar a concentração de carbono fixo no carvão vegetal. Seu processo em temperaturas superiores a 150°C, em ambientes fechados com oxigênio controlado onde ocorre a formação de produtos como gases, líquidos e sólido, o carvão vegetal (OLIVEIRA, 2012).

A pirólise empregada no desenvolvimento deste projeto será a carbonização, visto que o objetivo é transformar o bagaço de cana em carvão vegetal.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Este capítulo descreve todos os procedimentos metodológicos aplicado no trabalho, com a descrição de como foi realizado a caracterização de todos os materiais utilizados e os testes realizados em escala piloto.

A Figura 4.1 apresenta, o fluxograma simplificado das etapas experimentais seguidas no desenvolvimento da pesquisa, onde inicialmente buscou-se coletar e caracterizar as matérias-primas utilizadas. As misturas preparadas a partir delas foram submetidas à coqueificação, em duplicata, em forno piloto e os biocoques produzidos nesses enformamentos foram caracterizados.

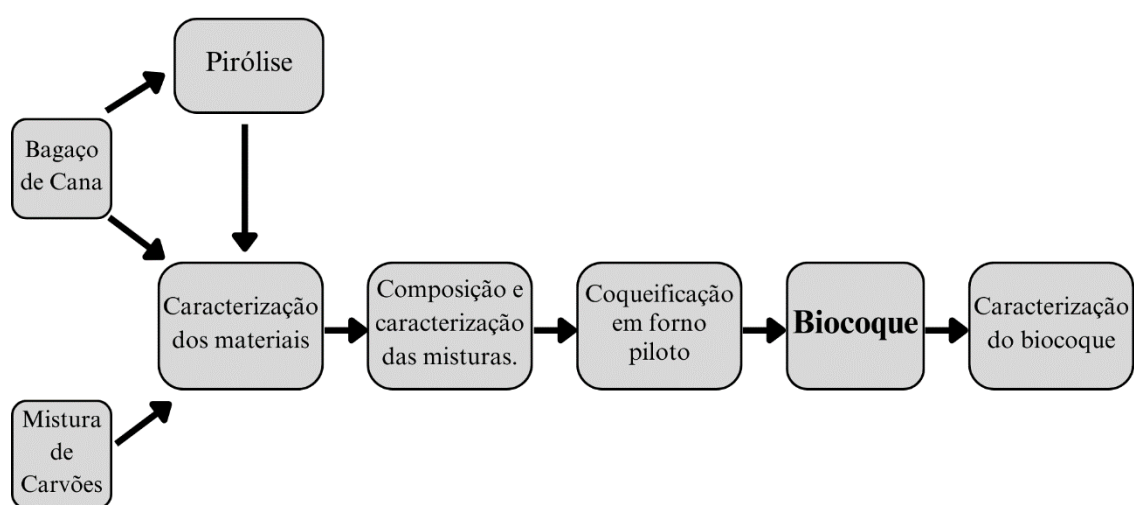


Figura 4.1. Fluxograma de etapas experimentais da pesquisa.

4.1 Materiais

4.1.1 Bagaço de cana

O bagaço de cana utilizado neste trabalho foi adquirido no alambique Cana Brasil, situado na cidade de Itaverava – MG, e coletado cerca de 300kg de resíduos proveniente do processo da extração do caldo da cana-de-açúcar. A Figura 4.2 mostra o bagaço usado no trabalho.



Figura 4.2. Bagaço de cana utilizada neste trabalho.

O bagaço de cana, passa por duas etapas de moagem afim de um maior aproveitamento na extração do caldo e por isso, apresenta uma granulometria em torno de 5mm a 15 mm.

O bagaço foi coletado no pátio de bagaço, na pilha que estava por mais tempo no local, e transportado até o laboratório de matérias-primas da Usina Gerdau Ouro Branco. O material foi preparado para a caracterização *in natura* e submetido ao processo de pirólise para produção do biocarvão.

4.1.2 Pirólise

O processo térmico utilizado para a transformação do bagaço de cana *in natura* em biocarvão foi a pirólise. A pirólise para a biomassa foi realizada conforme Campos (2023), em um forno de soleira aquecida, até que o topo da carga alcançasse 400°C. A Figura 4.3 ilustra o forno do laboratório de matérias-primas da Gerdau utilizado para realizar a pirólise.



Figura 4.3. Forno de soleira aquecida do laboratório da Gerdau.

4.2 Coque

4.2.1 Composição da mistura

A mistura utilizada neste trabalho foi cedida pela Gerdau, que usualmente utiliza a mesma em seu processo de produção de coque. A mistura foi composta por 10 tipos de carvões, sendo eles o coque verde de petróleo (CVP), carvões com baixo teor de voláteis (BV), carvões com médio teor de voláteis (MV) e carvões com alto teor de voláteis (AV). A Tabela 4.1 apresenta a origem, a caracterização e a proporção de cada carvão cedido pela usina.

Tabela 4.1. Propriedades dos carvões individuais utilizados na mistura base.

Carvão	Teor (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Carbono Fixo (%)
CVP	32	10,71	0,40	0,90	88,89
BV	23	20,61	9,52	0,85	69,87
MV 1	19	25,12	8,82	0,80	66,06
MV 2	8	22,10	9,10	0,61	68,80
AV 1	6	30,47	7,85	0,96	61,68
AV 2	4	33,19	7,03	0,99	59,78
AV 3	4	33,33	6,90	0,83	59,77
AV 4	3	36,00	8,30	2,00	55,70
MV 3	1	16,40	15,00	0,90	68,60

Após a coleta de 1,2 toneladas de mistura base nos Pátios de Carvão da Gerdau, ela foi transportada para a Unidade Piloto de Coque e Sínter da própria empresa, homogeneizada e armazenada em sacos plásticos para preservar suas propriedades.

A preparação das misturas enforadas ocorreu na unidade piloto utilizando a mistura base e o bagaço de cana pirolisado. A granulometria dos materiais enforados foi 100% menor que 2,3mm. A Tabela 4.2 apresenta a composição das misturas para a coqueificação.

Tabela 4.2. Composição das misturas enforadas.

Enforamento	Mistura base	Bagaço de cana pirolisado
01	100%	-
02	98%	2%
03	96%	4%
04	92%	8%

A adição do bagaço de cana pirolisado ocorreu manualmente, contendo 2%, 4% e 8% de bagaço de cana pirolisado juntamente com a mistura base. Cada mistura possuía uma carga de 140kg e sua homogeneização ocorreu de forma manual com auxílio de uma pá. Todas as misturas sofreram ajustes na sua umidade para 8% e carregadas no forno piloto de coqueificação.

4.2.2 Produção do coque na unidade piloto

A produção do biocoque, coque metalúrgico com adição de bagaço de cana, ocorreu na Unidade Piloto de Coque e Sínter da Gerdau. O forno utilizado simula as condições térmicas de uma coqueria convencional, ele é elétrico e possui as seguintes dimensões: 455mm de largura x 930mm de comprimento x 830mm de altura, com volume útil de 0,350m³ e capacidade de carga de 250kg (base seca) a uma densidade de carga de 750kg/m³.

O forno possui 72 resistências de carbetto de silício que são responsáveis pelo aquecimento, sendo dividida em 06 zonas que elevam a temperatura do forno até 1250°C. A temperatura do forno é monitorada através de termopares ligados em cada zona das resistências e há um termopar responsável pela temperatura do centro de carga no centro da porta do forno. A Figura 4.4 ilustra o forno de coqueificação da unidade piloto da Gerdau.

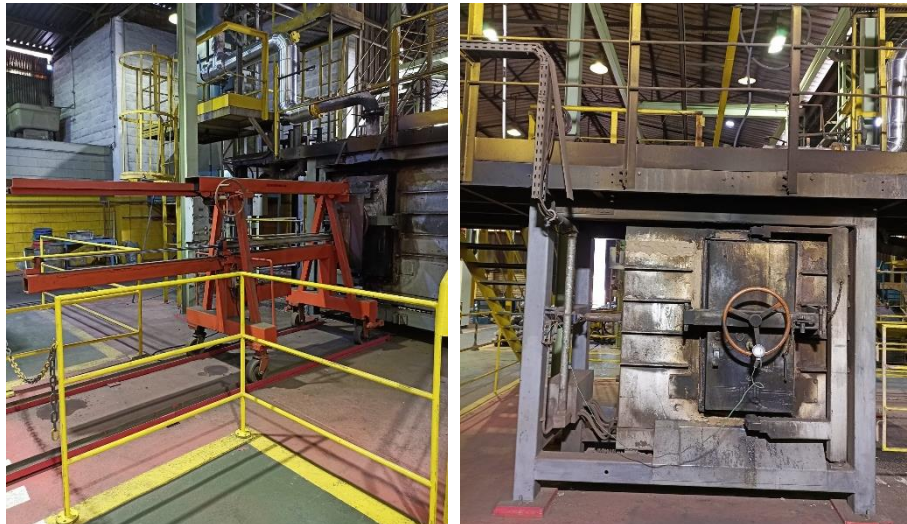


Figura 4.4. Visão geral do forno de coqueificação da Gerdau Ouro Branco.

Para avaliar a influência da biomassa na matriz do coque, foi realizado 08 enforamentos com diferentes porcentagens de bagaço pirolisado substituindo o carvão mineral sendo elas 2%, 4% e 8%. Os enforamentos ocorreram em duplicata para validar a metodologia e para comparação de resultados. A Tabela 4.3 mostra os parâmetros de operação seguidos durante a execução do projeto.

Tabela 4.3. Parâmetros a produção do coque metalúrgico.

Parâmetros de Operação	
Carga (base seca)	140kg
Umidade (prevista)	8%
Tempo de Coqueificação	20h
Temperatura Centro de Carga	1000°C

4.3 Caracterização dos Materiais

A caracterização de todos os materiais utilizados no projeto ocorreu no Laboratório de Matérias-Primas da Usina Gerdau Ouro Branco e no Laboratório NanoLab da Universidade Federal de Ouro Preto. A Figura 4.5 apresenta as análises realizadas para a caracterização de cada material usado e do coque produzido.

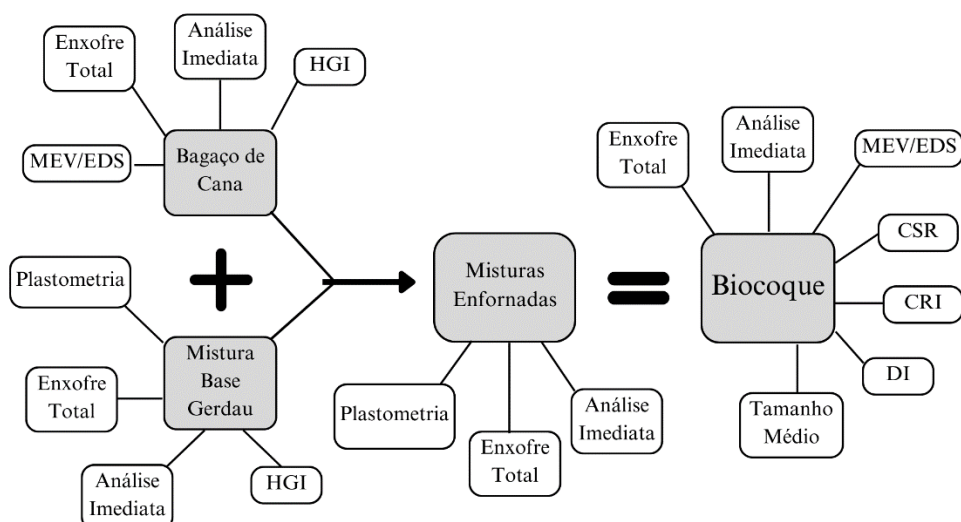


Figura 4.5. Descrição das análises laboratoriais realizado.

A Tabela 4.4 apresenta as normas utilizadas para cada análise realizada na caracterização dos materiais.

Tabela 4.4. Ensaios para caracterização dos materiais e suas normas.

Ensaio	Análise	Normatização
Análise Imediata	Cinzas	ASTM D3174
	Enxofre total	ASTM D2492
	Matéria volátil	ASTM D3175
	Umidade	ASTM D3173
Plastometria	Fluidez	ASTM-2639
Granulometria	Tamanho médio	ASTM D346
HGI	Capacidade de pulverização	ASTM-D0409
DI	Resistência mecânica a frio	JIS 2185
CSR/CRI	Reatividade e resistência após reação ao CO ₂	ASTM D5341
MEV/EDS	Morfologia do coque/biomassa	-

4.3.1 Análise imediata

Os ensaios da análise imediata têm o objetivo de determinar o teor da matéria volátil, das cinzas, da umidade e do carbono fixo em combustíveis sólidos. Esta caracterização foi feita nas biomassas *in natura*, pirolisadas, nas misturas enfornadas e no coque produzido. Para esse ensaio utilizou 1g de amostra e um analisador termogravimétrico da marca Leco do Laboratório de Matérias Primas da Gerdau.

4.3.2 Plastometria

A plastometria está relacionada com a fluidez do carvão e mede a capacidade de coqueificação dos carvões. O ensaio consiste no aquecimento de 5g de carvão com granulometria abaixo de 35mesh em um cadinho na ausência de ar, onde um agitador acoplado à um motor é posicionado no meio da massa de carvão e submetido a um torque constante. Enquanto a massa ainda está sólida, o toque é tal que o agitador não é capaz de rotacionar e conforme acontece o aquecimento da massa, o agitador começa a se movimentar e sua velocidade aumenta conforme o aumento da temperatura (SILVA, 2016).

Os resultados desses teste são a fluidez máxima em ddpm, temperatura de amolecimento, temperatura de fluidez máxima e temperatura de ressolidificação. Os ensaios de fluidez foram feitos na Gerdau Ouro Branco em um Plastômetro Gieseler para todas as misturas.

4.3.3 *Hardgrove Grindability Index (HGI)*

O *Hardgrove Grindability Index*, traduzido para o português como Índice de Moagem Hardgrove, define a britabilidade do carvão mineral. Ele classifica a facilidade de pulverização da amostra ensaiada, ou seja, a resistência do carvão durante a moagem até atingir o tamanho de partículas exigidas para uma combustão completa no forno (SILVA, 2016).

Esse ensaio foi realizado utilizando o equipamento de HGI do Laboratório de Matérias Primas da Gerdau e calculado seguindo a fórmula 1:

$$HGI = M_p * 6,326 + 13,04 \quad (4.1)$$

Sendo M_p correspondendo a quantidade de material passante na peneira de 200#. A norma utilizada pela Gerdau é para carvão mineral, mas foi adotada a mesma para as biomassas, uma vez que não há norma para biomassas deste teste

4.3.4 *Drum Index (DI)*

O *Drum Index* é o teste principal para medir a resistência mecânica do coque à frio. Ele consiste em avaliar a capacidade do coque em resistir a fragmentação por solicitações mecânicas, onde em um tambor rotativo seus acessórios internos, aletas, levantam o coque e permitem que ele sofra uma vários impactos com as paredes do tambor. Quanto maior o DI do coque, maior será a resistência ao impacto e à abrasão durante a sua remoção do forno da coqueria, seu transporte e durante a descida no alto-forno.

Este teste foi realizado com amostra de 10kg de coque com bagaço, com granulometria acima de 25mm no equipamento do laboratório e usando peneiras de 50mm, 25mm e 15mm sendo considerado o resultado da porcentagem do coque restante quando peneirado em uma malha de 15 mm após 150 revoluções.

4.3.5 *Coke Strength After Reaction (CSR) e Coke Reactivity Index (CRI)*

O *Coke Strength After Reaction* e *Coke Reactivity Index* é um parâmetro metalúrgico que avalia o desempenho do coque no interior de um alto-forno. O CSR é conhecido como ensaio de resistência à quente, enquanto do CRI é conhecido como ensaio de reatividade (SILVA, 2016).

O parâmetro CRI avalia a cinética da reação do coque com o dióxido de carbono, ele tem o objetivo de prever o comportamento do coque dentro de um alto-forno quanto à perda de carbono por solução, conhecida como reação de Boudouard. Coques que apresentam reatividade elevada são prejudiciais ao alto-forno, pois serão rapidamente degradados e consumidos. Enquanto o CSR tem o objetivo de avaliar a resistência do coque após a reação com CO₂. Ele indica a tendência da fragmentação do coque em partículas menores quando adentra em regiões de altas temperaturas e com ambiente contendo CO e CO₂ no alto-forno.

Para estes testes, foi submetida uma amostra de 200g, com granulometria entre 19mm a 21mm, em uma atmosfera de 5L/min de dióxido de carbono durante 2 horas. Após a amostra aquecida ser resfriada, é medida a porcentagem da perda de peso durante a reação para obter o valor do CRI. A amostra reagida é inserida em um tambor e submetida a 600 rotação por 30min, a porcentagem do material acima de 10mm removido do tambor representa o parâmetro CSR.

4.3.6 *Tamanho médio*

Para definir o tamanho médio dos coques, a amostra de 10kg foi estabilizada em uma série de três quedas a uma altura de 1,8m. Em seguida, as amostras foram classificadas conforme sua granulometria e determinado o tamanho médio a partir da Fórmula 4.2 citada por Campos (2023).

$$TM = \frac{(B(a-c) + C(b-d) + \dots + J(h-k) + 100j)}{200} \quad (4.2)$$

onde, a, b, c... j são as aberturas das sucessivas peneiras e A, B, C... J são os valores percentuais acumulados da massa retida nas peneiras. Este teste foi realizado no laboratório de matérias-primas da Gerdau Ouro Branco com os coques produzidos.

4.3.7 MEV e EDS

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é capaz de produzir imagens em alta resolução da superfície de um sólido, o que possibilita uma avaliação estrutural e topográfica superficial da amostra. O microscópio de varredura permite o acoplamento de um espectro que determina a composição química de um material sólido contido na amostra, o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS). Esse espectro normalmente é utilizado em análise química de microestruturas e sua análise é sobre os elementos que constituem a amostra, pois cada elemento possui um registro de absorção e outra de emissão (CAMPOS, 2023).

Para esta análise, foi utilizado um modelo JSM-5510 da marca Jeol acoplado a um EDS do laboratório NanoLab da Universidade Federal de Ouro Preto. Para a análise dos coques, as amostras foram britadas até uma granulometria média de 20mm e para as biomassas, foram utilizadas amostras de até 180mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Matérias Primas

5.1.1 Bagaço de cana *in natura*

Os resultados da análise imediata e do enxofre para o bagaço de cana *in natura*, em base seca, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Propriedades do bagaço de cana *in natura*.

Parâmetro	Biomassa <i>in natura</i>
Matéria Volátil (%)	81,36
Cinzas (%)	4,15
Carbono Fixo (%)	14,39
Enxofre (%)	0,095

O alto teor de voláteis é uma característica das biomassas que pode impossibilitar o seu uso *in natura* na coqueria. Segundo Silva *et. al* (2022), o elevado teor de volátil faz com que a biomassa seja mais reativa e, em um processo de coqueificação isso, se torna um problema. A matéria volátil também influencia na porosidade do coque, pois a biomassa *in natura* produz um coque com muitos poros, aumentando a reatividade e diminuindo a resistência mecânica a quente e a frio. Para mitigar este efeito é possível submeter o bagaço de cana a um processo termoquímico para reduzir o nível de teor de voláteis até valores próximos aos utilizados na coqueria (SILVA, 2016).

O teor de cinza e de enxofre para o bagaço de cana são menores que os carvões minerais geralmente utilizados nas misturas para coqueria. Esse teores baixos são vantajosos para o alto-forno, pois permitem o uso de carvões desvalorizados no mercado, que contém um teor mais elevado de enxofre e cinza, sem alterar a geração de escória e o desempenho do alto forno (LEÃO, 2021). Além disso, Campos (2023) mostra que há uma tendência no qual o teor de enxofre do coque diminui à medida que se aumenta a participação da biomassa na mistura de coqueificação.

Um ponto importante que foi analisado é a difícil cominuição do bagaço *in natura*. A adequação da granulometria para uso na mistura de coqueificação é um problema devido a sua estrutura fibrosa, apresentando uma baixa moabilidade. Para os carvões minerais, o ensaio do HGI é utilizado para medir a moabilidade do material e da mesma forma, esse método foi aplicado para avaliar o bagaço.

Segundo Silva (2016), um material com HGI menor que 37 possui difícil cominuição e o bagaço *in natura* apresentou um HGI de 13,29. Desta forma, os processos usualmente utilizados em carvões na siderurgia, como britador de martelo, não são capazes de cominuir o bagaço *in natura*. Novamente, mostra-se a necessidade de realizar a pirólise no bagaço, antes do seu uso nas misturas, para possibilitar uma moagem mais fácil visto que, o material se torna mais frágil pós-pirólise pois suas cadeias fibrosas serão quebradas devido ao efeito de temperatura e tempo.

A análise morfológica foi realizada através das imagens geradas pelo MEV. A Figura 5.1 mostra a microestrutura da amostra metalizada com carbono do bagaço *in natura*.

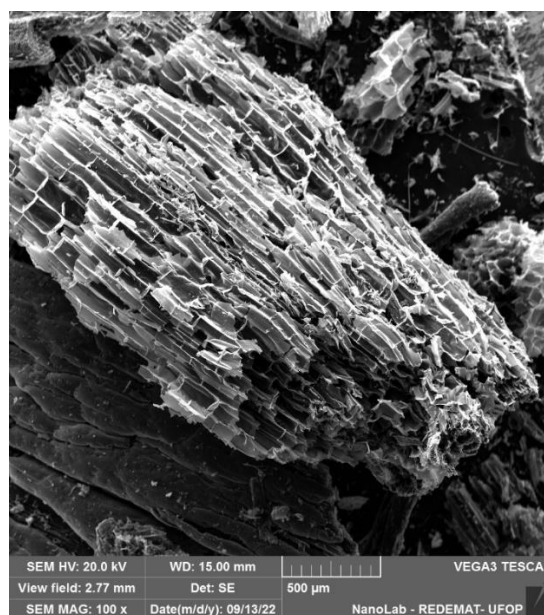


Figura 5.1. Estrutura morfológica do bagaço *in natura* com aumento de 100x.

Nota-se a presença de poros grandes entre paredes finas. A espessura das paredes entre poros dá indícios da alta reatividade do bagaço, fato esse mostrado pelo trabalho de Campos (2023) onde a análise microestrutural de finos de carvão vegetal apresentou uma parede mais espessa e uma menor reatividade comparada as biomassas da pesquisa.

A análise do EDS permitiu determinar a composição elementar do bagaço *in natura*. A Tabela 5.2 apresenta os dados da análise semiquantitativa dos elementos presentes no bagaço.

Tabela 5.2. EDS do bagaço de cana *in natura*.

Elemento (%)	Biomassa <i>in natura</i>
Carbono	61,14
Oxigênio	26,90
Magnésio	0,79
Alumínio	2,14
Silício	3,08
Enxofre	0,12
Potássio	1,78
Cálcio	0,82

O teor de carbono é maior do que encontrado na literatura pelo fato da amostra ter sido metalizada com carbono para realizar a análise. Segundo os estudos de Silva (2017), a composição química do bagaço *in natura* é de 44,47% de carbono e 48,32% de oxigênio. A presença de potássio pode ser justificada pelo uso de adubo e fertilizantes nas plantações e o menor teor de enxofre e alto teor de oxigênio estão de acordo com a literatura.

5.1.2 Bagaço de cana pirolisado

A Figura 5.2 mostra um comparativo do bagaço *in natura* e pirolisado.

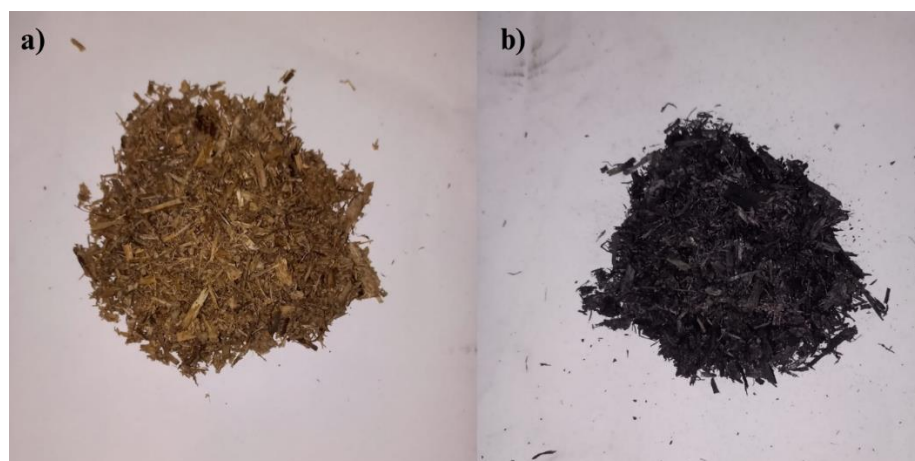


Figura 5.2. Amostra do bagaço de cana: a) *in natura*; b) pirolisado.

Nota-se que o aspecto visual da amostra *in natura* alterou sua coloração após a sua pirólise e além disso, a sua granulometria após sua cominuição se assemelha ao carvão vegetal.

Da mesma forma, foram realizados os ensaios da análise imediata e enxofre para o bagaço de cana pirolisado como mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Propriedades do bagaço de cana pirolisado.

Parâmetro	Biomassa pirolisada
Matéria Volátil (%)	21,94
Cinzas (%)	16,10
Carbono Fixo (%)	61,77
Enxofre (%)	0,192

Após a pirólise, houve uma redução de 73% do teor de voláteis fazendo com que o bagaço de cana pirolisado apresente um teor mais adequado para o processo de coqueificação, uma vez que os carvões utilizados nas misturas possuem o teor médio em torno de 20%.

O alto teor de cinzas, pode ser justificado pelas condições de pirólise e pela contaminação do armazenamento e transporte da amostra. A carga não passou por um processo de homogeneização durante o processo de pirólise, fazendo com que o material presente na base do forno sofresse a ação de temperaturas superiores à do topo da caixa.

Apesar disso, as propriedades do bagaço de cana pirolisado se apresentaram melhores que os finos de carvões vegetais apresentados por Campos (2023), onde o teor de cinzas e carbono fixo para os finos de carvões vegetais foi de 25,63% e 52,67%, respectivamente.

O resultado do HGI para o bagaço de cana pirolisado foi de 91,67 e de acordo com Silva (2016), ele pode ser classificado como um material de fácil cominuição. Desta forma, é possível assegurar que o bagaço de cana pirolisado pode ser cominuído através de processos comumente utilizados na siderurgia.

Para verificar se houve alteração na estrutura morfológica do bagaço de cana pirolisado, foi realizado o ensaio do MEV e como pode ser visto na Figura 5.3, ela permaneceu a mesma do bagaço *in natura* apresentando poros grandes e paredes finas.

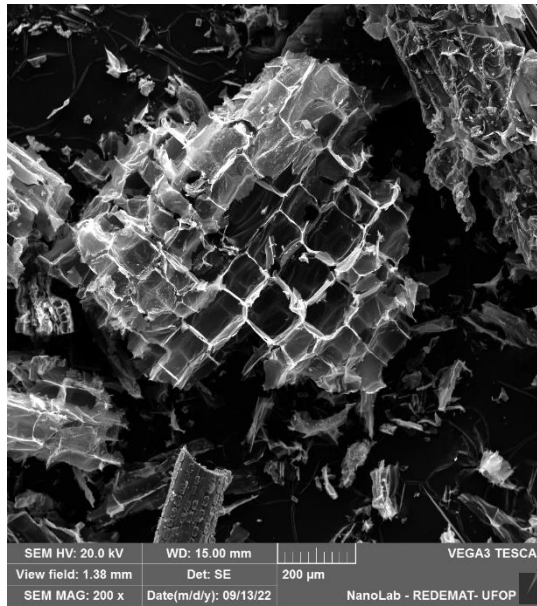


Figura 5.3. Estrutura morfológica do bagaço de cana pirolisado com aumento de 200x.

O EDS do bagaço de cana pirolisado foi realizado para ter uma análise qualitativa da composição química. Para o bagaço de cana pirolisado, não foi necessário a metalização com carbono pois o bagaço de cana pirolisado já possui um alto teor de carbono. A Tabela 5.4 apresenta o resultado do EDS.

Tabela 5.4. EDS do bagaço de cana pirolisado.

Elemento (%)	Biomassa pirolisado
Carbono	70,41
Oxigênio	18,24
Magnésio	0,45
Alumínio	0,35
Silício	3,63
Enxofre	0,78
Potássio	5,91
Cálcio	0,71

Com a devolatilização espera-se que o teor de carbono aumente, fato notado ao comparar com o bagaço *in natura*. A análise no EDS é realizada pontualmente em uma região específica da amostra e o aumento dos teores de potássio e silício pode estar atribuído com a região que a análise foi realizada, tendo uma concentração maior desses elementos ou a energia próximas às de outros elementos onde o equipamento não foi capaz de distinguir.

5.1.3 Misturas enforadas

A Figura 5.4 mostra a preparação das misturas.

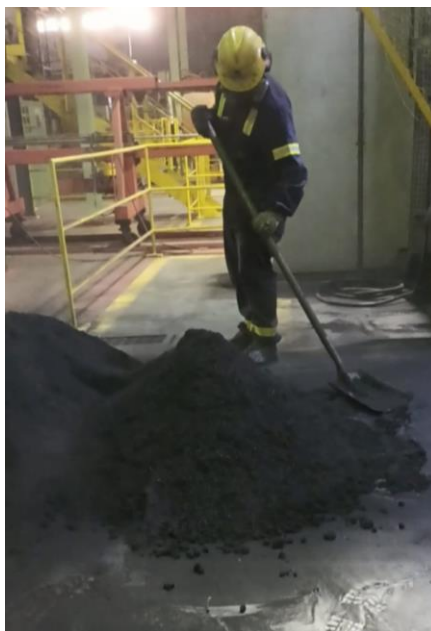


Figura 5.4. Preparação das misturas a serem enforadas.

Antes da coqueificação, foram realizadas análises de cada mistura sendo seus resultados apresentados pela Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Propriedades das misturas enforadas.

Mistura	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Enxofre (%)	LogMáx Fluidéz	Temp. Amolecimento (°C)	T.Máx. Fluidéz (°C)	Temp. Solidificação (°C)
Mistura Base (MB)	20,2	6,7	0,9	1,8	402,0	452,0	484,0
MB com 2% bagaço pirolisado	20,5	6,9	0,9	1,6	401,0	447,0	483,0
MB com 4% bagaço pirolisado	20,0	6,8	0,9	1,1	403,0	462,0	480,0
MB com 8% bagaço pirolisado	20,4	6,8	0,9	0,6	396,0	452,0	470,0

Nota-se que não houve uma mudança significativa na composição química das misturas. Segundo os estudos de Batista (2022), há uma redução do enxofre na mistura à medida que aumenta o teor de biomassa, uma vez que o teor de enxofre contido nas biomassa em geral é muito pequeno. Este fato pode permitir a inserção de certas quantidade de carvões que possuam o teor de enxofre um pouco maior, comumente menos valorizado pelo mercado (Silva, 2016).

Um ponto de atenção é em relação a fluidez das misturas, propriedade de extrema importância para a coqueificação. É possível observar que há uma queda da fluidez com a adição do bagaço de cana pirolisado na mistura, esse fenômeno ocorre devido aos inertes presentes na biomassa, que não são capazes de passar pela fase plástica e interferem diretamente no processo de coqueificação. Essa tendência em reduzir a fluidez das misturas com a adição de biomassas é comprovado em pesquisas como as de Silva (2016) e Campos (2023).

5.2 Caracterização do Coque Produzido

Após de 20h de coqueificação, o coque produzido passou pela etapa de extinção e após a secagem, ele foi peneirado, submetido a uma divisão granulométrica e enviado para o laboratório para sua caracterização. A Figura 5.5 mostra desenformamento e extinção do coque produzido.



Figura 5.5. Desenformamento e extinção do coque produzido.

A Figura 5.6 mostra o biocoque produzido com adição do bagaço de cana pirolisado.



Figura 5.6. Coque produzido na unidade piloto com adição de bagaço de cana pirolisado.

Os resultados da análise imediata e enxofre do biocoque são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Resultados das análises imediata e do enxofre dos coques.

Coque	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Enxofre (%)	Carbono Fixo (%)
Coque Base	0,76	7,95	0,68	90,61
Biocoque com 2% bagaço pirolisado	0,76	8,40	0,66	90,18
Biocoque com 4% bagaço pirolisado	0,95	9,17	0,66	89,22
Biocoque com 8% bagaço pirolisado	0,73	8,63	0,64	90

Observa-se que à medida que a presença do bagaço de cana pirolisado aumenta, há uma queda do carbono fixo e no teor de enxofre, além de um aumento no teor de voláteis. Porém, ao comparar os resultados com o coque base eles são próximos e estão de acordo com dados encontrados na literatura onde também utilizaram biomassas na produção do coque em escala piloto como Silva (2008), Silva (2016) e Campos (2023).

As propriedades físicas e metalúrgicas apresentaram a mesma tendência que os trabalhos apresentados por Suopajarvi (2017), onde foi possível notar uma queda destes parâmetros ao se adicionar biomassa visto em outros trabalhos que utilizaram finos de carvões vegetais. A Figura 5.7 apresenta os resultados para o tamanho médio do coque.

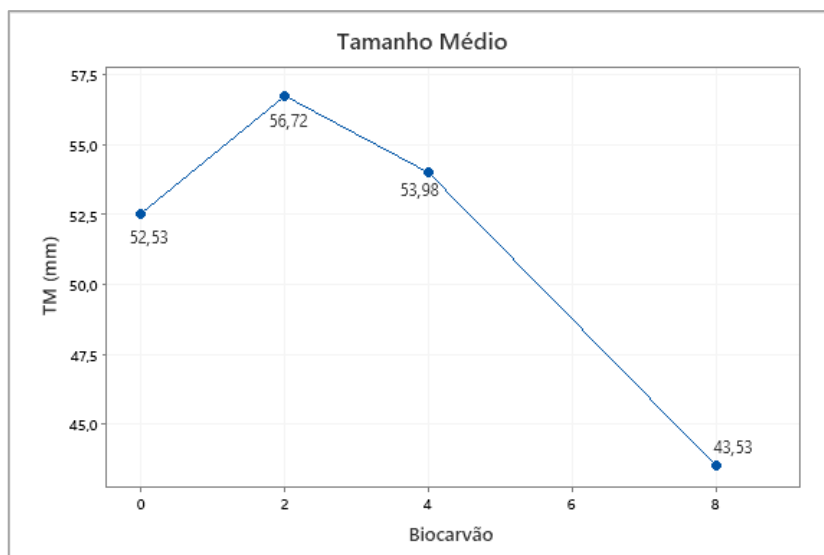


Figura 5.7. Resultados do tamanho médio para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.

Nota-se que houve um aumento do tamanho médio para o coque com 2% de bagaço pirolisado, seguindo de uma queda linear conforme há o aumento da biomassa. Essa propriedade seguiu a mesma tendência que trabalhos já apresentados por Batista (2023), Campos (2023) e Silva (2008).

Com os resultados do *Drum Index*, foi possível analisar a resistência mecânica a frio dos coques produzidos, onde os resultados estão apresentados na Figura 5.8.

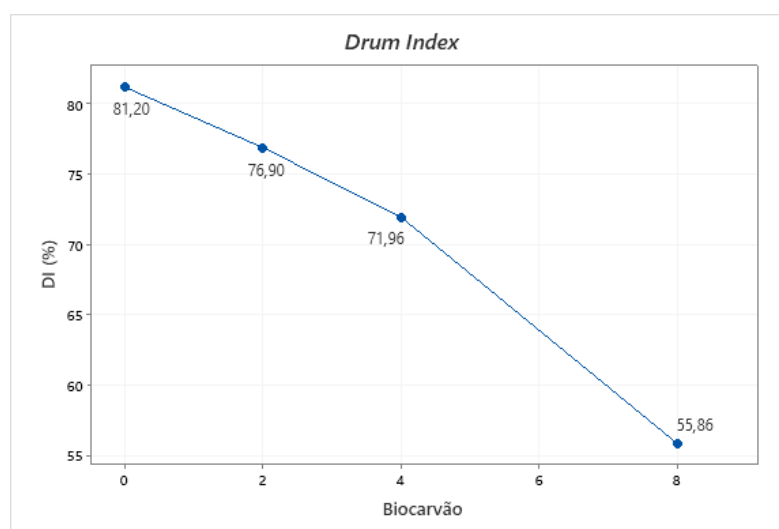


Figura 5.8. Resultados do DI para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.

É possível notar, que há uma queda da resistência com a adição do bagaço de cana pirolisado. Silva (2016) atribui essa queda de resistência em função do aumento de conteúdo de inertes na mistura, o que diminui o poder coqueificante da mesma.

A Figura 5.9 mostra os resultados obtidos para o CSR.

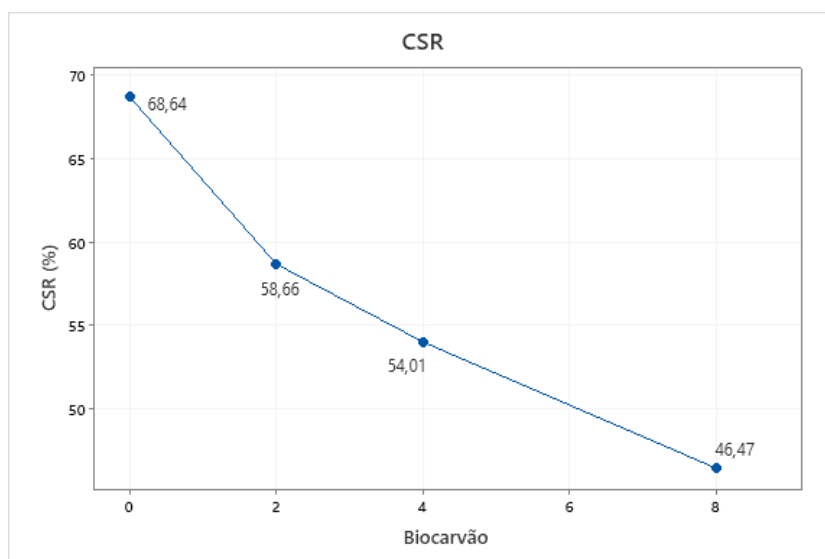


Figura 5.9. Resultados do CSR para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.

Como esperado, houve uma tendência de diminuição do CSR, análogo aos resultados do DI. O efeito que o bagaço de cana pirolisado provoca ao ser adicionado no coque pode ser associado à sua porosidade. A maior porosidade do bagaço de cana pirolisado potencializa a reatividade do coque e conseqüentemente a diminuição do CSR. Sabe-se que para coques com baixa resistência após reação de CO_2 , a sua reatividade é alta, ou seja, o CRI é maior, conforme mostra a Figura 5.10.

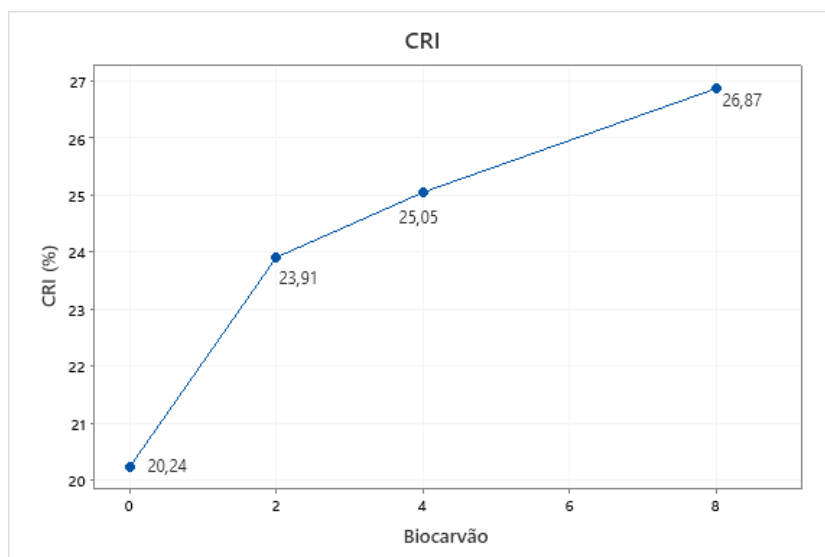


Figura 5.10. Resultados do CRI para o coque com adição de bagaço de cana pirolisado.

O CRI é inversamente proporcional ao CSR e é possível notar que o aumento da porcentagem do bagaço de cana pirolisado, implicou no aumento do CRI. Conforme mostrado por Campos (2023), esse fenômeno pode ser justificado pela estrutura porosa do bagaço de cana pirolisado. Os poros grandes presentes no bagaço de cana pirolisado, faz com que o coque possua uma alta reatividade, característica não desejada no alto-forno, pois o coque tende a degradar com maior facilidade.

Na análise morfológica dos coques, foi possível notar que a estrutura do bagaço de cana pirolisado permaneceu inerte na matriz do coque. A Figura 5.11 mostra a comparação microestrutura do coque base com os coques produzidos contendo 2%, 4% e 8% de bagaço de cana pirolisado.

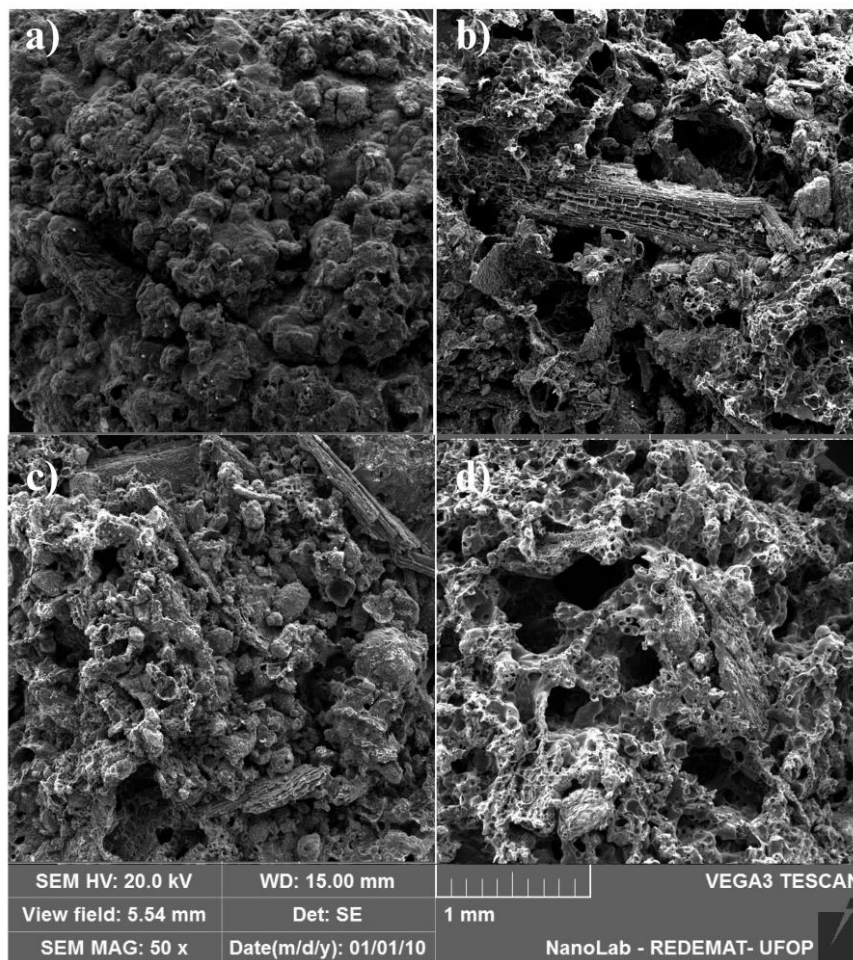


Figura 5.11. Estrutura morfológica dos coque produzidos com aumento de 50x: a) coque base; b) coque + 2% bagaço pirolisado; c) coque + 4% bagaço pirolisado; d) coque + 8% bagaço pirolisado.

O EDS foi realizado para ter uma análise qualitativa da composição química dos coques produzidos. Nesse caso, não foi necessário a metalização com carbono pois o coque já possui um alto teor de carbono. A Tabela 5.7 apresenta o resultado do EDS

Tabela 5.7. EDS dos coques produzidos.

Elemento (%)	Coque Base	Coque com 2% bagaço pirolisado	Coque com 4% bagaço pirolisado	Coque com 8% bagaço pirolisado
Carbono	97,80	96,79	96,64	96,03
Alumínio	0,23	0,30	0,41	0,68
Silício	0,35	1,21	1,07	1,16
Enxofre	0,89	0,85	0,82	0,80
Ferro	0,73	0,53	0,67	0,98
Cálcio	-	0,33	0,39	0,37

Observa-se que com aumento do teor do bagaço pirolisado no coque, houve uma diminuição do teor de carbono. Esse fenômeno ocorre pelo fato de o bagaço pirolisado possuir um menor teor de carbono do que os carvões utilizados na mistura. Além disso, há uma queda no teor de enxofre com o aumento da adição da biomassa, o que já se esperava uma vez que o bagaço pirolisado possui menor teor de enxofre.

Alterações nos parâmetros de qualidade do coque, impactam diretamente no consumo específico de coque nos altos-fornos. Segundo Silva (2016), ao diminuir 1% no DI provoca um aumento de 5kg/t no *coke rate*, a redução de 1% no CSR provoca um aumento de 2kg/t no *coke rate*, o aumento de 1% do CRI provoca no aumento de 2kg/t no *coke rate* e o aumento de 0,10% de enxofre provoca um aumento de 2kg/t no *coke rate*. A Tabela 5.8 mostra o impacto no *coke rate* que os coques produzidos gerariam ao serem introduzidos no processo do alto-forno.

Tabela 5.8. Estimativa do impacto no *coke rate* ao utilizar os coques produzidos em um alto-forno.

Parâmetros	Coque com 2% bagaço pirolisado	Coque com 4% bagaço pirolisado	Coque com 8% bagaço pirolisado
DI	Aumento de 3,6% no DI, provoca um aumento de 18kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 9,2% no DI, provoca um aumento de 46kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 25,4% no DI, provoca um aumento de 127kg/t no <i>coke rate</i> .
CSR	Aumento de 9,9% no DI, provoca um aumento de 19,8kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 14,6% no DI, provoca um aumento de 29,2kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 22,1% no DI, provoca um aumento de 44,2kg/t no <i>coke rate</i> .
CRI	Aumento de 3,7% no DI, provoca um aumento de 7,4kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 4,8% no DI, provoca um aumento de 9,6kg/t no <i>coke rate</i> .	Aumento de 6,6% no DI, provoca um aumento de 13,2kg/t no <i>coke rate</i> .
Enxofre	Redução de 0,02% no DI, provoca uma redução de 0,4kg/t no <i>coke rate</i> .	Redução de 0,02% no DI, provoca uma redução de 0,4kg/t no <i>coke rate</i> .	Redução de 0,04% no DI, provoca uma redução de 0,8kg/t no <i>coke rate</i> .

Com a análise de todas as propriedades das matérias-primas utilizadas e do biocoque produzido nota-se que o bagaço de cana pós-pirolise pode ser considerado para uso na produção de coque metalúrgico sendo limitado a 2%. Entretanto é importante dizer que o processo de pirolise é fundamental pra a adequação deste material para o processo. Por fim, vale salientar que outras variáveis devem ser analisadas como a disponibilidade da biomassa e os custos associados a conversão e transporte deste material.

6 CONCLUSÃO

O uso das biomassas no setor siderúrgico para substituir o consumo do carvão mineral vem se tornando uma alternativa muito promissora para a mitigação das emissões de CO₂ na atmosfera.

O bagaço de cana é uma opção viável para implementação nas siderúrgicas devido sua alta geração. Porém, devido ao fato de a biomassa *in natura* apresentar alto teor de voláteis, sua utilização se torna limitante. Por isso, é necessário submeter o bagaço de cana a uma pirólise para reduzir o teor de voláteis em valores menos impactantes para a coqueria e melhorar características como carbono fixo, moabilidade e densidade.

Após a pirólise do bagaço de cana, o bagaço pirolisado produzido apresentou propriedades melhores do que a biomassa *in natura* para a coqueificação. Houve uma redução no teor de voláteis de 81,36% para 21,94%, e um aumento do carbono fixo de 14,93% para 61,77%. Além disso, o teor de cinzas obtido pós pirólise foi 16,10%, resultado menor do que alguns carvões minerais já utilizados na coqueificação.

O tamanho médio aumentou com 2% de bagaço pirolisado, atingindo 56,72, e sofreu uma queda para 43,53 com 8% de bagaço pirolisado. O DI diminuiu com a presença do bagaço pirolisado na mistura de 81,20 sem uso de bagaço pirolisado, para 55,86 com 8% de bagaço pirolisado. E ainda houve uma diminuição do CSR e aumento do CRI, visto que são propriedades inversamente proporcionais. O CSR cai de um patamar de 68,64 sem bagaço pirolisado para 46,57 com 8% de bagaço pirolisado. Já o CRI saiu de 20,24 sem bagaço pirolisado para 26,87 com 8% de bagaço pirolisado

As análises realizadas no MEV e EDS foram importantes para a análise da estrutura porosa do bagaço pirolisado e dos coques produzidos, podendo ser associada a queda das propriedades. Com a presença de grandes poros no bagaço de cana, sua reatividade é maior e conseqüentemente o CSR e CRI sofrem impactos significativos.

Em síntese, o coque produzido com 2% de bagaço de cana pirolisado apresentou resultados melhores e semelhantes com trabalhos que utilizaram biomassa na produção de coque o que indica que o uso de bagaço pirolisado está limitado a 2%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRA, A.A. **Microestrutura porosa do coque: dependência das propriedades dos carvões de origem e relação com a sua resistência mecânica.** 2019. 149f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2019.

ASTM D3174 – 15: **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.** West Conshohocken, USA, 2015.

ASTM D2492 – 15: **Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal.** West Conshohocken, USA, 2015.

ASTM D3175 – 15: **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.** West Conshohocken, USA, 2015.

ASTM D3173 – 16: **Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal.** West Conshohocken, USA, 2016.

ASTM D2639 – 21: **Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant Torque Gieseler Plastometer.** West Conshohocken, USA, 2021.

ASTM D5023 – 21: **Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending).** West Conshohocken, USA, 2021

ASTM D5341 – 15: **Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).** West Conshohocken, USA, 2015.

ASTM D346 – 11: **Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis¹.** West Conshohocken, USA, 2011.

ASTM D409: **Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method.** West Conshohocken, USA, 2015.

ASSIS, C.F.C. **Caracterização de biomassas para injeção em altos-fornos.** 2014. 132f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação

em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2014.

BATISTA, L.D.; CAMPOS, A.M.A.; CRUZ, L.V.; SILVA, M.L.S.; FRAGA, V.; AVILA, M.; NASCIMENTO, A.L.B.; ASSIS, P.S. **Análise econômica e ambiental da substituição parcial do carvão mineral por biomassa na produção do coque metalúrgico.** In: 50º Seminário de redução de Minério de ferro e Matérias-primas, parte integrante da ABM Week 6ª edição. 06-09 de junho de 2022, São Paulo, SP, Brasil. 2022.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction.** 2 ed. Oxford: Elsevier, 2013. p.10-15.

CARDOSO, B.M. **Uso da biomassa como alternativa energética.** 2012. 112f. Trabalho de Conclusão Curso. (Monografia em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

CAMPOS, A.M.A.; ASSIS, P.S.; NOVACK, K.M. Aspectos Econômicos E Ambientais Do Uso De Biomassas Na Siderurgia, p. 21-32. In: **48º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas,** São Paulo, 2018.

CAMPOS, A. M. A.; NOVACK, K.M.; ASSIS, P.S. Selection of materials for blast furnace injection using quality indicators. Rem: **Revista Escola de Minas,** Ouro Preto, v. 72, n. 1, p. 119-123, 2019.

CAMPOS, A. M.A. **Adição de resíduos agroindustriais pós-pirólise em misturas de carvões para a produção de coque metalúrgico.** 2023. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2023.

CGEE. **Siderurgia no Brasil 2010-2025.** Centro de Gestão e estudos Estratégicos 112p. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

COELHO, R.J.; SILVA, O.J.S.; ALVES, M.T.; ANDRADE, L.A; SILVA, P. S. Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos

carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. Rem: **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 1, p. 27-32, 2004.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar> >. Acesso em: 01.mar.2023.

ESTEFANI, G. **Coal**. 2013. Disponível em: <http://www.artinaid.com/2013/04/coal/>. Acesso em: 01.mai.2023.

FÉLIX, C.R.O.; AZEVEDO Jr, A.F.; FREITAS, C.C.; PIRES, C.A.M.; TEIXEIRA, V.; FRETU, R.; BRANDÃO, S.T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria, Suplemento**, Rio de Janeiro, 2017. DOI: ISSN 1517-7076 artigo e-11915.

FLORES, B.D. **Estudo das propriedades termoplásticas do carvão da camada barro branco (Santa Catarina – Brasil) e sua influência no processo de coqueificação**. 2018. 189f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2018.

HOLAPPA, L. **A General Vision for Reduction of Energy Consumption and CO₂ Emissions from the Steel Industry**. **Metals**, v. 10, n. 9, p. 1117-1138, 2020.

IABR. **Relatório de Sustentabilidade 2020**. Instituto Aço Brasil. Rio de Janeiro: 2020. 62p. Disponível em: <<https://www.acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/assets/pdf/PDF-2020-Relatorio-Aco-Brasil-COMPLETO.pdf> >. Acesso em: 25.jan.2023.

IABR. **Anuário Estáticos 2023**. Instituto Aço Brasil. Rio de Janeiro: 2023. 88p. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2023/07/AcoBrasil_Anuario_2023.pdf >. Acesso em: 15.jul.2023.

IEA. **CO₂ Emissions in 2022**. International Energy agency. França: 2022, 19p. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>>. Acesso em 17.jan.2023.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD JIS 2185– 11: **Resistência Mecânica a Frio (DI)**. Tokyo JAP, 2011.

LEÃO, P.M.G.C. **Tecnologia da briquetagem de minério de ferro e carvão para uso como carga em altos-fornos e da utilização de rejeitos da mineração de ferro como matéria-prima**. 2021. 180f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2021.

LORA, E.E.S.; ANDRADE, R.V; ÁNGEL, J.D.M.; LEITE, M.A.H.; ROCHA, M.H.; SALES, C.A.V.B.; MENDOZA, M.A.G.; CORAL, D.S.O. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustível. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Editora Intercedência, 2012, p.411-498.

MACHADO, F.S. **Aproveitamento energético de finos de carvão em alto-forno, visando a redução de emissão e obtenção de créditos de carbono**. 2009. 135f. Tese. (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

MERCANTE, A.L.P. **Geração de bioeletricidade, através do bagaço e da palha da cana-de-açúcar**. 2020. 35f. Trabalho de Conclusão Curso. (Monografia em Engenharia Agrônômica) - Universidade Federal de São Carlos, Araras, São Paulo, SP, Brasil, 2020.

MORAES, S.L; MASSOLA, C.P.; SACCOCCIO, E.M.; SILVA, D.P.; GUIMARÃES, Y.B.T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT – Tecnologia e Inovação**, v.1, n.4, p.58-73, 2017.

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

NASCIMENTO, A.L.B.; Campos, A.M.A.; ASSIS, P.S; **Utilização de biomassa em misturas de carvões para produção de coque metalúrgico**. In: 50º Seminário de redução de Minério de ferro e Matérias-primas, parte integrante da ABM Week 6ª edição. 06-09 de junho de 2022, São Paulo, SP, Brasil. 2022.

OBSERVATÓRIO DA CANA. **Histórico de produção e moagem**, 2021. Disponível em: <https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em: 15.jan.2023.

OLIVEIRA, A.C. **Sistema forno-fornalha para produção do carvão vegetal**. 2012. 64f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia da Madeira) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2012.

OLIVEIRA, E.F.B.; BARROS, S.S.U. Resíduos e Aspectos sustentáveis da cana-de-açúcar. **Revista eletrônica da Faculdade de Ciências Exatas e Agrárias, Produção/construção e tecnologia**, v. 7, n.10, p.28-45, 2017.

ORTH, A.; ANASTASIJEVIC, N.; EICHBERGER, H. **Low CO₂ emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production**, *Minerals Engineering*, v. 20, no. 9, pp. 854-861, 2007.

PIETROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. 2008. 66f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil, 2008.

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

REI, F.C.F.; GONÇALVES, A.F.; SOUZA, F.F. **Acordo de Paris: Reflexões e Desafios para o Regime Internacional de Mudanças Climáticas**. *Veredas do Direito*, v.14, n.29, p.81-99, 2017.

SANTOS, M.L; LIMA, O.J.; NASSAR, E.J.; CIUFFI, K.J.; CALEFI, P.S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SILVA, D.L.G.; BATISTI, D.L.S; FERREIRA, M.J.G.; MERLINI, F.B.; CAMARGO, R.; BARROS, B.C. Cana-de-açúcar: econômico, social, ambiental, subprodutos e sustentabilidade. **Investigação, Sociedade e Desenvolvimento**, v. 10, n.7, 2021. Disponível em: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/14163>>. Acesso em: 28.fev.2023.

SILVA, A.M. **Estudo da utilização de biomassa em substituição parcial ao carvão mineral utilizado no processo de fabricação do ferro gusa em alto-forno**. 2008. 147f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia e Ciências – Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, SP, Brasil, 2008.

SILVA, G.L.R. **Utilização de moinha de bio redutor e pneu inservível na produção de coque metalúrgico**. 2016. 188f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2016.

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

SILVA, J.C.G. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirolise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 120p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Energias Renováveis) – Programa de pós-graduação em energias renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil, 2017.

SILVA, M.L.S.; CAMPOS, A.M.A.; AVILA, M.; BATISTA, L.D.; FRAGA, V.; CRUZ, L.V.; NASCIMENTO, A.L.B.; ASSIS, P.S. **Análise do impacto da adição de biomassa nos parâmetros de CRI e CSR do coque**. In: 50º Seminário de redução de Minério de ferro e Matérias-primas, parte integrante da ABM Week 6ª edição. 06-09 de junho de 2022, São Paulo, SP, Brasil. 2022.

SOUZA, R.D.S. **Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneu inservíveis nas misturas de carvão mineral**. 2016. 101f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2016.

SUOPAJÄRVI, H. KEMPPAINEN, A. HAAPAKANGAS, J., FABRITIUS, T. Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes. *Journal of Cleaner Production*, v.148, p.709-734, 2017.

ULHÔA, M. B.; Origem e Formação do Carvão. In: **Programa de educação continuada**. São Paulo: ABM, Junho. p10-15, 2003.

VIEIRA, A.C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012. 72f. Dissertação. (Mestrado em Energia na Agricultura) - Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, Brasil, 2012.

WSA. **World Steel in Figures**. World Steel Association. 2021. Disponível em: <<https://worldsteel.org/wp-content/uploads/2021-World-Steel-in-Figures.pdf>>. Acesso em: 20.fev.2023.

WSA. **Total production of crude steel**. World Steel Association. 2022. Disponível em:<https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/annual-production-steel-data/?ind=P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND/BRA/JPN/USA>. Acesso em: 24.fev.2023.

YALLICO, Y.G.P. **Reatividade comparativa de coque, carvão mineral, carvão vegetal e coque verde de petróleo**. 2011. 108f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.