

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

IMPREGNAÇÃO E DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL:
ALTERNATIVAS PARA DIMINUIÇÃO DE REATIVIDADE VISANDO SUA
UTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE COQUE

Matheus Teixeira Fraga
Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2019

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

IMPREGNAÇÃO E DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL:
ALTERNATIVAS PARA DIMINUIÇÃO DE REATIVIDADE VISANDO SUA
UTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE COQUE

Matheus Teixeira Fraga
Engenheiro Metalúrgico

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

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2019

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora:

Dr. Bruno Deves Flores – DEMET/UFRGS

Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann – PROMEC/UFRGS

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires - PUC

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGEM

Este trabalho é dedicado a meus pais, amigos de laboratório, orientadores e, em especial, a minha esposa, Steffi.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

A minha família, pelo total apoio e motivação.

A minha esposa Steffi, pelo incentivo, companheirismo e carinho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório pela orientação e apoio.

Ao Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela pelo apoio e conselhos.

Aos professores Bruno Deves Flores, Juliana Gonçalves Pohlmann e Marçal José Rodrigues Pires pelas correções e sugestões de melhoria desta dissertação.

Ao Prof. Dr Bruno Deves Flores pela amizade e valiosas discussões técnicas.

Aos colegas de pós-graduação do LaSid, Alessandro Gums, Hector Picarte, Anderson Agra e Anderson Nicolodi, pela amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica pelo auxílio nas atividades experimentais.

Ao Laboratório de Siderurgia (LaSid-UFRGS) e ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura disponibilizada.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), pelo ensino de excelência público e gratuito.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	PANORAMA ATUAL DA SIDERURGIA.....	21
3.2	PRODUÇÃO DE FERRO PRIMÁRIO VIA ALTO-FORNO.....	21
3.3	EMIÇÃO DE CO ₂	22
3.4	PRODUÇÃO DE AÇO FRENTE AS EMISSÕES DE CO ₂	24
3.5	MÉTODOS PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE CO ₂ NA SIDERURGIA.....	25
3.5.1	Iniciativas.....	25
3.5.2	Tecnologias.....	26
3.6	BIOMASSA.....	32
3.6.1	Formação e classificação.....	32
3.6.2	Constituição.....	33
3.6.3	Tecnologias de conversão termoquímica da biomassa.....	35
3.7	PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL.....	40
3.7.1	Panorama mundial de produção de carvão vegetal.....	40
3.7.2	Produção de Carvão vegetal no Brasil.....	41
3.7.3	Estoque brasileiro florestal atual.....	42
3.8	TECNOLOGIAS ATUAIS NO BRASIL PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL.....	44
3.8.1	Economicidade e sustentabilidade na produção de carvão vegetal no Brasil.....	48
3.9	CARVÃO VEGETAL NA SIDERURGIA NACIONAL.....	49
3.10	CARVÃO VEGETAL NA USINA INTEGRADA.....	51
3.11	COQUE.....	56
3.11.1	Processo de coqueificação.....	56
3.11.2	Funções do coque no alto-forno.....	57

3.12	UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NA COQUEIFICAÇÃO	58
3.12.1	Influência do carvão vegetal na fluidez de misturas para coqueificação	59
3.12.2	Influência do carvão vegetal sobre a reatividade do coque.....	60
3.13	ALCATRÃO.....	64
3.13.1	Origem e formação.....	64
3.13.2	Utilização de alcatrão no processo de coqueificação	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1	ETAPA 1 – MATÉRIAS-PRIMAS	68
4.1.1	Seleção dos materiais de estudo	68
4.1.2	Caracterização dos materiais de estudo.....	69
4.2	IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	74
4.2.1	Metodologia de impregnação	74
4.3	DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL.....	75
4.3.1	Metodologia de desmineralização	75
4.4	EFEITOS COMBINADOS: IMPREGNAÇÃO E DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL.....	76
4.5	ENSAIO DE PIRÓLISE	76
4.6	ETAPA 2 – EFEITO DA IMPREGNAÇÃO.....	78
4.6.1	Caracterização do carvão vegetal impregnado.....	78
4.7	ETAPA 3 – EFEITO DA DESMINERALIZAÇÃO	80
4.7.1	Caracterização do carvão vegetal desmineralizado.....	80
4.8	ETAPA 4 – EFEITO DA IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL SOBRE A QUALIDADE DE COQUE PRODUZIDO EM ESCALA LABORATORIAL.....	81
4.8.1	Ensaio de coqueificação em escala laboratorial	81
4.8.2	Caracterização dos coques.....	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
5.1	ETAPA 1 – MATÉRIAS-PRIMAS	85
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO	85

5.2.1	Carvões	85
5.2.2	Alcatrão	88
5.3	PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DOS MATERIAIS DE ESTUDO	89
5.3.1	Perfil de desvolatilização.....	89
5.3.2	Perfil de plasticidade	91
5.4	ETAPA 2 – AVALIAÇÃO DA IMPREGNAÇÃO.....	99
5.4.1	Análise do carvão vegetal impregnado por alcatrão	99
5.4.2	Análise da reatividade ao CO ₂ do carvão vegetal impregnado	107
5.5	ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DA DESMINERALIZAÇÃO	118
5.5.1	Análise do carvão vegetal desmineralizado	119
5.5.2	Análise da reatividade ao CO ₂ do carvão vegetal desmineralizado	119
5.6	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS COMBINADOS – CARVÃO VEGETAL IMPREGNADO E DESMINERALISADO	124
5.7	SÍNTESE DOS RESULTADOS DE REATIVIDADE	126
5.8	ETAPA 4 - CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA LABORATORIAL	130
5.8.1	Avaliação da qualidade dos coques.....	130
5.8.2	Avaliação dos índices tecnológicos dos coques	132
6	CONCLUSÕES.....	136
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
8	REFERENCIAS	139

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – Alto-forno

AL – Alcatrão

AL_p – Alcatrão pirolisado

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer, Emmett and Taller

bs – Base seca

bsic – Base seca isenta de cinzas

C-CM – Coque laboratorial produzido pelo carvão mineral

C-CM-CV – Coque laboratorial produzido pelo carvão mineral com adição de carvão vegetal

C-CM-CV/AL - Coque laboratorial produzido pelo carvão mineral com adição de carvão vegetal impregnado

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa

C_{Fixo} – Carbono fixo

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CM – Carvão mineral

CM-AL – Mistura entre carvão mineral e alcatrão

CM-CP – Mistura entre carvão mineral e coque verde de petróleo

CM-CV – Mistura entre carvão mineral e carvão vegetal

CM-CV₁₀₀₀ – Mistura entre carvão mineral e carvão vegetal tratado termicamente a 1000 °C

CM_{CV2-1AL} – Mistura entre carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão

CM_{CV1-1AL} – Mistura entre carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão

CM_{CV1-2AL} – Mistura entre carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão

CP – Coque verde de petróleo

CRI – Coke Reactivity Index

CSR – Coke Strength after Reaction

CV – Carvão vegetal

CV-D – Carvão vegetal desmineralizado

CV-D_p – Carvão vegetal desmineralizado pirolisado

CV_p - Carvão vegetal pirolisado

CV2-1AL_p – Mistura entre carvão vegetal e alcatrão em proporção 2:1, pirolisada

CV1-1AL_p – Mistura entre carvão vegetal e alcatrão em proporção 1:1, pirolisada

CV1-2AL_p – Mistura entre carvão vegetal e alcatrão em proporção 1:2, pirolisada

CVd1-1AL_p – Mistura entre carvão vegetal desmineralizado e alcatrão em proporção 1:1, pirolisada

ddpm – *Dial division per minute*

FRX – Fluorescência de raios X

GEE – Gases do efeito estufa

IP – Intervalo plástico

I_R – Índice de reatividade

ICCP – *International Committee for Coal Petrology*

LAPOL – Laboratório de Materiais Poliméricos

LASID – Laboratório de Siderurgia

Log MF – Logaritmo da máxima fluidez

LTM – Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MF – Máxima fluidez

MME – Ministério de Minas e Energia

MO – Microscópio ótico

MV – Matéria volátil

PCI – *Pulverized coal injection*

PPCDAM – Plano de Ação a Prevenção e Controle de Desmatamento na Amazônia

QI – *Quinoline insoluble components*

R_m - Refletância média da vitrinita

rpm – Rotações por minuto

t_F conversão – Temperatura final para conversão de 100 % da amostra

TAR – Taxa de agente redutor

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

T_i – Temperatura de amolecimento

TIG – Temperatura de início de gaseificação

TM – Tamanho médio

T_{MF} – Temperatura de máxima fluidez

T_r – Temperatura de ressolidificação

U - Umidade

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ρ – Densidade

σ – Desvio padrão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma simplificado de uma usina integrada, mostrando a entrada de material contendo carbono (caixas verdes), as emissões de CO ₂ expressas em volume (kg/t de bobina laminada) e concentração no gás de combustão (% em volume).....	25
Figura 2 - Medidas de operação com baixa taxa de agente redutor no alto-forno	28
Figura 3 - Diagrama de Venn comparando oportunidades e barreiras que cada país enfrenta para a fabricação de aço em alto-forno.....	32
Figura 4 - Constituintes majoritários da biomassa lenhosa	34
Figura 5 - Eficiência da carbonização da madeira segundo rendimento gravimétrico dos seus componentes	38
Figura 6 - Carvão vegetal produzido de madeira nativa x florestas plantadas	42
Figura 7 - Distribuição percentual do estoque florestal brasileiro.....	43
Figura 8 - Principais etapas de produção de carvão vegetal em forno de alvenaria.....	47
Figura 9 - Evolução da produção de ferro-gusa a carvão vegetal no Brasil.....	51
Figura 10 – Formação do coque no interior dos fornos.....	57
Figura 11 - Fluxograma das etapas experimentais do estudo.....	67
Figura 12 - Representação do ensaio de pirólise em escala laboratorial	77
Figura 13 - a) esquema do ensaio de coqueificação em escala laboratorial; b) perfil térmico durante os ensaios de coqueificação	82
Figura 13 - Histograma das classes de vitrinita presentes na amostra do carvão mineral.....	88
Figura 14 - Perfil de viscosidade x temperatura do alcatrão	89
Figura 15 - Perfil de desvolatilização das amostras de estudo	90
Figura 16 - Comportamento termoplástico das misturas contendo adição de inertes e alcatrão	93
Figura 17 - Perda de massa durante o intervalo plástico	95
Figura 18 – Comportamento termoplástico de misturas contendo carvão vegetal e alcatrão ..	97
Figura 19 – Correlação entre o logaritmo da máxima fluidez experimental com a calculada .	98
Figura 20 - Comparação entre os valores de área superficial para as amostras pirolisadas de carvão vegetal, alcatrão e suas respectivas misturas	102
Figura 21 - Morfologia em MEV e microscópio ótico das amostras pirolisadas CVp (a-b-c-d), ALp (e-f-g-h).....	104
Figura 22 - Morfologia em MEV (a-b-c) e microscópio ótico (d-e-f) das amostras pirolisadas de carvão vegetal impregnado em diferentes proporções.....	105

Figura 23 – Reatividade ao CO ₂ das amostras pirolisadas de carvão vegetal e alcatrão em a) teste isotérmico a 1000 °C; b) teste não-isotérmico	108
Figura 25 – Reatividade ao CO ₂ das amostras de carvão vegetal impregnado, em a) teste isotérmico a 1000 °C; b) teste não-isotérmico	110
Figura 26 - Proposta de diferentes mecanismos de impregnação do alcatrão sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal.....	112
Figura 27 - Deposição do alcatrão sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal.....	114
Figura 28 – Reatividade ao CO ₂ estimada para os carvões vegetais impregnados	115
Figura 29 - Disposição das amostras durante os testes de reatividade a) juntas; b) separadas	117
Figura 30 – Reatividade ao CO ₂ para as amostras de carvão vegetal e alcatrão separadas....	118
Figura 31 – Reatividade ao CO ₂ da amostra de carvão vegetal desmineralizado, em a) teste isotérmico a 1000 °C; b) teste não-isotérmico	120
Figura 32 – Reatividade ao CO ₂ da amostra de alcatrão impregnada por cinzas de carvão vegetal	123
Figura 33 – Reatividade ao CO ₂ do carvão vegetal impregnado e desmineralizado, em teste a) isotérmico; b) não-isotérmico.....	125
Figura 34 – Mecanismo proposto de gaseificação de partículas de carvão vegetal segundo os efeitos de impregnação e desmineralização.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das composições químicas elementares entre uma biomassa e um carvão mineral.....	35
Tabela 2 - Comparação entre os elementos presentes nas cinzas de uma biomassa com um carvão mineral	35
Tabela 3 - Estágios termoquímicos da carbonização da madeira com o aumento da temperatura	37
Tabela 4 - Propriedades relevantes do carvão vegetal.....	40
Tabela 5 - Propostas para aplicação de carvão vegetal no processo de produção de aço e o reflexo sobre a redução de emissão de CO ₂	52
Tabela 6 - Propriedades do carvão vegetal para aplicação na produção de aço	53
Tabela 7 - Propriedades do alcatrão de estudo	69
Tabela 8 - Composição mássica das misturas para análise de plasticidade.....	73
Tabela 9 - Nomenclatura das amostras após ensaio de pirólise a 1000 °C.....	78
Tabela 10 - Composição e nomenclatura dos coques produzidos	81
Tabela 11 - Caracterização química dos carvões mineral e vegetal	85
Tabela 12 - composição da química das cinzas dos carvões mineral e vegetal.....	87
Tabela 13 – Principais parâmetros da desvolatilização dos materiais.....	90
Tabela 14 - Propriedades termoplásticas das misturas contendo adição de inertes e alcatrão (°C)	93
Tabela 15 - Propriedades termoplásticas das misturas contendo diferentes proporções entre carvão vegetal e alcatrão.....	98
Tabela 16 - Rendimento dos ensaios de pirólise	100
Tabela 17 - Composição química dos materiais após pirólise.....	101
Tabela 18 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO ₂ isotérmico e não-isotérmico para as amostras de carvão vegetal e alcatrão pirolisados.....	109
Tabela 19 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO ₂ isotérmico e não-isotérmico para as amostras de carvão vegetal impregnado.....	111
Tabela 20 – Rendimento do ensaio de pirólise e caracterização química do carvão vegetal desmineralizado	119
Tabela 21 – Principais parâmetros dos testes de gaseificação isotérmico e não-isotérmico para a amostra de carvão vegetal desmineralizada.....	121

Tabela 22 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO ₂ isotérmico para a amostra de alcatrão impregnado com cinzas de carvão vegetal.....	123
Tabela 23 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO ₂ isotérmico e não-isotérmico para a amostra de carvão vegetal impregnada e desmineralizada	125
Tabela 24 - Rendimento e composição química dos coques produzidos em escala laboratorial	131
Tabela 25 - Índices tecnológicos da qualidade do coque	132

RESUMO

A utilização de finos de carvão vegetal na produção de coque em substituição a outros materiais de origem fóssil é uma das alternativas com grande potencial para a diminuição na emissão de CO₂/t gusa. Contudo, a inserção de carvão vegetal na coqueificação apresenta fortes limitações. Propriedades do carvão vegetal como sua elevada área superficial e por vezes a presença de elementos catalíticos em suas cinzas resultam em elevada reatividade ao CO₂. Desta maneira, quando adicionada ao coque, a partícula de carvão vegetal acaba por atuar como fragilizante mecânico pelo fato de ser consumida preferencialmente. O presente trabalho buscou avaliar os efeitos da impregnação com alcatrão e da desmineralização do carvão vegetal sobre sua reatividade ao CO₂, visando a fabricação de coques com propriedades encetáveis ao alto-forno. Para isto, utilizou-se amostras de finos de carvão vegetal que passaram por ajuste granulométrico atingindo tamanho entre 0,5 e 1 mm. Três amostras de carvão vegetal impregnadas por alcatrão foram produzidas, visando a diminuição de área superficial, com a diferença entre elas na proporção de alcatrão utilizada. Outra amostra de carvão vegetal foi preparada através do processo de desmineralização, visando a retirada da sua matéria mineral e, por consequência, de possíveis minerais catalíticos. Logo após, todas as amostras passaram por ensaio de pirólise a 1000 °C. A averiguação da reatividade ao CO₂ das amostras de carvão vegetal impregnado e carvão vegetal desmineralizado foi realizada através de análise morfológica e de reatividade ao CO₂ em termobalança. Além disto, coques em escala laboratorial foram produzidos a partir da inserção de carvão vegetal e carvão vegetal impregnado, os quais foram caracterizados através de ensaios de tambor I, CRI e SCR. Os resultados obtidos revelaram que a realização da impregnação do carvão vegetal por alcatrão foi eficiente, sendo possível observar sua deposição sobre a matriz carbonosa de forma a cobrir totalmente parte dos poros. Isto se torna mais evidente para maiores quantidades de alcatrão. Através da impregnação do carvão vegetal foi possível observar uma diminuição de área superficial e de reatividade ao CO₂. Os resultados referentes a desmineralização mostraram ser possível a retirada de grande parte da matéria mineral do carvão vegetal através da metodologia utilizada. Isto ocasionou uma redução de reatividade ao CO₂. Os coques produzidos neste estudo mostraram que a adição de carvão vegetal gera um aumento de reatividade e diminuição de resistência mecânica, enquanto que a utilização de carvão vegetal impregnado por alcatrão resulta em uma manutenção da qualidade do coque, apresentando uma diminuição significativa de reatividade ao CO₂ e aumento de resistência mecânica. Isto está relacionado ao efeito

protetor contra o gás CO₂ causado pela impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal.

Palavras-chave: carvão vegetal, alcatrão, reatividade, impregnação, desmineralização.

ABSTRACT

The use of charcoal fines in the production of coke to replace other materials of fossil origin is one of the alternatives with great potential for decreasing the emission of CO₂/ton of pig iron. However, the insertion of charcoal in cokemaking has strong limitations. Properties of charcoal such as its high surface area and sometimes the presence of catalytic elements in its ashes result in high reactivity to CO₂. In this way, when added to coke the charcoal particle ends up acting as a mechanical fragilizer because it is preferentially consumed. The present work sought to evaluate the effects of tar impregnation and charcoal demineralization on its reactivity to CO₂ aiming at the manufacture of coke with good properties for the blast furnace. For this, samples of fine charcoal were used, which underwent granulometric adjustment reaching a size between 0.5 and 1 mm. Three samples of charcoal impregnated with tar were produced, aiming to reduce the surface area with the difference between them in the proportion of tar used. Another sample of charcoal was prepared through the demineralization process aiming at the removal of its mineral material and consequently of possible catalytic minerals. Soon after, all samples underwent a pyrolysis test at 1000 °C. The investigation of the CO₂ reactivity of the samples of impregnated charcoal and demineralized charcoal was carried out through morphological analysis and reactivity to CO₂ in thermobalance. In addition, coke on a laboratory scale were produced from the insertion of charcoal and impregnated charcoal, which were characterized by drum tests I, CRI and SCR. The results obtained revealed that the impregnation of the charcoal by tar was efficient being possible to observe its deposition on the carbonaceous matrix in order to completely cover part of the pores. This becomes more evident for larger amounts of tar. Through the impregnation of charcoal, it was possible to observe a decrease in surface area and reactivity to CO₂. The results regarding demineralization showed that it is possible to remove a large part of the mineral matter from charcoal through the methodology used. This caused a reduction in reactivity to CO₂. The coke produced in this study showed that the addition of charcoal generates an increase in reactivity and a decrease in mechanical resistance, while the use of charcoal impregnated with tar results in maintaining the quality of the coke, with a significant decrease in reactivity to CO₂ and increased mechanical strength. This is related to the protective effect against CO₂ gas caused by the impregnation of tar on the charcoal particles.

Key-words: charcoal, coal tar, reactivity, impregnation, demineralization.

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica mundial segue em constante transformação. Inovação tecnológica e exigências ambientais são fatores extremamente relevantes na atualidade. Devido a isto, inserção de materiais carbonosos derivados de biomassa vem ganhando cada vez mais notoriedade (CASTRO-DÍAZ et al., 2011; MONTIANO; BARRIOCANAL; ALVAREZ, 2013). O uso destes materiais em substituição a combustíveis fósseis tradicionais possui um forte apelo ambiental, pois além de ser uma matéria-prima renovável, a sua utilização é considerada neutra em termos de emissão de CO₂ (MACPHEE et al., 2009a; NG et al., 2011). Outro ponto positivo na possibilidade de seu uso é o fato de o carvão vegetal apresentar baixo teor de enxofre, acarretando em grande impacto na qualidade do gusa e, conseqüentemente, diminuindo o custo de refino da produção do aço (EMMERICH; LUENGO, 1996; MATHIESON et al., 2015).

O Brasil tem um grande potencial gerador de biomassa e atualmente se destaca mundialmente por ser o único país a possuir uma rota de produção de ferro primário via altos-fornos a carvão vegetal (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017; SCARPINELLA et al., 2011). Em 2018, esta rota produziu cerca de 6,6 Mt de ferro-gusa, cerca de 20,2 % do total produzido no Brasil (SINDIFER, 2019). Contudo, mesmo no Brasil, o aço é produzido majoritariamente em usinas integradas a coque, gerando a necessidade de se avaliar alternativas de uso de biomassa também nesse contexto.

A produção brasileira de carvão vegetal ocorre principalmente em fornos de alvenaria, que tem como característica a geração de grande quantidade de finos (cerca de 30 a 40 %), os quais tem pouca ou nenhuma utilidade siderúrgica e acabam se tornando passivos industriais destinados a aterros ou vendidos com baixo preço de mercado (PELAEZSAMANIEGO et al., 2008).

Estudos apontam que a substituição parcial de carvões fósseis por carvão vegetal em misturas para coqueificação acarreta na depreciação da qualidade do coque, principalmente devido a diminuição de resistência mecânica e aumento de reatividade (FLORES et al., 2017). De modo geral, a utilização de carvão vegetal em misturas de carvões para coqueificação acarreta em depreciação das propriedades reológicas, como fluidez e dilatação, e conseqüentemente, na qualidade do coque (SAKUROVS, 2000; THOMAS et al., 2011). Além disto, a utilização de carvão vegetal resulta em aumento da reatividade do coque ao CO₂. Isto acontece devido a características específicas do carvão vegetal que se diferem do carvão mineral (KARIMI; SEMAGINA; GRAY, 2011), tais como a estrutura cristalina do carbono

fixo (DUVAL et al., 1988), área superficial (VOGT et al., 1991; ZAMALLOA, 1995) e ação catalítica das cinzas (GRIGORE et al., 2009; TURKDOG; VINTERS, 1972).

Apesar do grande esforço da academia e das usinas, a utilização de carvão vegetal na fabricação de coque ainda não é uma prática comum nas siderúrgicas. Atualmente, estudos apontam que condições específicas de produção de carvão vegetal (KAJITA et al., 2010; ZHANG et al., 2008) e tamanho de partícula (FLORES et al., 2017; MACPHEE et al., 2009a) auxiliam na sua utilização, ainda que em quantidades pequenas, sem grande depreciação na qualidade do coque. Entretanto, para esta prática ser viável, ainda é necessário encontrar um caminho tecnologicamente viável, de modo a conciliar uma maior quantidade de carvão vegetal junto a uma menor depreciação da qualidade do coque.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da impregnação com alcatrão e da desmineralização do carvão vegetal sobre sua reatividade ao CO₂, visando a fabricação de coque com propriedades aceitáveis ao alto-forno.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos visando atingir o objetivo geral desta dissertação são os seguintes:

- Avaliar o comportamento termoplástico de um carvão coqueificável com adições de carvão vegetal, bem como as diferenças causadas pela adição de alcatrão;
- Caracterizar a estrutura formada pela impregnação de alcatrão sobre o carvão vegetal e avaliar o seu efeito sobre a reatividade;
- Avaliar o efeito de possíveis elementos catalíticos sobre a reatividade do carvão vegetal;
- Caracterizar as propriedades tecnológicas de coques produzidos a partir da inserção de carvão vegetal impregnado com alcatrão em escala laboratorial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA ATUAL DA SIDERURGIA

A indústria siderúrgica mundial se encontra em uma ativa fase de transformação. Desde o início da década de 90, ela se caracteriza essencialmente pela superoferta, maturidade de mercado, intensa competição global e contínua pressão para redução de custos. Esses fatores compõem o atual estágio de reestruturação da siderurgia, fortemente ilustrado pela intensificação de tendências como internacionalização, concentração de mercados e especialização.

No ano de 2016, a produção mundial de aço foi de 1629,5 Mt. A China aparece como maior produtor mundial, liderando o ranking com 808,4 Mt de aço produzido, quantidade que representa 49,6 % do total, praticamente a metade do aço produzido mundialmente. Interessante notar também que entre os três maiores países produtores de aço se encontra o Japão em segundo lugar, responsável por 6,4 % e a Índia em terceiro, responsável por 5,9 %. O Brasil, em 2016, caiu da oitava colocação e aparece em 9º lugar, com 34,4 Mt de aço produzido, cerca de 1,9 % do total (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017).

O parque siderúrgico brasileiro é composto por 29 usinas administradas por 10 grupos empresariais e tem a capacidade de produção de 50,4 Mt de aço bruto/ano. Em 2017, a produção de aço bruto brasileira foi de pouco mais que 68% de sua capacidade (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). O Brasil é ainda conhecido como o maior produtor de ferro-primário a partir de altos-fornos a carvão vegetal ou mini altos-fornos, como também são chamados, devido ao fato de serem menores em diâmetro e altura do que os convencionais a coque metalúrgico. A principal limitação desses fornos, é a baixa resistência mecânica e alta reatividade do carvão vegetal, que atua como matéria-prima para o processo (PFEIFER; SOUSA; SILVA, 2012).

3.2 PRODUÇÃO DE FERRO PRIMÁRIO VIA ALTO-FORNO

Na siderurgia a produção de ferro e aço é dominada por plantas integradas, representando cerca de 95% da produção mundial de ferro e cerca de 77 % da produção mundial de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). Essa rota consiste em fabricação de coque, sinterização, pelletização, alto-forno (AF), conversor a oxigênio, lingotamento contínuo e laminação a quente e a frio. Tem como característica o consumo de carvão e coque como fontes de calor e agentes redutores, enquanto minério bitolado, sinter e pelotas são usados como fonte de ferro. Além

disto, as usinas siderúrgicas integradas podem também possuir plantas de briquetagem para reciclar finos e materiais secundários (HOOEY et al., 2014).

O alto-forno é um reator de cuba de operação contínua que se baseia no princípio de fluxo em contracorrente. O seu processo consiste, basicamente, no carregamento das matérias-primas (minério de ferro, coque metalúrgico e fundentes ou fluxantes) pelo topo do reator em camadas estratificadas de 0,5 a 1 metro de altura e, enquanto gases são injetados ou gerados na parte inferior, passando através de toda a carga e saindo pela parte superior, os produtos gerados são vazados pela parte inferior do reator (GEERDES, 2009).

A carga sólida do alto-forno é constituída por minério de ferro na forma de minério bitolado (6-25 mm), sinter (90% < 25 mm) e pelotas (11 mm \pm 2 mm), além de agentes fluxantes (calcário e dolomita) e o coque (GEERDES, 2009). A partir da década de 60 a prática da injeção de combustíveis auxiliares na parte inferior do alto-forno se tornou uma realidade industrial. Esta prática tem como objetivo substituir parte do coque necessário para redução do ferro-gusa (AKIYAMA; KAJIWARA, 2000; CARPENTER, 2006).

O produto principal do alto-forno é o ferro gusa, que após retirado do reator passa por um processo de refino, realizado na aciaria, transformando-se em aço com teores típicos de silício entre 0,3 e 0,7 %, manganês entre 0,2 e 0,4 %, fósforo menores que 0,1 % e enxofre menor que 0,2 %. Dentre os produtos do alto-forno também estão a escória e os gases de topo (GEERDES, 2009).

3.3 EMISSÃO DE CO₂

A revolução industrial, ocorrida nos séculos XVIII e XIX, deu início a uma nova era, elevando os conceitos de tecnologia e produção a patamares nunca vistos antes. Entretanto, este crescimento foi baseado no uso intensivo de combustíveis fósseis. Cientistas apontam este fato como a principal causa do aquecimento global, devido ao aumento de gases poluentes derivados da queima de combustíveis fósseis, chamados gases do efeito estufa (GEE), ocasionando alterações nas trocas de calor da atmosfera (SERRA, 2007). Corroborando com isto, segundo o Painel de Paris, o século XX foi considerado o período mais quente vivido pela humanidade, no qual houve um aumento médio de 0,7 °C. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas divulgado em 2014 (IPCC, 2014), órgão responsável por estudos sobre o aquecimento global, acredita que o cenário para as próximas décadas é de temperaturas ainda mais altas, o que resultaria em graves e irreversíveis problemas ambientais. Além disso, esse órgão aponta o CO₂ como o principal responsável pelo aquecimento global, sendo o gás de

maior emissão (aproximadamente 78 %) pelos humanos. A Ásia lidera o *rank* mundial das regiões com maior emissão de CO₂, com um aumento médio de emissões de 8,5 % anual entre 2000 e 2013. Desde 2000 até 2016, as emissões caíram cerca de 12 % na Europa e 16 % nos Estados Unidos. Embora os níveis gerais nas Américas tenham apresentado poucas mudanças, a média das grandes economias da região aumentaram seus níveis de emissões, como por exemplo, o Brasil, que aumentou em 43 % o nível de emissão de CO₂ desde 2000.

De modo geral as emissões de CO₂ estão ligadas à participação dos combustíveis fósseis no fornecimento total de energia primária, abrangendo uma parcela de 99 % do total, sendo o carvão responsável por 44 % deste montante. As emissões provenientes do carvão, fortemente impulsionadas pela China, tiveram um crescimento mais pronunciado (4 % ao ano) do que as dos outros combustíveis fósseis entre 2000 e 2013 (IEA, 2018).

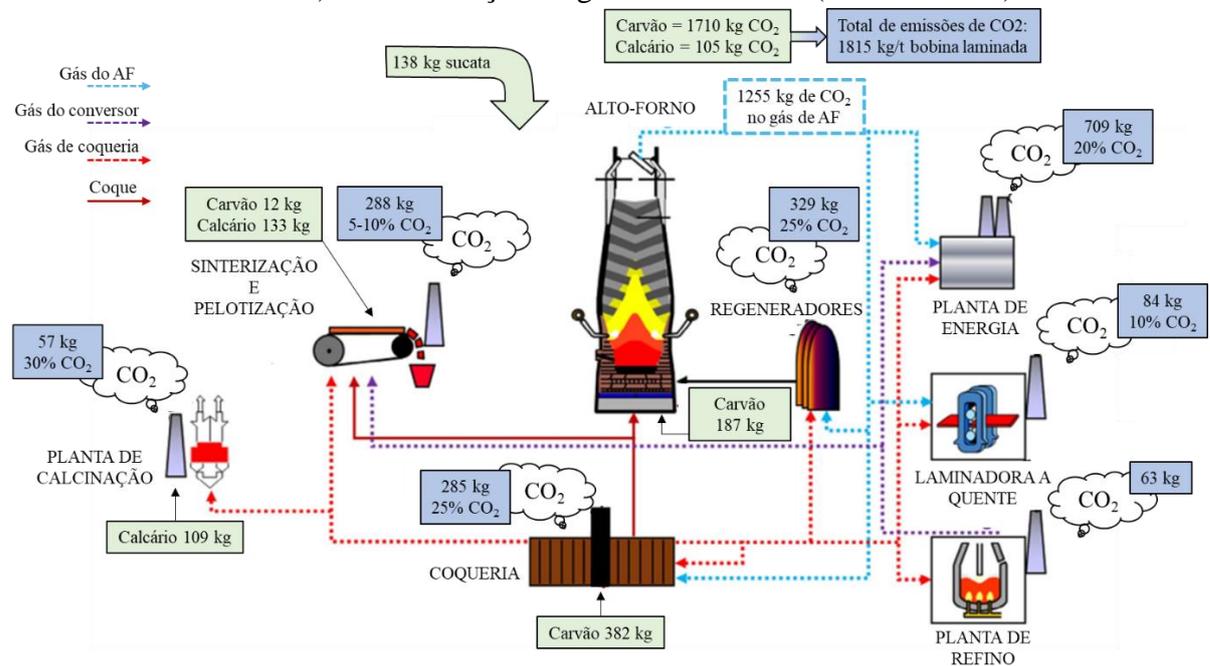
Para combater as emissões desregradadas dos gases do efeito estufa, intimamente ligadas com o crescimento econômico e populacional, diversas conferências sobre o meio ambiente e clima foram realizadas. O Protocolo de Kyoto, por exemplo, assinado em dezembro de 1997 em Quioto, no Japão, estabeleceu obrigações de redução de emissões de gases do efeito estufa a serem cumpridas pelos países desenvolvidos. Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa assumiram o compromisso de reduzir as emissões desses gases em 5,2 % (em média), próximos aos níveis emitidos em 1990, até o ano de 2012. O último acordo firmado referente a este tema ocorreu na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (CQNUMC), em 2015 na cidade de Paris, chamado de acordo de Paris, no qual 195 países fizeram promessas voluntárias a fim de limitar o aquecimento global em até 2 °C até o fim do século. Em 2018, na Polônia, com a finalidade de implementar o Acordo de Paris, o desafio foi estipular como cumprir seus próprios objetivos climáticos através de iniciativas definidas e registradas no chamado “livro de regras”.

Mesmo o Brasil não sendo considerado de fato um país desenvolvido, algumas medidas foram tomadas no quesito de adequação ambiental de emissões. Em 2002, o Brasil assinou voluntariamente o Protocolo de Kyoto. Em 2004, ocorreu a implementação do Plano de Ação a Prevenção e Controle de Desmatamento na Amazônia (PPCDAM). Em 2012, é anunciada a meta voluntária de reduzir entre 36,1 % e 38,9 % as emissões projetadas até 2020. E por último, devido a entrada em vigor do Protocolo de Kyoto em 2005 e com base nos valores do mesmo ano, ocorre o compromisso brasileiro de reduzir as emissões em 37 % até o ano de 2025 e em 43 % até o ano de 2030 (www.mma.gov.br).

3.4 PRODUÇÃO DE AÇO FRENTE AS EMISSÕES DE CO₂

O setor de ferro e aço é um dos principais emissores mundiais de CO₂. A Agência Internacional de Energia (IEA, 2018), aponta que, nos últimos 10 anos, o nível mundial médio de dióxido de carbono atmosférico aumentou em 5,9 %, sendo que a indústria siderúrgica representa aproximadamente 6,7 % desta parcela (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017). A produção global de aço é altamente dependente do carvão, sendo a maior parcela das emissões de CO₂ (cerca de 60 %) proveniente do consumo de carvão e outros combustíveis fósseis no alto-forno (ARIYAMA SATO, 2005). Aproximadamente, para a produção de 1 Mt de aço, são necessários 0,44 Mt de carvão (SUÁREZ-RUIZ; RUBIERA; DIEZ, 2018) e, desde o início do processo até o final, 1,8 Mt de CO₂ são emitidos Figura 1, sendo 90% gerado nos processos de sinterização, coqueificação e alto-forno devido as três etapas serem responsáveis pelo maior *input* de combustíveis fósseis na siderurgia (SUOPAJÄRVI et al., 2018). Assim, devido à estreita relação com o consumo de carbono, se torna bastante difícil a redução da emissão de CO₂. Ariyama e Sato (2006) abordam esse ponto e concluem que, diminuir a quantidade dos combustíveis fósseis na produção de aço é uma medida pontual para a redução das emissões, e apontam a necessidade de procurar a solução ótima considerando eficiência com balanço energético, quando se fala em redução no consumo de redutores.

Figura 1 - Fluxograma simplificado de uma usina integrada, mostrando a entrada de material contendo carbono (caixas verdes), as emissões de CO₂ expressas em volume (kg/t de bobina laminada) e concentração no gás de combustão (% em volume)



Fonte: adaptado de (SUOPAJÄRVI et al., 2018)

3.5 MÉTODOS PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE CO₂ NA SIDERURGIA

3.5.1 Iniciativas

No interesse de controlar o aquecimento global e as mudanças climáticas, os principais setores industriais são desafiados a encontrar soluções mais eficientes e ambientalmente corretas/limpas para reduzir suas emissões, mantendo a alta eficiência dos processos e baixos custos de produção. No âmbito siderúrgico, na rota do alto-forno, Ariyama e Sato (2005) citam como concepção básica de contramedidas para redução de CO₂, a exportação e importação de tecnologia e a cooperação nacional e internacional, seja nos setores político, ambiental ou econômico. Algumas propostas e acordos descritos no Protocolo de Kyoto são bons exemplos disso, como, por exemplo, a Implementação Conjunta (*Joint Implementation, JI* na sigla em inglês) e o Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), os quais ambos incentivam através de leis e iniciativas tanto públicas como privadas a diminuição de geração de GEE. Porém, nem todo escopo de diminuição de GEE está relacionado ao âmbito apenas industrial. Existem também alternativas simples que acarretam em impactos positivos. Por exemplo, iniciativas viáveis e promissoras, ligadas diretamente à sociedade e ao reaproveitamento de resíduos como os plásticos, sendo este um possível agente redutor (BABICH et al., 2016). Com este panorama

abrangente com diversas possibilidades e alternativas, fornecedores mundiais de tecnologia e as próprias siderúrgicas vêm criando, aprimorando e disponibilizando soluções inovadoras no combate as emissões de gases poluentes. Logo abaixo serão brevemente apresentadas algumas das principais tecnologias no âmbito siderúrgico ligadas principalmente a diminuição de CO₂, ganhos energéticos e aumento de eficiência do processo. Importante salientar que, quando se trata de busca por tecnologias ambientalmente favoráveis, em termos de desenvolvimento, a maioria dos estudos neste campo se concentra em descrições estatísticas de tendências de desenvolvimento de tecnologia. Ou seja, estudos empíricos tipicamente comparam tendências de desenvolvimento de tecnologias entre diferentes regiões usando várias estratégias estatísticas, como por exemplo, dados de patente ou publicações acadêmicas/industriais (POPP, 2012).

Na siderurgia, o conceito de economia de energia, maximização da eficiência e diminuição das emissões de CO₂ levou ao desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias e conceitos. Yu et al. (2015) avalia o cenário siderúrgico atual fazendo prognósticos referentes a redução de emissões de CO₂ e sugere como alternativa eliminar os equipamentos de produção pequenos e atrasados, substituindo-os por novos, os quais deverão atender aos critérios ambientais. De modo que equipamentos mais avançados em quesito de tecnologias tendem a diminuir as emissões de CO₂ rapidamente. Além do aprimoramento de estruturas de produção ultrapassadas, Yu et al. (2015), cita mais dois pontos cruciais para promover a redução das emissões de CO₂, sendo eles o desenvolvimento de tecnologias de baixo consumo de carbono e utilização de combustíveis limpos. Entretanto, vale lembrar que qualquer alteração nesses quesitos, em busca de uma linha de produção mais “limpa”, necessita visar a conciliação da diminuição total de energia e a maximização da eficiência no alto-forno.

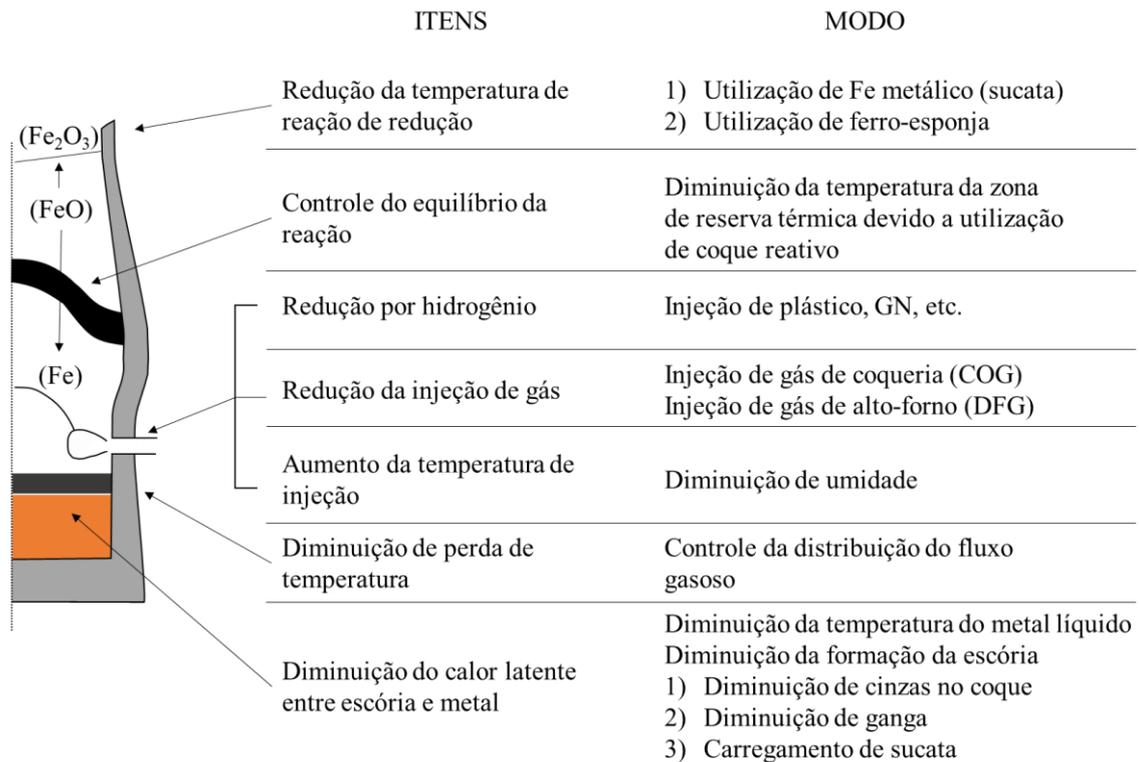
3.5.2 Tecnologias

Baixa taxa de agente redutor – TAR (reducing agent rate, RAR na sigla em inglês)

A operação de altos-fornos com baixa taxa de agente redutor (TAR), ao longo do tempo, vem se mostrando uma alternativa viável economicamente, visto seus ganhos energéticos, aumento de eficiência e redução de gases poluentes (YAN et al., 2017). A tendência de baixa TAR implementada em meados de 1970, basicamente consiste na diminuição do *input* de carbono mantendo a produção de aço bruto relativamente alta. O intuito desta iniciativa foi justamente a diminuição na quantidade de CO₂ gerada. Porém o seu campo de atuação abre um

grande leque de possibilidades de atuações e estudos, tendo impacto positivo em diversas outras áreas, como por exemplo, melhorias na eficiência da cuba do alto-forno, no balanço térmico e na carga de ferro metálico (AN et al., 2018; ARIYAMA; SATO, 2006). Isso é possível através de diversas mudanças de processo, como no uso de carga metálica (carepa ou ferro-esponja) compactada, aumento da temperatura do forno pela diminuição do teor de umidade, diminuição de perdas térmicas na parte inferior do AF pela melhor permeabilidade do gás, utilização de hidrogênio como agente redutor de forma a diminuir o *coke rate* e a quantidade de CO₂ liberada, etc. Além dos benefícios comprovados desta tecnologia, estudos mostram que o aprimoramento desta técnica possibilita avanços no controle de equilíbrio de redução FeO/Fe, diminuição da temperatura de reserva térmica através do uso de coque de maior reatividade (ferro-coque), entre outras melhorias de grande impacto, atualmente situadas no campo de pesquisa teórico. A Figura 2 apresenta de forma simplificada algumas das tecnologias de baixa TAR atualmente utilizadas e algumas em campo de estudos e aprimoramentos. Importante salientar que a ideia de diminuir o *input* de carbono deve ser cautelosa, uma vez que os materiais envolvidos tem grande impacto no processo. O carvão, por exemplo, exerce, além das funções de agente redutor e combustível, o importante papel de geração de energia, uma vez que sua queima gera energia extra, por exemplo, na forma de gás de alto-forno e coqueria, fornecendo calor e energia para outras partes da usina. Das tecnologias mencionadas na Figura 2, nenhuma é utilizada nas usinas siderúrgicas do Brasil. Entretanto, algumas estão em fase de estudos, sem previsão para implementação.

Figura 2 - Medidas de operação com baixa taxa de agente redutor no alto-forno



Fonte: adaptado de (ARIYAMA *et al.*, 2006)

Captura e armazenamento de carbono

A captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS – *carbono capture, utilisation and storage*, ou CCS *carbon capture and storage*, na sigla em inglês), surgiu como uma tecnologia capaz de amenizar o impacto das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, diminuindo a concentração de CO₂ presente nas emissões das usinas. Em 2005, alguns cientistas e o próprio Painel Internacional de mudanças climáticas (IPCC) apontaram o CCS como mecanismo de mitigação não único, mas imprescindível (IPCC, 2019). Contudo, para outros, essa tecnologia apenas veio para reforçar o uso de combustíveis fósseis nos meios de produção das indústrias tradicionais. Atualmente quem lidera as pesquisas neste campo é o Japão, seguindo o acordo COURSE50 que almeja desenvolver e melhorar as tecnologias de captura, separação e reutilização de CO₂ visando a redução de emissões deste gás em 30 % até o ano de 2030. A proposta para utilização do processo de captura e armazenamento de CO₂ nas usinas siderúrgicas se dá através de um sistema acoplado ao topo do alto-forno. Esse sistema viabiliza, através de técnicas de adsorção química e física, concentrar e capturar o CO₂. Processos adicionais de refinamento permitem que o gás seja purificado de modo a ser armazenado e,

posteriormente, utilizado como um combustível líquido. Maiores concentrações de dióxido de carbono permitem uma separação relativamente mais barata. Em geral, a tecnologia CCUS pode ser categorizada em captura pós-combustão, pré-combustão ou oxi-combustão (*oxy-fuel*: queima do carvão em uma atmosfera livre de nitrogênio e rica em CO₂) como é o caso das usinas siderúrgicas (ONARHEIM; ARASTO, 2016; THEO, 2016). Importante salientar que esta tecnologia também possibilita “emissões negativas” quando o CO₂ decorre de processos com inserção de biocombustíveis. Esta tecnologia atualmente não é estabelecida, possuindo apenas alguns demonstradores e projetos de menor escala. Seu alto custo tem sido apontado como um dos principais obstáculos para a implementação prática (D’ALESSANDRO; SMIT; LONG, 2010).

Onarheim e Arasto (2016) demonstram, através de modelamento baseado em uma usina siderúrgica integrada, que através de modificações no alto-forno e substituição de caldeiras a gás convencional por turbinas a gás de alta eficiência combinada com a captação prévia de CO₂ é possível a redução em 30% do *input* de carbono e reduzir as emissões de CO₂ na usina em mais da metade.

ULCOS

O desafio da alta produtividade associado com baixo teor de emissão de CO₂ vem aumentando gradativamente. Em 2004, no contexto pós-Kyoto, o programa ULCOS foi criado como uma iniciativa lançada por integrantes de indústrias siderúrgicas europeias e seus principais parceiros de outras indústrias e universidades (15 países europeus e 47 parceiros). A meta foi desenvolver uma ou várias rotas de processo com viabilidade em termos de tecnologia, projeções econômicas e aceitabilidade social, para reduzir as emissões de CO₂ em pelo menos 50% (MIKAEL; PETER; NICKLAS, 2012). Atualmente, entre as tecnologias em proposta, seria impossível atingir essa meta. Pois, apesar de promissoras, estão ainda em fase de testes e necessitam de aprimoramentos. Em busca da tecnologia definitiva para redução das emissões de CO₂, o projeto, atualmente analisa um quadro de possíveis tecnologias, das quais passaram já por uma primeira pré-seleção. São elas: (1) novos conceitos de redução baseados no carbono como agente redutor, fazendo uso de fornos atualmente em uso, mas também (2) de novos reatores menos comuns; (3) melhorias em reatores de pré-redução à base de gás natural; (4) redução baseada em hidrogênio a partir de tecnologias voltadas ao CO₂; (5) produção direta de aço por eletrólise; (6) captura e armazenamento de CO₂ e (7) uso de biomassa, como fonte

alternativa de combustível redutor, sendo considerada neutra em termos de emissão de CO₂, conforme disponível no site (www.ec.europa.eu).

Vale lembrar brevemente que, além das tecnologias citadas acima, a melhoria na preparação e distribuição da carga, melhoria na qualidade do coque, reciclagem de resíduos, modificação na injeção de carvões e oxigênio (YU et al., 2015), otimização da carga ferrosa (WANG; RYMAN; DAHL, 2009), acoplar modelos de processos específicos a um modelo de análise global (ARIYAMA; SATO, 2005), resfriamento a seco do coque com gás inerte (ABM, 2018) são algumas das alternativas que vem sendo estudadas e implementadas pelas usinas visando maior eficiência e menor emissão de CO₂.

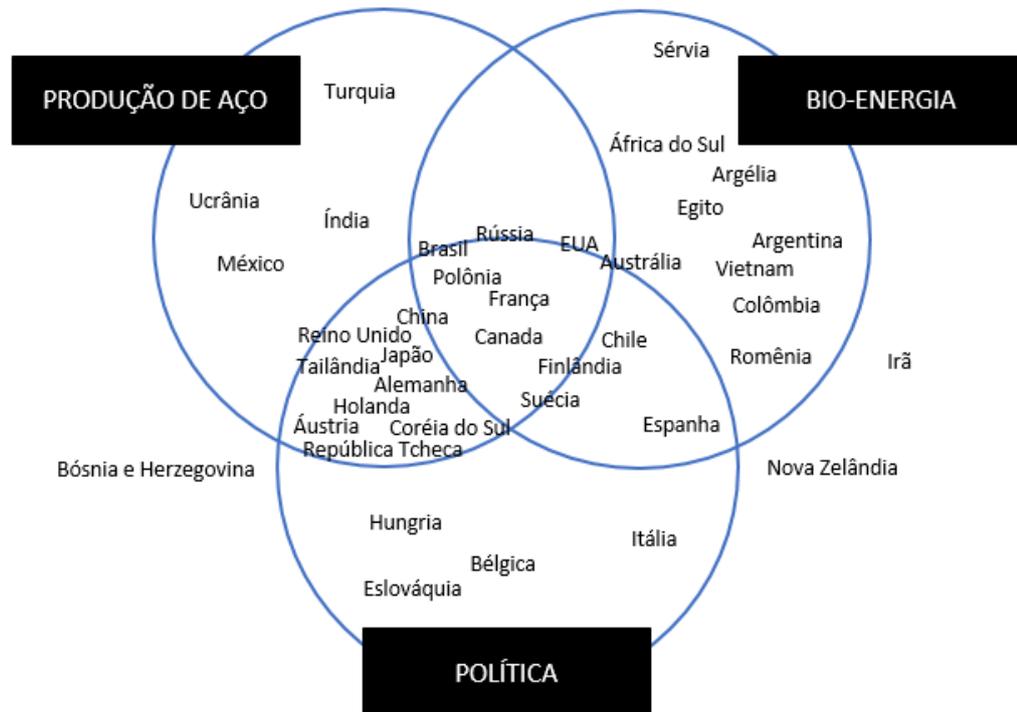
Utilização de combustíveis renováveis

Dentre os tópicos levantados, a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis talvez seja o de maior notoriedade ou até mesmo mais promissora, devido ao seu forte apelo ambiental e a possibilidade de novas rotas econômicas. Vale destacar que a biomassa foi explorada em florestas nativas como fonte de energia no processo de produção de ferro primário até 1880, tornando-se ilegal, em muitas partes do mundo. Nesse período, o uso da biomassa nas aplicações metalúrgicas foi proibido, com fins de proteger a floresta natural contra a exploração desenfreada da época. Atualmente, o cenário tem mudado, e a energia renovável tem atraído mais atenção pública e política, visto seu forte apelo ambiental, particularmente por seu impacto na mitigação das emissões de gases de efeito estufa. Ariyama e Sato (2006) afirmam que dentre as medidas sugeridas para reduzir as emissões de CO₂, uma das melhores alternativas seria a utilização de um combustível renovável, como a biomassa, em alguma etapa do processo siderúrgico, visto o grande campo ainda a ser explorado por esse tema. Entretanto, Mandova et al. (2018) ressalta que independente dos seus pontos positivos, sua utilização no setor siderúrgico, mais especificamente na rota do alto-forno, necessita essencialmente de políticas favoráveis, estudos de econômicos de validação e de um ecossistema adequado para uso indefinido. Neste estudo mais aprofundado, Mandova et al. (2018) divide estes pontos em três fatores: o fator de produção do aço, que sintetiza variáveis para avaliar o potencial do país para a produção de aço em longo prazo através da rota do alto-forno; o fator bioenergético, que por outro lado estima o tamanho dos recursos de bioenergia em relação à produção de aço por meio da rota do alto-forno; e o fator da política, que reflete o incentivo governamental, a motivação e o apoio do país ao uso de combustíveis alternativos, sendo este um aspecto importante para a inserção bem sucedida de biocombustível.

A adaptação de cada um desses índices, isoladamente, seria capaz de indicar a real efetividade e adequação da implantação da biomassa na produção de ferro e aço em todo o mundo, entretanto, apenas de uma única perspectiva. Tendo isso em mente, Mandova et al. (2018), juntou esses três pontos, através do diagrama de Venn, criando o índice de sustentabilidade global. Para o cálculo deste índice as variáveis usadas foram, *Fator de produção de aço*: aço produzido via alto-forno; total de aço produzido; aço utilizado; proporção da utilização da rota alto-forno comparado às demais; consumo de carvão coqueificável e; crescimento econômico, *Fator bioenergético*: política florestal sustentável, área relativa de florestas; área relativa de agricultura; quantidade relativa de resíduo de madeira e; quantidade relativa de resíduo de agricultura e, *Fator político*: dependência do carvão metalúrgico importado; contribuição sobre o total de GEE; motivação de economia circular; força das propostas políticas e; apoio governamental ao desenvolvimento. O estudo apontou Canadá, Suécia, China, EUA e a França como os países com as maiores oportunidades de utilizar a biomassa na produção de aço via rota alto-forno. Vale ressaltar que, apesar do Brasil aparecer como um grande potencial, principalmente no fator bioenergia, segundo Mandova et al. (2018), sua política não favorece ou incentiva propiciamente a utilização de combustíveis renováveis na produção de aço (Figura 3).

Mesmo com pontos políticos contra o seu favor, é importante ressaltar o potencial do Brasil no quesito de energia limpa frente aos demais países. No Brasil, as fontes renováveis de energia representam 44% da matriz energética, enquanto no mundo essa taxa é de 14% e nos países desenvolvidos é de apenas 6%. Desses 44% de energia renovável, 33% correspondem à energia hidráulica, e 58% à energia proveniente de biomassa. Aproximadamente 22% da energia renovável é de origem florestal (lenha e carvão vegetal). A biomassa florestal representa a terceira fonte de energia da matriz nacional, seguida da hidráulica e da cana de açúcar. Já em relação à geração de energia elétrica, a fonte energética mais representativa é a hidráulica com participação de 74%. Comparativamente à estrutura mundial, onde a participação da energia hidráulica é de 17%, nota-se que a hidroeletricidade no Brasil apresenta um peso bastante significativo. O que torna o Brasil, mesmo com a falta de incentivo político apontada no estudo, um dos países com a matriz energética mais limpa ou sustentável do mundo.

Figura 3 - Diagrama de Venn comparando oportunidades e barreiras que cada país enfrenta para a fabricação de aço em alto-forno



Fonte: adaptado de (MANDOVA et al., 2018)

3.6 BIOMASSA

3.6.1 Formação e classificação

A biomassa é formada a partir de espécies vivas, como plantas (espécie botânica) e animais (espécie biológica). A biomassa botânica, comumente utilizada para geração de energia, é formada através da conversão de dióxido de carbono na atmosfera em carboidratos pela energia solar na presença de clorofila e água. Ao contrário do combustível fóssil, a biomassa é considerada uma fonte de energia renovável, pelo fato de se desenvolver de maneira muito mais rápida e se reproduzir naturalmente. Este é um dos principais pontos positivos na sua utilização como fonte de energia ou de produtos químicos (BASU, 2010). Outro ponto positivo no uso da biomassa, para geração de energia, é o fato da sua conversão através da queima, ser considerada neutra em termos de emissão de CO₂, além de produzir níveis menores de SO_x devido ao teor muito mais baixo de enxofre do que o carvão ou o petróleo.

Da vasta quantidade de biomassa, apenas 5% (13,5 bilhões de toneladas) podem ser potencialmente utilizadas para produzir energia. Essa quantidade ainda é grande o suficiente

para fornecer cerca de 26% do consumo mundial de energia primária, o que equivale a 6 bilhões de toneladas de petróleo. Entretanto, deve-se considerar que as fontes de biomassa se diferenciam de acordo com suas características ou origens. Esta diferenciação deve ser considerada na pretensão de utilizá-la como fonte eficiente para geração de energia. Entretanto, a classificação da biomassa apresenta controversas devido a diferenças conceituais. De acordo com a abordagem utilizado pelo CENBIO (Centro Nacional de Referência em Biomassa), as fontes de biomassa são separadas em três principais grupos:

Vegetais não lenhosos: tipicamente produzidos a partir de cultivos e usualmente classificados de acordo com sua principal substância de armazenamento de energia (sacarídeos, celulósicos, amiláceos e aquáticos). Esta categoria apresenta maior umidade quando comparado com os vegetais lenhosos, e seu uso em geral exige primeiramente uma conversão em outro produto energético mais adequado.

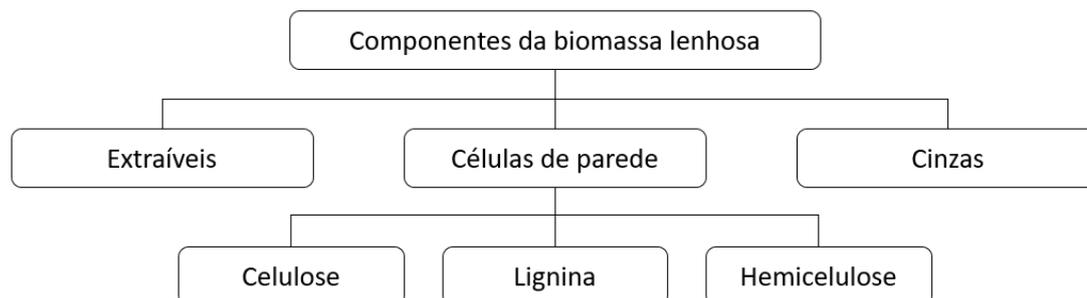
Vegetais lenhosos: capazes de produzir tecido lenhosos (madeira) como tecido de suporte. Do ponto de vista energético, o tecido lenhoso tem, por meio de processos e tecnologias específicas, a disponibilidade de sua conversão em energia. Sua utilização para geração de energia está comumente vinculada ao reflorestamento ou florestas energéticas.

Resíduos orgânicos: subprodutos das atividades agrícolas, agropecuárias, agroindustriais e urbanas.

3.6.2 Constituição

A biomassa é composta por uma mistura complexa de matéria orgânica e uma pequena parcela de minerais Basu (2010). Os componentes majoritários que formam a biomassa são classificados como extraíveis (óleos, amidos, açúcares, entre outros), fibras ou células estruturais (tecidos lenhosos ou lignocelulósicos cujas função é sustentação) e cinzas (componentes inorgânicos). Do ponto de vista energético, a composição das fibras ou células estruturais é de extrema importância e sua composição varia amplamente (TUMULURU et al., 2011), entretanto, essencialmente, são formados por três grupos majoritários: celulose, hemicelulose e lignina (ORFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999), como representado pela Figura 4.

Figura 4 - Constituintes majoritários da biomassa lenhosa



Fonte: adaptado de (BASU, 2010)

A celulose tem uma estrutura micro fibrilar (altamente cristalina), permitindo assim, sua sustentação. Compõe cerca de 40 a 44% (base seca) da madeira, sendo o componente dominante. A hemicelulose tem uma estrutura amorfa com pouca resistência, constituída de vários polissacarídeos ramificados que tendem a produzir mais gases e menos óleos pesados (como o alcatrão) e constitui cerca de 20 a 30% da madeira em base seca. A lignina é um polímero altamente insolúvel, ramificado e complexo, caracterizado como agente ligante que mantém as células adjacentes unidas e conferindo rigidez a estrutura. Constitui cerca de 18 a 35% da madeira em base seca (BASU, 2010; SINHA et al., 2003).

Do ponto de vista metalúrgico, embora algumas propriedades da biomassa se aproximem daquelas de carvões de baixo rank, as características químicas e físicas das biomassas diferem bastante das propriedades dos carvões. Dentre as biomassas utilizadas, a biomassa proveniente da madeira (biomassa lenhosa) é considerada a matéria-prima mais consistente para o processo siderúrgico, além de apresentar grande potencial de sustentabilidade (MOUSA et al., 2016; SUOPAJÄRVI et al., 2017; SUOPAJÄRVI; PONGRÁCZ; FABRITIUS, 2013). A razão disso se deve ao fato desse tipo de material apresentar teores de cinzas e enxofre relativamente baixos ao processo, quando comparados aos combustíveis fósseis.

Ainda quanto à composição química, tanto os elementos presentes na matéria mineral quanto na matéria orgânica da biomassa se diferem de acordo com a parte da planta em que estão situados. A lignina, por exemplo, geralmente apresenta baixo teor de oxigênio e alto teor de hidrogênio quando comparada a celulose e a hemicelulose (BASU, 2010). As Tabela 1 e Tabela 2 apresentam respectivamente a comparação entre as composições químicas elementares e químicas das cinzas, para um carvão mineral e uma biomassa proveniente da madeira. De modo geral as biomassas apresentam baixo poder calorífico, baixo teor de carbono e alto teor de oxigênio e matéria volátil (MATHIESON et al., 2015). Uma comparação mais

detalhada entre biomassa lenhosa e combustíveis fósseis, voltada ao setor siderúrgico, será apresentada no item 3.10. Essas diferenças de composição química, aliadas ao alto teor de umidade da biomassa (podendo atingir valores maiores que 60% em peso) acabam tornando-a ineficiente para o processo siderúrgico (FAGERNÄS et al., 2010). Do ponto de vista metalúrgico, a adequação (tratamento prévio da biomassa), se faz extremamente necessária, uma vez que este artifício possibilita sua utilização como agente redutor para o processo siderúrgico.

Tabela 1 - Comparação das composições químicas elementares entre uma biomassa e um carvão mineral

	C	H	N	O	S	Cz
Biomassa	47-67	5-6	0-1	22-43	0-3	0-2
Carvão mineral	80-85	3,5	1,5	3-8	0,4	5-11

Tabela 2 - Comparação entre os elementos presentes nas cinzas de uma biomassa com um carvão mineral

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO _x	Na ₂ O	K ₂ O
Biomassa	1-20	0-5	0-2	41-72	5-12	<1	3-8	2-5	0-2	4-12
Carvão mineral	46-64	17-30	8-15	1-5	1-3	1-2	0-2	0-1	0-1	1-3

3.6.3 Tecnologias de conversão termoquímica da biomassa

As tecnologias de conversão da biomassa podem ser caracterizadas segundo atmosfera de reação, temperatura de reação, taxa de aquecimento e produtos finais, sendo eles: gás, líquido (bio-óleo e água) e sólido (char). Logo abaixo, de modo geral, se encontra as principais características de cada processo. A escolha de utilização de uma destas determinadas tecnologias geralmente está associada a aplicação do produto final. São elas:

Torrefação: a amostra é submetida a 225-300 °C em ausência de ar. Tem como principal produto o resíduo sólido levemente carbonizado, chamado de biomassa torrificada.

Carbonização: a amostra é submetida, na presença controlada de oxigênio, geralmente entre as temperaturas de 270 e 600 °C, embora possa ser realizada considerando-se temperaturas superiores. Tem como principal produto o resíduo sólido carbonizado, chamado de char ou carvão vegetal.

Carbonização hidrotermal: a mostra é submetida a temperatura de 150-250 °C junto com vapor d'água levando alguns minutos ou poucas horas. Tem como principal produto um resíduo sólido levemente carbonizado, chamado de biomassa HTC.

Pirólise lenta: a amostra é aquecida lentamente a 300-600 °C chegando a residir no forno durante dias em atmosfera inerte. Seu principal produto é um resíduo sólido altamente carbonizado, chamado de char, bio-char ou carvão vegetal.

Pirólise rápida: a amostra é submetida a altas taxas de aquecimento até atingir a temperatura de 400-600 °C em atmosfera inerte. Seu principal produto é uma mistura de água e componentes orgânicos, este produto é chamado de bio-óleo.

Gaseificação: elevação da temperatura da amostra até 600 a 1400 °C em atmosfera oxidante. Seu principal produto é o gás de síntese (mistura de H₂, CO e CO₂ com pouca quantidade de CH₄)

Combustão: combustão completa da amostra em atmosfera rica em ar. Tem como principal produto a geração de calor.

Apesar das diversas tecnologias de conversão termoquímica para a biomassa, tendo em sua variedade alvos distintos, na siderurgia os processos utilizados são os de carbonização e torrefação, que buscam a geração de um produto sólido (char) com propriedades físico-químicas específicas e funcionalidade redutora. A composição química do char pode se alterar dependendo de sua aplicação, como por exemplo em injeção em ventaneiras, sinterização, pelletização, briquetagem e fabricação de coque.

O processo de pirólise não é amplamente utilizado em escala industrial devido a necessidade de se obter uma atmosfera totalmente inerte, o que resulta em grande capital inicial.

Torrefação e carbonização

A torrefação consiste em tratar termicamente a biomassa entre 225 e 300 °C em atmosfera inerte ou não oxidante principalmente para que ocorra a degradação das hemiceluloses, responsáveis, em grande parte, pela absorção de água pela mesma (PRINS; PTASINSKI, 2006). Já na carbonização ocorre degradação térmica da biomassa, na ausência ou presença controlada de oxigênio, geralmente entre as temperaturas de 350 e 600 °C, embora possa ser realizada considerando-se temperaturas superiores (DEMIRBAS, 2009). Assim, sua diferença em relação à torrefação está na temperatura final.

Nos processos de torrefação e carbonização, o produto sólido carbonoso (char/carvão vegetal) resultante é baseado no grau de carbonização e, conseqüentemente, em suas

propriedades físico-químicas, como mostra a Tabela 3. A decomposição térmica da madeira apresenta duas etapas principais e distintas: a primeira, em temperatura menor que 270 °C, consiste na secagem da madeira denominada etapa endotérmica, e a segunda, em temperaturas superiores, consiste na liberação de compostos voláteis, isto é, na carbonização propriamente dita, sendo essa uma etapa exotérmica.

Tabela 3 - Estágios termoquímicos da carbonização da madeira com o aumento da temperatura

Temperatura (°C)	Descrição
20-110	Perda de umidade
110-270	Início da decomposição endotérmica com desprendimento de CO, CO ₂ , ácido acético e metanol
270-290	Início da decomposição exotérmica
290-400	Decomposição exotérmica com o desprendimento de CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , ácido acético, metanol, moléculas maiores de hidrocarbonetos e alcatrão
>400	Diminuição do teor de matéria volátil e aumento do carbono fixo. Diminuição das reações exotérmicas

Fonte: adaptado de (SUOPAJÄRVI et al., 2018)

O processamento da madeira apenas da primeira etapa, ou seja, em temperaturas menores que 270 °C, é denominada de torrefação. Sua principal característica é a secagem da madeira. A biomassa apresenta cerca de 60% de umidade na forma de água livre ou de capilaridade após o corte, e aproximadamente 25% a 35% de água na sua composição, presente nas paredes celulares. Essa água, de constituição, combinada quimicamente com substâncias orgânicas da parede celular só é eliminada após reações químicas da madeira e quebra da parede celular (RESENDE, 2009).

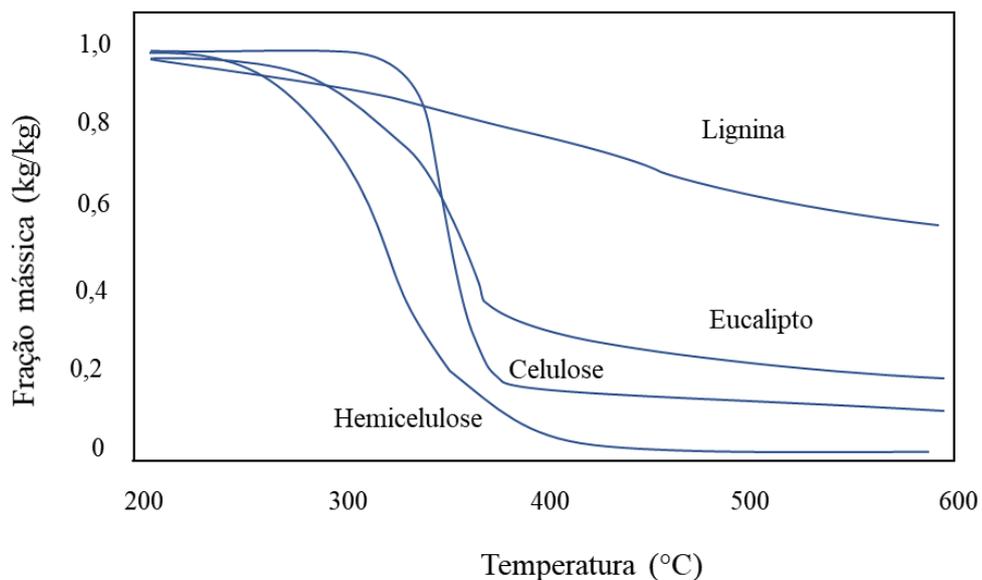
A carbonização é a nomenclatura designada ao processamento da madeira convergida em temperaturas maiores que 270 °C. Nesta etapa, devido ao calor de reação, o processo passa a dispor de uma energia exotérmica, presente em, aproximadamente, 30% a 50% de todo o ciclo da carbonização. Nesta etapa ocorre a geração e eliminação dos gases não condensáveis, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, além de ácido acético, metanol, alcatrão solúvel, entre outros.

Neste processo, quando a madeira é submetida à uma fonte de calor (energia térmica), ela passa pelos processos de secagem e carbonização dos seus principais componentes: hemicelulose, celulose e lignina. No escopo siderúrgico, dentre as diversas biomassas possíveis,

a biomassa lenhosa (madeira) é que mais se destaca quando se trata de adequação termoquímica pelo processo de carbonização, pois resulta em um material de maior potencial de aplicação, chamado de carvão vegetal.

A espécie de biomassa pode impactar de forma significativa no resultado final da produção de carvão vegetal, como por exemplo, os *Clones* provenientes do melhoramento genético desenvolvido pelas empresas florestais, podendo aumentar a eficiência em 25% de carvão vegetal produzido a partir da mesma massa de madeira (CGEE, 2015). Isto, devido às suas diferentes composições químicas e estruturais, os componentes da madeira apresentam diferentes rendimento gravimétrico (RG - kg de carvão/kg de madeira – base seca) em função das temperaturas a que são submetidos (Figura 5).

Figura 5 - Eficiência da carbonização da madeira segundo rendimento gravimétrico dos seus componentes



Fonte: adaptado de CGEE (2015)

A medida que a madeira vai se decompondo e gerando as fumaças da carbonização (gases e vapores), o carvão vegetal, vai se formando pela concentração de carbono, que no seu valor elementar começa em 50% na madeira seca, volatiliza parte com o oxigênio e, o que se fixa, alcança a concentração demandada pelos altos-fornos em torno de 75 % (+- 2 %), quando atinge temperaturas entre 350 °C e 380 °C. Quanto maior a temperatura de carbonização, menor o resíduo sólido (carvão vegetal) do respectivo componente e maior a concentração de carbono (RAAD, 2014).

Além da temperatura, o rendimento final depende das frações mássicas de cada componente presente na biomassa. A hemicelulose, com teor de hidrogênio similar aos da celulose e lignina (~6%), mas com baixo teor de carbono elementar (~37%) e alto teor de oxigênio (~57%), apresenta maior facilidade à decomposição térmica, geralmente entre 225 e 325 °C, gerando resíduos sólidos desprezíveis em temperaturas acima de 350 °C. Por consequência, baixa eficiência (RG = 10 a 15%), praticamente se transformando totalmente em gases. Os gases gerados, são em sua maior parte condensáveis e formadores do líquido pirolenhoso, constituído normalmente de 80% de água na sua composição (BRIDGWATER, 1991).

A celulose, tanto com médio teor de carbono elementar (~44%) como de oxigênio (~49%), apresenta maior resistência a decomposição térmica, geralmente entre 305 e 375 °C, com média eficiência (RG = 25 a 30%), gerando em altas temperaturas (acima de 350 °C) resíduos sólidos em torno de 15 a 20 % de sua massa inicial. A formação de gases condensáveis e não condensável depende da temperatura final e taxa de aquecimento de carbonização.

A lignina, com alto teor de carbono elementar (~67%) e baixo teor de oxigênio (~32%), apresenta alta resistência à decomposição térmica, geralmente entre 250 e 500 °C, alta eficiência (RG = 60 a 85%) e gera resíduos sólidos em torno de 60 a 70 % de sua massa inicial. Sua degradação térmica contribui de maneira mais acentuada para a formação do gás metano e o que menos produz gases condensáveis (COSTA, 2012).

Parte dos gases originados na carbonização podem ser condensados, formando o licor pirolenhoso que, depois de decantado, se separa em duas fases: uma fase aquosa contendo álcoois, cetonas e outros compostos voláteis de baixo peso molecular e uma fase oleosa denominada alcatrão vegetal, que se compõe de água, creosoto (mistura de fenóis voláteis) e piche polimérico. Em média, a composição química dos gases é a seguinte: 32 % CO₂, 19 % CO, 5 % CH₄ e 1 % H₂, que, juntos formam a fração não condensável, e 4 % metanol, 11 % ácido acético e 27 % de alcatrão, que correspondem à fração condensável. Destes compostos, com exceção do dióxido de carbono, todos os demais são combustíveis e apresentam poder calorífico entre 4.000 a 21.000 kJ/Nm³ (CENGEL; BOLES; MCGROW, 2005).

Durante a carbonização da biomassa, uma fração da matéria inorgânica permanece no carvão vegetal produzido, enquanto o restante é liberado como matéria volátil. Dependendo do tipo de biomassa, os principais elementos formadores de cinzas podem ser K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Si, P, Cl, S. A retenção de alguns dos elementos formadores de cinzas nos agentes redutores pode limitar seu uso siderúrgico (SUOPAJÄRVI et al., 2018).

Na prática, confeccionar um carvão vegetal com propriedades químicas semelhantes ao carvão fóssil é factível. Porém, as propriedades físicas deixam muito a desejar. Desse modo, propriedades como a densidade, resistência mecânica e reatividade necessitam de uma alta quantidade de processos, dificultando a adequação e implementação desta matéria-prima.

Embora a adequação da madeira para o processo siderúrgico envolva custos, existe três fatores que auxiliam em sua viabilidade ao processo. O primeiro é o fato de a biomassa proveniente da madeira normalmente ter excelentes propriedades químicas, o que inclui, baixo teor de cinzas, enxofre (Tabela 4). O segundo é devido a possível flexibilidade de processamento térmico, que varia de temperaturas entre 350 e 800 °C e, desta maneira, propriedades essenciais, como por exemplo, matéria volátil e carbono fixo, podem ser adaptadas para otimização de seu uso em diferentes aplicações. Por fim, o terceiro fator se refere ao custo de processamento, que pode ser parcialmente compensado se os coprodutos do tratamento térmico (bio-óleo, gases combustíveis e produtos químicos) forem capturados, processados, vendidos ou reutilizados diretamente. Deste modo, a obtenção de estruturas com custos competitivos para a fabricação de carvão vegetal, entre outros, é um requisito fundamental para que os combustíveis e redutores baseados em biomassa sejam utilizados.

Tabela 4 - Propriedades relevantes do carvão vegetal

Propriedade	Valor
Cinzas	Baixo (0,5-4%)
Enxofre	Baixo (0,01-0,05%)
Densidade aparente	Baixo (600-1000kg/m ³)
Densidade real	Moderado (1300-1800kg/m ³)
Reatividade ao CO ₂	Alto (0,3-3g/s ²)

Fonte: adaptado de (MATHIESON et al. 2015)

3.7 PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL

3.7.1 Panorama mundial de produção de carvão vegetal

No ano de 2018, o total de carvão vegetal produzido no mundo foi de aproximadamente 53 milhões de toneladas, sendo que o país da África é o maior continente produtor, com 64 % deste total, tendo a Nigéria e Etiópia como principais produtores com 9 % e 8 % respectivamente (www.fao.org). Sua produção é feita majoritariamente em fornos de carbonização primitivos, como fornos de superfície ou encosta, com baixa eficiência de conversão. O carvão vegetal na África é utilizado em sua grande maioria no setor residencial.

No que diz respeito à Ásia, o principal país produtor é a Índia, que produziu cerca de 6 % da produção mundial de carvão vegetal em 2018 (www.fao.org). Os principais usuários de carvão vegetal na Ásia são as indústrias de silício e o setor residencial.

A maior parte do carvão vegetal consumido em países de baixa renda é produzido por fornos de baixa tecnologia (DAM, 2017), como os fornos de superfície/encosta ou de alvenaria. Importante salientar também que a produção de carvão vegetal nestes países normalmente está ligada ao desmatamento de florestas nativas, ocasionando sérios problemas ambientais (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019).

Nas américas, em 2018, a produção total de carvão vegetal foi de aproximadamente 9 milhões de toneladas, 16 % do total, ficando atrás da continente africano. Do montante produzido nas Américas, o Brasil foi responsável por cerca de 86 % de toda a produção de carvão vegetal, representando 11% da produção mundial, sendo assim o principal país produtor de carvão vegetal do mundo. A produção de carvão vegetal no Brasil está ligada diretamente ao setor siderúrgico (cerca de 90%), mais especificamente relacionado ao mercado produtor de ferro-gusa (IBÁ, 2014). Uma outra parcela é direcionada ao setor domiciliar (PELAEZSAMANIEGO et al., 2008). Cerca de 80% dessa produção é feita com fornos de alvenaria tradicionais, que por sua vez não possuem sistema de aproveitamento de energia nem controle das propriedades do carvão produzido, uma vez que o controle é feito apenas visualmente.

3.7.2 Produção de Carvão vegetal no Brasil

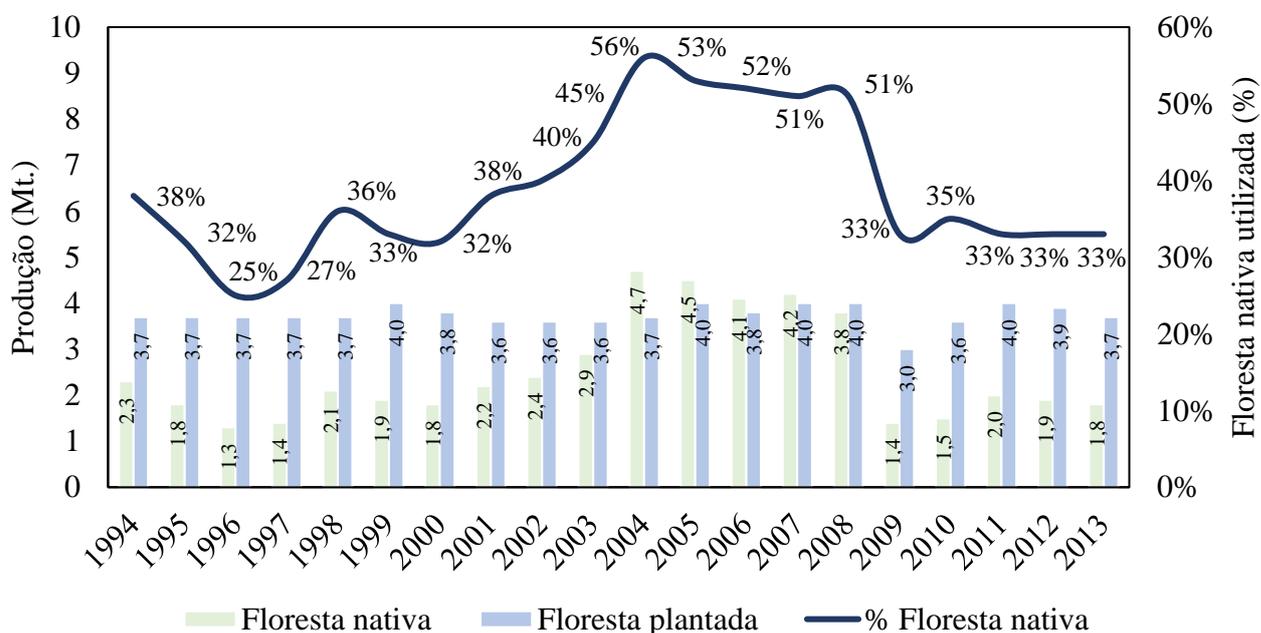
O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, com 8% de toda a matriz energética do país, chegando à marca de mais de 5,8 milhões de toneladas produzidas e consumidas no ano de 2018 (www.fao.org). Com 81% de participação de madeira oriunda de árvores plantadas. Entretanto, este percentual vem caindo ao longo dos anos, principalmente devido à desaceleração no setor siderúrgico, forte redução do setor automotivo e a baixa competitividade dos produtos siderúrgicos brasileiros no mercado internacional pressionados pela grande expansão de exportação de aço pela China (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2018).

No Brasil, a grande maioria das empresas produtoras de carvão não medem o rendimento gravimétrico. Tradicionalmente, é utilizado o indicador de eficiência volumétrica, ou seja, a conversão de volume de madeira enforada em volume de carvão produzido. Este indicador

apresenta um alto grau de incerteza, devido a diversos fatores como volume, diâmetro médio enfiado, peso da madeira, entre outros.

Apesar da grande maioria das empresas produtoras de carvão no Brasil não medirem o rendimento gravimétrico, a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2013), em 2013, com base em relatórios estatísticos florestais do Instituto de Geografia e Estatística (IBGE), apresentou os dados de consumo de madeira e produção de carvão vegetal (Figura 6).

Figura 6 - Carvão vegetal produzido de madeira nativa x florestas plantadas



Fonte: adaptado de (RAAD; MELO, 2014)

No período de 2005 a 2012, foram utilizados 232 milhões de metros cúbicos ou o equivalente a 116 milhões de toneladas de madeira proveniente de florestas plantadas para produzir 30 milhões de toneladas de carvão vegetal (ABRAF, 2013), o que corresponde a um RG médio neste período de 26%. Além disto, entre os anos de 2000 e 2004 é possível perceber que devido à maior demanda de carvão vegetal, existe um considerável aumento na utilização de floresta nativa ao invés de floresta plantada para o abastecimento brasileiro. O que de maneira geral mostra um despreparo para utilização para maiores quantidades de carvão vegetal.

3.7.3 Estoque brasileiro florestal atual

As florestas plantadas de eucaliptos e pinus no Brasil para uso comercial datam do início do século 20, porém, o plantio em larga escala teve início a partir de 1949, com o eucalipto, e

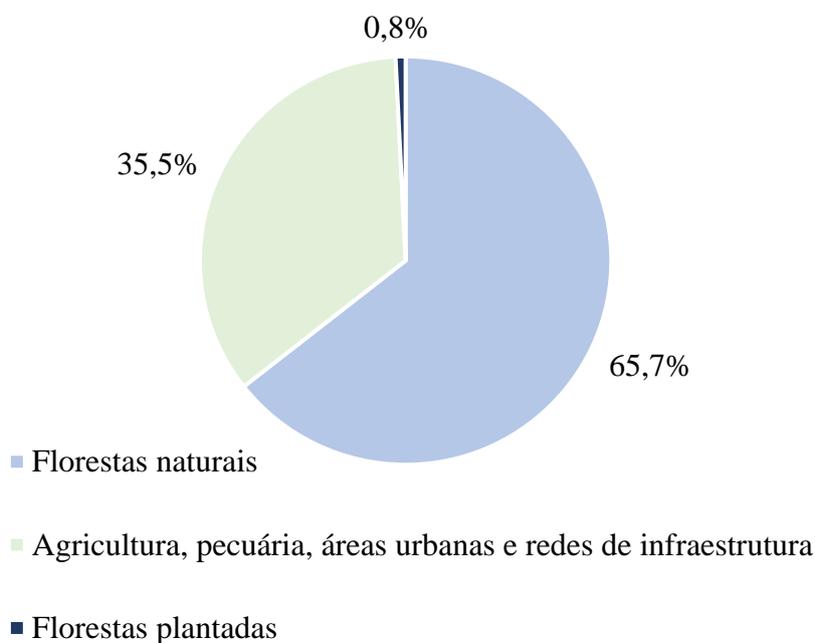
em 1959, com o pinus, dentro de uma política de exploração racional de madeiras, visando a preservação das florestas nativas. Os plantios em larga escala no Brasil foram impulsionados a partir da década de 60, devido ao programa de incentivo fiscal aos plantios florestais associados aos grandes investimentos das indústrias de celulose e papel e das siderúrgicas que usavam o carvão vegetal como termo redutor (CGEE, 2015).

Em 1990, a área estimada com florestas plantadas no país era de cerca de 6 milhões de hectares. Entretanto, durante a década de 90, houve uma significativa redução, passando para 5,1 milhões de hectares em 2000. O principal motivo foi a conversão da terra para outros usos, como agricultura e pecuária, que, na época, apresentavam maior retorno econômico de curto prazo.

Foi a partir de 2005 que as florestas plantadas saíram de um quadro de quase estagnação e passaram a um histórico crescimento médio de 4%, saindo de 5,5 milhões de hectares (eucalipto, pinus e outras espécies), chegando em 2013 a cerca de 7,2 milhões de hectares.

A cobertura de área do Brasil é de 8,5 milhões de quilômetros quadrados e, como pode ser visto na Figura 7, atualmente apenas 0,8% desta área é ocupada por florestas plantadas, que tem a agricultura e pecuária como mandatárias do uso comercial da terra superando os 30% de área.

Figura 7 - Distribuição percentual do estoque florestal brasileiro



Fonte: adaptado de (ABRAF, 2013)

3.8 TECNOLOGIAS ATUAIS NO BRASIL PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL

Fornos de alvenaria

Até o início da década de 80, a produção de carvão vegetal no Brasil era feita predominantemente em fornos circulares de alvenaria de pequeno porte denominados fornos de superfície, com capacidades de processamento de madeira que variam de 7 m³ (fornos tipo rabo quente) a 70 m³ (fornos circulares de sete metros de diâmetro) de volume sólido, ou de 4 a 40 toneladas de madeira em base seca.

O grande problema desses fornos é a alta dependência de mão de obra para operações manuais de carga de madeira e descarga do carvão. Com ciclo total de carbonização variando entre sete dias (rabo quente) e 12 dias (circular) e baixos rendimentos de conversão de madeira em carvão (de 24% a 29% de rendimento gravimétrico), esses fornos tem capacidade individual de produção que varia de 50 toneladas (rabo quente) a 350 toneladas (circular) de carvão vegetal por ano. Além disso, este tipo de forno é considerado extremamente nocivo ao meio ambiente por não apresentar nenhum sistema de captura e minimização de emissão de poluentes e estar ligado a produtores independentes e desmatamento de florestas nativas (FERREIRA, 1988).

A partir de 1980, grandes empresas integradas de produção de ferro-gusa, Vallourec (antes Mannesmann Florestal), ArcelorMittal (antes Belgo Mineira), Aperam (antes Acesita) e Gerdau, iniciaram um processo de construção de grandes fornos retangulares de alvenaria com o objetivo de mecanizar ao máximo suas operações florestais, desde a colheita, o enchimento dos fornos até a descarga do carvão (feito com pá carregadeira). Um dos grandes benefícios foi aumentar de forma significativa a produtividade dos fornos e melhorar as condições de trabalho dos operadores.

Baer (2008) relata o avanço na consolidação de fornos de alvenaria, no qual vantagens de elevada produtividade, durabilidade, rápido resfriamento, carga e descarga, controle de emissões e automatização são considerados pontos positivos para as indústrias. Na última década, diversas empresas integradas de várias regiões do Brasil, com destaque para os estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Maranhão, fizeram uma substituição em larga escala dos fornos circulares pequenos por grandes fornos retangulares, com capacidades de processamento de madeira que variam de 150 m³ a 450 m³ de volume, ou de 80 a 250 toneladas de madeira (base seca).

De maneira geral, no Brasil, a tendência é a dos fornos de alvenaria retangulares substituírem gradativamente os fornos circulares, mesmo nas empresas produtoras de ferro-gusa não integradas, principalmente pela necessidade de otimização da mão de obra que será cada vez mais escassa para serviços manuais como carga de madeira e descarga de carvão.

Segundo o estudo do Instituto Observatório Social (<http://www.observatoriosocial.org.br>), a questão do suprimento de carvão vegetal a partir de fontes seguras e legais é, atualmente, o maior problema do setor siderúrgico nacional, do qual depende toda a produção industrial. Uma siderúrgica de grande porte chega a ter mais de 200 fornecedores de carvão vegetal, o que dificulta a garantia da procedência do insumo. Não há exclusividade no fornecimento de carvão, ou seja, muitos fornecedores produzem carvão para mais de uma empresa. É comum ocorrer uma grande variação no número de fornecedores de uma siderúrgica para outra, o que não necessariamente está relacionado com a capacidade de produção da usina. Essa variação pode ser explicada, também, pela opção das empresas por um determinado tipo de relação com os seus fornecedores. Atualmente, para a maioria das siderúrgicas, o fornecedor que não estiver legalizado é imediatamente descredenciado (www.mme.gov.br). A legalização para produção de carvão vegetal decorre do fato de a madeira a ser utilizada como matéria-prima deve ser originada de plantios florestais, normalmente compostos por espécies e/o clones de eucalipto, devidamente autorizada pelos órgãos do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA). Isto, pois o eucalipto apresenta rápido crescimento e um bom desenvolvimento em todo o território brasileiro. Além disso, sua madeira tem características satisfatórias para a produção de carvão vegetal, por isso é o mais indicado.

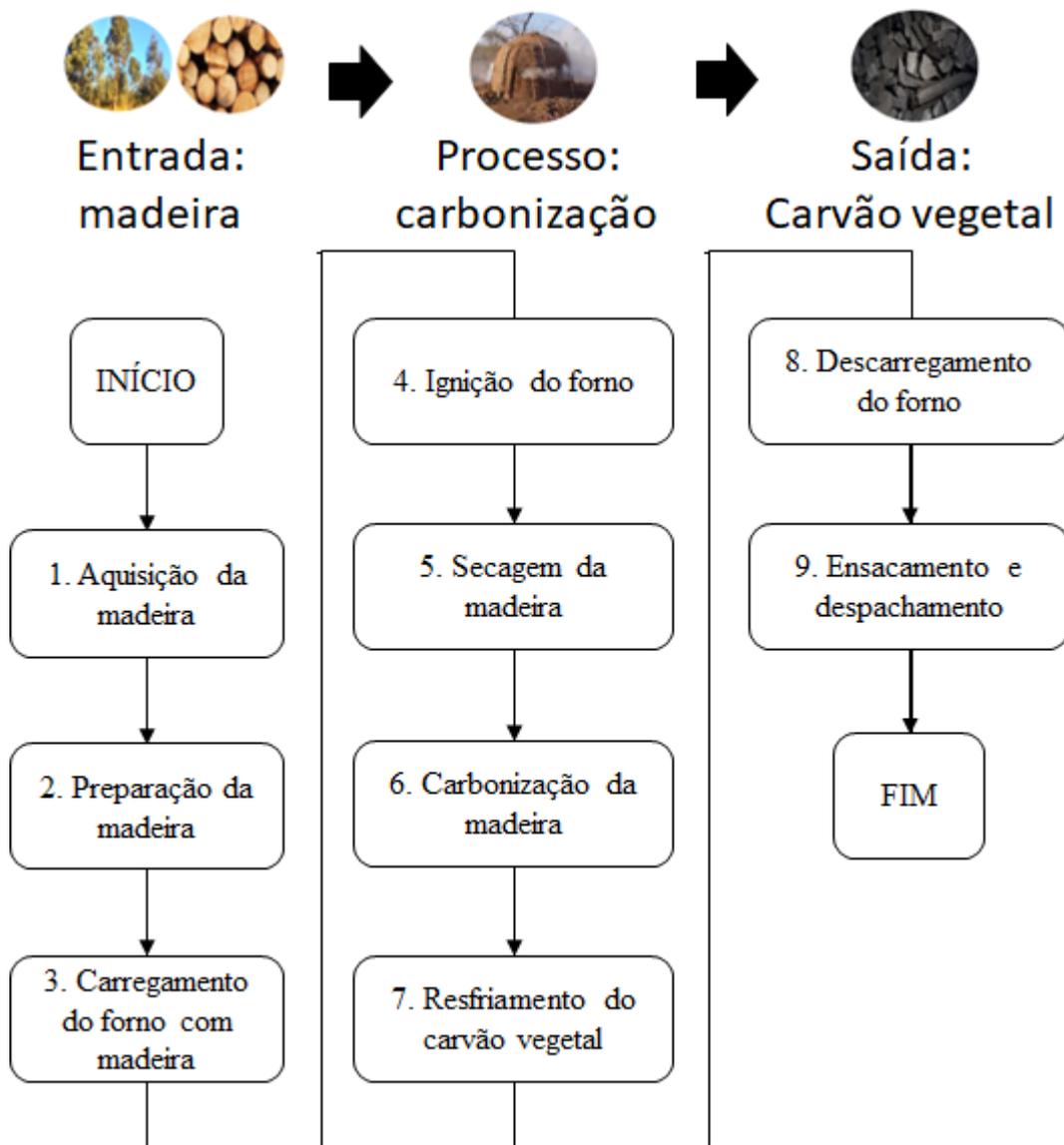
Rodrigues (2019) divide o processo tradicional de produção de carvão vegetal em fornos convencionais em nove estágios (Figura 8): i) a primeira etapa é a aquisição de madeira, que pode vir de florestas plantadas pertencentes ao fabricante de carvão vegetal, de terceiros (produtores independentes de madeira que vendem madeira para produtores de carvão vegetal) ou extração vegetal (madeira nativa devidamente certificada); ii) o segundo estágio é a preparação da madeira. Após a colheita, a madeira é armazenada ao ar livre por 120 dias ou mais, a fim de reduzir sua umidade. A madeira com alta umidade afeta negativamente o rendimento e a qualidade do carvão vegetal (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). As toras de madeira são cortadas em tamanhos entre 1 e 1,4 m, de acordo com o tamanho do forno; iii) o terceiro passo é carregar o forno com madeira. Segundo Brito (1990), as peças de madeira devem sempre ser colocadas verticalmente, e as peças com diâmetros maiores devem ser colocadas no centro do forno, onde, em geral, as temperaturas de carbonização são maiores; iv)

após o carregamento, o próximo passo é acender o forno. Durante o processo de ignição, todas as aberturas de entrada e saída do forno devem permanecer abertas. Essas aberturas são usadas para exaustão de fumaça e para o controle da entrada de oxigênio e, portanto, da temperatura e da taxa de aquecimento. A ignição da carga deve acontecer preferencialmente através de sua parte superior. Nos fornos de câmara externa, a ignição da madeira dentro do forno ocorre pela propagação do calor gerado, através do fluxo de gases quentes inicialmente na câmara externa;

v) após a ignição do forno, a secagem da madeira começa. Quanto maior a umidade inicial da madeira, maior o tempo de residência nesta etapa. Da fase de secagem da madeira ao resfriamento do carvão, a entrada de oxigênio no forno deve ser controlada de modo que todo o processo de carbonização ocorra em faixas de temperatura ideais, resultando em maior rendimento e qualidade de carvão; vi) o sexto passo é a carbonização da madeira, onde ocorre a degradação térmica. O principal método de controle do processo de carbonização é através do controle do aporte de oxigênio. Desta etapa resulta a concentração de carbono formando o carvão vegetal. O controle de entrada de oxigênio no forno é geralmente realizado empiricamente pela maioria dos produtores de carvão em países em desenvolvimento, avaliando a cor da fumaça. Inicialmente, a fumaça saindo por esses buracos é branca e úmida. À medida que mudam de cor para azul, indicando que a carbonização está ocorrendo no nível daquela fileira de furos, essa fila é fechada. Isso é repetido para as outras fileiras inferiores de furos até atingir a última. Assim, após a temperatura final de carbonização ser atingida e mantida durante um intervalo de tempo predeterminado, o passo de resfriamento começa; vii) no resfriamento, o forno é vedado para evitar a entrada de oxigênio. Nos fornos tradicionais, a técnica de vedação comumente chamada de “barrela” é empregada após o fechamento de todos os furos. Na maioria dos fornos, o resfriamento é lento, ocorrendo naturalmente por convecção, e após vários dias, o forno atinge uma temperatura abaixo de 40 ° C, aceitável para manipulação manual do carvão. Temperaturas maiores que esta podem levar a combustão do carvão; viii) depois que o carvão esfriar, o próximo passo é o descarregamento do forno. O forno é aberto e o carvão é removido; ix) finalmente, o carvão é embalado e despachado. Um aumento na produção de resíduos ocorre durante essas duas etapas (descarga do forno, embalagem e despacho), principalmente devido à mecanização e ao fato de que o carvão produzido dessa forma costuma ter baixa densidade e alta friabilidade.

As principais etapas da produção de carvão vegetal dizem respeito ao processo de carbonização. As características da madeira, o controle do processo de carbonização e a tecnologia empregada influenciam diretamente o rendimento e a qualidade do carvão produzido (OLIVEIRA, 2012).

Figura 8 - Principais etapas de produção de carvão vegetal em forno de alvenaria



Fonte: adaptado de (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019)

Rotas alternativas

No Brasil existem outras rotas e tecnologias de produção de carvão vegetal, além dos fornos de alvenaria. Entre elas, algumas se encontram em uso e outras ainda em fase experimental ou de planejamento. As principais são: Retorta de Carbonização Contínua, tecnologia de Fornos Container Rima (FCR), fornos Bricarbas, tecnologia Drying, Pyrolysis, Cooling (DPC) e tecnologia Ondatec (fornos de carbonização por micro-ondas). A maioria destas tecnologias não é atualmente competitiva devido aos altos custos iniciais e a necessidade de comercialização de subprodutos como os condensáveis (alcatrão e pirolenhoso) para se tornar competitivo (RESENDE, 2009).

3.8.1 Economicidade e sustentabilidade na produção de carvão vegetal no Brasil

A evolução e maturação do mercado brasileiro de produção de carvão vegetal, juntamente com uma maior fiscalização das condições de trabalho, tem feito com que a produção de carvão vegetal, até então considerada uma atividade marginal e estagnada, entre novamente em rota de desenvolvimento. O carvão vegetal, como matéria-prima, é um produto de baixo valor agregado. As empresas têm percebido que produzir carvão dentro de padrões de qualidade e segurança é uma tarefa cara.

Mesmo com o alto potencial no Brasil, a sustentabilidade da produção de ferro-gusa à base de carvão vegetal é uma tarefa difícil. A produção de carvão vegetal através de florestas plantadas tem um alto custo de implementação e necessita de uma área relativamente grande para ser eficaz. Como resultado, a distância entre as fontes de carvão vegetal e as empresas de ferro-gusa aumentou. É comum observar o carvão sendo transportado até mil quilômetros para alcançar a zona de consumo (BRITO, 1990). Essa situação induz as empresas de ferro-gusa a desenvolver programas de reflorestamento usando espécies de rápido crescimento para atender suas necessidades e demanda por carvão vegetal.

Outro problema relevante na promoção da produção sustentável de carvão vegetal está relacionado aos preços e aos outros produtos da carbonização da madeira. Segundo dados de 2005, o reflorestamento para a produção de carvão não foi animador, porque o preço pago pelo carvão foi, em média, inferior ao da celulose.

A aquisição de carvão representa uma grande porcentagem nos custos de produção de ferro-gusa, com média de até 40%. Portanto, o carvão é um insumo principal que os produtores

de ferro-gusa tendem a controlar para proteger sua margem de lucro. Como o custo do carvão vegetal produzido a partir de florestas plantadas atinge US \$ 100 por tonelada, valor muito superior ao carvão produzido na floresta nativa, isso pode tornar a produção de ferro-gusa impraticável (em relação aos preços internacionais). Embora em 2006 o ferro-gusa tenha sido comercializado a US \$ 230 por tonelada, em 2002 o ferro-gusa exportado era de apenas US \$ 103 por tonelada de ferro-gusa (MONTEIRO, 2005).

O rendimento madeira/carvão é baixo e o preço do m³ ou tonelada no mercado está sempre próximo ao inviável. O custo é altamente sensível a qualquer investimento, qualquer melhoria ou adequação tende a fazer o preço do produto final oscilar para cima. Justamente em cima destes fatores deve entrar as questões do planejamento, execução, controle, melhorias, que podem reduzir o custo do produto e torná-lo mais competitivo em relação aos seus concorrentes diretos.

3.9 CARVÃO VEGETAL NA SIDERURGIA NACIONAL

O uso de biomassa no setor siderúrgico pode ser considerado um tema relativamente novo, ganhando cada vez mais espaço, tanto no setor acadêmico quanto industrial. Entretanto, no escopo mundial, a madeira é, em grande parte, usada para a geração de energia, destinada principalmente ao uso rural e doméstico. Somente, no Brasil, esse panorama se difere no fato do carvão vegetal, ser utilizado principalmente no setor industrial siderúrgico, tendo um papel socioeconômico muito importante.

Dentre os principais consumidores de carvão vegetal no país, a indústria siderúrgica consome mais de 90% de toda a produção nacional. Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), mesmo sendo o segmento que mais consome carvão vegetal no Brasil, este consumo representou cerca de 35% da demanda na última década. Os outros 65% foram supridos por outras fontes de energia, como o carvão mineral e coque.

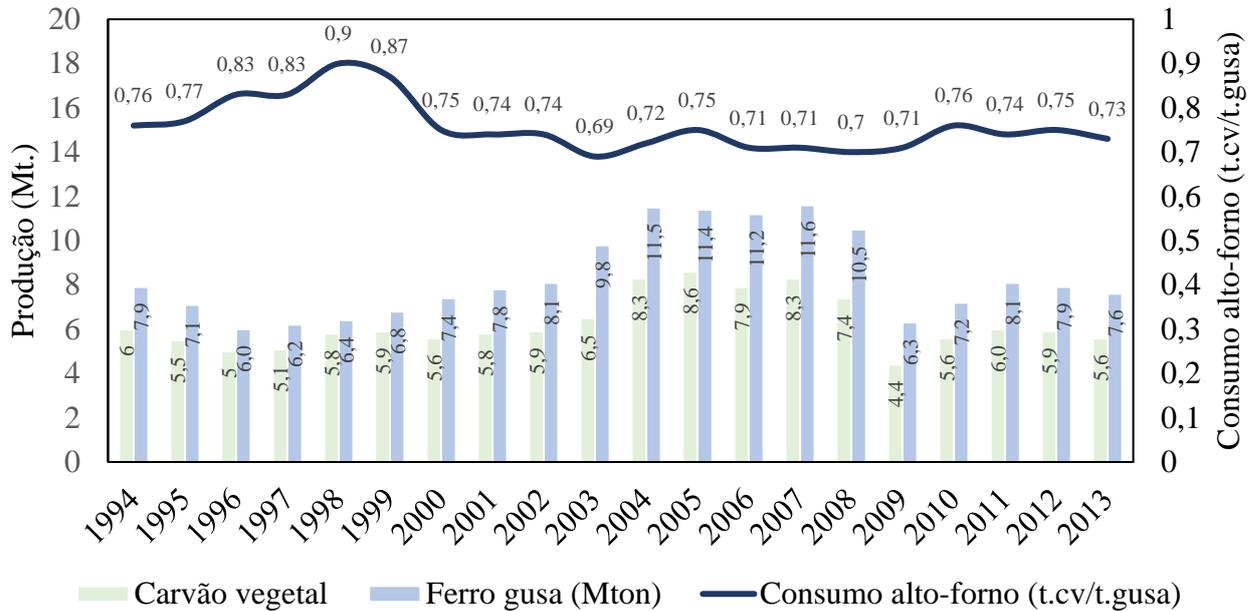
Produção de ferro-gusa a carvão vegetal

O alto-forno a carvão vegetal, também chamado de mini alto-forno, pode ser visto como uma versão menor do alto-forno convencional a coque. Tem como características adicionais sua simplicidade e economia, o que facilita sua consolidação em países em desenvolvimento. São reatores pequenos com volume variando de menos de 100 m³ a algumas centenas de metros cúbicos. Como matéria-prima, aceita facilmente minério granulado natural e, como agente

reductor, além do carvão vegetal, coque de qualidade inferior ao do alto-forno. O alto-forno a carvão vegetal é uma tecnologia consolidada em algumas partes do mundo, a maioria encontrada no Brasil e na China e em número menor na Alemanha, Bulgária, Vietnã, Rússia e Índia (CHATTERJEE, 1994). Neste processo, a qualidade do carvão vegetal é fundamental, visto que ocupa cerca de 80 % do volume do reator (STANDISH; TANJUNG, 1988). Assis e Braga (1981) relatam que parâmetros como a resistência, densidade e reatividade do carvão vegetal têm grande influência sobre a produtividade de fabricação de ferro primário nos altos-fornos a carvão vegetal.

O carvão vegetal é uma opção histórica e consolidada na produção de ferro-gusa no Brasil. Com início no século XIX, os altos-fornos da indústria siderúrgica brasileira foram basicamente movidos a carvão vegetal. Isto durou até quase meados do século XX, com o início da utilização do coque pelas usinas de grande porte, produzidos, principalmente, a partir de carvão mineral importado, tendo em vista as exigências tecnológicas, em função da escala dos novos altos-fornos. Devido a fatores como a ampliação do mercado de exportação de ferro-gusa, incentivos governamentais para reflorestamento sustentável e expressivo aumento de custos de importação do coque e carvão mineral, na segunda metade da década de 1960, a siderurgia a carvão vegetal experimentou significativa expansão, ocupando parte expressiva da produção de gusa. Atualmente se destaca como uma participação de aproximadamente 30% do total de gusa produzido no país, atendendo em parte às indústrias integradas e praticamente à totalidade das produtoras independentes (CHATTERJEE, 1994). O consumo específico médio na última década foi de 740 kg cv/t.gusa (Figura 9). Os principais fatores que estimulam o uso do carvão vegetal na siderurgia brasileira são climáticos, de disponibilidade de terras para a agricultura, ausência de carvão fóssil metalúrgico de boa qualidade e alto desenvolvimento da silvicultura no país (MARQUES, 2010).

Figura 9 - Evolução da produção de ferro-gusa a carvão vegetal no Brasil



Fonte: adaptado de (RAAD; MELO, 2014)

3.10 CARVÃO VEGETAL NA USINA INTEGRADA

O uso siderúrgico do carvão vegetal em altos-fornos a coque tem como principais objetivos a redução de gases poluentes e a diminuição de custos de matéria-prima. Esses pontos só podem ser atingidos com a conciliação de diversos fatores externos como política ambiental incentivadora, reservas de florestas de energia e tecnologia propícia. Apesar das dificuldades, atualmente o carvão vegetal é uma prática disponível para as siderúrgicas integradas no quesito de substituição parcial de combustíveis fósseis em diversos setores. A Tabela 5 apresenta possíveis aplicações do carvão vegetal na siderurgia e suas principais vantagens em termos de redução de emissão de CO₂.

Tabela 5 - Propostas para aplicação de carvão vegetal no processo de produção de aço e o reflexo sobre a redução de emissão de CO₂

Aplicação	Modo	Redução de emissões	
		CO ₂ (t)/ aço bruto (t)	Emissões de CO ₂ (%)
Sinterização	50-100% substituição de coque breeze	0,12-0,32	5-15
Coqueificação	2-10% de substituição em mistura para coqueificação	0,02-0,11	1-5
Utilização de partículas grosseiras de carvão vegetal	Substituição de 2 – 10 % de coque	0,02-0,11	1-5
Substituição de finos de coque	50 – 100 % de substituição	0,08-0,16	3-7
Combustível não tratado termicamente	Substituição de 5-10 % de ferro carregado devido a utilização de briquetes de carvão vegetal / ferro não tratados termicamente	0,08-0,15	3-7
Combustível pré-tratado termicamente	Substituição do carregamento de 5-10 % de ferro devido a utilização de briquetes de carvão vegetal / ferro tratados termicamente	0,09-0,18	4-8
Injeção nas ventaneiras	Substituição total do PCI a 150-200 kg-carvão/t-HM	0,41-0,55	19-25
Total		0,82-1,58	36-72

Fonte: adaptado de (MATHIESON et al., 2015)

As propriedades de carvão vegetal, que são mais relevantes para a produção de ferro, são mostradas na Tabela 6, e como elas podem afetar o processamento em uma usina de aço integrada, em comparação com os combustíveis redutores convencionais. Tendo em vista os pontos negativos do uso do carvão vegetal na produção de aço, estudos visam atacar pontos específicos a fim de viabilizar o seu uso. Como exemplo, a baixa densidade e alta porosidade do carvão, que por sua vez afeta negativamente várias áreas, como resistência mecânica, combustibilidade na sinterização, reatividade quando utilizado na coqueificação, alta absorção de umidade e facilidade de contaminação.

Tabela 6 - Propriedades do carvão vegetal para aplicação na produção de aço

Propriedades	Vantagens	Desvantagens
Baixa Cinzas	Impacto no preço final do produto	
Composição das cinzas	CaO pode ser aproveitado no AF ou na sinterização	Se cultivado em solo salino, teores de álcalis (K_2 e Na_2O) podem se aproximar dos valores limites, exigindo amostragem seletiva ou confecção de misturas
Matéria volátil controlada	Flexibilidade. Permite sua utilização simulando alguns tipos de carvões	
Alta combustibilidade	Melhora balanço térmico e injeção no AF	Impossibilita a substituição total do coque na sinterização
Alta reatividade ao CO_2	Quando adicionado ao coque, permite a diminuição da temperatura de reserva térmica	Quando adicionado ao coque, aumenta o seu consumo no AF
Baixa resistência mecânica	Fácil moabilidade	Inadequado para substituição de carvões minerais, em misturas de coqueificação, em grande proporção
Baixa densidade		Dificuldade de transporte
Alta higroscopicidade		Dificuldade de secagem, requerindo adequação para determinadas aplicações
Contaminação		Alta área superficial e porosidade promovem sua contaminação pelo contato com areia e solo

Fonte: adaptado de (MATHIESON et al., 2015)

O potencial de utilização do carvão vegetal em uma usina siderúrgica integrada é extremamente alto, podendo atuar em diversos processos, sendo o mais comum em alto-forno. Seu uso, apesar de não usual, é uma prática que sempre pode ser considerada nas usinas, levando em consideração suas deficiências tecnológicas, além de depender majoritariamente de fatores econômicos.

Alto forno

A utilização de carvão vegetal pode ser introduzida no alto-forno pelas seguintes três principais rotas:

- Substituição parcial do coque inserido diretamente no topo do alto-forno
- Substituição total ou parcial do carvão pulverizado injetado

- Substituição parcial de carvão mineral em misturas para fabricação do coque

O carregamento superior é uma das possibilidades de introdução de carvão vegetal em alto-forno. Devido à permeabilidade necessária do material sólido carregado na parte superior e a resistência necessária para suportar a carga durante o processo, o coque só pode ser parcialmente substituído por outras fontes de combustível. A outra solução possível seria injetar carvão vegetal como combustível na zona das ventaneiras, ou seja, substituir carvão mineral pulverizado por carvão vegetal. Como o carvão pulverizado não precisa desempenhar funções com exigências mecânicas de sustentação, é possível obter uma substituição completa utilizando biocombustíveis como o carvão vegetal. Além disso, os biocombustíveis na forma líquida e gasosa também podem ser injetados no alto-forno por meio das ventaneiras. Além da substituição direta, também é possível confeccionar misturas à base de carvão vegetal no processo de fabricação de coque como modo de substituição indireta do coque (WENJING WEI et al., 2013).

Carregamento superior

A substituição direta de coque por carvão vegetal através de carregamento na parte superior do alto-forno encontra muitas barreiras, sendo uma delas. Devido às exigências exigidas no processo de redução do minério de ferro nos altos-fornos convencionais, o coque ainda é o único material sólido redutor capaz de cumprir todas as funções essenciais. Desta maneira, a utilização de outro material redutor, como o carvão vegetal, é possível apenas em pequena escala e traz consigo dificuldades operacionais e de processo. A introdução do carvão vegetal diretamente no alto-forno está ligada de maneira mais adequada ao mini alto-forno, que tem como característica a aceitação de outros materiais redutores, sendo o próprio carvão vegetal o principal, como descrito no item 3.9.

Injeção

A prática da injeção de combustíveis auxiliares na parte inferior do alto-forno (Pulverized Coal Injection, PCI na sigla em inglês) tornou-se comum a partir dos anos 60 (CARPENTER, 2006). Essa prática tem como objetivo diminuir o consumo de coque (coke rate) no processo de redução do minério de ferro e, conseqüentemente reduzir os custos de produção de ferro-gusa. Essa tecnologia permite a substituição parcial do coque por agentes redutores de menor custo, tendo forte impacto econômico. Além da redução de gastos com agentes redutores, essa

tecnologia abrange outros setores, como pôr exemplo, o aumento na vida útil das baterias de coque (ISHII, 2000). Atualmente, na Europa, Japão e EUA os altos-fornos atingem taxas de injeção superiores a 200 kg/t gusa (BABICH, 2013; CASTRO; TAVARES, 1998; ISHII, 2000). No Brasil as taxas normalmente atingidas estão entre 130 até 200 kg/t gusa (HABERMANN, 2008; MONSÔRES, 2008; OLIVEIRA et al., 2010).

A utilização da injeção de combustíveis acarreta grande impacto, principalmente na produtividade do alto-forno e na qualidade do gusa. Normalmente, com a tecnologia de injeção se consegue ganhos acima de 10 % em produtividade, pelo fato da grande mudança nos diversos combustíveis utilizados no processo. A qualidade do gusa também pode ser afetada pela mudança nos materiais combustíveis utilizados. A utilização de combustíveis com menor teor de fósforo e enxofre, que são os principais elementos indesejados nos aços, ou o tratamento prévio destes combustíveis para a eliminação destes elementos, onera o processo impactando o custo final do produto.

Entre os combustíveis utilizados para a injeção estão o carvão fóssil, gás natural, óleos, plásticos, biomassa, entre outros materiais carbonosos pulverizados com boa combustibilidade. Entre eles o carvão pulverizado (CP) é o principal combustível utilizado, pelo fato da sua alta disponibilidade e, devido ao fato de ter um impacto menor na temperatura adiabática de chama, o que possibilita maiores taxas de injeção (GEERDES, 2009). A alta variabilidade de combustíveis utilizados nessa prática é possível devido à ausência da necessidade de resistência mecânica. Entretanto, Hunty et al. (1996) afirmam que a eficiência do processo de PCI está diretamente ligada a qualidade do material carbonoso utilizado e das condições operacionais.

Em comparação com o carvão pulverizado a utilização de carvão vegetal nas ventaneiras tem impacto diferente ao processo e, portanto, necessita de condições específicas. A biomassa por si só, seja crua em forma de pallets de madeira, torrificada ou carbonizada, devido a sua estrutura reativa, tem maior *burnout* e reatividade, atingindo menores temperaturas de pico (BABICH, 2010; BARBIERI, 2016; DU, 2014; MATHIESON et al., 2012; POHLMANN et al., 2016). Liu, (2018) afirma que o formato das partículas tem um importante impacto sobre os parâmetros citados, sendo as de formato esféricas melhores do que as aciculadas. Além disso, entre as biomassas, o carvão vegetal apresenta o maior potencial, tendo quase insignificante mudança na temperatura do gás de topo.

Wang et al. (2015) revelam que para produzir uma tonelada de aço seria necessário 166,7 kg de carvão vegetal ou 155 kg de carvão pulverizado. Feliciano-Bruzual (2013) aponta que para produção de uma tonelada de aço a utilização de 200-220 kg de carvão vegetal reduziria as emissões de CO₂ em até 40%. Além dos benefícios ambientais, a injeção de carvão

vegetal resulta em redução na quantidade de escória em torno de 18% a 31% e maior taxa de produção, devido ao menor teor de enxofre e cinzas e maior teor de CaO em relação a outros materiais redutores (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010).

Feliciano-Bruzual (2013) aponta quatro dificuldades no uso da biomassa para injeção nos altos-fornos: (i) baixo poder calorífico da biomassa, fazendo-se necessário pré-tratamento, (ii) dificuldade em atingir altas taxas de injeção devido a porosidade e a baixa densidade, fazendo-se necessário otimização do processo de injeção, (iii) maior dificuldade no controle granulométrico, fazendo-se necessário aprimoramento no peneiramento a fim de se obter tamanho de partícula apropriado e (iv) alto teor de álcalis, fazendo-se necessário maior controle do refratário e da carga carbonosa do alto-forno.

3.11 COQUE

3.11.1 Processo de coqueificação

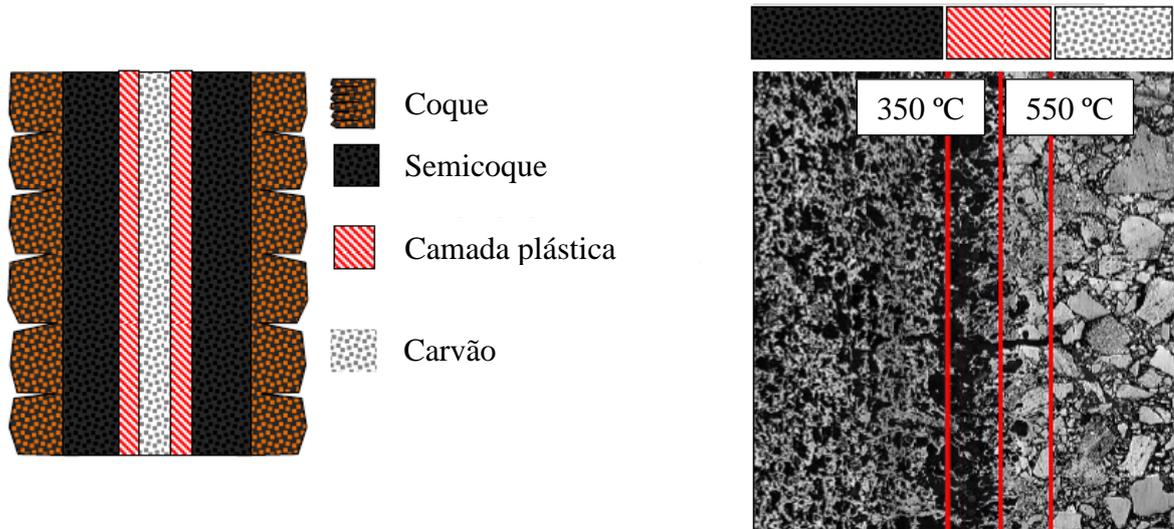
A carbonização do carvão é um processo físico-químico, que depende das propriedades da mistura de carvões e do transporte de energia térmica. A química envolvida na transformação do carvão em coque é de alta complexidade, pois o gás evoluído sofre constantes mudanças na composição devido ao aumento contínuo da temperatura.

O processo de coqueificação consiste basicamente no aquecimento de carvões em ausência de oxigênio até temperaturas elevadas, resultando na formação de gases (condensáveis e não condensáveis) e de um sólido denominado de char ou coque. A formação de coque está condicionada a carbonização (coqueificação) de carvões de *rank* específico, os quais durante aquecimento, apresentam uma transição termoplástica, na qual ocorre grande liberação de voláteis e a formação de uma fase líquida metaestável (fase plástica).

Em geral, a camada em contato com as paredes quentes do forno aquece rapidamente assim que o carvão é carregado no forno de coque. O vapor de água e as pequenas quantidades de gases, como o dióxido de carbono, são desenvolvidas no estágio inicial do aquecimento e passam para o centro da carga. As camadas externas de carvão próximas à parede atingem a faixa de temperatura de 350 a 550 °C. A essa temperatura, as camadas externas se tornam plásticas. A zona plástica se move gradualmente em direção ao centro do forno. Durante a sua formação, os gases evoluídos fazem com que a massa inche, e a estrutura se torna porosa devido ao aprisionamento de pequenas bolhas de gás. À medida que a temperatura aumenta além da faixa da zona plástica, o carvão se solidifica resultando no semicoque e, finalmente, por último

transformando-se em coque. Essa sequência continua, camada por camada, começando nas paredes do forno indo em direção ao centro até que a camada plástica atinja o próprio centro da carga (Figura 10) (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; TIWARI, 2006).

Figura 10 – Formação do coque no interior dos fornos



Fonte: imagem de ensaio de coqueificação interrompido (CURRAN, 2009)

Durante o estágio termoplástico os carvões coqueificáveis sofrem severas mudanças químicas e físicas, e é durante esta transição que ocorre as condições necessárias para a formação de uma massa carbonosa coerente e de alta resistência (coque), sendo estas características essenciais para seu uso em altos-fornos. Já carvões que não apresentam transição termoplástica, e por isso possuem pouca ou nenhuma capacidade aglutinante, são considerados inertes a coqueificação e chamados de não coqueificáveis, e o produto formado a partir de sua carbonização é chamado de char (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

3.11.2 Funções do coque no alto-forno

O desempenho do coque dentro do alto-forno está basicamente atrelado a três funções principais. Portanto, a qualidade do coque está ligada à sua capacidade de cumprir suas funções de modo a garantir a boa operação dos altos-fornos.

- *Função Térmica:* o carbono contido no coque e nos carvões injetados nas ventaneiras dos altos-fornos fornece cerca de 80% do calor necessário para o processo (BERTLING, 1999).

O restante do calor (20 %) é fornecido pela injeção de ar aquecido pelas ventaneiras. Dentro do forno, o calor é utilizado para fazer a secagem das matérias-primas, decomposição dos carbonatos, redução dos óxidos de ferro e outros óxidos metálicos, bem como para promover a fusão da escória e do ferro-gusa.

- *Função Física*: conforme ocorrem as mudanças das propriedades físicas (amolecimento e fusão) e químicas (redução) do minério de ferro, o coque permanece como o único material sólido abaixo da zona coesiva dos altos-fornos. Assim, ele deve suportar todo o peso sobrejacente da carga e ao mesmo tempo criar um leito poroso para que o metal e a escória, ambos em estado líquido, possam chegar até o cadinho. Além disso, o leito criado pelo coque deve permitir que os gases ascendentes possam atravessar a carga até chegar ao topo do alto-forno. A organização espacial do coque afeta de forma importante a distribuição dos gases dentro do alto-forno.

- *Função Química*: o coque é a fonte de carbono utilizada para a produção de gases redutores (CO e H_2) dos óxidos de ferro e redução de óxidos dos elementos de liga do ferro-gusa. O coque desempenha também a função de carburar o ferro líquido. O aumento do teor de carbono no ferro líquido diminui a temperatura de fusão do metal, reduzindo o consumo de energia para fusão.

3.12 UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL NA COQUEIFICAÇÃO

A prática industrial de utilização de carvão vegetal em misturas para coqueificação é um desafio, apesar dos diversos pontos positivos que apresenta. A fabricação deste coque produzido a partir da inserção de carvão vegetal (ou outra biomassa), também chamado de bio-coque, resultaria em uma enorme mudança na prática industrial estabelecida atualmente. Criação de novas rotas econômicas, que no Brasil, por exemplo, possibilitaria a utilização de finos de carvão vegetal produzidos pela carbonização da madeira, que atualmente tem pouca ou nenhuma utilidade siderúrgica e acabam se tornando passivos industriais destinados a aterros ou vendidos com baixo preço de mercado. Além disto, a substituição de carvão fóssil por carvão vegetal, tem impacto direto sobre as questões ambientais. (MACPHEE et al., 2009a; NG et al., 2011). Outro ponto positivo é o fato de o carvão vegetal apresentar baixo teor de cinzas, além do baixo teor de enxofre, acarretando em grande impacto na qualidade do gusa e, conseqüentemente, diminuindo o custo de refino da produção do aço (EMMERICH; LUENGO, 1996).

Apesar do grande esforço da academia e das usinas, o bio-coque, ainda não é uma prática comum nas siderúrgicas. Isto se deve ao fato de a mistura para coqueificação ser composta por carvões selecionados que necessitam ter propriedades físico-químicas específicas, compatíveis com o processo de obtenção do ferro primário no alto-forno. Qualquer uso de aditivo nesta mistura tem o potencial de interferir na qualidade do coque produzido (MONTIANO; BARRIOCANAL; ALVAREZ, 2013).

De fato, o bio-coque, apresenta mudanças em suas propriedades físico-químicas em relação ao coque metalúrgico convencional. O *CanmetENERGY Research Centres* demonstra em seu trabalho (THOMAS et al., 2011), que a utilização de carvão vegetal na fabricação do coque de modo geral diminui sua resistência e aumenta sua reatividade, e por este motivo, concluíram que é permitido um acréscimo máximo de 3 a 5 % (dependendo do tratamento prévio realizado) de carvão vegetal na fabricação do coque sem alterar suas propriedades. Outras características do carvão vegetal mostram ter influência direta sobre as propriedades do coque, como por exemplo, o tamanho de partícula grosseira que apresenta menor impacto sobre a qualidade do coque em relação as partículas finas (FLORES et al., 2017; MONTIANO et al., 2014; NG; GIROUX; MACPHEE, 2011).

3.12.1 Influência do carvão vegetal na fluidez de misturas para coqueificação

O impacto negativo que o carvão vegetal causa ao coque está, em grande parte, relacionado ao desenvolvimento da fluidez da mistura de carvões. O desenvolvimento desta fase plástica se deve às propriedades termoplásticas, atribuídas aos carvões coqueificáveis, que ocorre entre 350 a 500 °C e é considerada um passo fundamental no comportamento termo-químico na formação da estrutura e das propriedades fundamentais do coque (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; PATRICK; STACEY, 1975).

Estudos apontam que o carvão vegetal é prejudicial para o desenvolvimento da fluidez dos carvões por dois principais fatores. O primeiro é referente ao desprendimento de voláteis, que por sua vez é postulado como um dos mecanismos plastificantes da mistura, mobilizando a estrutura do carvão e assim provendo material líquido. Isto não ocorre para misturas contendo carvão vegetal, visto que sua desvolatilização ocorre em temperaturas baixas, inferiores à do estágio plástico, não ocorrendo interação química entre os produtos da desvolatilização entre os materiais (LU et al., 2013; MOGHTADERI; MEESRI; WALL, 2004; SAKUROVS, 2000). O outro fato é o do carvão vegetal não apresentar propriedades plásticas, o que o torna um aditivo denominado inerte. Ou seja, a substituição de um carvão mineral com propriedades

plásticas pelo carvão vegetal com nenhuma propriedade plástica, acarreta por si só em diminuição da fase líquida presente na mistura e, conseqüentemente, em impacto negativo para o coque, deteriorando suas propriedades (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012; GUERRERO; DIEZ; BORREGO, 2015; MACPHEE et al., 2009a). A alta área superficial do carvão vegetal agrava ainda mais esta situação, de modo que suas partículas, além de serem inertes, acabam atuando com adsorventes da fase plástica, restringindo a fluidez da mistura (FERNÁNDEZ et al., 2010; SPIRO, 1981). O uso de aditivos líquidos carbonosos, como o alcatrão, é uma prática aceitável em mistura de carvões para aumentar sua fluidez e servir de contra ponto para misturas com pouca plasticidade, como é o caso da mistura contendo carvão vegetal (GUERRERO; DIEZ; BORREGO, 2015). Entretanto, ainda existe duvidas sobre o comportamento destes dois materiais juntos sobre a fase plástica da mistura de carvões coqueificáveis.

As alterações durante a formação do bio-coque refletem diretamente em suas propriedades e, conseqüentemente, em sua qualidade. Montiano et al. (2014) e Ueki et al. (2014) relataram uma diminuição na resistência ao frio do coque, atribuída a falta de plasticidade na mistura e falta de aglomeração entre as partículas. Esta falta de conectividade entre as partículas, gera espaços vazios no coque que atuam como concentradores de tensões e foco de trincas, resultando em diminuição da resistência como consequência. A utilização de carvão vegetal produzido em temperaturas maiores do que 500 °C e com partículas grosseiras tende a diminuir seu efeito negativo sobre a resistência mecânica a frio do coque.

3.12.2 Influência do carvão vegetal sobre a reatividade do coque

A gaseificação de carbono para CO, chamada de reação de Bouduard (Equação 1):



é de grande importância na fabricação de ferro primário no alto-forno. A taxa de combustível utilizado e a eficiência geral do processo do alto-forno dependem em grande parte da reatividade do coque utilizado. Por sua vez, isto depende da natureza do material carbonáceo e da cinética de sua gaseificação.

Em termos de reatividade, muitos estudos mostraram que a introdução de carvão vegetal em misturas de carvões aumenta significativamente a reatividade do coque ao CO₂ (CRI) e, conseqüentemente, diminui sua resistência a quente (CSR) (CASTRO-DÍAZ et al., 2011;

MACPHEE et al., 2009a; MONTIANO et al., 2014; MONTIANO; DÍAZ-FAES; BARRIOCANAL, 2014). Quanto ao aumento de reatividade do bio-coque, pode-se afirmar que este efeito está ligado a origem do carvão vegetal, pré-tratamento realizado, quantidade e tamanho de partícula utilizado. Estudos sobre o coque afirmam que sua reatividade é influenciada diretamente por três principais mecanismos: estrutura cristalina do carbono fixo (DUVAL et al., 1988), área superficial (VOGT et al., 1991; ZAMALLOA, 1995) e ação catalítica das cinzas (KARIMI; SEMAGINA; GRAY, 2011; TURKDOG; VINTERS, 1972). Este aumento de reatividade tem consequência direta sobre a resistência de pós-reação do bio-coque. Flores et al. (2017) atribuem esta consequência principalmente ao consumo preferencial das partículas de carvão vegetal, resultando em criação de espaços vazios que por sua vez fragilizam o coque.

ESTRUTURA CRISTALINA

A textura é provavelmente uma das características mais importantes do coque no que se refere a sua reatividade ao CO₂. De modo geral, em uma escala atômica, as propriedades físico-químicas de materiais são frequentemente controladas por sua microtextura, isto é, pela orientação no espaço de cristalitos (unidades estruturais básicas). Os carvões contêm cristalitos poliaromáticos planos, com tamanhos inferiores a 1 nm, mantidos em desordem (baixa organização) devido a presença de diferentes grupos químicos (heteroátomos) (DURAND, 1980). Durante a coqueificação, esses grupos são eliminados e os cristalitos acabam por ficar momentaneamente livres (fase plástica), até que, com o aumento da temperatura, eles se reorientam localmente paralelamente criando o que se chama de orientação molecular. O coque é um sólido microporoso, onde cada parede do poro é formada por uma orientação molecular (DUVAL et al., 1988).

A estrutura carbonosa do bio-coque se divide em duas formas distintas, uma gerada a partir do carvão mineral e a outra referente ao carvão vegetal. A matriz carbonosa do coque proveniente do carvão mineral apresenta baixas distâncias interplanares e alta periodicidade, ou seja, maior organização ou maior grafitização, e isto resulta em menor potencial de oxidação. Em contrapartida, a estrutura referente ao carvão vegetal apresenta menor organização, maior número de sítios ativos e, conseqüentemente, maior reatividade ao CO₂ (ARENILLAS et al., 2004; BOURKE et al., 2007). Autores apontam a falta de organização ou baixa grafitização do carvão vegetal devido a sua estrutura porosa (HATA et al., 1998; ISHIMARU et al., 2001).

Flores et al. (2017) relatam que além da organização das estruturas carbonosas dos materiais, as próprias interfaces criadas pela matriz do coque com as partículas de carvão vegetal auxiliam no aumento de reatividade do material.

ÁREA SUPERFICIAL

Um entendimento adequado da cinética de gaseificação do coque é essencial para a compreensão da sua degradação dentro do alto-forno. É sabido que a reação coque-CO₂ ocorre em sua superfície devido ao contato carbono-CO₂ (Equação 1). Tendo isto em mente, Gulbransen e Andrew (1952) mostraram que a área superficial interna de materiais carbonosos aumenta acentuadamente durante a reação com oxigênio e CO₂. Walker *et al.* (1953) fizeram um estudo detalhado sobre a possível correlação existente entre a taxa de reação e as mudanças na superfície durante a reação. Eles concluíram que a reação desenvolve uma nova superfície, aumentando a quantidade de microporos, mas principalmente abrindo o volume de poros que não estavam disponíveis anteriormente para o gás reagente, porque inicialmente os microcapilares eram muito pequenos ou porque os poros existentes estavam desconectados. Durante a reação, a área superficial aumenta até um ponto em que a taxa de formação da nova área é paralela à taxa de destruição da área antiga. Isto é, a área superficial aumenta devido a reação com o gás reagente, porém sua taxa de aumento diminui com a conversão do material. Com isto, a estrutura interna da partícula acaba por desempenhar um papel importante na determinação da taxa de gaseificação. Em particular, a estrutura dos poros e a distribuição do tamanho dos poros determinam a extensão da área superficial disponível para a reação e a facilidade com que os reagentes e produtos gasosos se movam a partir de sua superfície. Dutta (1977) faz uma constatação semelhante na qual conclui que à medida que a reação prossegue, ocorre o crescimento de tamanho dos poros e cavidades maiores são formadas pelo colapso das paredes entre poros adjacentes. Além disto, foi observado que as dimensões das partículas de coque permanecem praticamente inalteradas até conversões próximas a 80 % e, a partir disto, começa a ocorrer a desintegração desta nova matriz altamente porosa em frações menores à medida que a reação prossegue. Este é o principal mecanismo descrito em modelos baseados no alargamento e coalescimento de poros (SANDMANN; ZYGOURAKIS, 1986; ZYGOURAKIS, 1982).

Turkdogan *et al.* (1970) fizeram uma investigação detalhada sobre as características dos poros de várias formas de carbono. Seus estudos indicam que, dependendo do tipo de material

carbonoso, cerca de 1/4 a 1/2 do seu volume fica isolado por microporos em seu interior e, portanto, não está disponível para reação no início da conversão.

A alta área superficial do carvão vegetal também é apontada como um dos principais fatores que influenciam o aumento de reatividade do bio-coque. Sua estrutura porosa é descrita como fibrosa, com distribuição de tamanho bi-modal, sendo os macroporos na ordem de 20 μm e microporos de 2 μm (STANDISH; TANJUNG, 1988). Desta maneira, sua utilização para fabricação de coques acaba por causar uma grande interferência na taxa de reação, se tornando um material que necessita de grande cautela quando utilizado.

MATÉRIA MINERAL

A composição de cinzas é considerada um parâmetro importante na determinação da reatividade ao CO_2 do coque (DI BLASI, 2009; KARIMI; SEMAGINA; GRAY, 2011). Di Blasi, (2009) relata que a presença de certos minerais tem maior influência sobre a reatividade do que a área superficial e, conseqüentemente, a estrutura morfológica do coque.

Embora ferro, cálcio, potássio e sódio tenham sido identificados como elementos catalíticos, estudos subsequentes indicaram que o conhecimento da composição elementar das cinzas do coque é insuficiente para prever sua reatividade, sendo a determinação da mineralogia também é necessária, pois apenas algumas formas desses elementos são catalíticas. No entanto, para prever a reatividade do coque, os minerais não devem apenas ser identificados, mas também quantificados.

Grigore et al. (2009) identificaram e quantificaram as fases minerais em uma série de coques e mostraram que nem todas as fases minerais cristalinas de ferro, cálcio e potássio catalisam a reação de gaseificação do coque. Walker et al. (1968) acreditam que mesmo em quantidades vestigiais (menos de 1 ppm), os minerais catalíticos são capazes de afetar a taxa de reação. O grau de dispersão do catalisador é outro fator importante que controla a reatividade (GOPALAKRISHNAN, 1996; TOMITA, 2001). Tanaka et al. (1995) observaram um aumento da reatividade do coque ao dióxido de carbono à medida que a dispersão do ferro metálico aumentava. Além disso, a mineralogia do coque sofre mudanças durante a gaseificação (GRIGORE et al., 2008) e a dispersão da matéria mineral muda (TOMITA, 2001). Isso significa que a influência da matéria mineral nos coques nas taxas de gaseificação pode mudar durante a gaseificação.

Dupont et al. (2011) relatam o efeito catalítico referente aos elementos inorgânicos presentes nas cinzas do carvão vegetal. De maneira geral, os metais alcalinos (sódio e potássio), alcalino-terrosos (cálcio e magnésio) e de transição (ferro) são reconhecidos por terem maior impacto sobre o aumento de reatividade ao CO₂, ao contrário do silício, que por sua vez apresenta efeito inibitório na gaseificação (ZHANG et al., 2008). Alguns estudos, através da desmineralização (ou lavagem ácida), destacam o cálcio e o potássio como os elementos mais atuantes no aumento da reatividade do carvão vegetal (KAJITA et al., 2010; ZHANG et al., 2008). A cinética das reações deste aumento de reatividade tem sido estudada e enquanto alguns pesquisadores acreditam que isto se deve apenas ao aumento de sítios ativos na superfície (MOULIJN, 1995), também foi sugerido que devido ao íntimo contato, ocorra uma alteração no mecanismo de reação da própria matriz carbonosa (PABSTI, 1987). Outro fator relevante é o tamanho de partícula de carvão vegetal inserida no coque, que também surte efeito direto sobre os mecanismos propostos. Macphee et al., (2009) observaram que a adição de carvão vegetal de menor tamanho teve um maior efeito negativo sobre a reatividade e a resistência mecânica do que o carvão vegetal grosseiro. Os autores consideraram que o carvão vegetal fino tende a dispersar os elementos catalíticos de sua matéria mineral na estrutura de coque de forma mais homogênea, gerando um efeito catalítico maior durante sua gaseificação.

3.13 ALCATRÃO

3.13.1 Origem e formação

O processo de carbonização do carvão para produzir o coque metalúrgico é a principal fonte de produção de alcatrão. Portanto, a produção, composição e as propriedades do alcatrão acabam por ficar exclusivamente ligadas à produção de um coque metalúrgico com estrutura e propriedades adequadas para seu uso no alto-forno.

A formação do alcatrão ocorre quando o carvão é aquecido em temperaturas entre 900 e 1200 °C. Nesta faixa de temperatura, praticamente toda a matéria volátil é expelida como gases. Este material quando separado, ainda na forma de gases, é resfriado e os seus condensáveis se transformam em licor amoniacal e alcatrão. A partir deste momento, o produto é purificado através de sucessivas decantações, visando remover a água e os sólidos residuais (RIAZI; GUPTA, 2015). Devido à sua composição peculiar, o alcatrão é muito mais do que um

subproduto do processo de coqueificação, possuindo um alto valor econômico agregado, podendo ser usado para produzir produtos químicos aromáticos através de seu refino.

O alcatrão é uma mistura formada quase exclusivamente por compostos aromáticos, uma combinação de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, oxigênio heterocíclico, enxofre e compostos de nitrogênio. Sua composição pode ser muito complexa, e varia conforme as propriedades do carvão utilizado (por exemplo, *rank* e composição maceral), o tipo de processo pelo qual esse carvão foi submetido e as condições operacionais que governaram sua conversão.

Estima-se que o número total de constituintes de alcatrão possa chegar a 10.000, dos quais apenas cerca de 400 foram identificados (ZANDER, 1980). Ao longo dos anos e através de diferentes estratégias de caracterização, ficou claro que a maioria dos componentes do alcatrão são HAPs (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) que se referem a compostos cujas moléculas contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio sem nenhum heteroátomo. Os HAPs compreendem mais de 90% da composição do alcatrão, juntamente com derivados fenólicos (3 %) e básicos (1,5 % e 2,0 %). (MENENDEZ; BERMEJO; FIGUEIRAS, 2000; ZANDER, 1997, 2000). Hidrocarbonetos não-aromáticos (olefinas, compostos naftênicos) também estão presentes (FRANCK; STADELHOFER, 1987), embora em proporções muito pequenas. Eles também contêm partículas insolúveis de um material que consiste em várias formas de carbono, principalmente transportadas dos fornos de carbonização ou pirólise nos quais foram obtidos alcatrões e são insolúveis mesmo em solventes orgânicos fortes como a quinolina. Por esse motivo, eles são chamados de insolúveis em quinolina primários ou naturais (QIs).

Nenhuma das inúmeras técnicas de caracterização empregadas para investigar alcatrões fornece uma imagem completa de suas propriedades, mas cada uma delas lança alguma luz sobre algum recurso em particular essencial para seu uso industrial.

A caracterização da natureza orgânica dos alcatrões pode ser abordada de três pontos de vista diferentes (BARTLE, 1972; BARTLE et al., 1979b; ZANDER, 2000):

- Conhecimento técnico, isto é, caracterização de suas propriedades físicas, que são importantes para sua utilização como matéria-prima de fonte carbonosa, entre outras aplicações.
- Descrição de suas principais características composicionais, fornecendo caracterização da sua estrutura orgânica e funcionalidades de todos os compostos presentes, em relação à reatividade química e térmica.
- Análise de constituintes individuais ou classes de compostos, frequentemente relacionados a preocupações ambientais e de saúde.

As três abordagens são complementares e devem ser consideradas globalmente para que seja alcançada uma caracterização descritiva total do alcatrão.

3.13.2 Utilização de alcatrão no processo de coqueificação

A utilização de briquetes na mistura de carvões para coqueificação é uma técnica interessante para melhorar a qualidade do coque. Foi originalmente desenvolvido no Japão, e utiliza os efeitos benéficos da alta densidade de carvão carregado, aproximando as partículas adjacentes e favorecendo a criação de ligações mais fortes durante seu amolecimento, resultando em um coque de maior resistência.

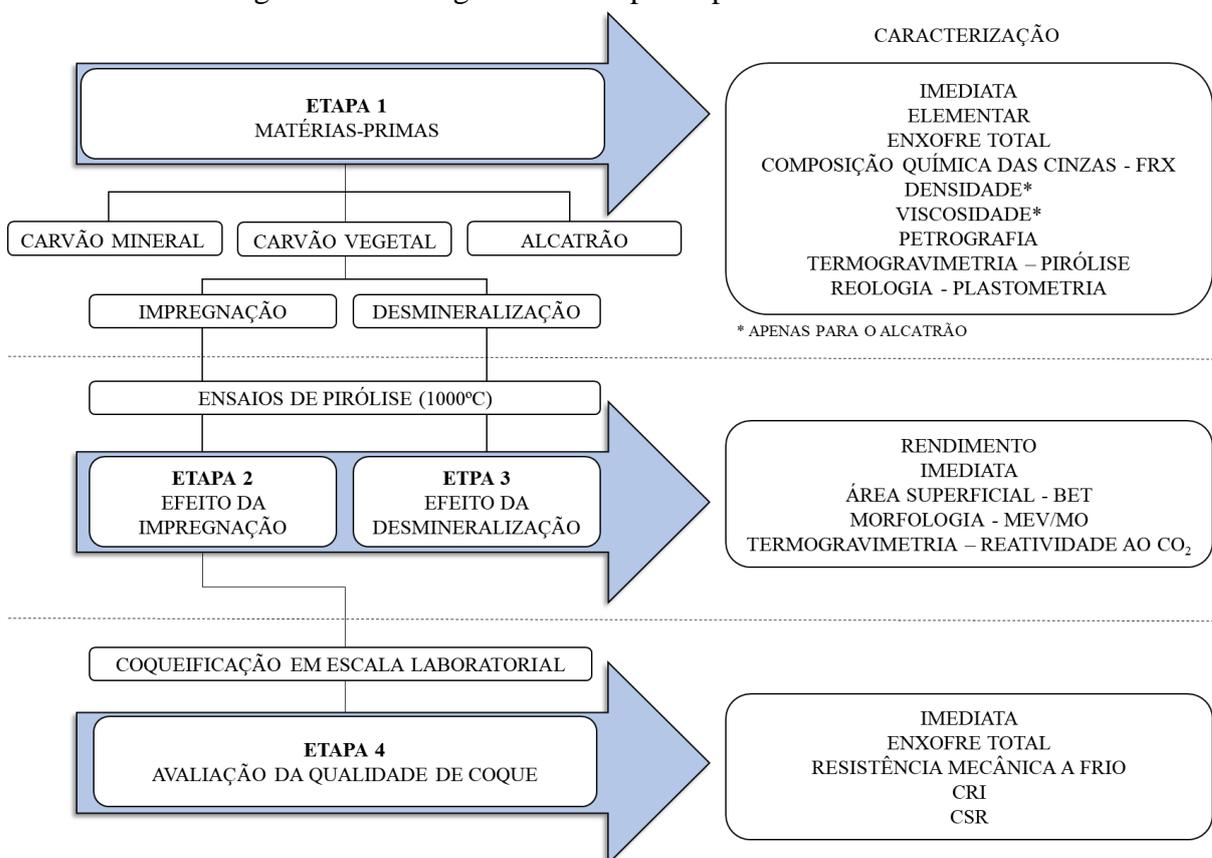
A qualidade dos briquetes depende dos materiais utilizados, tamanho das partículas e condições de processamento (AKAMATSU et al., 1978; CHATTERJEE, 1994; DIEZ; ALVAREZ, 2013). Para a fabricação de briquetes, a utilização de alcatrão/piche surgiu como ideia de agente aglutinante. A principal função de um aglutinante é atuar como uma espécie de adesivo para manter as partículas de carvão juntas. Para fazer isso, ele deve umedecer a superfície das partículas de carvão durante o processo de fabricação do briquete e permanecer durante a carbonização pelo menos até que aconteça o amolecimento das partículas de carvão. A tecnologia de utilização de briquetes na mistura de carvão foi relativamente popular nos anos 80, particularmente nas siderúrgicas japonesas (AKAMATSU et al., 1978; NAKAMURA; MATSUOKA; KITAZONO, 1979). A tecnologia de briquetagem é baseada em duas rotas diferentes: (1) com um ligante como alcatrão ou piche (briquete convencional) e (2) compactando as partículas de carvão sem o uso de um ligante (briquete sem ligante). A adoção da tecnologia de briquetagem com briquetes feitos com piche e alcatrão é difícil nas siderúrgicas porque estes materiais tem alta demanda e valor de mercado. De fato, com briquetagem sem aglomerado, não há necessidade de alcatrão ou piche, mas a extensão da melhoria do índice de resistência é relativamente pequena. Além disso, é difícil utilizar todos os benefícios dessa tecnologia em uma instalação existente que muitas vezes não é projetada para o manuseio adequado de briquetes relativamente fracos antes que estes sejam carregados nos fornos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Estrutura da dissertação

De acordo com o objetivo principal apresentado na seção 2, o presente trabalho buscou avaliar o efeito da diminuição da área superficial e da retirada da matéria mineral do carvão vegetal visando a redução da sua reatividade e sua utilização na fabricação de coque com boa qualidade para uso em alto-forno. Para isto o estudo foi dividido em quatro partes, sendo a primeira para conhecimento dos materiais de estudo, a segunda visando caracterizar e analisar o carvão vegetal impregnado, a terceira visando avaliar a desmineralização do carvão vegetal e por último, a quarta na qual coques foram produzidos e caracterizados buscando entender o efeito da adição de carvão vegetal impregnado sobre sua qualidade. A Figura 11 apresenta esquematicamente as etapas seguidas no decorrer do estudo.

Figura 11 - Fluxograma das etapas experimentais do estudo



Resumindo a metodologia utilizada neste trabalho, inicialmente na primeira etapa foram escolhidas amostras de carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão utilizadas ou produzidas em

usina siderúrgica. Nesta etapa, as amostras escolhidas foram caracterizadas procurando entender suas propriedades e os efeitos de sua utilização em misturas de carvões visando a produção de coque. Ainda na primeira etapa, o carvão vegetal passou por ajuste granulométrico atingindo o tamanho de partícula entre 0,5 e 1 mm. Logo após, duas amostras de carvão vegetal foram produzidas visando averiguar mecanismos para diminuição de sua reatividade ao CO₂. A primeira amostra foi produzida através da impregnação do carvão vegetal por alcatrão em três proporções diferentes, enquanto que a segunda amostra foi produzida através do processo de desmineralização, utilizado para a retirada da matéria mineral. Na segunda e terceira etapa deste estudo, as amostras de carvão vegetal impregnado e desmineralizado passaram por ensaio de pirólise a 1000 °C e logo após caracterizadas através de análise química, morfológica e de reatividade ao CO₂. Por fim, a quarta e última etapa se deu através da confecção, caracterização e comparação dos índices de qualidade de coques produzidos em escala laboratorial a partir somente do efeito da adição de carvão vegetal impregnado com alcatrão. No decorrer do estudo serão ponderadas considerações para tal caminho escolhido.

4.1 ETAPA 1 – MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Seleção dos materiais de estudo

Para este estudo, foram escolhidas amostras de um carvão metalúrgico médio volátil, comumente utilizado em misturas para coqueificação (CM), carvão vegetal comercial (CV), oriundo de uma unidade florestal de eucalipto e, por fim, o alcatrão (AL), obtido como coproduto do processo de coqueificação. Os três materiais foram cedidos pela mesma usina siderúrgica integrada, situada no estado do Minas Gerais.

O carvão mineral escolhido tem origem colombiana e é na verdade uma mistura de carvões. Dessa forma, sua escolha teve um quesito importante para este trabalho, visto que suas propriedades são resultado da soma de diferentes carvões e, dessa maneira, representam com maior confiabilidade a verdadeira influência da adição de carvão vegetal em mistura de carvões para coqueificação.

Vale destacar que neste estudo utilizou-se moínha de carvão vegetal, ou também chamado de finos de carvão vegetal, é de origem remanescente do ajuste do tamanho de partícula industrial. A escolha pela sua utilização foi baseada no critério de aproveitamento deste material, que atualmente tem baixo preço de mercado e poucas rotas de uso. Além disto, vale destacar que a composição deste tipo de material pode variar bastante de acordo com seu

manuseio, uma vez que fica em contato direto com o solo (na maioria das vezes arenoso). Isto será abordado e discutido novamente nos resultados de caracterização referente ao mesmo.

O alcatrão utilizado neste estudo foi cedido por uma usina siderúrgica e caracterizado pela mesma (Tabela 7). Os valores referente a sua caracterização mostram baixo teor de cinzas e água, bem como 7,2 % insolúvel em quinolina (IQ), indicando uma considerável quantidade de impurezas na forma de poeira e aglomerados macromoleculares (WIATOWSKI; KAPUSTA; STAŃCZYK, 2017). Os insolúveis de quinolina são formados nos fornos de coqueificação pela reação a altas temperaturas entre os voláteis de carvão vegetal e o próprio alcatrão. Essas partículas são geralmente esféricas. A quantidade presente de IQ pode variar segundo a aplicação do alcatrão. Geralmente o valor esperado está abaixo de 10 %. A presença de IQ restringe o crescimento e a coalescência de sua mesofase, promovendo a nucleação homogênea do composto na matriz.

Tabela 7 - Propriedades do alcatrão de estudo

Cinzas (%)	Umidade (%)	QI (%)
0,1	0,1	7,2

4.1.2 Caracterização dos materiais de estudo

4.1.2.1 Caracterização química dos carvões

ANÁLISE DE IMEDIATA

A análise imediata das amostras de carvões foi realizada em um analisador termogravimétrico (Leco TGA 701) de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 5142. Esta técnica permite a determinação dos teores de umidade (U), matéria volátil (MV) e cinzas (Cz). Além disso, calculado por diferença, é possível obter o percentual de carbono fixo (C_{FIXO}). A análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LaSid) na UFRGS.

ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise elementar indica a composição química do material em termos dos principais elementos presentes em compostos orgânicos. Através da técnica pode-se determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio. A análise foi realizada para as amostras de

carvões no equipamento CHN SO PE 2400 series II, marca Perkin Elmer, na Central Analítica na UFRGS.

E_{NXOFRE TOTAL}

São reconhecidas três formas de ocorrência do enxofre no carvão mineral: enxofre orgânico, enxofre pirítico e o enxofre sulfático. O enxofre total dos carvões foi calculado em um determinador de carbono e enxofre (Leco SC 457). Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) na UFRGS.

*C*OMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS VIA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A caracterização das cinzas dos carvões de estudo foi realizada segundo a técnica de fluorescência de raios-X, conforme a norma ASTM D 4326, para determinação dos componentes majoritários das cinzas. Os procedimentos de preparação das cinzas foram realizados no LaSid na UFRGS e a análise no Instituto de Geociências na UFRGS.

4.1.2.2 Caracterização física do alcatrão

*A*NÁLISE DE DENSIDADE

A análise de massa específica do alcatrão foi realizada através da técnica de picnometria. Trata-se de um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável. Este frasco possui uma abertura relativamente larga para facilitar a sua utilização, e tampa de vidro esmerilhada, com uma perfuração na forma de um gargalo capilar (fino tubo longitudinal). Para o cálculo de densidade é necessário a inserção e pesagem do líquido dentro do frasco. A partir disto, é possível calcular a densidade absoluta através da Equação 2, pela comparação feita com outro líquido de densidade conhecida.

$$\rho_A = \frac{m_A * \rho_X}{m_X} \quad (2)$$

onde, ρ_A é a densidade do alcatrão, m_A é a massa do alcatrão, ρ_X é a densidade conhecida do outro líquido e m_X é a massa do líquido de densidade conhecida.

A medida da densidade de um líquido pelo método do picnômetro é de grande precisão, uma vez que o cálculo do volume é feito pela medida da massa em balança de precisão. Ainda assim, o ensaio foi realizado cuidadosamente de forma a não criar bolhas de ar dentro do líquido.

A_NÁLISE DE VISCOSIDADE DO ALCATRÃO

A realização do ensaio de viscosidade foi feita para a amostra de alcatrão e utilizou-se o equipamento de Viscosímetro placa Brookfield, modelo DV II+. Este equipamento permite medidas sob várias velocidades de rotação e fornece uma primeira ideia sobre o comportamento reológico do material. Para o experimento o alcatrão foi colocado no equipamento e uma determinada rotação por minuto (10, 20, 50 e 100 rpm) foi imposta na haste utilizada à medida que a temperatura aumentava de 27,5 °C até 84 °C. Através do visor foi possível acompanhar e relatar as oscilações no valor da viscosidade em função da temperatura. Os testes foram realizados no LAPOL na UFRGS.

4.1.2.3 Caracterização petrográfica do carvão mineral

A_NÁLISE PETROGRÁFICA DO CARVÃO MINERAL (REFLETÂNCIA DA VITRINITA)

A análise petrográfica do carvão mineral foi realizado com o objetivo de avaliar o “rank” dos carvões. Esta análise é expressa em percentual em volume. O grau de carbonificação do carvão foi determinado pela comparação do poder refletor das vitrinitas com padrões de reflectância conhecidos (250 medidas), de acordo com os procedimentos descritos na norma ISO 7405/5. A média e o desvio padrão foram calculados. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Análise de Carvões e Rochas Geradoras de Petróleo na UFRGS.

4.1.2.4 Caracterização das propriedades termoplásticas dos materiais

P_ERFIL DE DESVOLATILIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As análises termogravimétricas (TGA) dos materiais foram realizadas utilizando-se uma termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409. Este equipamento consiste basicamente em um conjunto entre forno resistivo e uma

balança de alta sensibilidade, os quais são controlados e monitorados por um sistema eletrônico que, conectado a um computador permite a análise dos dados através de um software. O controle da temperatura é feito por termopares localizados no forno e na ponta da haste que sustenta o cadinho. A atmosfera presente no forno pode ser controlada durante todo o tempo de ensaio através da injeção de gases no forno, com possibilidade de escolha de direção do fluxo base/topo ou topo/base. Através desse sistema é possível se obter dados da perda ou ganho de massa pela amostra em função do tempo e da temperatura em que ocorrem os eventos.

Os testes de pirólise foram realizados para todos os materiais de estudo. Para os ensaios 25 ± 1 mg de amostra foram distribuídas em um cadinho tipo prato. Para os carvões, o tamanho de partícula foi < 1 mm. A análise com alcatrão foi realizada com o material em estado líquido (inserido com temperatura ambiente ao equipamento), entretanto, devido a sua alta viscosidade, o alcatrão formou uma gota em cima do cadinho, sem escorrer para fora. Todo o teste ocorreu em atmosfera inerte, sob vazão de 150 mL/min de N_2 . As amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000 °C com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, permitindo assim, avaliar a perda de massa das amostras. A partir da curva de perda de massa foi possível obter sua derivada e assim analisar as temperaturas de taxa máxima de desvolatilização e a taxa de máxima desvolatilização para cada amostra.

P_{LASTOMETRIA GIESELER}

O teste de fluidez realizado foi desenvolvido por Gieseler e consiste na medição da resistência à rotação de uma haste móvel com torque constante imerso numa massa de 5 g de carvão, que é submetida a um regime de aquecimento predefinido. Visando o estágio plástico do carvão, o teste começa com temperatura de 315 °C e aumenta até 500 °C com taxa de aquecimento constante de 3 °C/min. Com isso é possível determinar a temperatura de amolecimento (T_i), máxima fluidez (T_{mf}) e ressolidificação (T_r), bem como a máxima fluidez do carvão (MF). Os testes realizados para esse estudo foram feitos de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM 2639.

Esta análise se divide em duas partes, sendo a primeira como objetivo avaliar as propriedades termoplásticas do carvão mineral coqueificável (CM) quando misturado com materiais inertes ao estágio plástico, ou seja, que não desenvolvem fase líquida, sendo eles o carvão vegetal (CV), carvão vegetal tratado termicamente a 1000 °C (CV_{1000}) e coque de petróleo (CP), e também quando misturado com alcatrão. A segunda parte desta análise tem

como objetivo avaliar a influência conjunta da adição de carvão vegetal e alcatrão sobre as propriedades termoplásticas do carvão coqueificável.

A confecção das misturas contendo materiais inertes foi realizada com o valor fixo de adição de 5 % em massa. Já para a confecção das misturas contendo carvão vegetal e alcatrão, a adição de carvão vegetal foi fixada em 5 % enquanto a quantidade de alcatrão variou com valores iguais a 2,5 %, 5,0 % e 10,0 % (Tabela 8). As análises de fluidez foram realizadas no LaSid na UFRGS.

Tabela 8 - Composição mássica das misturas para análise de plasticidade

NOME	Proporção mássica (%)				
	CM	CV	CP	CV ₁₀₀₀	AL
	Carvão mineral				
CM	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Adição de inertes				
CM-CV	95,0	5,0	0,0	0,0	0,0
CM-CP	95,0	0,0	5,0	0,0	0,0
CM-CV ₁₀₀₀	95,0	0,0	0,0	5,0	0,0
	Adição de alcatrão				
CM-AL	95,0	0,0	0,0	0,0	5,0
	Adição de carvão vegetal e alcatrão				
CM _{CV2-1AL}	92,5	5,0	0,0	0,0	2,5
CM _{CV1-1AL}	90,0	5,0	0,0	0,0	5,0
CM _{CV1-2AL}	85,0	5,0	0,0	0,0	10,0

CM = carvão mineral, CV = carvão vegetal, CP = coque de petróleo, CV₁₀₀₀ = carvão pirolisado a 1000°C e AL = alcatrão

4.1.2.5 Caracterização morfológica

*E*STRUTURA E MORFOLOGIA EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas para a amostra de carvão vegetal em partículas de tamanho < 1 mm, colocadas em fitas de carbono e metalizadas com ouro. As análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura no DEQUI da Central Analítica na UFRGS.

*E*STRUTURA E MORFOLOGIA EM MICROSCÓPIO ÓTICO (MO)

Para observação em microscópio ótico, o carvão vegetal com tamanho de partícula entre 0,5 e 1 mm foi embutido com resina epóxi bisfenol e endurecedor poliamina alifática, na proporção volumétrica de 5:1 respectivamente, em um molde de silicone (\varnothing 30 mm). A cura da resina mais endurecedor se deu em temperatura ambiente por 12h. Os *plugs* produzidos foram preparados através de lixamento (80, 180, 400, 600 e 1200 mesh) e polimento (suspensão de alumina 0,5 e 0,03 μ m). A preparação dos *plugs* se deu através de uma politriz semi-automatizada. As análises foram realizadas no microscópio ótico Leitz MPV-SP no Laboratório de Análise de Carvões e Rochas Geradoras de Petróleo na UFRGS.

4.2 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

4.2.1 Metodologia de impregnação

O estudo de impregnação das partículas de carvão vegetal por alcatrão, proposto neste trabalho, foi testado como forma de diminuição da área superficial, sendo esta característica apontada como grande responsável pela alta reatividade ao CO₂. Esta é uma ideia inovadora para qual há pouco suporte na literatura, visto que estudos sobre a utilização de alcatrão estão comumente relacionados ao aumento de densidade de carga e melhora de aglutinação em misturas de carvões com baixa fluidez.

Para realização da impregnação, primeiramente, para servir como referência, uma mistura padrão entre carvão vegetal e alcatrão foi elaborada com o total de massa de 10 g. Para confecção desta mistura utilizou-se carvão vegetal de granulometria entre 0,5 e 1 mm em proporção mássica de 1:1 com alcatrão (CV1-1AL), ou seja, 5 g de carvão vegetal e 5 g de alcatrão. Partindo disto, buscando uma melhor eficiência de impregnação, outras duas misturas com diferentes proporções mássicas entre carvão vegetal e alcatrão foram confeccionadas. Nestas misturas, a mesma massa de 10 g de material foi utilizada, porém, desta vez com variações na proporção entre CV e AL. A primeira variação de mistura foi realizada com proporção mássicas de carvão vegetal 2:1 alcatrão, ou seja, 6,67 g de carvão vegetal e 3,33 g de alcatrão (CV2-1AL). A segunda variação foi feita com proporção de carvão vegetal 1:2 alcatrão, ou seja, 3,33 % de carvão vegetal e 6,67 % de alcatrão (CV1-2AL). Todas as misturas

foram confeccionadas cuidadosamente através da homogeneização dos dois materiais por uma haste metálica durante três minutos, em temperatura ambiente.

4.3 DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

4.3.1 Metodologia de desmineralização

Entre os diversos métodos de desmineralização (lavagem ácida) encontrados na literatura, o escolhido para este estudo visou uma maior eficiência na retirada da matéria mineral do carvão vegetal. Steel et al. (2001) relatam que o HCl, ácido comumente utilizado para desmineralização de carvões, dissolve essencialmente todo o Ca, Mg e Fe que estão presentes como carbonatos, sulfatos e fosfatos. Entretanto, nenhum Si é extraído da matéria mineral e muito pouco do Ca, Mg e K os quais estão presentes em compostos de silicatos e alumínio são dissolvidos. Deste modo, faz-se necessário sua combinação com a utilização do ácido HF. O ácido fluorídrico é extremamente efetivo para dissolver grandes partes dos minerais do carvão.

O processo de desmineralização da amostra de carvão vegetal (CV-D) foi realizado com HCl e HF baseado no procedimento descrito por Lu et al. (2001). Para isto, as seguintes etapas foram realizadas:

- As amostras de carvão vegetal de tamanho de partícula de 0,5 – 1 cm foram pesadas e dispersas em solução concentrada de HCl (36,5 wt.%) em proporção de 30 ml de solução para cada 5 g de amostra;
- As misturas foram agitadas manualmente por 3 horas à temperatura de 50 – 60 °C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente (para que o HCl presente nos poros do carvão fosse eliminado) e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- As amostras tratadas com HCl foram passadas numa peneira de 1 cm (para desmanchar as partículas aglomeradas durante o processo) e então pesadas e dispersas em solução concentrada de HF (48 wt.%) em proporção de 30 ml de solução para cada 5g de carvão vegetal;
- As misturas foram agitadas manualmente por 3 horas à temperatura de 50 – 60 °C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada quente e secas a temperatura ambiente por 24 horas;
- As amostras de carvão vegetal tratadas com HF passaram numa peneira com espaçamento de 1 cm e então, foram pesadas e dispersas novamente em solução concentrada de HCl a fim de retirar qualquer resquício de componente criado devido a

lavagem com HF. Para esta etapa utilizou-se 30 ml de solução para cada 5 g de carvão vegetal.

- A mistura foi agitada manualmente por 3 horas à temperatura de 50 – 60 °C. Após, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada a quente e secas a temperatura de 105 °C por 24 horas e por fim, passadas em peneira com espaçamento de 1 cm.

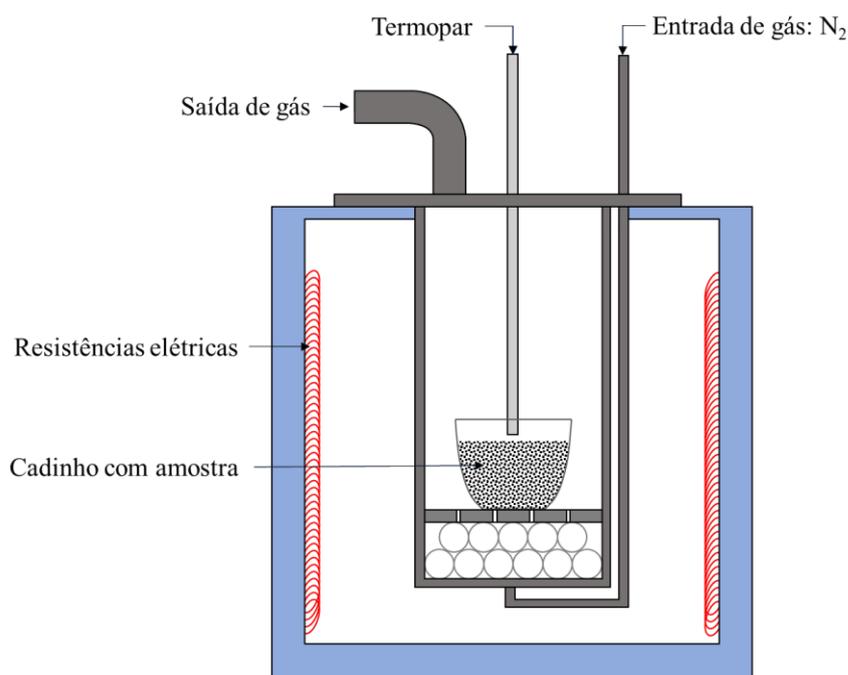
4.4 EFEITOS COMBINADOS: IMPREGNAÇÃO E DESMINERALIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

Uma amostra de carvão vegetal foi produzida a partir dos dois mecanismos de diminuição de reatividade avaliados neste estudo, almejando atingir valores ainda menores de reatividade. Para isto, o carvão vegetal passou pelo processo de desmineralização primeiramente e logo após foi misturada ao alcatrão em proporção de 1:1. Os processos mencionados seguiram a metodologia descrita nos itens 4.3.1 (desmineralização) e 4.4.1 (impregnação). Esta amostra foi denominada de CVd1-1AL.

4.5 ENSAIO DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram realizados para todos materiais de estudo (CM, CV e AL). Primeiramente as amostras foram inseridas em um cadinho de alumina em forma de cálice com fundo plano de dimensões iguais a 32 mm de diâmetro inferior, 43 mm de diâmetro superior e 55,25 mm de altura (Figura 12). Posteriormente o cadinho foi acondicionado dentro de uma retorta metálica cilíndrica com dimensões de 130 mm de diâmetro e 350 mm de altura, e com um orifício central para introdução de termopar para acompanhamento da temperatura da amostra. O controle da atmosfera dentro da retorta pôde ser realizado através do fluxo de gás inserido em sua extremidade inferior. Dentro da retorta utilizou-se esferas de alumina em sua parte inferior com o intuito de pré-aquecer o gás de entrada. Em cima das esferas de alumina foi colocada uma placa metálica vazada para permitir o escoamento do gás e dar suporte ao cadinho. Os ensaios de pirólise foram realizados em um forno elétrico resistivo.

Figura 12 - Representação do ensaio de pirólise em escala laboratorial



Antes de iniciar o teste e após a inserção da retorta dentro do forno, manteve-se um fluxo de N₂ constante em 2 l/min por 5 minutos e após isto a temperatura foi elevada de 30 °C até 1000 °C com taxa de aquecimento constante de 3°C/min. As amostras foram resfriadas fora do forno sob fluxo de N₂ (2 l/min) até a temperatura < 100 °C. As misturas, após serem resfriadas, foram pesadas para acompanhar o rendimento de cada amostra. Para todos os ensaios utilizou-se massa igual a 10 g de amostra. A granulometria do carvão vegetal e mineral utilizada se manteve entre 0,5 e 1 mm.

Os ensaios de pirólise foram realizados para as amostras de carvão vegetal, alcatrão, carvão vegetal impregnado, carvão vegetal desmineralizado e para o carvão vegetal com efeito combinado de impregnação e desmineralização. Após os ensaios de pirólise as amostras foram caracterizadas por análise de imediata. A Tabela 9, apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras pirolisadas.

Tabela 9 - Nomenclatura das amostras após ensaio de pirólise a 1000 °C

Amostra	Nomenclatura utilizada
Carvão vegetal	CV _p
Alcatrão	AL _p
Carvão vegetal impregnado com diferentes quantidades de alcatrão	CV2-1AL _p
	CV1-1AL _p
	CV1-2AL _p
Carvão vegetal desmineralizado	CV-D _p
Carvão vegetal impregnado e desmineralizado	CVd1-1AL _p

4.6 ETAPA 2 – EFEITO DA IMPREGNAÇÃO

4.6.1 Caracterização do carvão vegetal impregnado

4.6.1.1 Caracterização morfológica

ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL VIA O MÉTODO BRUNAUER, EMMETT AND TELLER (BET)

As análises superficiais do carvão vegetal, alcatrão pirolisado e suas respectivas misturas foram realizadas em N₂, utilizando um equipamento Tristar 3020 Kr Micromeritics. As amostras foram previamente desgaseificadas a 120 ° C, sob vácuo, por 12 h. As áreas superficiais específicas foram determinadas pela técnica multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Todos os ensaios foram realizados junto a Central Analítica do Instituto de Química na UFRGS.

ESTRUTURA E MORFOLOGIA EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas para as amostras dos materiais pirolisados conforme mostra a Tabela 9. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 4.1.2.5.

*E*STRUTURA E MORFOLOGIA EM MICROSCÓPIO ÓTICO (MO)

As imagens em microscópio ótico foram obtidas para os materiais pirolisados conforme a Tabela 9. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 4.2.2.5.

4.6.1.2 Análise de reatividade ao CO₂

A análise termogravimétrica das amostras de carvão vegetal impregnado buscou avaliar e comparar sua diminuição de reatividade. Os ensaios foram realizados em termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409 no LASID na UFRGS.

A avaliação de reatividade dos materiais foi realizada através de ensaios isotérmicos e não isotérmicos. O teste de reatividade isotérmico foi estabelecido para comparar a reatividade e o tempo total de gaseificação dos materiais, enquanto o teste não isotérmico foi utilizado para avaliar a influência das variáveis de estudo sobre a temperatura de início de gaseificação. A reatividade dos materiais foi calculada a partir da curva de conversão, utilizando-se a Equação 3.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_{Cz}} \times 100 \quad (3)$$

onde, m_0 é a massa inicial da amostra no início da etapa de gaseificação, m_i é a massa instantânea e m_{Cz} é a massa de cinzas da amostra e, a partir disto, a reatividade dos materiais foi calculada através do grau de conversão das amostras. Após conhecer o comportamento de gaseificação, foi possível averiguar o tempo final em que cada amostra atingiu 100 % de conversão (t_F conversão) e assim, comparar sua reatividade através do *índice de reatividade* (I_R) descrito por Zou et al. (2007), no qual compara o tempo em que cada material atingiu 50 % de conversão. O cálculo deste índice foi feito através da Equação 4

$$\text{Índice de reatividade } (I_R) = \frac{0,5}{t_{50}} \times 100 \quad (4)$$

onde, I_R é o índice de reatividade e t_{50} indica o tempo necessário para conversão de 50% (min) da amostra, sendo que quanto menor o índice de reatividade, menor a reatividade do material.

Os testes isotérmicos foram realizados em temperatura de 1000 °C, visando atingir a gaseificação total para todas as amostras, incluindo as com maior proporção de alcatrão. Para isto, utilizou-se tamanho de partícula < 1 mm e massa igual a 30 mg ± 1. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 30 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 150 ml/min, as quais foram mantidas nesta temperatura por 5 minutos, de forma a garantir sua estabilização. Posteriormente, ainda na temperatura de 1000°C, o N₂ foi substituído por CO₂ e o teste mantido até atingir a gaseificação total da amostra.

O teste não isotérmico foi realizado a partir do aquecimento das amostras a uma taxa de 30 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, sob um fluxo de 150 ml/min de N₂. As amostras foram mantidas nessa temperatura por 10 minutos, de forma a garantir sua desvolatilização completa, e imediatamente resfriadas até a temperatura de 700 °C. A atmosfera inerte foi alterada para CO₂ e a temperatura foi aumentada a uma taxa de 3 °C/min até 1100 °C. Nos testes não isotérmicos a temperatura na qual as amostras atingiram 5% de conversão foi arbitrariamente escolhida para comparação da temperatura de início de gaseificação (TIG).

ETAPA 3 – EFEITO DA DESMINERALIZAÇÃO

4.7.1 Caracterização do carvão vegetal desmineralizado

4.7.1.1 Caracterização química

ANÁLISE DE IMEDIATA

A análise de imediata do carvão vegetal desmineralizado foi realizada conforme descrito no item 4.2.2.1.

4.7.1.2 Análise de reatividade ao CO₂

As análises termogravimétricas para avaliação da reatividade ao CO₂ do carvão vegetal desmineralizado foram realizadas conforme descrito no item 4.7.1.2.

4.8 ETAPA 4 – EFEITO DA IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL SOBRE A QUALIDADE DE COQUE PRODUZIDO EM ESCALA LABORATORIAL

4.8.1 Ensaios de coqueificação em escala laboratorial

Os ensaios de coqueificação foram realizados buscando compreender o efeito depreciativo que a adição de carvão vegetal causa sobre qualidade do coque, e da mesma maneira, como a utilização de alcatrão pode influenciar sobre o mesmo. Para isto três ensaios de coqueificação foram realizados. O primeiro coque foi produzido a partir do próprio carvão mineral individualmente, de modo a servir como referência. Os outros dois coques produzidos partiram da premissa de inserção de 5 % de carvão vegetal em massa com tamanho de partícula entre 0,5 e 1 mm. Desta maneira o segundo coque foi produzido com adição de 5 % de carvão vegetal em massa e o terceiro coque produzido com a adição de 5 % de carvão vegetal e 5 % de alcatrão em massa, ou seja, em proporção de 1:1. A Tabela 10 mostra a composição dos coques produzidos.

Tabela 10 - Composição e nomenclatura dos coques produzidos

	Composição (%)		
	CM	100	95
CV	0	5	5
AL	0	0	5
Nomenclatura utilizada	C-CM	C-CV	C-CV/AL

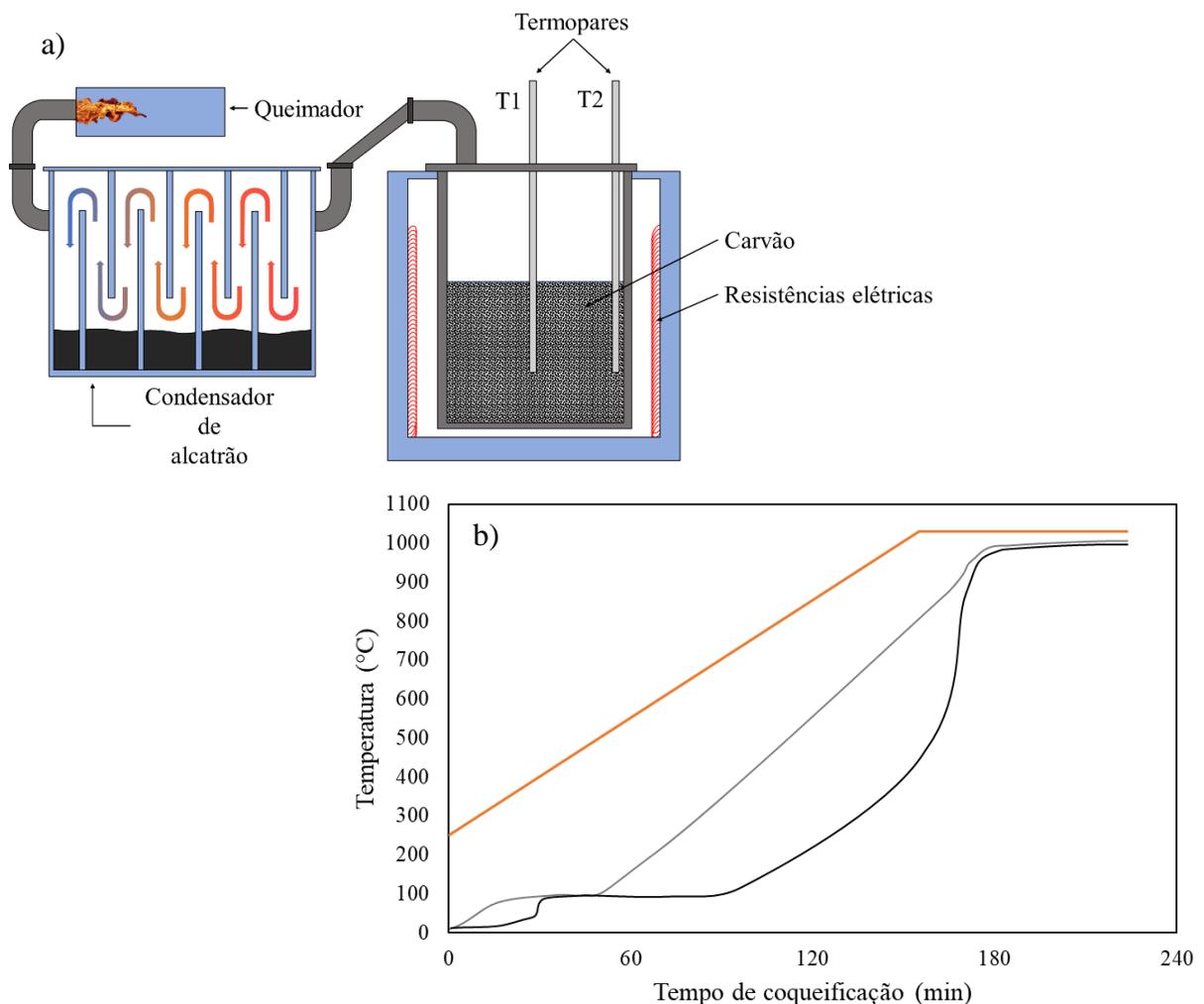
CM = carvão mineral, CV = carvão vegetal e AL = alcatrão

Para os ensaios de coqueificação, primieramente realizou-se a adequação granulométrica do carvão mineral. Sua granulometria foi ajustada em 80% menor que 2,83 mm. Posteriormente o carvão foi seco durante 20 horas a temperatura de 35 °C visando maior controle do teor de umidade. A partir disto, utilizou-se uma betoneira para realizar as misturas apresentadas na Tabela 10, de modo que os materiais, devidamente pesados, foram acondicionados por 10 minutos ao processo de mistura. Durante esta etapa foi adicionado 5% em massa de água a mistura.

Os ensaios de coqueificação foram realizados em forno laboratorial situado no LaSid na UFRGS. A coqueificação foi realizada a partir da introdução de uma carga de 7 kg de carvão mineral (base seca) em uma retorta metálica, conforme esquematizado na Figura 13a. A densidade de carga do carvão/mistura foi mantida constante (800 kg/m³) a partir da subdivisão da amostra em 7 camadas iguais, que posteriormente foram compactadas no interior da retorta

com auxílio de um nivelador. O conjunto retorta/carga foi introduzido no forno pré-aquecido a 250 °C por uma série de resistências elétricas distribuídas ao longo de duas zonas independentes de aquecimento. A temperatura no interior da carga de carvões foi verificada por meio de dois termopares, localizados no centro da carga e próximo à parede da retorta. A Figura 13b apresenta o perfil térmico do forno (linha laranja) e da carga (linha de cor preta para o termopar central e cinza para o termopar da parede) durante o ensaio de coqueificação. A pirólise das amostras ocorreu a partir do aquecimento do carvão/mistura a uma taxa média de 3-5 °C/min até atingir 1000 °C. Após o centro da carga atingir temperatura de 1000 °C (± 10 °C), o ensaio foi mantido nessa condição por mais 60 minutos. No término do teste a retorta metálica é removida do forno e o coque é resfriado sob um fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente.

Figura 13 - a) esquema do ensaio de coqueificação em escala laboratorial; b) perfil térmico durante os ensaios de coqueificação



4.8.2 Caracterização dos coques

4.8.2.1 Caracterização química

ANÁLISE DE IMEDIATA E ENXOFRE TOTAL

A caracterização química dos coques foi realizada a partir das análises imediata (ASTM 3176) e enxofre total (ASTM D 4239). Maiores detalhes a respeito destas análises podem ser obtidos nos itens 4.2.21 e 4.2.2.3, respectivamente.

4.8.2.2 Resistência Mecânica

TAMANHO MÉDIO E FORMAÇÃO DE FINOS

Trata-se de um ensaio de resistência mecânica dinâmica, no qual, após os ensaios de coqueificação, as amostras de coque foram submetidas primeiramente a estabilização em uma série de três quedas de 1,8 m de altura sob uma chapa de aço. Após a estabilização das amostras realizou-se a classificação granulométrica e a determinação do tamanho médio do coque (TM) a partir da Equação 5.

$$TM = (B(a - c) + C(b - d + \dots J(h - k) + 100j) / 200 \quad (5)$$

onde, a, b, c..., j são as aberturas das sucessivas peneiras e A, B, C..., J são os valores percentuais acumulados da massa retida nas peneiras. Após a classificação granulométrica, realizou-se mais cinco quedas consecutivas da mesma altura de 1,8 m e então, outra vez, realizou-se a classificação granulométrica.

Através deste procedimento, foi possível estabelecer o tamanho médio (TM) e formação de finos através do percentual mássico de coque gerado com granulometria inferior a 9,5 mm, o qual foi considerado e utilizado como índice de formação de finos. Este teste foi realizado no LaSid na UFRGS.

ENSAIOS DE TAMBORAMENTO (tambor tipo “I”)

Para este teste utilizou-se um tambor tipo “I”, com as mesmas características do teste padrão de resistência mecânica após reação (ASTM D 5341). Basicamente, o ensaio consiste em submeter uma amostra de 200 g de coque com granulometria entre 19-22,4 mm a 600 revoluções (20 rpm). A amostra obtida após o teste é peneirada em malha de seção quadrada, com dimensão de 9,5 mm. O índice, denominado nesse trabalho como $I_{600/9,5}$, foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 9,5 mm e a massa inicial antes do teste de tambor vezes cem. Os ensaios foram realizados em duplicata e o resultado reportado como a média obtida, onde o erro (diferença entre as duas análises) de todos os ensaios foi inferior a 1,0 %. Quanto mais alto os valores do índice $I_{600/9,5}$, maior a resistência mecânica do coque. Este teste foi realizado no LaSid na UFRGS.

4.8.2.3 Reatividade e resistência mecânica após reação

TESTE PADRÃO DE REATIVIDADE AO CO₂ (Coke Reactivity Index – CRI)

O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. De forma sucinta, uma amostra de 200 g de coque, com granulometria entre 19 e 22,4 mm, é submetida durante 2 horas a um fluxo de 5 l/min de CO₂ em temperatura de 1100 °C. Após o ensaio o coque é resfriado sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se ao final a perda de massa da amostra devido à reação de Boudouard ($C + CO_2 = 2CO$). O CRI é determinado pela relação entre a perda de massa da amostra e sua massa inicial vezes cem.

ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA APÓS A REAÇÃO (Coke Strength After Reaction – CSR)

O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. Para determinar o CSR do coque, a mesma amostra utilizada no teste de reatividade é submetida a 600 revoluções (20 rpm) em um tambor tipo “I”. Após o teste o coque é peneirado em malha de seção quadrada com dimensão de 9,5 mm. O índice de resistência após reação é obtido através da relação entre a massa retida na peneira e a massa inicial antes do teste vezes cem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, os resultados se encontram de acordo com a divisão em etapas realizada para este estudo. Inicialmente serão expostos os resultados da ETAPA 1 referentes as matérias-primas utilizadas, com suas caracterizações, tratamento térmico e confecção das amostras de carvão vegetal através da impregnação e desmineralização. Logo após, as duas etapas seguintes irão tratar dos resultados a respeito dos efeitos propostos para diminuição de reatividade do carvão vegetal, sendo a ETAPA 2 referentes a avaliação da impregnação e a ETAPA 3 sobre a desmineralização. Por fim, na ETAPA 4 serão expostos os resultados referentes a qualidade dos coques produzidos.

5.1 ETAPA 1 – MATÉRIAS-PRIMAS

Com o intuito de avaliar e discutir as propostas apresentadas para a diminuição de reatividade do carvão vegetal e, posteriormente, utilização na produção de coque, o conhecimento das propriedades dos materiais utilizados é de extrema importância para a realização deste estudo. Desta maneira, buscou-se caracterizar adequadamente as propriedades do carvão vegetal, alcatrão e carvão mineral, bem como confeccionar as amostras de carvão vegetal impregnado e carvão vegetal desmineralizado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE ESTUDO

5.2.1 Carvões

Propriedades químicas dos carvões

A Tabela 11 apresenta a caracterização química dos carvões composta pela análise de imediata e elementar.

Tabela 11 - Caracterização química dos carvões mineral e vegetal

Carvões	Imediata (bs %)				Elementar (bsic %)				
	MV (bsic)	C _{FIXO}	Cinzas	C	H	O	N	S	
CM	24,8	(27,3)	66,1	9,1	80,0	4,4	12,8	1,8	1,0
CV	21,2	(22,6)	72,8	6,0	78,5	2,6	18,0	0,3	0,6

MV = matéria volátil, C_{FIXO} = carbono fixo, C = carbono, H = hidrogênio, O = oxigênio, N = nitrogênio, S = enxofre, bs = base seca e bsic = base seca isenta de cinza

Os teores de matéria volátil encontrados foram de 27,3 % (base seca isenta de cinza) para o carvão mineral, se enquadrando como carvão médio volátil betuminoso segundo a norma ASTM D 388, enquanto que para o carvão vegetal o teor encontrado foi de 22,6 %. O carvão mineral apresentou teor de cinzas de 9,1 %, considerando dentro das faixas normais para a fabricação de coque para o alto-forno (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002). No entanto, o desejável para o processo de produção de ferro-gusa em altos-fornos é manter os teores de cinzas o mais baixo possível. O teor de cinzas encontrado para o carvão vegetal foi de 6,0 %, relativamente alto se comparado aos valores típicos que se encontram na faixa de 0,5 a 4 %, porém, dentro do esperado para moinha de carvão vegetal. Este teor tem grande importância, visto sua alta influência sobre o processo de produção de ferro-gusa. Os teores de enxofre se encontram dentro das faixas normais, sendo de 1% para o carvão mineral e 0,6 % para o carvão vegetal.

Composição química das cinzas dos carvões

A Tabela 12 apresenta a composição química das cinzas dos carvões. É possível observar uma semelhança entre os valores encontrados para o carvões mineral e a moinha de vegetal (POHLMANN, 2014; SUOPAJÄRVI; PONGRÁCZ; FABRITIUS, 2013). Os teores de Al_2O_3 e SiO_2 do carvão vegetal são semelhantes ao do carvão mineral, o que pode se considerar comum em amostras comerciais de carvão vegetal remanescentes de ajuste granulométrico, visto seu grande potencial de contaminação proveniente do seu manuseio. Este fato é responsável também pelo aumento do teor de cinzas do material, principalmente o Al_2O_3 e SiO_2 , que por sua vez tem pouco efeito sobre a reatividade do material. Por outro lado, as quantidades de CaO e MgO , K_2O e P_2O_5 foram maiores nas cinzas do carvão vegetal em comparação ao carvão mineral. De fato, a literatura trata as cinzas de madeira em geral como rica em Ca e K (VASSILEV et al., 1995). Estes óxidos, de cálcio e potássio, são denominados álcalis e são prejudiciais ao alto-forno por serem elementos recirculantes, podendo levar a formação de “cascões” nas paredes do reator com consequente degradação dos refratários e também do coque, essencialmente por catalisarem a reação de Boudouard (LAHIJANI et al., 2013; VASSILEV et al., 2012). O alto teor de fósforo, comum em biomassas, também não é desejável por não ser possível de ser eliminado nas condições de operação do alto-forno (atmosfera oxidante) além de ser um elemento fragilizante no aço. Carpenter (2006) afirma que o seu teor máximo permitido é de 0,08 %. Os teores de óxido de fósforo encontrados nas cinzas foram de

1,42 % para o CV e de 0,87 % para o CM. Tais diferenças observadas na composição química das cinzas do carvão vegetal podem ser explicadas pelo fato de ser um material remanescente do ajuste do tamanho de partícula industrial. Desta maneira, a contaminação devido ao seu manuseio pode ser esperada, aumentando o teor de Al_2O_3 e SiO_2 , entre outros elementos.

Tabela 12 - composição da química das cinzas dos carvões mineral e vegetal

Carvões	Química da Cinza (%)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	MnO
CM	62,9	21,8	6,8	2,1	1,3	0,5	nd	0,9	1,3	0,0
CV	61,3	9,8	6,4	9,1	6,0	2,1	nd	1,4	0,8	0,7

nd = não determinado

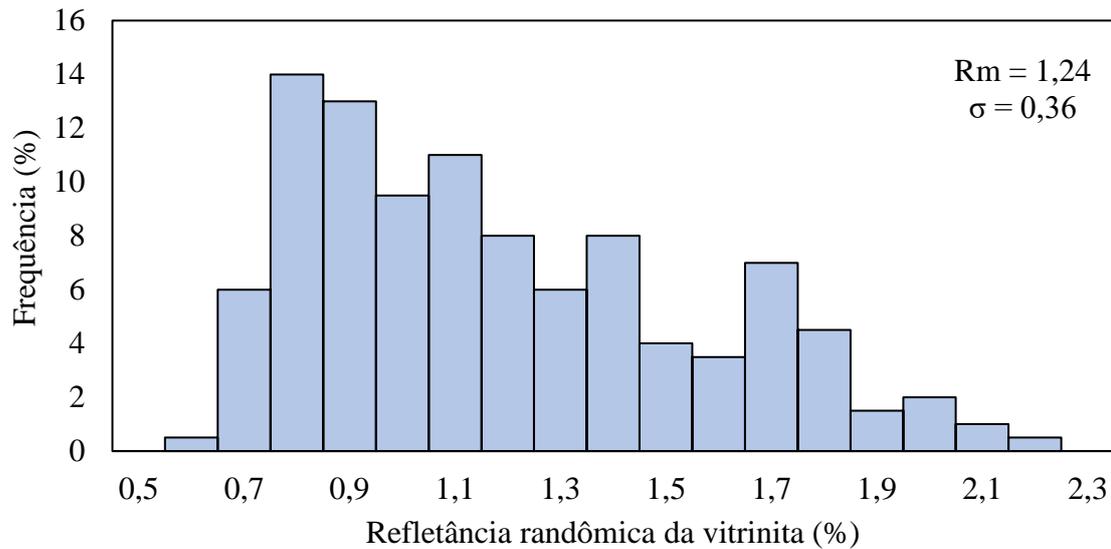
Embora a evidência qualitativa tenha sido discutida sobre a grande importância do teor de elementos inorgânicos na taxa de gaseificação, nenhum dos modelos cinéticos existentes é capaz de levar em conta estes parâmetros. Desta maneira, todos os modelos comumente estão relacionados apenas com a origem e tipo de biomassa. Dupont et al. (2011), entretanto, apresenta um modelo cinético desenvolvido para descrever a taxa de gaseificação de todo o conjunto de biomassas, levando em conta seu conteúdo de elementos inorgânicos. A taxa pareceu estar correlacionada com a razão potássio/silício nas condições exploradas. Isto mostra o efeito catalítico do potássio e o efeito inibidor do silício na gaseificação a vapor de carvão de biomassa.

5.2.1.1 Propriedades petrográficas do carvão mineral

Refletância da vitrinita

A Figura 14 mostra o histograma de refletância da vitrinita para o carvão mineral CM, juntamente com o valor médio (R_m) e o desvio padrão (σ). A refletância média da vitrinita do carvão mineral foi de 1,24 %. De acordo com a norma ASTM D 388, este carvão se encontra dentro da faixa de classificação dos carvões betuminosos de médio volátil. O histograma afirma o fato de o carvão CM utilizado neste estudo ser composto por uma mistura de carvões. A distribuição de classes de vitrinita encontrada é complexa, de modo geral com frequência inferior a 15 % e com uma grande variabilidade de refletância dentro da faixa entre 0,6 e 2,2 %. O desvio padrão encontrado de 0,36 % é relativamente alto, indicando uma mistura de carvões.

Figura 14 - Histograma das classes de vitrinita presentes na amostra do carvão mineral



5.2.2 Alcatrão

Embora a caracterização do alcatrão tenha sido realizada industrialmente e disponibilizada para este estudo, alguns testes foram realizados a fim de conhecer melhor suas propriedades, visando sua utilização como material a impregnar o carvão vegetal (vide item 4.3.1).

5.2.2.1 Densidade do alcatrão

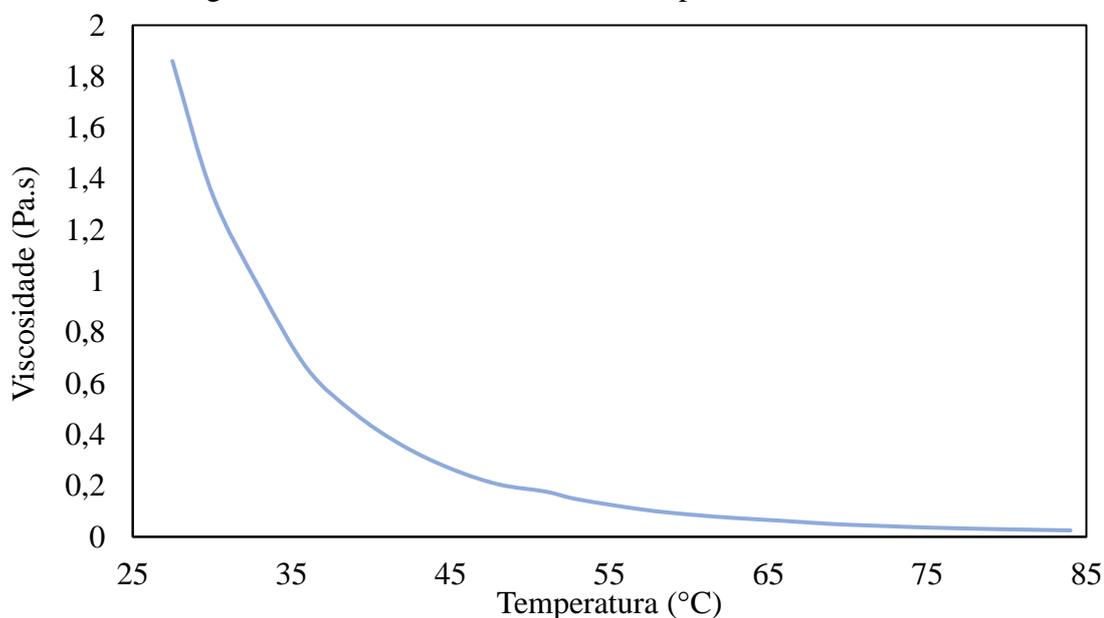
A densidade obtida em temperatura ambiente de 23 °C para a amostra de alcatrão foi de 1,190 g/cm³. Este resultado é semelhante aos valores encontrados para o alcatrão característico produzido em baterias de coqueificação, que é de aproximadamente 1,20 g/cm³ (WIATOWSKI; KAPUSTA; STAŃCZYK, 2017). Alguns autores mostram que a produção de alcatrão em temperaturas menores, entre 600 e 800 °C resulta em diminuição de densidade, chegando a valores entre 0,938 a 1,092 g/cm³ (IRIS NUNES RAUPP et al., 2017; WEN; CAIN, 1984). Silva (2014) define os alcatrões oriundos de carvões como sendo de baixa solubilidade em água e de difícil degradação.

5.2.2.2 Viscosidade do alcatrão

A Figura 15 apresenta o resultado para o teste de viscosidade do alcatrão. Altas temperaturas não foram testadas devido ao risco de decomposição térmica da amostra. O teste mostra a grande influência da temperatura sobre a viscosidade do alcatrão na faixa de 25 a

65 °C. Logo após é possível perceber a formação de um patamar conforme o aumento da temperatura. Esta diminuição de viscosidade do alcatrão ao longo do tempo possivelmente decorre de reações secundárias de craqueamento. Como resultado deste processo, as cadeias de menor peso molecular, mais periféricas, acabam sendo desprendidas das moléculas maiores, resultando em uma redução gradual na viscosidade dos alcatrões até atingir seu patamar (WIATOWSKI; KAPUSTA; STAŃCZYK, 2017). Este pode ser um mecanismo interessante, visando uma melhor impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal. Com a impregnação feita em temperaturas maiores, o alcatrão tende a diminuir sua viscosidade (aumentar sua fluidez) e percolar adentro de poros e canais de menor diâmetro.

Figura 15 - Perfil de viscosidade x temperatura do alcatrão



5.3 PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DOS MATERIAIS DE ESTUDO

5.3.1 Perfil de desvolatilização

Para entender o comportamento de degradação térmica do carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão, foi estudada a variação de massa ocorrida durante o aumento da temperatura ambiente até 1000 °C. As curvas de perda de massa (TG) e taxa de perda de massa (DTG) versus a temperatura, obtidas nos ensaios em termobalança estão representadas na Figura 16. A Tabela 13 mostra os valores de taxa máxima de perda de massa referente as amostras de estudo.

De modo geral, é possível perceber que as amostras de carvão mineral e carvão vegetal apresentaram perda de massa semelhante, em torno de 24 e 21 %, respectivamente (Tabela 11). Estes valores estão de acordo com os teores de matéria volátil obtidos. O alcatrão apresentou 92 % de perda de massa. Este valor é bastante significativo, visto que apenas 8 % do material restou após atingir a temperatura de 1000 °C.

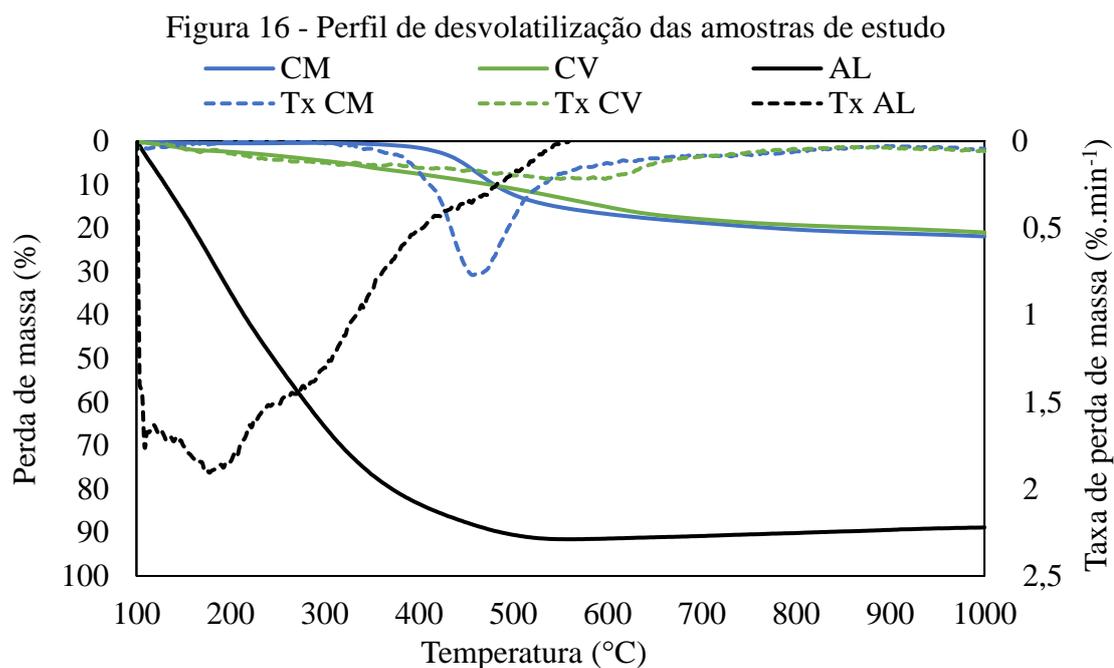


Tabela 13 – Principais parâmetros da desvolatilização dos materiais

	Taxa máxima de perda de massa (%.min ⁻¹)	Temperatura (°C)
CM	0,8	466
CV	0,2	597
AL	1,9	177

Em baixas temperaturas de pirólise (abaixo de 350 °C), a perda de massa do carvão mineral é pequena, causada principalmente pela perda de umidade e uma pequena quantidade de matéria volátil. Entre 350 e 800 °C, ocorre a perda máxima de gás proveniente das reações de despolimerização e decomposição. Entretanto, estas reações se concentram na faixa de temperatura em torno de 400 a 600 °C, com o valor máximo de 0,8 %.min⁻¹ em 466 °C. Durante essa faixa de temperatura, devido à instabilidade térmica do carvão mineral, ocorre o desprendimento de grupo funcionais periféricos da estrutura base da amostra. Assim, os compostos de baixo peso molecular são formados e evaporados como voláteis (XIAO et al., 2016). Esta maior quantidade de voláteis desprendidos nesta faixa de temperatura está

intimamente relacionada ao comportamento termoplástico do carvão mineral, uma vez que proporcionam mobilidade e fluidez a fase líquida. Em temperaturas maiores de pirólise (acima de 800 °C), é possível observar uma pequena perda de massa, a qual pertence a fase de desvolatilização secundária (WANG et al., 2010).

O carvão vegetal apresentou uma pequena perda de massa praticamente constante, com um pequeno aumento do início do teste até atingir o seu pico de 0,2 %. min^{-1} em 597 °C. A intensidade de perda de massa do carvão vegetal é bem menor se comparada ao carvão mineral. Já o comportamento apresentado pela perda de massa do alcatrão mostrou que sua desvolatilização ocorre com grande intensidade em temperaturas bem inferiores aos carvões discutidos anteriormente, com o pico de 1,9 %. min^{-1} em 177 °C. Entretanto, mesmo em temperaturas superiores, sua desvolatilização ocorre de maneira razoável, sendo que durante praticamente todo o intervalo de temperatura de perda de massa do carvão mineral, o alcatrão apresentou maior desvolatilização se comparado ao carvão vegetal.

5.3.2 Perfil de plasticidade

A plasticidade Gieseler é um teste comumente utilizado nas indústrias devido a sua capacidade de avaliar as propriedades plásticas de um carvão. Também pode ser utilizada como ferramenta capaz de analisar possíveis efeitos físico-químicos causados pela adição de outros compostos carbonáceos, bem como a quantidade ideal a ser adicionada em uma mistura específica (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012).

Os testes de plasticidades foram realizados buscando compreender a diminuição de fluidez atrelada ao carvão vegetal através da relação com suas características de área superficial e perfil de desvolatilização. Sendo estes, apontados como seus principais mecanismo para a diminuição de fluidez. Além disto, buscou-se avaliar o efeito da adição de alcatrão sobre as propriedades termoplásticas do carvão mineral, bem como sua utilização em conjunto com o carvão vegetal de modo a contrapor seu efeito negativo e viabilizar sua utilização sem prejuízos a fluidez da mistura.

A avaliação do efeito causado pela adição de carvão vegetal nas propriedades termoplásticas do carvão coqueficável foi realizada através dos valores obtidos nos ensaios de plasticidade e também pela comparação com os resultados referentes a utilização de outros materiais inertes (sem propriedades aglutinantes), com diferentes valores de área superficial e teor de matéria volátil. Para isto, escolheu-se utilizar o coque verde de petróleo (CP) com teor de matéria volátil entre 10 e 11 % (AGRA, 2016; ZOU et al., 2007) e um carvão vegetal tratado

termicamente através de ensaio de pirólise a 1000 °C (CV₁₀₀₀), com matéria volátil igual a 3,8 %¹. Logo após, o efeito da adição de alcatrão foi analisado de modo a contrapor a diminuição de plasticidade causada pelo carvão vegetal. Por fim, testes de fluidez com adições de misturas entre carvão vegetal e alcatrão em diferentes proporções foram avaliados. As possíveis interações ocorridas durante o estágio plástico, entre o carvão mineral (CM) e os respectivos aditivos utilizados (coque de petróleo - CP, carvão vegetal pirolisado a 1000 °C - CV₁₀₀₀, carvão vegetal - CV e alcatrão - AL) foram observadas através das variações nos parâmetros obtidos durante o teste.

A Figura 17 mostra o plastograma referente aos testes de fluidez para o carvão mineral de estudo, que servirá de referência, e suas respectivas misturas contendo os diferentes materiais inertes utilizados e também a mistura contendo alcatrão. Do mesmo modo, para todos os testes, é possível averiguar os valores de temperatura de amolecimento (Ti), temperatura de máxima fluidez (T_{MF}), temperatura de ressolidificação (Tr), intervalo plástico (IP), máxima fluidez (MF) e variação de máxima fluidez (variação MF), através da Tabela 14.

Primeiramente é possível observar que a curva referente ao carvão mineral apresenta valores típicos para carvões utilizados comumente em misturas para coqueificação, tanto para máxima fluidez como para os parâmetros referentes as temperaturas de estágio plástico. Partindo destes resultados como referencias, foi possível distinguir a influência causada para os aditivos propostos neste estudo. Para todas as misturas contendo carbonosos sólidos inertes é possível observar um comportamento geral de diminuição no valor de máxima fluidez (MF). Dentre eles, a mistura contendo carvão vegetal apresentou a menor fluidez quando comparada a do carvão médio volátil, caindo de 209 para 45 ddpm, uma diminuição de 78 %. A adição de coque de petróleo mostrou o valor de fluidez mais próximo ao do carvão coqueificável, com valor de 141 ddpm, uma diminuição de 33 %. Com relação aos parâmetros de início (Ti) e término (Tr) do fenômeno plástico foi observado uma variação máxima de 5 °C tanto para a Ti quanto para a Tr, sem nenhuma relação clara com os diferentes inertes utilizados.

Em contra partida, a adição de 5 % de alcatrão no teste de fluidez mostrou um evidente aumento na termoplasticidade do carvão mineral, chegando ao valor de fluidez de 952 ddpm, cerca de 355 % em relação ao CM. Além disto sua adição acarretou em diminuição considerável de temperatura de amolecimento, influenciando diretamente o intervalo plástico que aumentou em 17 °C.

¹ A amostra de carvão vegetal pirolisada a 1000 °C (CV₁₀₀₀) foi confeccionada a partir da amostra de carvão vegetal (CV) utilizada neste estudo. Seu teor de matéria volátil foi obtido através de análise de imediata conforme a norma ASTM D 5142, descrita no item 4.2.2.1.

Figura 17 - Comportamento termoplástico das misturas contendo adição de inertes e alcatrão

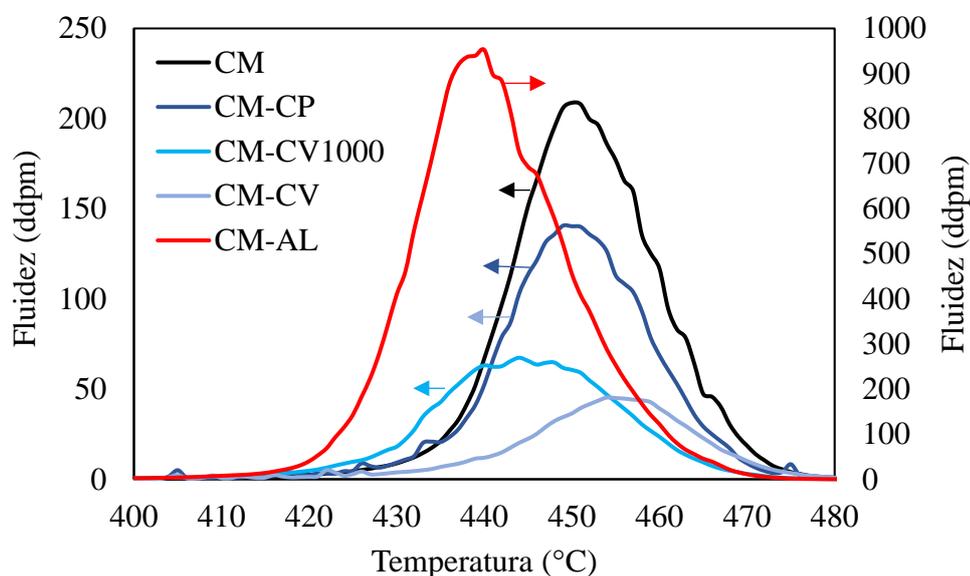


Tabela 14 - Propriedades termoplásticas das misturas contendo adição de inertes e alcatrão (°C)

	Ti	T _{MF}	Tr	IP	MF	Varição MF
CM	412	450	488	76	209	-
CM-CP	410	449	485	75	141	-33
CM-CV ₁₀₀₀	407	444	483	76	67	-68
CM-CV	416	454	489	73	45	-78
CM-AL	390	440	483	93	952	+355

Ti = temperatura de amolecimento, T_{MF} = temperatura de máxima fluidez, Tr = temperatura de ressolidificação, IP = intervalo plástico e MF = máxima fluidez

EFEITO DA ADIÇÃO DE INERTES SOBRE O COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO

O uso de aditivos inertes (sem propriedades aglutinantes) ou reativos (com propriedades aglutinantes) é muito comum na confecção de misturas de carvões para produção do coque. O efeito dos aditivos carbonáceos nas propriedades plásticas do carvão é explicado por uma combinação de dois fatores: i) capacidade do aditivo de adsorção física da fase plástica e seus produtos responsáveis pela plasticidade do carvão e; ii) interação entre os produtos da desvolatilização do carvão coqueificável com os voláteis desenvolvidos pelos aditivos durante o aquecimento (FERNÁNDEZ et al., 2010).

Embora seja esperado que a adição de materiais inertes junto a carvões/misturas coqueificáveis causem uma redução em suas propriedades termoplásticas, o uso de carvão vegetal é especialmente nocivo ao fenômeno termoplástico, como pôde ser visto. Isto pode ser explicado através de dois efeitos. O primeiro ocorre principalmente devido à grande área superficial dos materiais carbonosos derivados de biomassa (GUERRERO; DIEZ; BORREGO, 2015; XING et al., 2017). Logo, suas partículas atuam como adsorventes dos produtos de decomposição primária dos carvões coqueificáveis (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012), fazendo com que, durante o intervalo termoplástico, uma menor quantidade de material plastificante fique disponível no sistema, resultando em redução de plasticidade. Isto fica ainda mais evidente ao comparar os valores de máxima fluidez entre os materiais inertes utilizados. Dentre todos eles, o coque verde de petróleo (CP) mostrou menor influência negativa sobre a fluidez, seguido pelo carvão vegetal tratado termicamente a 1000 °C (CV₁₀₀₀) e, por último, o carvão vegetal (CV). É sabido pela literatura que o CP apresenta em sua morfologia baixa porosidade e área superficial (ZAMALLOA; UTIGARD, 1995). Em contra partida, o CV mantém uma morfologia celular de alta porosidade e, quando tratado termicamente em altas temperaturas (>800 °C) ocorre o rearranjo em sua estrutura, aumento sua organização estrutural, promovendo o coalescimento de microporos e, conseqüentemente, a diminuição da área superficial. (KERCHER; NAGLE, 2003; SURUP et al., 2019). A segunda possível causa para as diferenças encontradas nos valores de fluidez está sobre a quantidade e composição da matéria volátil despreendida durante a fase plástica do carvão. De maneira que, durante o intervalo plástico ocorra interação entre os produtos da desvolatilização do carvão e dos voláteis despreendidos pelos aditivos.

EFEITO DA ADIÇÃO DE ALCATRÃO SOBRE O COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO

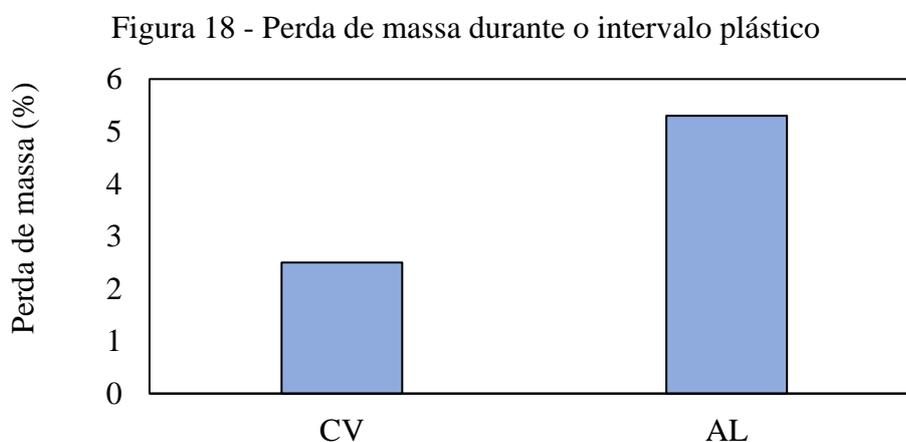
Embora a adição de alcatrão seja comumente praticada em ambientes industriais, existe pouco embasamento na literatura para fundamentar sua relação com o aumento de fluidez do carvão observado nesse estudo. Contudo, é possível ter suporte em trabalhos que estudaram a adição de piche, uma vez que esse é derivado do processamento térmico do alcatrão. Yokono et al. (1986) ao estudarem a cocarbonização de carvões e piche observaram que esse aditivo possui alta capacidade de doar hidrogênio para carvões durante a coqueificação. Essa doação de hidrogênio resulta na estabilização de radicais livres formados pelas reações pirolíticas do carvão, proporcionando maior estabilidade durante a formação da fase plástica (DÍEZ et al.,

1999; NEAVEL, 1982). Dessa forma, acredita-se que o aumento de fluidez observado pela adição de alcatrão seja também resultado de tal fenômeno. O fenômeno de solvólise, apresentado por Loison, et al. (1989), no qual ocorre a dissolução do carvão pela fração já parcialmente amolecida da fase plástica, também pode ser atribuído como uma possível causa para o aumento da fluidez, devido a presença do alcatrão.

Além disso, o alcatrão é um aditivo líquido que com o aumento da temperatura, durante a coqueificação, tem sua viscosidade diminuída favorecendo a fluidez da mistura (Figura 15), além de ser transformado em grande parte em gás devido a reações pirolíticas (Figura 16). Dessa forma, a fluidez do carvão deve ser aumentada também pelo simples fato do alcatrão contribuir com maiores quantidades de líquido e gás durante a coqueificação.

CORRELAÇÃO ENTRE TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL E A MÁXIMA FLUIDEZ

A Figura 18 mostra a perda de massa do CV e AL durante o estágio plástico do CM, ou seja, parte do material que sofreu degradação térmica (volatilizou) durante o intervalo térmico entre 412 e 488 °C, ocorrido para os testes de fluidez das misturas CM-CV e CV-AL. É possível notar que o alcatrão libera cerca de 2,8 % de matéria volátil a mais do que o carvão vegetal durante todo o estágio plástico. Além disto, na Figura 185, é possível notar que a maior parcela do desprendimento dos voláteis do alcatrão se encontra na primeira metade do estágio plástico, em temperaturas entre 412 e 466 °C, ou seja, em uma análise na qual não é considerada o conteúdo dos voláteis e sim somente a quantidade, o alcatrão mostra uma maior contribuição no desenvolvimento da plasticidade.



A maior quantidade de voláteis desprendidos durante o intervalo plástico, aumenta a interação entre os produtos da desvolatilização dos materiais (FERNÁNDEZ et al., 2010). De forma

sucinta, pode-se dizer que com o aumento da temperatura ocorre a ruptura das ligações C-C, ocasionando o desprendimento de moléculas periféricas de menor peso, tornando-as móveis no sistema, o que leva à formação da fase plástica. Este sistema pode ser estabilizado e prolongado com a ajuda de reações de transferência de hidrogênio que ajudam a estabilizar os radicais livres formados ou, devido a presença de heteroátomos como o oxigênio, o sistema pode sofrer uma condensação mais rápida e diminuindo a fluidez (GRINT et al., 1985; SAKUROVS, 2000). Esta é uma possível explicação para a grande diferença entre máxima fluidez apresentada para as misturas CM-CV e CM-AL, uma vez que o carvão vegetal apresenta menor concentração de hidrogênio e maior teor de oxigênio (vide Tabela 11Tabela 11), o que auxilia na redução da fase plástica. Em contra partida, a alta degradação térmica do alcatrão traz consigo grande capacidade de doar hidrogênio para carvões durante a coqueificação, estabilizando e prolongando a formação da fase líquida (YOKONO et al., 1986).

EFEITO DA SINERGIA ENTRE CARVÃO VEGETAL E ALCATRÃO NO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DO CARVÃO COQUEIFICÁVEL

A Figura 19 mostra os plastogramas das misturas ternárias entre carvão mineral, carvão vegetal e alcatrão (CM/CV/AL). Na Figura 20 é possível observar a correlação entre os valores do logaritmo da máxima fluidez calculados (Equação 6) em relação aos experimentais, para as mesmas misturas ternárias.

$$\log MF_{calc} = \log \left(\frac{\eta_{CV}}{3} MF_{CV} + \frac{\eta_{AL}}{3} MF_{AL} \right) \quad (6)$$

onde $\log MF_{calc}$ é o logaritmo da máxima fluidez calculado, η_{CV} é a proporção de carvão vegetal e η_{AL} de alcatrão na mistura, MF_{CV} e MF_{AL} são a máxima fluidez obtidas experimentalmente para as misturas contendo carvão vegetal (CM-CV) e alcatrão (CM-AL), respectivamente.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos nos ensaios de fluidez para as misturas ternárias entre os materiais. Os plastogramas obtidos nos ensaios de fluidez (Figura 19) indicam que a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão ao carvão coqueificável causa alterações em seu perfil plástico. Essas alterações estão relacionadas a quantidade de carvão vegetal e alcatrão na mistura e podem ser apreciadas tanto nos valores de máxima fluidez, como nas temperaturas que definem o intervalo plástico das misturas.

Nota-se que houve uma grande variação de fluidez segundo as diferentes proporções entre carvão vegetal e alcatrão utilizados, sendo que a mistura contendo menor teor de alcatrão ($CM_{CV2-1AL}$), apresentou a menor variação de fluidez, atingindo 159 ddpm, uma diminuição de 24 % se comparada ao valor do carvão coqueificável (209 ddpm). Por outro lado, a mistura contendo maior concentração de alcatrão ($CM_{CV1-2AL}$) apresentou um aumento considerável de 2770 % de fluidez, chegando a 5999 ddpm.

Além disso, a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão mostrou reduzir as temperaturas de amolecimento e máxima fluidez do carvão mineral, sendo que quanto maiores as quantidades de alcatrão, menores estas temperaturas. Por consequência, isto se reflete diretamente em um aumento no intervalo plástico das misturas.

Figura 19 – Comportamento termoplástico de misturas contendo carvão vegetal e alcatrão

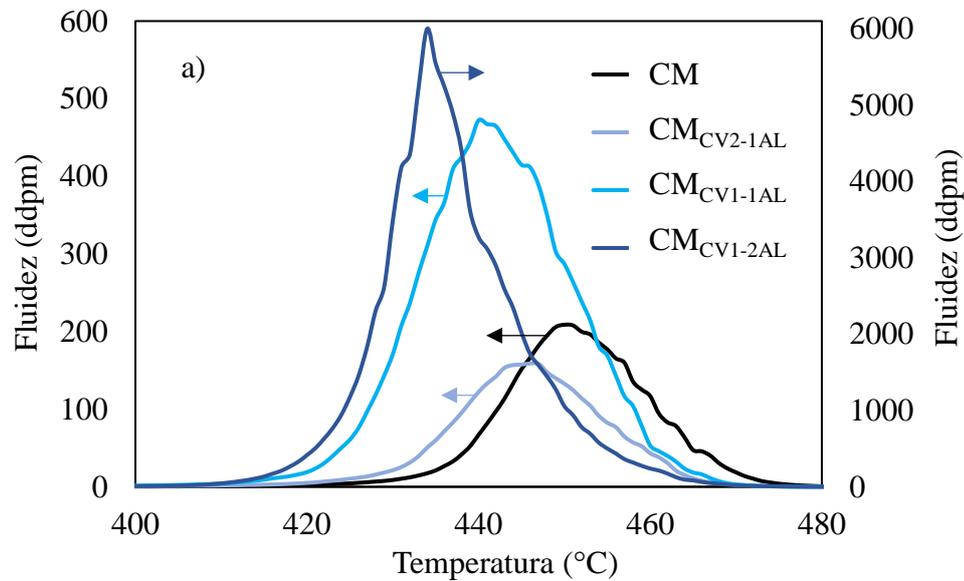


Figura 20 – Correlação entre o logaritmo da máxima fluidez experimental com a calculada

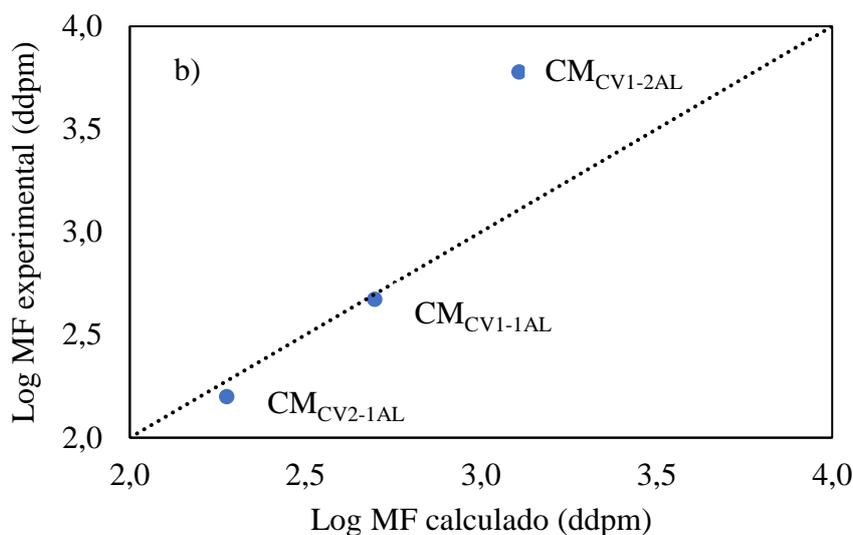


Tabela 15 - Propriedades termoplásticas das misturas contendo diferentes proporções entre carvão vegetal e alcatrão

		CM _{CV2-1AL}	CM _{CV1-1AL}	CM _{CV1-2AL}
Ti		404	395	375
TMF		446	440	434
Tr	°C	482	481	488
IP		78	86	113
MF		159	472	5999
MF variação		-24	126	2770
Log MF exp	ddpm	2,2	2,7	3,8
Log MF calc		2,3	2,7	3,1

Para verificar a interação entre carvão vegetal e alcatrão sobre as propriedades plásticas do carvão mineral, os resultados obtidos experimentalmente foram comparados aos valores de fluidez estimados (Figura 20). De modo geral, métodos de estimativa da fluidez de misturas de carvões têm como premissa que o logaritmo da fluidez Gieseler é linearmente aditivo para uma dada temperatura, portanto, assume-se que não haja interação entre os carvões durante aquecimento. Assim, o comparativo entre o logaritmo da máxima fluidez estimada e os valores obtidos experimentalmente permitem avaliar a magnitude de possíveis interações entre os carvões.

É possível perceber na Figura 20 que a mistura ternária $CM_{CV2-1AL}$ contendo menor teor de alcatrão apresenta o valor de logaritmo da máxima fluidez menor que o previsto. Uma alternativa para explicar isso é o fato de a alta área superficial do carvão vegetal estar atuando como adsorvente do material plástico, limitando sua ação de dissolução (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012). Contudo, conforme a quantidade de alcatrão aumenta na mistura, é possível observar um comportamento contrário, ou seja, interações positivas. De modo geral, a magnitude destas interações foi maior para misturas com teores elevados de alcatrão.

Isto, possivelmente está atrelado ao contato entre o alcatrão e o carvão vegetal, que resulta em uma espécie de impregnação sobre as partículas de carvão vegetal, levado a sua redução de área superficial e, deste modo, reduzindo seu efeito deletério sobre a plasticidade do carvão coqueificável. Todavia, o aumento da diferença entre os valores experimentais e calculados, para as misturas contendo maior teor de alcatrão, sugere uma saturação referente a impregnação das partículas de carvão vegetal pelo alcatrão, resultando com que este fique em excesso no sistema e, conseqüentemente, proporcionando um aumento na fluidez.

5.4 ETAPA 2 – AVALIAÇÃO DA IMPREGNAÇÃO

A morfologia isotrópica de alta porosidade característica de carvões vegetais provenientes de eucalipto (majoritariamente utilizado nas usinas siderúrgicas) é uma das principais causas ligada à sua elevada reatividade. Quando adicionado ao coque, a partícula de carvão vegetal acaba por atuar como fragilizante mecânico pelo fato de ser consumida preferencialmente (FLORES et al., 2017). Este mecanismo acaba por danificar a estrutura do coque, diminuindo sua resistência mecânica, o que é extremamente prejudicial ao alto-forno. Desta maneira, se propôs impregnar as partículas de carvão vegetal por alcatrão, criando uma espécie de “película”, causando uma diminuição de sua área superficial. Após a devida caracterização das amostras de carvão vegetal impregnado, testes de reatividade foram feitos a fim de avaliar o real impacto do efeito da impregnação sobre a sua velocidade de gaseificação ao CO_2 .

5.4.1 Análise do carvão vegetal impregnado por alcatrão

5.4.1.1 Rendimento

A Tabela 16 mostra o rendimento obtido para os ensaios de pirólise das amostras de carvão vegetal (CV_p), alcatrão (AL_p) e carvão vegetal impregnado com diferentes quantidades de alcatrão ($CV2-1AL_p$, $CV1-1AL_p$ e $CV1-2AL_p$). O rendimento é definido como a razão entre

massa de material pirolisado e a massa de material carregada no forno (Equação 7), e está intimamente associada ao teor de matéria volátil. Além do rendimento obtido nos ensaios de pirólise, foram calculados o rendimento dos materiais com base em seus teores de matéria volátil (Tabela 11) e os teores estimados de carvão vegetal e alcatrão que compõem suas respectivas misturas após ensaios de pirólise. O valor final estimado de carvão vegetal e alcatrão que compõem sua respectiva mistura pirolisadas, foi calculado com base nos resultados de seus rendimentos individuais, através das Equações 8 e 9.

$$Rendimento = \frac{mi}{mf} * 100 \quad (7)$$

$$P_{CV/AL} = R * mi / 100 \quad (8)$$

$$CV/AL_{FINAL} calc = \frac{P_{CV/AL}}{mf} * 100 \quad (9)$$

onde, R se refere ao rendimento experimental obtido após a pirólise dos materiais, mi é a massa inicial, mf a massa final, $P_{CV/AL}$ é a proporção de CV e AL que compõe as amostras pirolisadas e $CV/AL_{FINAL} calc$ é o rendimento teórico calculado de CV e AL para as misturas entre os dois materiais.

Tabela 16 - Rendimento dos ensaios de pirólise

	Mi (g)	Mf (g)	R (%)	CV _{FINAL} calc (%)	AL _{FINAL} calc (%)
CV _p	5,0	3,9	78	-	-
AL _p	5,0	1,3	26	-	-
CV2-1AL _p	10,0	6,2	62	84	16
CV1-1AL _p	10,0	5,3	53	73	27
CV1-2AL _p	10,0	4,7	47	56	44

Mi = massa inicial, Mf = massa final, Rend = rendimento, CV_{FINAL} calc = teor de carvão vegetal estimado após pirólise AL_{FINAL} calc = teor de alcatrão estimado após pirólise

O rendimento obtido para o teste de pirólise do carvão vegetal foi de 78 %, condizente com o teor de matéria volátil do material, enquanto para o alcatrão, o rendimento foi de 26 %. Para as amostras de carvão vegetal impregnado, os rendimentos foram de 53 % para a mistura padrão com mesma proporção entre carvão vegetal e alcatrão, 62 % para mistura com maior teor de carvão vegetal e 47 % para mistura com maior teor de alcatrão. Isto mostra que quanto

maior o teor de alcatrão na mistura, menor será seu rendimento. Para os valores calculados de carvão vegetal e alcatrão que compõem as misturas pirolisadas, é possível notar que o maior teor de alcatrão estimado é de 44 % para a mistura CV1-2AL_p.

O rendimento obtido para o carvão vegetal segue a tendência apresentada pelo desprendimento da matéria volátil. No caso do alcatrão, seu baixo rendimento está vinculado a sua estrutura aromática e ao seu alto teor volátil. Isto pode ser visto diretamente nos valores de rendimentos dos carvões vegetais impregnados que refletem estes comportamentos, mostrando menor rendimento para mistura contendo maior proporção de alcatrão.

Contudo, os valores estimados mostram que apesar da amostra de carvão vegetal impregnada com maior teor alcatrão apresentar menor rendimento, ela é constituída em grande parte de alcatrão pirolisado, chegando a conter cerca de 44 % deste material. Isto leva a crer que maiores teores de alcatrão nas misturas resultam em maior eficiência de impregnação sobre as partículas de carvão vegetal, visto seu maior rendimento calculado no material pirolisado.

5.4.1.2 Análise química

A Tabela 17 mostra os valores obtidos para a análise imediata referente ao carvão vegetal e ao alcatrão pirolisados. É possível notar que dentre os materiais, o que apresenta maior teor de carbono fixo é o alcatrão com 98,1 %, seguido pelo carvão vegetal com 90,1 %. Além disto, o alcatrão pirolisado apresentou teor extremamente baixo de cinzas (0,4 %).

Tabela 17 - Composição química dos materiais após pirólise

	Imediata (bs %)			
	MV (bsic %)		C _{Fixo}	Cinzas
CV _p	3,6	(3,8)	90,1	6,3
AL _p	1,6	(1,6)	98,0	0,4

MV = matéria volátil, C_{Fixo} = carbono fixo, bs = base seca e bsic = base seca isenta de cinzas

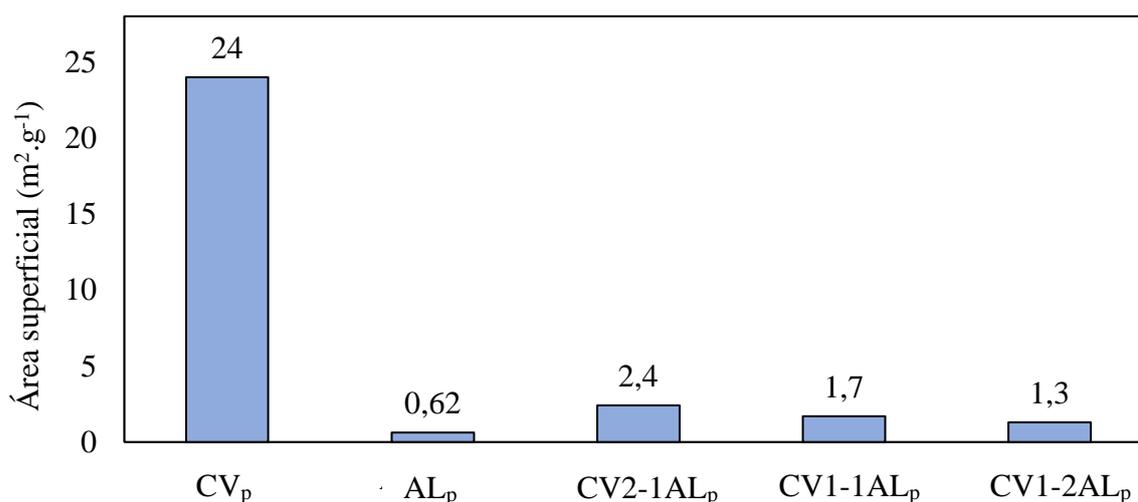
5.4.1.3 Área superficial (BET)

A Figura 21 mostra os resultados obtidos para as análises de área superficial das amostras pirolisadas. Esta análise geralmente é realizada com o material em tamanho de partícula pequena, pois possibilita uma maior exposição da sua matriz. Entretanto, escolheu-se a granulometria de análise de 1 mm, sendo esta, maior do que comumente se faz para materiais

carbonosos siderúrgicos. Isto se deve ao fato de que, para as misturas CV/AL_p, faz-se necessário o adequamento granulométrico, uma vez que o material sai em formato de bloco único do cadinho. Entretanto, a cominuição em partículas muito finas deste material favorece o rompimento da ligação formada (durante o ensaio de pirólise) pela impregnação do alcatrão sobre o carvão vegetal, separando os dois materiais e mascarando os resultados.

É possível observar na Figura 21 baixos valores de área superficial para todas as amostras devido a granulometria escolhida ser maior do que a comumente utilizada na literatura, como relatado acima. Entretanto, foram asseguradas condições iguais para a realização de todos os ensaios de modo a possibilitar a comparação entre elas. Para a análise a seguir, a área superficial do CV_p, igual a 24 m²·g⁻¹, servirá como referência e será relacionada a alta reatividade do material. O alcatrão pirolisado apresentou área superficial de 0,62 m²·g⁻¹. Este valor indica a baixa porosidade do material e possibilita a ideia de sua utilização junto ao carvão vegetal como fator de diminuição de área superficial. De fato, os valores encontrados para todas as misturas entre os dois materiais foram consideravelmente inferiores ao do CV_p. A mistura padrão CV1-1AL_p mostrou área superficial de 1,7 m²·g⁻¹, enquanto que a variação na proporção de alcatrão utilizada variou entre 2,4 m²·g⁻¹ para a mistura CV2-1AL_p e 1,3 m²·g⁻¹ para a mistura CV1-2AL_p.

Figura 21 - Comparação entre os valores de área superficial para as amostras pirolisadas de carvão vegetal, alcatrão e suas respectivas misturas



A alta área superficial encontrada para o carvão vegetal pirolisado em relação aos outros materiais é um dos principais motivos de sua alta reatividade. Em contrapartida, o alcatrão apresentou baixa área superficial. Esta diferença entre os dois materiais ressalta a ideia de

diminuição de reatividade através da impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal.

As amostras de carvão vegetal impregnado apresentaram de fato baixos valores de área superficial confirmam o êxito do efeito da impregnação na diminuição de área superficial. Os baixos valores encontrados sugerem uma alta efetividade na impregnação. As diferenças de área superficial encontradas para as amostras de carvão vegetal impregnado seguem a ordem crescente: CV1-2AL_p, CV1-1AL_p, CV2-1AL_p. Apesar da diferença apresentar pouca magnitude, é possível supor que a eficiência de impregnação está diretamente ligada a concentração entre os materiais utilizados, de forma que maiores quantidades de alcatrão resultam em melhor impregnação e, conseqüentemente, maior diminuição da matriz exposta.

A partir disto, é possível supor que quantidades maiores de alcatrão do que as testadas neste estudo possam atingir valores de área superficial ainda menores, através do aumento de eficiência de impregnação. Além disto, os baixos valores de área superficial, encontrada para as misturas CV/AL_p, indicam que provavelmente exista uma forte diminuição de reatividade das amostras de carvão vegetal pelo fato de contrapor um de seus principais mecanismos atrelado a esta característica.

5.4.1.4 Morfologia do carvão vegetal impregnado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ótica (MO)

A Figura 22a,b,c,d,e,f,g,h apresenta imagens feitas em MEV e microscópio ótico do carvão vegetal e alcatrão pirolisados. As imagens estão dispostas horizontalmente, sendo as três primeiras referentes a análise feita em MEV e, por último, uma imagem obtida em microscópio ótico. A Figura 23a,b,c,d,e,f mostra as imagens do carvão vegetal impregnado com diferentes teores de alcatrão. As figuras estão dispostas verticalmente, sendo a primeira coluna referente a análise feita em MEV com aumento de 4000x e na segunda coluna as imagens obtidas em microscópio ótico.

Figura 22 - Morfologia em MEV e microscópio óptico das amostras pirolisadas CVp (a-b-c-d), ALp (e-f-g-h)

MEV

MO

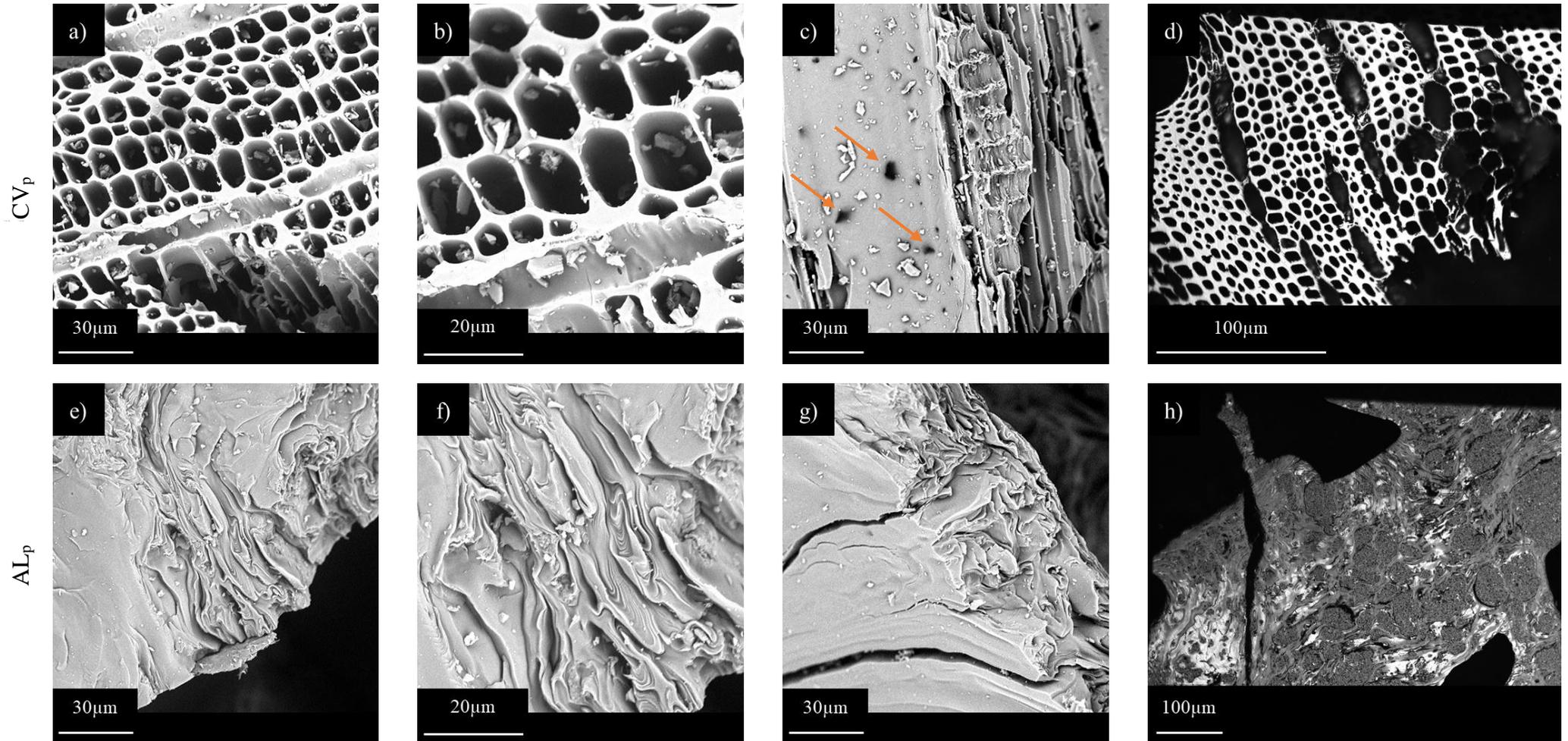
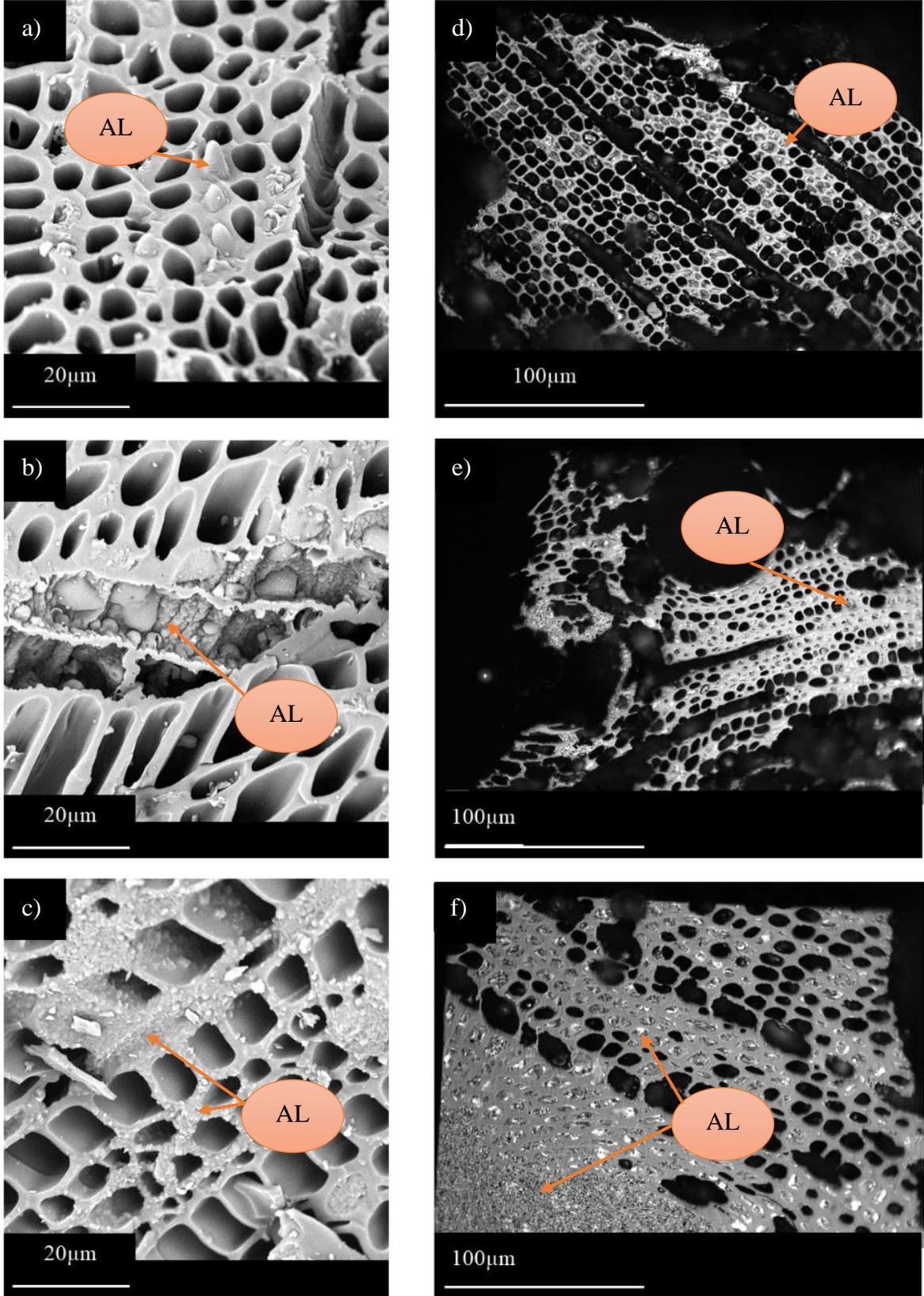


Figura 23 - Morfologia em MEV (a-b-c) e microscópio óptico (d-e-f) das amostras pirolisadas de carvão vegetal impregnado em diferentes proporções



De modo geral é possível notar para todas as imagens referentes ao carvão vegetal pirolisado (Figura 22a-b-c-d) uma estrutura vegetal aparente, na qual paredes e canais vazios (poros) estão bem definidos e claramente distinguíveis. Esta morfologia, segundo literatura, confere grande porosidade e, conseqüentemente, maior área superficial ao carvão vegetal (STANDISH; TANJUNG, 1988). A Figura 22c revela pequenos poros (destacados pela seta laranja), oriundos do processo de desvolatilização da madeira, os quais surgem pelo despreendimento dos voláteis. Já as imagens em MEV referentes ao alcatrão pirolisado (Figura 22e-f-g) revelam uma estrutura aparentemente densa, típica da pirólise de materiais líquidos carbonosos, como o coque verde de petróleo. Além disto, a Figura 22g mostra que a estrutura do alcatrão pirolisado apresenta paredes lisas e interior rugoso.

A análise das partículas de carvão vegetal impregnadas por diferentes teores de alcatrão foi realizada em MEV (Figura 22a-b-c) e MO (Figura 22d-e-f). De maneira geral, foi possível observar que a impregnação não acontece de maneira uniforme sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal. Para todas as análises foi possível visualizar o recobrimento em apenas certos pontos do material, de forma que parte da partícula de carvão permanece em sua forma original sem mostrar alteração alguma. Entretanto, apesar da análise em MEV não ser quantitativa, foi possível notar que conforme a proporção de alcatrão na mistura aumenta, ocorre uma intensificação na impregnação, facilitando a visualização de áreas recobertas por alcatrão. Em outras palavras, uma efetividade maior de impregnação.

As imagens feitas em MEV (Figura 23a-b-c) das partículas de carvão vegetal impregnadas mostram diferentes formas de deposição do alcatrão sobre o carvão vegetal. De modo geral, esta deposição de alcatrão pode ser identificada pelo seu aspecto rugoso. É possível perceber que o recobrimento do carvão vegetal acontece de duas formas, sendo em maior volume através de uma grande deposição na matriz carbonosa ao ponto de cobrir totalmente os poros abertos (Figura 22a), ou através de uma espécie de recobrimento mais fino e rugoso apenas sobre as paredes dos poros (Figura 22b), sem necessariamente preenche-lo completamente. Na Figura 23c, diferente das outras amostras, é possível observar um recobrimento aparentemente mais efetivo, com preenchimento dos poros por alcatrão e, além disto, um recobrimento das paredes de ligação entre eles, formando verdadeiras camadas de alcatrão sobre a matriz de carvão vegetal.

As Figura 22Figura 23d-e-f em MO mostram a mesma tendência de impregnação, com o alcatrão se depositando nos canais vazios da matriz carbonosa do carvão vegetal. Na Figura 23f, nota-se na parte inferior esquerda da figura uma região formada apenas por alcatrão

pirolisado. Isto leva a crer que o recobrimento de fato das partículas de carvão vegetal esteja atrelado a quantidade de alcatrão utilizado na mistura.

5.4.2 Análise da reatividade ao CO₂ do carvão vegetal impregnado

A alta reatividade do carvão vegetal está relacionada a sua alta área superficial. Contudo, sabe-se que a temperatura de gaseificação é um dos parâmetros mais influentes no controle da taxa de reação. Lahijani et al. (2013) afirmam que para temperaturas de gaseificação abaixo de 875 °C o mecanismo de controle da gaseificação ocorre através de um regime químico, entre 875 e 900 °C ocorre a transição de regime, e para temperaturas superiores a 900 °C o mecanismo de controle da reação passa a ser através da difusão por poros. Deste modo, para temperaturas elevadas, fica evidente a extrema importância da microestrutura e morfologia da matriz carbonosa na avaliação da taxa de gaseificação. Com base nesse conhecimento, para averiguação da reatividade do carvão vegetal impregnado, utilizou-se uma temperatura isoterma para os testes de gaseificação de 1000 °C. Além disto, foram realizados testes com temperatura dinâmica para averiguar a temperatura de início de gaseificação (TIG).

REATIVIDADE AO CO₂ DAS AMOSTRAS PIROLISADAS DE CARVÃO VEGETAL E ALCATRÃO

A Figura 243a-b apresenta, respectivamente, os gráficos de conversão e temperatura de início de gaseificação (TIG) para as amostras individuais pirolisadas, isto é, carvão vegetal (CV_p) e alcatrão (AL_p). Além disto, também foi utilizado uma amostra de coque metalúrgico com valores típicos para fins comparativos. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para os testes isotérmicos de reatividade (Figura 24a) e para as temperaturas de início de gaseificação, referente aos testes dinâmicos (Figura 24b).

Primeiramente, na Figura 25a, é possível notar que existe uma grande diferença entre o índice de reatividade do carvão vegetal pirolisado (9,3 min⁻¹) e do coque (0,1 min⁻¹), como era de se esperar. Esta grande diferença também foi observada em relação ao alcatrão pirolisado (0,2 min⁻¹), visto que a sua reatividade foi semelhante à do coque. Este comportamento também pode ser visto através do tempo total para conversão das amostras. Enquanto o carvão vegetal levou 11,2 minutos para atingir seu 100 % de conversão, o alcatrão levou o tempo de 503,5 minutos e o coque tempo superior a 505 minutos. Estes resultados provam ser plausível a utilização conjunta de carvão vegetal e alcatrão em misturas para coqueificação visando o controle de reatividade ao CO₂.

Na Figura 24b é possível notar a diferença entre a temperatura de início de gaseificação (TIG) de cada material. A TIG do carvão vegetal foi de 844 °C, enquanto que para o coque essa temperatura foi de 924 °C, uma diferença de 80 °C. Essa diferença entre os materiais é causada por uma série de fatores químicos e físicos característicos do carvão vegetal, entre eles, os principais: elevada área superficial e a presença de elementos catalíticos em suas cinzas (DIEZ; BORREGO, 2013). Essa é uma das principais dificuldades de se inserir partículas de carvão vegetal na produção de coque. Devido a diferença de reatividade entre os materiais, partículas de carvão vegetal inseridas na matriz do coque são consumidas preferencialmente quando em contato com o CO₂ em altas temperaturas. Esse consumo preferencial, resulta na geração de defeitos na estrutura do coque que levam a importante redução de resistência mecânica (FLORES et al., 2017). Por outro lado, o alcatrão apresentou TIG de 1044 °C, mostrando mais uma vez seu potencial de diminuição de reatividade no uso na fabricação de coques.

Figura 24 – Reatividade ao CO₂ das amostras pirolisadas de carvão vegetal e alcatrão em a) teste isotérmico a 1000 °C; b) teste não-isotérmico

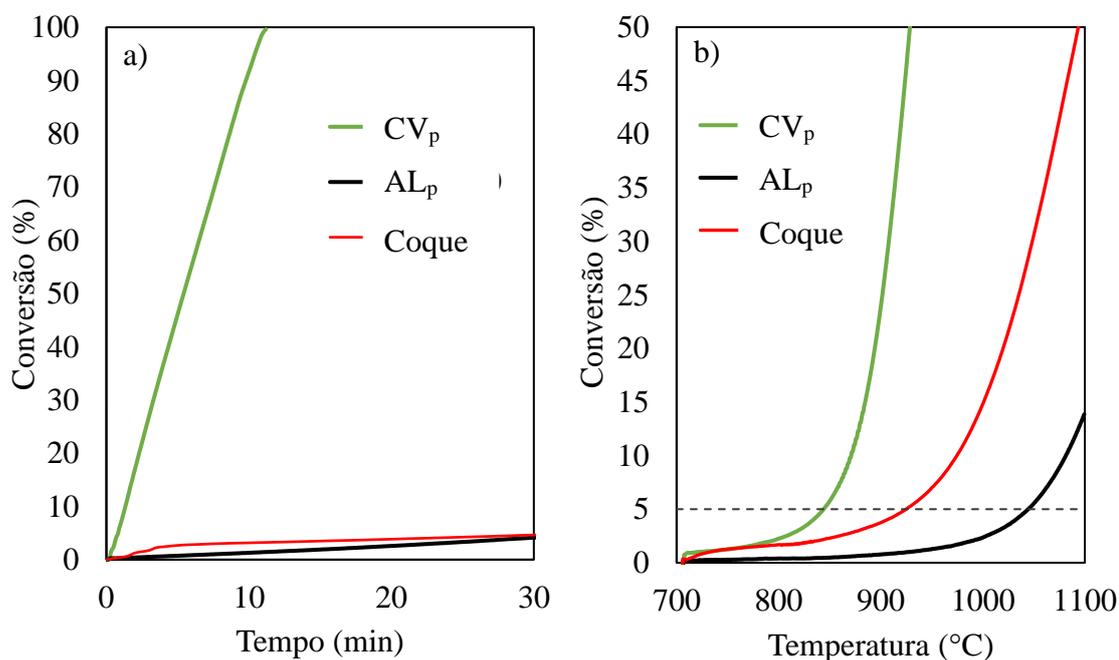


Tabela 18 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO₂ isotérmico e não-isotérmico para as amostras de carvão vegetal e alcatrão pirolisados

	CV _p	AL _p	Coque
I _R (min ⁻¹)	9,3	0,2	0,1
t _F conversão (min)	11,2	503,5	>505
TIG (°C)	844	1044	924

I_R = índice de reatividade, t_F conversão = tempo de conversão total das amostras e TIG = temperatura de início de gaseificação

*R*_{REATIVIDADE DO CARVÃO VEGETAL IMPREGNADO POR ALCATRÃO}

Após observar as curvas de gaseificação ao CO₂ do carvão vegetal e alcatrão pirolisados, ensaios foram realizados para o carvão vegetal impregnado, de forma a tentar compreender seu efeito sobre a reatividade. A Figura 25a-b apresenta, respectivamente, as curvas obtidas para os testes isotérmicos e não isotérmicos das amostras de carvão vegetal impregnadas com alcatrão com diferentes proporções (CV2-1AL; CV1-1AL; CV1-2AL). A Tabela 19 apresenta os valores obtidos para os testes de reatividade (teste isotérmico – Figura 25a) e da temperatura de início de gaseificação (teste não isotérmico – Figura 25b) das amostras de carvão vegetal impregnadas.

É possível notar na Figura 25a que todas as amostras de carvão vegetal impregnadas mostraram uma diminuição de reatividade. Além disto, fica claro que a diminuição de reatividade está associada ao teor de alcatrão utilizado na mistura. Isto indica a ocorrência de impregnação de fato. O índice de reatividade das misturas variou entre 7,6 min⁻¹ para a mistura com menor teor de alcatrão e 3,8 min⁻¹ para a mistura com maior proporção de alcatrão. A maior mitigação de reatividade encontrada, para a mistura CV1-2AL_p, mostrou diminuição de 59 % de reatividade em comparação ao índice de reatividade do CV_p. Os tempos finais de conversão dos carvões impregnados variou de 14,2 a 30,3 minutos, para as misturas CV2-1AL_p e CV1-2AL_p respectivamente, sendo que a mistura contendo maior proporção de alcatrão atingiu um aumento para o tempo de conversão total de 26,8 % em relação ao CV_p. Outra possibilidade para esta diferença de reatividade é que, além da impregnação, devido ao mecanismo de moagem, possa ter ocorrido o desprendimento dos materiais criando partículas formadas apenas por alcatrão pirolisado. A introdução destas partículas nas análises de gaseificação resultaria em depreciação de reatividade. Deste modo, a mistura contendo maior teor de alcatrão também estaria produzindo e levando a análise mais destas partículas de alcatrão puro, o que resultaria em maior magnitude na diminuição de reatividade. Entretanto, é importante salientar que a

averiguação das amostras impregnadas em MEV minimiza, porém não exclui, esta possibilidade, uma vez que nenhuma partícula de alcatrão puro foi avistada durante a análise, somente partículas de carvão vegetal de maior ou menor grau de impregnação.

É importante salientar que, mesmo sendo notório a diminuição de reatividade devido a impregnação, as misturas tendem a uma velocidade de gaseificação muito mais próximo ao do carvão vegetal do que ao do alcatrão. Isto indica que, possivelmente, a impregnação não tenha ocorrido da forma eficaz. Outra explicação plausível para os baixos tempos de conversão total das misturas é a possibilidade de a catálise da gaseificação estar sendo promovida, não somente sobre a matriz do carvão vegetal, mas também, devido ao contato íntimo, sobre o próprio alcatrão pirolisado.

Os valores de temperatura de início de gaseificação (TIG) encontrados variaram entre 850 °C para a mistura com menor teor de alcatrão (CV2-1AL_p) e 883 °C para a mistura com maior teor de alcatrão (CV1-2AL_p). Nenhuma das amostras de carvão vegetal impregnado apresentou valores de TIG satisfatórios, se mantendo abaixo dos padrões exigidos para o alto-forno.

Figura 25 – Reatividade ao CO₂ das amostras de carvão vegetal impregnado, em a) teste isotérmico a 1000 °C; b) teste não-isotérmico

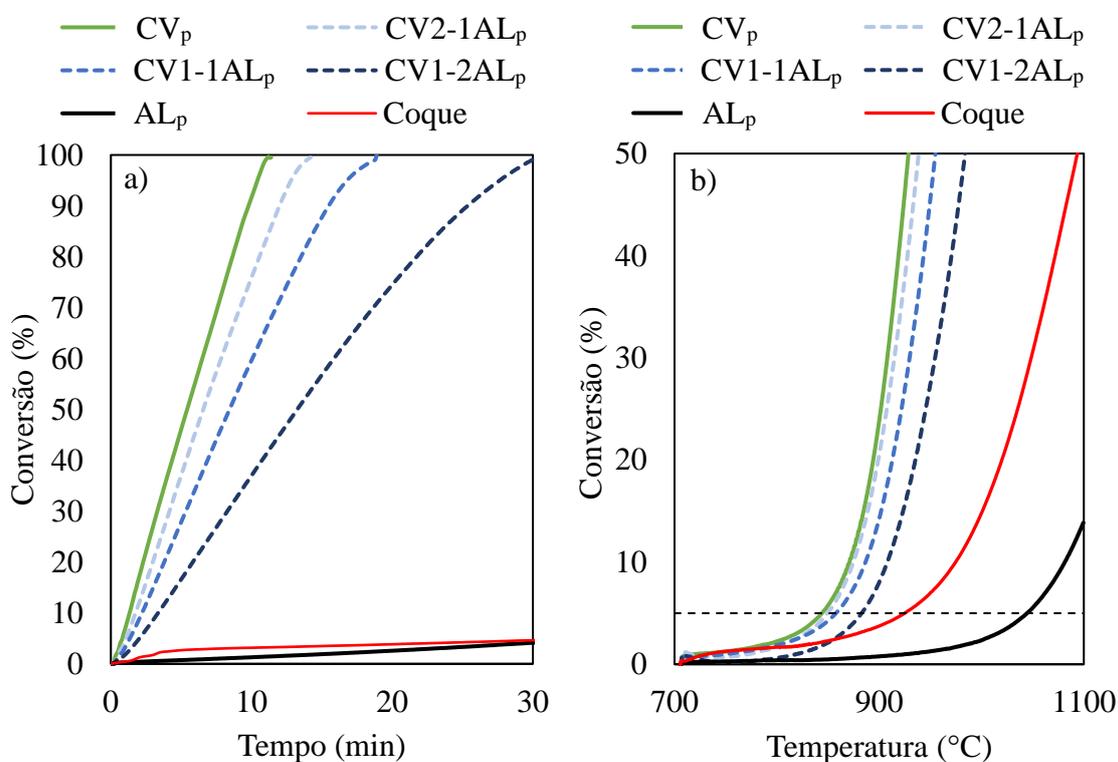


Tabela 19 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO₂ isotérmico e não-isotérmico para as amostras de carvão vegetal impregnado

	CV _p	CV2-1AL _p	CV1-1AL _p	CV1-2AL _p	AL _p	Coque
I _R (min ⁻¹)	9,3	7,6	6,0	3,8	0,2	0,1
t _F conversão (min)	11,2	14,2	18,9	30,3	503,5	>505
TIG (°C)	844	850	858	883	1044	924

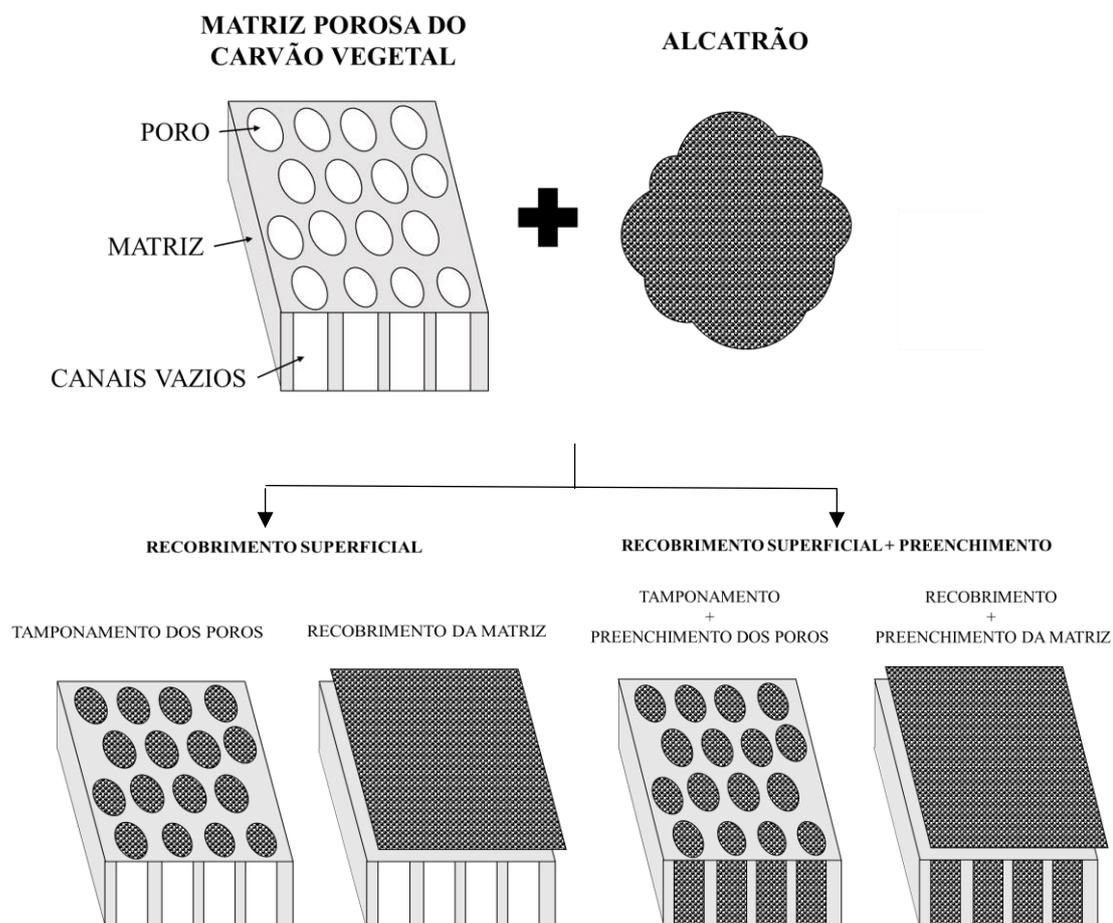
I_R = índice de reatividade, t_F conversão = tempo para conversão total das amostras e TIG =

temperatura de início de gaseificação

As diferentes proporções utilizadas para impregnação tiveram a finalidade de avaliar um melhor grau de impregnação, sendo assim possível discernir seu real efeito sobre a reatividade. É possível observar que o fenômeno de diminuição da reatividade do carvão vegetal impregnado está claramente relacionado a presença do alcatrão, visto sua baixa reatividade ao CO₂ (FENG et al., 2017). Isso se deve ao fato de existir uma impregnação de alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal, de modo a diminuir sua área superficial, restringindo seu principal mecanismo físico de consumo preferencial quando adicionado ao coque. De fato, a impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal fora vista nas análises de área superficial e morfologia (vide os itens 5.5.1.1 e 5.5.1.2), sendo que para maiores teores de alcatrão na mistura, mais efetiva a impregnação e menor a reatividade obtida.

É sabido que a matriz carbonosa de carvão vegetal tem um alto número de poros abertos, sendo este o principal fator atribuído a sua alta área superficial (SURUP et al., 2019), e conseqüentemente a sua alta reatividade. Entretanto, a impregnação com alcatrão faz com que ocorra uma diminuição sobre a taxa de gaseificação devido ao alcatrão ser capaz de tampar estes poros e diminuir a área exposta a gaseificação através do bloqueio de sítios acessíveis na superfície pirolisada. Desta maneira, é correto afirmar que a eficiência de impregnação está diretamente ligada a capacidade de impregnação do alcatrão sobre o carvão vegetal e que, a partir da impregnação é possível observar um efeito protetor a gaseificação. Tendo isto em mente, é possível propor duas possíveis formas de impregnação que podem explicar as diferentes taxas de gaseificação observadas para os carvões vegetais impregnados. A Figura 26 apresenta os dois mecanismos de diminuição de área superficial propostos para o carvão vegetal impregnado.

Figura 26 - Proposta de diferentes mecanismos de impregnação do alcatrão sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal



A primeira ideia representa a impregnação de alcatrão superficialmente sobre a matriz carbonosa de carvão vegetal. Para esta representação tem-se duas possibilidades de impregnação, sendo a primeira com o preenchimento superficial dos poros e a segunda com o recobrimento superficial contínuo da superfície. Para a segunda ideia de impregnação, o alcatrão alcançaria partes mais oclusas da matriz. Nesta representação, os poros e canais vazios da matriz do carvão vegetal estariam totalmente preenchidos por alcatrão.

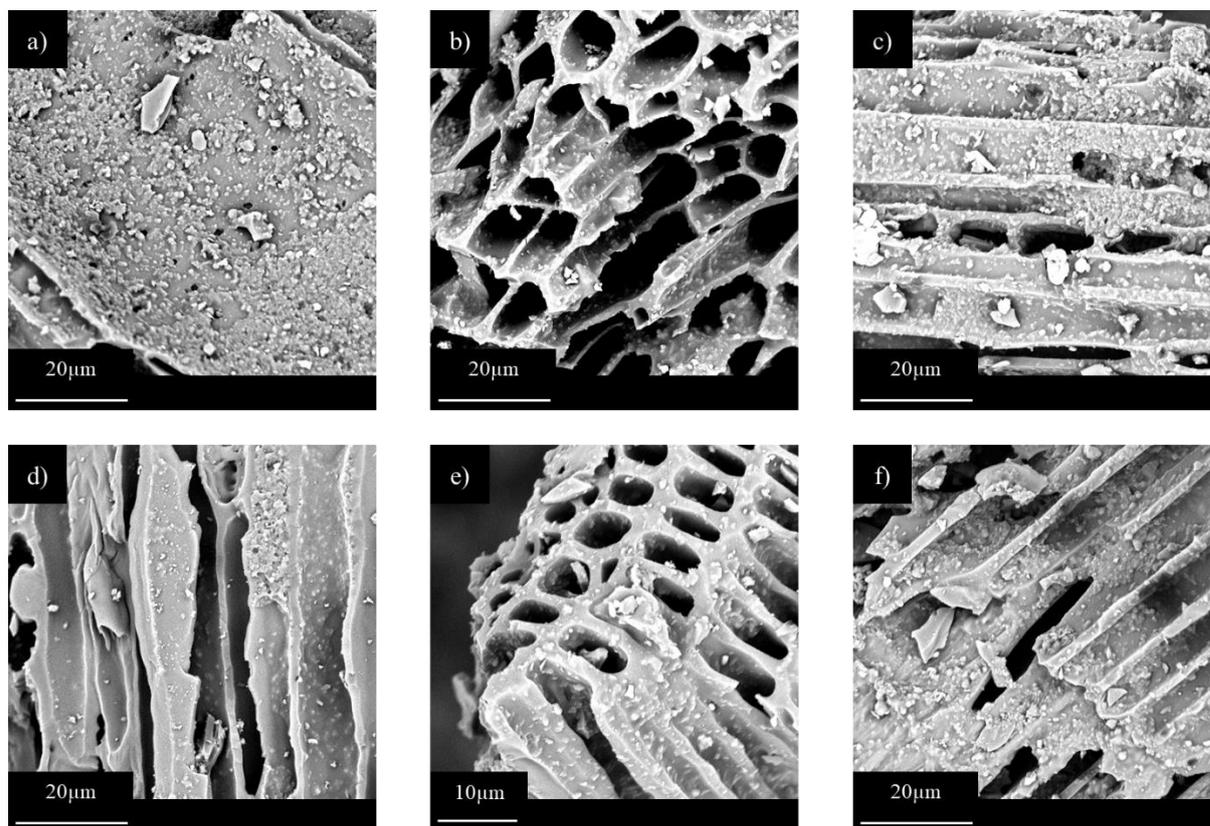
Para o primeiro caso, a impregnação superficial do alcatrão atuaria como barreira protetora, além de diminuir a área superficial do carvão vegetal. Isto resultaria em diminuição imediata da reatividade em curto prazo. Porém, esta barreira atuaria por pouco tempo, visto a fina camada de alcatrão formada. Esta disposição de impregnação explicaria o comportamento observado para a reatividade das misturas CV/AL_p, que mesmo sendo comprovada a impregnação e alta diminuição da área superficial, mantiveram altas taxas de gaseificação. Já na segunda representação, o alcatrão além de recobrir a matriz de carvão vegetal, preencheria

os poros e canais vazios da mesma. Isto resultaria em grande efeito protetor sobre a reatividade do carvão vegetal. Para este caso, além da diminuição da área superficial, conforme a reação de consumo de carbono acontece, o alcatrão não deixaria de estar presente, atuando assim por mais tempo e auxiliando na diminuição contínua da reatividade do carvão vegetal. Este seria o caso ideal de impregnação de alcatrão sobre o carvão vegetal. Para isto acontecer (preenchimento de canais vazios), provavelmente o recobrimento deva acontecer no contato entre os dois materiais durante a gaseificação do alcatrão, facilitando sua permeação pela matriz do carvão vegetal.

A Figura 27 apresenta algumas imagens escolhidas de forma a buscar compreender a deposição do alcatrão sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal. As imagens em microscópio não conseguiram responder de fato qual das duas ideias propostas de impregnação foi manifestada de maneira predominante. Não foi possível observar apenas um modo ou padrão dominante de impregnação e sim diferentes disposições de alcatrão. Entretanto, com base no comportamento de gaseificação ainda acelerado, é possível acreditar que o recobrimento da matriz carbonosa seja apenas superficial, de modo a não preencher poros de menor volume nem capilaridades, e desta maneira, criando uma barreira de baixa eficiência protetora contra o gás redutor CO_2 . Na Figura 27a-b-c-d-e-f é possível observar finas deposições do alcatrão sobre as paredes da matriz carbonosa do carvão vegetal além de preenchimentos completos de canais anteriormente vazios.

Importante salientar que a eficiência de impregnação alcançada está ligada a metodologia utilizada para confecção da mistura CV/ AL_p . Por exemplo, a utilização de maiores quantidades de alcatrão, tempos e temperaturas provavelmente acarrete em uma melhoria de impregnação devido a diminuição da viscosidade do alcatrão (vide no item 5.2.2.2) e, maior permeabilidade pelos poros e canais vazios da matriz carbonosa.

Figura 27 - Deposição do alcatrão sobre a matriz carbonosa do carvão vegetal



INTERAÇÃO ENTRE CARVÃO VEGETAL E ALCATRÃO DURANTE A GASEIFICAÇÃO

A fim de entender melhor o efeito da presença do alcatrão sobre a gaseificação do carvão vegetal impregnado, realizou-se a análise de interação entre os dois materiais durante o estágio plástico. A curva estimada para o comportamento do carvão vegetal impregnado foi calculada através da Equação 10.

$$C_{CALCULADA}(\%) = C_{CVp} \cdot X_{CVp} + C_{ALp} \cdot X_{ALp} \quad (10)$$

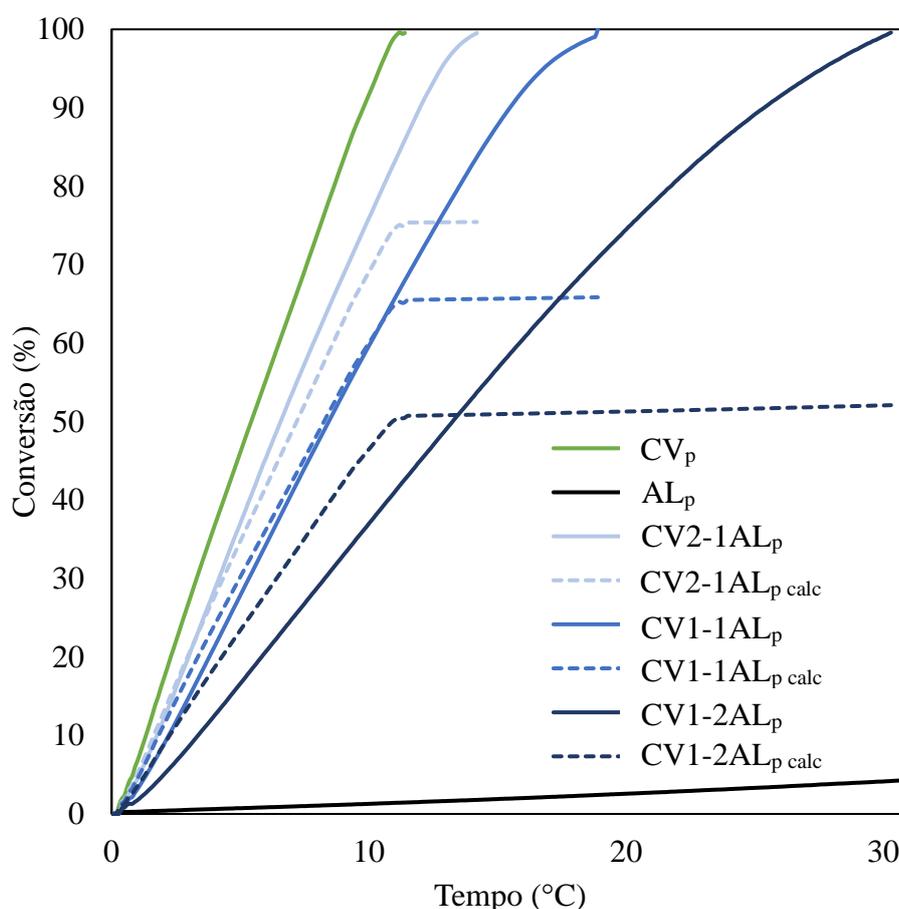
onde, $C_{CALCULADA}$ é a conversão calculada, C_{CVp} e C_{ALp} se referem as conversões instantâneas do carvão vegetal e do alcatrão pirolisados respectivamente, e X_{CVp} e X_{ALp} são os rendimentos experimentais obtidos nos testes de pirólise para as amostras de carvão vegetal e alcatrão. A análise foi feita através da comparação entre os dados estimados e os valores experimentais

A Figura 28 apresenta as curvas experimentais (linhas cheias) e calculadas (linhas tracejadas) para as amostras de carvão vegetal impregnado. Os valores referentes as amostras de carvão vegetal e alcatrão pirolisados foram representados de forma comparativa.

Nota-se para as curvas calculadas a presença de dois comportamentos distintos de gaseificação. No início do teste, as curvas estimadas seguem as mesmas tendências observadas para as curvas experimentais. Entretanto, após aproximadamente 11 minutos, este comportamento passa a mostrar uma taxa de gaseificação bem menor, tornando seu comportamento parecido com o do próprio alcatrão pirolisados.

Além disto, na primeira metade dos testes, a comparação entre as curvas experimentais com as estimadas revela que menores quantidades de alcatrão refletem em um comportamento menos eficaz da barreira protetiva criada pela impregnação. Já para maiores quantidades de alcatrão na mistura, é possível ver uma melhora desta barreira protetora, na qual a curva experimental apresenta menor reatividade do que a estimada.

Figura 28 – Reatividade ao CO₂ estimada para os carvões vegetais impregnados



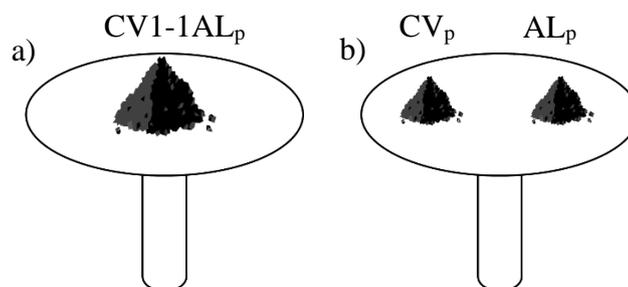
É possível observar o mesmo comportamento para todas as curvas calculadas, no qual é revelado duas velocidades distintas de reação. Na primeira etapa do teste, o comportamento se assemelha ao das curvas experimentais, passando depois para uma taxa de perda de massa muito mais lenta, se aproximando a do comportamento apresentado pelo alcatrão pirolisado. Isto, pois as curvas calculadas levam em consideração que depois dos 11,2 minutos de teste, devido ao consumo total do carvão vegetal, a velocidade de gaseificação da mistura muda, refletindo em um comportamento proveniente apenas do alcatrão pirolisado.

A análise mais profunda da interação de gaseificação entre CV/AL_p dever ser feita em dois momentos distintos: antes e após 11,2 minutos de teste. No início do teste, ao comparar as curvas experimentais com as calculadas, é possível observar uma alteração na velocidade de gaseificação para todas as amostras de carvão vegetal impregnado. Esta diferença aumenta à medida que o teor de alcatrão cresce na mistura e mostra que existe de fato uma influência sobre a reatividade causada pela sua presença. A curva experimental referente a mistura contendo baixo teor de alcatrão (CV2-1AL_p) apresenta comportamento superestimado em relação a curva experimental. Isto sugere que, para baixos teores de alcatrão, a impregnação não ocorre de forma eficiente ao ponto de diminuir a velocidade de gaseificação do carvão vegetal. Por outro lado, à medida que a quantidade de alcatrão aumenta, é possível observar uma mudança de comportamento para a curva experimental tornando-a subestimada em relação a curva calculada. Isto leva a crer que a utilização de maiores quantidades de alcatrão auxilia no fator de eficiência de impregnação e consequentemente na barreira protetiva contra a gaseificação. Já na etapa final do teste, após 11,2 minutos, comparando as curvas experimentais com as calculadas, é possível observar que existe uma grande diferença de comportamento entre elas. Enquanto a curva estimada passa a ser regida apenas pela conversão do alcatrão, a curva experimental mostra um comportamento de gaseificação praticamente linear até o final do teste. Isto revela que possivelmente, devido a impregnação não recobrir totalmente o carvão vegetal, as partes ainda expostas da matriz carbonosa sejam o suficiente para promover a aceleração da gaseificação. Outra possibilidade é a de que ao invés do alcatrão estar atuando de fato como uma barreira contra a gaseificação do carvão vegetal, o carvão vegetal é quem está aumentando a reatividade do alcatrão através do contato com suas cinzas.

Para investigar esta teoria, testes com as misturas entre carvão vegetal e alcatrão pirolisados foram realizados, porém com os materiais separados, de forma a evitar o contato entre eles. Em outras palavras, os testes feitos anteriormente com o carvão vegetal impregnado foram refeitos, desta vez com eles separados, colocados em extremidades opostas no cadinho

de alumina tipo prato (Figura 29). A massa de CV_p e AL_p utilizada foi estimada com base nos rendimentos após os ensaios de pirólise, através da Equação 9 (vide item 5.4.1).

Figura 29 - Disposição das amostras durante os testes de reatividade a) juntas; b) separadas

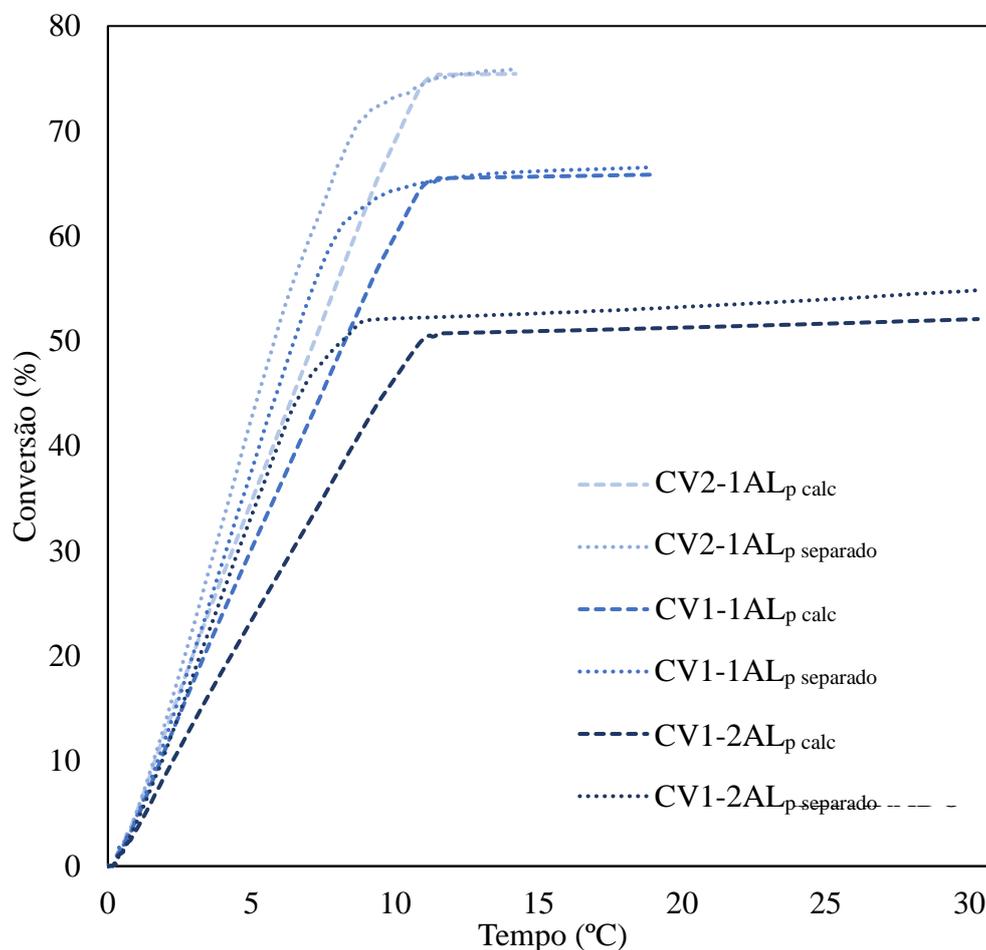


A Figura 30 apresenta as curvas experimentais referente aos testes com carvão vegetal e alcatrão separados. Além disto, com a finalidade de comparação, foram adicionadas as curvas experimentais e calculadas.

É possível perceber que as curvas oriundas do CV/AL_p separados mostram na etapa final do teste um comportamento semelhante aos resultados referentes as curvas calculadas. Isto, afirma os resultados calculados anteriormente. Porém, existe uma diferença na primeira etapa do teste, que aumenta conforme maior o teor de alcatrão que, provavelmente, está associado ao erro de quantificação de rendimentos. Isto indica que não é possível estimar o comportamento de misturas entre CV/AL_p através do somatório simples do rendimento de cada material, pois existe uma clara alteração na taxa de gaseificação devido ao contato entre os dois materiais.

Quando comparadas as curvas CV/AL_p separados com os valores respectivos obtidos experimentalmente para as amostras de carvão vegetal impregnado é possível afirmar mais uma vez a existência da diminuição de reatividade devido a impregnação, e ainda, uma maior eficiência para maiores teores de alcatrão na mistura.

Figura 30 – Reatividade ao CO₂ para as amostras de carvão vegetal e alcatrão separadas



5.5 ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DA DESMINERALIZAÇÃO

Carvões vegetais provenientes de eucalipto possuem composição dominada por óxidos de cálcio e potássio, os quais são sabidamente catalizadores da reação de Boudouard. Com o consumo progressivo e remoção contínua da matriz carbonosa do carvão vegetal, a quantidade destes compostos acaba por aumentar proporcionalmente e, conseqüentemente, também o número de sítios ativos na área superficial (DI BLASI, 2009; SANDMANN; ZYGOURAKIS, 1986). Este mecanismo é extremamente prejudicial ao coque, de modo a elevar sua reatividade. Sendo assim, após a caracterização da amostra de carvão vegetal desmineralizada, testes de reatividade foram feitos a fim de comparar a gaseificação ao CO₂ do carvão vegetal com e sem

a presença de cinzas, e deste modo compreender o real impacto do seu efeito catalítico sobre a velocidade de gaseificação.

5.5.1 Análise do carvão vegetal desmineralizado

*R*ENDIMENTO DO ENSAIO DE PIRÓLISE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A Tabela 20 mostra o rendimento obtido para o ensaio de pirólise da amostra de carvão vegetal desmineralizado. Seu rendimento foi de 70 %, gerando uma amostra com composição química de 96 % de carbono fixo. Observa-se que após desmineralização o teor de cinzas do carvão vegetal passou de 6,0 para 0,6 %, em base seca. Com base na diferença dos teores de cinzas entre as amostras pirolisadas de carvão vegetal CV_p e CV-D_p, foi possível calcular o rendimento de desmineralização atingido segundo a metodologia proposta. A amostra CV-D_p atingiu o rendimento de desmineralização de 90,6 %. É bem estabelecido que o rendimento de extração dificilmente atinja os 100 %, entretanto, o valor obtido neste estudo é considerado satisfatório.

Tabela 20 – Rendimento do ensaio de pirólise e caracterização química do carvão vegetal desmineralizado

	Rendimento (%)			Imediata (bs %)		
	Mi (g)	Mf (g)	Rend	MV (bsic %)	C _{Fixo}	Cinzas
CV-D _p	5,0	3,5	70	3,4 (3,4)	96,0	0,6

Mi = massa inicial, Mf = massa final, Rend = rendimento, MV = matéria volátil, C_{Fixo} = carbono fixo, bs = base seca e bsic = base seca isenta de cinzas

A análise da composição química da cinza do carvão vegetal desmineralizado não foi realizada devido à grande quantidade necessária para gerar amostra suficiente para o ensaio.

5.5.2 Análise da reatividade ao CO₂ do carvão vegetal desmineralizado

*R*EATIVIDADE DA AMOSTRA PIROLISADA DE CARVÃO VEGETAL DESMINERALISADO

A Figura 31a-b mostra as curvas de conversão para a amostra de carvão vegetal desmineralizada sob condições isotérmicas em 1000 °C e dinâmica, respectivamente. Além disso, consta no gráfico os resultados do próprio carvão vegetal e do alcatrão pirolisados com

fins comparativos. A Tabela 21 apresenta os valores obtidos para os testes de reatividade (teste isotérmico – Figura 31a) e da temperatura de início de gaseificação (teste não isotérmico - Figura 31b) para a amostra de carvão vegetal desmineralizada.

É possível notar que a remoção parcial dos componentes inorgânicos do carvão vegetal resulta em diminuição considerável de reatividade. A amostra de carvão vegetal desmineralizada apresentou índice de reatividade de $5,2 \text{ min}^{-1}$, enquanto o carvão vegetal pirolisado apresentou reatividade de $9,3 \text{ min}^{-1}$. Uma diminuição de 55,9 % proveniente da desmineralização. Interessante notar que esta diminuição é praticamente idêntica a diminuição de 59 % obtida para a amostra de carvão vegetal impregnado com maior teor de alcatrão (CV1-2AL_p).

O valor da temperatura de início de gaseificação (TIG) encontrado para a amostra de carvão vegetal desmineralizada foi de 868 °C . O aumento de temperatura de início de gaseificação em relação ao CV_p não se mostrou satisfatório, ficando abaixo dos valores exigidos para o alto-forno.

Figura 31 – Reatividade ao CO₂ da amostra de carvão vegetal desmineralizado, em a) teste isotérmico a 1000 °C ; b) teste não-isotérmico

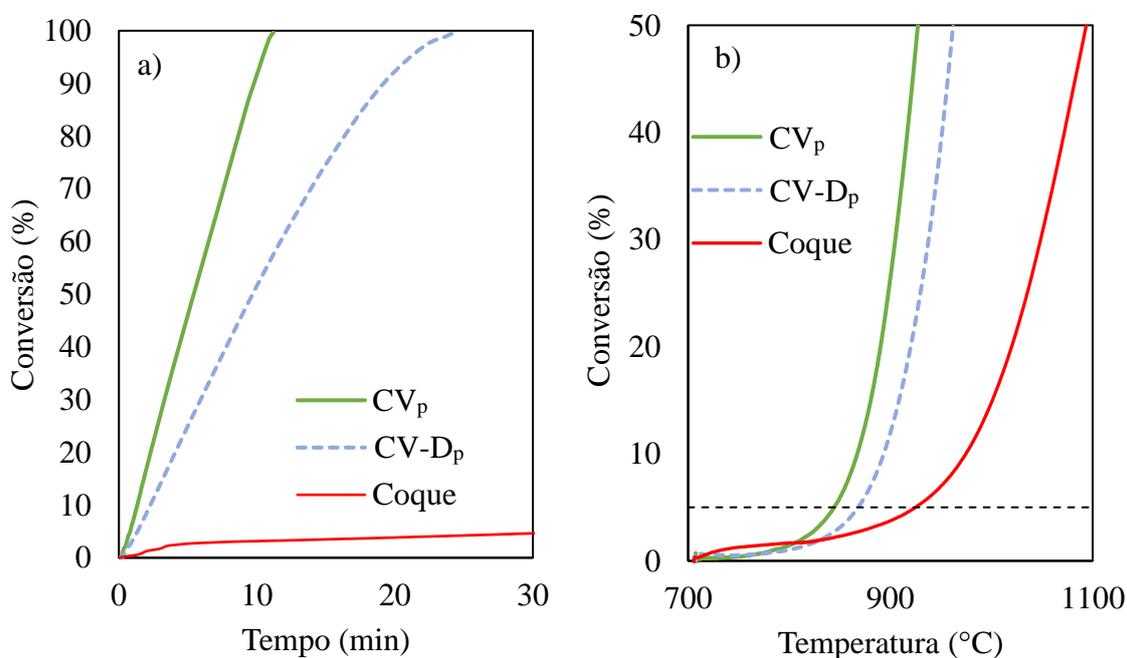


Tabela 21 – Principais parâmetros dos testes de gaseificação isotérmico e não-isotérmico para a amostra de carvão vegetal desmineralizada

	CV _p	CV _{d_p}	Coque
I _R (min ⁻¹)	9,3	5,2	0,1
T _F conversão (min)	11,2	24,4	>505
TIG (°C)	844	868	924

I_R = índice de reatividade, t_F conversão = tempo para conversão total da amostra e TIG = temperatura de início de gaseificação

A diminuição de reatividade do carvão vegetal desmineralizado em comparação ao seu respectivo material de origem, revela a alta influência dos elementos presentes em sua cinza sobre a reação de Boudouard (LAHIJANI et al., 2013; VASSILEV et al., 2012). Interessante destacar que esta grande diferença de reatividade acontece sobre uma quantidade menor do que 6 % de cinzas de carvão vegetal, e ainda que apenas parte destes elementos são de fato catalíticos. Uma explicação para isto é o fato destes elementos se encontrarem altamente dispersos na estrutura carbonosa das biomassas (VASSILEV e al., 2015). Assim, mesmo carvões vegetais possuindo um teor baixo de componentes inorgânicos, o seu efeito catalítico se torna bastante relevante. Em amostras comerciais de carvão vegetal, como é o caso da utilizada neste estudo, esses compostos podem estar diluídos devido à presença de óxidos de silício e alumínio, os quais são provenientes de contaminações e tem pouco efeito sobre a reatividade do material.

É importante salientar que a desmineralização realizada na amostra de carvão vegetal foi incompleta e ainda que não foi realizada a averiguação de quais elementos restaram nas cinzas do carvão vegetal desmineralizado, logo, o efeito catalítico dos minerais sobre a reatividade das amostras não pode ser completamente avaliado. De modo que, provavelmente valores menores de reatividade podem ser atingidos através de uma desmineralização seletiva ou simplesmente por meio de maior eficiência na remoção total das cinzas.

*R*_{EATIVIDADE DO ALCATRÃO PIROLISADO IMPREGNADO POR CINZAS DE CARVÃO VEGETAL}

Foi possível observar, tanto nos testes de reatividade ao CO₂ das amostras de carvão vegetal impregnado quanto nas amostras de carvão vegetal desmineralizado, que a influência das cinzas é extremamente relevante sobre a taxa de gaseificação. No item 5.5.2, a respeito dos resultados apontarem pouca diminuição de reatividade para as amostras de carvão vegetal impregnado, foi levantada a discussão sobre o possível efeito catalítico causado na gaseificação

do alcatrão proveniente do contato com as cinzas do carvão vegetal. Sobre isto, foi proposto a ocorrência de efeitos concorrentes sobre a reatividade da amostra, de maneira que a catálise promovida pelas cinzas no carvão vegetal possa estar se sobressaindo a barreira protetora criada pelo alcatrão. A partir disto, esta hipótese foi avaliada através de testes de reatividade ao CO₂ conduzidos com uma amostra produzida a partir da impregnação das cinzas do carvão vegetal sobre o alcatrão.

Esta amostra foi confeccionada a partir da mistura entre alcatrão e cinzas de carvão vegetal em proporção mássica de 94% e 6% respectivamente. Estes valores foram escolhidos com base no teor de cinzas do próprio carvão vegetal. Após a mistura dos materiais, a amostra foi pirolisada a partir dos mesmos parâmetros descritos na seção 4.5, porém com massa total de 5 g. A partir disto, realizou-se testes de reatividade ao CO₂ em termobalança com o intuito de compreender melhor o comportamento de gaseificação do alcatrão quando em contato com as cinzas do carvão vegetal. A mistura entre estes dois materiais foi denominada de AL_p+C_{Zcv}.

A Figura 32 apresenta a curva de conversão referente a amostra AL_p+C_{Zcv}, além das curvas do carvão vegetal e do alcatrão pirolisados para fins comparativos. A Tabela 22 mostra os valores referente ao índice de reatividade e ao tempo de conversão total de cada material. É possível notar um forte efeito catalítico da reação de gaseificação do alcatrão devido a presença da matéria mineral do carvão vegetal. Apenas 6% de cinzas do carvão vegetal foram suficientes para aumentar a reatividade do alcatrão de 0,2 min⁻¹ para 2,9 min⁻¹, um aumento de 14,5 vezes. Além disto a adição de cinzas diminuiu consideravelmente o tempo total de conversão do alcatrão de 504,5 para 57,1 minutos.

Figura 32 – Reatividade ao CO₂ da amostra de alcatrão impregnada por cinzas de carvão vegetal

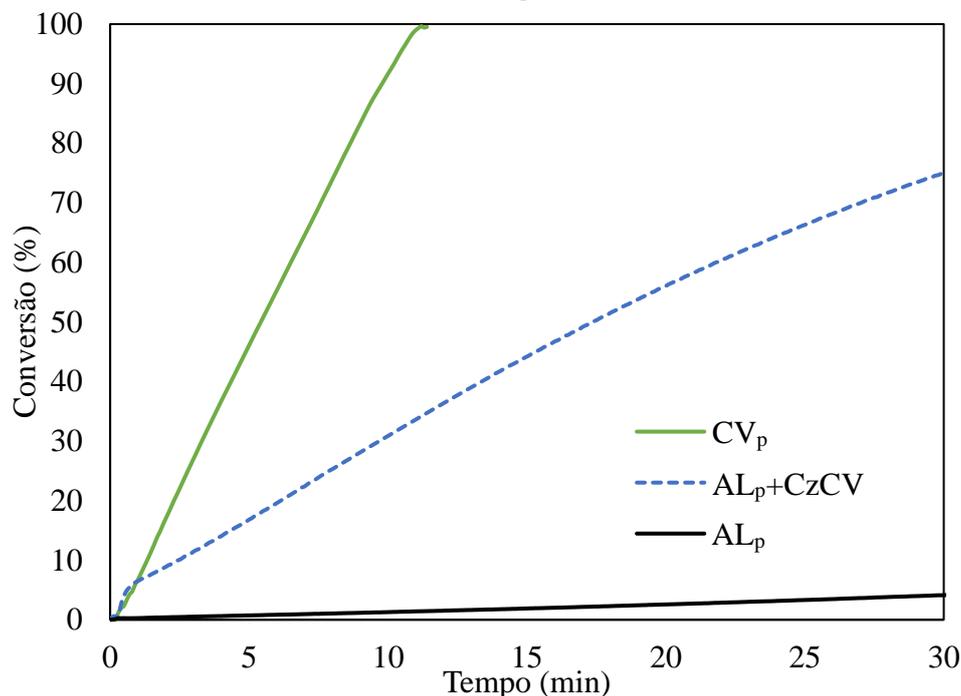


Tabela 22 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO₂ isotérmico para a amostra de alcatrão impregnado com cinzas de carvão vegetal

	CV _p	AL _p	AL _p +CzCV
I _R (min ⁻¹)	9,3	0,2	2,9
T _F conversão (min)	11,2	504,5	57,1

I_R = índice de reatividade e t_F conversão = tempo para conversão total da amostra

A impregnação do alcatrão por cinzas de carvão vegetal mostrou um aumento da reatividade se comparado ao material de origem. A impregnação de 6 % em massa de cinzas sobre a amostra de carvão vegetal resultou em um aumento bastante expressivo de reatividade. Isto deixa clara a evidencia do forte efeito catalítico promovido pelas cinzas do carvão vegetal sobre o alcatrão. Além disto, revela que este efeito é intensificado pelo contato entre os dois materiais. A partir disto pode-se presumir que para a amostra referente ao carvão vegetal impregnado (CV1-1AL_p) este contato tende a ser menor, e à medida que a matriz carbonosa do carvão vegetal é consumida, o teor de cinzas aumenta em proporção e, conseqüentemente, seu contato com o alcatrão, resultando em um aumento na velocidade de gaseificação. Este comportamento vai de encontro a teoria levantada na discussão do item 5.5.2, a respeito das grandes diferenças de reatividade observadas entre as curvas experimentais e calculadas,

durante a segunda metade dos ensaios de gaseificação. Tais comportamentos foram associados a catálise promovida pelas cinzas do carvão vegetal.

5.6 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS COMBINADOS – CARVÃO VEGETAL IMPREGNADO E DESMINERALISADO

Tendo em vista o êxito na diminuição de reatividade do carvão vegetal através dos efeitos individuais de impregnação e desmineralização, buscou-se produzir uma amostra de carvão vegetal a partir destes dois mecanismos almejando atingir valores ainda menores de reatividade. Para isto, uma mostra de carvão vegetal passou pelo processo de desmineralização e logo após foi misturada ao alcatrão em proporção de 1:1. Depois disto, a amostra foi submetida ao ensaio de pirólise e posteriormente a ajuste granulométrico < 1 mm. Os processos mencionados seguiram a metodologia descrita nos itens 4.4.1 (desmineralização), 4.3.1 (impregnação) e 4.5 (ensaio de pirólise) conforme a ordem apresentada. Esta amostra foi denominada de CVd1-1AL_p.

É possível observar na Figura 33a-b as curvas de conversão do carvão impregnado e desmineralizado para o teste isotérmico em 1000°C e para o dinâmico, respectivamente. Da mesma maneira, a Tabela 23 apresenta os valores obtidos nos testes de conversão isotérmico (Figura 33a) e dinâmico (Figura 33b). Na Figura 33a, é possível observar que o efeito da desmineralização do carvão vegetal quando combinado com a impregnação atingiu o índice de reatividade de $2,9 \text{ min}^{-1}$. Uma diminuição considerável (69 %) se comparado a reatividade do CV_p. Do mesmo modo, o tempo total de conversão observado para a amostra CVd1-1AL_c (48 min) apresentou um expressivo aumento em relação ao CV_p (11,2 min).

Na Figura 33b é possível notar um aumento bastante expressivo da TIG do CVd1-1AL_p, atingindo a temperatura de 900 °C. Este resultado mostra que a diminuição de reatividade do carvão desmineralizado e impregnado retarda o início de sua gaseificação para temperaturas maiores, não ocorrendo desta forma o seu consumo antecipado em baixas temperaturas. Isto torna possível a sua utilização em coques de forma a não comprometer sua função estrutural.

Figura 33 – Reatividade ao CO₂ do carvão vegetal impregnado e desmineralizado, em teste a) isotérmico; b) não-isotérmico

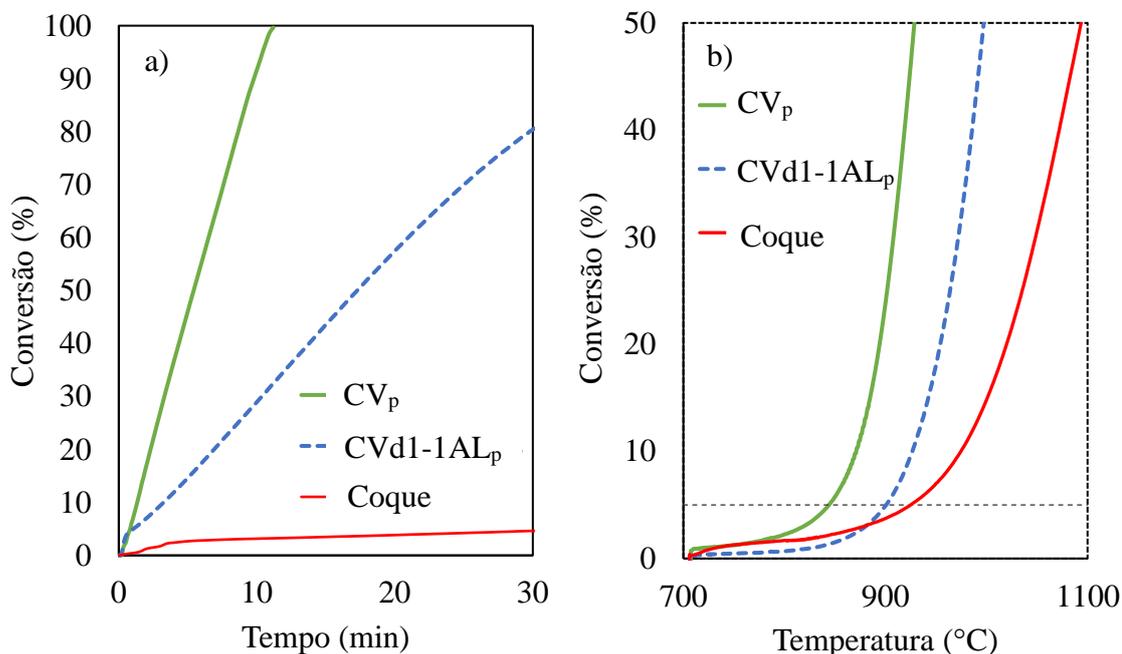


Tabela 23 – Principais parâmetros dos testes de reatividade ao CO₂ isotérmico e não-isotérmico para a amostra de carvão vegetal impregnada e desmineralizada

	CV _p	CVd1-1AL _p	Coque
I _R (min ⁻¹)	9,3	2,9	0,1
T _F conversão (min)	11,2	48	>505
TIG (°C)	829	900	924

I_R = índice de reatividade, t_F conversão = tempo para conversão total da amostra e TIG = temperatura de início de gaseificação

A amostra produzida através do efeito combinado das técnicas propostas neste estudo (CVd1-1AL_p) apresentou a maior eficiência em relação a diminuição da velocidade de gaseificação. Isto pôde ser visto tanto nos valores de índice de reatividade (I_R) quanto na temperatura de início de gaseificação (TIG). A explicação para isto está no fato desta amostra contrapor os principais mecanismos atrelados a alta reatividade do carvão vegetal, através do efeito combinado da impregnação com a desmineralização. Em outras palavras, a barreira protetiva criada pelo alcatrão consegue cumprir o seu papel com maior eficiência, sem ser consumida através do contato com os elementos catalíticos presentes nas cinzas.

Com a retirada praticamente total do efeito catalítico das cinzas, é possível notar um comportamento de gaseificação um pouco mais afastado ao do carvão vegetal, se aproximando mais ao do alcatrão pirolisado. Esta é mais uma evidência que leva a crer que as cinzas do carvão vegetal apresentam influência positiva sobre o aumento de reatividade do alcatrão. Além

disto, esta amostra revela com maior precisão o efeito da impregnação sobre a reatividade, uma vez que seu teor de cinzas é praticamente nulo. Sendo assim, supondo que não exista mais o mecanismo de catalise promovido pelas cinzas do carvão vegetal, é possível notar que, mesmo não atingindo um recobrimento total sobre as partículas de carvão vegetal, o efeito na diminuição de reatividade causado pelo recobrimento de seus poros abertos é de alta relevância. Além disto, isto mostra que a realização de uma deposição completa do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal, de modo a não deixar nenhuma parte exposta, provavelmente atinja valores de reatividade ainda menores.

5.7 SÍNTESE DOS RESULTADOS DE REATIVIDADE

A utilização de carvão vegetal em misturas de coqueificação já se mostrou ser uma prática promissora (EMMERICH; LUENGO, 1996; NG et al., 2011), entretanto, sua utilização acarreta em depreciação na qualidade do coque (FLORES et al., 2017; MONTIANO; BARRIOCANAL; ALVAREZ, 2013). Mais especificamente, quando adicionado em misturas de coqueificação, o carvão vegetal aumenta a reatividade do coque, influenciando diretamente sua eficiência no alto-forno. Visto isto, este trabalho propôs duas ideias de diminuição de reatividade para o carvão vegetal. A primeira sendo através da impregnação de alcatrão e diminuição de área superficial do carvão vegetal e a segunda, a diminuição do efeito catalítico promovido por possíveis compostos presentes na matéria mineral do carvão vegetal. Ambas ideias foram avaliadas em testes termogravimétricos de reatividade ao CO₂.

IMPREGNAÇÃO

A utilização de alcatrão foi utilizada como forma de mitigar um dos principais mecanismos que leva ao aumento de reatividade do carvão vegetal, sua alta área superficial. O mecanismo proposto foi o de “encapsular” as partículas de carvão vegetal com alcatrão e, conseqüentemente, diminuir sua área superficial através de uma barreira de baixa reatividade. Os testes revelam que a impregnação de carvão vegetal por alcatrão resulta em diminuição de reatividade. A explicação para isto é a combinação de dois fatores, sendo o primeiro em relação a menor reatividade do alcatrão pirolisado e a segunda está na confirmação da ideia de diminuição de área superficial através da impregnação das partículas de carvão vegetal. Os resultados das análises de BET e MEV mostraram a diminuição de área superficial junto ao preenchimento de poros e deposição de alcatrão nas paredes da matriz carbonosa do carvão

vegetal. Sendo assim, é correto afirmar que de fato ocorre impregnação de alcatrão na matriz carbonosa do carvão vegetal resultando em diminuição na velocidade de gaseificação. Além disso, sua efetividade está associada a proporção utilizada entre os dois materiais. Isto pois, os testes com variações mássicas entre alcatrão e carvão vegetal mostram que a quantidade de alcatrão utilizado para impregnar o carvão vegetal tem grande influência sobre a reatividade, e desta forma, é de se esperar que isto ocorra principalmente devido a um maior grau de impregnação.

Entretanto, a magnitude de diminuição não foi como o esperado, sendo que as misturas CV/AL_p, apesar de menos reativas, mantiveram uma taxa de gaseificação acelerada. Este comportamento pode ser explicado através do recobrimento fino e parcial das partículas de carvão vegetal por alcatrão, de modo a deixar parte de sua matriz exposta a gaseificação e também pelo contato íntimo entre o carvão e o alcatrão pirolisados, de modo que a influência catalítica das cinzas aparenta ser maior do que a protetora do alcatrão.

*D*ESMINERALIZAÇÃO

A comparação entre amostras de carvão vegetal com e sem a presença de sua matéria mineral mostrou a forte influência que as cinzas tem sobre a reatividade do material, e também o fato deste grande efeito ocorrer para pequenos teores de cinzas. A retirada da matéria mineral do carvão vegetal resultou em uma considerável redução de reatividade. Entretanto, apenas com o efeito da desmineralização, não foi possível atingir uma diminuição de reatividade aceitável para utilização deste material em coques sem comprometer sua qualidade. Além disto, pôde ser visto que a ação catalítica promovida por estes compostos não ocorre exclusivamente sobre o seu material de origem, isto é, o carvão vegetal, mas também sobre o alcatrão pirolisado através do contato entre os materiais.

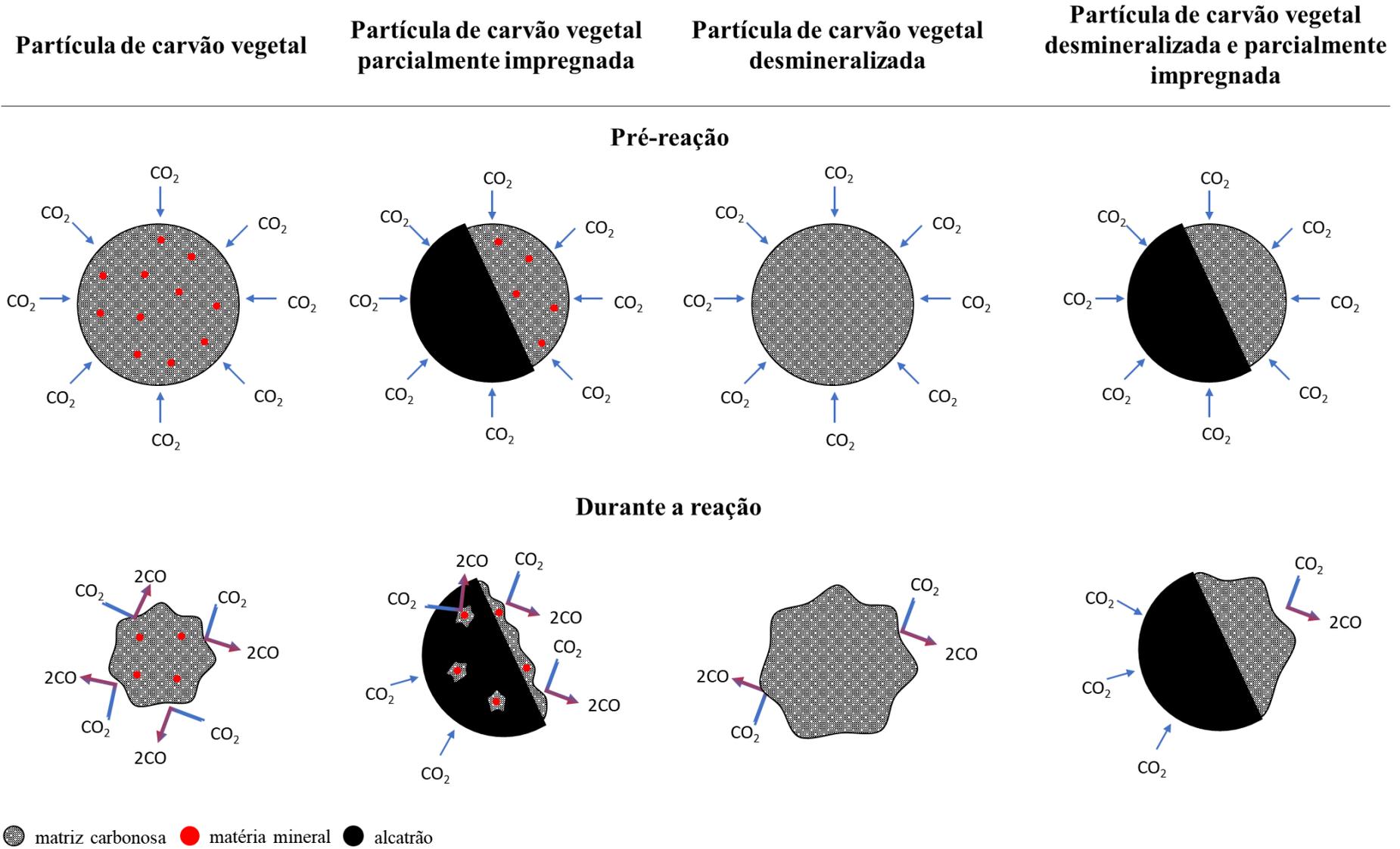
*E*FEITOS COMBINADOS

Para a amostra produzida a partir da união dos efeitos discutidos foi possível notar uma diminuição expressiva de reatividade, atingindo valores mais próximos aos do coque metalúrgico. Desta maneira, ficou claro que, dentre as ideias propostas neste trabalho de adequação de reatividade do carvão vegetal, o resultado de maior expressão parte da combinação dos dois fatores de estudo – impregnação e desmineralização. A diminuição de

reatividade alcançada mostra ser possível a obtenção de um carvão vegetal de baixa reatividade com melhores condições de inclusão no coque. Visto que o índice de reatividade atingido pelo carvão vegetal através da diminuição de área superficial (impregnação) foi de $3,8 \text{ min}^{-1}$, para o efeito de desmineralização este valor foi de $5,2 \text{ min}^{-1}$, e por fim, quando partindo da adequação do carvão vegetal através da adição das duas variáveis, o índice de reatividade cai para $2,9 \text{ min}^{-1}$. Isto mostra que a utilização destas duas técnicas pode ser um caminho para a inserção de biomassas na prática de confecção de misturas para coqueificação. Importante salientar a possibilidade de se atingir valores menores de reatividade através do aprimoramento da metodologia apresentada, buscando uma eficiência maior na impregnação e desmineralização.

A Figura 34 representa um esquema de mecanismos de gaseificação propostos para os diferentes efeitos de diminuição de reatividade estudados. Nela se encontram quatro propostas de gaseificação do carvão vegetal em relação aos resultados de impregnação e desmineralização obtidos. Cada uma das propostas é separada em antes do contato com o gás CO_2 (pré-reação) e já em contato com o CO_2 (durante a reação). Da esquerda pra direita é possível observar primeiramente o mecanismo de gaseificação de uma partícula de carvão vegetal sem nenhum tratamento para diminuição de reatividade ao CO_2 . Neste exemplo a partícula de carvão vegetal é consumida rapidamente devido aos fatores de grande área superficial e presença de elementos catalíticos em sua matéria mineral. Logo após, é demonstrado o mecanismo de consumo de uma partícula de carvão vegetal parcialmente impregnada por alcatrão, visto que não foi possível atingir seu recobrimento total neste estudo. Esta partícula acaba por gaseificar mais lentamente se comparada a de carvão vegetal sem tratamento, pelo fato de o alcatrão possuir menor reatividade ao CO_2 e recobrir parte da matriz do carvão vegetal, diminuindo seu contato com o gás CO_2 . Na terceira coluna, é possível observar o mecanismo proposto para o consumo da partícula de carvão vegetal desmineralizada. Neste exemplo a retirada de elementos catalíticos acaba por desacelerar seu consumo. E por último é possível observar o mecanismo proposto para uma partícula de carvão vegetal impregnada e desmineralizada. Neste exemplo, é possível observar pouco consumo da partícula de carvão vegetal, de modo que a junção dos dois fatores de diminuição de reatividade ao CO_2 se mostra a melhor opção para diminuição de reatividade do carvão vegetal.

Figura 34 – Mecanismo proposto de gaseificação de partículas de carvão vegetal segundo os efeitos de impregnação e desmineralização



5.8 ETAPA 4 - CONFECCÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA LABORATORIAL

5.8.1 Avaliação da qualidade dos coques

A adição de carvão vegetal em misturas de carvões para produção de coque causa problemas em sua qualidade. Isto se deve a fatores físicos e químicos já comentados e discutidos ao longo deste trabalho. Tendo isto em mente, as análises feitas a seguir buscaram, primeiramente, estabelecer valores ótimos no que se refere as propriedades do coque. Isto foi feito através da produção de coque em escala laboratorial a partir de um único carvão “premium”. Os valores encontrados para este coque (C-CM) serviram como parâmetros e assim foi possível comparar as propriedades de coques produzidos a partir da utilização de carvão vegetal e carvão vegetal impregnado. Para isto estabeleceu-se a meta de substituição de 5 % em massa de carvão mineral por carvão vegetal. Sendo assim, além do coque referência C-CM, mais dois coques foram produzidos. O primeiro produzido com a substituição parcial do carvão mineral por 5 % carvão vegetal (C-CV) e o segundo pela substituição do carvão mineral por 5 % de carvão vegetal impregnado com alcatrão (C-CV/AL). Para confecção do coque C-CV/AL utilizou-se carvão vegetal impregnado com proporção de 1:1 com o alcatrão.

Devido a produção de coques estar baseada no valor fixo de adição de 5 % de carvão vegetal (para fins comparativos), a utilização de carvão vegetal impregnado contendo maior teor de alcatrão (CV1-2AL), que apresentou os melhores resultados de diminuição de reatividade, não foi realizada tendo em vista as dificuldades em trabalhar em maior escala com alcatrão. O manuseio de alcatrão por si só requer grande cautela por ser extremamente nocivo à saúde. Além disto, o sistema de coqueificação laboratorial utilizado não foi projetado para cargas tão grandes de gases desprendidos, possivelmente ocasionando a pressurização do sistema aumentando excessivamente os riscos.

Da mesma maneira, coques produzidos a partir de carvão vegetal desmineralizado não foram avaliados neste primeiro momento devido à dificuldade de desmineralização em maior escala através do uso em grande escala dos ácidos HCl e HF.

5.8.1.1 Rendimento e composição química dos coques

A Tabela 24 apresenta os resultados de rendimento, cinzas e enxofre dos coques produzidos. O rendimento do coque é definido como a razão entre massa de coque produzido e

a massa de carvão carregado no forno, e está intimamente associado ao teor de matéria volátil dos carvões. Nota-se que o valor de rendimento do coque contendo adição de carvão vegetal foi praticamente o mesmo do coque sem adição, mesmo quando em base isenta de cinzas. Isto se deve ao fato de a composição química dos dois materiais serem bastante próximas, tanto no teor de matéria volátil quanto principalmente pelo alto teor de cinzas do CV utilizado. A adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão resultou em uma pequena diminuição de 2,6 % no rendimento do coque. Esta diminuição era esperada, visto o baixo rendimento individual do alcatrão durante o teste de pirólise (Tabela 16). O rendimento em coque de um carvão é extremamente importante do ponto de vista tecnológico, uma vez que representa fator econômico importante para as usinas.

Tabela 24 - Rendimento e composição química dos coques produzidos em escala laboratorial

	C - CM	C - CM-CV	C - CM-CV/AL
Rendimento (% bs)	72,7	73,0	70,7
Rendimento (% bsic)	79,9	80,2	77,3
Cinzas (% bs)	11,2	11,0	10,6
Enxofre total (% bsic)	0,93	0,88	0,93

O conteúdo de cinzas e enxofre dos coques produzidos se encontra dentro da faixa aceitável nas usinas, isto é, abaixo de 12 e 10%, respectivamente (ADRADOS et al., 2015b; CRUZ, 2012; MIZUHO, 2015). Estes valores refletem os teores individuais observados para os materiais (Tabela 11). É possível observar uma diminuição gradual para os teores de cinzas dos coques na ordem decrescente C-CM > C-CM-CV > C-CM-CV/AL. Esta diminuição está diretamente relacionada a quantidade de cinzas presente nas amostras de carvão vegetal e alcatrão, que refletem os valores encontrados para os coques, sendo o teor de cinzas do CV_p maior do que o do AL_p e ambos menores do que o do carvão mineral.

O teor de cinzas do coque é de extrema importância para sua utilização no alto-forno. De acordo com (YURIN et al., 2011), o aumento de 1% de cinzas resulta em elevação de 1,3% do *coke rate* dos altos-fornos e consequentemente aumento no custo final do produto.

É possível observar que o coque referente a substituição de 5% em massa do carvão mineral por carvão vegetal mostrou uma diminuição em seu teor de enxofre. Apesar de pequena, esta diminuição era esperada, uma vez que o carvão vegetal contém menores quantidades deste elemento. Além disto, a utilização de carvão vegetal na produção de coques visando a diminuição do teor de enxofre pode ser considerada um mecanismo de diminuição de emissões de SO₂ (ADRADOS et al., 2015; DIEZ; BORREGO, 2013).

Ao contrário do esperado, o coque C-CM-CV/AL não apresentou diminuição no teor de enxofre, visto que durante a coqueificação carvões liberam parte de enxofre de sua estrutura justamente em forma de voláteis oriundos de compostos variados do alcatrão (MOCHIZUKI et al., 2013). Silva et al. (2017) corrobora com esta afirmação em sua correlação da taxa de dessulfuração com o teor de matéria volátil dos carvões. Tendo isto em mente, era de se esperar que o alcatrão perdesse maiores quantidades de enxofre durante sua carbonização junto ao carvão mineral.

5.8.2 Avaliação dos índices tecnológicos dos coques

A Tabela 25 apresenta os índices tecnológicos para os coques produzidos a partir dos materiais de estudo.

Tabela 25 - Índices tecnológicos da qualidade do coque

		C - CM	C - CM-CV	C - CM-CV/AL
Tamanho médio de partícula	(mm)	37,7	39,2	38,6
Índice formação de finos		3,9	4,3	2,8
Resistência ao tamboramento ($I_{600/9,5}$)	(%)	84,1	84,0	82,1
Índice de reatividade ao CO ₂ (CRI)		21,9	27,0	23,5
Resistência após reação (CSR)		63,9	55,7	59,8

5.8.2.1 Resistência mecânica a frio

É possível observar na Tabela 25 que o tamanho médio das partículas dos coques variou entre 37,7 mm, para o coque C-CM, e 39,2 mm, para o coque C-CM-CV. Mesmo com o maior tamanho médio das partículas, o coque contendo carvão vegetal mostrou maior formação de finos (4,3 %), enquanto que o coque contendo alcatrão mostrou uma melhora significativa neste quesito, diminuindo esse valor para 2,8 %.

O tamanho médio das partículas de coque está diretamente atrelado a formação de trincas no material, que por sua vez surgem devido ao gradiente térmico horizontal criado pelo aquecimento no sentido da parede para o centro do coque (JENKINS; MAHONEY, 2010; JENKINS; MAHONEY; KEATING, 2010; NOMURA et al., 1999). De modo geral a utilização de inertes na coqueificação gera um aumento no tamanho médio de partícula do coque. Matsumura et al. (2008) falam também que a adição de biomassa lenhosa causa “vazios” nas interfaces entre o carvão vegetal e a matriz de coque produzida. Estes vazios culminam em

menor resistência, devido a concentração de tensões localizadas e a maior facilidade de separação dos materiais por solicitações mecânicas. Os vazios entre os dois materiais são causados pela falta de aglutinação entre as partículas de carvão e a contração do coque na sua fase final de formação (PEARSON, 1980). Apesar do tamanho médio das partículas do coque C-CM-CV serem maiores, a diminuição de plasticidade vista na análise de fluidez (Figura 17) revela a falta de aglutinação causada pela presença do carvão vegetal, o que explica a fragilidade deste coque e maior facilidade na formação de finos. Por outro lado, a adição de alcatrão na matriz do coque aparenta em uma melhora significativa na diminuição de formação de finos. Neste caso, o alcatrão tende a atuar como uma espécie de ligante entre os dois materiais, melhorando a plasticidade da mistura. Isto pôde ser visto nos resultados obtidos nos ensaios de fluidez (Figura 17). O resultado é uma melhora na interface entre os materiais e diminuição destes vazios e, conseqüentemente, diminuindo um dos principais fatores causadores de aumento de finos (NOMURA; ARIMA, 2017).

Os valores $I_{600/9,5}$ variaram entre 84,1 % para o coque C-CM e 82,1 % para o coque C-CM-CV/AL (Tabela 25). Não foi possível observar uma correlação boa para os testes de tamboramento ($I_{600/9,5}$), uma vez que se esperava uma diminuição de resistência para o coque com adição de carvão vegetal (C-CM-CV) e uma manutenção devido ao acréscimo do alcatrão (C-CM-CV/AL). Isto mostra uma provável influência negativa do alcatrão carbonizado sobre as solicitações mecânicas de abrasão e impacto realizadas nos ensaios de tamboramento. Aparentemente, sua presença causa uma melhora na fluidez do sistema carvão mineral/carvão vegetal promovendo a melhora de aglutinação e formação da matriz do coque (Figura 19). Entretanto, a grande quantidade de gases despreendidos pelo alcatrão durante a coqueificação pode vir a danificar a formação da estrutura carbonosa do coque. Além disto, a interface criada pelo contato entre as partículas de carvão vegetal e a matriz do coque, através do alcatrão carbonizado, parece não apresentar bons valores de resistência. Agra (2016) e Flores (2017) observaram comportamento semelhante em testes realizados com carvão brasileiro de fluidez atípica, extremamente elevada. Em seus resultados foi possível observar que a estrutura do coque formada por este carvão apresentou índices de resistência extremamente baixos.

Importante salientar que a produção de coques para este estudo foi realizada com densidade constante. Os resultados de resistência ao tamboramento ($I_{600/9,5}$) deste estudo não mostram diferença significativa, visto que para este ensaio a densidade de carga tem influência significativa. Os valores de $I_{600/9,5}$ variaram entre 84,1 % para o coque C-CM-CV e 82,1 % para o coque C-CM-CV/AL. Na prática industrial, sabe-se que a utilização de carvão vegetal causa diminuição de densidade resultando em diminuição de resistência mecânica (MATHIESON et

al., 2015; MATSUMURA et al., 2008) e que de maneira oposta, a utilização de alcatrão gera aumento de densidade. Neste caso, a utilização conjunta do carvão vegetal com alcatrão pode ser uma alternativa para manutenção de densidade e consequentemente de resistência mecânica do coque.

5.8.2.2 *Reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR)*

A Tabela 25 mostra os valores obtidos para os ensaios de reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR) dos coques produzidos. Os resultados revelam um claro aumento da reatividade devido a adição de carvão vegetal. O coque C-CM-CV, com CRI de 27 %, apresentou um aumento de 5,1 pontos percentuais se comparado ao coque referência C-CM, com CRI igual a 21,9 %. Este aumento está ligado a maior exposição da área disponível para gaseificação, e também a presença de elementos catalíticos oriundos das cinzas do carvão vegetal, como foi visto nas seções referente as etapas 2 e 3. A presença de partículas de carvão vegetal na matriz do coque promove o aumento de porosidade e consequentemente da área superficial disponível para o seu consumo através da reação de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Além disto, à medida que a reação prossegue, ocorre o crescimento do tamanho destes poros, formando cavidades de maior tamanho (DUTTA; WEN; BELT, 1977), refletindo diretamente sobre os valores de resistência mecânica após reação (CSR) do coque. Isto pôde ser visto sobre os valores referente ao coque com adição de carvão vegetal C-CM-CV que apresentou CSR de 55,7 %, resultando em uma diminuição de resistência mecânica após reação de 8,2 pontos percentuais em relação ao coque referência C-CM, com valor de CSR igual a 63,9 %.

O coque produzido com a adição do carvão vegetal impregnado por alcatrão (C-CM-CV/AL) apresentou uma significativa melhora em valores de CRI e CSR se comparados ao do coque produzido com a adição apenas do carvão vegetal (C-CM-CV) (Tabela 25). Os valores obtidos para coque C-CM-CV/AL mostraram um aumento de 3,5 pp de CRI e 4,1 pp de CSR em relação ao coque C-CM-CV. Estes valores se encontram próximos ao do próprio coque referência C-CM. Isto confirma o fato de a impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal surtirem efeito positivo na diminuição da reatividade do coque. De maneira oposta aos valores encontrados para os testes de tamboramento (item 5.8.2.1), neste caso o alcatrão carbonizado parece atuar de forma positiva sobre as solicitações mecânicas de abrasão e impacto após reação (CSR).

Nomura et al. (2005) argumentam sobre o aumento da eficiência no alto-forno quando o coque metalúrgico usado possui um teor de cálcio maior que o usual. Neste caso, Nomura indica

que o aumento da reatividade do coque altera a zona de reserva térmica no alto-forno para temperaturas mais baixas, o que resulta no aumento da eficiência do alto-forno. Isso foi demonstrado por testes em larga escala em duas siderúrgicas japonesas. Isso também sugere que a incorporação de carvão vegetal impregnado com alcatrão no coque metalúrgico teria um efeito semelhante, porém, sem aumentar sua reatividade demasiadamente, mantendo valores aceitáveis para utilização em alto-forno.

Valores melhores de resistência mecânica, provavelmente, podem ser obtidos com a alteração no tamanho de partícula do carvão vegetal. Estudos relatam que a utilização de carvão vegetal de maior granulometria acarreta em um efeito positivo sobre os índices de CRI e CSR (FLORES et al., 2017; MACPHEE et al., 2009b). Vale destacar que alterações no tamanho de partícula do carvão vegetal podem vir a causar mudanças no comportamento e na eficiência de impregnação.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo buscou avaliar a redução de reatividade do carvão vegetal através da diminuição de área superficial pela impregnação com alcatrão e através da retirada de possíveis elementos catalíticos presentes em sua matéria mineral através da desmineralização, visando a fabricação de coques com propriedades aceitáveis ao alto-forno. As principais conclusões deste estudo foram:

Efeito da adição de carvão vegetal e alcatrão sobre as propriedades termoplásticas de um carvão coqueificável

- A utilização de carvão vegetal resulta em diminuição das propriedades termoplásticas de carvões coqueificáveis.
- Dentre os materiais utilizados neste estudo o carvão vegetal apresentou o maior impacto negativo sobre a fluidez. A ordem crescente de fluidez para as misturas contendo inertes (sem propriedades aglutinantes) foi: CM-CV < CM-CV₁₀₀₀ < CM-CP.
- A adição de alcatrão resulta em forte aumento das propriedades plásticas do carvão coqueificável.
- Através da utilização do alcatrão foi possível adicionar carvão vegetal junto ao carvão coqueificável sem causar diminuição de suas propriedades termoplásticas.
- A adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão ao carvão coqueificável revelou que é possível se inserir materiais oriundos de biomassa na coqueificação sem alterações significativas de fluidez.

Efeito da impregnação do carvão vegetal por alcatrão

- A metodologia apresentada se mostrou adequada para a impregnação de carvão vegetal por alcatrão, apesar de não atingir recobrimento total.
- A eficiência de impregnação está associada a proporção entre os dois materiais, de modo que para maiores quantidades de alcatrão na mistura foi possível observar uma impregnação mais eficiente, com maiores quantidades de poros preenchidos e deposições nas paredes. A diminuição de área superficial foi de aproximadamente 10 vezes para a amostra CV2-1AL_p, 14 vezes para a amostra CV1-1AL_p e 18 vezes para a amostra CV1-2AL_p.

- Através da impregnação do carvão vegetal com alcatrão foi possível observar uma diminuição no Índice de reatividade. A ordem decrescente do Índice de reatividade do carvão vegetal impregnado foi: $7,6 \text{ min}^{-1}$ para a amostra CV2-1AL_p > $6,0 \text{ min}^{-1}$ para a amostra CV1-1AL_p > $3,8 \text{ min}^{-1}$ para a amostra CV1-2AL_p.

Efeito da desmineralização do carvão vegetal

- A retirada da matéria mineral através de lavagem ácida utilizando HCl e HF mostrou boa eficiência, atingindo diminuição de 90,6% do teor de cinzas do carvão vegetal.
- Através da desmineralização foi possível observar a diminuição do Índice de reatividade do carvão vegetal de 9,3 para $5,2 \text{ min}^{-1}$, de modo a ficar claro o efeito catalítico que suas cinzas tem sobre a velocidade de gaseificação.
- O contato entre o alcatrão pirolisado e os elementos catalíticos das cinzas do carvão vegetal promove sua velocidade de gaseificação ao CO₂.

Efeito combinado de impregnação pro alcatrão e desmineralização do carvão vegetal

- A combinação das técnicas de impregnação e desmineralização mostrou a maior redução de reatividade, atingindo o Índice de reatividade igual a $2,9 \text{ min}^{-1}$. Esta revelou ser a técnica mais adequada para produção de carvão vegetal de baixa reatividade

Utilização de carvão vegetal na produção de coque em escala laboratorial

- O coque produzido a partir da adição de carvão vegetal (CM-CV) apresentou diminuição significativa em seus índices de qualidade.
- O coque produzido a partir da adição de carvão vegetal impregnado com alcatrão (C-CM-CV/AL) apresentou uma manutenção da qualidade, atingindo valores de CRI e CSR próximos ao coque de referência C-CM.

Foi provado ser possível produzir coque metalúrgico com índices de qualidade aceitáveis para utilização em alto-forno a partir da adição de carvão vegetal. O presente trabalho mostrou que a produção de coque com adição de 5 % de carvão vegetal impregnado com alcatrão mostrou bons índices de qualidade. Este resultado se apresenta promissor em escala laboratorial mostrando ser um caminho com grande potencial para as indústrias siderúrgicas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da experiência adquirida ao longo do estudo, e com base nos resultados e discussões apresentados, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros relacionados ao tema:

Avaliar quais são as possíveis formas de maximizar a eficiência de impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal, como diferentes tamanhos de granulometria para o carvão vegetal, aumentar a quantidade de proporção de alcatrão e utilizar diferentes temperaturas e tempos para confecção da mistura.

Avaliar diferentes aditivos líquidos orgânicos com potencial de ganho econômico e melhoria na eficiência de impregnação, como borra de alcatrão, bio-óleo (alcatrão proveniente de carvão vegetal), etc.

Avaliar a eficiência de desmineralização sobre os principais compostos catalíticos presentes na matéria mineral do carvão vegetal, bem como buscar diferentes métodos visando maior eficiência na retirada destes elementos.

Produzir e caracterizar coques a partir da adição de carvão vegetal desmineralizado buscando compreender seus efeitos sobre os índices de qualidade.

Produzir e caracterizar coques a partir da adição de carvão vegetal impregnado e desmineralizado buscando compreender seus efeitos sobre os índices de qualidade.

8 REFERENCIAS

ABM. Revista abm. **Energia Limpa**, v. 74, 2018.

ABRAF. Anuário Estatístico ABRAF. p. 142, 2013.

ADRADOS, A. et al. Biomass Pyrolysis Solids as Reducing Agents: Comparison with Commercial Reducing Agents. **Materials**, v. 9, n. 1, p. 3, 2015.

AGRA, A. A. **AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO EM MISTURAS DE CARVÕES PARA COQUEIFICAÇÃO CONTENDO CARVÃO NACIONAL**. 2016.

AKAMATSU, K. et al. Influence of non-coking coal on the quality of metallurgicam coke. In: **Coal, Coke and the Blast Furnace**. the Metal Society, London, UK. p. 55.

AKIYAMA, T.; KAJIWARA, Y. Generation of fine in blast furnace at high rate PCI. In: **Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation**.: Elsevier, 2000. p. 169–215.

AN, R. et al. Potential of energy savings and CO₂ emission reduction in China's iron and steel industry. **Applied Energy**, v. 226, p. 862–880, 2018.

ARENILLAS, A. et al. Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 2, p. 593–602, 2004.

ARIYAMA, T.; SATO, M. **Reduction of CO₂ Emissions from Integrated Steel Works and Its Subjects for a Future Study.pdf**, 2005.

ARIYAMA, T.; SATO, M. **Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works.pdf**, ISIJ International, Vol. 46, 2006.

ASSIS, P. S.; BRAGA, R. N. B. **Metallurgia-ABM**. v. 37

BABICH, A. et al. Conversion of injected waste plastics in blast furnace. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 1, p. 11–21, 2016.

BABICH, A.; SENK, D. Coal use in iron and steel metallurgy. In: **The Coal Handbook: Towards Cleaner Production**.: Elsevier, 2013. p. 267–311.

BABICH, A.; SENK, D.; FERNANDEZ, M. Charcoal Behaviour by Its Injection into the Modern Blast Furnace.pdf. v. 50, n. ISIJ International, p. 81–88, 2010.

BAER, R. F. **Avaliação Econômica, Ambiental e Técnica de Quatro Fornos para Produção de Carvão Vegetal**. 2008. Universidade Federal de Viçosa, 2008.

Balanco Energético Nacional. n. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018.

BARBIERI, C. C. T.; EDUARDO, O.; VILELA, A. C. F. Combustibility and reactivity of coal blends and charcoal fines aiming use in ironmaking.pdf. v. Materials Research, p. 594–601, 2016.

BARTLE, K. D. et al. Recent advances in the analysis of coal-derived products. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 1979b.

BARTLE, K. D. The structure and composition of coal tar pitch. p. 79–113, 1972.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Burlington, MA: Academic Press, 2010.

BERTLING, H. Coal and Coke for Blast Furnaces. **ISIJ International**, v. 39, n. 7, p. 617–624, 1999.

BOURKE, J. et al. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal †. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 18, p. 5954–5967, 2007.

BRIDGWATER, A. V. **Review of thermochemical biomass conversion energy research group**. Birmingham: Aston Univeristy, Crown Copyright.

BRITO, J. O. **Carvão vegetal no Brasil: gestões econômicas e ambientais**. 1990. Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces**. London: IEA Coal Research, Clean Coal Centre, 2006.

CASTRO, J. A.; TAVARES, R. P. Efeitos da injeção de carvão pulverizado nas condições operacionais do alto-forno. In: 1998, São Paulo. **Anais...** . In: CONGRESSO ANUAL DA ABM. São Paulo

CASTRO-DÍAZ, M. et al. Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonisation. p. 8, 2011.

CENGEL, Y.; BOLES, M. A.; MCGROW, H. **Thermodynamics an engineering approach**. v. 5

CGEE. Modernização da produção de carvão vegetal.pdf. n. Ciência, Tecnologia e Inovação, p. 154, 2015.

CHATTERJEE, A. **Beyond the blast furnace**. Boca Raton: CRC Press, 1994.

COSTA, J. M. F. N. **Temperatura final da carbonização e queima dos gases na redução do metano, como base à geração de créditos de carbono**. 2012. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

CRUZ, D. C. Production of Bio-coal and Activated Carbon from Biomass. p. 127, 2012.

CURRAN, J. **Fundamental factors influencing coke strength**. 2009. Tese de doutorado - The University of Newcastle, Newcastle, Austrália, 2009.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 35, p. 6058–6082, 2010.

DAM, J. Van. **The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods**. Rome: FAO, 2017.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, 2009.

DÍEZ, M. A. et al. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 830, n. 1, p. 155–164, 1999.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R. Advances in the recycling of plastic wastes for metallurgical coke production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 15, n. 3, p. 247–255, 2013.

DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 389–412, 2002.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, v. 96, p. 306–313, 2012.

DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, v. 113, p. 59–68, 2013.

DU, S.-W. Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection. **Bioresource Technology**, p. 7, 2014.

DUPONT, C. et al. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9743–9748, 2011.

DURAND, B. (ED.). **Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks**. Paris: Editions technip, 1980.

DUTTA, S.; WEN, C. Y.; BELT, R. J. Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 1, p. 20–30, 1977.

DUVAL, B. et al. Coke properties and their microtexture. Part III. First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes - duval 88.pdf. **Fuel Processing Technology**, v. 20, p. 163–175, 1988.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 41–44, 1996.

FAGERNÄS, L. et al. Drying of biomass for second generation synfuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 9, p. 1267–1277, 2010.

FAOSTAT. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize>>. Acesso em: 30 ago. 2019.

FELICIANO-BRUZUAL, C.; MATHEWS, J. A. BIO-PCI, Charcoal injection in Blast Furnaces: State of the art and economic perspectives. **Revista de Metalurgia**, v. 49, n. 6, p. 458–468, 2013.

FENG, D. et al. Effects of H₂O and CO₂ on the homogeneous conversion and heterogeneous reforming of biomass tar over biochar. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 18, p. 13070–13084, 2017.

FERNÁNDEZ, A. M. et al. Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3388–3392, 2010.

FERREIRA, L. H. C. **Desenvolvimento de uma retorta metálica para carbonização de madeira**. 1988. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1988.

FLORES, B. D. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO (SANTA CATARINA - BRASIL) E SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO. p. 121, 2017.

FLORES, B. D. et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97–105, 2017.

FRAGA, M. T. et al. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DE MISTURAS DE CARVÃO VEGETAL, ALCATRÃO E CARVÃO COQUEIFICÁVEL. In: ABM PROCEEDINGS 2018, São Paulo. **Anais...** . In: 48° SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS E MATÉRIAS-PRIMAS. São Paulo: Editora Blucher, 2018. Disponível em: <<http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/avaliacao-do-comportamento-termoplástico-de-misturas-de-carvo-vegetal-alcatro-e-carvo-coqueificavel>>. Acesso em: 29 mar. 2019.

FRANCK, H. G.; STADELHOFER, J. W. *Industrial aromatic chemistry*. 1987.

GEERDES, M. **Modern Blast Furnance Ironmaking an Introduction**, Secound Edition. IOS Press, 2009.

GOPALAKRISHNAN, R. Effects of CaO, High-Temperature Treatment, Carbon Structure, and Coal Rank on Intrinsic Char Oxidation Rates. p. 7, 1996.

GRIGORE, M. et al. Mineral reactions during coke gasification with carbon dioxide. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, n. 4, p. 213–224, 2008.

GRIGORE, M. et al. Coke Gasification: The Influence and Behavior of Inherent Catalytic Mineral Matter. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2075–2085, 2009.

GRINT, A. et al. Role and composition of the mobile phase in coal. **Fuel**, v. 64, n. 10, p. 1355–1361, 1985.

GUERRERO, A.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. **International Journal of Coal Geology**, v. 147–148, p. 105–114, 2015.

GUILHERME LIZIERO RUGGIO DA SILVA et al. Use of free swelling index for determining rate of desulphurization of coking process. In: ANAIS DOS SEMINÁRIOS DE REDUÇÃO, MINÉRIO DE FERRO E AGLOMERAÇÃO 2017, São Paulo. **Anais...** . In: 47° SEMINÁRIO

DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS E MATÉRIAS-PRIMAS. São Paulo: Editora Blucher, 2017. Disponível em: <<http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/utilizacao-do-indice-de-inchamento-livre-para-determinacao-da-taxa-de-dessulfuracao-do-processo-de-coqueificacao>>. Acesso em: 6 nov. 2019.

GULBRANSEN, E. A.; ANDREW, K. F. *Ind. Eng. Chem.* v. 44, p. 1039, 1952.

HABERMANN, A.; SCHUSTER, E. F.; VARNBÜLER, C. B. Coal injection system for 2 blast furnances - novel concept and operation practice. In: 2008, São Luis, MA, Brasil. **Anais...** . In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING. São Luis, MA, Brasil

HATA, T. et al. Microstructural investigation of wood charcoal made by spark plasma sintering. **Journal of Wood Science**, v. 44, n. 4, p. 332–334, 1998.

Home - CGEE. Disponível em: <<https://www.cgee.org.br/>>. Acesso em: 16 set. 2019.

HOOEY, L. et al. Role of Ferrous Raw Materials in the Energy Efficiency of Integrated Steelmaking. **ISIJ International**, v. 54, n. 3, p. 596–604, 2014.

HUNTY, W. P. et al. Quality of Coal for Blast Furnance Injection. In: 1996, Cleveland, OH. **Anais...** . In: BLAST FURNANCE INJECTION SYMPOSIUM. Cleveland, OH

IBÁ. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. p. 100, 2014.

IEA. **CO2 Emissions from Fuel Combustion 2018**.: International Energy Agency; Agence internationale de l'énergie, 2018.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico. n. 2017, p. 94, 2017.

Instituto Aço Brasil. 2018. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

Instituto Observatório Social. Disponível em: <<http://www.observatoriosocial.org.br/>>. Acesso em: 30 ago. 2019.

IPCC. Climate Change: Synthesis Report. p. 169, 2014.

IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change. , 2019. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 25 maio. 2019.

IRIS NUNES RAUPP et al. CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LEVE DO ALCATRÃO DE HULHA OBTIDO DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA/RS. In: 2017, Criciúma, Santa Catarina, Brasil. **Anais...** . In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL. Criciúma, Santa Catarina, Brasil Disponível em: <<http://www.swge.inf.br/proceedings/paper/?P=CBCM2017-0071>>. Acesso em: 21 ago. 2018.

ISHII, K. **Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation**. Burlington: Elsevier, 2000. Disponível em: <http://www.123library.org/book_details/?id=39125>. Acesso em: 30 ago. 2018.

ISHIMARU, K. et al. Diamond and pore structure observed in wood charcoal. **Journal of Wood Science**, v. 47, n. 5, p. 414–416, 2001.

JENKINS, D. R.; MAHONEY, M. R. Fissure formation in coke. 2: Effect of heating rate, shrinkage and coke strength. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1663–1674, 2010.

JENKINS, D. R.; MAHONEY, M. R.; KEATING, J. C. Fissure formation in coke. 1: The mechanism of fissuring. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1654–1662, 2010.

KAJITA, M. et al. Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass †. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 108–116, 2010.

KARIMI, A.; SEMAGINA, N.; GRAY, M. R. Kinetics of catalytic steam gasification of bitumen coke. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1285–1291, 2011.

KERCHER, A. K.; NAGLE, D. C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. **Carbon**, v. 41, n. 1, p. 15–27, 2003.

LAHIJANI, P. et al. CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 288–295, 2013.

LIU, Y.; SHEN, Y. Computational Fluid Dynamics Study of Biomass Combustion in a Simulated Ironmaking Blast Furnace -Effect of the Particle Shape.pdf. v. 32, n. Energy Fuels, p. 4372–4381, 2018.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: quality and production**. 2nd ed ed. London ; Boston: Butterworths, 1989.

LU, K.-M. et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. **Applied Energy**, v. 105, p. 57–65, 2013.

LU, L. et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1821–1833, 2001.

MACPHEE, J. A. et al. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 16–20, 2009. a.

MACPHEE, J. A. et al. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 16–20, 2009. b.

MANDOVA, H. et al. Global assessment of biomass suitability for ironmaking – Opportunities for co-location of sustainable biomass, iron and steel production and supportive policies. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 27, p. 23–39, 2018.

MARQUES, M. B.; PIMENTA, F. V. Injeção de moinha de carvão vegetal no Alto-Forno A. In: 2010, Belo Horizonte. **Anais...** . In: 40 SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO & TECNOLOGIA MINERAL. Belo Horizonte

MATHIESON, J. G. et al. Reducing Net CO₂ Emissions Using Charcoal as a Blast Furnace Tuyere Injectant. **ISIJ International**, v. 52, n. 8, p. 8, 2012.

MATHIESON, J. G. et al. Utilization of biomass as an alternative fuel in ironmaking. In: **Iron Ore.**: Elsevier, 2015. p. 581–613.

MATSUMURA, T. et al. Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties. **ISIJ International**, v. 48, n. 5, p. 572–577, 2008.

MENENDEZ, R.; BERMEJO, J.; FIGUEIRAS, A. Tar and pitch: composition and application. In: **Sciences of Carbon Materials**. Universidad de Alicante, Spain. p. 173–204.

MIKAEL, P.; PETER, S.; NICKLAS, E. FINAL EVALUATION OF THE ULCOS TGR-BF PILOT TESTS PERFORMED AT THE LKAB EXPERIMENTAL BLAST FURNACE. p. 11, 2012.

Ministério de Minas e Energia - MME. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/acesso-a-informacao/legislacao/leis>>. Acesso em: 30 ago. 2019.

MIZUHO INFORMATION; RESEARCH INSTITUTE. **Project for Promoting the Spread of Technologies to Counter Global Warming**, 2015.

MOCHIZUKI, Y. et al. The fate of sulfur in coal during carbonization and its effect on coal fluidity. **International Journal of Coal Geology**, v. 120, p. 50–56, 2013.

MOGHTADERI, B.; MEESRI, C.; WALL, T. F. Pyrolytic characteristics of blended coal and woody biomass. **Fuel**, v. 83, n. 6, p. 745–750, 2004.

MONSÔRES, A. J. S. Operation of the blast furnace n. 3 CSN with high rates of coal injection. In: 2008, São Luis, MA, Brasil. **Anais...** . In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING. São Luis, MA, Brasil

MONTEIRO, M. A. **Siderurgia na Amazônia oriental brasileira e a pressão sobre a floresta primária**. 2005. Universidade Federal do Pará, Belém, 2005.

MONTIANO, M. G. et al. Influence of biomass on metallurgical coke quality. **Fuel**, v. 116, p. 175–182, 2014.

MONTIANO, M. G.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. **Fuel**, v. 106, p. 537–543, 2013.

MONTIANO, M. G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Partial briquetting vs direct addition of biomass in coking blends. **Fuel**, v. 137, p. 313–320, 2014.

MOULIJN, A. TOWARDS A UNIFIED THEORY OF REACTIONS OF CARBON WITH OXYGEN-CONTAINING MOLECULES. **Carbon**, v. 33, n. 8, p. 11, 1995.

MOUSA, E. et al. Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 1247–1266, 2016.

NAKAMURA, N.; MATSUOKA, H.; KITAZONO, H. Recent progress in coke making techniques in Japan. In: PROCEEDINGS OF THE ILAFA COAL CONGRESS 1979, Bogota, Colombia. **Anais...** Bogota, Colombia

NEAVEL, R. C. Coal Plasticity Mechanism: Inferences from Liquefaction Studies. In: **Coal Science**.: Elsevier, 1982. p. 1–19.

NG, K. W. et al. Reactivity of bio-coke with CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 4, p. 801–804, 2011.

NG, K. W.; GIROUX, L.; MACPHEE, T. Biofuel Ironmaking Strategy from a Canadian Perspective: Short-Term Potential and Long-Term Outlook. In: 2011, Düsseldorf, Alemanha. **Anais...** . In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY EFFICIENCY AND CO₂ REDUCTION IN THE STEEL INDUSTRY. Düsseldorf, Alemanha

NOMURA, S. et al. Viscoelastic properties of coal in the thermoplastic phase. p. 7, 1999.

NOMURA, S. et al. Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency through the Use of Highly Reactive Calcium Rich Coke. **ISIJ International**, v. 45, n. 3, p. 9, 2005.

NOMURA, S.; ARIMA, T. Influence of binder (coal tar and pitch) addition on coal caking property and coke strength. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 369–375, 2017.

OLIVEIRA, A. C. **SISTEMA FORNO-FORNALHA PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**. 2012. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.

OLIVEIRA, V. M. et al. Utilização de dupla lança de injeção de finos no alto-forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil S.A. In: 2010, Belo Horizonte. **Anais...** . In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS. Belo Horizonte

ONARHEIM, K.; ARASTO, A. Staged implementation of alternative processes in an existing integrated steel mill for improved performance and reduced CO₂ emissions – Part I: Technical concept analysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 45, p. 163–171, 2016.

ORFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349–358, 1999.

PABSTI, I. K. Alkali-Catalyzed Carbon Gasification Kinetics: Unification of H₂O, D₂O, and CO₂ Reactivities. **Journal of Catalysis**, p. 12, 1987.

PATRICK, J. W.; STACEY, A. E. The strength of industrial cokes. 6. Further studies of the influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. **Fuel**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 256–264, 1975.

PEARSON, D. E. Quality of western canadian coking coal. v. 73, n. CIMM Bull, p. 70–84, 1980.

PELAEZSAMANIEGO, M. et al. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 4, p. 1063–1086, 2008.

PFEIFER, H.; SOUSA, G.; SILVA, T. Design of the Charcoal Blast Furnance - Differences to the Coke Blast Furnance. In: 2012, Rio de Janeiro: ABM. **Anais...** . In: 6TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY IN IRON MAKING 42ND SEMINAR OF REDUCTION & 13TH SYMPOSIUM ON IRON ORE OF ABM. Rio de Janeiro: ABM

POHLMANN, J. G. AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE DE BIOMASSAS TERMICAMENTE TRATADAS E CARVÕES COM VISTAS À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS. p. 154, 2014.

POHLMANN, J. G. et al. Combustion of eucalyptus charcoals and coals of similar volatile yields aiming at blast furnace injection in a CO₂ mitigation environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 1–11, 2016.

POPP, D. **The Role of Technological Change in Green Growth**. Cambridge, MA: National Bureau of Economic Research, 2012. Disponível em: <<http://www.nber.org/papers/w18506.pdf>>. Acesso em: 23 maio. 2019.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, p. 7, 2006.

RAAD, T. J.; MELO, V. F. **Avaliação sócio ambiental dos obstáculos econômicos, técnicos e regulatórios para atingimento da meta de redução e emissões na siderurgia brasileira**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

RESENDE, M. E. **Análise comparativa das diferentes tecnologias de carbonização e recuperação de subprodutos**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

RIAZI, M.; GUPTA, R. (EDS.). **Coal Production and Processing Technology**.: CRC Press, 2015. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/b19352>>. Acesso em: 2 mar. 2020.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Technological prospecting in the production of charcoal: A patent study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, p. 170–183, 2019.

SAKUROVS, R. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. **Fuel**, v. 79, n. 3–4, p. 379–389, 2000.

SANDMANN, C. W.; ZYGOURAKIS, K. Evolution of pore structure during gas-solid reactions: Discrete models. **Chemical Engineering Science**, v. 41, p. 7, 1986.

SCARPINELLA, C. A. et al. Charcoal ironmaking: a contribution for CO₂ mitigation. v. 2, n. Metals and materials processing in a clean environment, p. 15, 2011.

SERRA, M. Aquecimento Global: evidências e preocupações. **Revista Economia & Tecnologia**, v. 3, n. 2, 2007. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/ret/article/view/29426>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

SILVA, J. M. D. DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS AROMÁTICOS EM ALCATRÃO DE CARVÃO ATRAVÉS DA CROMATOGRÁFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS. p. 157, 2014.

SINDIFER. ANUÁRIO ESTATÍSTICO. p. 26, 2019.

SINHA, S. et al. Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review. p. 18, 2003.

SPIRO, C. L. Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity. **Fuel**, v. 60, n. 12, p. 1121–1126, 1981.

STANDISH, N.; TANJUNG, A. F. A. Gasification of single wood charcoal particles in CO₂. **Fuel**, v. 67, n. 5, p. 666–672, 1988.

STEEL, K. M. et al. Production of Ultra Clean Coal Part I—Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids. p. 22, 2001.

SUÁREZ-RUIZ, I.; RUBIERA, F.; DIEZ, M. A. (EDS.). **New trends in coal conversion: combustion, gasification, emissions, and coking**. Oxford: Woodhead Publishing, 2018.

SUOPAJÄRVI, H. et al. 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.

SUOPAJÄRVI, H. et al. Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO₂ steel production technologies. **Applied Energy**, v. 213, p. 384–407, 2018.

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

SURUP, G. R. et al. Characterization and reactivity of charcoal from high temperature pyrolysis (800–1600 °C). n. **Fuel**, p. 1544–1554, 2019.

TANAKA, S. et al. CO₂ Gasification of Iron-Loaded Carbons: Activation of the Iron Catalyst with CO. p. 8, 1995.

THEO, W. L. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. **Applied Energy**, p. 31, 2016.

THOMAS, S. et al. Laboratory evaluation of biomass usage for coke and sinter production. In: 2011, Düsseldorf, Alemanha. **Anais...** . In: METEC INSTEELCON. Düsseldorf, Alemanha

TIWARI, H. P. **Assessment of the Yield of by-products during High Temperature Carbonization of Coals**. 2006. BIT, Mesra, Ranchi, Índia, 2006.

TOMITA, A. Catalysis of carbon–gas reactions. p. 8, 2001.

TUMULURU, J. S. et al. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties. p. 16, 2011.

TURKDOG, E. T.; OLSSON, R. G.; VINTERS, J. V. Ing. Eng. Chem. **Carbon**, v. 8, p. 545, 1970.

TURKDOG, E. T.; VINTERS, J. V. Catalytic oxidation of carbon. **Carbon**, v. 10, p. 18, 1972.

UEKI, Y. et al. Effect of Woody Biomass Addition on Coke Properties. **ISIJ International**, v. 54, n. 11, p. 2454–2460, 2014.

Ultra-Low CO₂ steelmaking | Projects | FP6 | CORDIS | European Commission. 2019. Disponível em: <<https://cordis.europa.eu/project/rcn/74430/factsheet/en>>. Acesso em: 25 maio. 2019.

VASSILEV, S. V. et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. **Fuel Processing Technology**, p. 25, 1995.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1–33, 2012.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, 2015.

VOGT, D. et al. Coke Reactivity: Influence of Texture Importance of Weight Loss on Mechanical Strength. **AIME 50th Ironmaking Conf. Proc.** p. 225–231, 1991.

WALKER, P. L.; FORESTE, R. J.; WRIGHT, C. C. *Ind. Eng. Chem.* v. 45, p. 1703, 1953.

WALKER, P. L.; SHELEF, M.; ANDERSON, R. A. Catalysis of carbon gasification. v. 4, p. 287–383, 1968.

WANG, C. et al. 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.

WANG, C.; RYMAN, C.; DAHL, J. Potential CO₂ emission reduction for BF–BOF steelmaking based on optimised use of ferrous burden materials. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 1, p. 29–38, 2009.

WANG, J. et al. Study on the structure and pyrolysis characteristics of Chinese western coals. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 4, p. 430–433, 2010.

WEBSIS. **Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC).** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

WEN, W. Y.; CAIN, E. Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 4, p. 627–637, 1984.

WENJING WEI et al. Utilization of biomass for blast furnace in Sweden: Report I: Biomass availability and upgrading technologies, 2013. Disponível em: <<http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.2.13641.39522>>. Acesso em: 16 set. 2019.

WIATOWSKI, M.; KAPUSTA, K.; STAŃCZYK, K. Analysis and characteristics of tars collected during a pilot-scale underground coal gasification (UCG) trial. **Fuel**, v. 208, p. 595–601, 2017.

XIAO, J. et al. Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 64–71, 2016.

- XING, X. et al. Effect of charcoal addition on the properties of a coke subjected to simulated blast furnace conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 42–51, 2017.
- YAN, Z. et al. Convergence or divergence? Understanding the global development trend of low-carbon technologies. **Energy Policy**, v. 109, p. 499–509, 2017.
- YOKONO, T. et al. Carbonization of hydrogenated ethylene tar pitch; study of the pitch molecular compactness factor and coke optical texture. **Fuel**, v. 65, n. 2, p. 300–301, 1986.
- YU, B. et al. Quantifying CO₂ emission reduction from industrial symbiosis in integrated steel mills in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 801–810, 2015.
- YURIN, N. I. et al. Influence of coke quality on blast-furnace performance. **Steel in Translation**, v. 41, n. 11, p. 924–927, 2011.
- ZAMALLOA, M. Oxidation Rates of Industrial Cokes with CO₂ and Air. v. 35, p. 6, 1995.
- ZAMALLOA, M.; UTIGARD, T. A. Characterization of Industrial Coke. v. 35, n. ISIJ International, p. 449–457, 1995.
- ZANDER, M. Which new fields of application for coal tar pitch can be possibly derived from its physical and chemical properties? In: 1980, Eastbourne. **Anais...** . In: INTERNATIONAL TAR ASSOCIATION. Eastbourne
- ZANDER, M. Pitch characterization for industrial application. In: **Introduction to Carbon Technologies**. Universidad de Alicante, Spain. p. 425–459.
- ZANDER, M. Chemistry and properties of coal-tar and petroleum pitch. In: **Sciences of Carbon Materials**. Universidad de Alicante, Spain. p. 205–258.
- ZHANG, Y. et al. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**, v. 87, n. 4–5, p. 475–481, 2008.
- ZOU, J. H. et al. Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 7, p. 630–636, 2007.
- ZYGOURAKIS, K. Studies on the Gasification of a Single Char Particle. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** v. 21, p. 12, 1982.