

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

AVALIAÇÃO DO USO DE BIOCARBONO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
EUCALIPTO NA RECICLAGEM DE CAREPA VIA AUTORREDUÇÃO

EDUARDO KERCHER DE OLIVEIRA
Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2024

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

AVALIAÇÃO DO USO DE BIOCARBONO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
EUCALIPTO NA RECICLAGEM DE CAREPA VIA AUTORREDUÇÃO

EDUARDO KERCHER DE OLIVEIRA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Deves Flores

Porto Alegre
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitora: Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Vice-Reitor: Pedro de Almeida Costa

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Rodrigo de Lemos Peroni

Vice-Coordenador: Annelise Kopp Alves

EDUARDO KERCHER DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DO USO DE BIOCARBONO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
EUCALIPTO NA RECICLAGEM DE CAREPA VIA AUTORREDUÇÃO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovado em sua forma final pelo Orientador, Coorientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Eduardo Osório
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Bruno Deves Flores
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Antônio Cezar Faria Vilela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Weslei Ambrós
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Ismael Vemdrame Flores
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Dedico este trabalho a minha família, em especial a minha mãe pelo apoio incondicional no momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos professores Antônio Cezar Faria Vilela e Eduardo Osório pelo convite para trabalhar no Laboratório de Siderurgia da UFRGS e enfrentar este grande desafio que aprender e pesquisar sobre este tema que até então era algo novo para mim. Aos professores Eduardo Osório e Bruno Flores pela orientação e coorientação, suas contribuições e provocações foram essenciais para a realização deste trabalho e minha formação.

Agradeço também aos colegas de laboratório Fraga, Hector, Gabriel, Vicente e Julio que sempre que puderam contribuíram tanto na troca de conhecimentos quanto na prática desenvolvida nesta pesquisa.

Aos colegas Pedro Buzin e Luiz Claudio Oliveira pelas inúmeras reuniões e contribuições, foram verdadeiros professores neste processo.

A todos os professores e colegas do PPG3M, foi um prazer fazer parte de um programa de pós-graduação de tamanha excelência.

Aos antigos colegas do LTM que também fizeram parte desta jornada, professor Ivo, Jéssica e Arthur. Também ao colega Fabricio pela ajuda com os ensaios de ferro total e ferro metálico.

E obviamente a minha família pelo apoio incondicional. Dedico este trabalho a minha mãe.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

"Nós somos parte da natureza e, ao destruí-la, destruimos a nós
mesmos."

José Luteznberger

RESUMO

A reciclagem de resíduos siderúrgicos é uma alternativa sustentável para reduzir impactos ambientais e aumentar a eficiência dos processos industriais assim como a utilização de agentes redutores de origem sustentável: como biocarbonos produzidos a partir de biomassa. Este trabalho investigou a autorredução de misturas contendo biocarbonos de bagaço de cana-de-açúcar (BI-PBC) e eucalipto (BI-EU), carepa siderúrgica e antracito (ANT). As biomassas foram caracterizadas antes e após a pirólise a 600°C, destacando-se o teor de cinzas do BI-PBC (12,10%) e os teores de carbono fixo de 75,9% (BI-PBC), 87,1% (BI-EU) e 84,3% (ANT). Ensaios de gaseificação mostraram maior reatividade dos biocarbonos em comparação ao antracito. A carepa apresentou 66,2% de ferro, com oxigênio redutível de 24,7%, predominando wüstita, além de magnetita e hematita. Para avaliar o efeito da temperatura de carbonização, biocarbonos de eucalipto foram gerados a 280°C, 600°C e 800°C, apresentando crescentes valores de carbono fixo. A proporção ideal entre BI-EU e carepa (18%) foi identificada em ensaios de autorredução, sendo esta base para composições com BI-PBC (18,6%) e ANT (20%). Testes em termobalança e forno tubular demonstraram que os biocarbonos foram mais reativos, atingindo maiores frações reagidas e graus de metalização em menores temperaturas e tempos. O BI-PBC apresentou resultados superiores devido ao maior teor de cinzas, que pode atuar como catalisador. Concluiu-se que os biocarbonos de eucalipto e bagaço de cana são alternativas promissoras para a reciclagem de carepa via autorredução, destacando-se pela sustentabilidade e eficiência.

PALAVRAS-CHAVE: descarbonização, biomassa, bagaço de cana de açúcar, carepa, briquetes, autorredução.

ABSTRACT

The recycling of steelmaking residues is a sustainable alternative to reducing environmental impacts and improving industrial process efficiency. This study investigated the self-reduction of mixtures containing biochar from sugarcane bagasse (PBC) and eucalyptus (EU), mill scale, and anthracite (ANT). The biomasses were characterized before and after pyrolysis at 600°C, highlighting the ash content of BI-PBC (12.10%) and the fixed carbon contents of 75.9% (BI-PBC), 87.1% (BI-EU), and 84.3% (ANT). Gasification tests showed higher reactivity of biochars compared to anthracite. The mill scale contained 66.2% iron, with reducible oxygen of 24.7%, predominantly wüstite, along with magnetite and hematite. To evaluate the effect of carbonization temperature, biochars from eucalyptus were produced at 280°C, 600°C, and 800°C, showing increasing fixed carbon values. The optimal ratio between BI-EU and mill scale (18%) was identified in self-reduction tests, serving as the basis for compositions with BI-PBC (18.6%) and ANT (20%). Tests in a thermogravimetric balance and tubular furnace demonstrated that biochars were more reactive, achieving higher reacted fractions and metallization degrees at lower temperatures and shorter times. BI-PBC presented superior results due to its higher ash content, which may act as a catalyst. It was concluded that biochars from eucalyptus and sugarcane bagasse are promising alternatives for mill scale recycling via self-reduction, standing out for their sustainability and efficiency.

KEYWORDS: Decarbonization, biomass, sugarcane bagasse, mill scale, briquettes, self-reduction.

Lista de Figuras

Figura 1: Mudanças na temperatura média anual da superfície terrestre observada e simulada para causas naturais e naturais e antropogênicas (1850 - 2020).	19
Figura 2: Geração de Resíduos e Copordutos por tipo (2021).....	28
Figura 3: Etapas da autorredução.	37
Figura 4: Fluxograma do trabalho.	40
Figura 5: Biomassas.....	41
Figura 6: Recebimento da carepa	43
Figura 7: Amostra de carepa.	43
Figura 8: Sistema de carbonização de biomassas.	46
Figura 9: Programa de aquecimento do forno.	47
Figura 10: Esquema da termobalança STA 409 PC.....	48
Figura 11: Cadinho do tipo prato.	49
Figura 12: Perfil térmico e perda de massa da pirólise da biomassa de eucalipto até 1000°C.	50
Figura 13: Cadinho tipo copo.	51
Figura 14: Briquetes de misturas autorredutoras.	54
Figura 15: Projeto do forno utilizado no trabalho.....	55
Figura 16: Forno tubular.....	56
Figura 17: Perfis térmicos da autorredução em forno tubular.....	58
Figura 18: Biocarbonos de eucalipto e bagaço de cana de açúcar.	62
Figura 19: Ensaio de gaseificação dos agentes redutores.	63
Figura 20: Redução da Carepa via CO.	65
Figura 21: Carbonização da biomassa de eucalipto em termobalança em diferentes temperaturas.	67
Figura 22: Autorredução de misturas de Carepa e BI-EU em termobalança.....	68
Figura 23: Fração reagida das misturas de carepa e biocarbono de eucalipto.	70
Figura 24: Autorredução das misturas de carepa e diferentes agentes redutores. ...	71
Figura 25: DTG das misturas de carepa e diferentes agentes redutores.	71
Figura 26: Fração reagida dos ensaios de autorredução em termobalança com diferentes agentes redutores.....	72
Figura 27: Autorredução da carepa com biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas.....	74

Figura 28: Fração reagida das misturas autorredutoras com biocarbonos gerados em diferentes temperaturas.....	75
Figura 29: Briquetes após a autorredução.	76
Figura 30: Perda de massa dos ensaios de autorredução em forno horizontal.....	78
Figura 31: Fração reagida dos ensaios de autorredução em forno horizontal.....	79
Figura 32: Grau de Metalização dos briquetes.	81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Misturas de carepa e biocarbono de eucalipto.	52
Tabela 2: Composição dos briquetes.	53
Tabela 3: Análise imediata das biomassas.	60
Tabela 4: Rendimentos de carbonização.	61
Tabela 5: Caracterização dos biocarbonos.	62
Tabela 6: Caracterização química da carepa.	64
Tabela 7: Análise de ferro total e ferro metálico por via úmida.	64
Tabela 8: Caracterização da biomassa de eucalipto em TG.	66
Tabela 9: Caracterização dos biocarbonos de eucalipto gerados em termobalança.	67
Tabela 10: Misturas autorredutoras de carepa e biocarbono de eucalipto.	68
Tabela 11: Misturas autorredutoras de carepa e diferentes agentes redutores.	70
Tabela 12: Fração reagida nos ensaios de autorredução em termobalança.	73
Tabela 13: Misturas autorredutoras de carepa e biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas.	73
Tabela 14: Perda de massa da autorredução das misturas em diferentes temperaturas e em termobalança.	77
Tabela 15: Fração reagida dos ensaios de autorredução em forno horizontal em diferentes temperaturas e em termobalança.	78
Tabela 16: Concentrações de ferro total, ferro metálico e graus de metalização dos briquetes.	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos:	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS	19
3.1	Descarbonização no setor siderúrgico	19
3.2	Biomassa na siderurgia.....	22
3.3	Resíduos siderúrgicos.....	27
3.4	Recuperação de resíduos por aglomeração	33
3.5	Autorredução.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Matérias-primas.....	40
4.1.1	Biomassas	40
4.1.2	Antracito.....	41
4.1.3	Carepa.....	42
4.2	Carbonização das Biomassas em Forno Tubular.....	45
4.3	Caracterização dos Agentes Redutores.....	47
4.4	Carbonização das Biomassas em Termobalança	49
4.5	Autorredução em termobalança	50
4.6	Briquetagem.....	53
4.7	Autorredução em forno tubular.....	54
4.8	Caracterização dos briquetes.....	59
5	REULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	Caracterização das biomassas	60
5.2	Balanco de massa das carbonizações	61
5.3	Caracterização dos biocarbonos	62
5.4	Caracterização da carepa	64

5.5	Oxigênio redutível da carepa.....	64
5.6	Carbonização das Biomassas em Termobalança	66
5.7	Autorredução em termobalança	68
5.7.1	Relação carepa carbono fixo	68
5.7.2	Autorredução da carepa em termobalança com diferentes agentes redutores.....	70
5.7.3	Autorredução da carepa em termobalança com biocarbonos de eucalipto carbonizados em diferentes temperaturas.....	73
5.8	Autorredução em forno tubular.....	75
5.8.1	Perda de massa.....	77
5.8.2	Ferro total e ferro metálico nos briquetes	80
6	CONCLUSÕES.....	83
7	TRABALHOS FUTUROS	86
8	REFERÊNCIAS	87
	ANEXO I – ICP	94

1 INTRODUÇÃO

A siderurgia é um dos principais setores industriais no mundo, desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento econômico global. No entanto, assim como os demais setores industriais, a siderurgia tem enfrentado a necessidade de adotar práticas mais sustentáveis, a fim de minimizar seu impacto ambiental. Neste contexto, este trabalho aborda dois aspectos centrais dessa transformação: o emprego de biomassas como alternativa sustentável à substituição de combustíveis fósseis e o reaproveitamento de resíduos gerados ao longo do processo produtivo, como a carepa. Para isso, a técnica escolhida foi a autorredução por promover a redução dos óxidos de ferro sem a necessidade de um agente externo e pela flexibilidade de uso de materiais como biocarbonos e resíduos.

O aquecimento global é um fenômeno amplamente reconhecido e estudado, sendo causado principalmente pela emissão de gases de efeito estufa resultantes das atividades humanas, incluindo a indústria siderúrgica (IPCC, 2021). Diante da urgência em mitigar os impactos do aquecimento global, há uma crescente pressão por mudanças nos setores industriais, com ênfase na descarbonização para reduzir as emissões de carbono. Essas mudanças representam desafios significativos, mas são essenciais para garantir a sustentabilidade ambiental e a viabilidade econômica da indústria siderúrgica em um cenário de pressão crescente por redução das emissões de gases de efeito estufa.

No contexto específico da indústria siderúrgica, a descarbonização envolve a busca por tecnologias e práticas que reduzam ou eliminem o uso de combustíveis fósseis, principal fonte de emissões de CO₂ no processo de produção de aço (World Steel Association, 2023). A transição para fontes de energia renovável, como a eletrificação de fornos, o uso de hidrogênio verde e biomassas, tem se destacado como estratégia fundamental para alcançar a descarbonização nesse setor (NACE International, 2022). Globalmente, a substituição parcial de carvão mineral por carvão vegetal, derivado de biomassa, tem sido considerada tanto em processos alternativos como no alto-forno. No Brasil, essa prática é ainda mais relevante, dado o amplo cultivo de florestas de eucalipto voltadas à produção de carvão vegetal, que

já desempenha um papel importante na siderurgia nacional, e o grande volume gerado de resíduos agroindustriais (DE PAULA, 2021).

Dentre as biomassas, o eucalipto é o gênero mais empregado (PHOLMANN, 2014). Contudo, outras biomassas, como capim-elefante (FRANÇA et al., 2012), madeira e caroço de azeitona (POHLMANN, 2014) e bagaço de cana de açúcar (DOS REIS, 2023), têm sido estudadas para esse fim. O uso de biomassas residuais é uma boa alternativa visando o reaproveitamento destes resíduos e com abordagem de economia circular, especialmente no Brasil, que tem a agroindústria como um de seus principais setores e gera um grande volume destes resíduos.

Além disso, a reciclagem de resíduos sólidos gerados pela siderurgia é uma alternativa importante para reduzir as emissões de CO₂, tanto diretamente quanto indiretamente, ao diminuir a demanda por recursos naturais e economizar energia em processos e transporte. De acordo com o Instituto Aço Brasil (2022), para cada tonelada de aço bruto produzida são gerados 612,9 kg de resíduos e coprodutos. Com as crescentes exigências do mercado e da legislação ambiental, a indústria tem se modernizado, buscando cada vez mais recuperar o ferro e outros elementos valiosos, como Zn, Cr e Ni, presentes nesses resíduos, resultando em benefícios econômicos e ambientais (ALVES, 2022; REIS, 2008). Um exemplo desses resíduos é a carepa, formada nas etapas de lingotamento e conformação mecânica quando o aço é exposto a uma atmosfera oxidante e a variações térmicas, gerando uma camada superficial de óxidos de ferro. Esse resíduo geralmente é reaproveitado como matéria-prima nas plantas de sinterização das usinas integradas, no entanto, em situações em que há a ausência de unidades de sinterização ou em que a carepa possua contaminantes, como óleos, sua reciclabilidade é limitada.

A autorredução surge como alternativa promissora para a redução de emissões na siderurgia, especialmente com a utilização de biomassas e resíduos siderúrgicos. Nesse processo são combinados materiais que servem como fonte de ferro e agentes redutores como fonte de carbono com o intuito reduzir óxidos de ferro sem a necessidade de agentes externos. Dentre as fontes de ferro, neste trabalho daremos foco à carepa, enquanto os agentes redutores serão biomassas. Dessa forma, a integração de biomassas e resíduos no processo de autorredução

não apenas diminui as emissões de CO₂, mas também promove uma economia circular ao reutilizar materiais que seriam descartados.

Desta forma, a indústria siderúrgica enfrenta desafios significativos relacionados à sustentabilidade, destacando-se a necessidade de descarbonização e a busca por soluções mais eficientes e menos dependentes de combustíveis fósseis. A adoção de biomassas como alternativa aos combustíveis fósseis, e o reaproveitamento de resíduos, como a carepa, são iniciativas promissoras para mitigar os impactos ambientais. No entanto, a substituição total dos combustíveis fósseis por alternativas renováveis ainda apresenta dificuldades, especialmente por demandar um grande investimento na adaptação dos processos já estabelecidos. Além disso, o tratamento de resíduos siderúrgicos, como a carepa, enfrenta limitações quando esses materiais em contextos onde não há plantas de sinterização, dificultando sua reciclagem. Técnicas como a autorredução, que integram o uso de biomassas e resíduos, são alternativas sustentáveis, promovendo a economia circular e reduzindo emissões de CO₂. O desafio consiste em encontrar biomassas e resíduos que formem misturas autorredutoras balanceadas e ainda possuam disponibilidade e logísticas favoráveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho de biocarbonos produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto como agente redutor em aglomerados autorredutores.

2.2 Objetivos específicos:

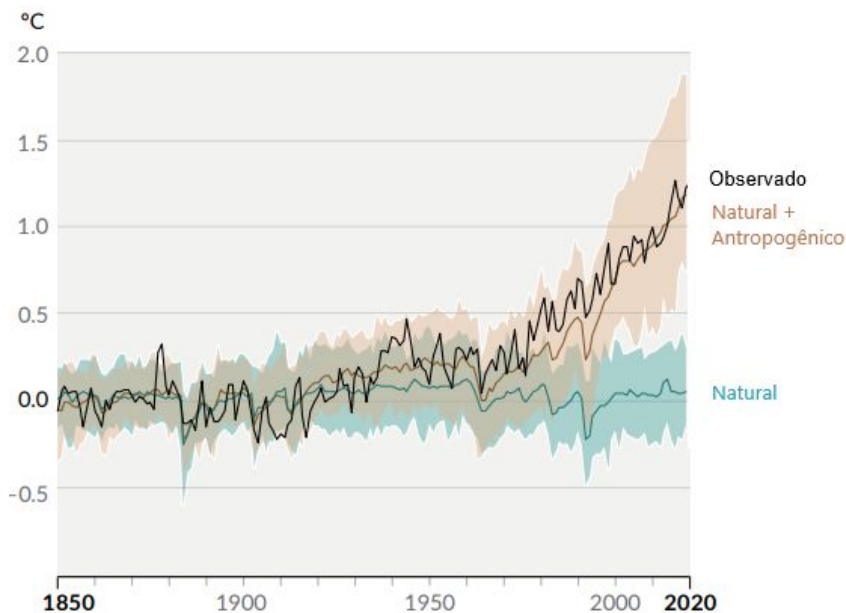
- Avaliar a produção e realizar a caracterização de biocarbonos de bagaço de cana e eucalipto;
- Avaliar a autorredução de misturas contendo biocarbonos de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto com carepa em termobalança;
- Avaliar a autorredução de briquetes contendo biocarbono de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto com carepa em forno tubular.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS

3.1 Descarbonização no setor siderúrgico

As emissões de gases de efeito estufa (GEE), como dióxido de carbono (CO₂), têm intensificado o aquecimento global, devido à retenção de calor na atmosfera terrestre. Esses gases absorvem e reemitem a radiação infravermelha que, de outra forma, escaparia para o espaço, aumentando a temperatura média da superfície do planeta. O aumento contínuo dessas emissões, resultado de atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis, desmatamento e atividades industriais, está diretamente relacionado ao fenômeno das mudanças climáticas (IPCC, 2021). A Figura 1 mostra a variação da temperatura na superfície terrestre de 1850 a 2020 em três cenários: considerando apenas causas naturais, considerando causas naturais e antropogênicas e o observado.

Figura 1: Mudanças na temperatura média anual da superfície terrestre observada e simulada para causas naturais e naturais e antropogênicas (1850 - 2020).



Fonte 1: Adaptado de IPCC (2021).

De acordo com o relatório do IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) de 2021, o setor industrial é o maior emissor de gases de efeito estufa, representando aproximadamente 24% das emissões globais de CO₂ relacionadas

por setor, com a produção de cimento, aço e produtos químicos sendo fontes significativas. Em seguida, o setor de agricultura, florestas e uso do solo, que é responsável por cerca de 22% das emissões. O setor de transporte contribui com cerca de 15% das emissões globais, principalmente devido ao uso de combustíveis fósseis em veículos. Estratégias de mitigação, como a transição para energias renováveis, eficiência energética e práticas sustentáveis na indústria e transporte, são fundamentais para reduzir essas emissões e enfrentar o desafio das mudanças climáticas.

De acordo com dados do Global Carbon Atlas (2022), dentro do setor industrial, a produção de cimento contribui com aproximadamente 2,6% das emissões globais de CO₂ relacionadas à atividade humana. Além disso, setor químico contribui significativamente, com emissões associadas à produção de produtos químicos, plásticos e outros materiais com 6,3%. A produção de metais é outra fonte relevante de emissões representando 7,8% das emissões. Outras indústrias contribuem com 13% (IPCC, 2021).

Segundo dados do World Steel Association (2021), a produção de aço é responsável por cerca de 7% das emissões totais de gases de efeito estufa a nível mundial. Essas emissões são principalmente decorrentes do processo de produção do aço, que envolve a combustão de carvão e outros combustíveis fósseis, liberando dióxido de carbono (CO₂) e outros gases como o óxido nitroso (N₂O) e o monóxido de carbono (CO). Estratégias de redução de emissões, como a adoção de tecnologias mais limpas e o uso de energias renováveis na produção de aço, são essenciais para mitigar o impacto ambiental dessa indústria e contribuir para metas globais de redução de gases de efeito estufa.

As metas de redução de emissões no setor siderúrgico constituem um aspecto crucial das iniciativas globais para mitigar as mudanças climáticas e promover a sustentabilidade ambiental na indústria. O Acordo de Paris, estabelecido em 2015, é um marco fundamental nesse contexto, buscando limitar o aumento da temperatura global a 1,5°C acima dos níveis pré-industriais (United Nations Framework Convention on Climate Change [UNFCCC], 2015). Essa meta requer reduções significativas nas emissões de gases de efeito estufa, incluindo aquelas provenientes da produção de aço. Além disso, iniciativas como o European Green

Deal da União Europeia estabeleceram metas ambiciosas de redução de emissões e neutralidade climática até 2050, com objetivos intermediários para o setor siderúrgico (EUROPEAN COMMISSION, 2019).

O Brasil se comprometeu voluntariamente com os esforços globais para enfrentar as mudanças climáticas. Em dezembro de 2009, foi aprovada a Lei Federal nº 12.187, que estabeleceu a Política Nacional sobre Mudança do Clima, com o objetivo de consolidar uma economia de baixo carbono. O Decreto Federal nº 9.578, de 22 de novembro de 2018, regulamentou essa lei, consolidando os atos normativos relacionados ao Fundo Nacional sobre Mudança do Clima e à Política Nacional sobre Mudança do Clima. Além disso, instituiu, em seu Art. 17, o Plano Setorial de Redução de Emissões da Siderurgia.

O plano propôs a criação de políticas públicas para incentivar o uso de carvão vegetal sustentável, proveniente de florestas plantadas, na siderurgia brasileira, com o objetivo de reduzir emissões de gases de efeito estufa, evitar o desmatamento de florestas nativas, e aumentar a competitividade da indústria de ferro e aço no cenário de uma economia de baixo carbono. Além disso, traçou um cenário de produção de ferro-gusa com baixas emissões, baseando-se na utilização de carvão de florestas plantadas e na melhoria do processo de conversão de madeira em carvão vegetal, com foco na redução das emissões de metano durante a carbonização (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS (MDIC), 2018).

No âmbito setorial, programas como o SteelZero têm ganhado destaque. O SteelZero visa alcançar a neutralidade de carbono na produção de aço até 2050, por meio da implementação de tecnologias de baixo carbono e da redução das emissões ao longo de toda a cadeia de valor (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2021). Essas metas e diretrizes refletem um compromisso crescente da indústria siderúrgica em adotar práticas mais sustentáveis e reduzir seu impacto ambiental. Tecnologias como a captura e armazenamento de carbono, o uso de fontes renováveis de energia e a melhoria da eficiência energética desempenham um papel fundamental na consecução dessas metas (IEA, 2020).

A utilização de resíduos siderúrgicos, como carepas, escórias e poeiras, e biomassa como estratégia de redução de emissões na siderurgia tem recebido crescente atenção devido aos benefícios ambientais e econômicos associados. Estudos como o de Lorenzi (2011) e Felipe (2023) destacam que a substituição parcial de combustíveis fósseis por resíduos sólidos, como resíduos agrícolas e biomassa florestal, pode reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa e poluentes atmosféricos. Além disso, a co-incineração de resíduos com carvão tem se mostrado uma estratégia eficaz para melhorar a eficiência energética e reduzir a pegada de carbono da indústria siderúrgica (MACHADO, 2022; AGRA, 2023). Essas abordagens não apenas contribuem para a mitigação das emissões de gases residuais, mas também promovem a valorização de resíduos e biomassa, alinhando-se com princípios de economia circular e sustentabilidade na indústria siderúrgica.

3.2 Biomassa na siderurgia

A utilização de biomassas no setor siderúrgico tem sido amplamente explorada como uma estratégia para reduzir as emissões de gases do efeito estufa (MOUSA, 2016). Biomassa florestal e resíduos agrícolas são uma opção de substituição parciais ou totais do carvão na produção de ferro e aço. Essa abordagem é fundamentada na capacidade das biomassas de capturar e armazenar carbono durante seu ciclo de vida, resultando em um balanço de carbono neutro ou até mesmo negativo quando comparado ao uso de combustíveis fósseis (SUOPAJARVI et al., 2016). Além disso, a utilização de biomassas no processo siderúrgico pode contribuir para a redução da dependência de fontes não renováveis de energia, promovendo a sustentabilidade e a mitigação das mudanças climáticas.

A queima de biomassas é considerada neutra em termos de emissões de CO₂ devido ao ciclo de carbono fechado que caracteriza esses materiais. Quando as biomassas são queimadas para geração de energia ou produção de calor, o CO₂ liberado é equivalente ao CO₂ que as plantas absorveram da atmosfera durante seu crescimento por meio da fotossíntese. Esse processo mantém o carbono em um ciclo contínuo, sem a emissão de carbono adicional à atmosfera, desde que a biomassa seja cultivada de forma sustentável e haja um manejo adequado dos

resíduos (LEHMANN et al., 2006). Portanto, a utilização de biomassas para energia é considerada uma opção de baixa emissão de carbono.

A produção de carvão vegetal no Brasil é um setor significativo, com ampla aplicação em diversas áreas, como a produção de energia, uso doméstico e até mesmo em sistemas de filtragem de água (DITTMAR, 2022). O país é um dos principais produtores globais desse recurso, aproveitando principalmente a madeira de reflorestamento para sua produção. Além disso, existe um grande potencial para o uso de resíduos agrícolas na fabricação de carvão vegetal. Materiais como cascas de arroz e restos de madeira podem ser transformados em carvão vegetal por meio da pirólise, oferecendo uma alternativa sustentável para o gerenciamento desses resíduos (MOISÉS et al., 2020). Porém, de acordo com Suopajärvi et al. (2018), uma das principais barreiras globais para a substituição de agentes redutores baseados em combustíveis fósseis por aqueles baseados em biomassa é o alto custo dessa transição.

Enquanto mundialmente o uso de carvão vegetal como agente termo-redutor na siderurgia está apenas começando a ser considerado (SUOPAJÄRVI et al. 2018), o Brasil vem utilizando-o desde a década de 1940. O Brasil é um dos principais países quando se trata da utilização carvão vegetal em larga escala na siderurgia, vantagem competitiva no que concerne às menores emissões de CO₂. Enquanto altos-fornos que utilizam carvão vegetal correspondem a apenas 1% da produção mundial de ferro-gusa, no Brasil representam entre 25% e 35% da produção. (DE PAULA, 2021). Em 2021 foram produzidas 6.076 mil toneladas de carvão vegetal no Brasil das quais 86% foram destinadas ao setor industrial. Os setores de ferro-gusa, aço e ferro-liga utilizaram 4.985 mil toneladas (MME, 2022).

O uso de carvão vegetal na siderurgia brasileira desempenha um papel significativo tanto na produção de ferro-gusa quanto na redução das emissões de gases do efeito estufa. O carvão vegetal é amplamente empregado como agente redutor na produção de ferro-gusa, especialmente nas siderúrgicas que adotam tecnologias mais limpas e sustentáveis. Esse tipo de siderurgia utiliza o carvão vegetal como fonte de carbono, reduzindo assim a dependência do carvão mineral, o que resulta em emissões de CO₂ consideravelmente menores por tonelada de ferro produzida (POHLMANN, 2014). Porém, o carvão vegetal não atende completamente

às necessidades da indústria siderúrgica. Em 2021, 24,8% do ferro-gusa produzido no Brasil foi a partir de carvão vegetal, enquanto o restante (75,2%) foi produzido com coque metalúrgico (SINDIFER, 2024). A maior parte do coque metalúrgico é produzido a partir de carvões minerais importados, o que resulta em dependência externa desse combustível.

A produção de eucalipto no Brasil é uma atividade de grande importância econômica e ambiental. O país se destaca como um dos principais produtores mundiais dessa espécie, especialmente nas regiões de clima tropical e subtropical. O eucalipto é cultivado principalmente para a produção de celulose, papel, madeira serrada e energia. A alta produtividade e adaptabilidade do eucalipto às condições brasileiras contribuem para seu amplo cultivo em plantações comerciais, tanto em pequenas propriedades como em grandes áreas de reflorestamento. O eucalipto também desempenha um papel importante na recuperação de áreas degradadas, na conservação do solo e na mitigação dos efeitos das mudanças climáticas, devido à sua capacidade de captura de carbono e ciclagem de nutrientes (BUSCHINELLI et al., 2018).

Segundo dados de Britto (2023), a área total de florestas plantadas no Brasil é de 9,5 milhões de hectares, com 7,3 milhões de hectares, ou 77,3%, dedicados ao cultivo de eucalipto, utilizado principalmente na produção de celulose. A produtividade média do eucalipto no país foi estimada em 32,7 m³ por hectare ao ano (considerando a casca), com um ciclo médio de crescimento de 6,7 anos. Os dados apresentam uma variação de 22%. O estado com a menor produtividade registrou 20 m³ por hectare ao ano, enquanto o estado com maior produtividade atingiu 42,4 m³ por hectare ao ano (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2023).

A produção de cana de açúcar no Brasil é uma atividade de grande relevância econômica e ambiental, sendo o país um dos principais produtores mundiais desse cultivo. Segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a safra brasileira de cana de açúcar na temporada 2020/2021 atingiu cerca de 722,9 milhões de toneladas, resultando em um volume significativo de resíduos. Entre esses resíduos, o bagaço de cana se destaca como um subproduto importante, representando aproximadamente 25% da matéria-prima processada. Além do bagaço, a produção de cana de açúcar também gera palha, ponteiros e

outras biomassas que podem ser aproveitadas para diversas finalidades, como a geração de energia, produção de biocombustíveis, compostagem e uso na indústria de papel e celulose (MAPA, 2021).

Durante a produção de açúcar e etanol a partir da cana de açúcar, diversos subprodutos são gerados, incluindo o bagaço, que surge na etapa de moagem onde o caldo é extraído para uso nas etapas subsequentes do processo, restando o bagaço como resíduo. Além disso, estima-se que cada tonelada de cana de açúcar colhida gera aproximadamente 280 kg de bagaço, com umidade de 50% (DOS REIS, 2023).

A indústria sucroalcooleira produz grandes quantidades de bagaço, mas parte dessa biomassa é reaproveitada nas próprias usinas como combustível nas caldeiras para a produção de vapor. Esse vapor é utilizado para acionar as turbinas que geram energia elétrica. A energia gerada é utilizada internamente pelas usinas, uma vez que o processamento da cana de açúcar requer 12 kWh por tonelada tratada, e o excedente de energia pode ser comercializado com a rede distribuidora local (TEMPESTA, 2022).

Um dos desafios centrais enfrentados na integração de recursos biológicos na siderurgia é a variabilidade na qualidade das biomassas, que pode afetar negativamente a consistência dos processos siderúrgicos. A composição química, teor de umidade e propriedades físicas das biomassas variam amplamente, exigindo ajustes contínuos nos processos de produção para manter a eficiência e a qualidade do aço. Além disso, a logística de coleta, transporte e armazenamento de grandes volumes de biomassa apresenta dificuldades significativas, incluindo custos elevados e a necessidade de infraestrutura adequada (LU, 2024).

Outro desafio mencionado é a adaptação dos processos siderúrgicos convencionais para o uso de biomassas. A utilização de biocarbono, por exemplo, requer modificações nos altos-fornos e nos processos de redução direta para otimizar a combustão e a redução do minério de ferro. Investimentos em pesquisa e desenvolvimento são essenciais para superar essas barreiras tecnológicas e desenvolver soluções inovadoras que permitam a integração eficiente de biomassas na produção de aço. Assim, embora existam obstáculos substanciais, a transição

para recursos biológicos na siderurgia é crucial para reduzir a pegada de carbono da indústria e promover a sustentabilidade a longo prazo (LU, 2024).

Recentemente, tem-se observado um aumento significativo no número de estudos focados na utilização de biomassas como agente redutor na siderurgia. Esses estudos estão sendo impulsionados pela crescente preocupação com a sustentabilidade e pela necessidade de atender às políticas e regulamentações ambientais mais rigorosas em todo o mundo.

O trabalho de Bagatini (2021) teve como objetivo investigar a redução do minério de ferro por voláteis de biomassa e elucidar as etapas envolvidas, buscando a otimização de seu uso na indústria siderúrgica. Foram realizados experimentos com leitos de biomassa e minério de ferro dispostos separadamente, na faixa de temperatura entre 200 e 1000 °C, em um forno de infravermelho. A redução do minério de ferro foi observada em temperaturas baixas (< 800 °C) e aumentou até 1000 °C. Em temperaturas baixas, a redução ocorreu principalmente pelos gases não condensáveis (CO, H₂) provenientes da pirólise da biomassa e das reações de craqueamento do alcatrão, enquanto a partir de 800 °C a redução avançou pelo carbono depositado no minério de ferro. A energia de ativação para a redução carbotérmica indicou a gasificação do carbono como a etapa limitante da reação.

A tese de Felipe (2023) utilizou bagaço de malte e resíduos de eucalipto para produzir biocarbonos com o objetivo de fabricar briquetes autorredutores de minério de ferro com diferentes características químicas e físicas. Os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas (700°C, 800°C e 900°C) e taxas de aquecimento (10°C/min, 30°C/min e 50°C/min). As análises de DRX e MEV ajudaram a investigar os resultados, que indicaram a possibilidade de modificar as propriedades dos biocarbonos alterando os parâmetros do processo, obtendo diferentes percentuais de cinzas, carbono, voláteis e área superficial. A máxima reatividade em atmosfera de CO₂ foi observada nos biocarbonos produzidos a 700°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min, tanto para o malte quanto para o eucalipto. Além disso, a energia de ativação do briquete autorredutor contendo biocarbono de malte produzido a 700°C e uma taxa de 10°C/min foi maior do que a do briquete contendo biocarbono de eucalipto produzido nas mesmas condições. Finalmente, os resultados também apresentaram evidências de que a redução ocorreu, com

espectros de raios X mostrando a evolução da reação desde o início até a etapa final, indicando o surgimento de picos de ferro nos espectros apresentados.

O trabalho de Rosso Neto (2024) teve como propósito examinar a influência de dois tipos de carvões minerais e um vegetal, em três diferentes faixas granulométricas, sobre a cinética de redução de aglomerados autorredutores de minério de ferro. Para realizar o estudo, os carvões foram triturados e classificados em três categorias: finos (partículas menores que 74 μm), médios (partículas entre 74 e 105 μm) e grossos (partículas entre 105 e 149 μm). Os briquetes foram então submetidos a um processo de redução em uma balança termogravimétrica até 1100 $^{\circ}\text{C}$, com taxas de aquecimento variando de 10 a 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Observou-se que a granulometria das partículas impacta o processo de redução, com briquetes contendo carvões mais finos demonstrando uma taxa de reação superior em comparação aos que continham carvões de granulometria média e grossa. O tipo de carvão também influenciou a cinética de redução: o carvão mineral com maior teor de carbono fixo (63,8%) apresentou uma energia de ativação até três vezes maior que o carvão mineral com menor teor de carbono fixo (41,6%) e o carvão vegetal, que possuía o maior teor de carbono fixo (67,7%). A energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para que as moléculas reagentes superem a barreira energética e entrem em um estado de transição, possibilitando a formação de produtos. Ela atua como um "limite" energético que deve ser ultrapassado para que uma reação química ocorra. Além disso, os briquetes fabricados com carvão vegetal apresentaram maior perda de massa do que aqueles feitos com carvão mineral, o que pode ser atribuído a um maior grau de redução.

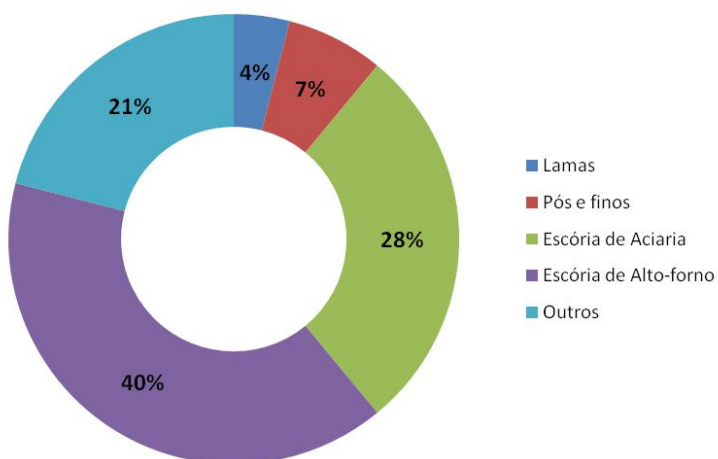
3.3 Resíduos siderúrgicos

Os resíduos gerados pela indústria siderúrgica representam uma preocupação significativa devido aos seus impactos ambientais e econômicos. De acordo com estimativas recentes, a indústria siderúrgica brasileira produziu 31 milhões de toneladas de aço bruto no ano de 2021, gerando 19 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos concomitantemente (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022). A gestão adequada desses resíduos é crucial e recentes mudanças na legislação ambiental têm exigido da indústria siderúrgica um maior rigor na gestão e disposição de seus resíduos, impulsionando a busca por práticas mais sustentáveis e eficientes.

Estratégias como a reciclagem de resíduos e o desenvolvimento de tecnologias mais limpas têm sido adotadas para mitigar esses impactos, buscando promover uma indústria siderúrgica mais sustentável e responsável ambientalmente.

A classificação dos resíduos siderúrgicos é fundamental para uma gestão eficaz desses materiais, considerando suas características físicas, químicas e ambientais. Os resíduos siderúrgicos podem ser categorizados em diferentes tipos, incluindo escórias, poeiras e lamas, gases e emissões, e outros resíduos sólidos diversos. A Figura 2 traz uma estimativa da proporção destes resíduos gerados pelas empresas associadas ao Instituto Aço Brasil no ano de 2021.

Figura 2: Geração de Resíduos e Coprodutos por tipo (2021).



Fonte: Adaptado de Instituto Aço Brasil (2022).

As escórias de alto-forno são formadas durante a produção de ferro-gusa no alto-forno e geralmente contêm uma variedade de componentes, como óxidos metálicos e não metálicos. As escórias de aciaria são formadas principalmente por óxidos resultantes da reação entre impurezas presentes no minério de ferro e nos materiais fundentes (como calcário) com o oxigênio e outros elementos. As poeiras e lamas, por sua vez, são partículas finas e resíduos úmidos gerados em várias etapas do processo siderúrgico, como fornos elétricos a arco, conversores a oxigênio e no próprio alto-forno. Os gases e emissões, provenientes de fornos, coqueiras e outros equipamentos, também constituem uma parte significativa dos resíduos gerados,

apresentando desafios adicionais de controle de poluição. Essa classificação auxilia na identificação precisa dos resíduos, facilitando a implementação de medidas de controle, reciclagem e disposição adequada.

A geração de escórias na siderurgia é um fenômeno significativo que resulta da interação dos materiais utilizados nos processos de produção de aço. São subprodutos não metálicos formados durante o processamento de metais, especialmente na produção de ferro e aço compostas por óxidos e outros componentes provenientes de impurezas no minério e de aditivos usados para facilitar a fusão e a separação dos metais. Os principais coprodutos sólidos produzidos durante a fabricação de ferro e aço bruto são as escórias (90% em massa). Em média, a produção de uma tonelada de aço resulta em 169 kg (FEA) a 401 kg (AF/BOF) de escórias (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020). Essas escórias, compostas por óxidos metálicos e não metálicos, representam um desafio ambiental devido à sua disposição inadequada, destacando a importância de estratégias eficientes de gestão, como a reciclagem para uso em aplicações como agregados para construção civil e até na correção de acidez de solos.

A geração de pós e lamas na siderurgia é um aspecto importante a considerar devido aos seus impactos ambientais e desafios de gestão. Segundo estudos como o de Agra et al. (2023), os pós e lamas são subprodutos gerados em várias etapas dos processos siderúrgicos, incluindo fundição e laminação. Esses materiais frequentemente contêm partículas finas de metais e compostos não metálicos, apresentando desafios devido à sua toxicidade e potencial de contaminação ambiental. Estima-se que 11% dos resíduos gerados na siderurgia estão na forma de pós e lamas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022).

A geração de gases residuais na siderurgia é um aspecto crítico em termos de impactos ambientais e eficiência operacional. De acordo com Agra (2023), esses gases são produzidos durante diversos processos, como a combustão de carvão em altos-fornos, a queima de gases de exaustão e a decomposição de materiais orgânicos nos resíduos. Estima-se que a indústria siderúrgica mundial gere anualmente bilhões de metros cúbicos de gases residuais, contendo substâncias como óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e particulados, que contribuem significativamente para a poluição do ar e as emissões de gases de efeito estufa. A

mitigação dessas emissões é uma prioridade, levando a indústria a investir em tecnologias de controle de poluição, como filtros de gases, processos de dessulfurização e captura de carbono (SILVA, 2022).

A carepa é um dos principais resíduos gerados pela indústria siderúrgica, representando 2% dos resíduos totais de acordo com Silva (2023). Em comparação com outros resíduos siderúrgicos, a carepa se destaca por sua alta concentração de ferro, que geralmente gira em torno de 70%. Segundo a literatura, a wüstita é o óxido de ferro predominante em termos de massa, seguida pela magnetita e pela hematita. A composição química da carepa também inclui elementos de liga e impurezas do aço, mas em quantidades menores. Esses elementos estão normalmente presentes como óxidos, especialmente aqueles menos nobres que o ferro. Além disso, muitas carepas geradas nas siderúrgicas contêm quantidades variadas de umidade e óleo e, em alguns casos, podem ser classificadas como resíduos perigosos de Classe I, conforme a NBR 10004:2004 (BAGATINI, 2011).

A geração de carepas metalúrgicas é um processo que envolve a formação de camadas de óxidos na superfície do metal durante o processo de lingotamento e conformação. Essas camadas são geradas devido à oxidação dos elementos presentes no metal, como ferro, manganês e silício, em contato com o oxigênio presente no ambiente ou adicionado intencionalmente durante o processo. Os mecanismos de geração das carepas metalúrgicas estão diretamente relacionados às condições de operação, como temperatura, composição do gás de combustão e presença de impurezas no metal (BUZIN et al., 2017).

As etapas de formação das carepas incluem a oxidação dos elementos metálicos, a fusão dos óxidos formados e a aderência das camadas à superfície do metal, podendo influenciar significativamente a qualidade e o desempenho dos produtos siderúrgicos finais. Durante a laminação a quente, por exemplo, as altas temperaturas e as pressões aplicadas contribuem para a oxidação dos elementos metálicos presentes na superfície do metal, formando camadas de óxidos que compõem as carepas. Da mesma forma, a conformação mecânica, como forjamento também pode gerar carepas devido à exposição do metal ao oxigênio e às condições de atrito e desgaste durante o processo (BUZIN, 2009).

Em usinas integradas que utilizam alto-forno, a carepa é reciclada como matéria-prima ferrosa nas plantas de sinterização. No entanto, a quantidade de carepa adicionada à mistura do sinter é limitada devido à queda na produtividade e na qualidade do aglomerado, causadas pelo aumento do teor de FeO (que reduz a redutibilidade) e pelo óleo presente, o que motiva a busca por outras rotas viáveis para a reciclagem da carepa (BAGATINI, 2011). Já nas usinas semi-integradas, a recuperação da carepa apresenta maiores desafios devido à ausência de infraestrutura específica para a reciclagem desse resíduo. Além disso, a falta de processos estabelecidos para o tratamento e remoção de contaminantes, como óleo e umidade, dificulta ainda mais a reciclagem eficiente da carepa. Como resultado, a carepa gerada nessas usinas frequentemente é destinada a aterros industriais ou vendida a empresas especializadas em reciclagem de resíduos siderúrgicos, muitas vezes sem um tratamento adequado que maximize seu valor econômico e ambiental (LOBATO, 2015).

Estudos envolvendo a caracterização e os aspectos químicos e morfológicos da carepa voltados aos fenômenos que influenciam a sua formação são muito comuns. Entretanto, são menos frequentes estudos voltados ao reaproveitamento e reciclagem destes resíduos.

Um artigo de Bugdayci (2020) teve como objetivo produzir uma liga de FeCo através da redução metalotérmica de carepa de laminação e Co_3O_4 . A redução metalotérmica foi escolhida devido às suas vantagens, como a necessidade mínima de energia, o curto tempo de processamento e a ausência de necessidade de equipamentos de alta tecnologia. O sistema foi simulado termodinamicamente com os softwares FactSage e HSC. Nos estudos experimentais, foram investigados os efeitos do uso de alumínio, como redutor, em diferentes estequiometrias sobre o rendimento total da recuperação de metais. Como resultado dos estudos experimentais, observou-se que os maiores rendimentos de recuperação de metais foram obtidos como 81,25% para o ferro com a mistura incluindo 105% de alumínio estequiométrico.

Em um estudo de Jikar (2020), a carepa de laminação com tamanho de partículas variando de 106 a 53 μm foi convertida em óxido de fase única Fe_2O_3 ao soprar oxigênio puro a 1100 °C e, em seguida, foi submetida a uma atmosfera

reduzida de 50% H₂ e 50% N₂ (1:1) a 875 ± 5 °C, com um ângulo de reator variando de 2° a 5° e diferentes taxas de fluxo de massa variando de 0,037 a 0,148 kg/min. Um modelo experimental generalizado (GEM) foi formulado para o grau de redução do óxido, que abrange doze parâmetros, consistindo em parâmetros de design do reator e de processo. O teorema de Buckingham foi utilizado para obter o parâmetro adimensional para o grau de redução, e uma correlação lógica usando o modelo proposto foi estabelecida. Uma relação entre o grau experimental de redução (RE) de 98,91% e o grau previsto (RP) de redução de 93,56% está em estreita concordância com um valor de R² de 0,81. Assim, valida o modelo GEM estabelecido neste trabalho de pesquisa.

Alghtani (2022) desenvolveu briquetes de carepa de laminação que foram reduzidos por hidrogênio em temperaturas variáveis. A redução foi realizada a 800°C, 900°C e 1000°C e durou 120 minutos com objetivo de produzir ferro esponja. Os resultados comprovaram que à medida que a temperatura de redução aumenta de 800°C para 1000°C, a quantidade de pó de ferro produzido também aumenta com tempo de manutenção constante, onde a quantidade de pó de ferro produzido a 800°C foi de 94,55%, e de 98,22% à temperatura de redução de 1000°C.

Nayak (2020) investigou a viabilidade de produzir ferro esponja a partir de pelotas feitas de carepa de laminação e utilizando carvão como agente redutor. Os estudos de caracterização química e morfológica revelaram que a carepa de laminação continha cerca de 71% de Fe e era composta por uma mistura de fases de óxido de ferro, como magnetita e hematita e wüstita. Quanto à redução das pelotas, em condições ótimas, com a temperatura de 1246 °C, tempo de 1,52 h e uma razão carvão/carepa de 0,58, cerca de 88–89% de metalização foi obtida. Da mesma forma, cerca de 84% de metalização pode ser alcançada a uma temperatura de 1150 °C, com um tempo de aproximadamente 1,5 h e uma razão carvão/carepa de 0,59. Os estudos de caracterização das pelotas reduzidas usando difração de raios X e microscopia óptica mostraram o crescimento da fase metálica à medida que os parâmetros de redução (temperatura e tempo) eram aumentados.

A tese de Bagatini (2011) visou fornecer subsídios teóricos e experimentais para a reciclagem da carepa gerada em usinas mini-mills através de briquetes autorredutores para uso em fornos elétricos a arco (FEA). Utilizando carepa, finos de

carvão vegetal e aglomerantes (melaço e cal), os briquetes produzidos foram submetidos a ensaios isotérmicos e não-isotérmicos de alta temperatura para determinar gradientes térmicos internos, energia de ativação aparente (93 kJ/mol) e desempenho cinético em condições industriais. Os resultados indicaram que a cinética de redução da carepa e a transferência de calor são obstáculos limitantes, mas os testes de alta temperatura mostraram potencial para o uso dos briquetes em FEA, sugerindo uma viável aplicação industrial.

O trabalho de Bagatini (2020) avaliou o comportamento de briquetes autorredutores produzidos a partir de carepa de laminação e poeira de alto-forno em condições de alta temperatura e atmosfera redutora, com o objetivo de reciclar esses resíduos por meio de altos-fornos a carvão vegetal. Briquetes preparados em três diferentes proporções de massa carbono/oxigênio foram submetidos a testes interrompidos em altas temperaturas em atmosferas redutoras de CO e avaliados em termos de comportamento de redução e resistência mecânica. Ferro metálico foi identificado nas amostras obtidas mesmo a baixa temperatura e pressão parcial moderada de CO, revelando a alta redutibilidade desses briquetes em comparação aos minérios de ferro granulado. Briquetes com a menor proporção de massa carbono/oxigênio (0,25) apresentaram o melhor desempenho para uso em reatores de altos-fornos. Um balanço de massa considerando esse briquete para reciclagem de carepa de laminação e poeira de alto-forno de usinas siderúrgicas integradas através de um alto-forno a carvão vegetal mostrou ser uma rota atraente para melhorar a sustentabilidade da indústria de ferro e aço.

3.4 Recuperação de resíduos por aglomeração

A geração de resíduos na siderurgia é um tema de grande relevância ambiental e econômica. Estes resíduos consistem em partículas sólidas de tamanho reduzido e sua gestão adequada é essencial para minimizar impactos ambientais negativos, tais como a contaminação do solo e da água. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para o tratamento e aproveitamento desses resíduos, visando à recuperação de materiais úteis e à redução do volume de rejeitos. Alguns estudos recentes inclusive têm explorado métodos de reciclagem e valorização energética desses resíduos, contribuindo para a sustentabilidade do setor siderúrgico (BUZIN, 2009; AGRA et al., 2023).

A aglomeração de resíduos na siderurgia compreende diversas etapas fundamentais para o processo de reaproveitamento desses materiais. Inicialmente, ocorre a seleção e caracterização dos resíduos gerados nos diferentes estágios da produção siderúrgica, identificando suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Em seguida, os resíduos são submetidos à preparação, que envolve a secagem para redução da umidade e a homogeneização para garantir a uniformidade do material a ser aglomerado. A etapa de aglomeração propriamente dita é realizada mediante a aplicação de técnicas como a compactação com uso de prensas ou extrusoras, e a adição de agentes ligantes, como bentonita ou cimento, para promover a coesão dos resíduos e a formação de aglomerados sólidos. Por fim, os aglomerados são submetidos ao processo de cura, que consiste na secagem e endurecimento dos aglomerados para obtenção de produtos com características desejadas (BUZIN, 2009; AGRA et al., 2023).

A utilização de briquetes na siderurgia desempenha um papel significativo na busca por processos mais eficientes e sustentáveis. Os briquetes são aglomerados compactos de materiais como carvão vegetal, resíduos siderúrgicos e outros combustíveis, que passam por um processo de compactação e endurecimento. Na indústria siderúrgica, os briquetes são empregados principalmente como fonte de calor em fornos de redução de minérios. Esses briquetes contribuem para reduzir o consumo de coque metalúrgico, um combustível fóssil não renovável, e minimizam as emissões de gases poluentes associadas à sua queima. Além disso, a utilização de briquetes autorredutores, que possuem propriedades de redução dos óxidos de ferro em altas temperaturas, tem se destacado como uma alternativa promissora para a produção de ferro metálico de forma mais eficiente e com menor impacto ambiental (BUZIN, 2009; BAGATINI, 2011b).

3.5 Autorredução

A redução sólido-sólido dos óxidos de ferro por intermediários gasosos pode ser segmentada em três etapas principais: a primeira é a transformação da hematita em magnetita, seguida pela conversão da magnetita em wüstita, e, por fim, a redução da wüstita em ferro, ocorrendo por meio das seguintes reações:



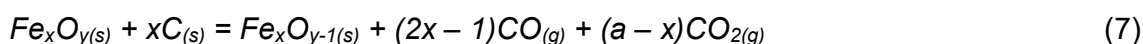


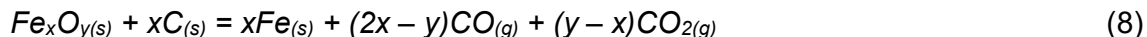
A história da siderurgia é marcada por constantes avanços tecnológicos visando aprimorar a eficiência e sustentabilidade do processo de produção de ferro e aço. Uma dessas importantes evoluções é representada pelas técnicas de autorredução. Aglomerados autorredutores combinam fontes de óxidos metálicos com agentes redutores dentro de uma matriz coesa. Esses materiais são projetados para facilitar a redução dos óxidos metálicos em metais puros durante processos térmicos, sem a necessidade de adicionar agentes redutores externos. A principal vantagem dos aglomerados autorredutores reside na sua eficiência e sustentabilidade, uma vez que permitem a reutilização de resíduos industriais, como poeiras de aciaria e carepas, além de possibilitar a incorporação de biomassa e outros resíduos como agentes redutores (ROSSO NETO, 2024).

As reações de autorredução têm sido foco de diversas pesquisas aplicadas, dado seu papel fundamental nos processos emergentes de redução e em tendências como o uso de aglomerados autorredutores nos processos clássicos. Pesquisadores têm investigado os mecanismos de redução do óxido de ferro por meio de redutores sólidos, com destaque para as reações químicas e as transferências de massa entre eles. Vários sistemas de misturas de óxido de ferro-carbono foram estudados e há um consenso de que a reação global da autorredução é uma reação sólido-sólido que ocorre via intermediários gasosos. Esses intermediários são formados por reações paralelas que acontecem simultaneamente durante o processo (NOLDIN JÚNIOR, 2002).



A reação global de redução seria então descrita por uma das seguintes reações:





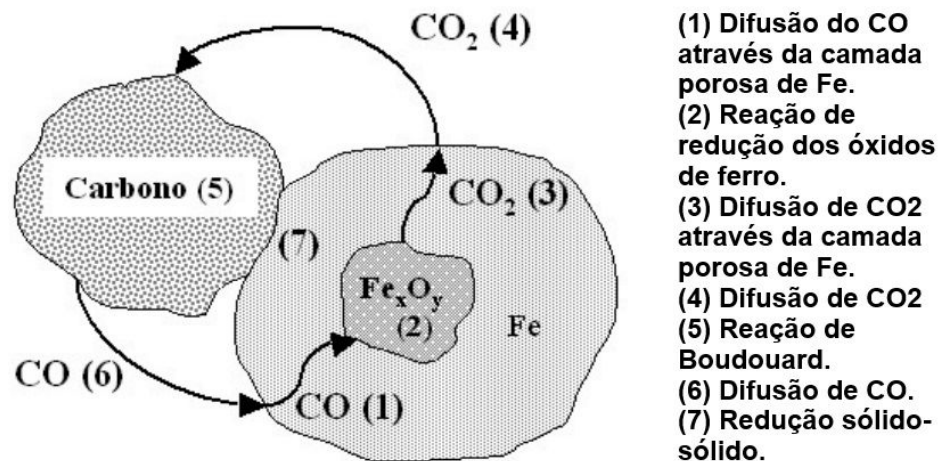
Diversos pesquisadores indicam que a cinética da autorredução é governada principalmente pela transferência de calor para o aglomerado e pela reação de oxidação e gaseificação do carbono, conhecida como Reação de Boudouard. Entre os fatores que influenciam de forma mais significativa a cinética desse processo, destacam-se a temperatura, as características da atmosfera gasosa, o tipo de material carbonoso, as condições de pré-aquecimento, além de parâmetros experimentais específicos (MOURÃO, 2007; NOLDIN JÚNIOR, 2002).



Segundo Quintanilla (2017), em temperaturas mais baixas, o dióxido de carbono (CO_2) é a fase gasosa estável, promovendo a decomposição do monóxido de carbono (CO) em CO_2 e carbono, o que caracteriza a reação reversa de Boudouard. Em temperaturas mais elevadas, no entanto, o CO_2 reage com o carbono para formar CO, favorecendo a reação endotérmica que é estimulada por essas condições térmicas mais altas.

Segundo Noldin Júnior (2002), na autorredução, as reações diretas entre partículas sólidas de carbono e os óxidos de ferro são bastante restritas devido às condições cinéticas desfavoráveis que prevalecem desde o início do processo. Por isso, essas interações podem geralmente ser desconsideradas sem comprometer a análise dos mecanismos de reação. As etapas que compõem o processo estão representadas esquematicamente na Figura 3. Os principais fatores que influenciam a autorredução incluem a temperatura de trabalho e a composição dos aglomerados, sendo relevante a estequiometria, ou seja, a relação entre carbono e óxido. As propriedades das matérias-primas, como reatividade e condutividade térmica, também exercem papel importante, assim como características da mistura, como granulometria e porosidade.

Figura 3: Etapas da autorredução.



Fonte: adaptado de Noldin Júnior (2002).

As rotas alternativas ao alto-forno, que empregam aglomerados autorredutores com foco no reaproveitamento de resíduos siderúrgicos, representam uma abordagem promissora para tornar a indústria siderúrgica mais sustentável e eficiente. De acordo com estudos de Falero (2017), a utilização de aglomerados autorredutores produzidos a partir de resíduos siderúrgicos, como pós de aciaria, tem demonstrado resultados positivos em termos de redução de custos e impactos ambientais. Essas rotas alternativas não apenas reduzem a necessidade de matéria-prima virgem, mas também contribuem para a minimização de resíduos e para a economia circular na indústria siderúrgica. Além disso, a produção de aglomerados autorredutores a partir de resíduos permite a valorização desses materiais, transformando-os em produtos de maior valor agregado e ampliando as possibilidades de reciclagem na cadeia produtiva siderúrgica.

A tecnologia RHF (Rotary Hearth Furnace) é uma tecnologia que utiliza a autorredução para a produção de ferro esponja. Neste processo, aglomerados autorredutores, que podem incluir minério de ferro, finos de carvão, resíduos siderúrgicos e/ou outros materiais, são alimentados em um forno de soleira rotativa. O forno é aquecido até temperaturas elevadas, geralmente acima de 1200°C, em um ambiente controlado com gases redutores, como CO e H₂. Durante a rotação do forno, o material passa por diferentes zonas de temperatura, permitindo sua redução em ferro esponja. Este processo é eficiente na produção de ferro esponja de alta

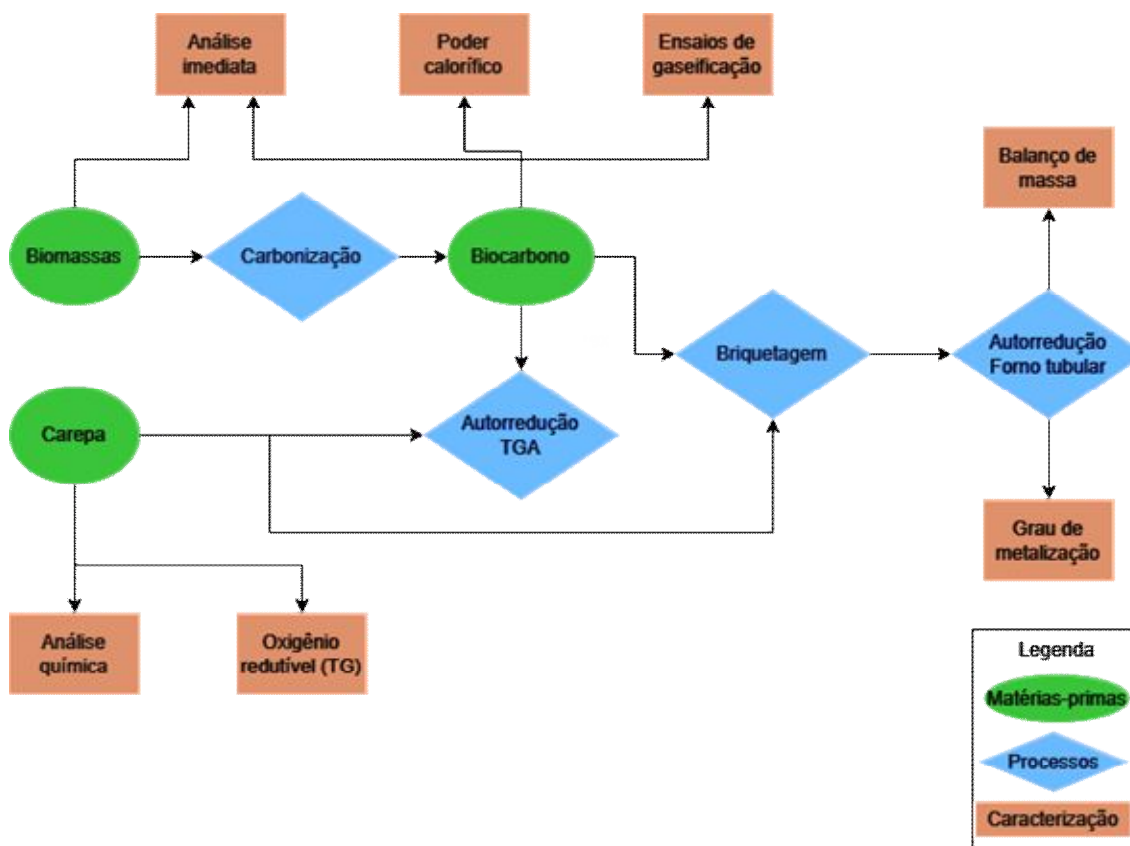
qualidade, com impurezas e teor de carbono ajustável conforme as necessidades do produto final e da pureza das matérias-primas alimentadas. Além disso, o RHF tem a capacidade de processar uma ampla gama de materiais, incluindo minérios finos que não são facilmente utilizados em outros métodos de produção de ferro.

Por fim, o processo TecnoRed destaca-se como uma tecnologia brasileira inovadora para a produção de ferro, utilizando um forno de cuba exclusivo que gera metal líquido como produto final. Esse processo emprega aglomerados autorredutores, curados a frio, formados a partir de uma mistura de fluxantes, ligantes, escorificantes, fundentes, finos de minério de ferro e/ou resíduos ferrosos, combinados com um agente redutor carbonoso, como finos de carvão mineral, vegetal ou coque de petróleo. Os aglomerados são então submetidos à redução e fusão. Devido às suas características distintas, este forno permite a utilização flexível de combustíveis sólidos de baixo custo, como coque verde de petróleo, carvão mineral ou semicoques. O processo resulta na produção de metal líquido e escória com propriedades comparáveis às obtidas por métodos convencionais. (D'ABREU et al., 2008; NOLDIN JÚNIOR, 2020; ROSSO NETO, 2024).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais iniciais deste estudo foram biomassas de bagaço de cana de açúcar e eucalipto, além de carepa siderúrgica e o antracito. Primeiramente, as biomassas foram submetidas ao processo de carbonização via pirólise lenta até a temperatura de 600°C, resultando na produção de biocarbonos. Também foram estudadas diferentes temperaturas de carbonização para o eucalipto em termobalança (280°C, 600°C e 800°C). Posteriormente, foram preparadas misturas autorredutoras contendo diferentes proporções de biocarbono e carepa, as quais foram processadas em termobalança. Para ampliar a compreensão dos fenômenos em uma escala maior, essas misturas foram compactadas em briquetes e processadas em um forno tubular em diferentes temperaturas. Sempre que necessário, os materiais foram caracterizados por meio de técnicas como balanço de massa, ICP-OES, análise imediata, poder calorífico, além de análises de ferro total e metálico por via úmida. A Figura 4 apresenta um fluxograma da metodologia.

Figura 4: Fluxograma do trabalho.



4.1 Matérias-primas

As matérias-primas básicas deste estudo foram o bagaço de cana-de-açúcar peletizado, o eucalipto, o antracito e a carepa. As biomassas foram submetidas a um processo de carbonização, resultando na produção de biocarbonos que, juntamente com o antracito, foram utilizados como agentes redutores em estudos de autorredução. Nesse contexto, a carepa, um resíduo gerado pela indústria siderúrgica, desempenhou o papel de fonte de ferro, sendo avaliada quanto à sua viabilidade de recuperação por meio da autorredução

4.1.1 Biomassas

Primeiramente, foram selecionadas amostras de bagaço de cana-de-açúcar peletizado (PBC), uma vez que o bagaço é um resíduo gerado em grande volume no Brasil e pode ser utilizado na forma de carvão vegetal, conforme discutido na Seção 3.2 deste trabalho. Além disso, também foram empregadas amostras de cavacos de eucalipto (EU), devido à sua ampla aplicação como biomassa para a produção de

carvão vegetal na siderurgia. As biomassas foram devidamente secas e separadas em subamostras via quarteamento. A determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo foi realizada através de análise imediata no Laboratório de Siderurgia da UFRGS (LaSid), conforme a Norma ISO 17246:2010. A Figura 5 apresenta as biomassas utilizadas neste estudo.

Figura 5: Biomassas.

Bagaço de cana-de-açúcar



Eucalipto



4.1.2 Antracito

Outro material selecionado para este trabalho foi o antracito (ANT), atuando como uma amostra de referência para fins de comparação dos agentes redutores empregados. O antracito é um tipo de carvão mineral com elevado teor de carbono fixo e baixo conteúdo volátil e é um combustível fóssil utilizado em processos siderúrgicos convencionais. Sua inclusão no estudo permite avaliar o desempenho dos biocarbonos em relação a um carvão mineral, oferecendo uma base comparativa para analisar a viabilidade de substituições sustentáveis no contexto da autorredução.

4.1.3 Carepa

A escolha da carepa como material de estudo neste trabalho é estrategicamente fundamentada no viés de sustentabilidade. Por se tratar de um resíduo gerado nos processos siderúrgicos, a utilização deste material como fonte de ferro para a fabricação de briquetes autorredutores não apenas promove a reutilização de um subproduto industrial, mas também contribui para a redução do impacto ambiental, alinhando-se com os princípios de uma abordagem mais sustentável na indústria metalúrgica.

Para a realização deste estudo, foram recebidos 12 kg de carepa (Figura 6), os quais passaram por um processo de secagem em estufa para aferição da umidade de recebimento. A secagem foi feita a 60°C e a massa aferida a cada hora até a não houvesse variação dentro deste período, que foi atingida em 15 horas. Posteriormente, o material foi quarteado em 16 subamostras, garantindo a representatividade e a uniformidade necessárias para as análises e experimentos propostos neste trabalho. A Figura 7 apresenta uma amostra de carepa, já devidamente seca.

Figura 6: Recebimento da carepa



Figura 7: Amostra de carepa.



Análise química da carepa

Para a caracterização química da carepa, foi empregada a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Esta técnica é amplamente reconhecida pela sua alta sensibilidade e capacidade de análise multielementar em uma ampla faixa de concentrações. No processo de ICP-

OES, a amostra passa por uma digestão ácida e o líquido é atomizado e vaporizado em um plasma de argônio ionizado, gerando emissões de luz características dos elementos presentes na amostra. Essas emissões são então analisadas por um espectrômetro, permitindo a identificação e quantificação dos elementos químicos com precisão e exatidão. Foram analisadas as concentrações de ferro, cálcio, manganês, alumínio, sódio, zinco, magnésio, cromo, potássio, cobre, níquel, fósforo e cádmio.

Adicionalmente a carepa foi caracterizada por meio de análise via úmida, conforme o método ASTM E246-10, para determinar seus teores de ferro total e ferro metálico. Este método envolve a digestão ácida da amostra, seguida da titulação para quantificar os diferentes estados de oxidação do ferro. Foram utilizadas amostras de 200 mg do material moído abaixo de 0,079mm e os ensaios foram realizados em triplicata.

Oxigênio redutível da carepa

Para determinar o oxigênio redutível da carepa foi utilizada a técnica descrita por Bagatini (2011). Foram feitos ensaios em termobalança com atmosfera redutora de CO, seguidos por reoxidação. Inicialmente, a amostra foi aquecida em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) a 60 ml/min até atingir 1100°C e, em seguida, exposta ao gás redutor (CO) a 60 ml/min até que ocorresse a perda de massa máxima do material, indicando a remoção do oxigênio presente na carepa. Após a completa redução da carepa, ar (60 ml/min) foi introduzido no experimento termogravimétrico descrito anteriormente por 45 minutos, com o objetivo de oxidar totalmente o ferro presente na carepa. O ganho de massa após a reoxidação indica o estado de oxidação inicial desta carepa.

O oxigênio redutível da carepa (O_{red}) foi calculado considerando a perda de massa total a partir do momento da entrada do gás redutor (CO) até que houvesse a estabilização da perda de massa. Esse método de cálculo permite uma avaliação precisa da capacidade de redução da carepa, considerando a cinética da reação de redução e garantindo uma medição confiável do teor de oxigênio redutível no material.

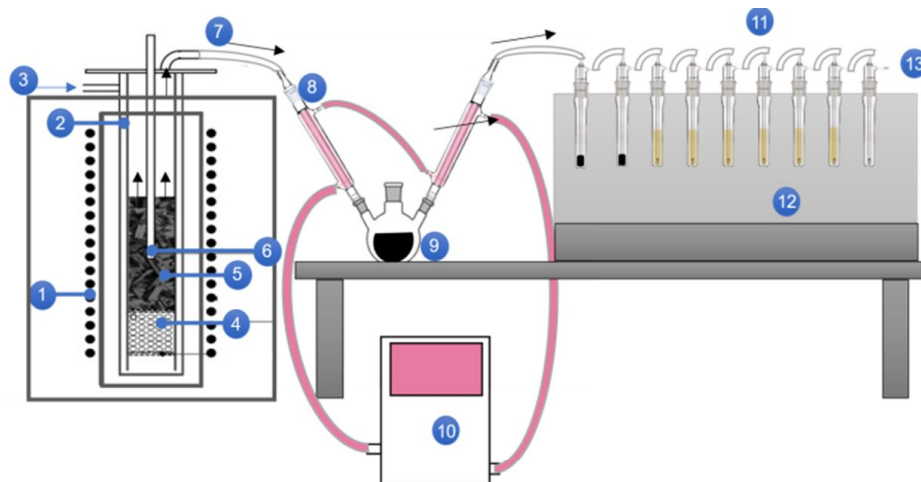
Considerando as massas molares do ferro e do oxigênio, a massa total de cada óxido de ferro pode variar conforme a composição química das fases presentes, sendo de aproximadamente 0,30 para a hematita (Fe_2O_3), 0,28 para a magnetita (Fe_3O_4) e 0,22 para a wüstita (FeO). Como a perda de massa neste experimento está diretamente relacionada à remoção do oxigênio dos óxidos de ferro, será possível identificar as prováveis fases presentes na carepa ao comparar a perda de massa no experimento com as razões teóricas de cada óxido de ferro. Outra forma de avaliar as fases de ferro foi a relação mássica O/Fe, que é de 1,5 para hematita, 1,333 para magnetita, 1,056 para wüstita e 0 para o ferro metálico.

4.2 Carbonização das Biomassas em Forno Tubular

A carbonização de biomassas via pirólise lenta para a produção de carvões vegetais é um processo de grande importância não apenas para aplicações ambientais e energéticas, mas também para a indústria siderúrgica. Biocarbonos produzidos por pirólise lenta apresentam propriedades físico-químicas que os tornam adequados para uso na siderurgia, especialmente em processos de redução de minérios de ferro.

Os materiais foram tratados termicamente no LaSid/UFRGS em um forno resistivo vertical com reator de aço inoxidável de 700 mm de diâmetro conectado a um sistema de condensação de bio-óleo, formado por dois condensadores, um balão de vidro, 9 impingers e um banho de circulação termostático, para que fossem calculados os respectivos rendimentos de biocarbono, bio-óleo e gases não condensáveis. A Figura 8 apresenta o sistema de carbonização de biomassas. As amostras de biomassa foram pesadas antes dos testes de carbonização. Após o processo, o biocarbono gerado e os bio-óleos condensados nas vidrarias foram pesados. A massa dos gases não condensáveis foi calculada por diferença. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 8: Sistema de carbonização de biomassas.



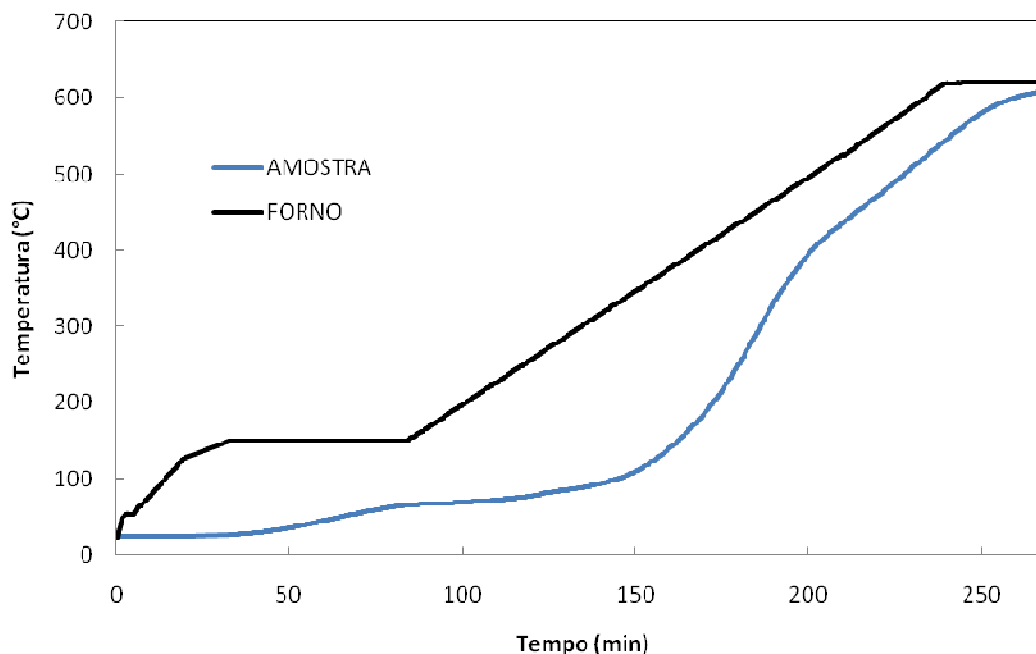
- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. Forno resistivo | 7. Saída dos gases de pirólise |
| 2. Retorta de metálica | 8. Condensadores |
| 3. Entrada de N ₂ | 9. Balão de captura de condensáveis |
| 4. Esferas de pré aquecimento de gás | 10. Chiller para resfriamento do sistema de condensação |
| 5. Leito de biomassa | 11. 9 impingers para captura de condensáveis |
| 6. Termopar central da amostra | 12. Saída de gases não condensáveis |



Para garantir que essas biomassas adquirissem as características desejadas em termos de teor de carbono fixo (em torno de 80%), foi estabelecida uma temperatura alvo de 600°C ao final do processo. As etapas de carbonização iniciaram com o aquecimento do forno até atingir 150°C, seguido por uma isoterma de uma hora nessa temperatura. Em seguida, ocorreu o aquecimento do forno até 610°C, mantendo-se uma isoterma nessa temperatura até que a amostra atingisse o

nível desejado de carbonização. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min. A Figura 9 ilustra o programa de aquecimento do forno.

Figura 9: Programa de aquecimento do forno.



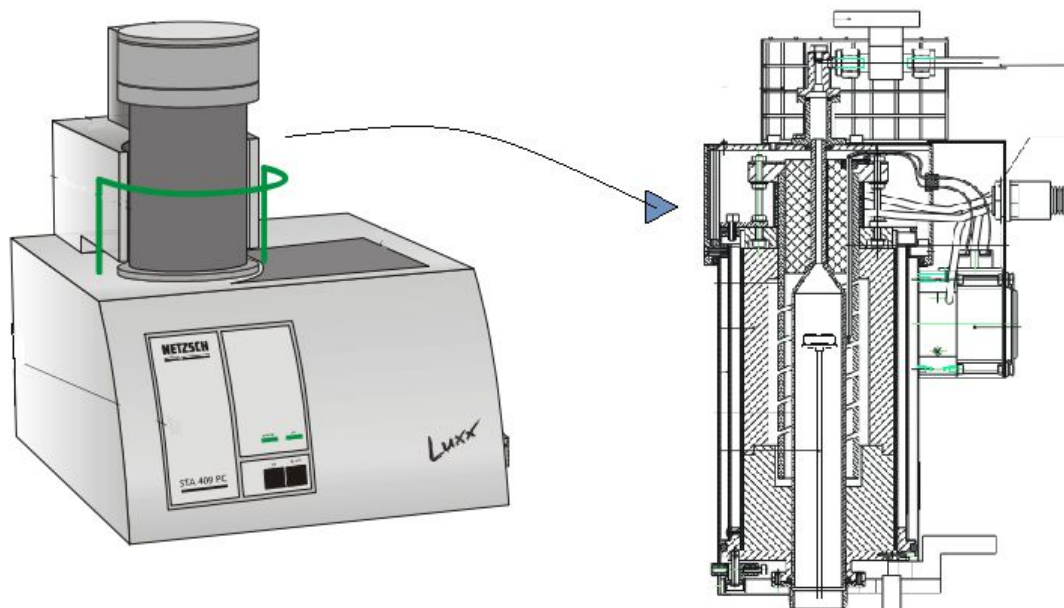
4.3 Caracterização dos Agentes Redutores

A caracterização dos biocarbonos de bagaço de cana (BI-PBC), eucalipto (BI-EU) e do antracito (ANT) foi realizada por meio da análise imediata, seguindo os procedimentos descritos na norma ISO 17426 (2010). Essa análise incluiu a determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e, por diferença, os teores de carbono fixo presente nos materiais. Além disso, foi realizado o ensaio de poder calorífico dos biocarbonos com o objetivo de determinar o calor gerado pela combustão completa dos materiais a volume constante. Esse procedimento foi conduzido em uma bomba calorimétrica IKA C 200 de acordo com as diretrizes estabelecidas na norma ISO 1928 (2020). Essas informações desempenham um papel crucial na escolha e na adequação dos carvões em uma variedade de contextos industriais.

Para avaliar a reatividade dos materiais, foram realizados ensaios de gaseificação em termobalança. Utilizaram-se amostras de 40 mg de cada agente

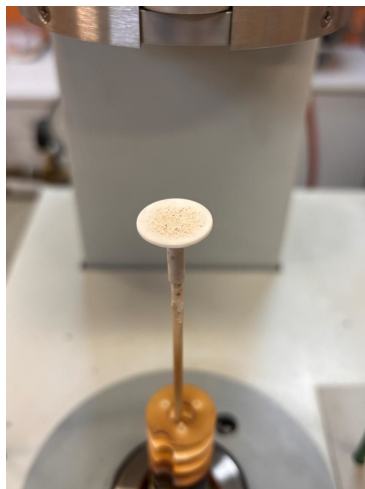
redutor moídos abaixo de 0,074mm, aquecendo-as da temperatura ambiente até 1100°C a uma taxa de 20°C/min, em uma atmosfera de CO₂ com vazão de 60 ml/min. Para todos os ensaios termogravimétricos deste estudo foi utilizado o equipamento do modelo STA 409 PC[®] da fabricante NETZSCH acoplado a um computador, a Figura 10 apresenta um esquema do equipamento. Neste ensaio específico foram utilizados cadinhos do tipo prato como visto na Figura 11. As análises foram feitas em termos da perda de massa de cada material em função do tempo, de forma que materiais mais reativos gaseificam e, conseqüentemente perdem massa, em tempos e temperaturas menores. Para todos os ensaios feitos neste equipamento, são feitos testes brancos para descontar os efeitos do empuxo no cadinho.

Figura 10: Esquema da termobalança STA 409 PC.



Fonte: adaptado de NETZSCH.

Figura 11: Cadinho do tipo prato.

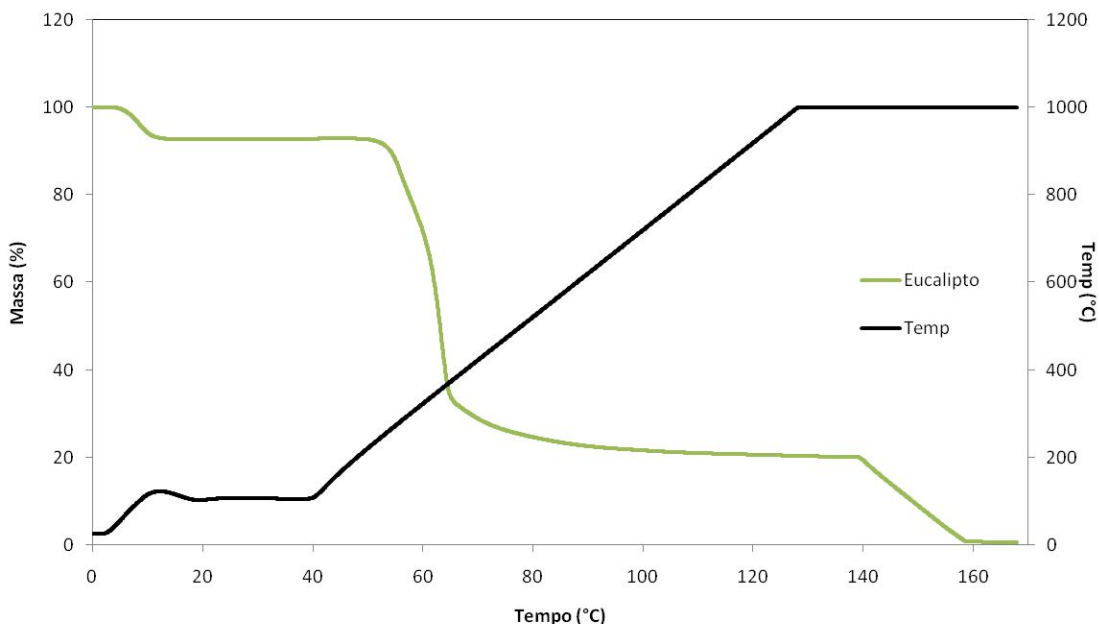


4.4 Carbonização das Biomassas em Termobalança

Foram conduzidos experimentos em termobalança com o objetivo de avaliar a carbonização de biomassa de eucalipto em diferentes temperaturas para aplicação dos diferentes biocarbonos em misturas autorredutoras com a carepa. Inicialmente, foi realizado um ensaio preliminar para caracterizar a biomassa crua, quantificando os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, semelhante a um teste de análise imediata.

O ensaio foi realizado com uma amostra de 80 mg de granulometria inferior a 0,079 mm e teve cinco diferentes etapas. Inicialmente, a amostra foi aquecida até 105°C a uma taxa de 20°C/min, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos para eliminar toda a umidade presente. Em seguida, a temperatura foi elevada até 1000°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo por mais 10 minutos nessa temperatura, permitindo a completa liberação dos materiais voláteis. Durante essas etapas, o ensaio foi conduzido em atmosfera inerte com vazão de 60 ml/min de nitrogênio. Ao final, mantendo a temperatura em 1000°C, a atmosfera foi alterada para 60 ml/min de ar sintético, promovendo o consumo do material carbonoso restante, de modo que a massa residual correspondia exclusivamente às cinzas da amostra. A Figura 12 representa o perfil térmico e a variação de massa da amostra de eucalipto durante o ensaio.

Figura 12: Perfil térmico e perda de massa da pirólise da biomassa de eucalipto até 1000°C.



Com base nas perdas de massa registradas em cada etapa do ensaio inicial, foi possível calcular os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas da amostra de eucalipto. Posteriormente, foram realizadas três pirólises adicionais do eucalipto em termobalança, com temperaturas finais de 280°C, 600°C e 800°C, gerando três diferentes biocarbons. Os ensaios foram conduzidos sob uma vazão de 60 ml/min de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Ao atingir a temperatura alvo, o material foi mantido na mesma por 10 minutos antes do encerramento do ensaio. Para a caracterização dos biocarbons produzidos, considerou-se que toda a perda de massa ocorreu devido à eliminação de umidade e materiais voláteis, permanecendo constantes as frações de cinzas e carbono fixo.

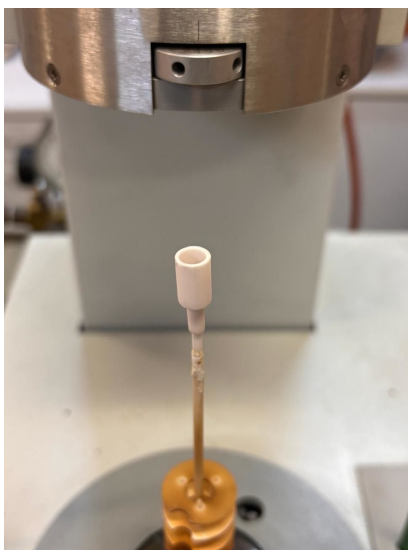
4.5 Autorredução em termobalança

Foram conduzidos ensaios de autorredução em termobalança com o propósito de alcançar dois objetivos distintos. O primeiro consistiu em determinar a relação ótima entre a quantidade de carepa e o agente redutor utilizado. Essa análise visou identificar a proporção ideal desses componentes para maximizar o processo de redução e obter resultados eficientes. O segundo objetivo dos ensaios foi comparar o desempenho de diferentes agentes redutores em termos de velocidades e temperaturas típicas de redução. Essa comparação permitiu avaliar a

eficácia e a viabilidade dos diferentes agentes redutores em condições similares às encontradas em processos industriais, fornecendo insights valiosos para a otimização e a seleção de materiais em aplicações metalúrgicas e siderúrgicas.

Foram utilizadas amostras de 100 mg e granulometria inferior a 0,079 mm. As misturas foram feitas em um vidro de relógio com a massa exata de cada um dos componentes e transferidas para o cadinho. Inicialmente foram aquecidas até 650°C a uma taxa de aquecimento de 40°C/min. Posteriormente, o aquecimento foi continuado até atingir 1100°C, porém a uma taxa mais moderada de 10°C/min, visando uma transição suave para temperaturas mais elevadas onde são esperadas as reações de autorredução. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte, com uma vazão constante de nitrogênio de 80 mL/min, proporcionando um ambiente controlado e não reativo. Para estes ensaios foram utilizados cadinhos do tipo copo, como apresentado na Figura 13.

Figura 13: Cadinho tipo copo.



Para determinar a relação ótima entre a carepa e o agente redutor, foram utilizadas misturas do material com biocarbono de eucalipto (BI-EU) previamente caracterizado. A Tabela 1 apresenta as diferentes combinações testadas, variando as proporções de carepa e biocarbono de eucalipto. A determinação da mistura ótima entre a carepa e o agente redutor baseou-se na análise da perda de massa da carepa durante os ensaios de autorredução em termobalança.

Tabela 1: Misturas de carepa e biocarbono de eucalipto.

Mistura	1	2	3	4	5
Carepa	0,9	0,85	0,82	0,8	0,75
BI-EU	0,1	0,15	0,18	0,2	0,25

Outra forma de avaliar as misturas autorredutoras foi por meio dos cálculos da fração reagida (F). A fração reagida é definida como a relação entre a perda de massa experimental observada durante os testes e a perda de massa máxima teórica, que considera a soma do consumo do oxigênio redutível presente na carepa, dos voláteis e do carbono fixo contidos nos agentes redutores utilizados. A fração reagida é um número adimensional que varia de 0 a 1, onde valores próximos de 1 indicam o consumo total dos materiais envolvidos no processo.

A mistura que apresentou a maior perda de massa e melhores resultados de fração reagida foi considerada a mistura ideal para o processo. Uma mistura desbalanceada com falta de carbono apresenta menor perda de massa, pois sobra oxigênio ligado ao ferro, impedindo a redução completa do material. Em contrapartida, o excesso de carbono remove todo o oxigênio redutível, mas deixa resíduo de carbono, resultando em maior massa final. A mistura ideal é aquela em que tanto o carbono quanto o oxigênio são completamente consumidos.

Com base no teor de carbono fixo dos biocarbonos de eucalipto, foram estabelecidas as misturas ótimas para os biocarbono de bagaço de cana (BI-PBC) quanto para o antracito (ANT). Foi mantida a relação mássica de carbono fixo e carepa. Posteriormente, os ensaios de autorredução foram repetidos nas mesmas condições experimentais para permitir a comparação do desempenho de autorredução entre os diferentes agentes redutores.

Novamente utilizando o teor de carbono fixo do biocarbono de eucalipto como referência, foi possível estabelecer as misturas ótimas para os biocarbonos gerados em termobalança a diferentes temperaturas de carbonização: 280 °C, 600 °C e 800 °C, denominados BI-TG-EU280, BI-TG-EU600 e BI-TG-EU800, respectivamente. Para avaliar a autorredução dos diferentes agentes redutores foi novamente analisada a perda de massa e a fração reagida.

4.6 Briquetagem

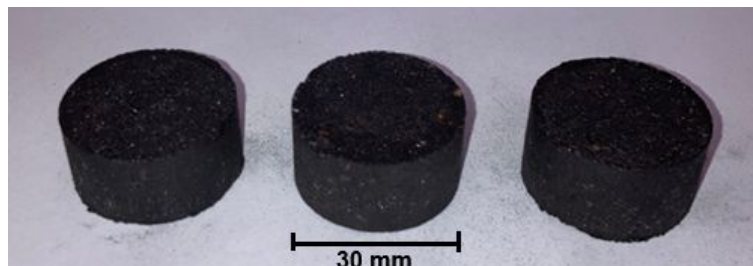
Para o processo de briquetagem, os materiais foram inicialmente moídos abaixo de 1 mm, garantindo uma granulometria adequada para a compactação. Em seguida, foram produzidas misturas, de carepa de aço com três diferentes agentes redutores (biocarbono de eucalipto, biocarbono de bagaço de cana e antracito) de forma individual. Como agente aglomerante foi utilizado 5% de amido pré-gel em termos mássicos. Essas misturas foram homogeneizadas em um agitador do tipo Wagner por um período de 12 horas, garantindo uma distribuição uniforme dos componentes.

Os briquetes foram produzidos utilizando cerca de 30g de massa das misturas, adicionando-se também aproximadamente 5% de água para facilitar o processo de compactação. A composição de cada briquete é apresentada na Tabela 2. Esse processo foi conduzido em uma prensa hidráulica de laboratório, aplicando-se uma pressão de 30 kPa por um período de 60 segundos contados a partir do alcance da pressão desejada. A matriz utilizada foi circular, com diâmetro de 30mm. Após a compactação, os briquetes foram transferidos para uma estufa e secos a uma temperatura de 40°C por 24 horas, garantindo a remoção completa da umidade e a obtenção de briquetes sólidos e resistentes. A Figura 14 demonstra alguns briquetes produzidos no contexto deste estudo.

Tabela 2: Composição dos briquetes.

	Carepa (g)	Redutor (g)	Amido (g)	Água (g)
BI-PBC	22,8	5,7	1,5	1,5
BI-EU	23,37	5,13	1,5	1,5
Antracito	23,23	5,27	1,5	1,5

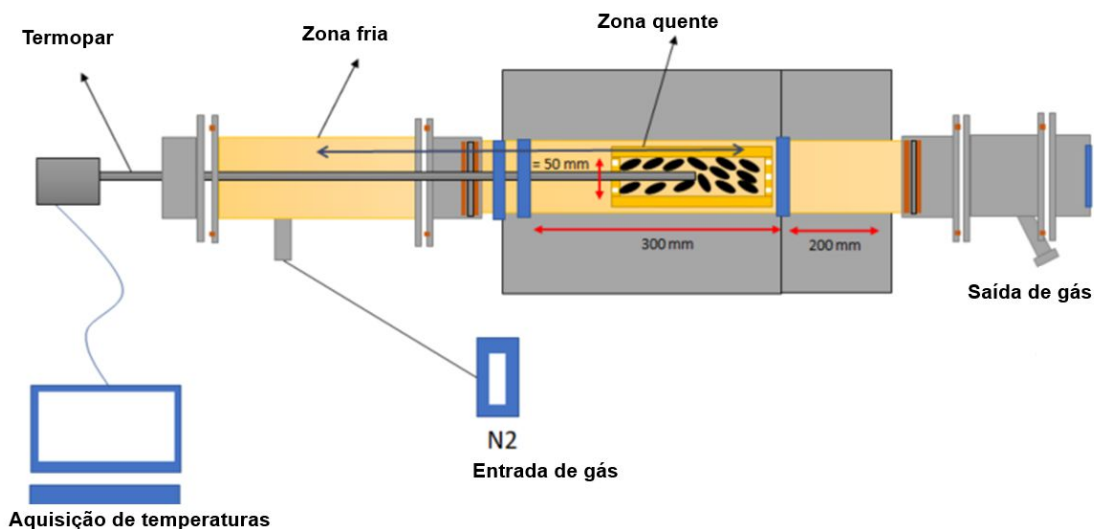
Figura 14: Briquetes de misturas autorredutoras.



4.7 Autorredução em forno tubular

Os experimentos de autorredução em maior escala foram conduzidos em um equipamento desenvolvido no Laboratório de Siderurgia (LaSid), em colaboração com a fabricante Sanchis. Esse novo equipamento foi especialmente projetado para simular condições industriais de autorredução em escala piloto, permitindo a avaliação precisa e detalhada do desempenho de diferentes tipos de briquetes e matérias-primas em condições próximas às reais de produção siderúrgica. Além disso, este tipo de estudo permite avaliar os efeitos de fenômenos como a transferência de calor no briquete, fator que não é evidenciado nos ensaios de termobalança. A Figura 15 demonstra o projeto do forno utilizado neste trabalho. Aqui o objetivo foi avaliar a autorredução a carepa com biocarbonos sem foco em nenhum reator específico, por isso se trabalhou em atmosfera inerte com vazão de nitrogênio.

Figura 15: Projeto do forno utilizado no trabalho.



O equipamento foi projetado com uma zona de aquecimento capaz de atingir temperaturas de até 1200°C, garantindo condições ideais para o processo de autorredução dos briquetes. O equipamento possui uma zona fria onde o material é mantido até que o reator atinja a temperatura alvo e após o ensaio possa ser resfriado sob atmosfera controlada, evitando reações indesejadas. A entrada de gás é feita com engate rápido, conectada à rede de gases do laboratório. O reator em si (zona quente) é feito de quartzo e equipado com duas zonas de aquecimento por resistências elétricas. O forno está equipado com três mostradores de temperatura: um para monitorar a temperatura da amostra e dois para a zona quente do forno, garantindo o controle e a precisão necessários durante todo o processo experimental. A Figura 16 traz algumas imagens do forno, instalado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS. É possível identificar a parte interna do reator onde são carregados os briquetes.

Figura 16: Forno tubular.

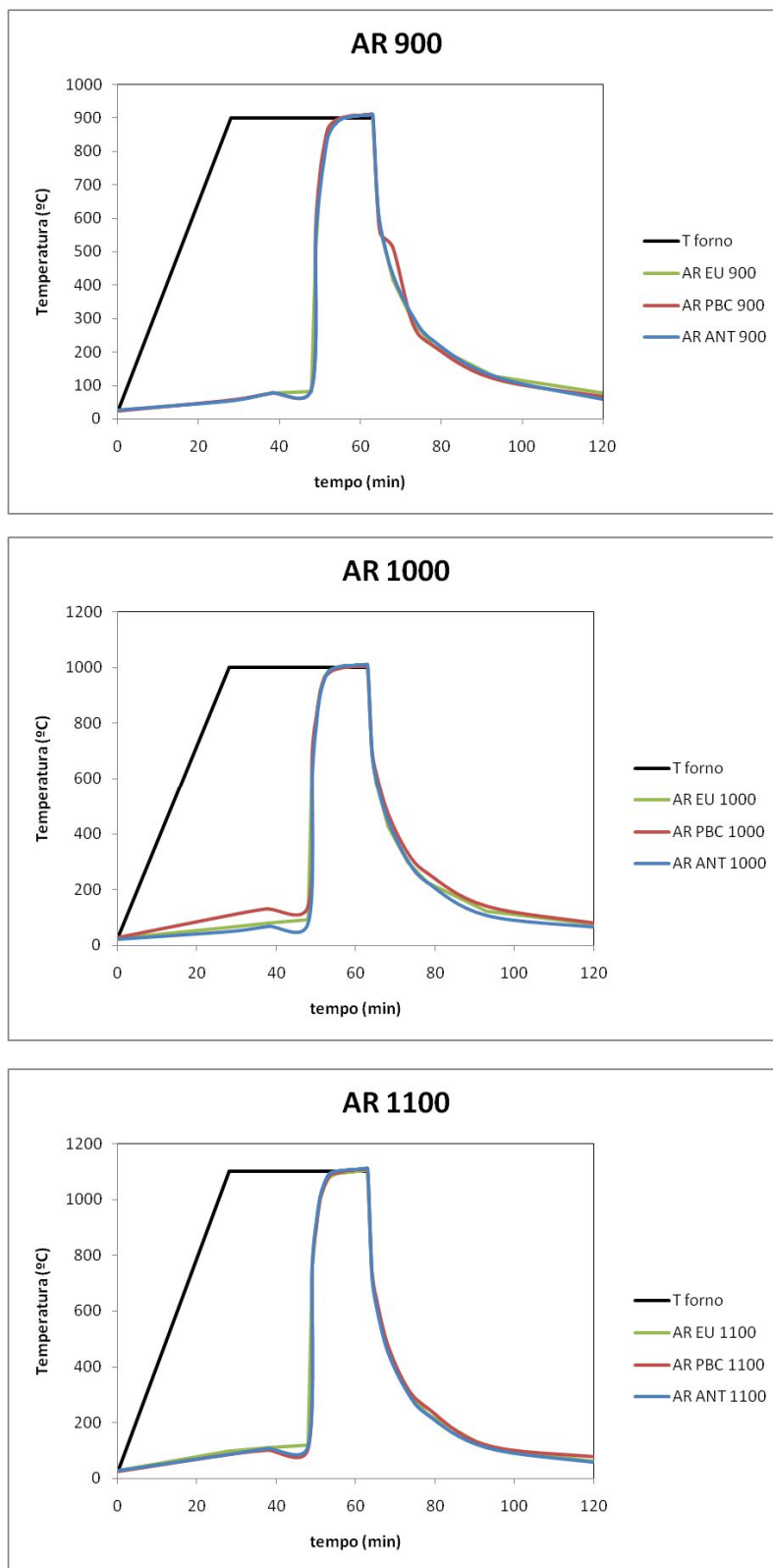


Para os testes de autorredução, foram utilizados três briquetes de aproximadamente 30 gramas que foram inseridos no cartucho móvel e posicionados na zona fria, onde foram mantidos durante o processo de aquecimento até que o forno atingisse a temperatura alvo. Durante este processo, a zona fria não apresentou temperaturas superiores a 118°C, garantindo que não houvesse decomposição do amido, que ocorre por volta dos 300°C (SCHLEMMER, 2010). Os testes foram realizados até as temperaturas finais de 900°C, 1000°C e 1100°C para avaliar o comportamento da autorredução em função da temperatura. Esse aquecimento foi realizado em atmosfera inerte, com uma vazão de nitrogênio (N₂) de 8 L/min, garantindo condições de atmosfera inerte. Uma vez que a temperatura desejada é alcançada, foram contados 20 minutos para assegurar a homogeneidade térmica antes de mover o cartucho e apenas nesse momento os briquetes entraram em contato com a zona quente do forno. Nessa etapa, inicia-se o processo de autorredução dos briquetes, que teve uma duração de 15 minutos, período durante o qual ocorrem as reações químicas esperadas para a redução do ferro contido na carepa. Ao final do tempo de ensaio, o cartucho foi deslocado para a zona de resfriamento, ainda em atmosfera inerte, para evitar qualquer reoxidação dos materiais e interromper os processos de redução, garantindo a preservação das condições alcançadas durante o processo de autorredução.

A Figura 17 ilustra esses perfis, evidenciando as variações de temperatura que ocorrem durante os ensaios e proporcionando uma visão detalhada do

desempenho térmico das misturas autorredutoras. O resfriamento se deu em uma hora a uma taxa média de 17,9°C/min para os ensaios de 1100°C e 14,3°C/min para os ensaios de 900°C.

Figura 17: Perfis térmicos da autorredução em forno tubular.



4.8 Caracterização dos briquetes

Ao final do processamento, foi aferida a massa dos briquetes de cada um dos ensaios para que fosse realizado um balanço de massa do processo. A perda de massa observada durante os experimentos pode ser associada ao fenômeno de redução dos óxidos de ferro presente na carepa. Este processo envolve a transformação dos óxidos de ferro em ferro metálico, resultando na liberação de oxigênio, consumo de carbono e conseqüente diminuição da massa da amostra. Desta forma, maiores perdas de massa indicam um maior grau de redução, refletindo uma conversão mais eficiente dos óxidos de ferro. Assim, considerando a perda de massa como um indicador direto da redução da carepa nos briquetes.

Aqui também foi avaliada a fração reagida (F) das misturas autorredutoras, com uma pequena diferença dos cálculos anteriores. Nos briquetes também é levado em consideração o consumo do ligante (amido) na perda de massa teórica, se somando ao consumo do oxigênio redutível da carepa, dos voláteis e do carbono fixo dos agentes redutores.

Os briquetes também foram caracterizados por meio de análise via úmida, conforme o método ASTM E246-10, para determinar seus teores de ferro total e ferro metálico. A técnica envolve a digestão ácida da amostra, seguida da titulação para quantificar os diferentes estados de oxidação do ferro. Foram utilizadas amostras de 200 mg do material moído abaixo de 0,079 mm e os ensaios foram realizados em triplicata. Com estes dados também foi calculado o grau de metalização, que consiste na razão entre o ferro metálico e o ferro total de cada amostra segundo a Equação 10.

$$\text{Grau de metalização} = \text{Ferro metálico} / \text{Ferro total} \quad (10)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das biomassas

Os resultados da caracterização das biomassas via análise imediata encontram-se na Tabela 3. O teor de cinzas do bagaço de cana de açúcar foi consideravelmente maior, apresentando 4,1% contra os 0,1% do eucalipto. Além disso, o teor de carbono fixo do eucalipto foi maior, com 17,5%. Esses dados indicam que o eucalipto possui uma composição mais adequada para a produção de biocarbono de melhor qualidade a 600°C, enquanto o bagaço de cana apresenta um teor de cinzas mais elevado, o que pode influenciar negativamente suas propriedades como redutor. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. Pohlmann (2014) encontrou resultados semelhantes para cavacos de eucalipto enquanto Soares (2014) e Batista (2023) para o bagaço de cana de açúcar.

Tabela 3: Análise imediata das biomassas.

Eucalipto	Análise Imediata	Pohlmann (2014)
Umidade (%)	6,8	11,07
Voláteis (%) (b.s.)	82,4	82,55
Carbono fixo, % (b.s.)	17,5	16,66
Cinzas, % (b.s.)	0,1	0,79

Bagaço de cana-de-çúcar	Análise Imediata	Batista (2023)
Umidade (%)	8,9	-
Voláteis (%) (b.s.)	80,4	81,36
Carbono fixo, % (b.s.)	15,5	14,39
Cinzas, % (b.s.)	4,1	4,15

O teor de cinzas do bagaço de cana pode estar relacionado a impurezas presentes nessa matéria-prima, como partículas de solo aderidas durante o processo de colheita, transporte e armazenagem. Embora não tenha sido possível realizar a caracterização química dessas cinzas, a literatura indica que elas costumam ser compostas por óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O e MgO . A presença desses constituintes pode afetar negativamente algumas aplicações siderúrgicas, principalmente devido ao seu impacto na formação de escória, aumento da viscosidade e redução da eficiência de processos térmicos. Além disso,

elementos como o potássio (K) podem contribuir para a corrosão de refratários e danos aos equipamentos (BATISTA, 2023).

5.2 Balanço de massa das carbonizações

Os rendimentos médios para o biocarbono de bagaço de cana e o biocarbono eucalipto estão apresentados na Tabela 4. Também são apresentados os rendimentos de gases condensáveis e não condensáveis.

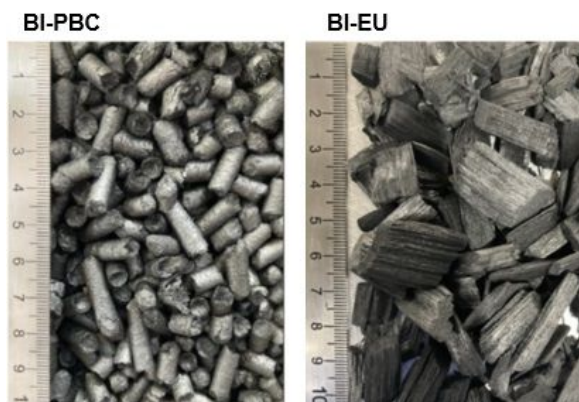
Tabela 4: Rendimentos de carbonização.

Rendimentos	Biocarbono	Condensável	Não condensável
PBC	25,72%	46,71%	27,57%
EU	27,63%	40,18%	32,19%

Os resultados obtidos para os rendimentos de biocarbono estão em conformidade com a literatura. De acordo com o estudo de Felipe (2023), os rendimentos para a carbonização de eucalipto seguem os padrões esperados, considerando as condições de temperatura e tempo de processo. Da mesma forma, os rendimentos obtidos para o bagaço de cana estão alinhados com os valores relatados por Miranda Gonçalves (2020), que estudou a carbonização desse resíduo agroindustrial e observou resultados semelhantes. Os autores observaram que a massa de biocarbono resultante tende a diminuir com o aumento da temperatura de carbonização, devido à maior volatilização de materiais como água e compostos orgânicos, enquanto elementos como o carbono fixo se concentram no produto final.

A composição química das biomassas tem um impacto significativo nos rendimentos da carbonização. Eucaliptos, que geralmente possuem uma maior concentração de celulose e lignina, tendem a produzir mais biocarbono e gases não condensáveis, enquanto o bagaço de cana de açúcar, frequentemente rico em hemicelulose, resulta em um maior rendimento de bio-óleo (FELIPE, 2023; DE MIRANDA GONÇALVES, 2020). Essas variações refletem as características estruturais e térmicas dos componentes principais das biomassas. A Figura 18 apresenta os biocarbonos gerados.

Figura 18: Biocarbonos de eucalipto e bagaço de cana de açúcar.



5.3 Caracterização dos biocarbonos

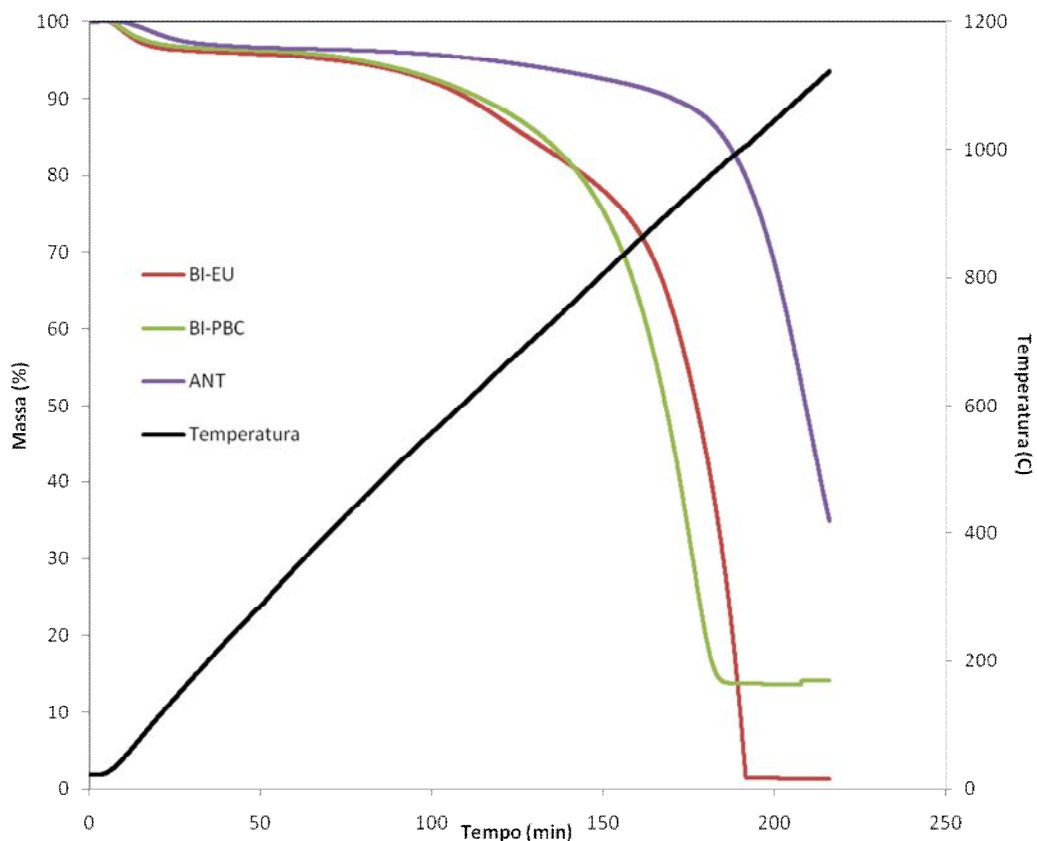
A Tabela 5 mostra os resultados da análise imediata e do poder calorífico dos biocarbonos e do antracito. O biocarbono de eucalipto obteve os resultados esperados, se aproximando e inclusive superando o antracito em termos de teor de carbono fixo e poder calorífico, e tendo um teor de cinzas menor. Além disso, ele apresentou uma quantidade maior de matéria volátil. Em contraste, o biocarbono de bagaço de cana de açúcar mostrou valores mais baixos de carbono fixo e uma porcentagem elevada de cinzas.

Tabela 5: Caracterização dos biocarbonos.

	Cinzas, % (b.s.)	Matéria volátil, % (b.s.)	Carbono fixo, % (b.s.)	Poder calorífico superior, MJ/kg (b.s.)
BI-PBC	12,10	11,70	75,90	29,8
BI-EU	0,70	12,30	87,10	32,5
ANT	9,50	6,20	84,30	27,4

A Figura 19 apresenta os resultados de gaseificação dos agentes redutores. Como pode ser observado, as biomassas foram mais reativas, atingindo a perda de massa em temperaturas e tempos menores quando comparadas ao antracito, resultados estes que são condizentes com os encontrados na literatura (POHLMANN, 2014).

Figura 19: Ensaio de gaseificação dos agentes redutores.



Em baixas temperaturas, até 400°C, a perda de massa dos carvões é pequena, resultando principalmente da evaporação da umidade e de uma leve desvolatilização (FRAGA 2019), com valores semelhantes tanto para os biocarvões quanto para o antracito. Entre 400°C e 950°C, a perda de massa dos biocarvões ocorre de forma mais acelerada, associada à gaseificação e à decomposição de materiais voláteis (FRAGA, 2019), enquanto no antracito esse fenômeno acontece de forma mais lenta, acelerando apenas após os 950°C. A partir dessa temperatura, os biocarvões atingem uma massa estável, sendo que o eucalipto apresenta uma massa final menor devido ao seu menor teor de cinzas em comparação ao bagaço de cana de açúcar. Por outro lado, o antracito não atingiu a estabilidade mesmo após 220 minutos de ensaio.

A diferença na massa final entre os biocarbonos pode ser explicada pelo teor de cinzas desses materiais. O biocarbono de eucalipto apresentou uma perda de massa na casa de 98%, compatível com seu baixo teor de cinzas de 0,7%. Por outro

lado, o biocarbono de bagaço de cana de açúcar apresentou uma perda de massa de aproximadamente 82%, refletindo seu teor mais elevado de cinzas, de 12%.

5.4 Caracterização da carepa

O resultado da caracterização química da carepa via ICP-OS é apresentado na Tabela 6. A composição é predominantemente constituída de ferro (Fe), alinhando-se com os dados encontrados por Bagatini (2011). A presença de contaminantes, definidos como todos os elementos exceto o ferro, foi de 4,51%. Chama a atenção a concentração de cálcio, que pode ser utilizado como elemento de liga, porém geralmente em concentrações muito baixas, na casa de 30 ppm (CARVALHO, 2022). O teor relativamente baixo de contaminantes presente nas carepas favorece sua utilização em diversos processos de reciclagem potencialmente viáveis como em aglomerados autorredutores em forno elétrico a arco (BAGATINI, 2011b) e sinterização para alto-forno (LOBATO, 2015) entre outros.

Tabela 6: Caracterização química da carepa.

	Fe	Ca	Mn	Al	Na	Zn	Mg	Cr	K	Cu	Ni	P	Cd
Valor (g/kg)	662,3	17,7	10,3	5,3	3	2,9	1,9	1,8	0,9	0,6	0,4	0,4	0
Porcentagem (%)	66,2	1,8	1	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0	0	0

Na Tabela 7 são exibidos os resultados da análise de ferro total e ferro metálico por via úmida. Na comparação com a carepa estudada por Buzin (2009) a carepa deste estudo possui valores ligeiramente inferiores para todos os parâmetros.

Tabela 7: Análise de ferro total e ferro metálico por via úmida.

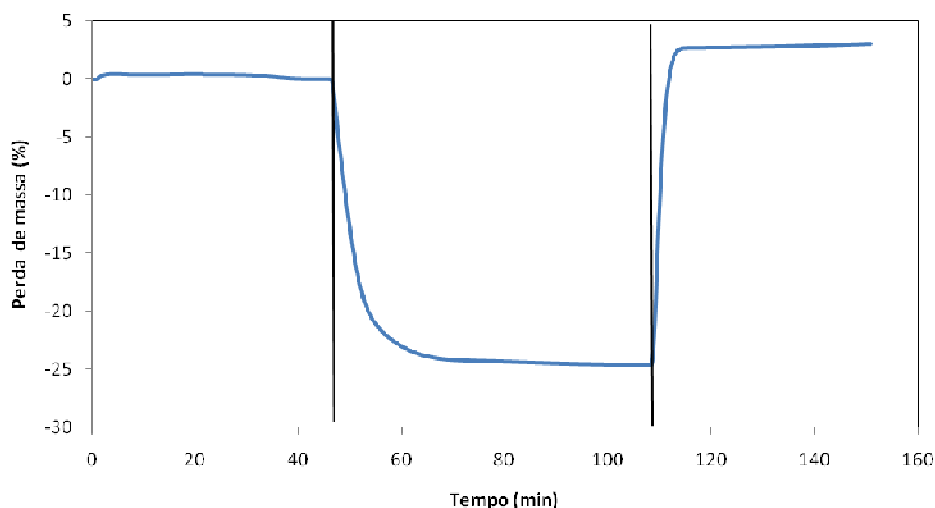
	Ferro total	Ferro metálico	Grau de metalização
Fe carepa	66,19	1,07	1,62
Buzin (2009)	70,20	2,02	2,88

5.5 Oxigênio redutível da carepa

A Figura 20 ilustra o ensaio de redução/oxidação da carepa. Na primeira etapa, a carepa é aquecida em uma atmosfera inerte, durante a qual a pequena perda de massa observada pode ser atribuída à remoção de umidade, volatilização de óleos e decomposição de fases, resultando na produção de H₂O e CO₂. Na segunda etapa, em uma atmosfera redutora, a perda de massa ocorre

principalmente devido às reações de redução dos óxidos de ferro, associadas ao oxigênio redutível da amostra, estimado em 24,7%. Este valor é ligeiramente superior aos 22% observado por Bagatini et al. (2011a), indicando um maior grau de oxidação.

Figura 20: Redução da Carepa via CO.



Considerando que os óxidos de ferro wüstita, magnetita e hematita possuem concentrações mássicas de oxigênio de aproximadamente 22%, 27% e 30%, respectivamente, isso sugere que a carepa é constituída principalmente por wüstita, com menores quantidades de magnetita e hematita. Após a injeção de ar no sistema, houve um aumento de massa de 27,7%, valor este superior ao obtido na etapa de redução e que indica um grau de oxidação superior ao inicial. Considerando os valores de Fe total obtidos na análise de ICP (66,19%) e o aumento de peso relativo ao estágio de reoxidação, a relação atômica de oxigênio e ferro obtida foi igual a 1,46, o que indica oxidação quase completa a hematita ($O/Fe = 1,5$). Estas observações estão em consonância com os resultados obtidos por Bagatini (2011a).

5.6 Carbonização das Biomassas em Termobalança

A primeira etapa das pirólises realizadas em termobalança teve como objetivo caracterizar os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas da amostra de biomassa de eucalipto (EU-TG). Esses resultados foram fundamentais para estabelecer uma base de referência para a caracterização dos biocarbonos posteriormente produzidos no mesmo equipamento. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para cada parâmetro. Para vias de comparação, são exibidos também os resultados apresentados anteriormente para a análise imediata do mesmo material. Houve uma pequena diferença entre os valores obtidos em termobalança e por análise imediata (ISO 17426).

Tabela 8: Caracterização da biomassa de eucalipto em TG.

	Umidade (%)	Cinzas, % (b.s.)	Matéria volátil, % (b.s.)	Carbono fixo, % (b.s.)
EU-TG	7,24	0,72	78,37	20,91
EU	6,80	0,10	82,40	17,50

Na segunda etapa, foram realizadas as pirólises da biomassa de eucalipto para as temperaturas de 280°C (BI-EU-TG280), 600°C (BI-EU-TG600) e 800°C (BI-EU-TG800). Esses ensaios permitiram a obtenção de biocarbonos em diferentes condições térmicas, visando avaliar a influência da temperatura no rendimento e nas características do material produzido. A Figura 21 apresenta as curvas de massa registradas durante cada um dos ensaios, destacando as variações de perda de massa ao longo do tempo. Já a Tabela 9 sintetiza a caracterização dos diferentes biocarbonos em termos de cinzas, material volátil e carbono fixo.

Figura 21: Carbonização da biomassa de eucalipto em termobalança em diferentes temperaturas.

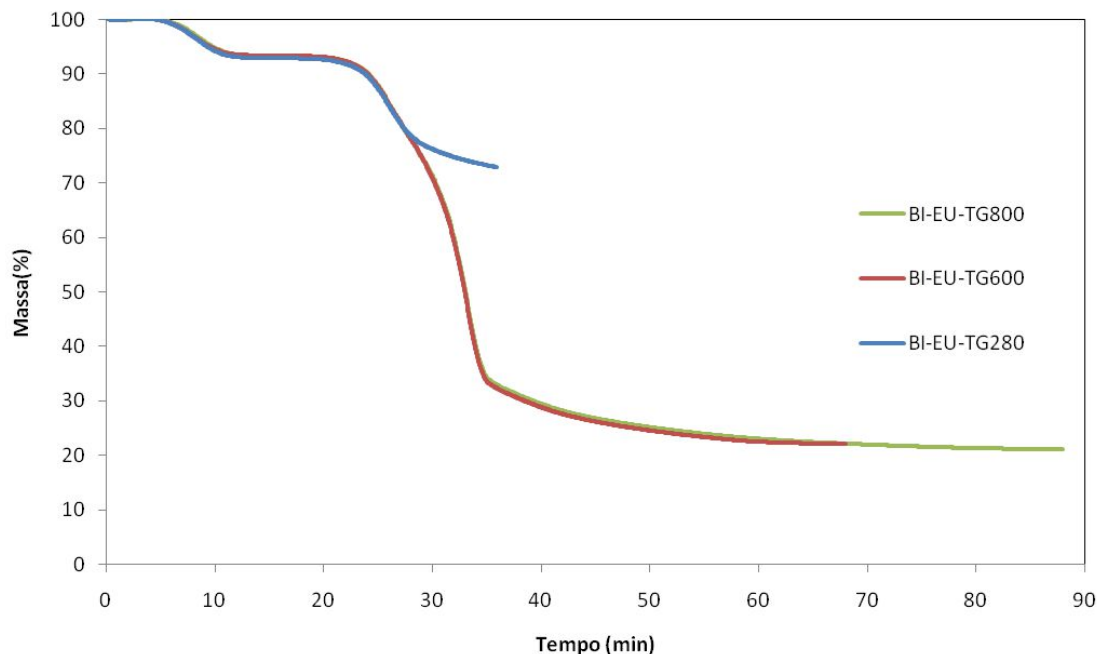


Tabela 9: Caracterização dos biocarbonos de eucalipto gerados em termobalança.

	Cinzas, % (b.s.)	Matéria volátil, % (b.s.)	Carbono fixo, % (b.s.)
BI-EU-TG800	14,71	4,13	92,68
BI-EU-TG600	3,05	8,30	88,65
BI-EU-TG280	0,99	70,31	28,70

De acordo com o esperado, observou-se uma concentração de carbono fixo e de cinzas com o aumento da temperatura no processo de carbonização. Esse comportamento ocorre devido à degradação e ao consumo dos materiais voláteis presentes na biomassa durante o aquecimento, o que resulta em um material residual mais rico em carbono e com maior proporção de cinzas, fenômeno este também observado por Pohlmann (2014).

Comparando os biocarbonos produzidos a 600°C em termobalança e em forno tubular, percebe-se uma diferença no teor de cinzas e matéria volátil dos materiais que ocorre pelo fato de os materiais serem de diferentes amostras e já apresentarem esta diferença quando comparadas as biomassas cruas. Por outro lado, os valores de carbono fixo ficaram relativamente próximos.

5.7 Autorredução em termobalança

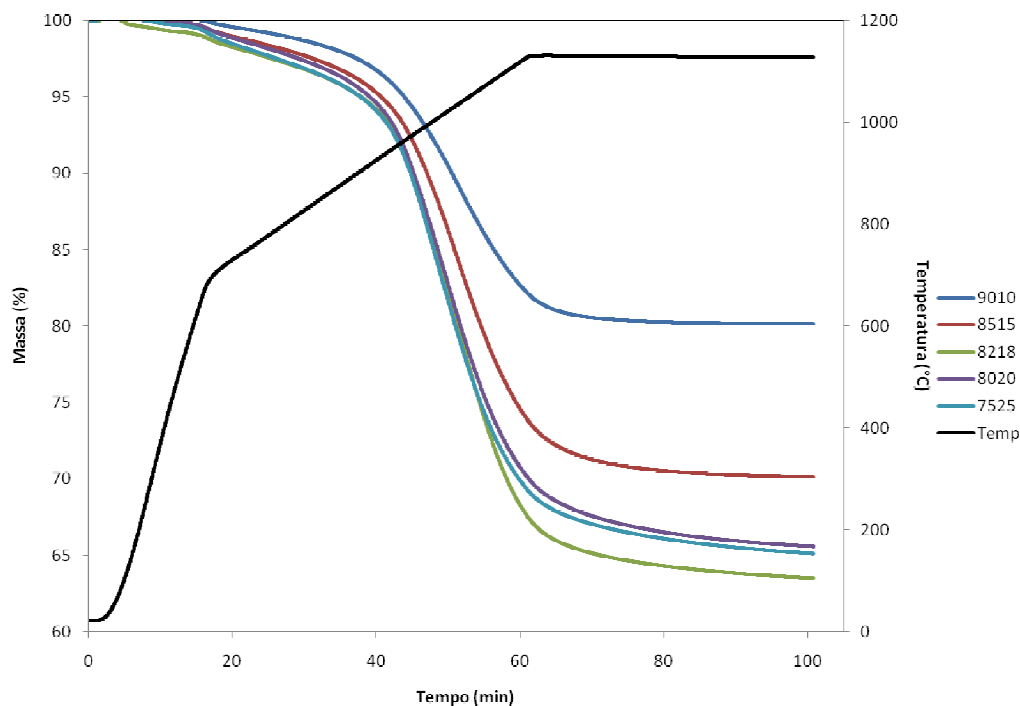
5.7.1 Relação carepa carbono fixo

Para determinar a mistura ótima de agente redutor e carepa para autorredução, foram conduzidos testes em uma termobalança utilizando o biocarbono de eucalipto conforme detalhado na seção 4.5. Cinco misturas foram preparadas com diferentes proporções de carepa e biocarbono conforme apresentado na Tabela 10. A mistura ótima foi definida como aquela que apresentou a maior perda de massa, considerando que essa perda de massa ocorre devido à redução do material. Os resultados são apresentados na Figura 22.

Tabela 10: Misturas autorredutoras de carepa e biocarbono de eucalipto.

Mistura	1	2	3	4	5
Carepa	0,9	0,85	0,82	0,8	0,75
BI-EU	0,1	0,15	0,18	0,2	0,25
C/O	0,39	0,62	0,77	0,88	1,18

Figura 22: Autorredução de misturas de Carepa e BI-EU em termobalança.



A mistura contendo a proporção ótima de carepa e agente redutor deve apresentar a maior perda de massa, indicando a redução completa dos óxidos de

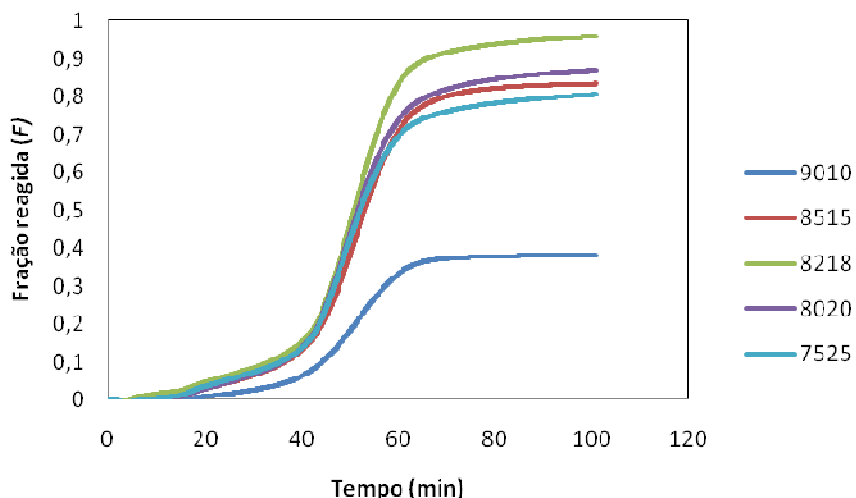
ferro e o consumo do carbono do agente redutor. Quando há um déficit de carbono na mistura, a perda de massa será menor, devido à redução incompleta dos óxidos, já que o carbono disponível não é suficiente para reagir com o oxigênio presente. Por outro lado, em um cenário de excesso de carbono, a perda de massa é limitada pela quantidade de óxidos a serem reduzidos, resultando em maiores massas residuais de carbono, uma vez que parte do agente redutor não participa da reação, e logo menor perda total da mistura autorredutora.

Nos estágios iniciais, até a temperatura de 600°C, as perdas de massa estão associadas principalmente à umidade, neste caso há pouca desvolatilização dos redutores, pois estes já haviam sido pirolisados a esta temperatura. A hematita (Fe_2O_3) é inicialmente reduzida à magnetita (Fe_3O_4) entre 300°C e 600°C. A pequena variação de massa neste intervalo sugere uma baixa concentração deste componente na mistura. A magnetita, por sua vez, é reduzida a wüstita (FeO) entre 500°C e 800°C e a wüstita é reduzida a ferro metálico entre 700°C e 1000°C (MOURÃO et al., 2007). Pode-se perceber que a perda de massa aumenta na faixa de temperatura de redução da wüstita, indicando maior concentração deste óxido de ferro e indo ao encontro do que foi observado na Seção 5.5 deste trabalho.

Conforme os resultados obtidos, verificou-se que a mistura com melhor desempenho foi aquela contendo 18% de biocarbono de eucalipto e 82% de carepa, cuja perda de massa final foi de 36,5%. Para essa mistura a perda de massa máxima possível (perda do material volátil + consumo do carbono fixo + consumo do oxigênio redutível) é de 38,07%, mostrando uma coerência dos resultados. A relação C/O da mistura analisada ficou ligeiramente acima do valor teórico de 0,75, alcançando 0,77. Esse pequeno excesso de carbono em relação ao oxigênio teórico pode ser justificado pela necessidade de compensar perdas de carbono durante o processo de redução, como aquelas causadas por reações paralelas.

Outra forma utilizada para avaliar as misturas autorredutoras foi o cálculo da fração reagida. Os resultados obtidos reforçam o entendimento de que a mistura contendo 18% de biocarbono de eucalipto teve melhor desempenho chegando muito próximo do valor ótimo, com 0,96. A Figura 23 apresenta os gráficos de fração reagida para cada uma das misturas.

Figura 23: Fração reagida das misturas de carepa e biocarbono de eucalipto.



Com base nesses resultados e na caracterização dos carvões utilizados, foram calculadas as misturas ótimas para os outros dois tipos de agentes redutores, biocarbono de bagaço de cana de açúcar e antracito, mantendo a relação de carbono fixo e carepa constante. As composições das misturas autorredutoras para cada tipo de carvão estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Misturas autorredutoras de carepa e diferentes agentes redutores.

	Ag. Redutor	Carepa
BI-EU	0,18	0,82
BI-PBC	0,186	0,814
ANT	0,2	0,8

5.7.2 Autorredução da carepa em termobalança com diferentes agentes redutores

Os ensaios de autorredução em termobalança foram repetidos para as misturas de carepa com os biocarbonos de eucalipto, bagaço de cana de açúcar e antracito. Novamente, a maior perda de massa foi interpretada como maior redução do material, além das perdas de umidade e desvolatilização. Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 24. A Figura 25 mostra o gráfico da derivada DTG (mg/min) e permite avaliar fenômenos como a velocidade e os tempos das reações. Devido à flutuação de temperatura da amostra durante os ensaios, a termobalança encerrava o ensaio sempre que a temperatura ultrapassava 10°C da

temperatura alvo, então neste ensaio teve de ser adotada uma tolerância maior de 50°C.

Figura 24: Autorredução das misturas de carepa e diferentes agentes redutores.

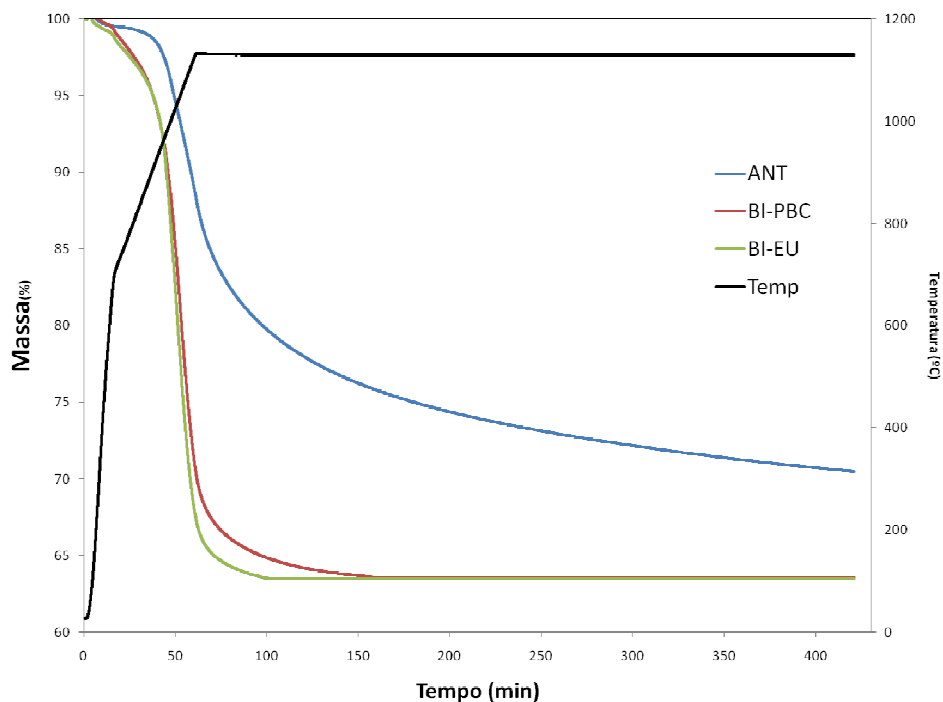
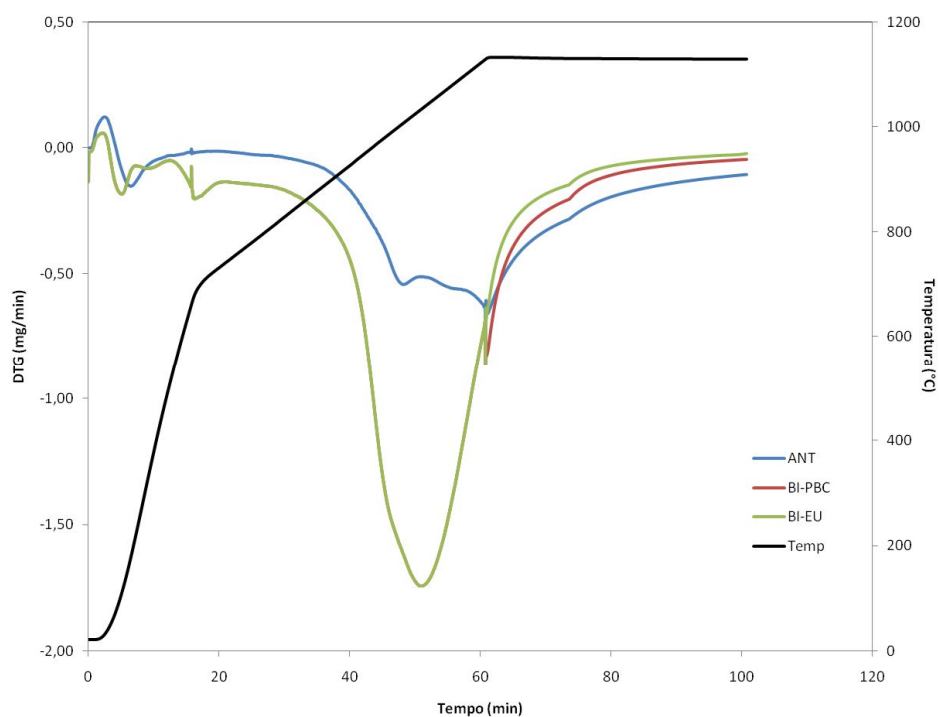


Figura 25: DTG das misturas de carepa e diferentes agentes redutores.



Como observado, as misturas contendo biocarbonos apresentaram uma notável vantagem em termos de velocidade de reação e temperatura de início da redução, pois gaseificam em tempos e temperaturas mais baixos, como visto na Seção 5.3. Os resultados indicaram que o biocarbono teve uma reatividade superior quando comparado ao carvão mineral, como o antracito, começando a redução em temperaturas mais baixas e demonstrando velocidades de reação mais elevadas ao longo do processo, com variações de massa chegando a $-1,74$ mg/min a 1030°C contra $-0,67$ mg/min já na casa dos 1100°C . Essa diferença significativa nas características de reatividade foi consistente com outras pesquisas, como destacado por Noldin Júnior et al. (2020), que também relatou resultados similares ao encontrar uma maior eficiência de carvões vegetais em processos de autorredução de minérios de ferro.

A análise da mistura que inclui antracito revelou um comportamento interessante durante os ensaios em termobalança, onde a perda de massa não alcançou estabilidade mesmo após 7 horas de exposição às condições de temperatura e atmosfera controladas. Esse resultado mostra que essa mistura não alcançou a redução completa, o que pode ter implicações significativas no seu uso como agente redutor em processos de autorredução. A Figura 26 mostra os gráficos de fração reagida de cada uma das misturas autorredutoras. A Tabela 12 indica a fração reagida final de cada ensaio.

Figura 26: Fração reagida dos ensaios de autorredução em termobalança com diferentes agentes redutores.

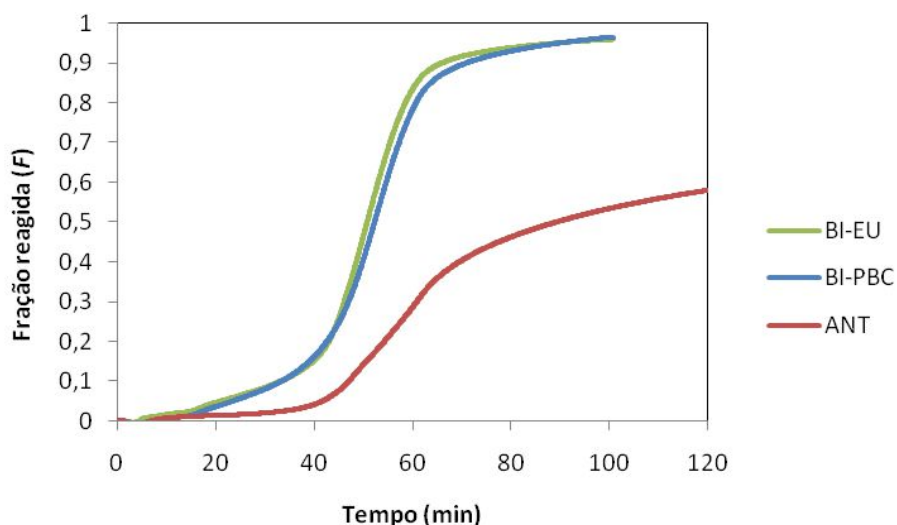


Tabela 12: Fração reagida nos ensaios de autorredução em termobalança.

BI-PBC	0,99
BI-EU	0,96
ANT	0,78

A análise da fração reagida de cada uma das misturas indica a reação completa ou quase completa para as misturas contendo biocarbonos, indicando que o consumo do oxigênio redutível, carbono fixo e materiais voláteis ficou muito próximo do total. Por outro lado, a mistura contendo antracito atingiu apenas 78,08% mesmo com mais tempo de ensaio. Estes resultados indicam novamente a maior reatividade dos biocarbonos e uma vantagem destes materiais em processos de autorredução quando comparados ao antracito.

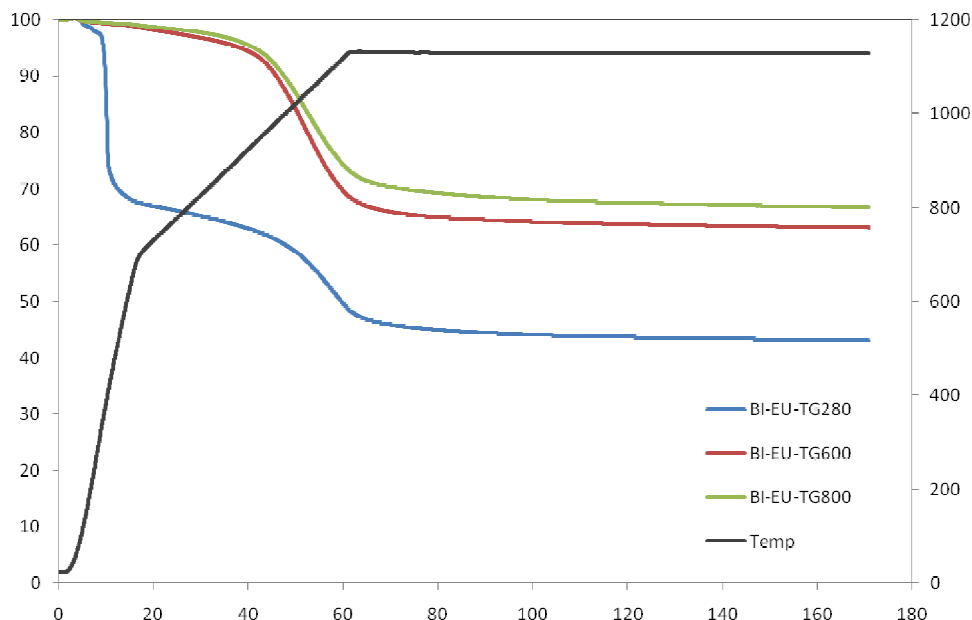
5.7.3 Autorredução da carepa em termobalança com biocarbonos de eucalipto carbonizados em diferentes temperaturas.

Para comparar o desempenho dos biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas na autorredução da carepa, foram realizados ensaios em termobalança. Esses testes permitiram avaliar a eficiência de cada biocarbono como agente redutor, observando-se a perda de massa durante o processo de redução. As misturas foram feitas mantendo a relação de carbono fixo e carepa das misturas ótimas ($C/O = 0,77$), conforme determinado anteriormente, e são apresentadas na Tabela 13. A Figura 27 apresenta os resultados obtidos para cada tratamento, evidenciando as diferenças no comportamento de redução em função da temperatura de carbonização do biocarbono utilizado.

Tabela 13: Misturas autorredutoras de carepa e biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas.

	Ag. Redutor	Carepa
BI-EU-TG280	0,602	0,398
BI-EU-TG600	0,177	0,823
BI-EU-TG800	0,170	0,830

Figura 27: Autorredução da carepa com biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas.

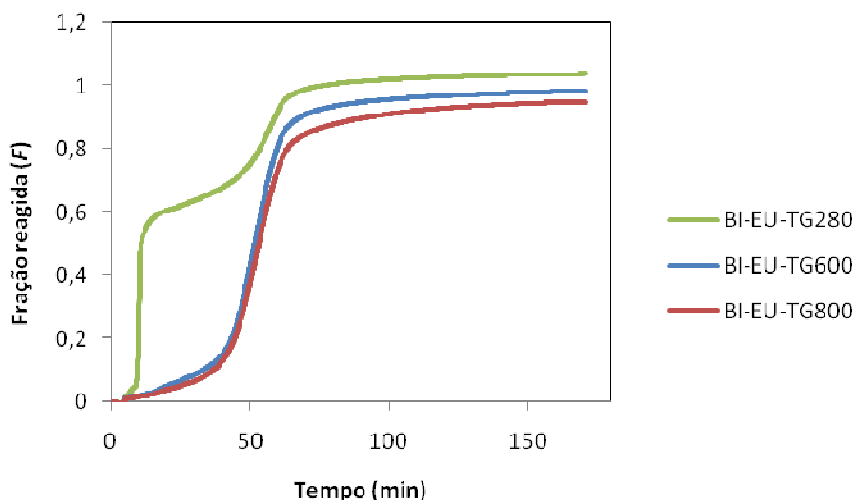


Em um primeiro momento, pode-se perceber que a mistura contendo BI-EU-TG280 tem duas fases bem distintas. Isso ocorreu pois este tratamento gera um material que possui maior quantidade de material volátil (aprox. 70%, conforme Tabela 9), resultando em uma maior perda de massa na primeira fase. Este fenômeno ocorre nos outros tratamentos da mesma forma, mas é mais suave devido aos baixos teores de voláteis dos biocarbonos gerados em temperaturas mais altas. Quando levado para briquetes autorredutores, esta rápida desvolatilização inicial pode comprometer os aglomerados em termos de resistência mecânica, sendo uma desvantagem dos briquetes BI-EU-TG280, porém por serem carbonizados em uma temperatura menor, possuem menor custo energético de produção. Outra evidente desvantagem é a menor concentração de ferro presente na mistura que acaba resultando em menor recuperação de carepa. Ao comparar os biocarbonos gerados a 600°C e 800°C, percebe-se um pequeno aumento do teor de carbono fixo com a temperatura, de 88,65% para 92,68%, o que não justifica o maior consumo de energia térmica na sua geração quando o foco é a autorredução.

No segundo momento ocorrem as reações de autorredução e a perda de massa está relacionada ao consumo do oxigênio presente nos óxidos de ferro da carepa e do carbono fixo dos agentes redutores. Para comparar as mistura se

utilizou novamente a fração reagida (F) como visto na Figura 28. Todas as misturas tiveram resultados próximos a 1, com BI-EU-TG280 inclusive superando este valor. No entanto, é importante destacar que a maior fração reagida não necessariamente implica em maior eficiência como redutor ou em maior grau de redução dos óxidos de ferro. Isso ocorre porque uma parte significativa da perda de massa pode estar associada à desvolatilização e não exclusivamente às reações de autorredução.

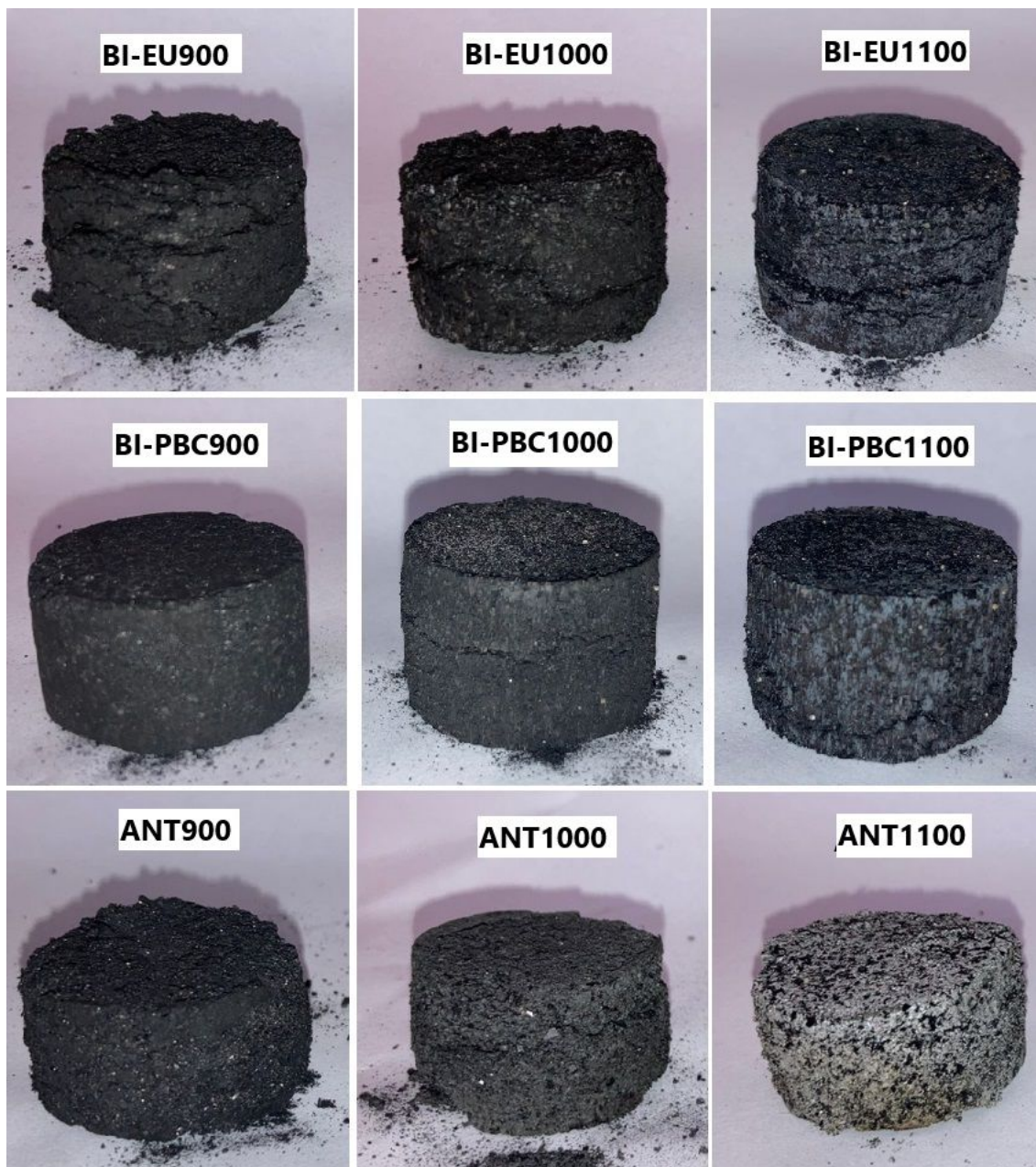
Figura 28: Fração reagida das misturas autorredutoras com biocarbonos gerados em diferentes temperaturas.



5.8 Autorredução em forno tubular

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios de autorredução realizados em forno tubular. Inicialmente, serão apresentados os perfis térmicos dos ensaios, mostrando a evolução das temperaturas do forno e das amostras ao longo do tempo para cada uma das misturas autorredutoras testadas. A Figura 29 apresenta um briquete de cada ensaio para comparação visual. Pode se observar a degradação dos mesmos conforme o aumento da temperatura.

Figura 29: Briquetes após a autorredução.



A degradação dos briquetes ocorre devido à remoção do ligante (amido) e da matéria volátil dos agentes redutores, bem como às reações de autorredução, que consomem o oxigênio presente nos óxidos de ferro e o carbono disponível nos redutores. Durante esse processo, há perda de massa do sistema, resultando na formação de espaços vazios que contribuem para a fragilização estrutural e consequente degradação dos briquetes. Como as reações de autorredução se

intensificam com o aumento da temperatura, observa-se uma degradação mais acentuada dos briquetes conforme o aumento das temperaturas dos ensaios.

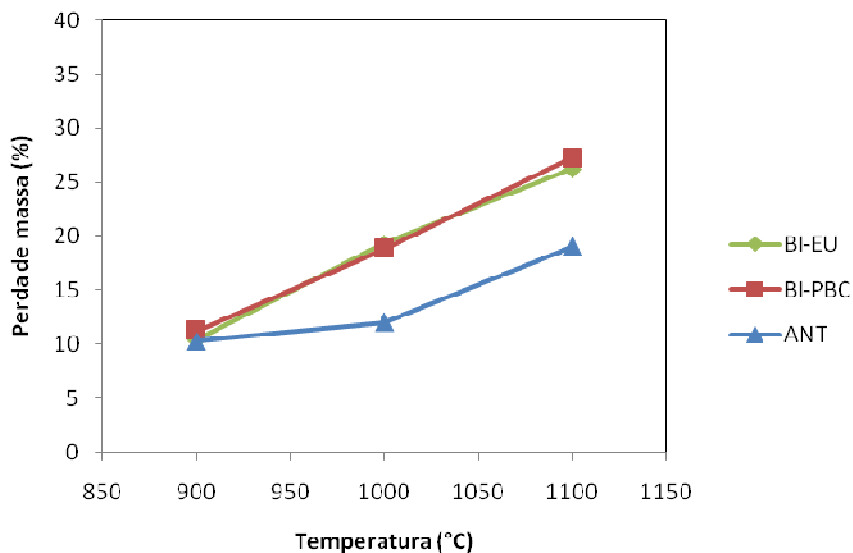
5.8.1 Perda de massa

Os ensaios de autorredução foram realizados em um forno horizontal utilizando 3 briquetes de aproximadamente 30g cada, sendo exploradas 3 diferentes temperaturas para cada mistura. As massas dos briquetes foram medidas antes e após o ensaio, permitindo a realização do balanço de massa. Os ensaios de autorredução a 1100°C também foram realizados em termobalança, como visto na Seção 5.7, possibilitando a comparação com os resultados obtidos nos ensaios do forno horizontal. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Tabela 14 e na Figura 30.

Tabela 14: Perda de massa da autorredução das misturas em diferentes temperaturas e em termobalança.

	900	1000	1100	1100 TG
BI-PBC	11,2%	18,8%	27,2%	36,4%
BI-EU	10,4%	19,3%	26,2%	36,5%
ANT	10,3%	12,0%	19,0%	29,52%

Figura 30: Perda de massa dos ensaios de autorredução em forno horizontal.

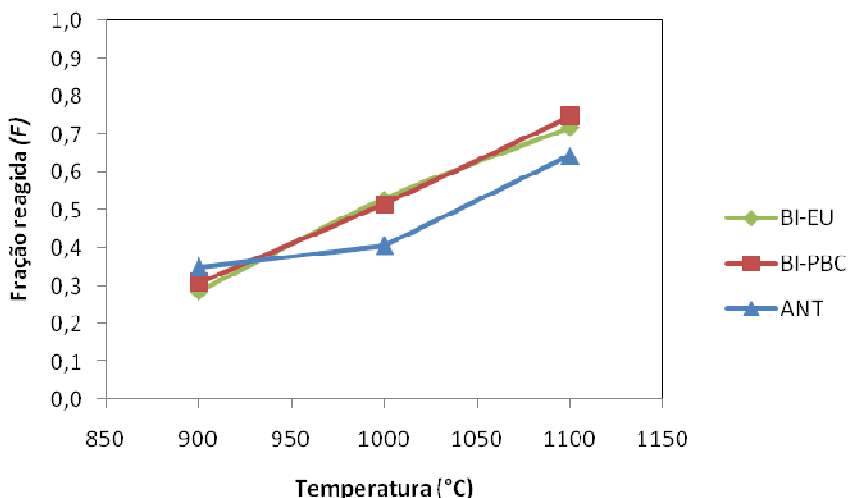


De forma complementar, são apresentados os resultados em forma de fração reagida. Nesta análise os resultados de perda de massa observados são divididos pela perda de massa máxima de cada mistura, que seria o consumo do ligante, voláteis e carbono fixo do agente redutor, e o oxigênio redutível da carepa ponderados pela quantidade de cada material em cada mistura. Estes resultados são apresentados na Tabela 15 e na Figura 31.

Tabela 15: Fração reagida dos ensaios de autorredução em forno horizontal em diferentes temperaturas e em termobalança.

	900	1000	1100	1100 TG
BI-EU	0,28	0,53	0,72	0,99
BI-PBC	0,31	0,52	0,75	0,96
ANT	0,35	0,41	0,64	0,78

Figura 31: Fração reagida dos ensaios de autorredução em forno horizontal.



Conforme esperado, o aumento da temperatura resultou em maiores perdas de massa e fração reagida, alcançando o valor máximo a 1100°C com a maior redução de ferro. Em contrapartida, os ensaios realizados na termobalança mostraram perdas de massa e fração reagida mais significativas quando comparados aos briquetes. Isso pode ser atribuído ao fato de que as reações de autorredução podem ser retardadas por fenômenos de transporte, como a transferência de calor, devido às maiores dimensões dos briquetes (NASCIMENTO, 2001).

Além disso, os briquetes contendo biocarbonos na mistura apresentaram maior perda de massa em todas as temperaturas de autorredução, devido à maior reatividade do material. Em termos de fração reagida, os resultados foram semelhantes, com exceção da temperatura de 900°C na qual o antracito teve melhores resultados. Essa diferença significativa nas características de reatividade foi consistente com outras pesquisas, como destacado por Noldin Júnior et al. (2020) e Bagatini (2011a, 2011b, 2020 e 2021), que também relataram resultados similares ao encontrar uma maior eficiência de carvões vegetais em processos de autorredução o que é vantajoso no ponto de vista da descarbonização e da sustentabilidade. Entre si, os briquetes contendo biocarbonos apresentaram resultados muito semelhantes.

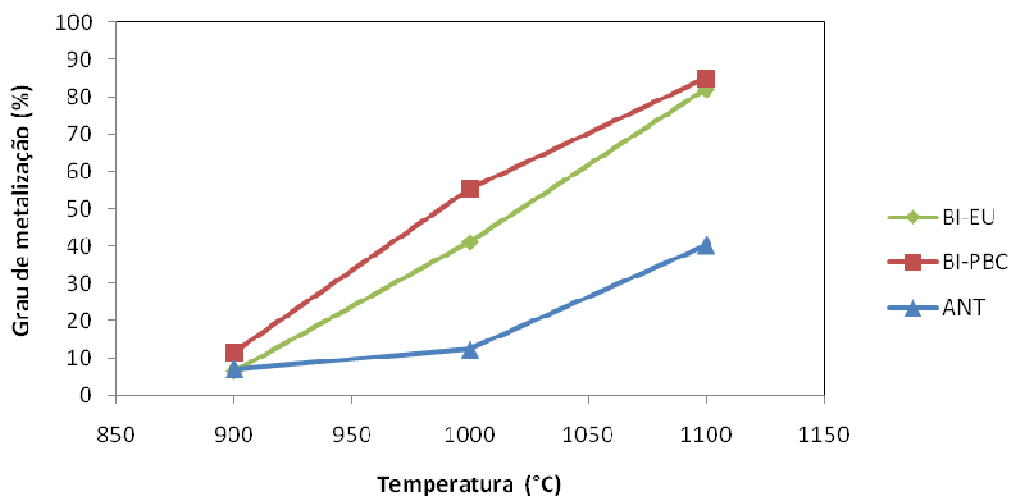
5.8.2 Ferro total e ferro metálico nos briquetes

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos nas análises de ferro total e ferro metálico para cada um dos ensaios de autorredução. Ao final, são apresentados os resultados iniciais da carepa, que foram utilizados como referência para o cálculo do ferro total inicial em cada tratamento. Em seguida, a Figura 32 ilustra a evolução do grau de metalização para cada uma das misturas autorredutoras em função da temperatura, permitindo uma análise comparativa do desempenho das diferentes composições e condições de ensaio na metalização do ferro presente na carepa.

Tabela 16: Concentrações de ferro total, ferro metálico e graus de metalização dos briquetes.

	Fe total inicial	Fe total	Fe metálico	Grau de metalização
BI-PBC				
900	53,91%	60,02%	6,92%	11,53%
1000	53,91%	62,5%	34,61%	55,38%
1100	53,91%	66,25%	56,33%	85,03%
BI-EU				
900	54,31%	58,46%	3,79%	6,48%
1000	54,31%	65,17%	26,81%	41,14%
1100	54,31%	63,90%	52,48%	82,13%
ANT				
900	52,98%	55,78%	3,95%	7,08%
1000	52,98%	58,57%	7,32%	12,50%
1100	52,98%	63,49%	25,66%	40,42%
Fe carepa	66,23%	66,19%	1,07%	1,62%

Figura 32: Grau de Metalização dos briquetes.



As análises de ferro total e ferro metálico mais uma vez comprovaram a maior reatividade dos biocarbonos quando comparados ao antracito. O ferro total das amostras aumentou gradativamente com a temperatura, o que se explica pelo consumo do oxigênio redutível e do carbono presente nos briquetes. A exceção foi a amostra BI-EU1100, que, pela lógica, deveria ter maior concentração de ferro total que a BI-EU1000, evidenciando um possível erro de amostragem ou na própria análise. O mesmo fenômeno ocorreu com as análises de ferro metálico e, conseqüentemente, com o grau de metalização. Estes resultados corroboram com os apresentados nos estudos de Noldin Júnior et al. (2020) e Bagatini (2011, 2011, 2020 e 2021).

Comparando os briquetes contendo biocarbonos, os que contêm biocarbono de bagaço de cana de açúcar apresentaram vantagem em relação aos que continham biocarbono de eucalipto, obtendo maiores teores de ferro metálico e grau de metalização. Uma possível explicação seria o maior teor de cinzas do BI-PBC, uma vez que as cinzas podem conter elementos como cálcio, potássio e sódio, que atuam como catalizadores da reação de Boudouard, o que não é percebido nas misturas de BI-EU devido ao seu baixo teor de cinzas. Esta reação tem grande importância no estudo de redução dos óxidos de ferro, pois, em determinadas condições, é a reação de Boudouard ($C + CO_2 = 2CO$) a etapa limitante do processo de redução. Estudos como o de Rosso Neto (2024) e Rossoni (2021) abordam a

relação das cinzas de carvão com a redução do ferro, corroborando a importância dos componentes das cinzas na eficiência dos processos de autorredução.

6 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão abordadas as conclusões obtidas neste estudo iniciando pela avaliação dos objetivos específicos do trabalho e concluindo com o objetivo geral.

Avaliar a produção e realizar a caracterização de biocarbonos de bagaço de cana e eucalipto:

- A carbonização em forno tubular das biomassas teve rendimentos satisfatórios e condizentes com a literatura.
- Os biocarbono de bagaço de cana-de-açúcar gerado em forno tubular apresentou altos teores de cinzas atingindo 12,1%.
- Os ensaios de gaseificação a CO_2 indicaram que os biocarbonos são mais reativos que o antracito, atingindo a perda de massa em tempos e temperaturas menores.
- A variação da temperatura de carbonização do eucalipto em termobalança gerou diferentes biocarbonos, havendo a concentração do carbono fixo e das cinzas com o aumento da temperatura e respectiva diminuição do teor de voláteis.

Avaliar a autorredução de misturas contendo biocarbonos de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto com carepa em termobalança:

- A mistura autorredutora ótima de carepa e BI-EU tem a relação de 82/18, apresentando maior perda de massa e fração reagida que as demais.
- A mistura autorredutora ótima apresentou relação C/O de 0,77, ligeiramente superior à relação teórica que é de 0,75.
- A mistura autorredutora ótima de carepa e BI-PBC tem a relação de 81,4/18,6, mantida a relação mássica de carbono fixo e carepa.
- A mistura autorredutora ótima de carepa e ANT tem a relação de 80/20, mantida a relação mássica de carbono fixo e carepa.

- Os ensaios de autorredução em termobalança novamente evidenciaram a maior reatividade dos biocarbonos comparados ao antracito que atingiram frações reagidas muito próximas de 1 e em tempos e temperaturas menores.
- Ao comparar a autorredução de misturas contendo biocarbonos de eucalipto gerados em diferentes temperaturas, foi possível perceber que boa parte da perda de massa da amostra de menor temperatura (280°C) foi resultante da desvolatilização, que pode ter implicações na resistência mecânica quando utilizada em briquetes e apresenta menor recuperação de carepa

Avaliar a autorredução de briquetes contendo biocarbono de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto com carepa em forno tubular.

- As perdas de massa, frações reagidas e grau de metalização aumentaram conforme a temperatura de autorredução.
- Os ensaios em termobalança tiveram melhores resultados também, que pode ser atribuído ao fato de que as reações de autorredução podem ser retardadas por fenômenos de transporte, como a transferência de calor
- Comparando agentes redutores, os biocarbonos obtiveram vantagem em todos os parâmetros evidenciando sua maior reatividade.
- A mistura contendo biocarbono de bagaço de cana-de-açúcar obteve resultados ligeiramente superiores, o que pode ser explicado pelo maior teor de cinzas, que pode conter elementos catalizadores da reação de Boudouard, favorecendo a autorredução

Avaliar o desempenho de biocarbonos produzidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto como agente redutor em aglomerados autorredutores.

De forma geral, os biocarbono de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar se mostraram uma alternativa promissora para a reciclagem de carepa via autorredução, tanto em ensaios termogravimétricos quanto em experimentos em maior escala com briquetes em forno tubular. A eficácia dessa abordagem foi sustentada pela avaliação das perdas de massa, fração reagida, metalização e

teores de ferro dos briquetes, que demonstraram resultados satisfatórios em relação à recuperação de ferro e à viabilidade do processo de autorredução. Além disso, o uso de biocarbono é uma opção ambientalmente mais sustentável em comparação aos redutores tradicionais. Este estudo não tem foco em nenhum processo ou reator específico e explorou a autorredução em atmosfera inerte.

7 TRABALHOS FUTUROS

Para um entendimento mais profundo dos fenômenos de autorredução em misturas contendo biomassa, seria recomendável ampliar os estudos de caracterização dos materiais. Por exemplo, a realização de análises quantitativas de DRX utilizando o Método de Rietveld poderia fornecer informações detalhadas sobre as fases de ferro presentes na carepa e nas misturas autorredutoras, além de permitir acompanhar a evolução dessas fases em diferentes temperaturas de autorredução. Esse tipo de análise contribuiria significativamente para uma compreensão mais precisa dos mecanismos envolvidos no processo de autorredução e da eficiência dos diferentes agentes redutores.

Após a constatação de que as biomassas possuem grande potencial para uso em processos de autorredução, seria interessante expandir os estudos para a recuperação de outros resíduos siderúrgicos utilizando essa mesma técnica. A aplicação de diferentes tipos de biomassa como agentes redutores, aliada à recuperação de resíduos como carepa, pós e lamas, poderia contribuir para o desenvolvimento de rotas metalúrgicas mais sustentáveis e eficientes. Essa abordagem permitiria não apenas a reutilização de resíduos industriais, mas também a integração de fontes renováveis de carbono, promovendo uma maior circularidade e redução da dependência de insumos fósseis.

8 REFERÊNCIAS

ACORDO DE PARIS. Paris: Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, 2015. Disponível em: https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf. Acesso em: 5 abr. 2024.

AGRA, Anderson Azevedo. Estudo da produção e desempenho de coques altamente reativos contendo resíduos siderúrgicos com foco no aumento de eficiência e mitigação de emissão do alto-forno. 2023. **Tese de doutorado** (PPG3M) - UFRGS, 2023.

AGRA, Anderson Azevedo et al. Utilização de resíduos siderúrgicos na produção de coque altamente reativo: uma abordagem para redução de emissões e contribuição para economia circular. Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas, São Paulo: ABM, 2023.

ALGHTANI, Abdulaziz H.; ALSHAREF, M.; EL-AZIZ, Kh Abd. Characterization of iron powder produced by reduction of hot-rolled mill scale in hydrogen gas. **Materials Research**, v. 25, p. e20210575, 2022.

ALVES, Luciana Pereira; KUBRUSLY, Rodrigo Faislon; TAVARES, Luis Marcelo. Análise exploratória da remoção de zinco de lama de alto forno por hidrociclagem e separação magnética. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXIX ENTMME), Búzios, 2022.

ANATER, Mônica Joelma do Nascimento. DESEMPENHO AMBIENTAL E ENERGÉTICO DA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL PARA USO DOMÉSTICO NO BRASIL. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2022

ANJOS, Janne Caroline Silva dos. **Reaproveitamento de resíduos do processo siderúrgico do ferro gusa (escória de alto forno) na elaboração de argamassas não estruturais**. 2021. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia de Processos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, [S. l.], 2021.

BAGATINI, Maurício Covcevic et al. Characterization and reduction behavior of mill scale. **Isij International**, v. 51, n. 7, p. 1072-1079, 2011a.

BAGATINI, Maurício Covcevic. **Estudo de reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. 2011b. Tese de doutorado (PPG3M) - UFRGS, 2011b.

BAGATINI, Mauricio C. et al. Mill scale and flue dust briquettes as alternative burden to low height blast furnaces. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 124332, 2020.

BAGATINI, Maurício C. et al. Iron ore reduction by biomass volatiles. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, p. 215-226, 2021.

BATISTA, Leticia Dias. **Substituição parcial do carvão mineral por bagaço de cana na produção do coque metalúrgico**. 2023. 56 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2023.

BRITTO, Vinícius. **Extração vegetal e silvicultura**: Valor de produção da silvicultura e da extração vegetal cresce 11,9% e atinge recorde de R\$ 33,7 bilhões. [S. l.], 27 set. 2023. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/37963-valor-de-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-cresce-11-9-e-atinge-recorde-de-r-33-7-bilhoes>. Acesso em: 1 nov. 2024.

BUGDAYCI, Mehmet et al. Thermodynamic modeling and production of FeCo alloy from mill scale through metallothermic reduction. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 23, n. 5, p. 1259-1265, 2020.

BUSCHINELLI, CC de A. Desempenho socioambiental de propriedades rurais com a introdução de florestas de eucalipto. In: **Gestão ambiental e desenvolvimento sustentável**. Ponta Grossa: Atena Editora, 2018.

BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich. Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para utilização em Forno Elétrico a Arco, **Dissertação de Mestrado**, PPGEM - Ufrgs, Porto Alegre, 2009.

BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich et al. Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Fornos Elétricos a Arco. **45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas**, p. 316-326, 2015.

CARVALHO, Silvio Lacerda de. Influência do teor de enxofre e do cálcio na tenacidade de um aço estrutural. **Dissertação de Mestrado**, IFES, Vitória, 2022.

COMISSÃO EUROPEIA. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões: **Pacto Ecológico Europeu**. Bruxelas: EC, 2019a. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/resource.html>, 2019. Disponível em: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/european-green-deal-communication_en.pdf. Acesso em: 10 abr. 2024.

CONAB. BOLETIM DA SAFRA DE CANA DE AÇÚCAR. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, 2022. Disponível em: <www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar> Acessado em: 10 de jul. de 2024.

D'ABREU, J. C. et al. MODELAMENTO MATEMÁTICO DA CUBA SUPERIOR DO FORNO TECNORED. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 3, p. 69–73, 2008.

DE MIRANDA GONÇALVES, Flávia. Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas. 2020. **Tese de Doutorado**. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2020.

DE PAULA, Michelle Xavier et al. Siderurgia sustentável: uma análise ampliada dos desafios do carvão vegetal como estratégia para mitigação de emissões de dióxido de carbono. 2021. **Dissertação de mestrado**, UFMG, 2021.

DITTMAR, Herbert. Da sustentabilidade social e ambiental da cadeia produtiva do carvão vegetal nativo no Brasil aos crimes ambientais. 2022. **Tese de doutorado**, Universidade Aberta, 2022

DOS REIS, Luis Fernando; DOS SANTOS, Robinson; DE OLIVEIRA GOMES, Lucas. BIOMASSA: ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO-CANA DE AÇÚCAR NA GERAÇÃO DE ENERGIA. In: **Congresso de Tecnologia-Fatec**, Mococa. 2023.

FALERO, Edlink Efrain Tinoco; D'ABREU, Jose Carlos; QUINTANILLA, Jerson Edwin Alvarado; OLIVEIRA, Luiz Claudio Pinto. Aglomerado autorredutor de resíduos de LD e alto forno: Metalização e efeito refrigerante, p. 351-362. In: **47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas**, São Paulo, 2017.

FELIPE, Gabrieli Borges Ugioni. Uso de resíduos de bagaço de malte e eucalipto para a produção de biocarbons utilizados em briquetes autorredutores de minério de ferro. **Tese de doutorado**, PPGCEM, Unesc, Criciúma 2023.

FERREIRA, Felipe Buboltz. Obtenção de pelotas autorredutoras com poeira de aciaria elétrica para uso em fornos elétricos a arco, **Dissertação de Mestrado**, PPGEM - Ufrgs, Porto Alegre, 2016.

FONSECA, Fabiana. Alto-forno sustentável: o mercado de carbono no Brasil com ênfase na produção de gusa a partir de carvão vegetal de florestas plantadas de eucalipto. **Dissertação de mestrado**, UFMG, 2008.

FRANÇA, Alexandre Bôscaro et. al. 25% substitution of coke for elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) charcoal on iron ore sintering process , p. 313-324. In: **42º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas / 13º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro / 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking**, Rio de Janeiro, 2012.

GLOBAL CARBON ATLAS. (2022). Disponível em: <https://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>. Acesso em: 12 de abril de 2024.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório Anual**, 2023. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>Acesso em: 03/11/2024.

INSTITUTO AÇO BRASIL (Brasil). **Processo Siderúrgico**. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/processo-siderurgico/>. Acesso em: 24 out. 2024.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Aço & Sustentabilidade 2022**. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2021/09/Folder_AcoBrasil_SUSTENTABILIDADE_2022.pdf. Acessado em 10 de setembro de 2024.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico 2024**. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2024/07/Anuario_Completo_2024.pdf. Acessado em 10 de setembro de 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Steel Industry**. 2020 Disponível em: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-steel-industry>. Acesso em: 10 abr. 2024.

IPCC. **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-steel-industry>. Acesso em: 10 abr. 2024.

JIKAR, P. C.; DHOKEY, N. B. Influence of process parameters on countercurrent reactor reduction of oxidized mill scale waste and its co-relationship with mathematical model. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 6, p. 622-630, 2020.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 395-419, 2006.

LOBATO, N.C.C.; VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. (2015) Rotas de reaproveitamento da carepa siderúrgica. **Anais do 70º Congresso Anual da ABM**, Rio de Janeiro, RJ, pp.922-928, 2015.

LORENZI, Mariana Sgambaro de; POHLMANN, Juliana Gonçalves. Substituição de Combustíveis Fósseis por Biomassa na Siderurgia. **Feira de Iniciação à Inovação e ao Desenvolvimento Tecnológico**, Porto Alegre, 2011.

LU, Yu-Chiao. Application of Hydrochar for Low-CO₂ Emission Steel Production. 2024. **Tese de Doutorado**. KTH Royal Institute of Technology, 2024.

MACHADO, Rafael de Mello et.al. Moinha de carvão vegetal: Matéria-prima estratégica para siderúrgicas brasileiras, p. 221-234. In: **50º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas**, São Paulo, 2022.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar. Brasília, DF: MAPA, 2021. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/safras-e-safra>. Acesso em: 17 abr. 2024.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS (MDIC) (Brasil). Decreto Federal nº 9.578, de 22 de novembro de 2018. **Plano de Redução de Emissões na Siderurgia**, 2018. Disponível em: <http://bibliotecadigital.economia.gov.br/handle/123456789/1011>. Acesso em: 15 out. 2024.

MME. Empresa de Pesquisa Energética - **Balço Energético Nacional 2022**. Ano base 2021. Ministério de Minas e Energia, 2022.

MOISÉS, Victória Beatriz Rontal et al. Estudo comparativo da carbonização de madeira e arroz. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 16, n. Especial, p. 0-0, 2020.

MOURAO, B. M. et al. **Introdução à Siderurgia**. 2007. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.

MOUSA, Elsayed 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.

NACE International. **Decarbonization of the steel industry: Challenges and opportunities**. Houston, 2022.

NASCIMENTO, R. C.; LENZ, G.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, D. T. Self-reducing of Iron and Steelmaking Wastes: Effects of the Thermal Cycles, **Third Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries**, p. 61-74, 2001.

NAYAK, Deepak et al. Investigation on the coal-based direct reduction of mill scale pellets: statistical modeling and characterization studies. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 73, p. 691-701, 2020.

NOLDIN JÚNIOR, José Henrique et al. Estudo sobre a redução de escala de ferro em condições de auto-redução utilizando carvões vegetais. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Metalurgia e Materiais**. São Paulo, 2020.

NOLDIN JÚNIOR, J.H. Contribuição ao Estudo da Cinética de Redução de Briquetes Auto-redutores, Rio de Janeiro: PUC – RJ, 2002. **Dissertação**, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

NOLDIN JÚNIOR, J. H.; BENTES, M. A. G.; D'ABREU, J. C.; ROSSI, L. A.; LEITE, A. B. Recycling of CST By-products by TecnoRed Ironmaking, Technical Contribution to the **2nd International Meeting on Ironmaking, Theme “Environment / wastes recycling”**, Vitória, 2004

PASSOS, Elisa Kimus Dias. Avaliação das rotas alternativas de produção de ferro gusa. **Trabalho de conclusão de graduação**, URFJ, 2009.

QUINTANILLA, Jerson Edwin Alvarado. Reciclagem dos pós do despoeiramento a seco de Aciaria LD e de Alto Forno na refrigeração de aço líquido e nos processos de autorredução. **Tese de doutorado**, PUCRJ, 2017.

POHLMANN, Juliana Gonçalves. Avaliação da combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em altos-fornos. **Tese de doutorado**, PPG3M, UFRGS, 2014.

REIS, Walter Luiz da Costa. Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica. **Tese de doutorado**, São Carlos : UFSCar, 2008.

ROSSO NETO, Lucio. Análise cinética de briquetes autorredutores de minério com carvões de diferentes granulometrias. **Dissertação de mestrado**, Unesc, Criciúma 2024.

ROSSONI, Aline da Luz Pascoal et al. Desenvolvimento de briquetes autorredutores utilizando resíduos da indústria metalúrgica de ferrossilício. **Dissertação de mestrado**, UFMG, 2021.

SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria JA; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v. 20, p. 6-13, 2010.

SILVA, Daiana Cristina Pereira da. Análise do comportamento do nível térmico de um alto-forno à carvão vegetal durante o controle da taxa de carbono de topo. 2022. 53 f. **Monografia** (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022.

SILVA, Carlos Eduardo Pinheiro da. Avaliação da influência da granulometria de um resíduo da siderurgia na geração de radicais via processo oxidativo avançado. 2023. 61 f. **Dissertação (Mestrado em Química** - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

SINDIFER. **Anuário estatístico de 2024** (Ano base 2023). Minas Gerais, 2024. Disponível em: <<https://sindifer.com.br/sndfr/anuario-estatistico/>>. Acesso em: 10 jul. 2024.

SOARES, Larissa Azevedo. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 2014. **Dissertação de Mestrado**, UFRN, 2014.

SUOPAJÄRVI, Hannu; PONGRÁCZ, Eva; FABRITIUS, Timo. 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.

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, 1 mar. 2018.

TEMPESTA, Henrique Novaes. Caracterização das emissões gasosas provenientes da queima de biomassa de bagaço de cana de açúcar. **Trabalho de conclusão de curso**, Unesp, 2022.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Fact sheet: Steel industry co-products**. 2020 Disponível em: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Fact-sheet-Steel-industry-co-products.pdf>. Acesso em: 12 de abril de 2024.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel industry CO₂ emissions**. 2021. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/steel-industry-co2-emissions-2020.html>. Acesso em: 12 de abril de 2024.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Sustainable steel: The role of low-carbon technologies**. 2023 Disponível em: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/Sustainable-steel.pdf>. Acesso em: 12 de abril de 2024.

ANEXO I – ICP



Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS



itt Oceaneon - Instituto
Tecnológico de Paleocianografia e
Mudanças Climáticas

ICPOES003/24

RELATÓRIO DE ANÁLISE – ORC

10315

Cliente: FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT**CPF/CNPJ:** 92.971.845/0001-42**Endereço:** 91330-290, Matias José Bins, 364, Três Figueiras-Porto Alegre-RS/Brasil**Análise:** Caracterização química de elementos maiores e menores via Espectrometria de Emissão Ótica com plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)**Serviço:** Análise elementar
Siderúrgico**Descrição da amostra:** Resíduo**Equipamento:** (ICP OES) iCAP 7200 Duo**Fabricante:** Thermo Fisher Scientific**Data:** 25/04/2024**Objetivo**

Este serviço tem como objetivo a determinação da concentração de Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Zn, Pb, Cr, P, Mn, Cd, Ni e Cu presente nas amostras de resíduos siderúrgicos via Espectrometria de Emissão Ótica com plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) .

Material e Métodos

Na análise de elementos menores e traços, 300 mg de amostra, previamente seca em dessecador, foram digeridos parcialmente com 5 mL de HNO₃ + 5 mL de HCl utilizando-se um forno de micro-ondas Ethos Up da Milestone. O programa de digestão consistiu em rampa de 30 minutos e patamar de digestão de 30 minutos a uma temperatura de 230°C. Após a etapa de digestão, as amostras foram filtradas e avolumadas com solução de HNO₃ 1% até 35mL. Além desta diluição inicial, também foram aplicadas diluições na ordem de

200, 300, 1500 e 3000 vezes, devido a concentração de alguns elementos. As amostras diluídas foram analisadas por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP OES, iCAP 7200 da Thermo Fisher Scientific). As interferências isobáricas moleculares e os brancos instrumentais foram subtraídos das medidas de intensidades das corridas de branco da solução de HNO₃ 1%. Para validar os resultados utilizou-se solução de padrão interno 10 ppm de Lu, Rh e Y. Também foi realizado o ensaio de adição e recuperação, no qual obteve-se a recuperação esperada dos analitos em meio a amostra. Os dados adquiridos em intensidades, foram convertidos para ppm e tratados no *software* Qtegra.

Resultados

Analito	Unidade	L.Q	Pó de FEA	Carepa
Alumínio	mg/Kg Al	114	2116	5315
Cálcio	mg/Kg Ca	113	15397	17678
Cádmio	mg/Kg Cd	30,4	157	42
Cromo	mg/Kg Cr	113	3963	1796
Cobre	mg/Kg Cu	113	1460	570
Ferro	mg/Kg Fe	64400	350038	662256
Potássio	mg/Kg K	114	7603	916
Magnésio	mg/Kg Mg	114	21746	1882
Manganês	mg/Kg Mn	117	30144	10252
Sódio	mg/Kg Na	113	5076	2948
Níquel	mg/Kg Ni	38	301	391
Fósforo	mg/Kg P	76	1008	353
Chumbo	mg/Kg Pb	38	4335	-
Zinco	mg/Kg Zn	253	247403	2857

L.Q:
Limite
de
Quantifi
cação
mg/Kg =
ppm
(partes
por
milhão)

Observações Gerais

Amostragens realizadas pelo cliente: Procedimento e Plano de amostragem sob responsabilidade do mesmo, sendo as amostras analisadas conforme recebidas.

Os resultados obtidos referem-se exclusivamente à amostra analisada. Este documento só pode ser reproduzido na íntegra e sem alterações.

Na amostra de Carepa não foi possível quantificar a concentração de Chumbo (Pb) devido a interferência em todos os comprimentos de onda do metal.

Técnico executor: Luciana Rigon Carneiro Duarte/ Jordana Xavier

Coordenador do Instituto: Dr. Gerson Fauth

Instituto Oceaneon - Av. Unisinos, 950 - Cristo Rei, São

Leopoldo - RS. CEP:93022-750

Telefone: (51) 3590 84 21



PROTOCOLO DE AÇÕES

Este é um documento assinado eletronicamente pelas partes, utilizando métodos de autenticações eletrônicas que comprovam a autoria e garantem a integridade do documento em forma eletrônica. Esta forma de assinatura foi admitida pelas partes como válida e deve ser aceito pela pessoa a quem o documento for apresentado. Todo documento assinado eletronicamente possui admissibilidade e validade legal garantida pela Medida Provisória nº 2.200-2 de 24/08/2001.

Data de emissão do Protocolo: 26/04/2024

Dados do Documento

Tipo de Documento Laudo técnico
Referência Contrato ICPOES003_24 -
ORC10315 Situação Vigente / Ativo
Data da Criação 26/04/2024
Validade 26/04/2024 até Indeterminado
Hash Code do Documento FAD0B6476454CC6EE26871B474861C7D081D9EF5D739E16651B9F4A0DF1A7334

Assinaturas / Aprovações

_____ responsável

Relacionamento 92.959.006/0008-85 -
UNISINOS

Representante

CPF

Gerson Fauth

671.639.209-20

Ação: Assinado em 26/04/2024 12:45:00 - Forma de assinatura: Usuário + Senha

IP: 191.4.205.18

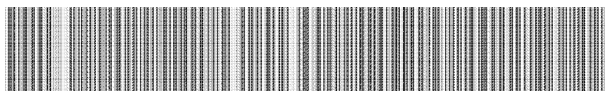
Info.Navegador Mozilla/5.0 (Windows NT 10.0; Win64; x64) AppleWebKit/537.36 (KHTML, like Gecko) Chrome/124.0.0.0 Safari/537.36

Localização Não Informada

Tipo de Acesso Normal

Enquanto estiver armazenado no Portal, a autenticidade, validade e detalhes de cada assinatura deste documento poderá ser verificada através do endereço <https://www.qualisign.com.br/portal/dc-validar>, utilizando o código de acesso (passcode) abaixo:

Código de Acesso (Passcode): **VD224-CMOTO-A45EV-9IF15**



No caso de assinatura com certificado digital também pode ser verificado no site <https://verificador.iti.gov.br/>, utilizando-se o documento original e o documento com extensão .p7s.

Os serviços de assinatura digital deste portal contam com a garantia e confiabilidade da **AR-QualiSign**, Autoridade de Registro vinculada à ICP-Brasil.

Validação de documento não armazenado no Portal QualiSign

Caso o documento já tenha sido excluído do Portal QualiSign, a verificação poderá ser feita conforme a seguir; a.) Documentos assinados exclusivamente com Certificado Digital (CADES)

A verificação poderá ser realizada em <https://www.qualisign.com.br/portal/dc-validar>, desde que você esteja de posse do documento original e do arquivo que contém as assinaturas (.P7S). Você também poderá fazer a validação no site do ITI – Instituto Nacional de Tecnologia da Informação através do endereço <https://verificador.iti.gov.br/>

b.) Documentos assinados exclusivamente com Certificado Digital (PADES)

Para documentos no formato PDF, cuja opção de assinatura tenha sido assinaturas autocontidas (PADES), a verificação poderá ser feita a partir do documento original (assinado), utilizando o Adobe Reader. Você também poderá fazer a validação no site do ITI – Instituto Nacional de Tecnologia da Informação através do endereço <https://verificador.iti.gov.br/>

c.) Documentos assinados exclusivamente SEM Certificado Digital ou de forma híbrida (Assinaturas COM Certificado Digital e SEM Certificado Digital, no mesmo documento)

Para documento híbrido, as assinaturas realizadas COM Certificado Digital poderão ser verificadas conforme descrito em (a) ou (b), conforme o tipo de assinatura do documento (CADES ou PADES).

A validade das assinaturas SEM Certificado Digital é garantida por este documento, assinado e certificado pela QualiSign.

Validade das Assinaturas Digitais e Eletrônicas

No âmbito legal brasileiro e em também em alguns países do Mercosul que já assinaram os acordos bilaterais, as assinaturas contidas neste documento cumprem, plenamente, os requisitos exigidos na Medida Provisória 2.200-2 de 24/08/2001, que instituiu a Infraestrutura de Chaves Públicas Brasileira - ICP-Brasil e transformou o ITI – Instituto Nacional de Tecnologia da Informação em autarquia garantidora da autenticidade, integridade, não-repúdio e irretroatividade, em relação aos signatários, nas declarações constantes nos documentos eletrônicos assinados, como segue:

Art. 10. Consideram-se documentos públicos ou particulares, para todos os fins legais, os documentos eletrônicos de que trata esta Medida Provisória.

§ 1º. As declarações constantes dos documentos em forma eletrônica produzidos com a utilização de processo de certificação disponibilizado pela ICP-Brasil presumem-se verdadeiros em relação aos signatários, na forma do art. 131 da Lei no 3.071, de 1o de janeiro de 1916 - Código Civil.

§ 2º. O disposto nesta Medida Provisória não obsta a utilização de outro meio de comprovação da autoria e integridade de documentos em forma eletrônica, inclusive os que utilizem certificados não emitidos pela ICP-Brasil, desde que admitido pelas partes como válido ou aceito pela pessoa a quem for oposto o documento.

Pelo exposto, o presente documento encontra-se devidamente assinado pelas Partes, mantendo plena validade legal e eficácia jurídica perante terceiros, em juízo ou fora dele.