REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Influência da adição da casca e do rejeito da semente da Moringa *oleifera* após extração do óleo em carvões minerais utilizados para injeção em altos-fornos a coque

Alex Milton Albergaria Campos

Orientador: Prof.ª Kátia Monteiro Novack
Co-orientador: Prof. Paulo Santos Assis

Ouro Preto, maio de 2018

REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Alex Milton Albergaria Campos

"Influência da adição da casca e do rejeito da semente da Moringa *oleifera* após extração do óleo em carvões minerais utilizados para injeção em altos-fornos a coque"

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção dos créditos e aprovação no programa.

Área de concentração: Processos de Fabricação
Orientador: Prof.ª Kátia Monteiro Novack
Co-orientador: Prof. Paulo Santos Assis

Ouro Preto, maio de 2018

C198i Campos, Alex Milton.
Influência da adição da casca e do rejeito da semente da moringa oleifera após extração do óleo em carvões minerais utilizados para injeção em altos-fornos a coque [manuscrito] / Alex Milton Campos. - 2018.
86f.: il.: color; grafs; tabs; mapas.

Orientador: Profa. Dra. Kátia Novack.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Assis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Pulverização. 2. Moringa oleifera. 3. Biomassa. 4. Alto-forno. I. Novack, Kátia. II. Assis, Paulo. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 620

Catalogação: www.sisbin.ufop.br

"Influência da Adição da Casca e do Rejeito da Semente da Moringa Oleifera após Extração do Óleo em Carvões Minerais Utilizados para Injeção em Altos-Fornos a Coque"

Autor: Alex Milton Albergaria Campos

Dissertação defendida e aprovada, em 23 de maio de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Kátia Monteiro Novack

Profª Kátia Monteiro Novack (Doutora) – Orientadora
Universiade Federal de Ouro Preto

Prof. Guilherme Liziero Ruggio da Silva (Doutor)
Intituto Federal de Minas Gerais
Campus Ouro Branco

Prof. Carlos Frederico Campos de Assis (Doutor)
Centro Federal de Ensino Tecnológico de Minas Gerais
Campus Timóteo

Paulo Santos Assis

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) - Coorientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha família. Ao meu pai e à minha mãe pela educação, paciência e confiança depositados em mim ao longo de minha vida. Aos meus dois irmãos pelo companheirismo e amizade em todos os momentos. À minha avó, pelo exemplo de vida, força e fé, que muito me motivaram. À minha esposa Alice, por todo amor, compreensão e carinho mesmo nos momentos mais difíceis. A todos familiares, amigos e colegas que compartilharam bons momentos e sempre me incentivaram.

Gostaria também de agradecer aos meus professores. À professora Kátia pela orientação, paciência e a confiança na execução deste trabalho. Ao Professor Paulo Assis pelo direcionamento, motivação e disponibilidade. Aos doutores Guilherme Liziero e Carlos Frederico por comporem a banca e dividirem comigo um pouco de seus conhecimentos, que muito agregaram neste trabalho. À professora Ana Maura do INPE, por tornar possível a realização de alguns ensaios em seu laboratório. A todos os outros professores que, de algum modo, participaram deste trabalho e de minha formação.

Por último, gostaria de agradecer a REDEMAT e a UFOP pela oportunidade de participar do programa e à CAPES pela bolsa de mestrado e incentivo à pesquisa.

“Semear ideias ecológicas e plantar sustentabilidade é ter a garantia de colher um futuro fértil e consciente”.

(Sivaldo Filho)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VIII

LISTA DE TABELAS XI

1 – INTRODUÇÃO 1

2 – OBJETIVO GERAL 3

2.1 – Objetivos Específicos 3

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1 – Panorama do setor siderúrgico 4

3.2 – O Alto-Forno 6

3.2.1 – Princípios de funcionamento 11

3.2.2 – Principais reações no interior do alto-forno 13

3.2.3 – Produtividade dos altos-fornos 14

3.2.4 – Injeção de carvão pulverizado em altos-fornos 15

3.2.5 – Utilização de biomassa na injeção em altos-fornos 21

3.3 – Moringa oleifera 23

4 – PARTE EXPERIMENTAL 32

4.1 – Preparação das amostras 32

4.2 – Análise imediata 34

4.2.1 – Teor de umidade 35

4.2.2 – Teor de materiais voláteis 35

4.2.3 – Teor de cinzas 36

4.2.4 – Teor de carbono fixo 36

4.3 – Análise elementar quantitativa 36

4.4 – Análise do poder calorífico 37

4.5 – Análise da combustibilidade 38

4.6 – Simulação de injeção de materiais pulverizados no alto-forno 38

4.6.1 – ORSAT 40

4.6.2 – Taxa de combustão 40

4.7 – Taxa de substituição 41

5 – RESULTADOS e DISCUSSÃO 42

5.1 – Análise química imediata 42

5.2 – Análise química elementar 43

5.3 – Poder calorífico 45
5.4 – Combustibilidade 46
5.5 – Simulação de injeção 49
5.6 – Taxa de substituição 56
5.7 – Aspectos ambientais ligados a injeção dos rejeitos da moringa 59
5.8 – Aspectos econômicos ligados a injeção dos rejeitos da moringa 61
5.9 – Avaliação da utilização da moringa na injeção em altos-fornos 62
6 – CONCLUSÃO 65
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Parque siderúrgico brasileiro	4
Figura 3.2	Produção mundial de aço	5
Figura 3.3	Produção de aço no Brasil	5
Figura 3.4	Distribuição de vendas de aço por setor	6
Figura 3.5	O alto-forno e suas unidades suplementares	7
Figura 3.6	Regiões da estrutura do alto-forno	8
Figura 3.7	Figura esquemática de uma ventaneira	9
Figura 3.8	Zonas internas do alto-forno	9
Figura 3.9	Perfil térmico do alto-forno	11
Figura 3.10	Entradas e saídas de materiais do alto-forno	13
Figura 3.11	Evolução do número de altos-fornos que utilizam injeção no mundo	15
Figura 3.12	Taxas de injeção e consumo de coque em alguns altos-fornos do mundo	16
Figura 3.13	Fluxograma de uma planta de ICP	16
Figura 3.14	Etapas de preparação de materiais para injeção em altos-fornos	17
Figura 3.15	Ilustração da região de uma ventaneira e comportamento da partícula na *raceway*	18
Figura 3.16	Relação da taxa de substituição com o poder calorifico de carvões minerais com teores de cinza diferentes	19
Figura 3.17	Relação entre a taxa de substituição e o consumo de coque em alguns altos-fornos	20
Figura 3.18	Taxa de combustão em função da taxa de injeção de diversas biomassas e do carvão mineral	22
Figura 3.19	Árvore de moringa *oleifera*	23
Figura 3.20	Moringa *oleifera* no mundo	24
Figura 3.21	Cultivo e exportação de moringa *oleifera* no mundo	24
Figura 3.22	Sementes de moringa *oleifera* com e sem casca	25
Figura 3.23	Exportações mundial de produtos da moringa *oleifera*	25
Figura 3.24	Consumo Mundial de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos	27
Figura 3.25	Distribuição das indústrias e participação da indústria de cosméticos no mercado brasileiro	28

Figura 3.26	Plantas utilizadas como matéria prima para produção de biodiesel nas diferentes regiões e área de potencial produção de moringa	30
Figura 3.27	Participação na produção de biodiesel nas regiões brasileiras	30
Figura 3.28	Produção Brasileira de Biodiesel	31
Figura 4.1	Fluxograma de preparação das amostras	32
Figura 4.2	(A) rejeito da semente da moringa após extração do óleo por solvente; (B) casca da semente da moringa	32
Figura 4.3	Conjunto de peneiras e vibração mecânica	33
Figura 4.4	Fluxograma dos ensaios realizados	34
Figura 4.5	Mufla do laboratório de química analítica DEQUI/UFOP	35
Figura 4.6	Calorímetro C200 IKA do INPE	37
Figura 4.7	Simulador de injeção de materiais pulverizados	38
Figura 4.8	Equipamento ORSAT	40
Figura 5.1	Aumento do carbono fixo com a diminuição da umidade	43
Figura 5.2	Evolução dos poderes caloríficos com o aumento do teor de carbono do material	46
Figura 5.3	Curvas TG, DTG e DTA para o carvão mineral	47
Figura 5.4	Curvas TG, DTG e DTA para a casca da semente da moringa	48
Figura 5.5	Curvas TG, DTG e DTA para o rejeito da semente da moringa após extração do óleo	49
Figura 5.6	Variação da taxa de combustão com o aumento da taxa de injeção	51
Figura 5.7	Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de casca da moringa com o carvão mineral	52
Figura 5.8	Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de rejeito da semente após extração do óleo com o carvão mineral	53
Figura 5.9	Taxa de combustão de todos os materiais ensaiados	54
Figura 5.10	Associação da taxa de combustão (150kg/tde gusa) com as propriedades dos materiais	55
Figura 5.11	Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de casca da semente da moringa na mistura	55
Figura 5.12	Variação da taxa de substituição com o aumento da quantidade de casca da semente da moringa na mistura com o carvão	58

mineral
Figura 5.13 Emissões de CO_2 na siderurgia 59
Figura 5.14 Balanço de emissões de CO_2 durante a produção de aço 60
Figura 5.15 Reservas de carvão mineral no mundo em 2007 61
Figura 5.16 Proporção dos produtos da semente da moringa 63

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Teor de óleo em oleaginosas com potencial energético	29
Tabela II	Comparação das propriedades do rejeito de moringa com outros materiais	31
Tabela III	Identificação das amostras	34
Tabela IV	Conteúdo das amostras testadas o simulador de injeção para 80, 100 e 150kg/t gusa	39
Tabela V	Resultados da análise imediata dos materiais	42
Tabela VI	Teores de C, H, N, S e O dos materiais analisados.	43
Tabela VII	Poderes Caloríficos das amostras	45
Tabela VIII	Temperatura característica de combustão para os materiais analisados	47
Tabela IX	Taxa de combustão das amostras usadas	50
Tabela X	Propriedades utilizadas para o cálculo da taxa de substituição	56
Tabela XI	Taxa de substituição corrigida	57

Resumo

A Moringa *oleifera* é considerada, em muitos lugares, como a árvore da vida. Esta planta arbórea da família das Moringaceas possui inúmeras aplicações na área da saúde e na alimentação. Algumas de suas utilidades mais nobres estão relacionadas a remédios fitoterápicos e nutrição em países onde a desnutrição infantil é um problema, sendo utilizado desde suas folhas e frutos até sua raiz e caule, porém, o seu produto considerado mais nobre é o óleo. Para a extração do óleo pode ser usado o processo de extração mecânica (utilizando uma prensa mecânica) ou a extração por solvente. Durante este processo são gerados alguns rejeitos como a casca da semente e a torta da semente após a extração do óleo. Com isto, este trabalho tem o objetivo de caracterizar estes rejeitos para avaliar o seu uso em misturas de carvões minerais para a injeção em altos-fornos. Foram feitas análises imediata, elementar, TGA e poder calorífico da casca, do rejeito após extração do óleo e de uma mistura de carvões minerais própria para injeção em altos-fornos. Além disso, foram testadas em um simulador físico para a injeção de materiais pulverizados misturas contendo 20, 30 e 40% das biomassas na mistura de carvões. Foi possível constatar que a os rejeitos da moringa possuem maior teores de voláteis e de hidrogênio, além de um baixo teor de carbono e poder calorífico quando comparado com o carvão mineral. Apesar disso, o uso de 40% da casca da moringa na mistura de carvões minerais apresentou uma taxa de combustão melhor que a do taxa do carvão mineral puro, podendo ser utilizada na injeção de materiais pulverizados no alto-forno reduzindo as emissões de CO_2 e gerando uma economia da ordem de 20 milhões de dólares anuais, quando a taxa de substituição é considerada 1, com a substituição parcial do carvão mineral neste processo.
Palavras-Chave: injeção de materiais pulverizados, ICP, moringa oleifera, alto-forno, biomassa, siderurgia.

Abstract

Moringa oleifera is considered in many places as the life tree. This plant of the family of Moringaceas has numerous applications in the health and food industry. Some of its noblest uses are related to herbal remedies and nutrition, being used its leaves, fruits, root and stem, however, its product considered nobler is it oil. For the oil extraction the process of mechanical extraction (using a mechanical press) or the extraction by solvent (using a solvent) can be used. During this process some waste are generated, such as the seed husk and the seed "cake" after the oil extract. According with that, this work aims to characterize these waste and evaluate their use in blends of coals for injection in blast furnaces. Immediate, elemental, TGA and heat analysis of the husk, the waste after oil extraction and a mixture of coals for injection in blast furnaces were made. In addition, it was tested, in a physical simulator for injection of pulverized materials, mixtures containing 20, 30 and 40% of the biomasses in the coal mixture. It was possible to verify that the moringa rejects have higher volatile and hydrogen contents, as well as a lower carbon content and calorific value when compared to coal. In spite of this, the use of 40% of the moringa husk in the coal mixture showed a good combustion rate. It can be used in the injection of pulverized materials in the blast furnace, reducing the annual CO_2 emissions and save around U$ 20 million, when it is considered the replacement rate of 1, yearly with coal.
Keywords: pulverized coal injection, PCI, moringa oleifera, blast furnace, biomass, steelmaking.

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros registros da utilização do minério de ferro para a extração de ferro metálico e produção de armas e outros utensílios datam de anos antes de Cristo e essa técnica vem evoluindo até os dias de hoje. Segundo RICKETTS (2000), o ferro líquido foi percebido por acidente quando minério de ferro foi colocado de maneira despretensiosa em uma fogueira e acabou se fundindo. Verificou-se que aquele minério juntamente com um combustível, ao ser aquecido se fundia e podia ser moldado, podendo produzir armas, ferramentas e outros utensílios. Os primeiros documentos históricos que mostram o trabalho humano com o ferro fundido datam de 1500 antes de Cristo, escritos pelos egípcios. Porém só na idade média houve uma produção considerável, devido à grande demanda por espadas, escudos e armaduras neste período.

A partir do século XVIII difundiu-se que o aço era um material superior ao ferro forjado. Além disso, estudos realizados nesta época, como no uso do carvão mineral e equipamentos de sopro, obtiveram sucesso em seus resultados. A partir da segunda metade do século XIX investimentos feitos na siderurgia e em altos-fornos, que podiam produzir 180 toneladas por dia, começaram a aparecer. A partir de 1940 a siderurgia cresceu devido à crescente demanda por aço e novas técnicas e estudos foram sendo utilizados até os dias de hoje em que um alto-forno pode produzir 13.000 toneladas de gusa por dia (RICKETTS, 2000).

Segundo ASSIS (2003), a partir do inicio da década de 1980 a tecnologia de injeção de materiais sólidos, via ventaneiras, passou a ser utilizada na maior parte dos altos-fornos do mundo, com o objetivo de reduzir custos, reaproveitar resíduos, melhorar a qualidade do ferro-gusa e, principalmente, reduzir a quantidade de redutor carregado no topo do alto-forno. Vários materiais como plásticos, pneus, fibras vegetais e biomassas já foram testados, porém é necessário que se tenha elevadas taxas de injeção (de 150 a 200 kg/ t de gusa) para que se tenha o máximo dos benefícios que esta técnica pode propiciar. Resíduos tem sido uma rota alternativa, na maioria das vezes pelo custo e pelas questões ambientais envolvidas ao passo que as indústrias estão buscando formas mais sustentáveis de produção e de geração de créditos de carbono.

Os rejeitos do agronegócio também podem se tornar viáveis devido ao baixo custo, e muitas vezes não tem uma rota adequada para seu descarte gerando problemas de armazenamento e eliminação deste resíduo. Além disso, o gás carbônico capturado durante a fotossíntese, no período de cultivo, pode compensar sua queima.

A Moringa *oleifera* é uma planta com grande potencial de fornecer ao mercado diversos produtos produzidos de suas folhas, sementes, caule, raiz flor e fruto. É uma oleaginosa de origem indiana e é de fácil plantio, crescendo em diferentes solos e sem muita complexidade. Esta árvore é muito comum no norte e nordeste do Brasil, tendo algumas plantações intensivas no interior do Maranhão para atender a indústria de cosméticos e de alimentos. Segundo Pereira (2015), a produção anual pode chegar a 9 mil toneladas de sementes por hectare. Das sementes é possível extrair cerca de 40% de óleo, o restante pode-se dizer que é um rejeito sem grandes valores comerciais. Existem estudos que mostram a eficácia da utilização desse rejeito na clarificação de água (Vilaseca, M. *et al*, 2014.). Esses rejeitos são considerados biomassas e podem, também, ser utilizada substituindo parcialmente combustíveis fosseis. Para tanto, se faz necessário a análise da disponibilidade, do custo, do desempenho técnico e do ganho que esta substituição pode trazer para a sociedade e para a empresa.

Assis (2014) evidenciou em estudos da taxa de combustão, utilizando um simulador de injeção de materiais pulverizados no alto-forno, que a substituição de 25% do carvão mineral por bagaço de cana pode trazer ganhos do ponto de vista ambiental, sem grandes alterações no processo. Em testes simulando taxas de injeção de 50, 100 e 150kg de material por tonelada de gusa foi concluído que era possível reduzir em 30% a produção de CO_2 no alto-forno.

Para substituir o carvão mineral pela biomassa, qualquer que seja, deve-se analisar e considerar as peculiaridades das propriedades desta, a fim de torna-la viável. Esta substituição proporcionaria uma mudança radical na empresa do ponto de vista ambiental, podendo gerar créditos de carbono (Assis, 2014).

Com isto, esta proposta consiste em estudar e analisar a influência do uso do rejeito da semente de moringa após extração do óleo e as cascas das sementes da moringa em carvões minerais utilizados para injeção em altos-fornos. Este trabalho surge pelo interesse da substituição parcial ou integral do carvão mineral, mais comumente usado, que tem grande dependência do mercado internacional (no caso do Brasil) e apresenta custos relevantes para as empresas, além de ser um combustível fóssil de fonte não renovável e ser o grande responsável pela emissão de gases do efeito estufa nas siderúrgicas. Sendo assim, será apresentada a caracterização química e térmica dos rejeitos da semente de Moringa *oleifera* e a análise da viabilidade econômica e ambiental de sua utilização como material pulverizado injetado no alto-forno.

2 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência técnica, econômica e ambiental da adição da casca da semente de Moringa *oleifera* e do rejeito de semente de Moringa *oleifera* após extração do óleo em carvões minerais utilizados na injeção em altos-fornos.

2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar química e termicamente o rejeito das sementes de Moringa *oleifera,* após extração do óleo, e a casca da semente;
- Caracterizar química e termicamente carvões utilizados na injeção em altos-fornos;
- Analisar o efeito da adição do rejeito da moringa, após extração do óleo, e da casca da semente no carvão mineral utilizado na injeção no simulador de injeção de materiais pulverizados;
- Analisar a diminuição de emissões de CO_2 com a substituição do carvão mineral pelos rejeitos da moringa;
- Analisar a economia gerada com a substituição do carvão mineral pelos rejeitos da moringa;
- Proceder a uma atualização relativa à revisão bibliográfica sobre injeção de materiais alternativos em altos-fornos e sobre a Moringa *oleifera*;
- Contribuir e motivar estudos na área de combustíveis alternativos, principalmente na produção de ferro-gusa e aço;
- Contribuir e motivar a disseminação do cultivo da Moringa *oleifera* e do conhecimento de suas inúmeras utilidades com a geração e disseminação de conhecimento no campo da engenharia de materiais;
- Contribuir com a geração e disseminação de conhecimento no campo da engenharia de materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama do setor siderúrgico

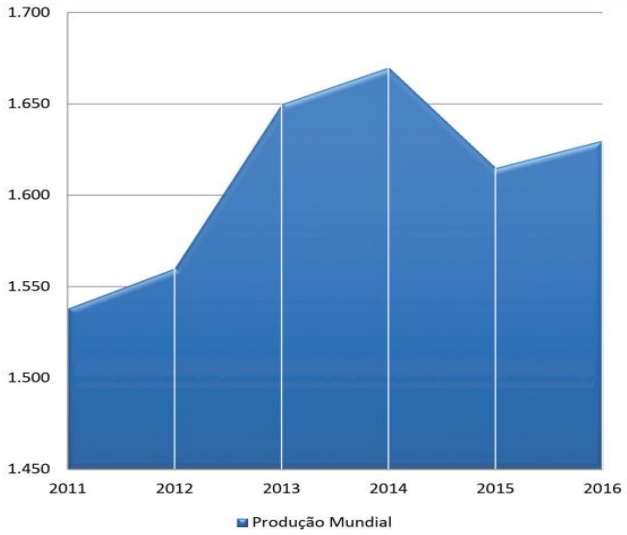
Segundo o Instituto Aço Brasil (2017), existem 30 usinas siderúrgicas espalhadas por 10 estados brasileiros que colocam o país em nono lugar na produção mundial de aço. Em 2016 a produção de aço brasileiro chegou a 31,3 milhões de toneladas, tendo uma capacidade instalada de 50,4 milhões de toneladas.

Dentre as usinas existentes no Brasil 29 são controladas por 11 grupos empresariais. A Figura 3.1 mostra onde estão distribuídas as siderúrgica segundo fontes do Instituto Aço Brasil. Destaque para a região sudeste onde se concentram a maior parte das usinas no Brasil e respondem por 94% da produção nacional.

Figura 3.1 Parque siderúrgico brasileiro (Instituto Aço Brasil, 2017)

No mundo, a indústria siderúrgica vive problemas de difícil solução em curto prazo, grande parte destes problemas pode ser relacionado a ociosidade do setor siderúrgico que faz com

que os preços do aço despenquem. A Figura 3.2 mostra a produção de aço no mundo nos últimos anos, onde é possível notar uma queda em 2015.

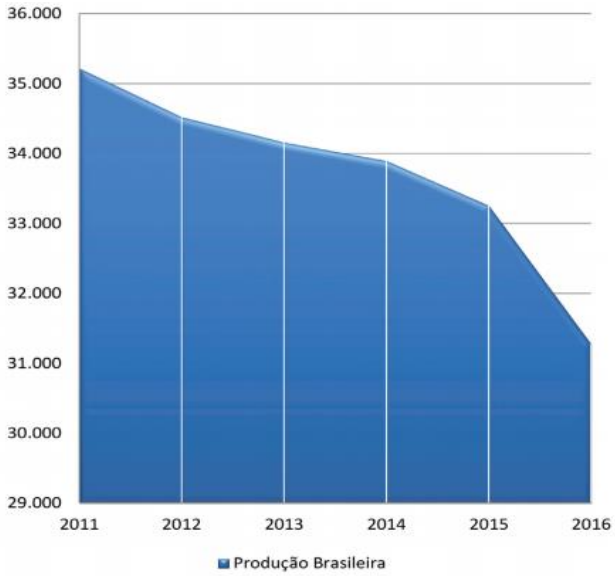


Unid: Mt

Ano	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Produção Mundial	1.538	1.560	1.650	1.670	1.615	1.630

Figura 3.2 Produção mundial de aço (SICETEL,2016)

O Brasil atravessa uma crise generalizada que provocou uma queda na atividade econômica do país. A tendência é que o crescimento do consumo interno do aço aconteça de maneira lenta e gradual. A Figura 3.3 mostra a produção de aço no Brasil nos últimos anos.



Unid. Kt

Ano	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Produção Brasileira	35.220	34.524	34.163	33.897	33.256	31.275

Figura 3.3 Produção de aço no Brasil. (SICETEL,2016).

Para que o setor siderúrgico passe por esta crise de maneira mais rápida é necessário aumentar as exportações e fazer investimentos em infraestrutura, pesquisa e desenvolvimento, podendo assim aumentar o portfólio de produtos e atender as demandas por aço do Brasil e do mundo. A Figura 3.4 mostra os principais consumidores de aço no Brasil em 2015, com destaque para a indústria automobilística que consome cerca de 30% se for considerado o consumo de peças e outras necessidades em aço.

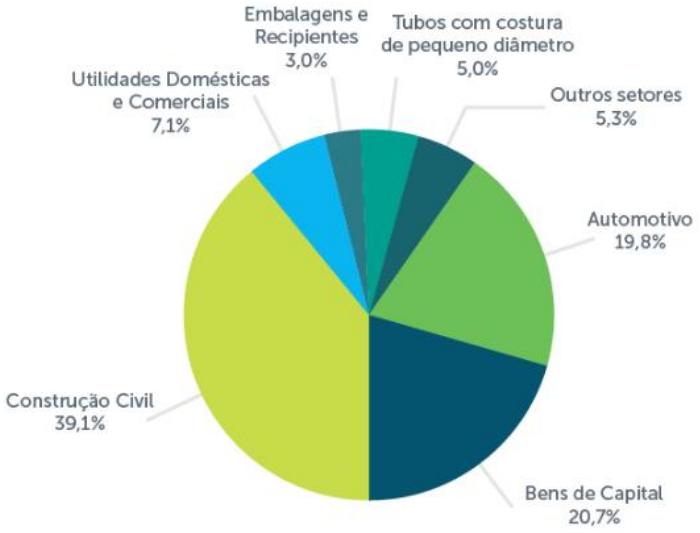


Figura 3.4 Distribuição de vendas de aço por setor. (Instituto Aço Brasil, 2017)

O aumento do custo de matérias-primas, como o carvão mineral, e os altos encargos do setor siderúrgico fazem com que o aço no Brasil tenha um elevado custo de produção. As empresas do setor devem buscar alternativas para minimizar gastos, principalmente na área de energia, matérias-primas alternativas e eliminação de rejeitos. Para isso é necessário um forte incentivo na área de pesquisa e desenvolvimento para que se possa buscar o melhor caminho para o aumento da produção e do consumo de maneira sustentável. Nesse sentido as biomassas, principalmente os rejeitos do agronegócio, se tornam uma alternativa viável não só pelo menor custo desses materiais em relação ao carvão mineral, mas também pela possibilidade de se diminuir a emissão de CO_2 no processo e eventual geração de crédito de carbono.

3.2 O Alto-Forno

O Alto-forno é um reator metalúrgico que funciona em contra corrente, ou seja, carga sólida é carregada no topo e reduzida por gases ascendentes no interior deste reator. Os primeiros

altos-fornos com este conceito começaram a aparecer no século XIV, às margens do rio Reno na França, Bélgica e Alemanha. A partir daí os reatores foram evoluindo de modo a ganharem em produtividade e diminuírem a energia necessária no processo (Ricketts, 2000).

Hoje, a maior parte do ferro gusa produzido no mundo é proveniente do alto-forno. O grande aumento da produtividade destes reatores metalúrgicos pode ser atribuído ao fato dos contínuos desenvolvimentos acontecidos principalmente após a década de 1970, quando houve o congelamento de vários altos-fornos na Rússia e no Japão, e posteriormente em outros países, sendo possível entender alguns fenômenos que ocorriam dentro do reator (Mourão, 2011).

Pode-se dizer que as desvantagens deste método estão ligadas ao fato de serem necessárias unidades suplementares a esse processo, tanto na parte de preparação das matérias-primas, quanto no tratamento dos resíduos, além de outros mostrados ilustrativamente na Figura 3.5. Todas essas unidades, juntamente com o próprio alto-forno, exigem um controle ambiental maior, o que pode se tornar uma desvantagem.

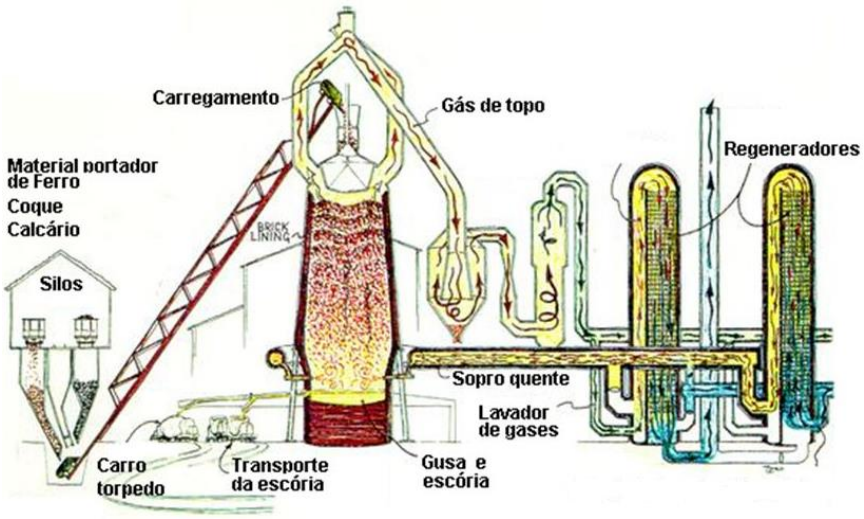


Figura 3.5 O Alto-Forno e suas unidades suplementares. (Ricketts, 2000).

Basicamente o alto-forno é um equipamento destinado a extrair ferro de minérios, pelotas ou sínter através da reação destes com os gases gerados durante a queima do carbono presente no redutor, coque ou carvão vegetal. Como estas reações ocorrem em altas temperaturas faz-se necessário injetar ar previamente aquecido e/ou oxigênio, juntamente com materiais pulverizados. Deste modo, é obtido ao final do processo uma solução líquida contendo ferro (95%), carbono (4%) e outros elementos como silício, manganês, enxofre, fosforo entre

outros (1%). A estrutura do alto-forno pode ser dividida em seis regiões conforme Figura 3.6 e cada região é detalhada abaixo (Santos, 2012):

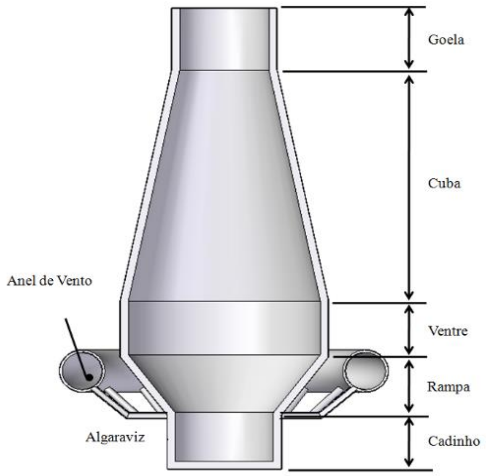


Figura 3.6 Regiões da estrutura do alto-forno (Santos 2012).

- Goela é a parte cilíndrica superior, onde é feito o carregamento da carga sólida;

- Cuba ocupa a maior parte do alto-forno, tendo o formato de tronco de cone, devido à necessidade de compensar o aumento de volume da carga devido à elevação da temperatura e também para possibilitar a descida da carga de forma suave;

- Ventre é a parte cilíndrica de união entre a cuba e a rampa. É uma das partes mais solicitadas do forno devido à oscilação de temperatura;

- Rampa é a região tronco-cônica, com o maior diâmetro na parte superior, sendo que este formato ajuda a sustentação da carga e o gotejamento de gusa e escória para o cadinho através dos interstícios das partículas de coque;

- Cadinho é a parte inferior do alto-forno na qual o ferro gusa e a escoria são recolhidos. De tempos em tempos é aberto um furo na parte inferior do cadinho (furo de corrida), por onde o gusa e a escoria são drenados;

- As ventaneiras ficam posicionadas na parte superior do cadinho. É onde são injetados ar aquecido e combustíveis auxiliares, mostrada esquematicamente na Figura 3.7. As ventaneiras são peças de cobre refrigeradas a água, que penetram no interior do forno, sendo submetidas às mais altas temperaturas e ao ataque das partículas de coque incandescente e gotejamento de gusa e escória. O número de ventaneiras varia com o

tamanho do alto-forno, podendo chegar a mais de 40 em grandes altos-fornos.

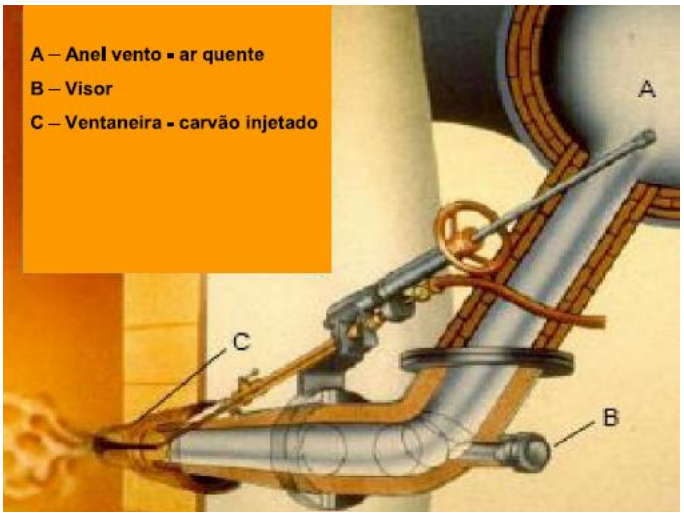


Figura 3.7 Figura esquemática de uma ventaneira (Assis, 2014)

Após as operações de congelamento de altos-fornos na Rússia e no Japão e os estudos feitos em vários países, foram definidas cinco zonas principais no interior do alto-forno, conforme Figura 3.8 (Assis, 2014).

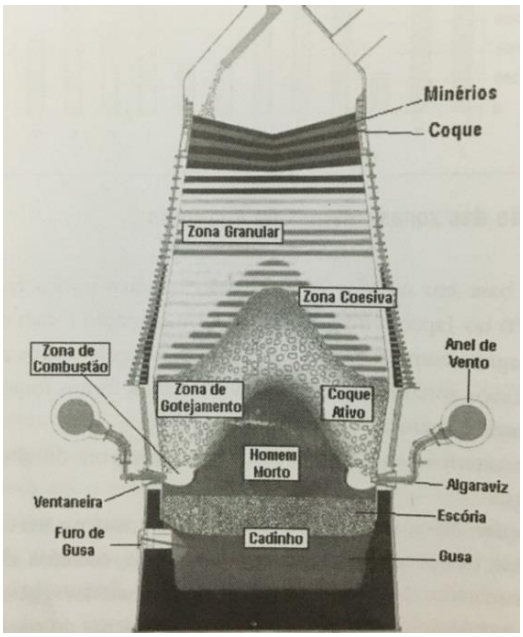


Figura 3.8 Zonas internas do alto-forno (Mourão, 2011).

As principais características de cada zona são enunciadas da seguinte maneira:

Zona granular – Nessa zona, o minério e o redutor se mantêm em camadas, tais como foram carregados, em camadas alternadas. Nesta região existem gases e sólidos, sendo que, a redução dos óxidos de ferro ocorre apenas no estado sólido.

Zona coesiva – É constituída de camadas de redutor e camadas coesivas alternadas. As camadas coesivas são formadas de partículas de minério de ferro parcialmente fundidas, praticamente impermeáveis ao fluxo gasoso, que passa preferencialmente através das camadas do redutor.

Zona de gotejamento – Esta região contém redutor na forma sólida, onde gotejam gusa e escória pelos interstícios. Esta zona é dividida em duas subzonas: região de coque ativo e homem morto. Durante a descida das gotas de gusa para o cadinho, acontecem importantes reações que incorporam elementos ao ferro gusa.

Zona de combustão – É uma região parcialmente vazia em frente às ventaneiras, devido à elevada energia cinética do sopro de ar quente. A medida que as partículas de coque circulam, vão sendo queimadas gerando o gás redutor e energia. Os principais gases formados nesta região são o monóxido e o dióxido de carbono, derivados do carbono do combustível redutor e do oxigênio. A proporção desses gases pode ser controlada operacionalmente alterando a distância da ponta das ventaneiras, por exemplo. As principais reações do alto-forno ocorrem nesta região e serão mostradas posteriormente. Com a oxidação do carbono do coque pelo oxigênio grande volume de CO e CO_2 são gerados, além de calor. Como o CO_2 é instável em altas temperaturas e em excesso de carbono, pode se dizer que praticamente todo oxigênio injetado queima o carbono do coque gerando CO (*Solution loss*).

A zona de combustão varia em um alto-forno com e sem injeção como na temperatura, tamanho da *raceway*, além dos gases que saem dessa região.

Cadinho – É preenchido com coque granulado, por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, que se separam em duas camadas por diferença de densidade. No cadinho ainda ocorrem importantes reações entre as fases metálicas e escorificada, tal como a dessulfuração do gusa.

Dessa forma, tem-se que do topo do alto-forno até o cadinho, as temperaturas das regiões do forno vão aumentando, até passar por um máximo na região das ventaneiras, onde ocorre a combustão do carvão pulverizado. A Figura 3.9 mostra o perfil térmico de um alto-forno.

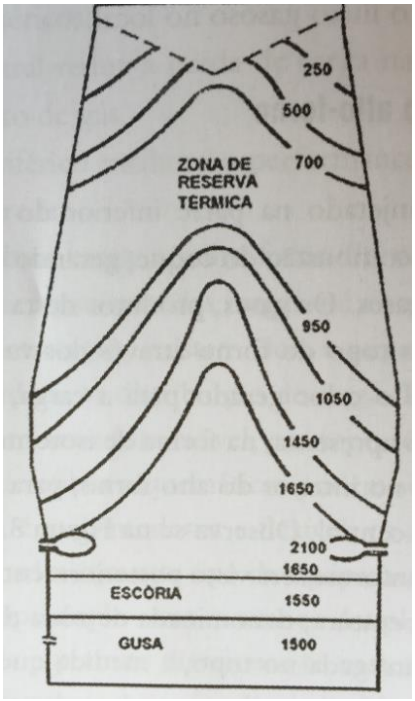


Figura 3.9 Perfil térmico do alto-forno. (Mourão, 2011)

Considera-se que o grande volume de gás gerado na região das ventaneiras não flui para o topo uniformemente. Há formações de caminhos preferenciais onde as temperaturas são maiores que em outros pontos específicos devido ao grande volume de gases aquecidos e ascendentes. Estes caminhos passam geralmente pelo centro da carga, porém pode haver fluxo gasoso pela região periférica do forno, fenômeno que pode ser controlado com a distribuição adequada de carga (Mourão, 2011).

3.2.1 Princípio de funcionamento

O principio de funcionamento do alto-forno é de simples entendimento. Carrega-se periodicamente carga sólida pelo topo (redutor, minério e fundentes) e drenam-se continuamente ou periodicamente líquidos na parte inferior. Há uma continua injeção de ar aquecido e combustível através das ventaneiras enquanto a coleta de gases e poeira ocorre pelo topo.

O funcionamento do alto-forno em sete passos é listado abaixo (Mourão,2011).

1 – Carregamento de matérias primas pelo topo em camadas alternadas de redutor (coque ou carvão vegetal) e carga ferrosa (pelota, sínter, minério de ferro);

2 – Simultaneamente, ar aquecido e/ou oxigênio e materiais combustíveis são injetados através das ventaneiras. Este ar oxida o carbono do redutor gerando calor e enriquecendo o gás em monóxido de carbono que ascende e reduz a carga ferrosa formando principalmente ferro liquido e dióxido de carbono;

3 – O ferro formado é aquecido, absorve carbono e se funde, depositando-se no cadinho. As substâncias contidas no minério e no redutor que não reagem com o carbono formam a escória, que também se funde e, por ser menos densa, permanece acima do ferro-gusa no cadinho. Os gases gerados saem pelo topo, passam por limpeza e podem ir para um gasômetro, se a usina possuir um;

4 – Também são injetados combustíveis auxiliares (oxigênio, por exemplo), junto com o gás aquecido, para reduzir a carga de redutor sólido carregada pelo topo;

5 – É feito um furo no cadinho com uma perfuratriz hidráulica ou pneumática até alcançar o gusa líquido. Após algum tempo a escória passa a ser drenada em paralelo com o gusa. Ao final, o furo é tamponado com uma massa refratária;

6 – O gusa é direcionado para carros torpedos ou para panela e encaminhado para a aciaria. Este gusa pode também ser solidificado em formas, formando os lingotes de gusa;

7 – A escória recebe um jato de água para se solidificar em grânulos, podendo ser aplicada em outros segmentos da indústria, como na produção de cimento.

As proporções de matérias-primas utilizadas no alto-forno variam em função da operação, tamanho e qualidade das matérias-primas. Um possível balanço de entradas e saídas no alto-forno é citado por Silva (2001) e mostrado na Figura 3.10.

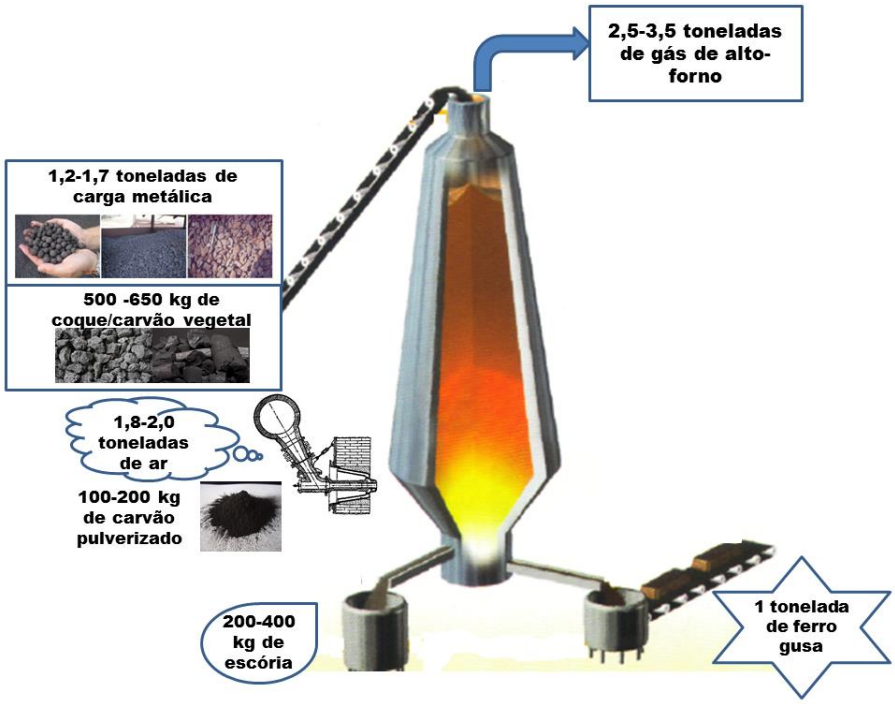


Figura 3.10 Entradas e saídas de materiais no alto-forno.

As proporções de matérias-primas utilizadas no alto-forno variam em função da prática operacional. Um exemplo típico é a utilização ou não da injeção de carvão pulverizado, sendo que o consumo de coque ou carvão vegetal pode ser diminuído com a utilização dessa técnica.

3.2.2 Principais reações no interior do alto-forno

O oxigênio que é injetado pelas ventaneiras reage com o carbono do redutor gerando energia para o processo e gases compostos por CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O e N_2.

Nesta região ocorre a seguinte reação:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H = -393{,}97 \text{ kJ} \qquad (3.1)$$

Deste modo, pode-se dizer que cerca de um metro acima das ventaneiras não existirá mais O_2, e o gás formado entra em contato com o redutor incandescente ocorrendo a reação de Boudouard:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \quad \Delta H = +172{,}49 \text{ kJ} \qquad (3.2)$$

Esse gás ascende pelo forno, reagindo com os óxidos de ferro da seguinte maneira:

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad \Delta H = -43{,}12 \text{ MJ} \qquad (3.3)$$

$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3\,FeO + CO_2 \quad \Delta H = +36{,}42 \qquad (3.4)$$

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2 \quad \Delta H = -16{,}32 \text{ MJ} \qquad (3.5)$$

Finalmente a cerca de 1070°C a redução do ferro é concluída segundo as reações:

$$3Fe_2O_3 + C \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO \quad \Delta H = +489{,}43 \text{ kJ} \qquad (3.6)$$

$$2Fe_3O_4 + 4C \longrightarrow 3FeO + 4CO \qquad \Delta H = +674{,}49\ kJ \qquad (3.7)$$

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO \qquad \Delta H = -156{,}16\ kJ \qquad (3.8)$$

Além disso, o minério de ferro pode ser reduzido pelo hidrogênio proveniente da umidade do ar soprado pelas ventaneiras e do combustível pulverizado injetado. Essas reações são mostradas nas seguintes equações:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +126{,}44\ kJ \qquad (3.9)$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2FeO + H_2O \qquad (3.10)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O \qquad (3.11)$$

$$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O \qquad \Delta H = +23{,}86\ MJ \qquad (3.12)$$

A relação entre o CO e o CO_2 nos gases de topo é, em geral, considerada um bom índice de eficiência das reações de redução no forno. Se esta relação for alta, a eficiência da redução é baixa, ocasionando aumento no consumo de combustível. O cálculo do rendimento gasoso é mostrado abaixo.

$$\eta = \frac{CO}{CO + CO_2} \qquad (3.13)$$

Geralmente, para se obter as melhores condições de redução, a relação CO/CO_2 deve estar entre 1,3 e 1,7 (Silva, 2011).

3.2.3 Produtividade dos altos-fornos

A produtividade de um alto-forno é medida em toneladas de gusa produzidos por dia e quantificada pela seguinte equação:

$$\textbf{Produção}\ \left(\frac{tgusa}{dia}\right) = \frac{\boldsymbol{Q}\left(\frac{tcombustíveis}{dia}\right)}{\boldsymbol{K}\left(\frac{tcombustíveis}{tgusa}\right)} \qquad (3.14)$$

Onde K é o *fuel rate* e Q é o consumo diário de combustíveis (Mourão,2011).

A operação eficiente de um alto-forno é de suma importância, pois esse processo é responsável por 40% do custo de produção do aço. Para tanto são listadas algumas características que um alto-forno deve apresentar para operar eficientemente (Mourão,2011):

- Vida útil elevada – A campanha de um alto-forno gira em torno de 12 a 18 anos, porém existem reatores com campanhas acima de 20 anos assim como menos de 12 anos;
- Alta produtividade – A produtividade média dos altos-fornos em operação

depende da idade do forno e das condições particulares de cada usina;

- Baixo consumo de combustível – Atualmente, com os diversos desenvolvimentos das últimas décadas, para produzir uma tonelada de ferro-gusa os altos-fornos consomem menos da metade do combustível consumido há 60 anos, em torno de 400kg/tonelada de ferro-gusa produzido.
- Qualidade adequada – A qualidade do ferro-gusa deve estar dentro dos padrões exigidos pelo processo seguinte, que é a transformação deste em aço. Isto implica no atendimento de requisitos de composição química e de temperatura cada vez mais restrito.

3.2.4 Injeção de carvão pulverizado em altos-fornos

A ICP, injeção de carvão pulverizado, ou do inglês PCI, *Pulverized Coal Injection*, tem sido de grande importância para o setor siderúrgico. Este método é fundamental para a sobrevivência do setor devido aos custos de produção e aumento de produtividade, associado ao enriquecimento do ar com oxigênio, além de favorecer na questão ambiental (Oliveira, 2007). Porém, sem dúvida, o maior benefício desta técnica é a substituição de parte do coque ou carvão vegetal carregado pelo topo do alto-forno, que possui um maior custo, por um combustível injetado diretamente pelas ventaneiras.

Esta técnica teve sua origem documentada no século XIX, na França e posteriormente patenteada na Alemanha. Houve uma evolução ao longo dos anos, impulsionado principalmente pelo aspecto econômico, a Figura 3.11 mostra a evolução do número de altos-fornos que utilizam a injeção. Com o passar dos anos várias pesquisas também apontaram que o método tinha grande influência no comportamento e produtividade do reator (Oliveira,2007).

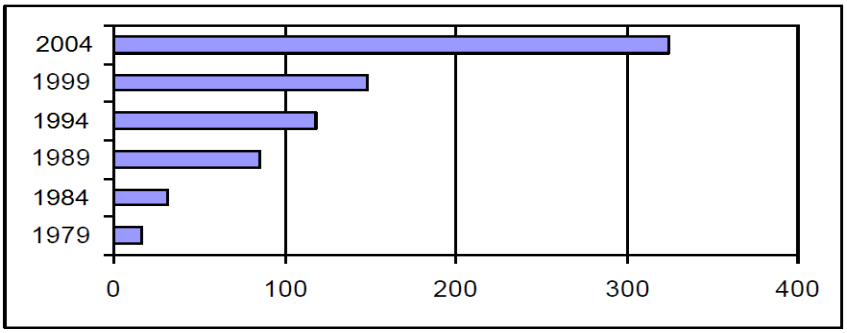


Figura 3.11 Evolução do número de altos-fornos que utilizam injeção no mundo (Assis, 2016).

Hoje o número de altos-fornos que utilizam a técnica de injeção gira em torno de 600 e, como pode ser observado na Figura 3.12, alguns chegam a taxas de injeção superiores a 200 kg/t gusa o que pode gerar uma economia significativa no consumo de coque.

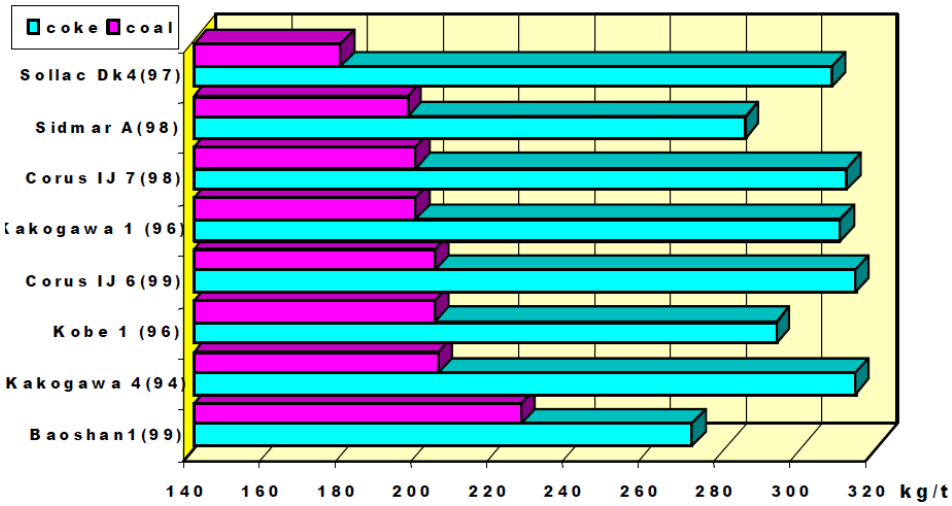


Figura 3.12 Taxas de injeção e consumo de coque durante um ano em alguns altos-fornos no mundo (Assis, 2016)

A injeção de combustíveis auxiliares é uma das principais variáveis de controle térmico do alto-forno e é usada devido ao curto tempo de resposta. A sua disponibilidade é limitada na faixa inferior pela mínima taxa de injeção e na superior pela mínima temperatura de chama aceitável, ou seja, existe uma quantidade mínima a ser injetada e uma máxima para que não haja diminuição significativa na temperatura de chama (Mourão, 2011). A Figura 3.13 mostra um exemplo de fluxograma do processo de ICP.

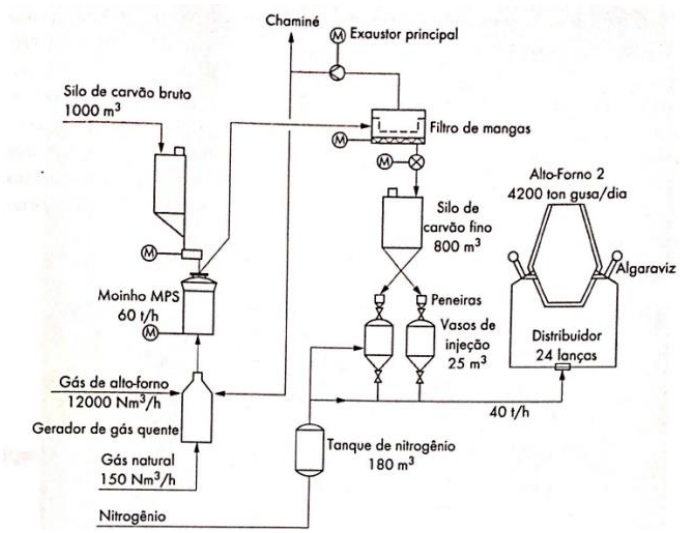


Figura 3.13 Fluxograma de uma planta de ICP (Motta, 2017).

Para que o material seja injetado no alto-forno é necessário que este passe por processos que irão adequá-lo para sua injeção na zona de combustão. Primeiramente faz-se a moagem para se atingir a granulometria ideal e a secagem para eliminar a umidade. Em seguida o material deve ser fluidizado através da mistura com um gás, ar ou nitrogênio, e transportado pneumaticamente em tubulações distribuídos pelas ventaneiras (Assis, 2008). A Figura 3.14 mostra as etapas de preparação para a injeção de materiais pulverizados em altos-fornos.

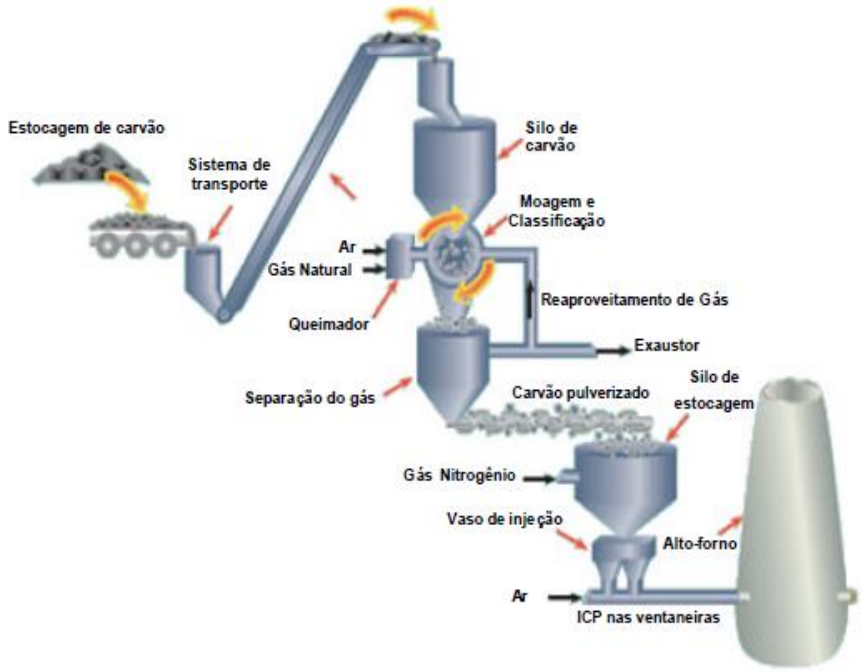


Figura 3.14 Etapas de preparação de materiais para injeção em altos-fornos (Assis, 2008).

O material é injetado no alto-forno dentro da chamada *raceway* onde sofre desvolatização e queima, gerando energia e gases necessários para o processo. Esses fenômenos partem do princípio do comportamento de uma partícula de carvão no interior da ventaneira, que acontecem em três fases. Primeiramente, se tem o aquecimento da partícula provocando a desgaseificação e ignição dos voláteis, que acontece por troca de calor convectivo com o ar soprado e radiante com a zona de combustão. Em segundo, tem-se a queima dos voláteis, ou seja, a pirolise que libera o material volátil de alto teor de hidrogênio. Por ultimo o resíduo na partícula que é praticamente carbono, denominado *char*, é queimado. Estas etapas podem ocorrer em sequência ou simultaneamente dependendo de fatores como a granulometria, composição, aquecimento e quantidade de oxigênio disponível. A Figura 3.15 mostra um esquema mostrando a injeção de materiais via ventaneiras e o comportamento do material ao ser injetado.

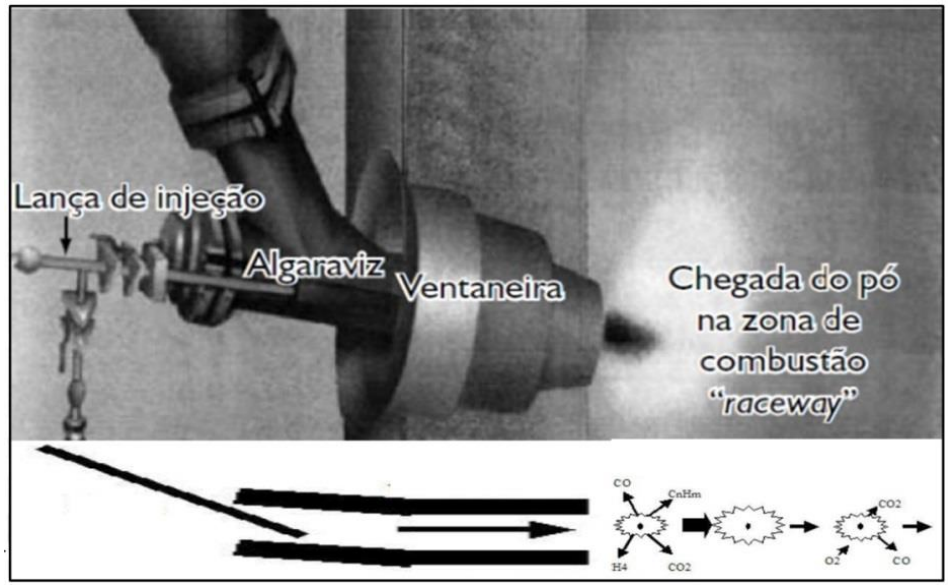


Figura 3.15 Ilustração da região de uma ventaneirae comportamento da partícula na *raceway* (Adaptado de Oliveira,2007).

Os principais benefícios dessa técnica são listados abaixo:

- Redução de custos pela substituição de redutor (carvão mineral e coque) por materiais de baixo custo, além de redução do consumo energético;
- Aumento da produtividade, devido a possibilidade do enriquecimento do ar soprado com oxigênio juntamente com os materiais injetados;
- Pode aumentar a vida útil das baterias de coqueificação devido à redução da demanda de coque;
- Ajuda na estabilidade da qualidade do gusa e no controle do teor de silício;
- Possibilidade de injeção de biomassas, gerando uma redução na emissão de gases do efeito estufa (GEE).

Aspectos ligados à qualidade do material injetado influenciam também em parâmetros de operação do alto-forno, não só no controle térmico, mas em outras condições como a permeabilidade, distribuição de carga e outros.

O teor de cinza, por exemplo, pode influenciar fenômenos dentro do reator como o *Birdnest*, que é o acumulo de material não queimado na zona de combustão. Esta característica está

intimamente ligada à qualidade do material injetado, quanto menor o teor de cinza mais fácil será trabalhar com este material no alto-forno. A Figura 3.16 apresenta uma comparação de três carvões diferentes em teor de cinza, associando seu poder calorífico e a taxa de substituição, que é a quantidade de coque substituída pela quantidade de material injetado.

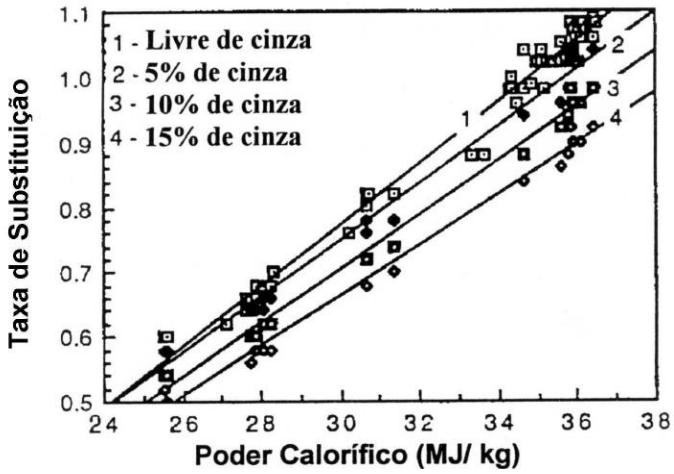


Figura 3.16 Relação da taxa de substituição com o poder calorífico de carvões minerais com teores de cinzas diferentes (Fernandes,2007).

Em outras palavras pode se dizer que a taxa de substituição mede a eficiência da injeção e pode ser calculada da seguinte maneira (Fernandes,2007):

$$\gamma = \frac{CECR - CECA}{TIP} \qquad (3.15)$$

sendo que CECR é o consumo especifico de redutor via topo sem injeção (kg/t). E CECA é o consumo específico de redutor via topo com injeção (kg/t).

No inicio da década de 90 Hunty *et al.* (1990) provou em seus estudos que a taxa de substituição varia com o rank do carvão mineral. Já Brouwer *et. al*. (1992) propôs o cálculo da taxa de substituição corrigida para o alto-forno da KNHS em Hoogovens, empresa siderúrgica holandesa, que é apresentada como sendo:

$$TS = \frac{(2x\%Carbono + 2{,}5x\%Hidrogênio + 0{,}9x\%cinza - \%Umidade - 86)}{100} \qquad (3.16)$$

Além desse estudo, Brouwer e Troxopeus (1991) também avaliaram os resultados operacionais de injeção no alto-forno de Ijmuiden, da mesma empresa, chegando à seguinte relação da taxa de substituição e as propriedades do carvão:

$$TS = \frac{(-118{,}9+2{,}3\%C+4{,}5\%H+0{,}97\%CINZA)}{100} \quad (3.17)$$

Outros autores, mais tarde, desenvolveram outras formulas para prever a taxa de substituição corrigida para os altos-fornos em que estudavam, levando em conta outros fatores como o poder calorífico, teor de voláteis e outros.

Um fator importante a ser analisado na injeção de materiais pulverizados é a taxa de combustão (TC). Esta taxa é dada em porcentagem e representa a quantidade de material que queima totalmente na zona de combustão do alto-forno. Esta medida pode ser feita experimentalmente em um simulador de injeção ou em sistemas de simulação computacional.

Geralmente as taxas de injeção de carvão variam de 100 a 150kg/tonelada de gusa não sendo necessárias alterações na operação do alto-forno. Porém, para taxas mais elevadas, são necessárias algumas alterações na operação, como por exemplo, a distribuição de carga e o enriquecimento do gás com oxigênio, entre outros critérios que assegurarão a qualidade do gusa produzido. É possível perceber na Figura 3.17 que a medida que a taxa de injeção aumenta o consumo de coque diminui.

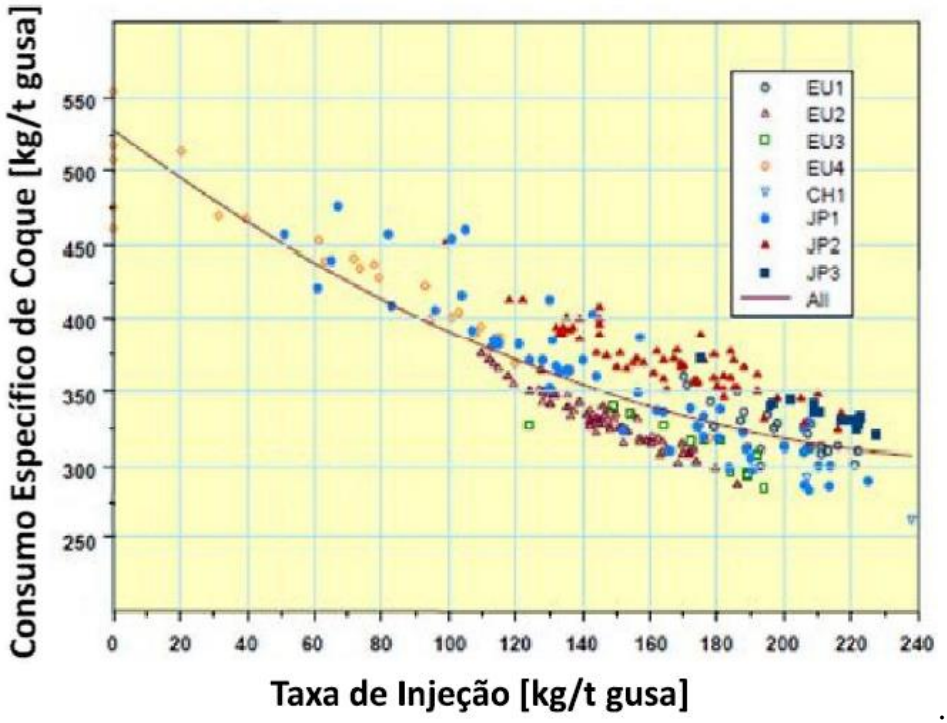


Figura 3.17 Relação entre a taxa de substituição e o consumo de coque em alguns altos-fornos (Assis,2014).

É notório que consumo de coque tende a estabilizar, mesmo aumentando a taxa de injeção,

não diminuindo significativamente com injeções acima de 200 kg/t de gusa. Tal fenômeno pode ser relacionado ao fato de se injetar uma grande quantidade de material com temperaturas inferiores às temperaturas da zona de combustão, sendo necessária mais energia no processo que pode ser mais oxigênio ou até mesmo mais coque.

3.2.5 Utilização de biomassas na injeção em altos-fornos

Uma variedade de pesquisas tem sido publicada nas quais o impacto do uso de biomassas na injeção em altos-fornos são avaliados usando modelos de aproximação. Esses modelos variam de modelos de simulação de ventaneiras- zona de combustão do alto-forno, modelos estáticos em uma dimensão, modelos em três dimensões, além de modelos numéricos. Os resultados laboratoriais sugerem que o uso de biomassas na injeção em altos-fornos pode aumentar o grau de redução do minério de ferro, se comparados com o carvão mineral (Suopajärvi, 2017).

São varias as biomassas que podem ser utilizadas na injeção em altos-fornos, e muitas já foram estudadas, como serragem, resíduos de serrarias, resíduos do agronegócio, madeira, carvão vegetal, raízes e outros. O conteúdo de carbono nessas biomassas é menor quando comparado com o dos combustíveis sólidos. O oxigênio gira em torno de 40% o que diminui a energia contida nestes materiais. O carbono fixo é baixo, enquanto o conteúdo de materiais voláteis é alto. A quantidade de enxofre também é baixa, sendo uma vantagem para a produção do alto-forno. O teor de umidade das biomassas é considerado alto e pode ser um problema, mas tratamentos de secagem, e até mesmo torrefação e carbonização, podem mitigar este fato (Suopajärvi, 2013).

Segundo Wei (2017), as biomassas podem ser injetadas nos altos-fornos de três formas: sólido pulverizado, bio-óleo ou biogás. Os estudos mais comuns são do uso de sólidos pulverizados, principalmente finos de carvão vegetal, podendo ser viável a injeção de 200-225kg/ tonelada de gusa em grandes altos-fornos.

Assis (2014) realizou diversos testes de combustão com biomassas pulverizadas puras e misturadas com carvão mineral. Em seus resultados foi possível notar que muitas biomassas possuem uma taxa de combustão maior que o carvão mineral. Este fato foi relacionado a alta reatividade das biomassas, assim como a maior superfície especifica em comparação com o carvão, o que influencia no processo de combustão. A figura 3.18 mostras os resultados da taxa de combustão de diversas biomassas em comparação com o carvão mineral.

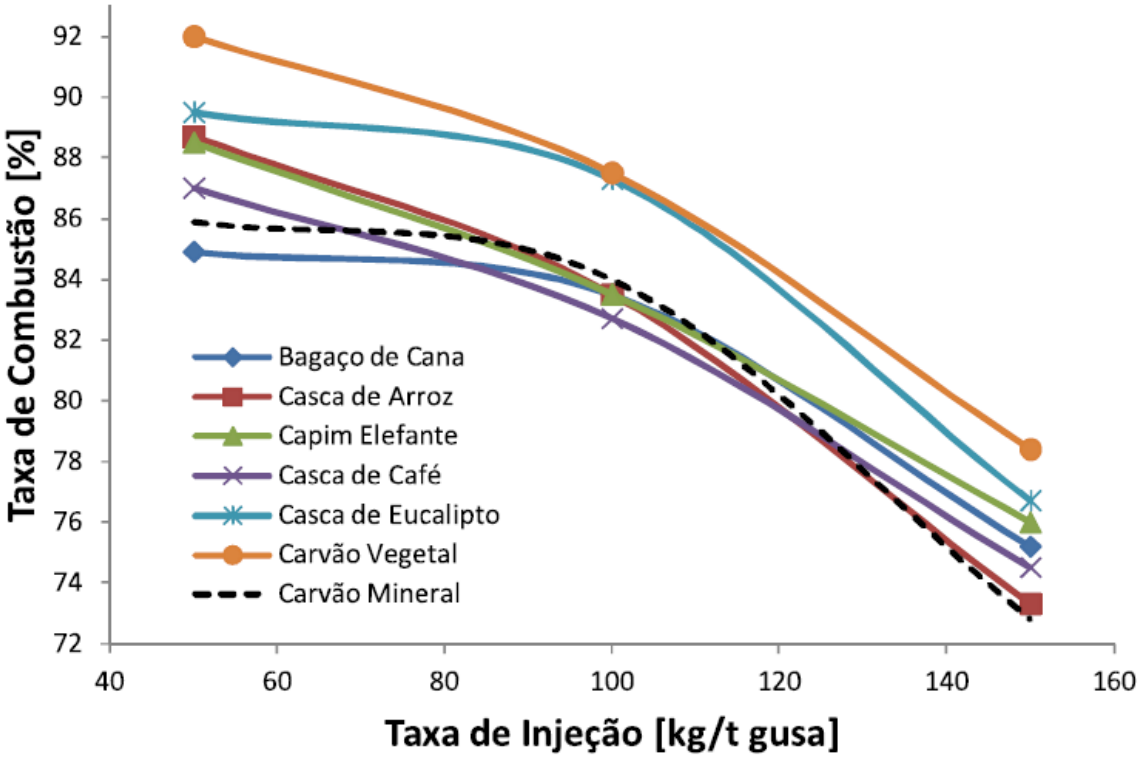


Figura 3.18 Taxa de combustão em função da taxa de substituição de diversas biomassas e do carvão mineral (ASSIS, 2014).

Para Assis (2014), algumas propriedades físicas e químicas das biomassas são imprescindíveis de se conhecer para uma boa operação do alto-forno, o que influencia a taxa de substituição e de injeção. Entre elas pode-se destacar: umidade, granulometria, carbono fixo, materiais voláteis, teor de cinzas, enxofre, entre outras. Além disso, elenca algumas vantagens e desvantagens do uso da biomassa em conjunto com outros combustíveis primários, assim listados:

- As biomassas, por apresentarem pequena quantidade de enxofre e nitrogênio em relação ao carvão mineral, reduzem as emissões dos gases formados por estes elementos;
- As emissões de CO_2 também são reduzidas, já que a biomassa pode ser considerada neutra em CO_2;
- O teor de cinzas das biomassas é em geral menor;
- Por ter densidade, geralmente, menor o transporte pode ser facilitado do silo até as ventaneiras;
- Biomassas possuem poder calorífico menor;

— Ao comparadas com os carvões minerais, as biomassas tem alta quantidade de umidade;
— As biomassas possuem uma energia de ativação menor do que o carvão mineral;
— O uso de biomassa possibilita o sequestro de carbono, podendo gerar créditos para a indústria.

É importante destacar que as biomassas, mesmo tendo características semelhantes, podem variar de acordo com o tipo vegetal, forma de plantio, clima, solo, tempo de colheita entre outras variáveis que interferem em sua composição.

3.3 Moringa *oleifera*

A Moringa *oleifera* é uma planta nativa da Índia, é amplamente cultivada em quase todos os países tropicais e tem diferentes nomes ao redor do mundo de acordo com sua utilização. Pode alcançar até 12 metros de altura e sua flor, fruto, folhas e até o caule tem aplicações diversas em vários setores da indústria. A árvore pode ser vista na figura 3.19 (Rangel, 1999).

Figura 3.19 Árvore de Moringa *oleifera* (Filho, 2013*)*.

A Moringa *oleifera* cresce em praticamente todos os tipos de solo, passando por longos períodos de seca, podendo ser cultivados em diversos países do mundo situados na região tropical, como mostra a Figura 3.20. Este vegetal oferece vários produtos considerados valiosos para alguns segmentos, principalmente na África e na Ásia (Filho,2013) .

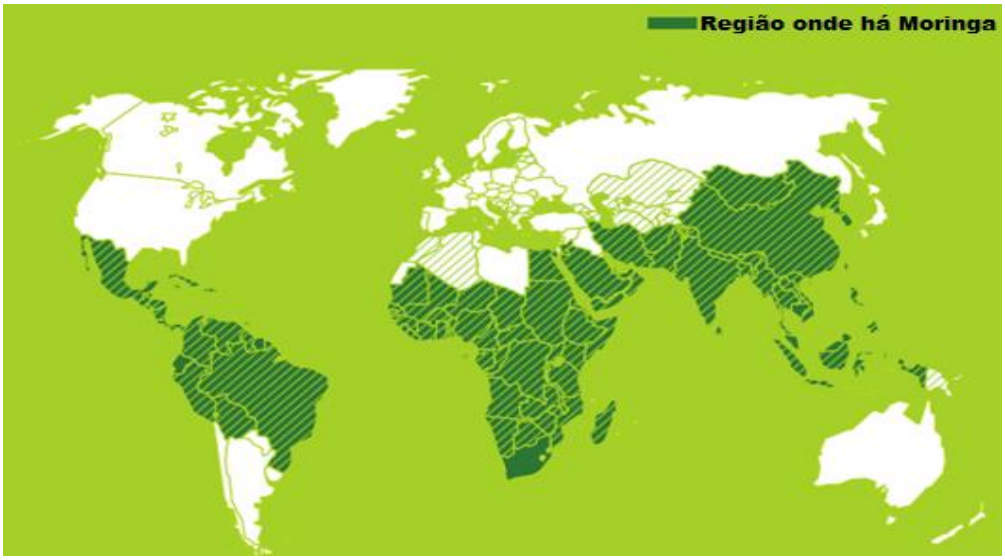


Figura 3.20 Moringa *oleifera* no mundo (SFA, 2015).

As maiores plantações de moringa estão na Ásia, que produz em torno de 80% de toda moringa no mundo. O grande destaque é a Índia que além de ser a maior produtora é a maior exportadora de sementes, folhas e frutos da moringa. Os gráficos da Figura 3.21 mostram o domínio da Ásia, especialmente da índia, na produção de moringa.

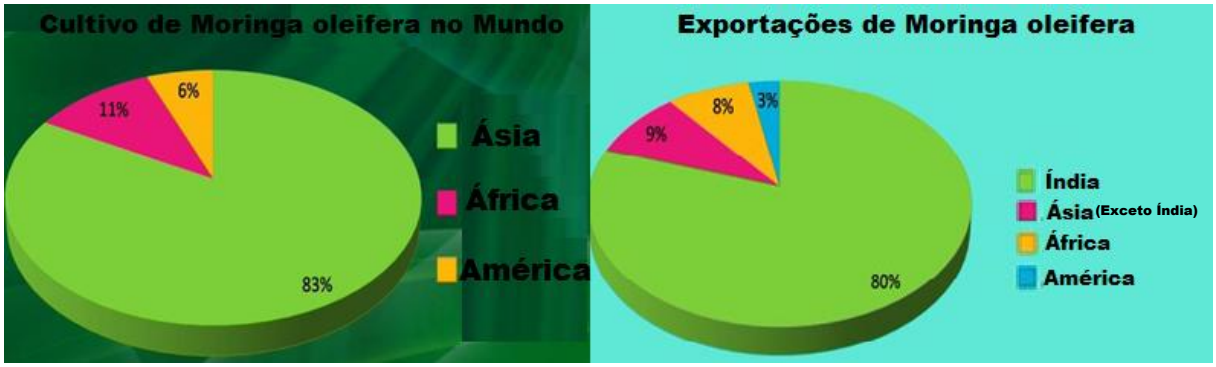


Figura 3.21 Cultivo e exportações de moringa *oleifera* no mundo (Prunderground,2015).

No Brasil a introdução da planta foi tímida, tendo o Maranhão como estado de maior produção desta planta. Atualmente esta disseminada por todo nordeste, principalmente, como árvore de ornamentação. No estado do Maranhão estão as maiores plantações de moringa do país onde existem plantações intensivas destinadas, em grande parte, para a exportação. Em uma plantação intensiva, por ano, é possível produzir cerca de 650 toneladas de massa verde e cerca de 9 toneladas de sementes por hectare.

A Moringa *oleifera* possui mais vitamina C do que a laranja, mais proteína que o ovo e mais cálcio que o leite aumentando assim o seu valor para aplicações nutricionais. Outras aplicações são na indústria de medicamentos (Pereira, 2015). A Figura 3.22 mostra as sementes da Moringa *oleifera*.

Figura 3.22 Sementes de moringa *oleifera* com (A) e sem (B) casca. (Leone *et al.*,2016)

A semente da moringa é o principal alvo dos compradores mundiais, principalmente pelo óleo contido nestas. Como pode ser visto na Figura 3.23 o maior exportador de sementes, e outros, é a Índia sendo o principal mercado a China.

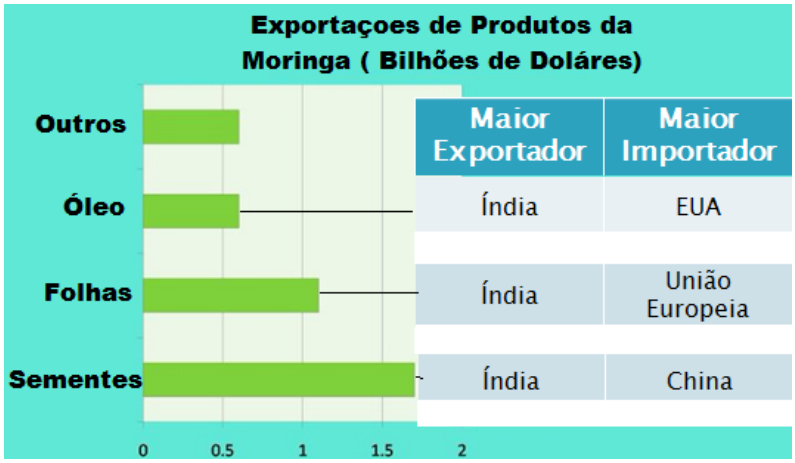


Figura 3.23 Exportações mundial de produtos da moringa *oleifera* (Prundergroud,2015).

As sementes da Moringa *oleifera* contêm cerca de 40% de óleo altamente valorizado devido a sua ampla gama de aplicações, desde aplicações nutricionais até as produções de cosméticos e biodiesel. A extração deste óleo gera um resíduo (cerca de 70% em peso das sementes) que contém uma proteína que pode ser utilizada no tratamento de água (Vilaseca *et al.*, 2014).

A extração do óleo da Moringa *oleifera*, segundo Almeida (2010), tradicionalmente pode ser realizada de 2 maneiras: prensagem e extração com solvente. Pighinelli (2010) cita uma prensagem contínua que é muito utilizada na extração de óleo de grãos oleaginosos sendo caracterizada pelo baixo custo, fácil acesso e manuseio de equipamento e rapidez na obtenção do óleo. Porem a eficiência deste método é bem inferior daquela conseguida pela extração por solvente.

Mani (2007) fala que um modo comum de extração por solvente é o *Soxhlet*, mas solventes como acetona, éter de petróleo, etanol, metanol isopropanol e hexano são frequentemente usados na extração de óleos vegetais. Além disso, fatores como temperatura, tamanho das partículas, tempo de contato solvente-sementes e condições de pré-tratamento influenciam na eficiência do processo.

Os muitos produtos e usos da planta, combinados com sua habilidade de florescer com o mínimo de cuidados, em condições extremas de clima e solo, torna-se uma planta ideal para a inclusão dentro de programas de reflorestamento e diversificação de cultura em varias regiões do Brasil e do mundo (Rangel, 1999).

A indústria de cosméticos é um mercado consumidor em potencial para a planta. Os óleos vegetais, plantas medicinais, óleos essenciais, corantes naturais e frutas são matérias-primas com grande potencial econômico para o desenvolvimento deste segmento. A Moringa *oleifera* desperta interesse para a indústria de cosméticos principalmente pela qualidade de seu óleo, que pode servir de base para diversos produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (Miguel, 2012).

Segundo dados da ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos) em 2015 o Brasil ocupou a quarta colocação no consumo de produtos desse seguimento (ver Figura 3.24) representando cerca de 7% do consumo mundial.

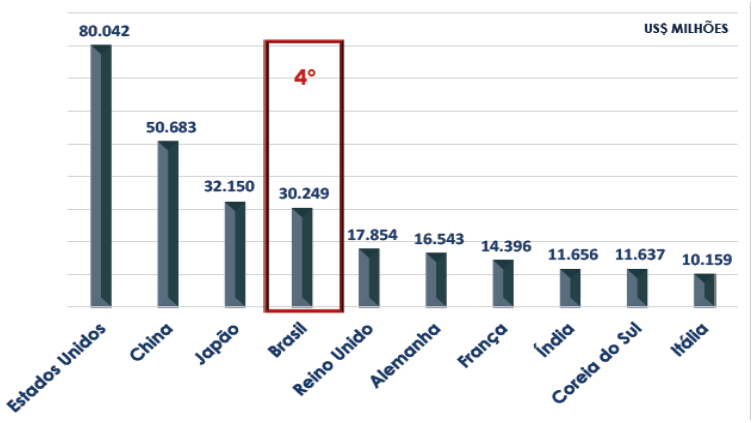


Figura 3.24 Consumo mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. (ABIHPEC, 2015)

No Brasil existem cerca de 2613 empresas do segmento regularizadas na ANVISA (Agência Nacional de Vigilancia Sanitaria), porém apenas 20 empresas são responsaveis por 75% do faturamento do setor. As empresas deste setor se concentram na região sudeste (cerca de 67%) com destaque para a cidade de Diadema onde existe, desde 2004, um polo idustrial de cosméticos que concentra cerca de 15% da producao do país e reúne desde produtores de matérias-primas e insumos, até os distribuidores. Outro destaque é a região nordeste que apresena crescimento no setor, principalmente na área de fornecimento de matérias-primas e insumos como os oléos vegetais. A Figura 3.25 mostra a distribuição das empresas de cosméticos no brasil e a divisão do lucro do setor entre as maiores empresas.

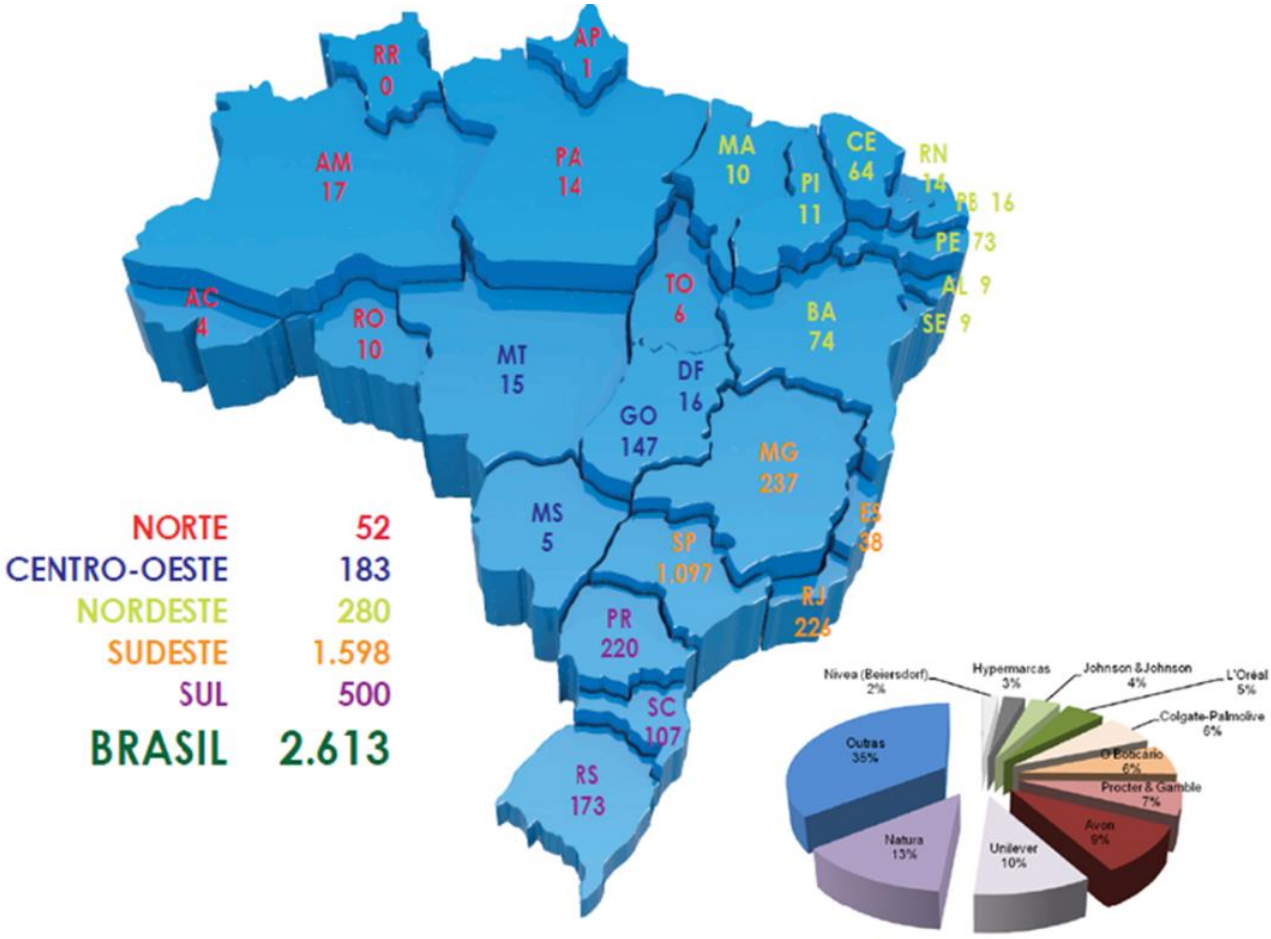


Figura 3.25 Distribuição das indústrias e divisão do lucro das empresas de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. (ABIHPEC, 2015)

A Moringa *oleífera* apresenta vantagem frente a plantas já utilizadas para extração de óleo como babaçu, castanha, copaíba, jaborandi, entre outras devido a facilidade de seu cultivo e na maior produção por hectare.

Outro setor que cresce no Brasil é o de biocombustíveis. Oliveira (2012) mostra a obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo da Moringa *oleifera* e concluiu que a planta produz uma boa quantidade de óleo com características físicas e químicas para serem utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel. A Tabela I mostra a quantidade de óleo e gorduras que podem ser retirados de algumas oleaginosas utilizadas como matéria-prima de biocombustíveis.

Tabela I Teor de óleo em oleaginosas com potencial energético. (Adaptado de Oliveira, 2012)

Fonte dos óleos e Gorduras	Conteúdo de Óleo (%)
Dendê	20
Abacate	7-35
Coco	55-60
Babaçu	66
Girassol	38-48
Mamona	43-45
Amendoim	40-43
Soja	17
Algodão	15
Moringa	35-40

No Brasil existem em torno de 74 indústrias produtoras de biodiesel, sendo o Mato Grosso com a maior capacidade instalada de produção e o Rio Grande do Sul como atual maior produtor. A moringa *oleifera* ainda é pouco explorada para este fim, pois sua produção ainda esta pulverizada em regiões do norte e nordeste. Esta região pode ser importante para o crescimento da utilização da moringa para produção de biocombustíveis. A Figura 3.26 mostra as plantas utilizadas em cada região como matéria-prima para biocombustíveis, assim como a área em potencial para exploração da moringa *oleifera*.

Figura 3.26 Plantas utilizadas para produção de biodiesel em diferentes regiões e área de potencial produção de moringa. (adaptado de Fogaça,2017).

A Figura 3.27 mostra a participação na produção de biodiesel por região no Brasil. Destaque para a região sul, onde o maior produtor é o Rio Grande do Sul que possui 9 indústrias e a região centro-oeste onde o Mato Grosso se destaca com 19 indústrias. Nessas regiões de destaque a principal matéria-prima para produção do biodiesel é a soja, principalmente na região centro-oeste. O incentivo da plantação de moringa *oleifera* para produção de biodiesel pode trazer desenvolvimento para as regiões norte e nordeste, assim como o aumento da participação destas regiões na produção de biodiesel no país. Além disso, ao se extrair o óleo para a produção do biodiesel, uma grande quantidade de rejeito estará disponível para outros segmentos de indústrias, como a siderúrgica.

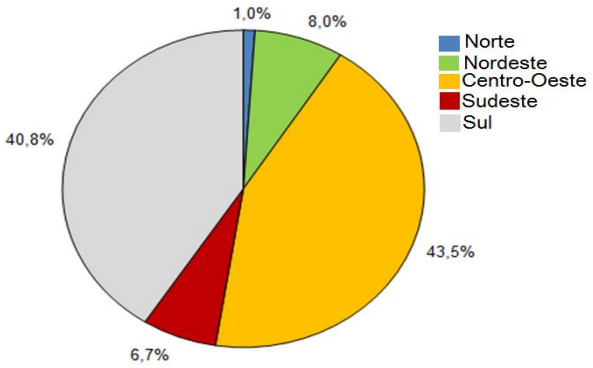


Figura 3.27. Participação na produção de biodiesel nas regiões brasileiras (ANP/ABIOVE-Coordenadoria de economia e estatística, 2016)

O maior produtor mundial de biocombustíveis é o Brasil, que teve a sua maior produção em 2015, chegando a produzir 4 milhões de m^3. A Figura 3.28 mostra a produção brasileira de biodiesel nos últimos anos. O Rio Grande do sul é o maior produtor com 1074759 m^3 no ano de 2016, seguido pelo Mato Grosso com 817931 m^3.

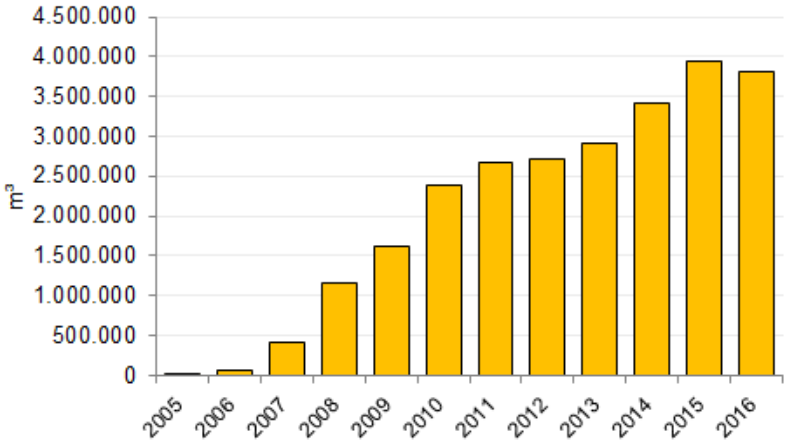


Figura 3.28 Produção Brasileira de biodiesel (ANP/ABIOVE-Coordenadoria de economia e estatística, 2016)

Analisando a tendência deste mercado e considerando que o uso de biocombustíveis é uma alternativa viável e com grande potencial futuro por razões ambientais e econômicas, a moringa *oleifera* apresenta-se como uma possibilidade de abastecimento da indústria de biocombustíveis. Assim sendo, a quantidade de resíduos de moringa disponível irá aumentar podendo ser utilizado para fins energéticos.

A Tabela II mostra propriedades, consideradas importantes na injeção de materiais em altos-fornos, da moringa *oleifera* apresentados por Lopes (2017) e de um carvão mineral e uma biomassa, bagaço de cana, apresentadas por Assis (2014).

Tabela II - Comparação das propriedades do rejeito da moringa com outros materiais.

Material	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Poder Calorífico Superior (kcal/kg)
Torta da moringa após extração do óleo	2,64	4,65	73,04	22,80	4543
Carvão Mineral	0,96	10,10	16,87	73,04	7442
Bagaço de Cana	6,33	13,88	76,49	9,63	3590

É possível ver que o carvão possui alto carbono fixo, mais de 3 vezes maior do que o da moringa, além de um maior poder calorífico superior, porém o alto teor de materiais voláteis pode ser interessante pra o uso deste material para a injeção.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das amostras

Para a realização deste trabalho foram utilizadas sementes da Moringa *oleifera*, adquiridas de um pequeno produtor em Aracajú, e carvão mineral utilizado para injeção no alto-forno, cedido pela Gerdau Ouro Branco. A Figura 4.1 mostra o fluxograma dos processos utilizados para preparação das amostras.

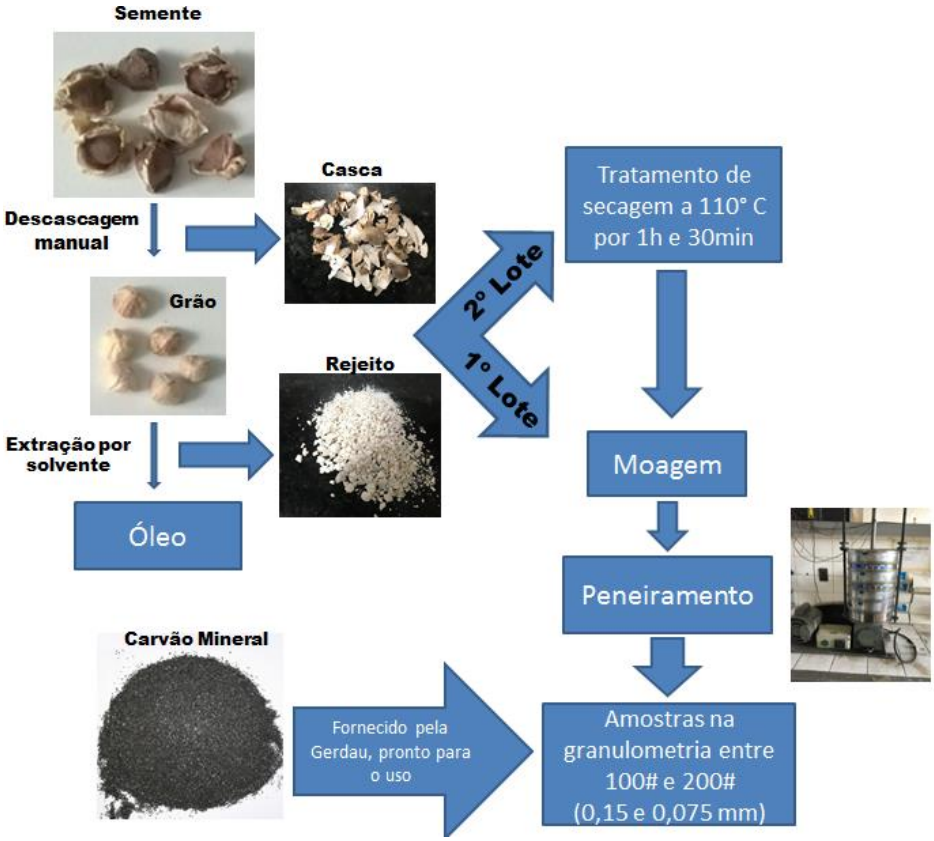


Figura 4.1 Fluxograma de preparação das amostras.

A Figura 4.2 mostra o rejeito da moringa após a extração do óleo por solvente e a casca da semente da moringa antes de iniciar a preparação.

Figura 4.2 (A) Rejeito da semente da moringa após extração de óleo por solvente; (B) Casca da semente da moringa.

As sementes foram descascadas manualmente, as cascas foram moídas em um liquidificador industrial e em seguida peneirada em uma composição de peneiras, 16, 20, 48, 65, 100 e 200 # da escala Tyler, acoplada a um sistema de vibração mecânica por 20 minutos. Por fim foi separado para este trabalho cascas entre 100# e 200#.

As sementes sem a casca foram maceradas em um cadinho de porcelana e em seguida submetidas a extração do óleo através do processo *Soxhlet* utilizando o hexano como solvente.

Após este processo o rejeito secou ao ar e em seguida foi triturado em um liquidificador industrial. Por fim o rejeito foi peneirado em um conjunto de peneiras com vibração mecânica, mostrada na Figura 4.3, sendo colhido o material com granulometria entre 100# e 200#.

Figura 4.3 Conjunto de peneiras e vibração mecânica utilizados no ensaio.

O carvão mineral foi recebido na mesma granulometria dos materiais analisados e pronto para os ensaios.

Um segundo lote de casca e rejeito da semente após extração de óleo foi secada em uma estufa durante uma hora e meia a 110°C, em seguida passaram pelo mesmo procedimento de trituração e peneiramento anteriormente citado.

No primeiro lote foram feitas somente as análises do poder calorifico, analise imediata e analise elementar. No segundo lote, além das análises citadas, foram feitas as análises da taxa de combustão e o TGA (*Thermogravimetric analyses*). As amostras foram nomeadas segundo a tabela III.

Tabela III Identificação das amostras

Material	Amostra
Carvão Mineral	CM
Rejeito da semente após extração do óleo	RS
Casca da Semente	C
Rejeito após tratamento	RT
Casca após tratamento	CT

A Figura 4.4 mostra o fluxograma dos ensaios realizados com as amostras provenientes dos dois lotes preparados.

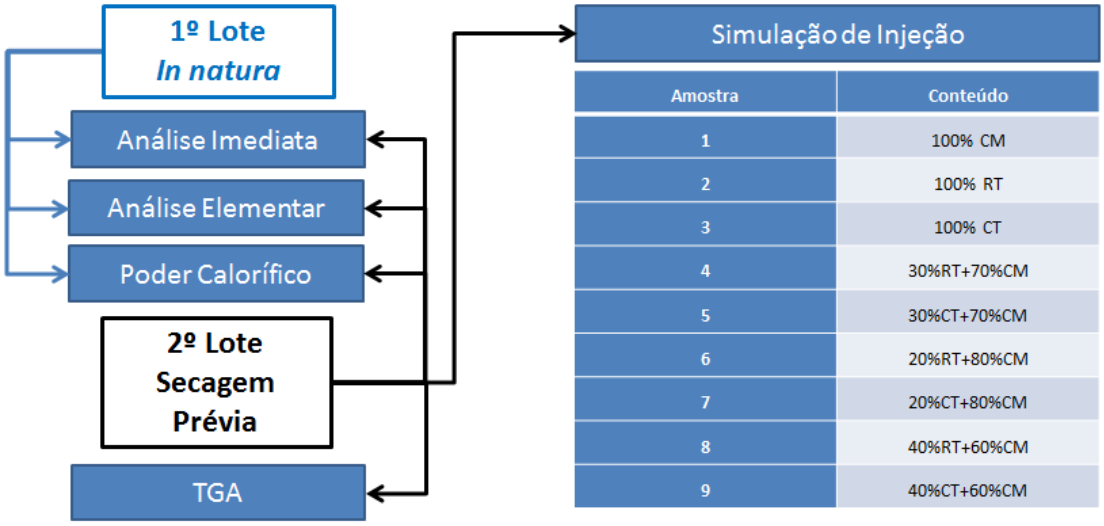


Figura 4.4 Fluxograma dos ensaios realizados.

4.2 Análise imediata

A análise imediata foi feita segundo procedimentos da norma ABNT NBR8112 (Carvão vegetal – Análise imediata, de 1986) conforme citado por Assis (2014). Na análise imediata objetiva determinar os teores de umidade, matéria volátil, cinza e carbono fixo, importantes na caracterização de combustíveis sólidos. Foram utilizados para este ensaio uma estufa e uma mufla, que é mostrada na Figura 4.5.

Figura 4.5 Mufla do laboratório de química analítica DEQUI/UFOP

Os ensaios forma realizados no laboratório de química analítica do departamento de química da Universidade Federal de Ouro Preto. As etapas de cada análise são descritas a seguir.

4.2.1 Teor de umidade

Para a análise da umidade foram colocados em cadinhos cerâmicos aproximadamente 1g de cada matéria amostrado. Em seguida foram colocados destampados em uma estufa a 110°C por uma hora e meia. Ao final as amostras foram retiradas e colocadas em um dessecador por meia hora para serem pesadas.

O teor de umidade é dado em porcentagem através da seguinte equação:

$$\%umidade = \frac{p_1 - p_2}{P_{amostra}} x100 \quad (4.1)$$

Onde p_1 é a massa do cadinho com amostra, p_2 é a massa do cadinho com a amostra após secagem e $p_{amostra}$ é o peso da amostra pesado e colocado no cadinho.

4.2.2 Teor de materiais voláteis

A análise do teor de voláteis é realizado após a análise da umidade, procedendo as mesmas amostras aos seguintes passos:

- Aquecer a mufla a 950° C;
- Colocar os cadinhos tampados na porta da mufla aberta por 3 minutos;
- Colocar os cadinhos tampados no interior da mufla fechada por 7 minutos;
- Retirar os cadinhos e esperar esfriar em um dessecador por meia hora;
- Pesar os cadinhos.

O teor de materiais voláteis pode ser calculado conforme a equação abaixo:

$$\%MV = \frac{p_1 - p_3}{P_{amostra}} x100 \quad (4.2)$$

Sendo que p_3 é a massa do cadinho após a extração dos voláteis.

4.2.3 Teor de cinza

Por fim, para a análise das cinzas, os cadinhos foram colocados destampados na mufla a 750° C por 2 horas, resfriados em um dessecador e pesados. A porcentagem de cinza foi calculada segunda a equação:

$$\%cinzas = \frac{p_4 - p_{cadinho}}{P_{amostra}} x100 \quad (4.3)$$

Onde p_4 é a massa do cadinho com amostra após análise das cinzas e $p_{cadinho}$ é a massa do cadinho.

4.2.4 Carbono fixo

O teor de carbono fixo é uma medida indireta, obtida através do cálculo da equação abaixo utilizando os teores previamente determinados.

$$\%CarbonoFixo = 100 - (\%MV + \%cinzas) \quad (4.4)$$

4.3 Análise elementar quantitativa

. Com esta técnica foi possível descobrir a quantidade de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, silício e enxofre. A análise química elementar é muito importante principalmente para determinar a concentração de carbono no material. Com esta análise pode-se comparar a composição dos materiais testados com outros materiais que já são utilizados para injeção. O teor de carbono é importante, também, para o cálculo da taxa de combustão da amostra.

A análise elementar foi realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista. A técnica utilizada foi a ionização de chama no equipamento Perkim Elmer PE 2400 série II CHNS/O. A técnica referida consiste em converter a amostra de material em gás e separar os elementos químicos. Após separação, esses gases elementares são medidos através da condutividade térmica intrínseca de cada elemento Foram feitas analises nos dois lotes de amostras.

4.4 Análise do poder calorífico

A análise do Poder Calorífico Superior (PCS), quantidade de calor liberado na combustão de um material considerando a água de formação e a umidade, foi realizada no Calorímetro adiabático modelo C 200 da IKA, disponível no laboratório LACG/LCP/INPE, Cachoeira Paulista/SP, apresentado na Figura 4.6. O método se baseia na combustão da amostra sob atmosfera de oxigênio onde um cilindro é colocado no equipamento com uma quantidade de água conhecida e posteriormente é monitorado o acréscimo de temperatura dessa água. O valor real é então comparado com uma amostra de referencia (ácido benzoico). Para estes testes foi também verificada a confiabilidade através da repetitividade dos resultados, obtendo-se a validação dos mesmos.

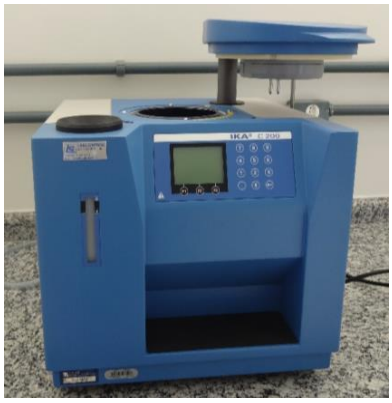


Figura 4.6 Calorímetro C200 IKA do INPE.

Foram realizados testes no calorímetro para amostras de carvão mineral, casca e rejeito da semente após extração de óleo por solvente como recebido e após tratamento de secagem.

O calculo do poder calorífico inferior (PCI), que é a quantidade de calor liberada sem considerar a água de formação do material mais a quantidade de umidade, foi calculado segundo Gonçalves (2009) utilizando a equação:

$$PCI = PCS - 600(9H/100) \quad (4.4)$$

Onde, PCS é o poder calorífico superior (cal/g) e H é o teor de hidrogênio na amostra (%).

Já o poder calorífico útil (PCU), quantidade de calor liberado descontando a quantidade de calor usado para evaporar a água e a umidade do material, foi calculado de acordo com Ferreira *et al*. (2014) utilizando a equação:

$$PCU = (PCI x(1-(0,01xU)))-(600x0,01xU)) \quad (4.5)$$

Onde PCI é o poder calorifico inferior (cal/g) e U é o teor de umidade do material (%).

4.5 Análise da combustibilidade

Esta análise tem como objetivo principal avaliar a combustibilidade dos materiais pulverizados, sob-baixo gradiente térmico.

A Análise Termogravimétrica (TGA) mede mudanças de peso de um material em função de temperatura, ou tempo, sob atmosfera controlada. Identifica mudanças de massa relacionada com volatização de componentes da amostra, decomposição, oxidação/redução, ou outras mudanças.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) mede fluxo de calor de uma amostra em função de temperatura e tempo. Qualquer reação do material que envolve mudanças com a variação de calor é captada pelo aparelho, ou seja, determinação da variação de temperatura com as transformações físico-químicas, ligada à caloria. (endotérmica) ou liberada (exotérmica).

Os ensaios forma realizados no laboratório de análises térmicas do departamento de química da UFOP. Foram testados apenas os materiais do segundo lote e o carvão mineral. Para este teste de combustão não isotérmica foram utilizados 10mg de amostra que foi introduzido no compartimento de analise em um cadinho de platina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 25ºC/min com intervalo de temperatura entre 25 e 1000ºC e uma vazão de ar de 50ml/min.

4.6 Simulação de injeção de materiais pulverizados no alto-forno

A simulação foi realizada no simulador de alto gradiente de temperatura da Escola de Minas. O equipamento pode ser visto na Figura 4.7.

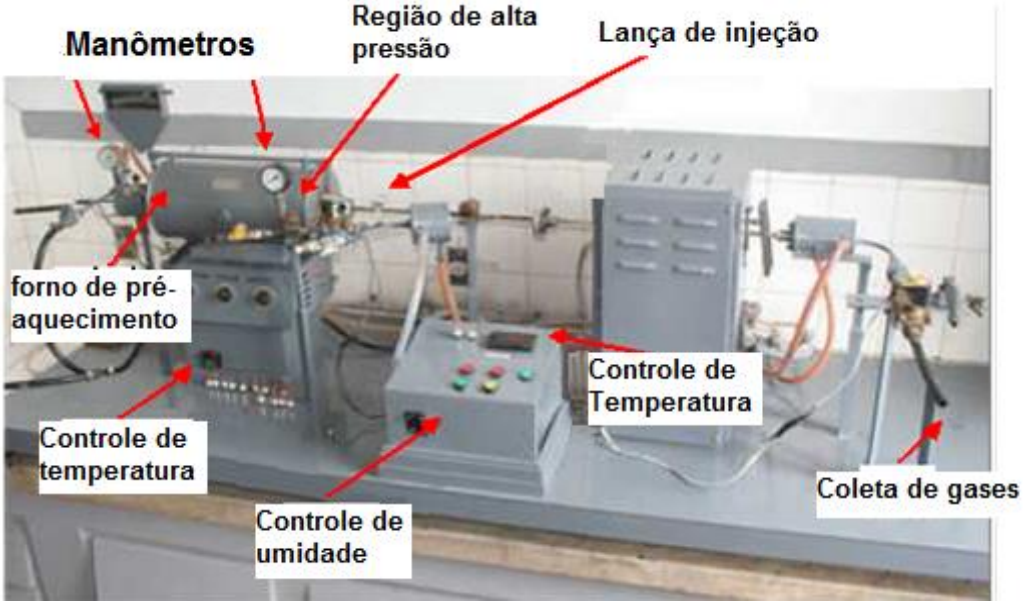


Figura 4.7. Simulador de injeção de materiais pulverizados.

Na lança de injeção, o gás arrasta as partículas do material sob o comando de uma válvula. No forno de pré-aquecimento o gás (oxigênio) é pré-aquecido para injeção, assim como é feito no alto-forno. Na região posterior ao forno de pré-aquecimento e da válvula de injeção o material é misturado com o gás aquecido e essa mistura entra no segundo forno, que simula a região de combustão do alto-forno. Neste forno a temperatura pode chegar a 1400℃. Os gases são coletados e analisados em sequência.

Foram feitas amostras contendo 80, 100, e 150mg de modo a simular a injeção de 80, 100 e 150kg de material pulverizado por tonelada de gusa produzido. Foram testadas as biomassas do segundo lote e o carvão mineral, além de misturas de carvão mineral e biomassas que estão apresentadas na Tabela IV.

Tabela IV Conteúdo das amostras testadas no simulador de injeção para 80, 100, 150kg/ t de gusa.

Amostra	**Conteúdo**
1	100% CM
2	100% RT
3	100% CT
4	20%RT+70%CM
5	20%CT+70%CM
6	30%RT+80%CM
7	30%CT+80%CM
8	40%RT+60%CM
9	40%CT+60%CM

As proporções foram escolhidas com base em outros estudos, como o de Assis (2014), que mostraram resultados melhores para misturas contendo entre 20 e 50% de biomassa e o restante de carvão mineral. Os ensaios foram realizados em duplicata e os gases foram coletados em ampolas de 250ml para serem analisados.

4.6.1 ORSAT

Os gases coletados foram analisados no ORSAT. O equipamento consiste em um conjunto de ampolas de vidro contendo as soluções necessárias para analisar o gás. Este sistema é ligado por tubos em que o gás é forçado a passar, fazendo uma lavagem, que separa as frações apropriadas de CO, CO_2 e O_2. As soluções utilizadas são o cloreto de cobre II para reagir com o CO, pirogalol ou ácido pirogálico para reagir O_2 e hidróxido de potássio para reagir com o CO_2.

Usando um tubo contendo uma solução salina e a diferença do nível entre esta solução nas ampolas é possível medir a percentagem de cada gás na amostra. A Figura 4.8 mostra o equipamento ORSAT utilizado.

Figura 4.8 Equipamento ORSAT.

Os ensaios foram realizados logo após a simulação de injeção e os métodos utilizados foram segundo CETESB (1990), onde primeiramente faz-se o gás reagir com o KOH, seguido pelo pirogalol e por ultimo pelo CuCl. Com isso é possível determinar a quantidade de CO, O_2 e CO_2, respectivamente, existente no gás coletado na ampola.

4.6.2 Taxa de combustão

A taxa de combustão nos indica a eficiência de queima deste material no interior da zona de combustão do alto-forno

Com os resultados obtidos no ORSAT foi possível calcular o índice de combustão, utilizando a equação abaixo.

$$IC = \frac{K.(\%CO+\%CO_2).ng}{[\frac{ma.\%Cf}{1200000} - \frac{ng.\%CH_4}{100}]} \quad (4.6)$$

Onde:

IC é o índice de combustão;

K é uma constante relativa aos parâmetros e condições de simulação;

ma é a massa de carbono injetada na amostra;

ng é o número de mols do gás após o teste;

%Cf é a porcentagem de carbono fixo da amostra.

4.7 Taxa de substituição

A taxa de substituição pode ser determinada pela quantidade de coque que deixa de ser carregado no topo, como visto anteriormente. Porém este cálculo pode não ser tão simples, por isso é necessário que se corrija para as condições operacionais de cada alto-forno.

Diversos autores propuseram cálculos para taxa de substituição corrigida, cada um utilizando os parâmetros do alto-forno em que estudavam. Neste trabalho a taxa de Combustão foi calculada utilizando as fórmulas de Brouwer *et. al.* (1992) (equação 3.16) e Brouwer e Toxopeus (1991) (equação 3.17), já apresentadas anteriormente.

Como o cálculo apresentado foi realizado para os altos-fornos da KNHS uma média dos resultados obtidos utilizando as duas fórmulas foi feita.

Os dados das propriedades utilizadas nos cálculos da taxa de substituição corrigida para as misturas foram obtidas através da média ponderada do carvão mineral e das biomassas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise química imediata

A tabela V apresenta os resultados obtidos na análise imediata dos materiais. Como foram feitos testes em triplicata o valor apresentado é a média simples dos resultados.

Tabela V Resultados da análise imediata dos materiais.

Amostra	Umidade (%)	Materiais Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
CM	0,20	24,13	13,45	62,41
RS	8,75	79,30	7,62	13,08
C	10,75	78,93	5,04	16,04
RT	2,00	80,32	2,00	17,68
CT	1,47	76,60	2,36	21,04

É possível notar que o tratamento a 110° C por uma hora e meia em uma estufa reduziu a umidade da biomassa em cerca de 20% aumentando o carbono fixo em torno de 30%. A umidade é extremamente prejudicial ao processo, uma vez que dificulta o transporte e tende a diminuir a temperatura de chama do reator. Sendo assim, se faz necessário realizar a secagem de qualquer material antes de usa-lo na injeção no alto-forno.

Outro fato que chama a atenção é a grande quantidade de material volátil nas biomassas, mais que o dobro desse conteúdo no carvão. Segundo Pohlmann (2014) materiais com alto teor de voláteis apresentam maior combustibilidade. Este tipo de material é desejado para altas taxas de injeção, uma vez que é curto o período de residência deste material na zona de combustão do alto-forno. Além disso, alto teor de voláteis significa um maior teor de hidrogênio na sua composição, o que contribui para a redução do minério de ferro. Porém, um alto teor de voláteis aumenta o volume de gases gerados, aumentando uma instabilidade de carga e maior degradação do coque enfornado (Assis, 2014). Outro problema é que essa grande quantidade de gases pode aumentar a pressão na região das ventaneiras.

A quantidade de cinzas no carvão se apresentam maiores que nas biomassas, principalmente das biomassas tratadas. Geralmente, o ideal é manter o teor de cinzas abaixo de 10% pois uma maior quantidade de cinzas aumenta o volume da escoria e consequentemente diminui a produtividade do alto-forno.

O carbono fixo do carvão mineral é três vezes maior que o das biomassas. Pode-se dizer que o maior conteúdo de voláteis diminui o carbono fixo, o que pode ser visto na tabela acima. O carbono fixo é importante, pois influencia na taxa de combustão e consequentemente a taxa de

substituição. A Figura 5.1 mostra que quanto menor a umidade do material maior é o carbono fixo, comprovando a importância de que o material esteja seco ao ser injetado.

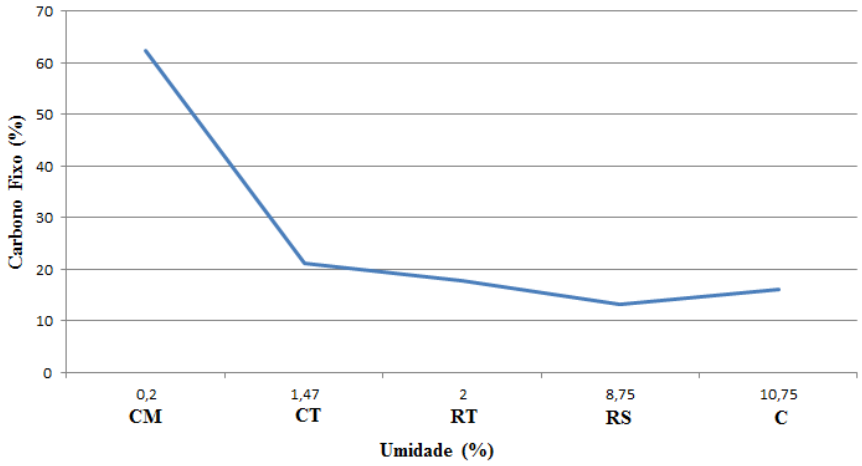


Figura 5.1 Aumento do carbono fixo com a diminuição da umidade.

É possível notar que após o tratamento nas biomassas houve um aumento no conteúdo de carbono fixo, o que sugere que tratamentos como a torrefação ou carbonização aumentam o teor de carbono fixo do material, melhorando assim o seu desempenho durante a injeção.

5.2 Análise química elementar

A análise química elementar realizada no INPE forneceu os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e o teor de oxigênio foi calculado por diferença. A Tabela VI mostra a média dos três ensaios realizados para cada amostra.

Tabela VI Teores de C, H, N, S e O dos materiais analisados.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
CM	80,24	3,8	1,54	0,88	13,54
RS	41,67	6,79	9,18	3,6	38,76
C	46,80	6,25	1,14	0,86	44,95
RT	41,97	6,53	9,15	3,35	39,00
CT	48,84	6,27	0,93	0,83	43,13

Como já era esperado, o teor de carbono do carvão mineral é aproximadamente o dobro do conteúdo de carbono nas biomassas analisadas. O carbono é de suma importância para o processo, pois é o grande gerador de calor, participando diretamente da redução do minério de ferro no interior do alto forno. Quanto maior o teor de carbono, maior será o poder calorífico

superior do material e consequentemente maior será a taxa de substituição. O teor de carbono é um dos primeiros requisitos para seleção de materiais para a injeção em altos-fornos.

O rejeito da moringa *oleifera* após extração do óleo e a casca da semente apresentam o dobro de hidrogênio que o carvão mineral. A presença de maiores quantidades de hidrogênio pode ser benéfica para o processo uma vez que este pode atuar como um gerador de calor e aumentar a taxa de redução. O hidrogênio reduz o minério de ferro de forma menos endotérmica que o carbono, ou seja, necessita de menos energia para que a reação de redução ocorra. Com isso, é possível operar o alto-forno com uma temperatura de chama menor que quando se usa materiais com menores teores de hidrogênio. Em contra partida, o excesso de hidrogênio causa uma degradação prematura do coque no alto-forno, prejudicando na permeabilidade através da formação de finos no interior do reator.

O nitrogênio não é desejável em grandes quantidades uma vez que podem formar óxidos, prejudicando as propriedades do gusa e consequentemente do aço a ser produzido. A casca da semente da moringa, tanto a tratada quanto a natural, apresenta teores de nitrogênio menores que o carvão mineral. Porém, chama a atenção o alto teor de hidrogênio no rejeito da Moringa *oleifera* após extração do óleo. Houve uma pequena diminuição da quantidade de nitrogênio após o tratamento de secagem, mas se os resíduos do solvente não forem totalmente removidos e o teor de nitrogênio diminuído o uso deste material pode ser descartado.

As biomassas em geral são conhecidas por terem baixo teor de enxofre, o que pode apresentar uma vantagem sobre o carvão mineral. Porém, como pode ser observado na Tabela VI, o rejeito da semente após extração do óleo apresentou alto teor de enxofre. Segundo Pohlmann (2014), é aceitável teores de enxofre menores que 1%, logo o uso deste material para injeção pode ser descartado. A casca da semente apresentou um teor de enxofre compatível com as exigências do processo. O teor de enxofre é prejudicial, pois além de aumentar o volume de escória e mudar a sua basicidade, vai requerer maiores gastos com processos subsequentes para a dessulfuração do gusa.

Por fim, tem-se que os teores de oxigênio das biomassas são de 3 a 4 vezes maior que a quantidade desse elemento no carvão mineral. Se este conteúdo de oxigênio estivesse na forma de O_2 seria muito interessante para a injeção, uma vez que geralmente se enriquece o ar injetado com O_2. Porém este conteúdo de oxigênio não pode ser considerado integralmente como oxigênio molecular, logo maiores teores de oxigênio levam a uma diminuição do conteúdo energético da biomassa.

5.3 Poder calorífico

O Poder calorífico superior foi determinado como mostrado anteriormente e a média dos três testes realizados é mostrada na Tabela VII. O poder calorífico inferior e o poder calorífico útil, calculado pelas fórmulas mostradas na metodologia também é apresentado na tabela a seguir.

Tabela VII Poder Calorífico das amostras.

Amostra	PCS (J/g)	PCI (J/g)	PCU (J/g)
CM	31396,00	30538,26	30472,17
RS	17989,00	16456,36	17037,87
C	18163,00	16752,25	18606,72
RT	18922,00	17436,76	14796,98
CT	20337,00	18921,74	14681,77

Na Tabela VII é possível ver que o poder calorifico do carvão mineral é maior que o poder calorífico das biomassas, tanto cruas quanto tratadas. Um alto poder calorífico do material é importante, pois aumenta o fluxo de calor na zona de combustão e consequentemente a temperatura de chama do alto-forno. O poder calorífico inferior nos da uma ideia melhor do comportamento destes materiais na zona de combustão, pois como a temperatura nesta região é muito superior que a temperatura de ebulição da água é perdida certa quantidade de energia referente ao calor latente de vaporização da água. O poder calorífico útil considera o calor liberado pelo material sem umidade, e como pode ser visto na Figura 5.2 o PCU (poder calorífico útil), assim como os outros poderes caloríficos, está intimamente ligado ao conteúdo de carbono do material. O gráfico mostra que mesmo a casca da semente da moringa crua tendo um conteúdo de carbono maior que o rejeito da semente após extração do óleo apresenta poderes caloríficos menores. Este fato pode ser associado ao alto conteúdo de umidade deste material, que leva a um menor poder calorífico.

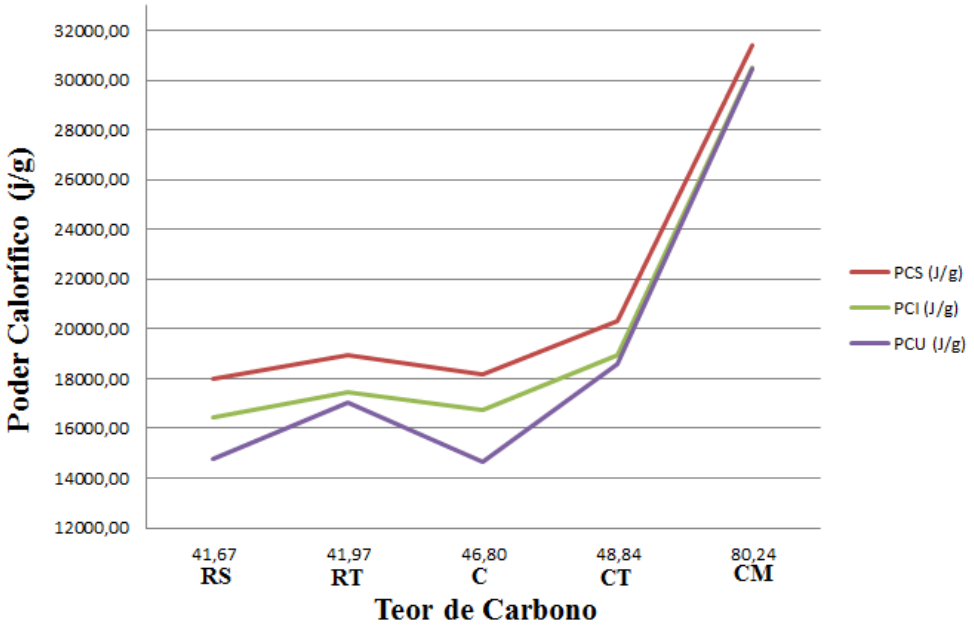


Figura 5.2 Evolução dos poderes caloríficos com o aumento do teor de carbono no material.

Além disso, pode-se dizer que a taxa de substituição do alto-forno também aumenta com o aumento do poder calorífico uma vez que se tem uma maior liberação de energia por massa de material injetado, o que consequentemente implica em uma menor quantidade de material necessária para a injeção.

Outro fato interessante é que as biomassas tratadas apresentaram poderes caloríficos maiores que as biomassas cruas, o que, mais uma vez, sugere o pré-tratamento dessas biomassas antes da utilização na injeção de altos-fornos.

5.4 Combustibilidade

A injeção de matérias-primas de alta combustibilidade pode contribuir para o aumento da eficiência de injeção e consequente redução na emissão de CO_2. Além disso, uma boa combustibilidade é desejada para materiais a serem injetados no alto-forno uma vez que materiais com alta combustibilidade tendem a reduzir a formação do *char* (material não queimado). Segundo Barbieri (2016) a dificuldade da queima completa na zona de combustão exige que o material incombusto gerado deva ser altamente reativo ao CO_2 para que seja consumido no interior do reator.

A combustibilidade dos materiais analisados pode ser determinada pela temperatura de pico (T_p), que é a temperatura que a máxima reatividade ocorre, ou seja, quanto menor esta temperatura mais reativo será o material. Além disso, é possível determinar à temperatura inicial de combustão (T_i), que pode ser considerada a temperatura em que a taxa de reação corresponde a 20% da taxa máxima (corresponde à máxima perda de massa). Outro dado

importante é a temperatura final de queima (T_f), correspondente ao final do processo de combustão, ou seja, quando não há mais variação da massa. Por fim, o intervalo de combustão dado pela diferença da temperatura final e inicial também pode ser calculado (Barbieri, 2013). A Tabela VIII mostras estes dados para o carvão mineral, casca da semente da moringa e rejeito da semente após extração do óleo.

Tabela VIII Temperaturas características de combustão para os materiais analisados.

Material	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Intervalo de combustão (°C)
CM	440	564	650	210
CT	246	307	500	254
RT	180	225	600	357

É possível notar que o carvão mineral possui temperaturas iniciais, de pico e finais maiores que as biomassas analisadas. Este fato mostra que as biomassas possuem uma maior combustibilidade que o carvão.

A Figura 5.3 mostra os resultados obtidos na análise termogravimétrica do carvão mineral. A curva em verde é a curva de perda de massas, em vermelho a derivada primeira da curva de perda de massa (DTG) e em azul a curva DTA.

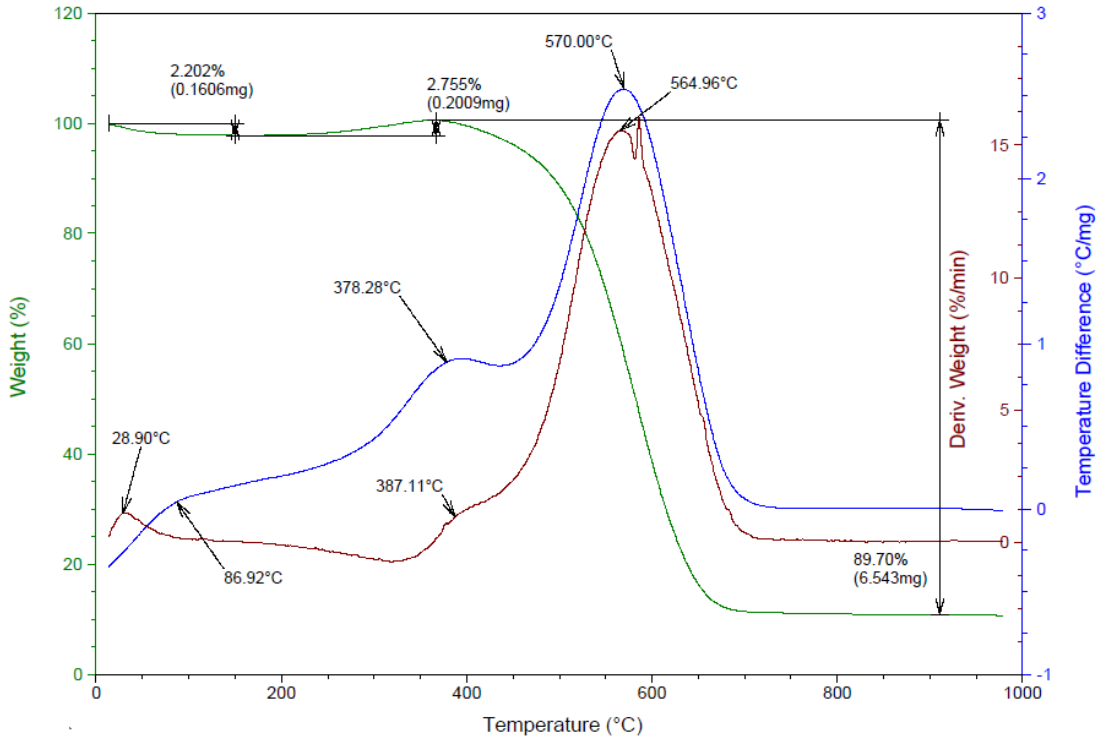


Figura 5.3 Curvas TG, DTG e DTA para o carvão mineral.

Para o carvão mineral é possível perceber que o material tem significativa perda de massa até 625° C, sendo o inicio dessa perda a 400° C. Na curva DTG é possível ver um grande pico, que determina a combustibilidade do material, com temperatura de 565° C. Outros picos menores em 28,9° C e 387,11°C podem estar ligados a perda de umidade e de materiais voláteis, respectivamente.

Considerando a casca da semente e o rejeito da semente após extração do óleo, estas se comportam de forma semelhante com outras biomassas. Segundo Pohlmann (2010) as biomassas apresentam três picos diferentes. Primeiro, geralmente entre 100° e 150° C, tem-se a perda da umidade seguido de um pico mais agudo correspondente a queima da hemicelulose e da celulose. O terceiro pico, na faixa de 400-600° C, corresponde a combustão da lignina e do *char* residual formado pela re-solidificação do material carbonáceo.

Na figura 5.4 é possível ver as curvas TG, DTG e DTA para a casca da semente da moringa oleifera.

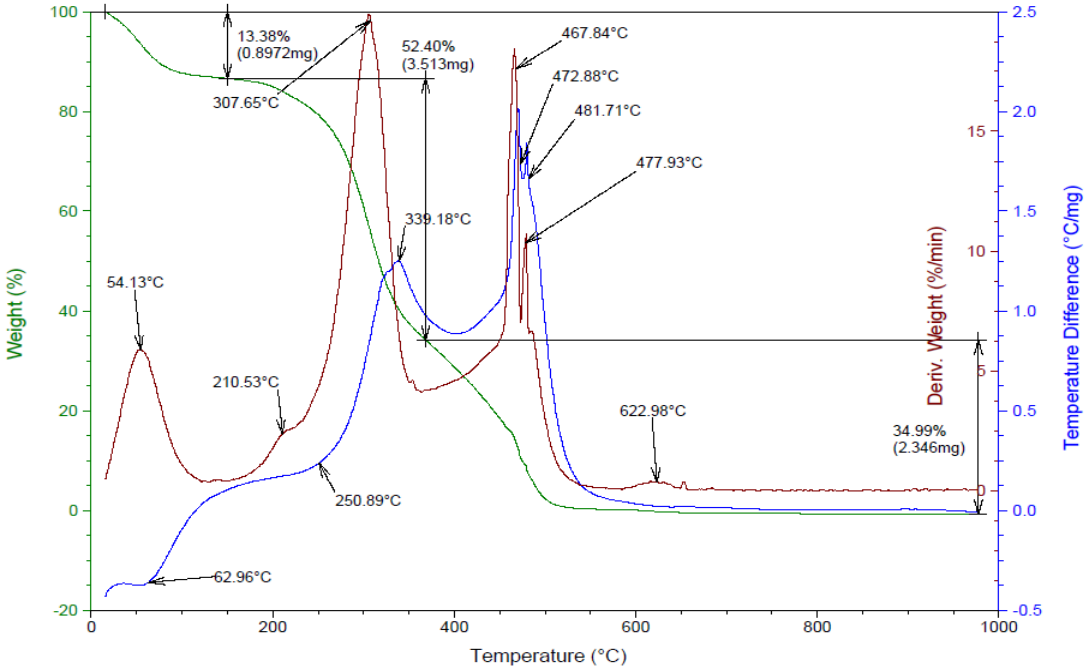


Figura 5.4.2 Curvas TG, DTG e DTA para a casca da semente da moringa *oleifera*.

As curvas para a casca da semente são bem distintas das do carvão mineral. A DTG possuem três picos, 54° C, relacionado a perda da umidade, 307° C, combustão da hemicelulose e celulose e 467° C referente a queima da lignina e do char residual. A combustibilidade deste material é muito menor que a do carvão (307° C) o que pode ser inferido que é um material mais reativo, o que é interessante para a utilização como material pulverizado no alto-forno.

A Figura 5.5 mostra as curvas TG, DTG e DTA para o rejeito da semente da moringa após extração do óleo.

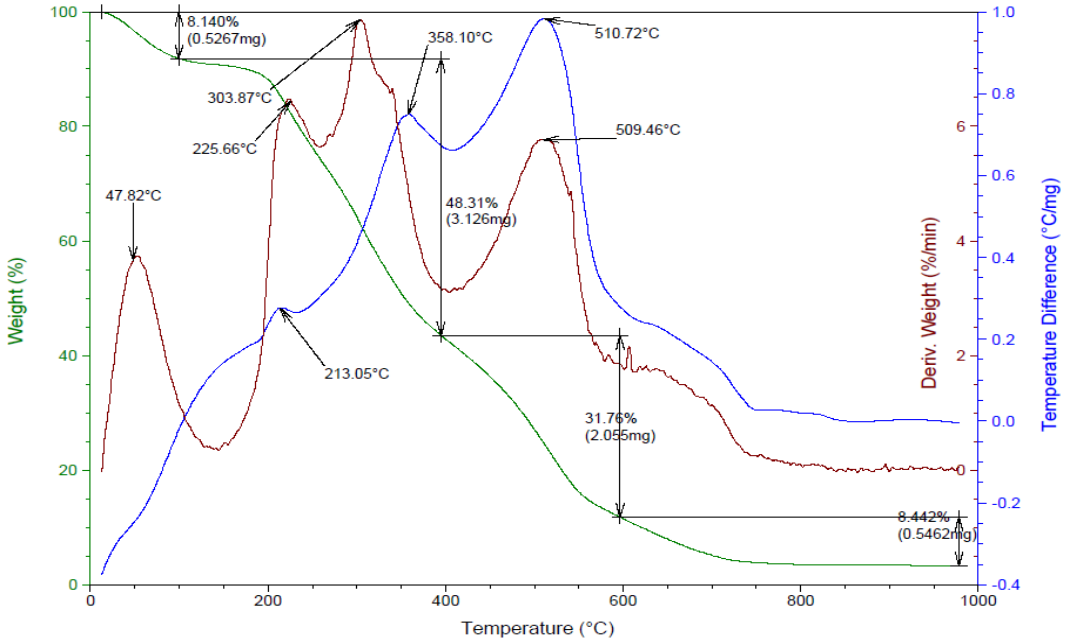


Figura 5.5 Curvas TG, DTG e DTA para o rejeito da semente da moringa após extração do óleo.

Dentre os materiais analisados o rejeito da semente da moringa após extração do óleo foi o que apresentou a maior combustibilidade. É possível notar que a curva DTG apresenta quatro picos, e não três como eram esperados. Este fato pode estar relacionado ao conteúdo de celulose do material. A celulose queima a uma temperatura um pouco superior a queima da hemicelulose e em alguns casos, onde os conteúdos dos dois componentes são próximos, estes picos se sobrepõem (Polhmann, 2010). Neste caso pode-se dizer que o rejeito possui conteúdo de celulose maior que o conteúdo de hemicelulose gerando outro ponto de pico. Além disso, é notável que a partir de 600° C tem-se uma perda de massa mais lenta, sendo necessária uma temperatura maior para que haja uma estabilização. Isso pode ser associado a algum componente do solvente utilizado para a extração do óleo que necessita de uma temperatura maior para ser queimado.

Em suma é possível dizer que as biomassas analisadas possuem uma combustibilidade maior que a do carvão mineral o que leva a inferir que as biomassas são mais reativas. Sabe-se que a medida que a taxa de injeção aumenta a combustibilidade tende a diminuir, gerando um acumulo de material incombusto no alto-forno, logo materiais com alta combustibilidade podem mitigar este problema, podendo assim praticar maiores taxas de injeção.

5.5 Simulação de injeção

A combustão do material pulverizado injetado nas ventaneiras do alto-forno acontece sob condições muito severas, destacando-se o baixo tempo de residência da partícula no jato de

gás no interior do alto-forno, da ordem de 0,01 a 0,05 segundos, e o elevado gradiente térmico que o material sofre ao ser injetado, em torno de 10^5K/s (Assis, 2014). Estas condições foram simuladas no ensaio de injeção para as taxas de injeção de 80kg/t de gusa, 100kg/t de gusa e 150kg/t de gusa.

A Tabela IX mostra os resultados obtidos para a taxa de combustão de todas as amostras testadas, nas três taxas de substituição escolhidas.

Tabela IX Taxa de combustão das amostras usadas

Material	**Taxa de Injeção**		
	80 kg/ t de gusa	**100 kg/t de gusa**	**150 kg/t de gusa**
CM	90,1	85,2	65,1
RT	86,1	80,0	64,0
CT	90,8	86,0	73,9
30%RT+70%CM	93,3	89,0	70,6
30%CT+70%CM	96,0	89,9	76,3
20%RT+80%CM	92,3	88,0	69,2
20%CT+80%CM	94,7	88,1	74,2
40%RT+60%CM	93,4	86,3	70,3
40%CT+60%CM	96,8	90,5	78,3

Em uma primeira análise é possível ver que as misturas tiveram um desempenho melhor que os materiais puros e que, como era de se esperar, a taxa de combustão diminui com o aumento da taxa de injeção. Segundo Assis (2014) este fato é, principalmente, explicado pelas altas taxas de aquecimento, o baixo tempo de residência e a quantidade de oxigênio disponível na *raceway*. Nesse caso se tem uma menor relação O/C na zona de combustão, o que influencia negativamente a eficiência de combustão. A Figura 5.6 mostra exatamente a diminuição da taxa de combustão com o aumento da taxa de injeção para os materiais puros.

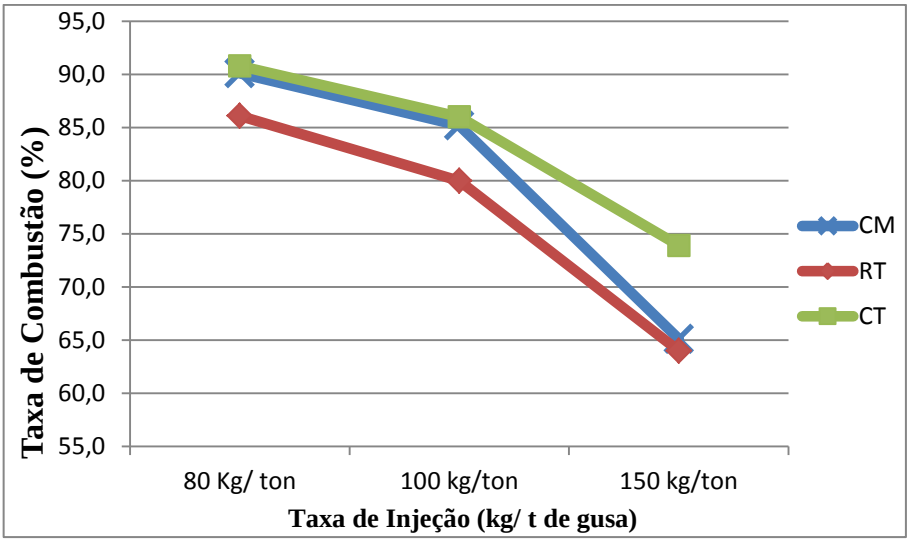


Figura 5.6 Variação da taxa de combustão com o aumento da taxa de injeção.

Além disso, é possível notar que a casca da moringa obteve uma taxa de combustão maior que o carvão mineral e que o rejeito após extração do óleo. Isso é possível por algumas características da casca que influenciam de forma positiva a combustibilidade na zona de combustão. As biomassas, em geral, apresentam um maior número de poros que o carvão mineral levando a uma maior superfície específica da partícula. Com a casca da moringa não é diferente, já que trata de uma biomassa típica, uma maior superfície especifica pode explicar este fato. O rejeito após extração do óleo mostra um desempenho inferior, provavelmente devido aos solventes utilizados para a extração do óleo que podem não ter sido eliminados totalmente prejudicando assim a sua combustibilidade.

Outro fato interessante é mostrado na Figura 5.7. Nota-se que ao aumentar a quantidade de casca na mistura com o carvão há um aumento na taxa de combustão.

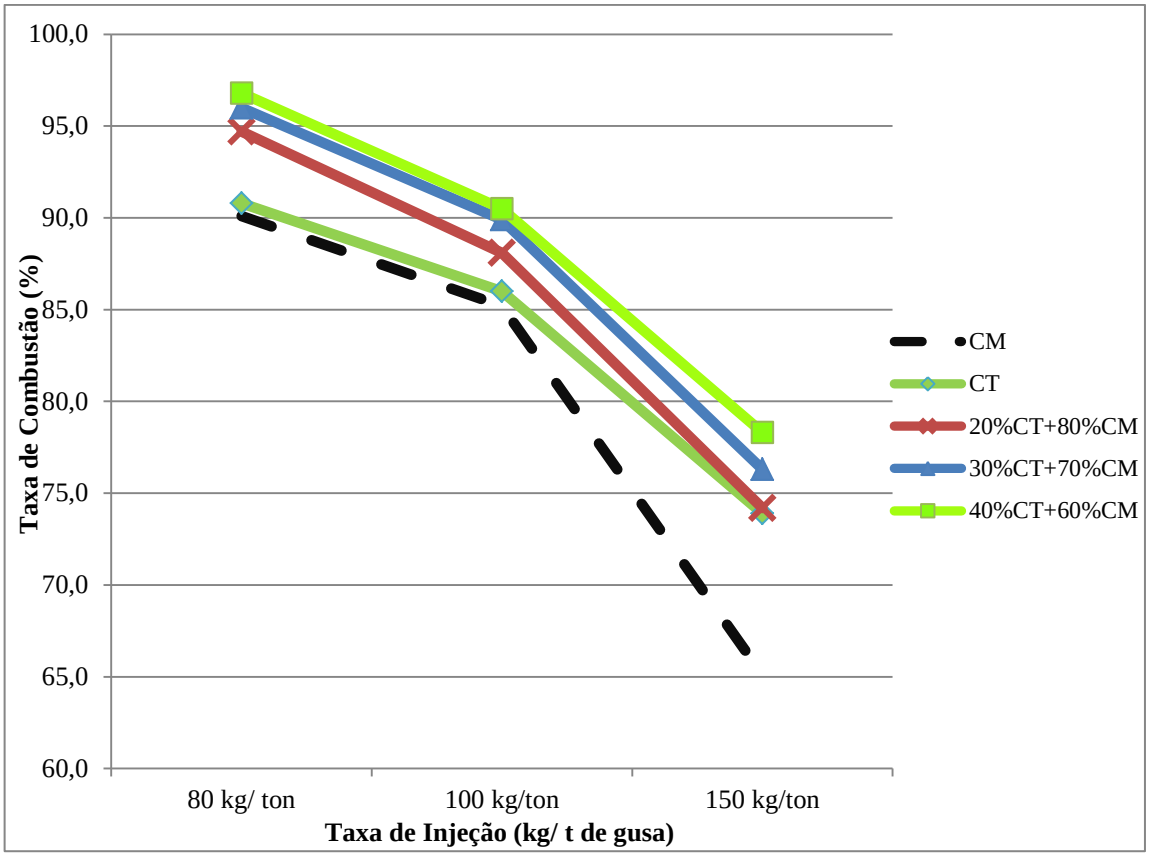


Figura 5.7 Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de casca da moringa no carvão mineral.

Como a casca da moringa tem uma melhor combustibilidade, devido suas propriedades, o aumento da quantidade no carvão mineral influencia positivamente sua combustão na *raceway*. Este é um fato importante, pois pode ser considerado o uso da casca da semente da moringa oleifera como um aditivo a mistura de carvões minerais utilizados na injeção, aumentando a taxa de combustão do material a ser injetado.

Neste mesmo raciocínio pode-se dizer que o uso casca pura na injeção não é tão interessante quanto o uso da mistura.

Analisando a taxa de combustão do rejeito da semente após extração do óleo, não é possível ver a mesma uniformidade em relação à taxa de combustão. A Figura 5.8 mostra os resultados para as misturas contendo o rejeito da semente.

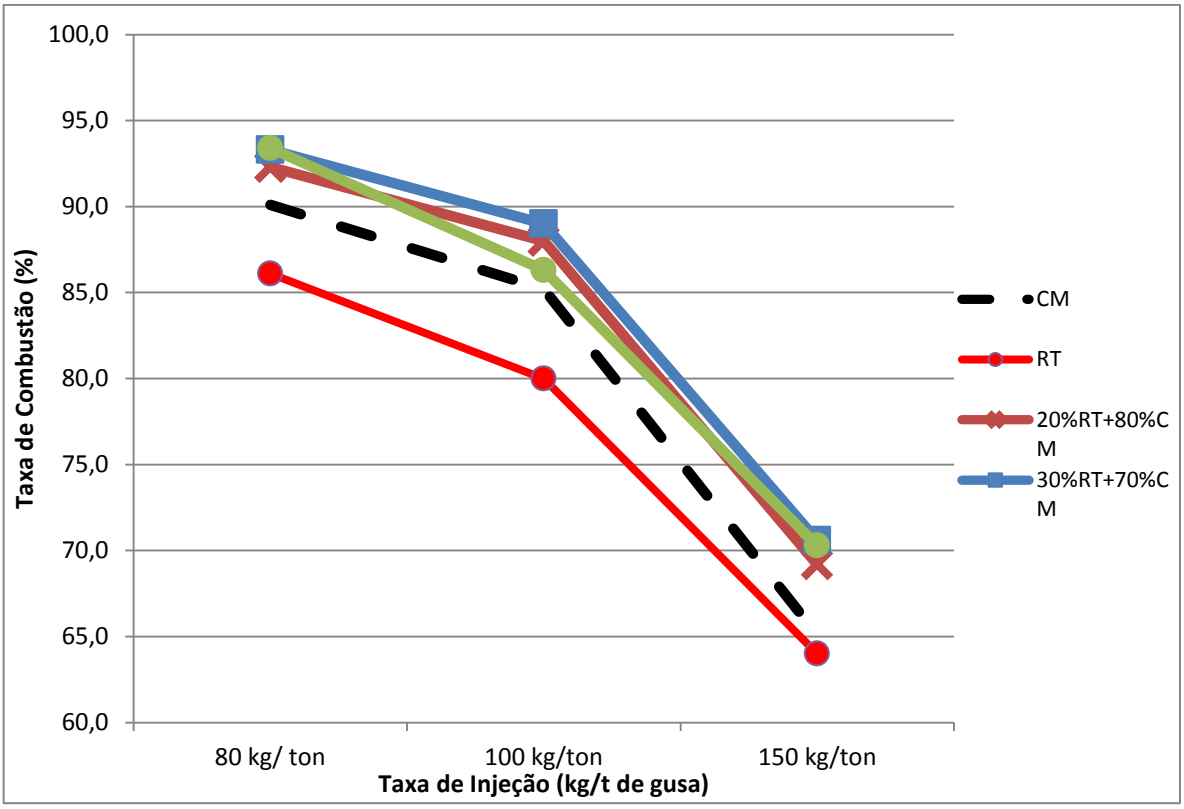


Figura 5.8 Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de rejeito da semente da moringa após extração do óleo na mistura com o carvão mineral.

Para o rejeito da semente após extração do óleo a quantidade na mistura de carvão que se apresentou melhor foi a de 30% e não a de 40% como no caso da casca. Para taxas de injeções maiores um maior conteúdo do rejeito não é tão interessante. Pode ser que os solventes residuais atuem de forma negativa na combustão desse material e à medida que a quantidade de rejeito da semente da moringa é aumentada, a quantidade desses solventes residuais também aumenta o que implica em uma queda na eficiência de combustão do material a ser injetado.

De maneira geral, pode-se dizer que o material que obteve o melhor desempenho foi a mistura contendo 40% de casca da semente da moringa e 60% de carvão mineral, conforme pode ser visto na Figura 5.9.

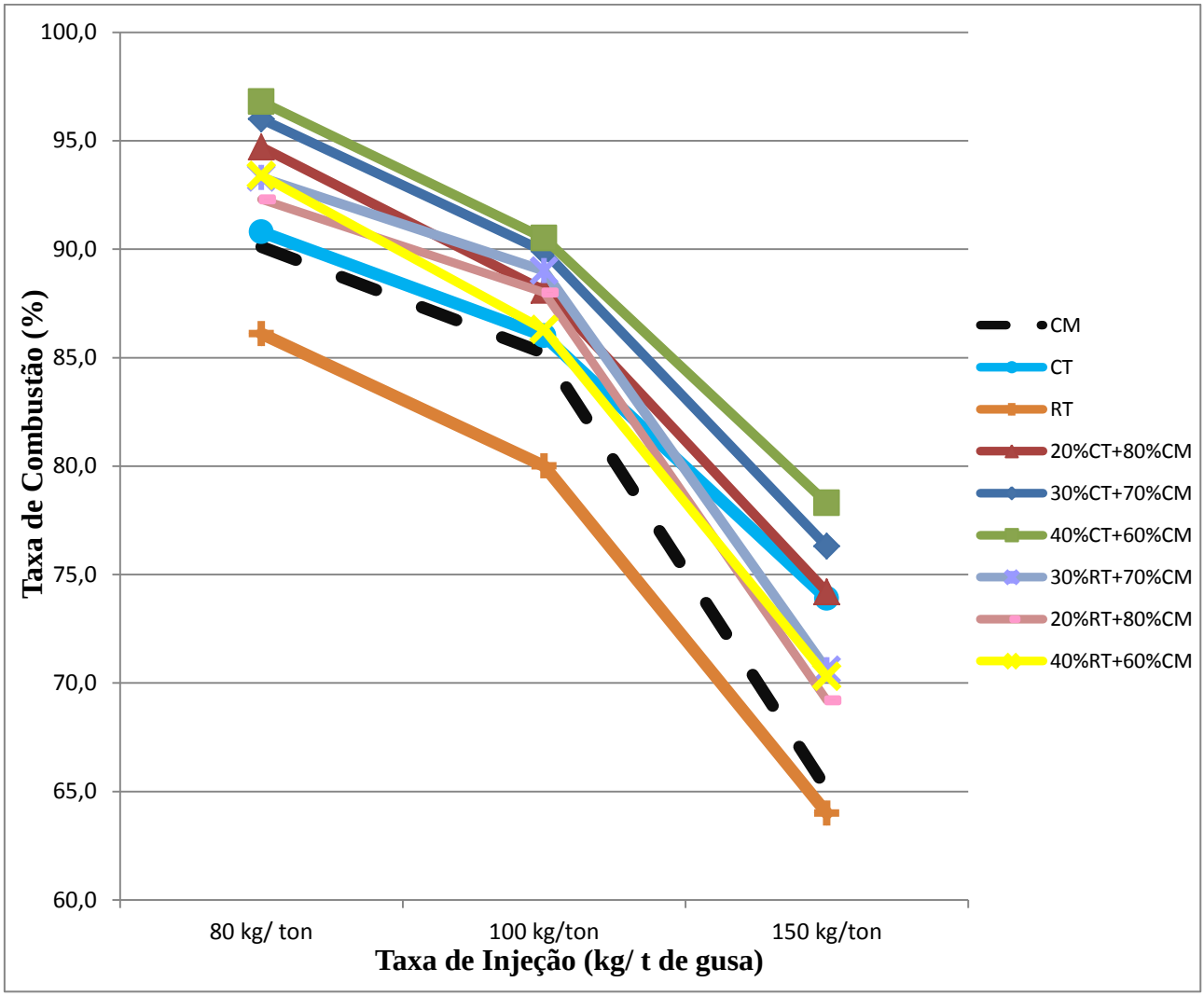


Figura 5.9 Taxa de combustão de todos os materiais ensaiados.

A casca da moringa foi o material que apresentou maior teor de voláteis e de hidrogênio, assim como menor teor de cinzas. Como mostra a Figura 5.10 não é tão trivial a associação da taxa de combustão com as propriedades do material, cada uma destas propriedades influencia de maneira diferente a taxa de combustão.

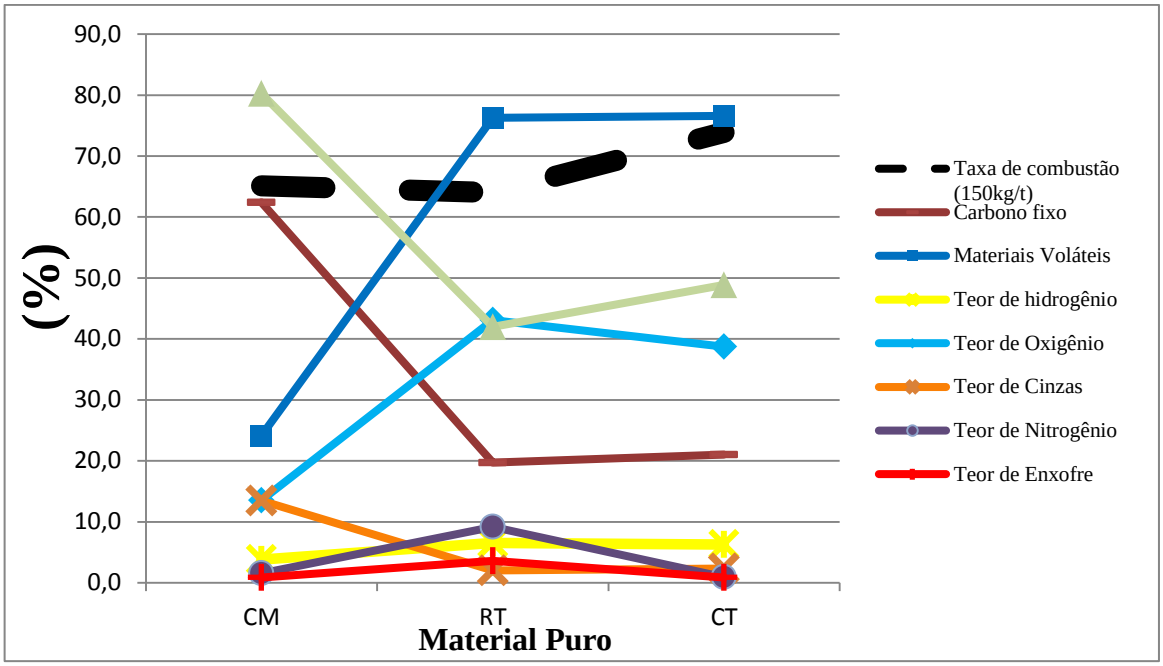


Figura 5.10 Associação da taxa de combustão (150kg/t de gusa) com as propriedades dos materiais.

Um fato interessante pode ser observado na Figura 5.11 que mostra a variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de casca da semente da moringa na mistura com o carvão mineral. A medida que se adiciona casca da semente na mistura com o carvão a taxa de combustão aumenta, o interessante é o fato que a misturas possuem melhor taxa de combustão que que a amostra contendo 100% de casca da moringa, o que mostra que a injeção de misturas podem ser mais vantajosas que a biomassa pura.

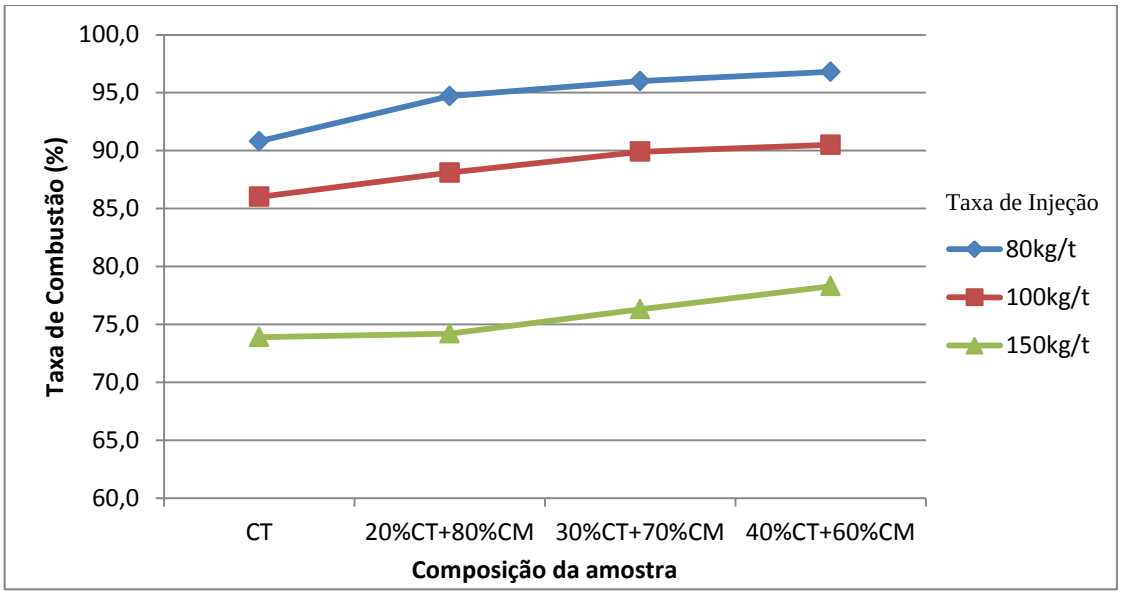


Figura 5.11 Variação da taxa de combustão com o aumento da quantidade de casca da semente da moringa na mistura.

O uso da casca da semente da moringa pode ser interessante nas misturas de carvões minerais para injeção no alto forno, trazendo ganhos na combustão do material pulverizado na zona de combustão do alto-forno.

5.6 Taxa de substituição

As propriedades dos materiais carvão mineral, rejeito da semente após extração do óleo e casca da semente (tratados e naturais), assim como as misturas são mostradas na Tabela X.

Tabela X Propriedades utilizadas para cálculo da taxa de substituição.

Material	%C	%H	%Cinzas	%Voláteis	%Umidade
CM	80,24	3,80	13,45	24,13	0,20
RS	41,67	6,79	7,62	79,3	8,75
C	46,8	6,25	5,04	78,93	10,75
RT	41,97	6,27	2,00	80,32	2,00
CT	48,84	6,53	2,36	76,60	1,47
20%RT+80%CM	72,59	4,29	11,16	35,37	0,56
20%CT+80%CM	73,96	4,35	11,23	34,62	0,45
30%RT+70%CM	68,76	4,54	10,02	40,99	0,74
30%CT+70%CM	70,82	4,62	10,12	39,87	0,58
40%RT+60%CM	64,93	4,79	8,87	46,61	0,92
40%CT+60%CM	67,68	4,89	9,01	45,12	0,71

Para obter as propriedades das misturas foi feita a média ponderada dom materiais. É possível ver na tabela que as misturas possuem propriedades medianas, entre o carvão e a biomassa. Ao aumentar o conteúdo da biomassa no carvão o teor de carbono e a umidade aumentam, enquanto que o teor de hidrogênio, materiais voláteis e cinzas diminuem.

A Tabela XI apresenta os valores obtidos com o cálculo da taxa de substituição utilizando as duas fórmulas apresentadas e a média simples das taxas obtidas.

Tabela XI Taxa de substituição corrigida.

Material	Taxa de substituição (Brouwer e Troxopeus,1991)	Taxa de substituição (Brouwer *et al.*, 1992)	Média das Taxas de Substituição
CM	0,96	0,96	0,96
RS	0,15	0,04	0,09
C	0,22	0,06	0,14
RT	0,08	0,11	0,10
CT	0,25	0,27	0,26
20%RT+80%CM	0,78	0,79	0,79
20%CT+80%CM	0,82	0,82	0,82
30%RT+70%CM	0,69	0,70	0,70
30%CT+70%CM	0,75	0,75	0,75
40%RT+60%CM	0,61	0,62	0,61
40%CT+60%CM	0,68	0,68	0,68

A taxa de substituição para o rejeito da semente da moringa após extração do óleo e a casca da moringa sem o tratamento de secagem apresentam-se muito baixas o que, analisando por este ponto, inviabiliza o seu uso. Quando se analisa as biomassas tratadas observa-se uma melhora, porém a grande vantagem é a utilização destas biomassas juntamente com o carvão mineral. A utilização da casca da semente da moringa e do rejeito após extração do óleo na mistura de carvões minerais pode gerar um ganho ambiental, com a redução da emissão de CO_2, e um ganho econômico, pela troca do carvão mineral mais caro por uma biomassa com menor valor agregado. Estes fatores podem compensar a diminuição da taxa de substituição quando comparado com o carvão mineral puro.

É possível notar no gráfico da Figura 5.12 que a medida que aumenta a quantidade de casca da semente da moringa na mistura com o carvão mineral a taxa de substituição cai.

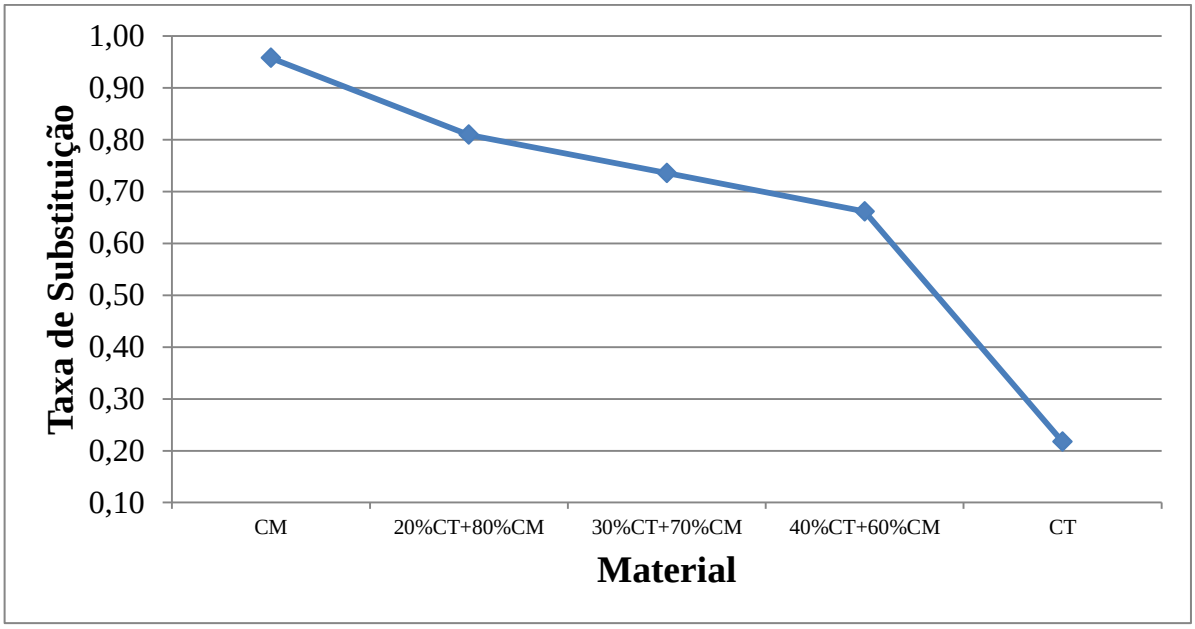


Figura 5.12 Variação da taxa de substituição com o aumento da quantidade de casca da semente da moringa na mistura com o carvão mineral.

Como em ambas as fórmulas utilizadas o teor de carbono tem maior peso é esperado uma queda na taxa de substituição quando se adiciona a biomassa, pois esta possui um teor de carbono menor, consequentemente o teor de carbono da mistura será menor. Para o rejeito da semente após extração do óleo o comportamento é similar ao da casca.

Segundo Fernandes (2007), a taxa de substituição não depende da taxa de injeção para uma mesma condição operacional, porém sempre acontecem alterações quando a taxa de injeção é aumentada. Isto porque, como já foi mostrado, ao se aumentar a taxa de injeção a eficiência de combustão é diminuída podendo assim diminuir a eficiência de redução da carga metálica na zona de preparação.

Enfatizando, estas fórmulas foram propostas para os altos-fornos estudados pelos autores e pode não corresponder a taxa de substituição para outros altos-fornos com procedimentos operacionais diferentes. Além disso, varias propriedades do material podem influenciar na taxa de substituição, ou seja, um conjunto de fatores e/ou propriedades podem atuar de forma simultânea afetando a taxa de substituição.

O cálculo permitiu ter uma noção da influência do uso dos rejeitos da moringa na mistura com carvão mineral na taxa de substituição, que é um indicador importante para a produtividade do alto-forno.

5.7 Aspectos ambientais ligados a injeção dos rejeitos da moringa

A indústria siderúrgica é conhecida por produzir uma enorme quantidade de rejeitos sólidos e líquidos e por emitir gases do efeito estufa (Assis et. al., 2014). Segundo Suopajärvi (2013), a atividade siderúrgica é responsável por cerca de 5% de toda emissão de gases estufas do mundo, o que significa que a siderurgia deve estar na linha de frente de redução e mitigação dos efeitos desses gases. Orth (2007) mostra, como pode ser visto na Figura 5.13, que o processo que emite CO_2 em uma siderúrgica é o alto-forno, ou seja, é o processo que se deve concentrar os maiores esforços para redução das emissões desses gases.

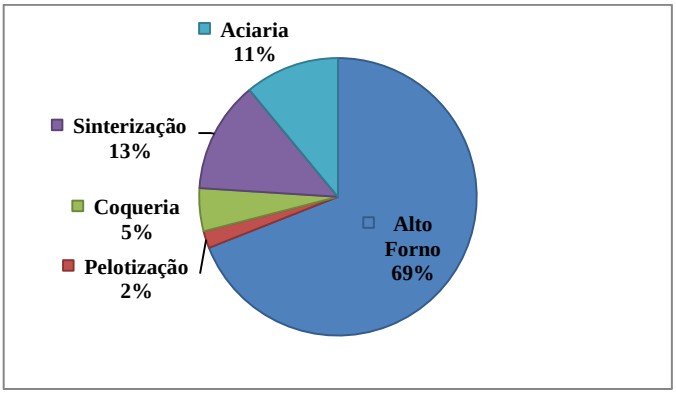


Figura 5.13 Emissões de CO_2 na siderurgia. (adaptado de Orth, 2007).

Hoje existe um consenso mundial para a redução da emissão de gases do efeito estufa, como o protocolo de Kyoto, além de outras conferências realizadas em diversos lugares do mundo com o mesmo intuito, discutir as mudanças climáticas e as formas de diminuição e mitigação das emissões dos gases causadores desse efeito. Para a indústria siderúrgica é importante aliar o uso de tecnologias eficientes com a cogeração de energia, como a utilização de biomassas para gerar energia para seus processos, para se adequar a nova tendência mundial. Para tanto, é necessário o investimento e a avaliação dos custos e dos benefícios que novas tocologias podem trazer.

Neste contexto pode-se dizer que as biomassas se apresentam de forma promissora na redução da emissão do CO_2, principalmente as biomassas vegetais e os rejeitos do agronegócio. Isto porque esse tipo de biomassa consome uma grande quantidade de CO_2 durante o crescimento, podendo gerar um balanço positivo com as emissões durante sua queima. Além disso, a quantidade de gases emitidos durante a queima pode ser equiparada a quantidade de gases que estas liberam durante sua decomposição natural (Wang et.al., 2015).

Na Figura 5.14, Assis (2014) mostra uma comparação do balanço de emissões na produção de aço utilizando biomassa (carvão vegetal) e combustível fóssil (coque). É possível ver que durante o crescimento das árvores que irão gerar o carvão vegetal é consumido grande

quantidade de CO_2 o que, ao final do processo, vai gerar um balanço positivo nas emissões de CO_2.

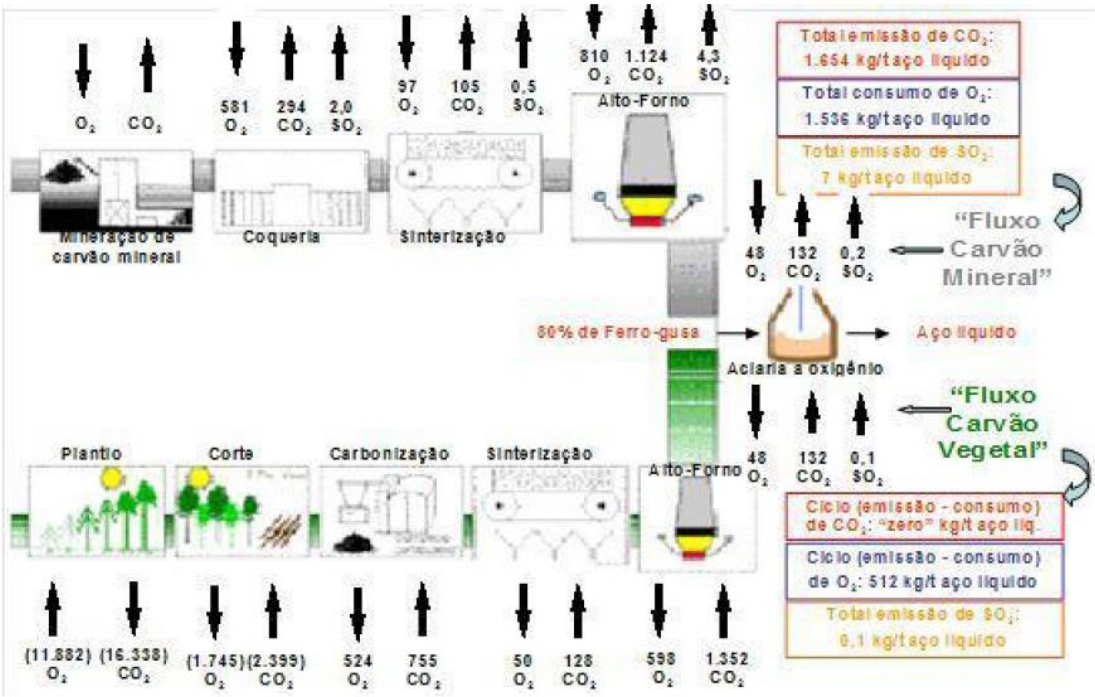


Figura 5.14 Balanço de emissões de CO_2 durante a produção de aço (Assis, 2014).

Segundo Bessa (2010), 1 kg de carbono emite 3,67kg de CO_2, isto porque se tem que o peso molecular do carbono é 12 e do oxigênio é 16 e, consequentemente, o peso do dióxido de carbono é 44. Sendo assim, é possível calcular as emissões de CO_2 conforme a equação mostrada por Rodrigues (2016):

$$Eco_2 = QCx44/12 \quad (5.1)$$

Onde Eco_2 é a quantidade de CO_2 emitida e QC é a quantidade de carbono no combustível em kg.

Para exemplificar os ganhos ambientais (diminuição da emissão de CO_2) utilizando biomassa na injeção de materiais pulverizados, considera-se um alto-forno que produza 8 mil toneladas de gusa por dia com injeção de 180kg de carvão pulverizado por tonelada de gusa. Supondo que se deseja substituir 80kg de carvão pulverizado por um dos rejeitos do cultivo da moringa *oleifera* e que o balanço de emissões desse material (quantidade de CO_2 emitido na combustão menos a quantidade de CO_2 absorvido na fotossíntese) seja zero, sem ser considerado as emissões relativas a colheita e transporte do material. Sendo assim, pode-se dizer que em um dia são utilizados 1440 toneladas de carvão pulverizado e em um ano 526 mil toneladas de carvão pulverizado. O teor de carbono, em geral, nos carvões para injeção gira em torno de 80%, o que nos daria uma quantidade de carbono queimada em um dia de

1152 toneladas e 420 mil toneladas em um ano. Utilizando a equação (8) tem-se que a quantidade de CO_2 emitida na injeção é 4224 toneladas por dia e 1,54 milhões de toneladas em um ano.

Se parte deste carvão for substituída pelos rejeitos da moringa, como falado anteriormente, a quantidade injetada de carvão por dia seria 800 toneladas por dia, o que daria 292 mil toneladas por ano. Sendo assim, as emissões diárias da injeção seriam 2347 toneladas e 0,85 milhões anuais.

A redução de emissões de CO_2 só na injeção de materiais pulverizados no alto-forno seria de 44% anualmente. O resultado pode ser ainda melhor se for substituído uma maior quantidade de carvão pela biomassa, mas esta substituição não pode alterar significativamente a operação do alto-forno para não inviabilizar o processo.

5.8 Aspectos econômicos ligados a injeção dos rejeitos da moringa

A utilização de biomassas pode, além do ganho ambiental, trazer um ganho econômico para o processo de fabricação do aço. Tendo em vista que o carvão é um combustível fóssil não renovável e que sua disponibilidade, principalmente o carvão metalúrgico, esta limitada a alguns países o custo deste material pode trazer aumento do valor do produto final, diminuindo a competitividade. A Figura 5.15 mostra a disponibilidade de carvão mineral no mundo, como pode ser visto o Brasil não possui grandes reservas e o carvão existente não é da melhor qualidade.

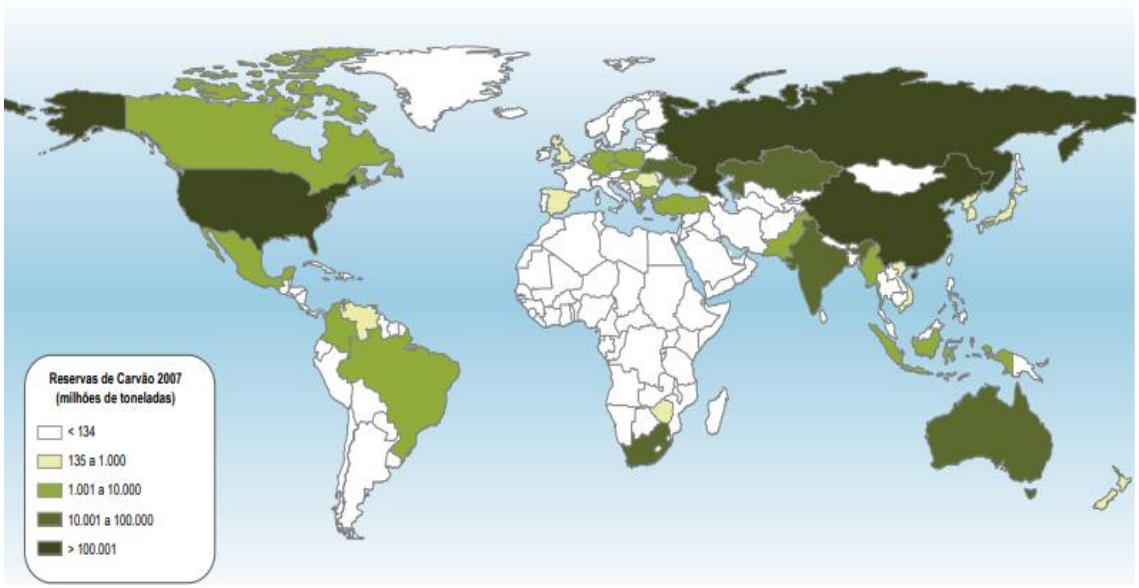


Figura 5.15 Reservas de carvão mineral no mundo em 2007 (ANEEL, 2008)

Segundo reportagem publicada em abril de 2017 pela Foundary Gate, o preço do carvão mineral metalúrgico para as usinas siderúrgicas brasileiras giram em torno de 250 dólares por tonelada. Considerando os dados citados anteriormente (alto-forno produzindo 8000 toneladas de gusa e injetando 180kg por tonelada de gusa), os gastos com carvão na injeção seriam de 360 mil dólares por dia, o que equivale a cerca de 132 milhões anuais.

Suopajärvi (2017) cita o custo de algumas biomassas já previamente tratadas. Em seu trabalho mostra que rejeitos da exploração da madeira que passaram por torrefação teriam um custo de 120 dólares por tonelada para as usinas siderúrgicas. Considerando a substituição de 80kg de carvão injetado por estes rejeitos o custo anual com material para injeção seria de aproximadamente 101 milhões de dólares. Neste caso a economia anual com material para injeção seria de 20%, ou seja, 30 milhões de dólares, obviamente se for considerado uma taxa de substituição igual a 1 para os rejeitos. Como a taxa de substituição teórica, calculada anteriormente, para a mistura contendo 40% de casca da moringa é 0,68 o custo da biomassa, para que este esta economia seja válida, não pode ser maior que 65 dólares a tonelada.

Para os rejeitos da moringa *oleifera* não foi encontrado na literatura dados referentes aos custos deste material. Porém, se considerarmos que seus custos estão relacionados somente ao transporte e preparação do material para injeção, certamente o custo será muito menor que o custo do carvão mineral.

5.9 Avaliação da utilização da moringa na injeção de altos-fornos

Não foi encontrado nenhum estudo ou relato na literatura de uso da casca da semente da moringa e do rejeito da semente após extração do óleo em injeção em altos-fornos. Porém, como existem diversos estudos científicos do uso de diversas biomassas na injeção de materiais pulverizados em altos-fornos, pode-se dizer que a moringa tem propriedades semelhantes a outras biomassas já testadas, sendo assim o seu uso para este fim pode ser viável.

O alto teor de materiais voláteis pode ser interessante para o uso da moringa *oleifera* para injeção em altos-fornos, apesar de que a grande quantidade de voláteis pode também ser prejudicial para a operação do alto-forno. O material volátil é composto, principalmente, hidrogênio, metano e outros hidrocarbonetos. Um alto teor de voláteis pode ajudar na redução da carga metálica por conter alto teor de hidrogênio, porém a grande quantidade desses gases na zona de combustão pode aumentar a pressão no alto-forno o que tende a provocar a colisão

entra as partículas de coque podendo gerar uma grande quantidade de finos no interior do reator (Fernandes, 2007).

Tratando-se de injeções de materiais pulverizados no alto-forno as propriedades mostradas para a moringa não são tão boas quanto às do carvão mineral, porém o estudo mostra que a mistura entre a casca da semente da moringa e o carvão mineral pode ser interessante, pois pode reduzir uma quantidade significante de carvão mineral, já que o consumo anual na injeção é grande. Além disso, essa redução pode contribuir para a economia e para a redução de emissões de CO_2.

Considerando a possibilidade da utilização do rejeito da moringa após extração do óleo e da casca da semente, condições como a disponibilidade desse material e a logística para o fornecimento deste material para os altos-fornos devem ser consideradas. A Figura 5.16 mostra a porcentagem de cada produto da moringa até o óleo. Ao processar as sementes da moringa para extração do óleo pode-se dizer que cerca de 70% é rejeito, ou um subproduto sem valor agregado comparado com o óleo.

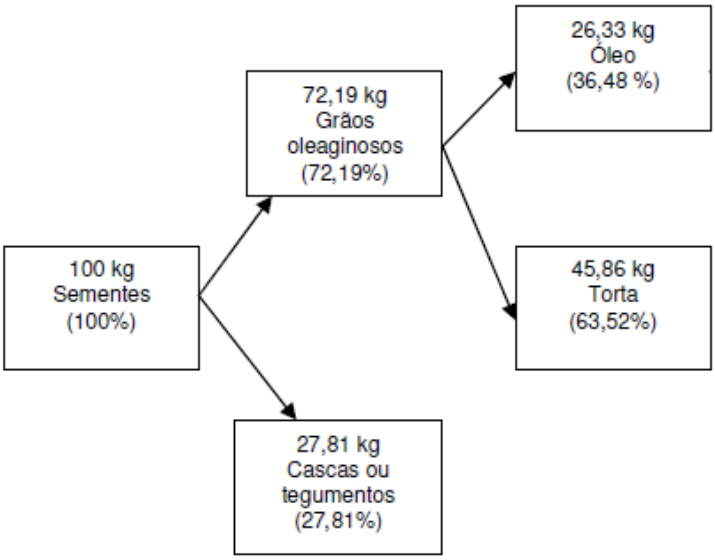


Figura 5.16 Proporção dos produtos da semente da moringa (Pereira, 2015).

Considerando um alto-forno com uma produção de 8000 toneladas de ferro gusa por dia praticando uma taxa de injeção de 180kg/t de gusa. Diariamente o consumo de carvão pulverizado desse alto-forno chega a 1440 toneladas e em um ano 525600 toneladas. Supondo que parte deste carvão seja substituído pelos rejeitos da moringa, casca e torta, o consumo de carvão será menor. Ao se substituir 80kg do carvão injetado por biomassa o consumo diário e anual carvão mineral seriam, respectivamente, 800 e 292000 toneladas.

Com esta substituição a necessidade de rejeitos da moringa seriam 640 e 233600 toneladas diária e anualmente, considerando-se uma taxa de substituição igual a 1. A quantidade de sementes a serem processadas que gerariam esta quantidade de rejeito gira em torno de 868 toneladas diárias ou 317089 toneladas anuais.

Segundo Pereira (2015), a produtividade anual de sementes da moringa chega a 9 toneladas por hectare. Considerando a necessidade de 317089 toneladas de sementes processadas para que o rejeito seja aproveitado na injeção do alto-forno citado, seria necessário uma plantação de 35000 hectares ou 350km^2.

O Brasil possui cerca de 152 milhões de hectares de área agricultável disponível, sendo 65 milhões já utilizadas e 87 milhões de hectares a serem exploradas, principalmente na região do cerrado que é propicio para o cultivo da moringa (SAFRA&NEGÓCIOS, 2009).

A Moringa *oleifera* ainda precisa passar por uma popularização e difusão para que se possa ser produzida intensivamente no Brasil. Na atualidade não se tem grandes produções de sementes de moringa no país, sendo que as grandes plantações estão localizadas no norte do Maranhão e a produção não passa de 400 mil toneladas anuais.

6 CONCLUSÃO

Após a realização deste trabalho foi possível concluir que:

- A Casca da semente da moringa e o rejeito após extração do óleo possuem menores teores de cinza, carbono e carbono fixo, além de um menor poder calorífico, em relação ao carvão mineral;
- Os teores de voláteis, oxigênio e hidrogênio das biomassas são maiores que a do carvão. O que pode ser interessante para o seu uso na injeção;
- O teor de enxofre do rejeito da semente após extração do óleo foi muito maior que o do carvão, o que inviabiliza sua utilização na injeção. Porem, o teor de enxofre da casca da semente e esta dentro do limite para a injeção.
- As biomassas apresentam uma melhor combustibilidade, além de uma melhor reatividade;
- A taxa de combustão aumenta a medida que aumenta a quantidade de biomassa na mistura com o carvão e diminui com o aumento da taxa de injeção;
- A melhor taxa de combustão foi atingida pela mistura contendo 40% de casca da semente da moringa e 60% de carvão mineral;
- A taxa de substituição diminui com o aumento da quantidade de biomassa na mistura.
- A substituição de 44% de carvão mineral por casca da semente da moringa gera uma economia de 20% anual e uma diminuição de 40% nas emissões de CO_2 neste processo considerando uma taxa de substituição igual a 1;
- A localização e o espaço disponível para a produção da moringa para este uso deve ser analisada, sendo que o custo destes rejeitos estão associados ao fornecimento e pré-tratamento do material.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar tratamentos como a torrefação e a carbonização da casca e do rejeito da moringa, ou de biomassas em geral, para injeção em altos-fornos;
- Utilizar o mesmo estudo feito nesse trabalho para o rejeito da moringa após extração do óleo por prensagem mecânica;
- Estudar as questões técnicas para a injeção de biomassas como transporte, estocagem e tratamentos;
- Estudar a possibilidade de utilização não só do rejeito após extração do óleo como também o uso do próprio óleo para geração de energia e aproveitamento na siderurgia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC. Panorama do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos < https://abihpec.org.br/institucional/publicacoes/panorama-do-setor/>. Acesso em: 10 de abril 2017.

ABIOVE. Biodiesel: entrega e produção < ttp://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE= >. Acesso em: 15 de abril 2017.

ANEEL. Fontes não renováveis: carvão mineral. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em : 27 de fevereiro de 2018

ANP. Produção de Biodiesel. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>. Acesso em: 17 de abril de 2017.

ALMEIDA, F.N.C., BERNI, J.V., OLIVEIRA, M.P., PASA, T.L.B., PEREIRA,N.C. **Extracao do óleo de Moringa por diferentes métodos, visando a produção de biodiesel.** In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. III Workshop de Engenharia de Petróleo, 2015.

ASSIS, Paulo. MARTINS, Weber. BATISTA, Claudio. Avanços na injeção de carvões pulverizados para sua aplicação em altos-fornos. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, vol.56, no.4, p. 281-285, out. dez. 2003.

ASSIS, C.F.C. **Caracterização de carvão vegetal para a sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte**. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado)- Progra,a de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto. 2008.

ASSIS, C., TENÓRIO, J., ASSIS, P.,NATH, N. Experimental simulation and analysis of agricultural waste injection as an alternative fuel for blast furnace. **ACS Energy&Fuels**, v.28, p. 7268-7273, 2014.

ASSIS, C.F.C. **Caracterização de Biomassa para sua injeção em Altos-Fornos.** 2014. 112 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto,2014.

ASSIS, P.S. **Injeção de materiais pulverizados em altos-fornos**: Curso de mestrado em engenharia de materiais. Ago.-nov. de 2016. 30f. Notas de Aula. Rede Temática de Materiais.

BARBIERI, C.C.T. **Estudo de mistura de carvões e biomassa visando a combustão em alto forno**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2013.

BARBIERI, C., ÓSORIO, E., VILELA, A. Combustibility and reactivity of coal blends and charcoal fines aiming use in ironmaking. **Materials Research**, v.19, n.3, p. 594-601, 2016.

BESSA, V.M.T. **Contribuição à metodologia de avaliação das emissões de dióxido de carbono no ciclo de vida das fachadas de edifícios de escritório**. Tese (Doutorado)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil. 2010.

BIODIESELBR. As Usinas de Biodiesel no Brasil <https://www.biodieselbr.com/usinas/>. Acesso em: 15 de abril 2017.

BREDA, M. Fundamentos da siderurgia. São Paulo: ABM, 2008, 58 p.

BROUWER, R. C.; TOXOPEUS, H. L. – Massive coal injection at Hoogovens IJmuiden BFs. **Revue de Metallurgie**. Cahiers d'Informations Techniques, v. 88, n. 4, April/1991.

BROUWER, R. C., SCHOONE, E. E., TOXOPEUS, H. L. Coal injection driven to the limits. **Iron and Steel Engineer**. Dezembro, 1992, p. 20-25.

CAMPOS, V.F. *Tecnologia de fabricação de ferro-gusa em alto-forno*. Belo Horizonte: UFMG, 1984. 84p.

COMPANHIA de TECNOLOGIA de SANEAMENTO AMBIELTAL. Aparelho ORSAT para análise de gases de combustão: especificações. São Paulo: CETESB. 1990. P.1-7.

FERNANDES, M.V. **Efeito do tipo de carvão injetado nas ventaneiras do alto-forno no consumo de combustíveis**. Dissertação (mestrado) – Curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais. 2007.

FERREIRA, I.T.M., SCHIRMER, W.N., MACHADO, G.O., GUERI, M.V.D. Estimativa do potencial energético de resíduos celulósicos de fabricação de papel através de análise imediata. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.3, p. 284-297, 2014.

FILHO, D.M.S. **Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno com cascas das sementes de Moringa oleífera.** 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto.2013.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "Biodiesel no Brasil"; Brasil Escola. Disponível em <http://brasilescola.uol.com.br/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>. Acesso em 19 de abril de 2017.

FOUNDARY GATE. Portal da metalurgia: Preço do carvão sobe e pode impactar siderurgia no brasil. Disponivel em <http://foundrygate.com/br/noticias/ver/4240/preco-do-carvao-sobe-e-pode-impactar-siderurgia-no-brasil>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2018.

GONÇALVES, José . SARTORI, Maria. LEÃO, Alcides. Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de Eucalyptus grandis**. Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental**, v. 13, n. 5, p. 657-661, 2009.

HUNTY, W.P. PRICE, J.T. GRANSDEN, J.F. Evolution of coals for blast furnace injection using a computer model. Ironmaking Conf. Proc., Pittsburgh, 1990.

INSTITUTO AÇO BRASIL.Relatório de Sustentabilidade. Disponível em < http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf>. Acesso em: 15 de março de 2018,

LAGARINHOS, Carlos Alberto F.; TENORIO, Jorge Alberto S.. **Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil.** Polímeros, São Carlos , v. 18, n. 2, p. 106-118, junho 2008 . .

LEONE,A., SPADA, A., BATTEZZATI, A., SCHIRALDI, A., ARISTIL, J., BERTOLI, S. *Moringa oleífera* Seeds and Oil: Characteristics and Uses for Human Health. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, vol.17, p.2141, 2016.

LOPES, D.F.C., SANTA'NNA, M.C.C.S., LEAL, A.M., SANTANA, M.M, SILVA, F.G. **Extração e caracterização do óleo de moringa e da biomassa residual: descrevendo suas potencialidades**. Potencialidades da Moringa Oleifera lam. cap. 21. p. 253-260

MANI, S., JAYA, S., VADIVAMBAL, R. Optimization of solvente extraction of moringa (Moringa oleífera) seed kernel oil using response surfasse methodology. **Food and Bioproducts Processing**, v.85, p.328-335, 2007.

MIGUEL, L.M. **A Biodiversidade na Industria de Cosméticos: contexto internacional e mercado brasileiro.** 2012. 273 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação Geografia Humana, Universidade de São Paulo. 2012.

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

MOTTA, Ricardo. *Sistemas de injeção de Materiais Pulverizados em Altos-Fornos e Aciarias*. 1.ed. São Paulo: Blucher, 2016. 393p.

OLIVEIRA, D.S. *el al.*Obtenção do Biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa *oleifera lam.* **HOLOS**, ano 28 v.1, p.49-61, 2012.

OLIVEIRA, Geraldo. OLIVEIRA, Vani. CÂNDIDO, Lindaura. ASSIS, Paulo. Estudo do fluxo de materiais pulverizados em simulador de injeção de ventaneiras de altos-fornos através de vídeo-fotografia. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, vol.3, n°. 4, p.7-15, abr. jun. 2007.

ORTH, A., ANASTASIJEVIC, N., EICHBERGER, H. Low CO_2 emission technologies for iron and steelmaking as well as titania slag production, **Minerals Engineering**, 2007, v. 20, n°. 9, pp. 854-861.

PEREIRA, F.S.G. **Viabilidade sustentável de biomassas de Moringa *oleifera* para produção de biodiesel e briquetes.** 2015. 141 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco. 2015.

PIGHINELLI, A.L.M.T. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais** 2010. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

POHLMANN, J.G. **Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos fornos**. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2014.

RUNDERGRAUND. The 2015 Global Moringa Meet updates Moringa Export Market Trend, Upward Integration & Opportunities, 2015 <http://www.prunderground.com/the-2015-global-moringa-meet-updates-moringa-export-market-trend-upward-integration-opportunities/0064082/> Acesso em: 25 de abril de 2017

RANGEL, M.S.A. *Moringa oleífera: uma planta de uso múltiplo*. Aracajú: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 1999. 41p.

RICKETTS, John A. *History of Ironmaking*.Warrendale: Iron&Steel Society,2000. 194p.

RODRIGUES, P.M.S., SILVA FILHO, P.A. Quantificação das emissões de dióxido de carbono (CO_2) por veículos automotores na cidade de Boa Vista/RR- 2005-2015. 7º Congresso Luso Brasileiro para o Planejamento Urbano, Integrado e Sustentavel. Maceió-AL. 05 a 07 de outubro de 2016.

SAFRA & NEGÓCIOS. Brasil tem milhões de hectares agricultáveis disponíveis, 2009 <https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/agronegocio/39569-brasil-tem-milhoes-de-hectares-agricultaveis-disponiveis.html#.WrAabWrwaM8> Acesso em: 17 de março de 2018

SANTOS,B.O.A. **Simulação física a frio e numérica da injeção de combustíveis auxiliares** em ventaneiras de altos-fornos. 2012.119f. Dissertação (Mestrado)– Programa de pós-graduação em engenharia de materiais, Universidade Federal de Ouro Preto.2012.

SFA. Smallholders Farmers Alliance, 2015. < http://www.greenearthappeal.org/images/SFA_Moringa_Study.pdf>. Acesso em: 25 de abril 2017.

SICETEL. Análise do Mercado do Aço, 2016. < file:///D:/Users/Alex%20Campos/Desktop/anuario-sicetel-2016.pdf>. Acesso em: 18 de abril 2017.

SILVA, J.N.S. *Siderurgia*. Belém do Pará: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2011, 110p.

SUOPAJÄRVI, H., PONGRÁCZ, E., FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agentes in blast furnace: A review of Thermochemical conversion Technologies and assenssments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.25, p. 511-528p, 2013.

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.

VILASECA, Merce. GRIMAU, Victor. BOUZAN, Carmen. Valorization of waste obtained from oil extraction in moringa oleífera seeds: Coagulation of reactive dyes in textile effluents. **Materials**, vol. 7, p. 6569-6584, 2014.

WANG,C., MELLIN, P., LOVGREN,J., NILSSON,L., YANG,W., SALMAN,H., HULTGREN,A., LARSSON,M. Biomass as blast furnace injectant-Considering availability, pretreatment and deployment in the Swedish steel industry. **Energy Conversion and Management**, v.102, p.217-226, 2015.

WEI,, R., ZHANG, L., CANG,D., LI, J., LI,X., XU, C.C. Current status and potential of biomass utilization in ferrous metallurgical industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.68, p. 511-524, 2017.