



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA

**Biochar produzido a partir de casca de coco: aplicações como fonte de carbono nos
altos-fornos**

Guaratinguetá
2023

Elias Ricardo Durango Padilla

Biochar produzido a partir de casca de coco: aplicações como fonte de carbono nos altos-fornos

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr. Cristiane Inácio de Campos.

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Guaratinguetá
2023

P123b Padilla, Elias Ricardo Durango
Biochar produzido a partir de casca de coco: aplicações
como fonte de carbono nos altos-fornos / Elias Ricardo
Durango Padilla - Guaratinguetá, 2023.
89 f : il.
Bibliografia: f. 76-89

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Inácio de Campos
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

1. Biomassa. 2. Pirólise. 3. Biocombustíveis I. Título.
CDU 620.91(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8/3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A seguinte tese de doutorado tem relevância científica e atende às necessidades da ciência, podendo preencher lacunas do conhecimento na área de engenharia mecânica, estudando as características químicas de novos materiais. Também, propõe uma solução para mitigar o impacto ambiental e aumentar a sustentabilidade da indústria siderúrgica internacional e brasileira. A pesquisa de uma fonte de energia sustentável entra de acordo com diversos ODS, como Indústria inovação e infraestrutura, Consumo e produção responsáveis e energia acessível e limpa. A tese de doutorado foi desenvolvida com a colaboração do Instituto Nacional do Carvão (INCAR - Espanha) durante um intercâmbio internacional do aluno, tornando possível o aumento da internacionalização do programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica/FEG UNESP.

IMPACTO POTENCIAL DE ESTA INVESTIGACIÓN

La siguiente tesis doctoral tiene relevancia científica y satisface las necesidades de la ciencia, pudiendo llenar vacíos de conocimiento en el área de la ingeniería mecánica, estudiando las características químicas de nuevos materiales. También propone una solución para mitigar el impacto ambiental y aumentar la sostenibilidad de la industria siderúrgica internacional y brasileña. La investigación sobre una fuente de energía sostenible está en consonancia con varios ODS, como Industria, innovación e infraestructura, Consumo y producción responsables y energía limpia y asequible. La tesis doctoral fue desarrollada con la colaboración del Instituto Nacional del Carbón (INCAR - España) durante un intercambio internacional del estudiante, permitiendo incrementar la internacionalización del programa de posgrado en Ingeniería Mecánica/FEG UNESP.

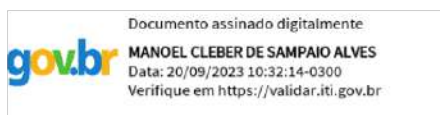


ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA

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

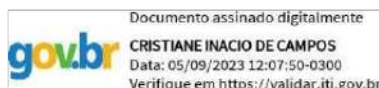
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



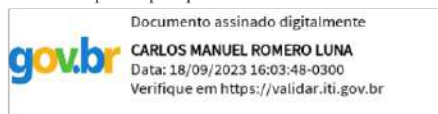
Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



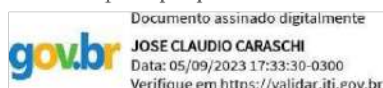
Profa. Dra. CRISTIANE INACIO DE CAMPOS
Orientador – UNESP

participou por videoconferência



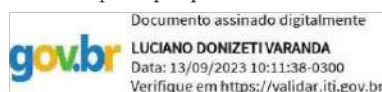
Prof. Dr. CARLOS MANUEL ROMERO LUNA
UNESP

participou por videoconferência



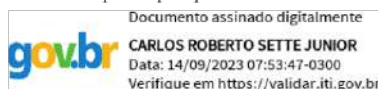
Prof. Dr. JOSÉ CLÁUDIO CARASCHI
UNESP

participou por videoconferência



Prof. Dr. LUCIANO DONIZETI VARANDA
UFSCar

participou por videoconferência



Prof. Dr. CARLOS ROBERTO SETTE JÚNIOR
UFG

participou por videoconferência

SETEMBRO de 2023

DADOS CURRICULARES

NOME ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA

NASCIMENTO	22/12/1991 – Montería /Córdoba – Colômbia
FILIAÇÃO	Elias Francisco Durango Salcedo Blanca Beatriz Padilla Paternina
2016/2018	Pós-Graduação em Ciência dos Materiais Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba
2009/2016	Graduação em Engenharia Mecânica Universidad de Córdoba.

Para mis padres que desde lejos me
apoyaron, Blanca y Elías

AGRADECIMENTOS

A Dios que permitió hacer realidad mi sueño, dándome fuerzas, salud y determinación para llegar hasta aquí. También agradezco a Dios por las personas maravillosas que ha puesto en mi vida, con las cuales estoy eternamente agradecido.

A mis padres, Blanca y Elías. Gracias por el amor, el cariño y la preocupación. Por apoyar mis elecciones y entender que para realizar mi sueño era necesario renunciar a algunas cosas. Agradezco a mis hermanas sus consejos y amor que me han dado fuerzas para llegar hasta aquí y superar la nostalgia.

Agradezco a mi esposa Yesenia, por el apoyo, el cariño y la paciencia. Gracias por las horas de distracción y sonrisas que me hacen sentir en casa. Tú apareciste en mi vida por la más simple casualidad y se volviste tan especial.

Agradezco a toda mi familia que siempre me ha apoyado. Ustedes son mi fuerza, mi mayor inspiración. A mis queridos amigos, ustedes son una familia que construí en estos dos años: Diego, Juan, Gabi, Gabizona, Felipe, Erick, Texugo, Ana Larissa, Tatui, Joao Lucio, Ariane. Los momentos fueron más agradables en compañía de ustedes. Gracias por todos los momentos, “As caronas”, ayudas y por haberme recibido tan bien.

Agradezco especialmente a mi co-orientador, Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, por la confianza en mí depositada. Gracias por la enseñanza, orientación, dedicación, comprensión e incentivo fundamentales para la realización de este trabajo. A la Prof. Dra. Cristiane Inácio de Campos por la orientación y el auxilio en todos los problemas. Gracias por responder tan rápido a mis solicitudes. A la Dra. Carmen Barriocanal Rueda del Instituto Nacional del Carbón por la aceptación y orientación durante mi estancia en España, su contribución a este trabajo fue fundamental.

Agradezco a todos los colegas del curso de Ingeniería Mecánica y del laboratorio de Bioenergía e Materiais Lignocelulósicos, por el compañerismo y momentos de recreación. A Ariane y María Cecilia por la ayuda en la realización de los ensayos de TG que fueron tan importante en ese trabajo. Al Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, profesores y jurados de tesis. Las agencias de financiamiento, CNPQ, CAPES y FAPESP. No puedo dejar de agradecer a todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron a concretar este trabajo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. ” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O coque metalúrgico é atualmente o principal agente redutor utilizado na redução de óxidos de ferro nos altos-fornos. No entanto, sua utilização gera grandes emissões de CO₂, contribuindo para o efeito estufa. Altos-fornos que operam exclusivamente com carvão vegetal são encontrados apenas no Brasil, e sua aplicação tem sido limitada devido à falta de resistência e alta reatividade do carvão vegetal como redutor. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver materiais alternativos ao coque e ao carvão vegetal, buscando novas fontes de carbono para utilização nos altos-fornos siderúrgicos. Utilizou-se casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para produzir biochars nas temperaturas de pirólise de 200, 250, 350 e 450°C e, em seguida, os biochars produzidos foram prensados variando a temperatura do processo de 150, 250 e 350°C, para formar um combustível sólido, aqui denominado bio-coque (BIC). As características físico-químicas dos biochars foram analisadas mediante índices de combustão e comparados com dois carvões PCI (C1 e C2), visando sua aplicação como combustível auxiliar nos altos-fornos. Por outra parte, a qualidade do BIC foi comparada com dois coques comerciais (Coque 1 e Coque 2). Todos os materiais utilizados foram caracterizados mediante análise imediata, elementar (CHNSO), poder calorífico superior (PCS) e fluorescência de raios X (FRX). A reatividade do BIC foi estudada usando análise termogravimétrica e o método ECE-INCAR. Também, foi determinada a resistência mecânica à compressão do BIC e comparada com as características mecânicas dos coques. Nos resultados da análise imediata observou-se que o processo de pirólise melhorou as características energéticas da biomassa *in natura* apresentando um aumento no teor de carbono fixo, PCS e diminuição no teor de voláteis, com o aumento da temperatura de pirólise. As análises termogravimétricas permitiram explicar as mudanças na estrutura química dos constituintes do biochar. Nos índices de combustão foi observado que biochars produzidos em baixas temperaturas apresentaram valores recomendados para ser aplicados como combustível auxiliar nos altos-fornos. Também, foi possível produzir BIC usando baixas temperaturas de briquetagem, mas o produto apresentou menor resistência mecânica e maior reatividade que os coques de referência. Os resultados sugeriram que a adição de BIC ao coque diminui sua qualidade e desempenho. Embora o BIC não possa substituir totalmente o coque nos altos-fornos, neste estudo uma mistura de 5% BIC mostrou a qualidade suficiente para ser utilizada como redutor.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa; resistência mecânica; pirólise; coque.

RESUMEN

El coque metalúrgico es actualmente el principal agente reductor utilizado en la reducción de óxidos de hierro en altos hornos. Sin embargo, su uso genera grandes emisiones de CO₂, contribuyendo al efecto invernadero. Aunque los altos hornos que funcionan exclusivamente con carbón vegetal se encuentran solo en Brasil, su aplicación ha sido limitada debido a la falta de resistencia y la alta reactividad del carbón vegetal como reductor. En este contexto, el objetivo de este estudio fue desarrollar materiales alternativos al coque y al carbón vegetal, buscando nuevas fuentes de carbono que puedan ser utilizada en los altos hornos siderúrgicos. Se utilizó cáscara de coco (*Cocos nucifera* L.) para producir biochar a las temperaturas de pirolisis de 200, 250, 350 y 450°C, luego los biochars producidos se prensaron variando la temperatura del proceso de 150, 250 y 350°C, para formar un combustible sólido, aquí llamado bio-coque (BIC). Las características físico-químicas de los biochars fueron analizadas mediante índices de combustión y comparadas con dos carbones minerales (C1 y C2), para evaluar su aplicación como combustible auxiliar en altos hornos. Por otro lado, se comparó la calidad del BIC con dos coques metalúrgicos (Coque 1 y Coque 2) normalmente utilizados como reductores. Todos los materiales utilizados se caracterizaron mediante análisis próximo y elemental (CHNSO), poder calorífico superior (PCS) y fluorescencia de rayos X (FRX). La reactividad del BIC se estudió usando análisis termogravimétrico y un método a mayor escala (ECE-INCAR). En los resultados del análisis próximo se observó que el proceso de pirolisis mejoró las características energéticas de la biomasa *in natura*, presentando un aumento estadísticamente significativo en el contenido de carbono, PCS y disminución en el contenido de volátiles, con el aumento de la temperatura de pirolisis. Los análisis termogravimétricos permitieron explicar los cambios en la estructura química de los constituyentes del biochar. En los índices de combustión se observó que los biochars producidos a bajas temperaturas presentaron los valores recomendados para ser aplicados como combustible auxiliar en altos hornos. Además, también fue posible producir BIC usando bajas temperaturas en el proceso de densificación, pero el producto presentó menor resistencia mecánica y mayor reactividad que los coques de referencia. Los resultados sugieren que la adición de BIC al coque disminuye su calidad y desempeño en el alto-horno. Aunque el BIC no puede reemplazar completamente al coque en los altos hornos, en este estudio una mezcla con 5% BIC mostró la calidad suficiente para ser utilizada como reductor.

PALABRAS CLAVES: biomasa; resistencia mecánica; pirolisis; coque.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da formação do carvão mineral em termos de classificação	20
Figura 2 - Perfil do alto-forno.....	26
Figura 3 - Utilização da biomassa em processos de fabricação de ferro em alto-forno.	32
Figura 4 - Casca de coco verde.....	36
Figura 5 - Processos e produtos.....	37
Figura 6 - Montagem experimental para produção do biochar	38
Figura 7 - Montagem experimental para produção do bio-coque	40
Figura 8 - Representação do equipamento para determinação da reatividade ECE-INCAR45	
Figura 9 - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos	46
Figura 10 - Representação do Friabilômetro	47
Figura 11 - Casca seca em estufa e triturada em moinho (A) e amostra do biochar C200 (B).	49
Figura 12 - Análise comparativa das curvas TG dos biochars produzidos	55
Figura 13 - Análise comparativa das curvas DTG dos biochars produzidos.....	57
Figura 14 - Conversão (X) dos materiais para injeção e as taxas de combustão (DTG).....	60
Figura 15 - Bio-coques produzidos	61
Figura 16 - Bio-coque descartado: T150 produzido com biochar C250	62
Figura 17 - Índices de razão atômica H/C e O/C dos materiais redutores.....	65
Figura 18 - Variação da reatividade (R) e conversão (X) com o tempo de gaseificação	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas do coque de alto-forno	24
Tabela 2 - Propriedades físicas de um coque para uso em alto-forno	25
Tabela 3 - Amostras e tratamentos térmicos para a produção de biochar	38
Tabela 4 - Tratamentos para a produção de bio-coque.....	39
Tabela 5 - Principais características dos materiais para injeção (base seca)	50
Tabela 6 - Composição das cinzas e Índice de Alcalinidade dos materiais para injeção	52
Tabela 7 - Valores dos índices de combustão, relação H/C e O/C	54
Tabela 8 - Valores de TG / DTG das amostras de biochars	56
Tabela 9 - Parâmetros derivados da análise termogravimétrica para o biochar e carvões ...	59
Tabela 10 - Principais características dos materiais redutores (base seca).....	64
Tabela 11 - Composição das cinzas e Índice de Alcalinidade dos redutores	66
Tabela 12 - Resultados da durabilidade e resistência mecânica	67
Tabela 13 - Parâmetros derivados dos testes de reatividade de CO ₂ em termobalança	70
Tabela 14 - Índices de reatividade método ECE-INCAR e resistência das misturas Coque/BIC	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana de Materiais de Teste (American Society for Testing and Materials, em inglês)
BIC	Bio-Coque
Bio-PIC	Injeção de Bio-carvão Pulverizado
C1	Carvão mineral PCI 1
C2	Carvão mineral PCI 2
CF	Teor de Carbono fixo
CI	Índice de Combustibilidade
CRI	Índice de Reatividade do Coque (Coke Reactivity Index, em inglês)
CSR	Resistência após Reação do Coque (Coke Strength after Reaction, em inglês)
Cz	Teor de cinzas
DTG	Termogravimetria Derivada (Derivative Thermogravimetry, em inglês)
DU	Índice de Durabilidade
FR	Razão Combustível
IA	Índice de Alcalinidade
MC	Teor de umidade
MV	Teor de voláteis
NSC	Nippon Steel Corporation
PCI	Injeção de Carvão Pulverizado (Pulverized Coal Injection, em inglês)
PCS	Poder Calorífico Superior
R (%/min)	Taxa de gaseificação ou Reatividade (R)
RCEE (%/min)	Índice de Reatividade calculado pelo método ECE-INCAR
RM	Rendimento Mássico
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analyzes, em inglês)
VI	Inflamabilidade Volátil
X (%)	A conversão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivos específicos.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 CARVÃO MINERAL	20
2.1.1 Formação de carvão mineral.....	20
2.1.2 Rank - Série de coalificação.....	21
2.1.2.1 Classe antracítica.....	21
2.1.2.2 Classe betuminosa.....	21
2.1.2.3 Classe lignítica.....	22
2.2 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO.....	22
2.3 COQUE	22
2.3.1 Parâmetros de qualidade do coque	23
2.4 ALTO-FORNO.....	25
2.4.1 Princípios de operação do alto-forno.....	26
2.4.2 Injeção de materiais pulverizados em altos-fornos	27
2.5 PROCESSO DE PIRÓLISE	27
2.5.1 Pirólise lenta.....	28
2.5.2 Pirólise rápida	28
2.5.3 Pirólise instantânea	28
2.6 CARVÃO VEGETAL.....	29
2.6.1 Parâmetros de qualidade do carvão vegetal	30
2.7 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	30
2.8 BIOCHAR	31
2.8.1 Aplicação do biochar nos altos-fornos.....	32
2.8.1.1 Tecnologia Bio-PCI.....	33
2.8.1.2 Bio-coque (BIC).....	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS E PRODUTOS.....	36
3.2 PRODUÇÃO DO BIOCHAR E BIO-COQUE (BIC).....	37
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	40
3.3.1 Análise imediata.....	40

3.3.2 Análise elementar	41
3.3.3 Determinação do poder calorífico superior (PCS)	41
3.3.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)	41
3.4 QUALIDADE DOS MATERIAIS PARA INJEÇÃO	42
3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.4.2 Taxas de combustão	43
3.4.3 Índices de combustão	43
3.5 QUALIDADE DOS MATERIAIS REDUTORES	44
3.5.1 Reatividade em balança termogravimétrica	44
3.5.2 Reatividade ECE-INCAR	45
3.5.3 Resistência mecânica	46
3.5.4 Ensaio de tamboramento	47
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 QUALIDADE DOS MATERIAIS PARA INJEÇÃO	49
4.1.1 Resultados da caracterização físico-química	49
4.1.2 Índices de combustão	53
4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	55
4.2 EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCHAR NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS CARVÕES PCI	58
4.3 QUALIDADE DOS MATERIAIS REDUTORES	61
4.3.1 Produção do Bio-coque	61
4.3.2 Resultados da caracterização físico-química	63
4.3.3 Resistência mecânica	67
4.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE BIC NA QUALIDADE DO COQUE	70
4.4.1 Reatividade em balança termogravimétrica	70
4.4.2 Resistência e reatividade pelo método ECE-INCAR	72
5 CONCLUSÃO	75

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, o carvão vegetal era o único redutor usado nos altos-fornos antes da introdução do coque metalúrgico no processo (SUÁREZ-RUIZ *et al.*, 2019). No Brasil, ainda existem altos-fornos que operam exclusivamente com carvão vegetal (AGIRRE *et al.*, 2013; FELICIANO-BRUZUAL, 2014; POHLMANN *et al.*, 2016). As siderúrgicas estão concentradas basicamente em Minas Gerais e no chamado Pólo de Carajás, que engloba os Estados do Pará e do Maranhão (VITAL; PINTO, 2009). O setor siderúrgico brasileiro utiliza 14% (1,26 milhões de hectares) da área total plantada, para produção do carvão vegetal utilizado nos processos de redução nos altos-fornos (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020).

Embora o carvão vegetal seja utilizado como redutor no Brasil, sua aplicação tem sido limitada devido à falta de resistência e alta reatividade do material como redutor (WEI *et al.*, 2017). O coque metalúrgico, obtido no processo de coqueificação de uma mistura de carvão mineral, é amplamente reconhecido como o agente mais adequado e globalmente é o redutor mais utilizado nos altos-fornos (FLORES *et al.*, 2017). No entanto, sua utilização envolve a emissão significativa de grandes quantidades de gás carbônico CO₂, contribuindo para o efeito estufa (HUANG *et al.*, 2010). Assim, a substituição parcial dos combustíveis fósseis utilizados como fonte de calor e agente redutor nos altos-fornos é uma abordagem atraente para minimizar o impacto ambiental e aumentar a sustentabilidade da indústria siderúrgica (MACPHEE *et al.*, 2009; POHLMANN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017).

Nesse contexto, estão sendo propostos materiais alternativos para mitigar os problemas técnicos e ambientais associados ao processo de fabricação de ferro (KHASRAW *et al.*, 2021). Por exemplo, no processo de coqueificação, uma parte do carvão mineral pode ser substituída por carvão vegetal e o coque resultante, em comparação ao coque produzido exclusivamente com carvão mineral, pode auxiliar na redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) (MACPHEE *et al.*, 2009; XING *et al.*, 2017). O biochar, por sua vez, é um material carbonáceo diferente do carvão vegetal, obtido por meio da pirólise de biomassa lignocelulósica, como resíduos agrícolas e florestais. A utilização de biochar nos altos-fornos foi avaliada em várias pesquisas, despertando grande interesse devido à possibilidade de utilizar resíduos, beneficiar a economia local e, também, mitigar os problemas relacionados com a emissão de CO₂ (CHEN *et al.*, 2021; FELICIANO-BRUZUAL, 2014; GRIESSACHER *et al.*, 2012).

No Brasil, há um grande potencial para a produção de biochar a partir de biomassa, por exemplo a casca de coco, devido à disponibilidade desse material (PORTUGAL-PEREIRA *et al.*, 2015). De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2017, estima-se que a produção de coco-da-bahia tenha sido de 1.792.887 mil frutos nesse ano. Dessas frutas (coco verde), cerca de 80% a 85% do peso bruto é representado pelas cascas (ROSA *et al.*, 2001), consideradas um sério problema urbano quando são descartadas em locais impróprios, como lixões clandestinos. Estima-se que 70% de todos os resíduos gerados nas praias brasileiras sejam cascas de coco verde, geralmente provenientes do consumo da água de coco (COLLARES; PAULA, 2015). A falta de um destino correto para o descarte dos resíduos de coco verde e seu potencial como biomassa estimula sua utilização para fins energéticos (PADILLA *et al.*, 2018).

Diversos artigos de revisão publicados sobre o uso biomassa em usinas siderúrgicas destacam o crescente interesse nessa aplicação, tanto por parte da academia quanto da indústria (MANDOVA *et al.*, 2018; MOUSA *et al.*, 2016; SUOPAJÄRVI *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2017). No entanto, é importante ressaltar que especificamente a casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.) ainda não foi comercialmente aplicada na fabricação de ferro ou aço. Em um estudo realizado por Emmerich e Luengo (1996), foram discutidos aspectos técnicos relacionados ao uso do biochar de coco babaçu (*Orbignya martiana*) na produção de aço, indicando vantagens desse material em relação a outros tipos de carvão e coque metalúrgico. Os autores concluíram que esse material é um dos poucos capazes de substituir diretamente o coque metalúrgico em altos-fornos de alta capacidade, sem a necessidade de briquetagem (EMMERICH; LUENGO, 1996).

De acordo com Wei *et al.* (2017), a biomassa bruta não pode ser utilizada diretamente nos altos-fornos, sendo necessário realizar inicialmente vários processos para aprimorar as propriedades físico-químicas do material, como a carbonização/pirólise. Normalmente, o biochar assim como o carvão vegetal, produtos sólidos da pirólise, não possuem as características mecânicas necessárias para substituir o coque. No entanto, o biochar pode ser facilmente pulverizado e utilizado como combustível auxiliar, sendo injetado diretamente através das ventaneiras do alto-forno (BAILERA *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2017).

Inicialmente a tecnologia para injeção de materiais pulverizados foi desenvolvida para injeção de carvão mineral e denominada técnica PCI (*Pulverized Coal Injection*, injeção de carvão pulverizado, em inglês). Tecnicamente, a tecnologia chamada por alguns autores de Bio-PCI é muito semelhante à técnica PCI. A diferença fundamental está no uso de combustíveis considerados renováveis em vez de fontes fósseis e seu objetivo principal é

minimizar as emissões de CO₂ (FELICIANO-BRUZUAL, 2014). Desde esta perspectiva a falta de resistência do biochar deixa de ser um problema técnico, sendo aproveitado diretamente como combustível, dispensando a necessidade de processos adicionais.

No Brasil, a utilização do carvão vegetal produzido a partir do eucalipto está consolidada pelas siderúrgicas e a implementação da tecnologia Bio-PCI se intensificou devido às vantagens do aproveitamento dos finos do carvão vegetal que antes eram descartados (CASTRO *et al.*, 2020; POHLMANN *et al.*, 2016). Experimentos utilizando a técnica foram conduzidos por empresas como a Siderúrgica do Pará (USIPAR). O biochar utilizado para os estudos foi obtido a partir do caroço do açaí, um resíduo abundante na região (FELICIANO-BRUZUAL, 2014). Procedimentos experimentais para avaliar o desempenho do alto-forno, utilizando a injeção de carvão vegetal estão documentados na literatura científica (BABICH *et al.*, 2010)

Tecnologias propostas para aprimorar as propriedades mecânica da biomassa incluem a briquetagem/peletização. Esta técnica combina alta compressão e temperaturas moderadas para produzir um produto sólido, denominado bio-coque (BIC), altamente densificado, com melhor resistência e formato uniforme facilitando seu manuseio e transporte (PADILLA *et al.*, 2016). O BIC possui alta resistência mecânica e tem-se mostrado uma alternativa potencial ao coque metalúrgico como redutor (NAKAHARA *et al.*, 2015; YAN; FUJITA, 2017). Assim, além de injeção direta do biochar pulverizado, a produção de BIC é outra maneira viável de utilizar biochar em processos siderúrgicos.

No final dos anos 2000, o BIC foi desenvolvido e patenteado pela Kinki University (Patente Nacional nº 4089933) no Japão. E, desde 2014, o BIC está sendo usado como alternativa ao coque metalúrgico na província de Aichi (FUCHIGAMI *et al.*, 2016). A utilização do biochar como substituto parcial do coque metalúrgico nos processos siderúrgicos pode reduzir o consumo de combustíveis fósseis, mitigar as emissões de CO₂ e promover a sustentabilidade ambiental da indústria siderúrgica. Podendo ser introduzido no alto-forno de duas maneiras: (1) o BIC, atuando como redutor junto com o coque granulado podem ser carregados pelo topo do forno, e (2) o biochar pulverizado injetado diretamente no alto-forno como combustível auxiliar.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir biochar a partir de casca de coco (*Cocos nucifera L.*), e bio-coque visando aplicações desses produtos no setor siderúrgico. Além da produção e caracterização dos materiais, pretendeu-se também investigar mediante técnicas experimentais o comportamento do bio-coque como agente redutor e o desempenho do biochar como combustível no alto-forno.

1.1.1 Objetivos específicos

- Produzir biochar a partir de casca de coco mediante pirólises, variando a temperatura do processo;
- Produzir bio-coque a partir do biochar utilizando a técnica de briquetagem, variando a temperatura do processo;
- Caracterização físico-química da biomassa, biochar, bio-coque, carvão mineral e coque metalúrgico;
- Avaliar o desempenho do biochar como combustível, utilizando índices de combustão como parâmetros de qualidade;
- Determinar efeitos da adição de biochar no comportamento térmico dos carvões PCI
- Investigar a reatividade ao CO₂ do bio-coque e coque sob condições isotérmicas, utilizando análise termogravimétrica (TGA) e o método ECE-INCAR;
- Determinar a resistência mecânica do bio-coque e compará-la com a qualidade do coque metalúrgico utilizado em processos siderúrgicos;
- Determinar o efeito da adição de bio-coque nas propriedades redutoras das misturas resultantes de bio-coque/coque.

2 REVISÃO DE LITERATURA

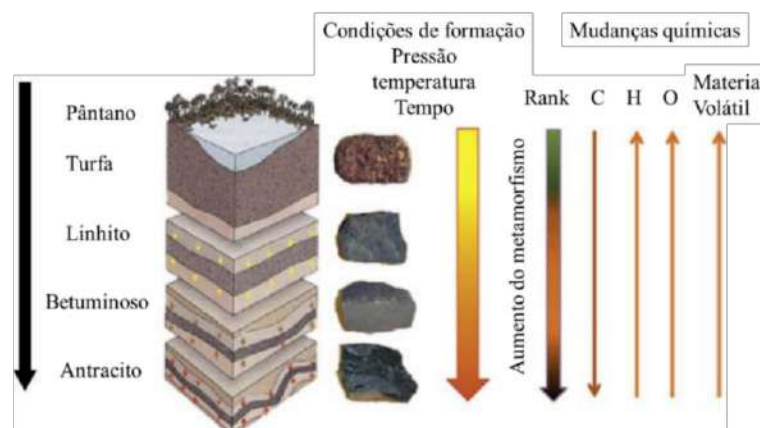
2.1 CARVÃO MINERAL

De acordo com a norma ASTM D121-15 (2015) O carvão mineral é uma rocha sedimentar orgânica e combustível, de cor marrom a preta, com alto teor de carbono e propriedades físicas e químicas variadas, dependendo do grau de evolução alcançado ao longo de sua história geológica. Enquanto a maioria das rochas são inorgânicas, o carvão mineral consiste predominantemente de matéria orgânica, em grande parte derivada de uma variedade de restos vegetais (folhas, caules, troncos lenhosos, casca, resinas, entre outros) com um teor de cinzas inferior ou igual a 50% em base de massa seca (SUÁREZ-RUIZ *et al.*, 2019).

2.1.1 Formação de carvão mineral

Acredita-se que os restos vegetais que formam o carvão mineral foram originalmente depositados em um ambiente de deposição pantanoso e formaram um sedimento macio e esponjoso chamado turfa. A turfa, através de um processo chamado de coalificação, transformou-se em carvão mineral. A transformação natural do carvão mineral foi induzida pela compactação sedimentar e temperaturas elevadas em profundidades de soterramento crescentes de até vários quilômetros e em períodos de tempo de 100 milhões de anos. A Figura 1 apresenta o esquema da formação do carvão mineral em termos de classificação (série de coalificação) (SUÁREZ-RUIZ *et al.*, 2019).

Figura 1 - Esquema da formação do carvão mineral em termos de classificação



Fonte: Adaptado de (SUÁREZ-RUIZ *et al.*, 2019)

2.1.2 Rank - Série de coalificação

De acordo com a norma ASTM D121-15 (2015) o termo Rank designa-se à classificação que indica o grau de metamorfismo, ou alteração progressiva do carvão mineral, de linhita a antracite.

2.1.2.1 Classe antracítica

Dentro da classe antracítica da Classificação D388 ASTM D388-19 (2019), numa base seca e livre de cinzas, o teor de voláteis está entre 2% e 8% ou o teor de carbono fixo é igual ou superior a 92%, mas inferior a 98%, e o carvão mineral não é aglomerante (a propriedade de amolecimento quando é aquecido acima de 400°C em uma atmosfera não oxidante).

2.1.2.2 Classe betuminosa

Classificação que consiste em carvão betuminoso altamente volátil tipo A, B e C, carvão betuminoso de volátil médio e carvão betuminoso de baixa volatilidade.

- Carvão betuminoso tipo A: em base seca e livre de cinzas, o teor de voláteis é superior a 31% ou a teor de carbono fixo é inferior a 69%, e o seu poder calorífico é igual ou superior a 32,65 MJ/kg na base úmida, livre de cinzas, e o carvão normalmente é aglomerante.

- Carvão betuminoso tipo B: na base úmida e livre de cinzas, o poder calorífico é igual ou superior a 30,24 MJ/kg, mas inferior a 32,54 MJ/kg e o carvão normalmente é aglomerante.

- Carvão betuminoso tipo C: na base úmida e livre de cinzas, o poder calorífico é igual ou superior a 26,75 MJ/kg, mas inferior a 30,24 MJ/kg e o carvão normalmente é aglomerante.

- Carvão betuminoso volátil médio: na base seca e livre de cinzas, o teor de voláteis está entre 22% e 31% ou o teor fixo de carbono é igual ou superior a 69%, mas inferior a 78%, e o carvão normalmente é aglomerante.

- Carvão betuminoso de baixa volatilidade: na base seca e livre de cinzas, o teor de voláteis está entre 14% e 22% ou o teor de carbono fixo é igual ou superior a 78%, mas inferior a 86 %, e o carvão normalmente é aglomerante ASTM D388-19 (2019).

2.1.2.3 Classe lignítica

Classificação que consiste em linhito tipo A e linhito tipo B.

- Linhito tipo A: na base úmida e livre de cinzas, o poder calorífico está entre 14,65 MJ/kg e 19,31 MJ/kg e o carvão não é aglomerante.
- Linhito tipo B: na base úmida e livre de cinzas, o poder calorífico é inferior a 14,65 MJ/kg, e o carvão não é aglomerante.

2.2 PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO

O processo de coqueificação é definido como o aquecimento de materiais orgânicos, principalmente sólidos em uma atmosfera deficiente em oxigênio para concentrar o carbono. Neste estudo o termo será usado para especificar a carbonização de carvão mineral a alta temperatura (cerca de 1100°C) para produzir coque metalúrgico (BABICH *et al.*, 2008).

Durante o processo de coqueificação, efetuado nas coquearias, os carvões são amolecidos, liquefeitos, aglomerados e depois re-solidificados em um material poroso duro chamado semicoque a 500°C. À medida que a temperatura aumenta até 1000 - 1200°C, o semicoque é convertido no coque final que apresenta elevada resistência mecânica e reatividade moderada em relação ao CO₂. O coque é um produto de importância expressiva nas etapas de produção do ferro gusa, visto que é o principal elemento redutor utilizado nos altos-fornos (MOUSA *et al.*, 2016; SALIS, 2008).

2.3 COQUE

De acordo com a terminologia utilizada na norma ASTM D121-15 (2015), o coque é um sólido carbonáceo produzido a partir de carvão mineral, petróleo ou outros materiais por decomposição térmica com passagem por um estado plástico. Três tipos principais de coque são produzidos a partir de carvão mineral:

- O coque metalúrgico utilizado principalmente para a redução de minério de ferro em altos-fornos.
- O coque de fundição usado em fundições de metais como ferro, cobre, chumbo, estanho e ligas de zinco em fornos de cúpula.

- O coque doméstico, ou semicoque, usado como combustível. Nessa aplicação é necessário um coque com baixo teor de cinzas, de fácil ignição, alto poder calorífico e teor de enxofre muito baixo (BABICH; SENK, 2019).

A maior parte do coque produzido é consumido na indústria siderúrgica para a produção de gusa em alto-forno. No início do século XVIII, o coque foi introduzido no alto-forno em vez de carvão vegetal primeiramente por Abraham Darby em Coalbrookdale, Inglaterra. Desde então o coque é o principal combustível e agente redutor no processo do alto-forno. O carvão vegetal é empregado apenas em poucas fábricas no Brasil (BABICH *et al.*, 2008; BABICH; SENK, 2019).

2.3.1 Parâmetros de qualidade do coque

As propriedades químicas e físicas do coque estão associadas ao bom funcionamento do alto forno. O coque metalúrgico é preferido como agente redutor no alto-forno devido a que desempenha muito bem três funções: primeiro atuar como agente redutor, segundo fornecer energia ao processo e terceiro aumentar a permeabilidade do alto-forno permitindo a subida dos gases em direção ao topo e a descida do metal e escória para o cadinho (GUPTA, 2003; SUOPAJÄRVI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015).

A qualidade do coque depende principalmente da classificação e composição do carvão aplicado e das condições operacionais do processo de coqueificação. As seguintes características químicas, físico-químicas, e mecânicas do coque são particularmente importantes para a operação do alto-forno: composição química, composição das cinzas, quebra, pressão, abrasão, resistência a frio e quente, distribuição de tamanho, massa específica e porosidade, condutividade térmica, poder calorífico e reatividade (BABICH; SENK, 2019).

Devido à grande variedade de projetos de alto-forno e condições de operação, é difícil estabelecer uma qualidade única para o coque, pois cada alto-forno impõe suas próprias exigências. Na Tabela 1 é apresentada a composição química dos coques utilizados em diferentes fornos Europeus.

Tabela 1 - Propriedades químicas do coque de alto-forno

Propriedade química	Padrão Europeu
Umidade	1 – 7
Teor de voláteis (% db)	<1,0
Cinzas (% db)	8 – 12
Enxofre (% db)	0,5 – 0,9
Fósforo (% db)	0,02 – 0,06
Álcalis (% db)	<0,3

db: base seca

Fonte: Adaptado de (COLAS; TOTTEN, 2016).

Dentro do alto-forno, o coque é submetido a condições e fatores agressivos, por exemplo, altas temperaturas (900 - 1100 °C). E, para simular as condições da zona de reação do alto-forno, a Nippon Steel Corporation (NSC) desenvolveu o teste de reatividade de CO₂, que vem sendo adotado por instituições normativas ASTM D5341/D5341M-19 (2019). Neste teste, são obtidos dois índices, que servem de guia para produtores e consumidores de coque, avaliar a qualidade do coque. Esses índices são:

(1) Índice de reatividade do coque (CRI, do inglês Coke Reactivity Index), caracteriza a velocidade de geração do gás redutor conforme a reação do carbono no coque com o CO₂, baseado na reação boudouard ($C_{\text{coque}} + CO_2 = 2CO$). O resultado é expresso pela perda de massa (%) da amostra (200 g, tamanho 19 e 21 mm) exposta ao CO₂ (fluxo de 5 L/min por 2 h) a $1100 \pm 5^\circ C$.

(2) Índice de resistência mecânica após reação com CO₂ (CSR, do inglês Coke Strength after Reaction), caracteriza a resistência a quente do coque. O valor CSR é medido usando-se amostras parcialmente gaseificadas no teste CRI e o resultado expressado como a porcentagem de massa de coque com tamanho superior a 10 mm, após tratamento mecânico de 600 voltas a 20 rpm, em tambor cilíndrico padrão. O termo “resistência a quente” na verdade não é correto porque o teste de tambor é conduzido em estado frio; o termo apropriado é “força pós-reação” (BABICH; SENK, 2019)

A maioria dos altos-fornos modernos requer um coque de boa qualidade, com $CSR \geq 60$ e $CRI \leq 30$. A Tabela 2 mostra uma comparação dos valores exigidos para coque de alto-forno em diferentes mercados.

Tabela 2 - Propriedades físicas de um coque para uso em alto-forno

Parâmetro	Europa	Austrália	EEUU
Tamanho médio (mm)	47-70	50	50
CSR (%)	>60	74.1	61
CRI (%)	20-30	17,7	23

Fonte: Adaptado de (COLAS; TOTTEN, 2016).

Embora as propriedades químicas do coque sejam importantes, atualmente a reatividade ao CO₂ é provavelmente o parâmetro mais importante e usado para avaliar a qualidade de um coque metalúrgico. Assim, vários testes de reatividade, além dos índices CRI e CRS foram desenvolvidos para avaliar esta propriedade de forma rápida em escala de laboratório. No Instituto Nacional do Carvão da Espanha (INCAR), os resultados obtidos com o procedimento NSC foram comparados com as reatividades obtidas por um método menos dispendioso e demorado, conhecido como teste ECE-INCAR. Foi encontrada uma boa correlação entre o teste NSC e esse método mais simples e econômico, com a possibilidade de analisar menor quantidade de amostra (MENÉNDEZ *et al.*, 1999). O procedimento que utiliza um analisador termogravimétrico (TGA), por exemplo, é usado principalmente para pesquisas que envolvem o estudo de novos materiais redutores (WANG *et al.*, 2017).

2.4 ALTO-FORNO

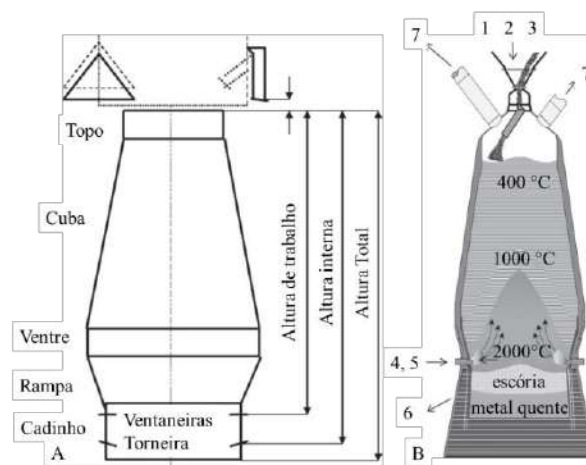
O alto-forno é um reator metalúrgico que busca reduzir os óxidos de ferro presentes no minério em ferro gusa utilizando substâncias redutoras carbonosas (coque ou carvão vegetal) e fundentes (cal, dolomita) para remoção de impurezas. O produto obtido no processo de alto-forno é o ferro gusa, que consiste em uma solução ferro-carbono composta de 90 a 95% de ferro, 3,0 a 4,5% de carbono e outros elementos de liga como silício, manganês e cromo (SALIS, 2008).

Basicamente o alto-forno é um equipamento destinado a extrair ferro de minérios através da reação destes com os gases gerados durante a queima do carbono presente no redutor, coque ou carvão vegetal. Como estas reações ocorrem em altas temperaturas é necessário injetar no reator ar previamente aquecido e/ou oxigênio, atualmente também

materiais pulverizados são injetados. O perfil do alto-forno (forma interna) consiste em cinco partes como mostra a Figura 2A (BABICH; SENK, 2015).

- Topo ou goela, que é um cilindro
- Cuba, que afunila para fora do topo
- Ventre, que é um cilindro
- Bosh ou Rampa, que afunila para dentro em direção ao fundo
- Cadinho, no fundo do forno, que é um cilindro

Figura 2 - Perfil do alto-forno



Processo de alto-forno: 1-carga de minério, 2-outros aditivos, 3-coque metalúrgico, 4-jato quente com oxigênio, 5- agentes redutores auxiliares, 6- metal quente e escória, 7-gás de topo.

Fonte: Adaptado de (BABICH; SENK, 2015).

2.4.1 Princípios de operação do alto-forno

O reator funciona em contracorrente, no topo o coque e o minério são carregados em diferentes camadas (Figura 2, posições 1-3). Com o reator em funcionamento os materiais descem sob a força da gravidade durante 5 a 8 horas até o fundo do forno, onde se tornam o produto final (ferro gusa e escória). Na parte inferior do forno, um jato de ar quente (entre 1000 e 1300°C) produzido em regeneradores é injetado através das ventaneiras (Figura 2, posição 4). Além disso, agentes redutores auxiliares e combustíveis (óleo combustível, alcatrão, carvão pulverizado, gás natural ou plásticos picotados) são injetados pelas ventaneiras do alto-forno (Figura 2, posição 5).

Na frente de cada ventaneira, o jato quente oxida o carbono presente no redutor gerando calor e enriquecendo o gás em monóxido de carbono que ascende e reduz a carga ferrosa

formando, principalmente, ferro líquido e dióxido de carbono. O gás redutor que foi gerado na frente das ventaneiras sai do forno com uma temperatura de 100 – 200°C (Figura 2, posição 7). Na parte inferior (Figura 2, posição 6), metal quente líquido ou ferro gusa e escória (cerca de 1500°C) são coletados (BABICH; SENK, 2015; MOURÃO *et al.*, 2007).

2.4.2 Injeção de materiais pulverizados em altos-fornos

A tecnologia para injeção de materiais pulverizados através das ventaneiras dos altos-fornos é uma das grandes conquistas da indústria siderúrgica. A tecnologia desenvolvida para injeção de carvão mineral pulverizado (*Pulverized Coal Injection PCI*, em inglês) começou na primeira metade do século XIX e evoluiu continuamente até hoje (CAMPOS *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2014). Teoricamente, qualquer material que contenha alta porcentagem de carbono é passível de ser injetado pelas ventaneiras do alto-forno. A lista de materiais já testados é grande, e inclui: plásticos; óleo combustível; álcool; alcatrão; gás natural; coque de petróleo; biomassa, carvão vegetal e carvão mineral pulverizado, entre outros (CAMPOS *et al.*, 2019; MOURÃO *et al.*, 2007).

A tecnologia denominada Bio-PCI utiliza materiais considerados renováveis. Do ponto de vista técnico, a rota Bio-PCI proposta em pesquisas é bastante semelhante à tecnologia PCI bem estabelecida. A diferença é basicamente a utilização de uma fonte de carbono renovável em vez de fósseis, seu objetivo fundamental é a mitigação das emissões de CO₂ do processo (FELICIANO-BRUZUAL, 2014).

2.5 PROCESSO DE PIRÓLISE

O processo de pirólise é a decomposição térmica do material carbonáceo por meios térmicos, na ausência de oxigênio. Os produtos típicos obtidos da pirólise de biomassa são óleo, gás e carvão vegetal em proporções variadas, dependendo do tipo e das condições do processo de pirólise (MULLIGAN *et al.*, 2014). A biomassa é composta pela lignina e celulose que formam a estrutura dura da matéria vegetal e pela hemicelulose que liga a lignina e a celulose. A pirólise provoca mudanças significativas nas propriedades da biomassa devido à degradação térmica desses compostos. Diversos estudos concordam que a degradação térmica acontece na ordem decrescente de hemicelulose, celulose e lignina (DEMIRBAS, 2004; DEMIRBAS; ARIN, 2002; RAMIAH, 1970).

Os principais fatores que afetam os produtos da pirólise de biomassa são: atmosfera utilizada no processo, razão de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo de residência (DUFOURNY *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018). Dependendo do tempo e temperatura do processo, a pirólise é usualmente categorizada, industrialmente, em três tipos principais: pirólise lenta, pirólise instantânea e pirólise rápida, no entanto, não há fronteiras nítidas separando essas categorizações industriais. Pirólise rápida e lenta são termos amplos para representar cada extremidade do espectro de pirólise, de modo que os processos podem operar em algum lugar no meio e não são estritamente pirólise rápida ou lenta (FAHMY *et al.*, 2020; MULLIGAN *et al.*, 2014).

2.5.1 Pirólise lenta

A pirólise lenta ou pirólise “convencional” é realizada ao longo de um tempo relativamente longo que pode chegar a vários dias. Geralmente é realizado em temperaturas relativamente baixas não superiores a 500°C e taxas de aquecimento lentas, de 0,1 a 2°C/s. O carvão vegetal e o alcatrão representam os principais produtos na pirólise lenta (BROWN, 2019; DEMIRBAS; ARIN, 2002; FAHMY *et al.*, 2020; MULLIGAN *et al.*, 2014).

2.5.2 Pirólise rápida

É relativamente próxima da pirólise flash, mas com taxas de aquecimento mais lentas. Os principais produtos da pirólise rápida, são as fases líquida e gasosa, ou seja, bio-óleo e biogás. A pirólise rápida normalmente envolve taxas de aquecimento entre 10 e 200°C/s e tempos de residência curtos (0,5–10 s, tipicamente < 2 s) (BROWN, 2019; DEMIRBAS; ARIN, 2002; FAHMY *et al.*, 2020; MULLIGAN *et al.*, 2014).

2.5.3 Pirólise instantânea

Por outro lado, na pirólise instantânea, às vezes chamada de pirólise flash as taxas de aquecimento podem atingir 2500°C/s. Todo o processo pode ser finalizado em um tempo que varia de 0,1 a 0,5 s. As temperaturas variando de 400 a 600°C podendo chegar a 1000°C. O principal produto da pirólise fash, é a fase líquida, ou seja, bio-óleo (BROWN, 2019; DEMIRBAS; ARIN, 2002; FAHMY *et al.*, 2020; MULLIGAN *et al.*, 2014).

2.6 CARVÃO VEGETAL

A pirólise convencional para produzir carvão vegetal tem sido praticada em todo o mundo há séculos (BRITO, 1990; FAHMY *et al.*, 2020; SCHENKEL *et al.*, 1998). A técnica mais básica envolve colocar madeira em um poço ou montículo, queimar o material e cobrir o poço ou monte com terra para permitir que a madeira quente se decomponha termicamente. A pirólise ocorre durante vários dias em oxigênio limitado, e o calor é mantido pela combustão dos gases liberados (SCHENKEL *et al.*, 1998). Fornos de barro artesanais ou de alvenaria também usam a mesma técnica. O forno mais amplamente utilizado para produção de carvão no Brasil é conhecido como fornos de barro ou "Rabo Quente" (STEINER *et al.*, 2009).

Atualmente, as técnicas de forno de terra ainda são amplamente utilizadas em países em desenvolvimento como Brasil e Paraguai para a produção de carvão vegetal e estão bem adaptadas às condições locais (BRITO, 1990; SCHENKEL *et al.*, 1998). A desvantagem é que este processo é bastante ineficiente e de difícil controle, com a maioria dos operadores de forno adquirindo conhecimento do processo através de anos de experiência. A pirólise moderna progrediu, com projetos de reatores especializados desenvolvidos para permitir um controle aprimorado do processo e obter maior rendimento de um produto específico, seja carvão vegetal, bio-óleo ou biogás (FAHMY *et al.*, 2020).

No Brasil, certas empresas mantiveram a mesma metodologia de pirólise artesanal sob combustão direta, entretanto, com certos avanços tecnológicos. Tais fornos de alvenaria possuem tecnologia de controle de emissões e reaproveitamento de gases, sendo mais corretos do ponto de vista ambiental (VITAL; PINTO, 2009). A produção de carvão vegetal, no Brasil, é destinada ao atendimento da demanda de diversos segmentos da indústria (siderurgia, metalurgia, cimento etc.), bem como para utilização residencial urbana e rural. A principal utilização industrial, no entanto, está no setor siderúrgico (BRITO, 1990).

Segundo Nascimento *et al.* (2008), no Brasil existem 163 altos-fornos à base de carvão vegetal. A produção brasileira de ferro gusa baseada exclusivamente com carvão vegetal destaca-se nas áreas sem carvão mineral, como Minas Gerais, e o tamanho e a produção dos altos-fornos são limitados pela resistência à compressão relativamente baixa do carvão vegetal. O setor siderúrgico utiliza 14% (1,26 milhões de hectares) da área total plantada, para produção do carvão vegetal utilizado nos processos (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2020). Embora, o carvão vegetal não seja o melhor redutor entre os conhecidos

ainda continua sendo utilizado. Como mencionado anteriormente, os altos-fornos especializados em operar exclusivamente com carvão vegetal são encontrados somente no Brasil (AGIRRE *et al.*, 2013; FELICIANO-BRUZUAL, 2014; POHLMANN *et al.*, 2016).

2.6.1 Parâmetros de qualidade do carvão vegetal

Há quase 4 séculos os altos-fornos já operavam com carvão vegetal antes de usar coque metalúrgico. As primeiras documentações sobre altos-fornos na Europa datam do ano de 1340 (BABICH; SENK, 2019). A mudança do tipo de redutor foi principalmente devido ao carvão vegetal não atender os requisitos físicos e químicos cada vez mais rigorosos com o aumento da capacidade dos altos-fornos. Principalmente a baixa resistência mecânica do carvão vegetal limitou seu uso como redutor em altos-fornos de maior capacidade onde é necessária resistência para ter permeabilidade ao leito (GUPTA, 2003).

A maioria das especificações envolvidas no controle de qualidade do carvão vegetal são ditadas pela indústria siderúrgica ou química. O carvão vegetal para aplicações siderúrgicas requer seleção cuidadosa da madeira e controle das condições de pirólise para garantir qualidade aceitável do carvão (ASSIS, 2016). Essa qualidade é definida por diversas características, entre as mais importantes quando o carvão vegetal é destinado para siderurgia são a composição química, massa específica, teor de umidade, granulometria, resistência mecânica (resistência à compressão) e reatividade (ASSIS, 2016; DUFOURNY *et al.*, 2019).

2.7 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa é um termo utilizado para definir todo o material orgânico que se origina de plantas (incluindo algas, árvores e culturas). A biomassa é produzida por plantas que convertem a luz solar em material vegetal através da fotossíntese e inclui toda a vegetação terrestre e aquática, bem como todos os resíduos orgânicos. De acordo com a terminologia utilizada na norma ASTM E1705-15 (2015), o termo “Biomassa” refere-se a todo material orgânico renovável, incluindo todo ou partes de plantas, árvores, organismos aquáticos, animais, algas e microrganismos.

Materiais alternativos, como a biomassa, têm sido propostos para reduzir os problemas ambientais envolvidos no processo de fabricação de ferro. A aplicação da biomassa lignocelulósica na indústria siderúrgica é determinada por certas propriedades químicas,

físico-químicas e mecânicas. Segundo Babich e Senk (2013) as seguintes propriedades da biomassa devem ser consideradas por suas aplicações metalúrgicas:

- Químicas: Análise imediata, análise elementar e composição de cinzas.
- Físico-químicas: reatividade, comportamento de fundição de cinzas, poder calorífico, comportamento de ignição (depende do teor de voláteis).
- Físico-mecânicas: resistência ou fragilidade, porosidade, superfície específica, densidade aparente (BABICH; SENK, 2013).

Os requisitos da qualidade da biomassa dependem também da utilização, por exemplo, para manter o desempenho do alto forno a biomassa utilizada via Bio-PCI deve atender às características físicas e químicas do combustível típico de injeção no alto-forno. Do ponto de vista das propriedades físicas, a biomassa deve ser triturada e peneirada até um tamanho de partícula adequado para injeção; do ponto de vista das propriedades químicas, a biomassa deve ter características de combustão semelhantes ao carvão pulverizado para injeção (DANG *et al.*, 2021; SOLAR *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2018)..

A biomassa e carvão pulverizado são muito diferentes em composição química. A biomassa tem maior teor de oxigênio, menor teor de carbono, maior teor de voláteis, menor poder calorífico e menor densidade que o carvão pulverizado normalmente utilizado no alto forno (BABICH; SENK, 2013; SOLAR *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2018). Essas características limitam a aplicação de biomassa *in natura* na indústria siderúrgica. Transformar a biomassa *in natura* em biochar mediante pirólise é uma alternativa para melhorar as características físicas e químicas da biomassa (FAHMY *et al.*, 2020; HU; GHOLIZADEH, 2019).

2.8 BIOCHAR

A utilização do biochar nos altos-fornos tem-se tornado o objetivo em várias pesquisas (MOUSA; SJÖBLOM, 2022; NING *et al.*, 2022; SOLAR *et al.*, 2021), sendo atualmente de grande interesse para processos metalúrgicos devido à possibilidade de utilizar resíduos e reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) (CHEN *et al.*, 2021; FELICIANO-BRUZUAL, 2014; GRIESSACHER *et al.*, 2012). O biochar é considerado renovável, pois o ciclo do carbono via crescimento das plantas (geração de biomassa) é mais curto (5 a 10 anos) quando comparado ao carvão (100 milhões de anos) (GUPTA, 2003).

É bem conhecido que o rendimento e a qualidade dos produtos de pirólise dependem dos parâmetros operacionais, mas a temperatura de pico de pirólise desempenha o papel mais importante. O rendimento do biochar diminui com o aumento da temperatura e, esse

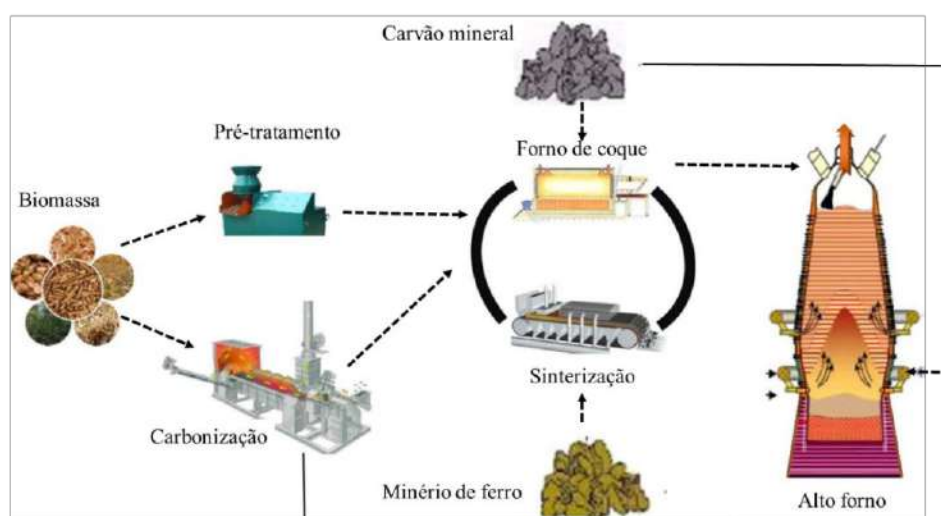
parâmetro também afeta significativamente o teor de matéria volátil, teor de carbono fixo, área superficial e porosidade, características que estão relacionados com a reatividade e comportamento de conversão do biochar (SOLAR *et al.*, 2021). Comparado com a biomassa *in natura*, o biochar tem baixo teor de oxigênio, maior teor de carbono, maior densidade, maior poder calorífico e maior fragilidade facilitando a moagem (importante para injeção) (BABICH; SENK, 2013; NING *et al.*, 2022).

Mousa *et al.* (2016) estudou as perspectivas de aplicação do biochar na indústria siderúrgica, incluindo o impacto do biochar como redutor ou a injeção como combustível auxiliar no alto-forno. No entanto, a aplicação do biochar no processo de fabricação do ferro não foi bem estudada e uma compreensão aprofundada da influência das condições de pirólise nas propriedades físico-química do biochar pode fornecer um referencial teórico para a aplicação no alto-forno. Os requisitos da qualidade do biochar são os mesmos mencionados anteriormente para os redutores.

2.8.1 Aplicação do biochar nos altos-fornos

Dependendo das características físicas e mecânicas (granulometria e resistência), o biochar pode ser aplicado em dois postos no sistema de alto-forno como apresenta a Figura 3.

Figura 3 - Utilização da biomassa em processos de fabricação de ferro em alto-forno.



Fonte: Adaptado de WEI *et al.*, (2017).

Devido as características da biomassa discutidas anteriormente, a biomassa *in natura* não pode ser usada diretamente nos altos-fornos, sendo necessário o tratamento via carbonização/pirólise, por exemplo, para produzir biochar com melhores características (WEI *et al.*, 2017). Como pode ser observado na Figura 3 no processo de coqueificação, o carvão mineral é misturado com biochar para obtenção de bio-coque (diferente do coque metalúrgico convencional). O bio-coque junto com o minério de ferro pode ser carregado pelo topo do forno. O biochar pulverizado pode ser injetado diretamente pelas ventaneiras dos altos-fornos (Bio-PCI). Além disso, biomassa bruta ou biochar também pode ser usado diretamente no processo de sinterização de minério de ferro (FELICIANO-BRUZUAL; MATHEWS, 2013; WEI *et al.*, 2017).

2.8.1.1 Tecnologia Bio-PCI

Os primeiros estudos sobre injeção de carvão vegetal foram realizados no início da década de 1990 pela RWTH Aachen University em cooperação com Mannesmann S. A. (MSA) Brasil em uma plataforma de laboratório em Aachen e em um alto-forno de carvão em Belo Horizonte (ASSIS, 1991). Um equipamento, desenvolvido na Escola de Minas-Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), permite fazer simulações, estudar a injeção de materiais em altos-fornos e determinar o índice de combustão. O equipamento faz a simulação em condições de gradiente térmico (10^5 K/s) e de tempo de residência da partícula (10^{-2} s) similares ao que ocorre no alto-forno, evitando a necessidade de se fazerem ensaios industriais que sempre são onerosos e nem sempre levam a conclusões contundentes (ASSIS *et al.*, 2003).

Atualmente, a injeção de finos de carvão vegetal é utilizada em pequenas siderúrgicas no Brasil. As unidades siderúrgicas que utilizam o carvão vegetal como redutor estão concentradas basicamente em Minas Gerais e no chamado Polo de Carajás, que engloba os Estados do Pará e do Maranhão (VITAL; PINTO, 2009). No entanto, o carvão vegetal só foi injetado nas usinas Gusa Nordeste, USIPAR, CISAM e APERAM. Em Gusa Nordeste localizada no estado do Maranhão foram relatadas taxas de injeção de 50–160 kg/t HM (kg de carvão por tonelada de metal quente). Da mesma forma, na Siderúrgica do Pará (USIPAR) foi instalado um sistema de injeção, com taxas de injeção estimadas em 80 kg/tHM. O carvão vegetal é obtido a partir da carbonização de sementes de açaí, resíduo de biomassa abundante na região. Também é relatado que o APERAM injeta carvão vegetal a taxas de 117–

128 kg/tHM (FELICIANO-BRUZUAL, 2014; FELICIANO-BRUZUAL; MATHEWS, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2012).

2.8.1.2 Bio-coque (BIC)

Além da injeção direta do biochar no alto forno, a produção de bio-coque é outra maneira viável de utilizar biomassa em processos de produção de ferro gusa (MACPHEE *et al.*, 2009). A biomassa ou biochar pode ser adicionado ao carvão coqueificável para produção de bio-coque, esta estratégia também foi uma alternativa para substituir parcialmente o coque metalúrgico e diminuir os impactos ambientais. O produto resultante contendo biomassa/biochar é normalmente chamado de bio-coque, para diferenciar do coque convencional produzido inteiramente com carvão mineral (MACPHEE *et al.*, 2009; NG *et al.*, 2011; XING *et al.*, 2017).

Tecnologias propostas para melhorar as características físicas da biomassa incluem a briquetagem/peletização. Partículas soltas, como serragem ou resíduos triturados, são compactadas mecanicamente usando esta tecnologia para formar um produto sólido, comumente chamados de pellets ou briquetes (WAMUKONYA; JENKINS, 1995). Quando a tecnologia combina compressão e temperaturas moderadas o produto sólido, também é chamado de bio-coque (BIC). O produto apresenta melhor resistência que um briquete convencional e formato um uniforme facilitando seu manuseio e transporte (PADILLA *et al.*, 2016). Assim, o BIC, é um briquete de biomassa altamente densificado, fabricado por alta compressão a temperaturas moderadas. Por possuir alta densidade energética e resistência mecânica pode ser utilizado como substituto do coque metalúrgico carregado pelo topo do alto-forno (NAKAHARA *et al.*, 2015; YAN; FUJITA, 2017).

No final dos anos 2000, o BIC foi desenvolvido pela Kinki University (patente nacional nº 4089933) no Japão. A partir de 2014, havia apenas uma fábrica BIC comercial no Japão, administrada pela associação de proprietários florestais da província de Osaka (OFOA). Sua produção de BIC abastece uma empresa de manufatura na província de Aichi, onde é usada como alternativa potencial ao coque de carvão (FUCHIGAMI *et al.*, 2016).

Nas pesquisas o uso do biochar de coco babaçu (*Orbignya martiana*) para a produção de aço foi apresentado como um dos poucos biochars que poderiam substituir diretamente o coque metalúrgico em altos-fornos de alta capacidade sem a necessidade de briquetagem (EMMERICH; LUENGO, 1996). Especificamente da casca de coco (*Cocos nucifera L.*) não foram encontradas pesquisas aplicadas na fabricação de ferro gusa ou aço. O aumento

significativo do número de artigos de revisão publicados sobre a utilização de diversos tipos de biomassa em usinas siderúrgicas, indicam um crescente interesse em tal aplicação tanto da academia quanto da indústria (MANDOVA *et al.*, 2018; MOUSA *et al.*, 2016; SUOPAJÄRVI *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2017).

A partir da revisão apresentada, pode-se observar que o estudo de biochar ainda é recente e, especialmente aplicando casca de coco para as condições propostas no presente estudo não foram encontradas na revisão da literatura consultada. Com base no exposto, pode-se comprovar o ineditismo da presente pesquisa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E PRODUTOS

A biomassa *in natura* utilizada neste estudo foi a casca de coco verde (*Cocos nucifera* L). A biomassa foi coletada na cidade de Sorocaba-SP e apresentava o aspecto ilustrado na Figura 4A. Após a coleta, o material foi cortado manualmente e secado de acordo com a norma ASTM E871-82 (2019) como mostrado na Figura 4B, utilizando uma estufa com circulação de ar (marca Marconi modelo MA-35). O material foi mantido nesta estufa a uma temperatura de $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, retirado e pesado periodicamente até atingir massa constante. Após a secagem, o material foi triturado utilizando um moinho de facas tipo Willey (marca Marconi modelo MA-340) (Figura 4C).

Figura 4 - Casca de coco verde



Casca de coco verde *in natura* (A); casca seca em estufa em pedaços (B); casca seca em estufa e triturada em moinho (C). Fonte: Produção do próprio autor.

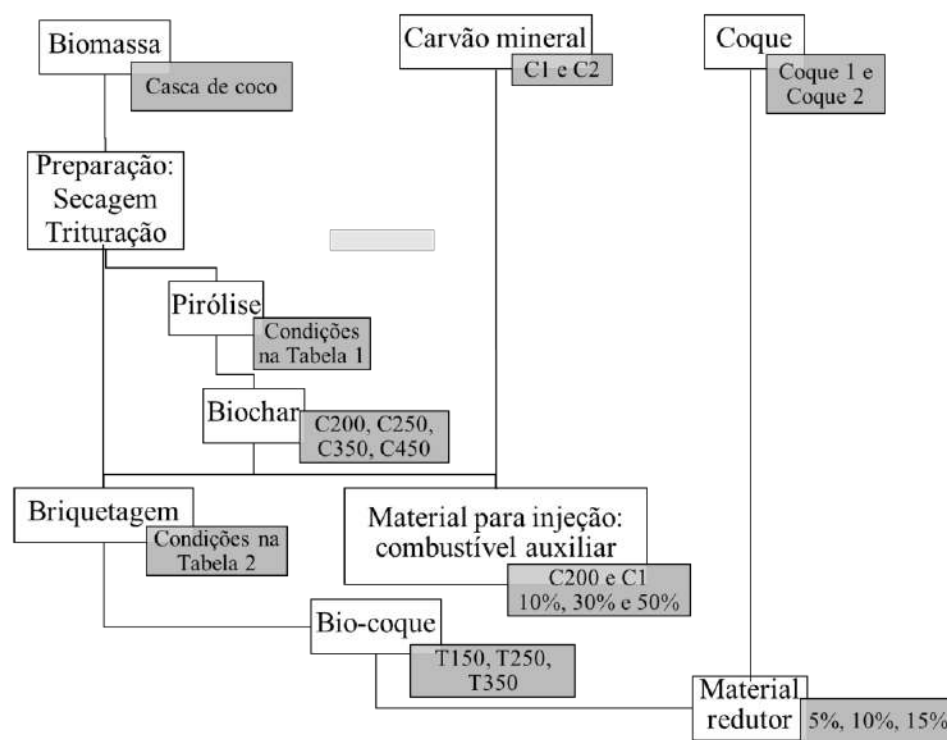
Biochar e bio-coque (BIC) - a biomassa triturada foi utilizada para produção de biochar em escala laboratorial. A biomassa *in natura* e os biochars produzidos foram compactados para produção de briquetes que neste estudo chamaremos de bio-coque (BIC). Os processos de produção serão explicados com mais detalhes na seção 3.2.

Coque siderúrgico - dois coques comerciais foram selecionados neste estudo e usados para comparar a qualidade do bio-coque produzido, sendo o Coque 1 a primeira referência com qualidade Premium e o Coque 2 a segunda referência com uma qualidade menor. O coque 1 e o Coque 2 foram produzidos usando carvões betuminosos de baixa $< 22\%$ e média $< 31\%$ volatilidade, respectivamente, obtendo assim coques de qualidades diferentes. Os

coques foram previamente preparados e fornecidos pelo Instituto de Ciência e Tecnologia do Carbono (INCAR-CSIC) da Espanha onde são estudados carvões minerais de classificação e origens geográficas diferentes comumente usados na indústria siderúrgica. Uma descrição mais detalhada do procedimento realizado no instituto para preparar os coques utilizados pode ser encontrada no trabalho de Vega *et al.* (2021).

Carvões minerais – dois tipos de carvões minerais (C1 e C2) comumente usados para injeção nos altos-fornos foram selecionados, e comparadas suas características físico-químicas com os tipos de biochar produzidos. Os carvões foram fornecidos pelo INCAR-CSIC. A Figura 5 apresenta o fluxograma com as etapas dos processos realizados, as condições e os produtos.

Figura 5 - Processos e produtos



Fonte: Produção do próprio autor

3.2 PRODUÇÃO DO BIOCHAR E BIO-COQUE (BIC)

Produção do biochar - foram realizados quatro tratamentos térmicos variando a temperatura de pirólise. Os tratamentos foram selecionados de acordo com pesquisas anteriores (PADILLA *et al.*, 2018) conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras e tratamentos térmicos para a produção de biochar

Amostras investigadas	Temperatura de pirólise (°C)
C200	200
C250	250
C350	350
C450	450

Onde: C – amostras de cascas de coco pirolisadas ou biochar produzidos.

Fonte: Produção do próprio autor.

Aproximadamente 3 kg de amostra foram inseridos numa caixa metálica. Em seguida, o conjunto (recipiente tampado com a amostra) foi introduzido num forno mufla (marca Jung modelo 0212) e aquecido na razão de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente até a temperatura de pirólise (Tabela 3), a qual foi mantida durante 6h, conforme apresentado na Figura 6. Após o aquecimento, o conjunto foi resfriado ao ar livre. O biochar produzido foi pesado e transferido para sacos de polietileno e fechados hermeticamente, para evitar alterações de propriedades em posteriores análises.

Figura 6 - Montagem experimental para produção do biochar



Fonte: Produção do próprio autor.

Os rendimentos mássicos (RM) de cada biochar foram calculados a partir das massas dos biochars produzidos e da massa das amostras secas em estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ (material triturado), usando a equação (1).

$$RM = \frac{m_{\text{biochar}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo: RM = rendimento mássico (%); m_{biochar} = massa do biochar produzido (g) e m_{biomassa} : massa da casca de coco triturada seca (g).

Produção do bio-coque - Foram produzidos três tipos de bio-coque variando a temperatura de briquetagem, para cada tipo de material briquetado com oito repetições por tratamento. Os tratamentos foram selecionados de acordo com pesquisas anteriores (FERNANDES *et al.*, 2020; PADILLA *et al.*, 2016) como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Tratamentos para a produção de bio-coque

Amostras investigadas	Temperatura de briquetagem ($^{\circ}\text{C}$)
T150	150
T250	250
T350	350

Onde: T – tipo de bio-coque.

Fonte: Produção do próprio autor.

Para fabricação do bio-coque, o teor de umidade do material briquetado foi corrigido para 12% com auxílio de um borrifador de água. Para comprovar o teor de umidade foi utilizada uma balança determinadora de umidade marca Marconi ID 200. Cada bio-coque foi confeccionado utilizando-se 40,00 g de biochar ou biomassa, mantendo uma pressão de 102 MPa por 40 min, sem adição de aglutinante. A produção foi realizada em uma prensa hidráulica marca Marconi MPH-30 com o auxílio de moldes cilíndricos de 38 mm de diâmetro e 160 mm de altura, conforme apresentado na Figura 7.

O conjunto (molde com a amostra pressionada), foi aquecido na razão de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até a temperatura de briquetagem (Tabela 4). Após o aquecimento, o conjunto foi resfriado ao ar livre e o bio-coque produzido transferido para sacos de polietileno e fechados hermeticamente, para evitar alterações de propriedades em posteriores análises.

Figura 7 - Montagem experimental para produção do bio-coque



Fonte: Produção do próprio autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a análise imediata e elementar foram utilizadas amostras com granulometria inferior 65 mesh (<0,212 mm). Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os cálculos em base seca.

3.3.1 Análise imediata

A caracterização foi realizada usando amostras de aproximadamente 1,0 g de material triturado. Para biomassa o teor de voláteis foi determinado de acordo com a norma ASTM E872-82 (2013) e o teor de cinzas de acordo com a norma ASTM D1102-84 (2013). Para biochar e bio-coque os teores de voláteis e cinzas foram determinados de acordo com a norma ASTM D1762-84 (2013). E para coque e carvão mineral a análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D7582-15 (2015). O teor de carbono fixo (CF) foi calculado usando a equação (2).

$$CF = 100 - (Cz + MV) \quad (2)$$

Sendo: CF = teor de carbono fixo (%); Cz= teor de cinzas (%) e MV= teor de voláteis (%).

3.3.2 Análise elementar

O teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio de todos os materiais foi determinado simultaneamente em um único procedimento, usando um analisador marca LECO CHN-2000 Macro de acordo com a norma ASTM D5373-21 (2021). Aproximadamente 100,0 mg de amostra foram aquecidas em atmosfera de oxigênio de alta pureza a 1350°C. Durante o procedimento o carbono foi transformado em CO₂, o hidrogênio em H₂O e o nitrogênio deu origem a uma mistura de óxidos (NO_x). As moléculas de CO₂ e H₂O foram detectadas e quantificadas por absorção no infravermelho, enquanto o NO_x foi reduzido com cobre elementar produzindo N₂, que foi quantificado por um detector de condutividade térmica.

O teor de enxofre total foi determinado pela combustão de aproximadamente 100 mg de amostra a 1350°C em um analisador LECO S-632 de acordo com a norma ASTM D4239- 18 (2018). Durante a combustão, o enxofre presente na amostra foi transformado em óxido de enxofre (SO₂), que foi detectado e quantificado por sua absorção no infravermelho. E para determinação do teor de oxigênio uma amostra de 1 mg foi aquecida em atmosfera inerte (Hélio) usando forno marca LECO VTF-900 a 1300°C por 1 min. O oxigênio transformado em CO₂ foi detectado por absorção no infravermelho com o mesmo detector utilizado na análise de C, H e N.

3.3.3 Determinação do poder calorífico superior (PCS)

O PCS dos materiais e produtos foi obtido com o auxílio do calorímetro (marca IKA modelo C200) de acordo a norma ASTM E711-87 (2004).

3.3.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A composição química das cinzas obtidas na análise imediata foi determinada por fluorescência de raios-X (WDXRF) utilizando um espectrômetro (marca SRS 3000 Bruker) de acordo com o procedimento padrão ASTM D4326-21 (2021). Antes de realizar a análise WDXRF foi necessário um tratamento das cinzas por meio do método de pérola fundida. Aproximadamente 0,5 g das cinzas, misturadas com 9g do fundente tetraborato de lítio/metaborato de lítio 66:34 (Equilab EQF-TML 66:34) foram fundidas a 1100 °C por 8 min usando um forno de fusão (marca PERLX'3 – Philips) para formar uma pérola fundida de vidro após o resfriamento. Posteriormente, a pérola de vidro foi analisada no

espectrômetro e determinados o teor dos seguintes óxidos: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, SO₃, CuO, ZnO, SrO, Cl, BaO, NiO, ZrO₂. O Índice de Alcalinidade (IA), que mede a relação entre óxidos básicos e ácidos nas cinzas, foi calculado usando a equação (3).

$$IA = \frac{[Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO] + [K_2O] + [Na_2O]}{[SiO_2] + [Al_2O_3]} \times \text{cinzas (\%)}, \quad (3)$$

O índice é comumente utilizado para avaliar a reatividade do coque ou novos redutores no alto forno. Os óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O e Na₂O) geralmente atuam como catalisadores, enquanto os óxidos ácidos (SiO₂ e Al₂O₃) atuam como inibidores durante a reação do coque com CO₂ (NG *et al.*, 2011; VEGA *et al.*, 2021).

3.4 QUALIDADE DOS MATERIAIS PARA INJEÇÃO

Os principais critérios para medir a qualidade dos biochars produzidos e compará-los ao carvão mineral para injeção foram o índice de alcalinidade (IA), os índices de combustão e estabilidade térmica durante a combustão.

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica durante a combustão dos biochars e carvões minerais (C1 e C2) foi avaliada por análise termogravimétrica utilizando uma balança termogravimétrica (marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA). Para as análises foram aquecidas aproximadamente 10 mg de biochar ou carvão mineral com um tamanho de partícula <0,212 mm, em cadinho de platina sob atmosfera de oxigênio de alta pureza com fluxo de 20 mL.min⁻¹. A razão de aquecimento foi de 20°C.min⁻¹, no intervalo de 50 a 900°C. Usando as curvas de perda de massa (TG) e sua primeira derivada em relação ao tempo (DTG) foi determinada a temperatura para uma máxima perda de massa (Tmax), o rendimento do biochar na temperatura específica (Tmax), as taxas de perda máxima de massa (DTGmax) e o resíduo obtido a 900°C usando a equação (4).

$$\text{Resíduo (\%)} = \text{mr/ma} \quad (4)$$

Onde: mr: massa do resíduo de amostra após análise (g); ma: massa inicial da amostra utilizada (g).

3.4.2 Taxas de combustão

As taxas de combustão dos biochars e carvões minerais (C1 e C2) foram avaliadas usando uma balança termogravimétrica (marca TA Instruments SDT 2960). Aproximadamente 10,0 mg de amostra com tamanho de partícula <0,212 mm foram aquecidos sob um fluxo de N₂ de 100 mL/min da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 10°C/min evitando assim a oxidação da amostra. Atingida a temperatura de 1000°C a amostra foi submetida a um fluxo de O₂ de 100 mL/min com temperatura constante, isoterma, durante 20 min ou até uma conversão superior a 90%. A conversão (X) e a taxa de combustão (DTGmax) foram calculadas usando os dados TG mediante as equações de (5) a (7), respectivamente.

$$F_{cinzas} = \frac{100}{100 - m_{cinzas}} \quad (5)$$

$$X (\%) = \frac{m_0 (g) - m_i (g)}{m_0 (g) - F_{cinzas}} \quad (6)$$

$$DTG (\%/min) = \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

Onde m_0 e m_i representam a massa inicial e final para um intervalo de tempo analisado e m_{cinzas} a massa das cinzas. A partir dos resultados foi selecionado o biochar C200, tratamento produzido na temperatura de pirólise de 200°C. O biochar C200 e o carvão mineral C1 foram misturados em porcentagem de 10%, 30% e 50% em massa para estudar a combustão dos materiais num ambiente parecido ao do alto-forno e o efeito da adição de biochar no comportamento dos carvões PCI usando análises termogravimétricas sob aquecimento isotérmico a 1000°C.

3.4.3 Índices de combustão

A comparação dos combustíveis sólidos para injeção foi realizada usando vários índices de combustão, como Razão de Combustível (FR), Índice de Combustibilidade (CI) e Inflamabilidade Volátil (VI). Os índices, normalmente, são utilizados para avaliar o desempenho dos materiais e sua qualidade (ADELEKE *et al.*, 2020; KHIARI *et al.*, 2019). De acordo com Waheed e Akogun (2021) combustíveis sólidos com valores de FR na faixa de 0,5 a 2,0, valores de CI variando entre 12 e 23 MJ/kg; e valores de VI de pelo menos 14,5 MJ/kg são recomendados. Os índices de combustão foram calculados a partir dos

resultados da análise imediata dos materiais, usando as equações de (8) a (10), como apresentado a seguir.

$$FR = \frac{CF_{db}}{MV_{db}} \quad (8)$$

$$CI = \frac{PCS_{db}}{FR} \times (115 - Cinzas_{db}) \times \frac{1}{105} \quad (9)$$

$$VI = \left[\frac{PCS_{db} - 0.338CF_{db}}{MV_{db} + MC_{db}} \right] \times 100 \quad (10)$$

Sendo: db (base seca), Razão Combustível – FR, Índice de Combustibilidade – CI (MJ/kg), Inflamabilidade Volátil - VI (MJ/kg), CF é carbono fixo (%), MV é teor de voláteis (%), MC é teor de umidade (%) e PCS é poder calorífico superior (MJ/kg).

3.5 QUALIDADE DOS MATERIAIS REDUTORES

Os principais critérios para avaliar a qualidade dos bio-coques produzidos e compará-los com o coque siderúrgico foram o índice de alcalinidade (IA), reatividade ao CO₂ e resistência mecânica. Usou-se os resultados para selecionar o bio-coque com as melhores características.

3.5.1 Reatividade em balança termogravimétrica

A reatividade ao CO₂ de todos os tipos de bio-coques produzidos e os coques siderúrgicos de referência foi avaliada usando uma balança termogravimétrica (marca TA Instruments SDT 2960). Aproximadamente 10,0 mg de amostra com tamanho de partícula <0,212 mm foram aquecidos sob um fluxo de N₂ de 100 mL/min da temperatura ambiente até 1010°C a uma taxa de 10°C/min. O fluxo de nitrogênio foi mantido durante esta etapa para evitar a oxidação da amostra e remover os gases da pirólise. Atingida a temperatura de 1010°C a amostra foi submetida a um fluxo de CO₂ de 80 mL/min com temperatura constante, isoterma, durante 180 min ou até uma conversão superior a 90%. A conversão (X) foi calculada a partir dos dados TG usando as Equações 5 e 6, e a taxa de gaseificação ou reatividade (R) foi calculada usando equação (11).

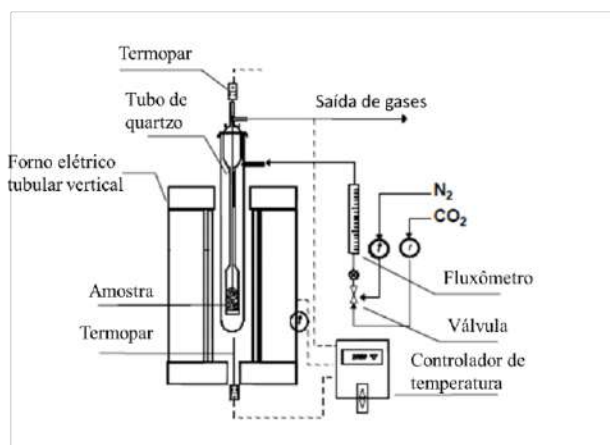
$$R (\%/min) = \frac{dX}{dt} \quad (11)$$

A partir dos resultados foi selecionado o bio-coque C200T350, tratamento produzido com biochar C200 na temperatura de briquetagem de 350°C.

3.5.2 Reatividade ECE-INCAR

A reatividade ao CO₂ também foi avaliada usando um método em escala de laboratório que simula as condições de operação de um alto forno de acordo com a Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa com algumas modificações incorporadas pelo Instituto Nacional do Carvão da Espanha (método ECE-INCAR) (MENÉNDEZ *et al.*, 1999). A Figura 8 mostra a representação do dispositivo usado para realizar o teste de reatividade ECE-INCAR.

Figura 8 - Representação do equipamento para determinação da reatividade ECE-INCAR



Fonte: Produção do próprio autor

O bio-coque selecionado (C200T350) e os coques (Coque 1 e Coque 2) foram quebrados ou moídos manualmente até um tamanho de partícula entre 1 e 3 mm. O bio-coque foi misturado com o Coque 1 em porcentagem de 5%, 10% e 15% e estudado o efeito da adição de bio-coque nos processos siderúrgico avaliando a reatividade ao CO₂ das misturas mediante o método ECE-INCAR. No teste de reatividade aproximadamente 7,0 g de amostra foi inserida num tubo de quartzo e introduzido num forno elétrico tubular vertical previamente aquecido à temperatura de 1000±1°C. Em seguida, o conjunto (tubo com a amostra) foi aquecido por 1h a temperatura constante sob atmosfera CO₂ de alta pureza com

fluxo de 120 mL.min⁻¹. O índice de reatividade (RCEE) foi calculado usando a equação (12). Onde m_0 e m_f representam a massa inicial e final após o ensaio, respectivamente.

$$RCEE(\%) = \frac{m_0(g) - m_f(g)}{m_0(g)} = \quad (12)$$

Usando os resultados e a correlação sugerida por Menéndez *et al.*, (1999) entre o índice de reatividade ECE-INCAR e os índices da Nippon Steel Corporation (NSC) foram calculados os índice de reatividade CRI e CSR que são usados mundialmente para avaliar a reatividade do coque em escala industrial.

3.5.3 Resistência mecânica

Bio-coque – a resistência mecânica dos bio-coques produzidos foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 7222-10 (2011), com auxílio da máquina universal de ensaios (marca EMIC – modelo DL30000), e assistência de uma célula de carga de 4,9 kN, conforme apresentado na Figura 9. Os procedimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram obtidos diretamente pelo programa Tesc versão 3.04 do equipamento.

Figura 9 - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos



Fonte: Produção do próprio autor.

Coque – a resistência à compressão dos coques foi determinada de acordo com procedimento descrito por (AMANAT *et al.*, 2009; FLORENTINO-MADIEDO *et al.*, 2020), usando uma máquina universal de ensaios (marca EMIC – modelo DL30000) e uma célula de carga de 98 kN. Os corpos de prova foram preparados cortando as rochas de coque em

cubos de aproximadamente 10 mm de lado e as superfícies alisadas com lixa. Os procedimentos foram realizados usando 10 corpos de prova de cada coque e os resultados foram obtidos diretamente pelo programa Tesc versão 3.04 do equipamento.

3.5.4 Ensaio de tamboramento

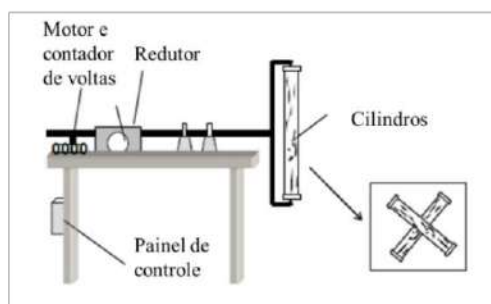
Bio-coque – o índice de durabilidade dos bio-coques produzidos foi determinado de acordo com a norma UNE-EN 15210-1 (2010). Foram ensaiados aproximadamente 170 g de bio-coque de cada tratamento em um friabilômetro programado para girar a 50 rpm por 10 min. Após o número de rotações a amostra foi retirada e passada manualmente por uma peneira de 25,4 mm (1 mesh) e o índice de durabilidade foi calculado usando a equação (13).

$$DU = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (13)$$

Sendo: DU = índice de durabilidade (%); m_f = massa de bio-coque peneirado após o ensaio (g) e m_i = massa de bio-coque antes do ensaio

Coque e misturas – para medir a resistência ao desgaste dos coques e suas misturas com bio-coque foi utilizado o teste de resistência desenvolvido por Ragan e Marsh (1981). Para cada amostra de material previamente testado no teste de reatividade ECE-INCAR foram selecionadas duas amostras de aproximadamente 2,0 g cada, com tamanho de partícula >1,0 mm. As amostras foram inseridas em dois cilindros junto com 12 esferas de aço e ensaiadas num friabilômetro (Figura 10) programado para girar a 25 rpm ou 800 rotações. Após o número de rotações as amostras foram retiradas e peneiradas para calcular os índices: $R_1\%$ (>600 μm), $R_2\%$ (600-212 μm) e $R_3\%$ (<212 μm). Quanto maior o índice R_3 , menor a resistência mecânica da amostra analisada. Os resultados têm uma margem de erro de $\pm 0,5$.

Figura 10 - Representação do Friabilômetro



Fonte: Produção do próprio autor.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa Statgraphics versão 15.2.05 e Excel 2013. Foi aplicado o teste de Bartlett para verificar homogeneidade dos dados. Foi utilizada a ANOVA para verificar se as médias dos ensaios apresentaram diferenças estatísticas significativas entre eles. Havendo diferença, foi aplicado o teste de comparação de médias Tukey para verificar qual valor foi significativamente diferente dos outros. Para todas as análises foi considerado o nível de significância de 95% ($\alpha=0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 QUALIDADE DOS MATERIAIS PARA INJEÇÃO

4.1.1 Resultados da caracterização físico-química

A Figura 11 mostra a casca de coco seca em estufa e triturada em moinho antes e depois da pirólise feita na temperatura de 200°C. Verificou-se que o biochar não tem as características físicas de um redutor, como granulometria e resistência necessárias para garantir a permeabilidade do alto-forno. Esse resultado era esperado, pois é amplamente conhecido que o biochar em pó não pode ser carregado pelo topo do alto-forno junto como o minério de ferro. Mas, uma aplicação no reator pode ser como combustível auxiliar utilizando a tecnologia Bio-PCI, onde suas características físicas tornam-se vantagens, devido a que o material quebradiço é fácil de moer ou pulverizar. Nas seguintes seções são discutidas as características físico-químicas do biochar e comparadas com as características de carvões minerais de injeção utilizados pela indústria siderúrgica para validar a possibilidade dessa aplicação.

Figura 11 - Casca seca em estufa e triturada em moinho (A) e amostra do biochar C200 (B).



Fonte: Produção do próprio autor.

Para produção de 1kg de cada tipo de biochar (C200, C250, C350 e C450), considerando o rendimento apresentado na Tabela 5 foram necessários um total 60 kg de casca do coco verde *in natura*. Depois da secagem da casca de coco, foi calculado o teor de umidade inicial do material *in natura* em base úmida. Os resultados mostraram que a casca de coco apresentou teor de umidade de 79%. Os resultados da análise imediata, elementar e o PCS dos materiais para injeção são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais características dos materiais para injeção (base seca)

Material	MV ^a (%)	Cinzas (%)	CF ^b (%)	PCS (MJ/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	RM ^c (%)
Casca de coco	75,5	2,9	21,6	18,7	39,4	4,3	0,7	0,1	52,6	-
C200	45,3	8,0	46,1	22,8	60,6	3,8	1,4	0,1	25,2	40,5
C250	38,5	10,3	50,9	22,8	62,2	3,6	1,5	0,1	21,4	36,3
C350	35,3	12,7	52,4	23,7	66,3	3,3	1,5	0,1	16,8	30,3
C450	22,0	12,7	65,3	25,9	73,8	2,5	1,3	0,1	10,5	24,9
C1	20,9	9,5	69,6	31,7	79,5	3,9	2,3	0,3	4,6	-
C2	40,6	7,0	52,4	27,9	68,5	4,8	1,8	0,7	17,2	-
C3*	36,4	6,7	56,9	32,1	77,7	4,1	1,8	0,3	9,5	-

* Literatura (DEB ABHI *et al.*, 2021)^a Teor de voláteis^b Teor de carbono fixo^c Rendimento mássico

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 5, pode ser observado que a casca de coco *in natura* apresentou características energéticas típicas de uma biomassa lignocelulósica *in natura*, como alto teor de voláteis e baixo teor de carbono fixo. A biomassa, geralmente, apresenta essas características, sendo o teor de voláteis a maior fração dos constituintes do material. Essas características típicas da biomassa *in natura* são a principal desvantagem do material quando pretende ser aplicada diretamente no alto forno. Os valores são semelhantes aos encontrados para casca de coco na literatura (77,00%; 2,96%; 20,05% e 18,70 MJ/kg) para os teores de voláteis, cinzas e carbono fixo e PCS, respectivamente (RAMBO *et al.*, 2015).

As condições do processo de pirólise alteram significativamente as propriedades físico-químicas, qualidade e rendimento dos produtos (AL-RUMAIHI *et al.*, 2022). Assim, os parâmetros do processo de pirólise são cruciais para melhorar a qualidade da biomassa. Sendo a pirólise um processo termoquímico, a temperatura de pirólise é um parâmetro importante para a qualidade do biochar. Segundo Solar *et al.* (2021) a temperatura de pico de pirólise desempenha o papel mais importante entre os demais parâmetros do processo. Vários estudos mostram que a temperatura de pirólise está inversamente relacionada ao teor de voláteis do biochar e diretamente relacionada ao teor de cinzas e carbono fixo

(DUFOURNY *et al.*, 2019; PADILLA *et al.*, 2018; SOLAR *et al.*, 2016; WANNAPEERA *et al.*, 2011).

Comparando a casca de coco com os biochars produzidos, verificou-se que as características energéticas foram melhoradas, gradualmente, após a biomassa *in natura* ser submetida ao processo de pirólise com o aumento da temperatura. Os resultados da análise imediata (Tabela 5) mostram uma diminuição, estatisticamente significativa, nos valores do teor de voláteis com o aumento da temperatura de pirólise em todos os biochars produzidos. Com o aumento da temperatura de pirólise também houve um aumento, estatisticamente significativo, do teor de carbono fixo e, por consequência, os biochars apresentam incremento no PCS. Os biochars obtidos apresentaram um PCS ligeiramente inferior aos finos de carvão de eucalipto utilizado nos altos-fornos brasileiros (29,5 MJ/kg) (POHLMANN *et al.*, 2016).

As principais alterações nas propriedades do biochar são consequência da volatilização e decomposição dos constituintes da casca de coco, resultando em perda de massa. Portanto, aumentar a temperatura de pirólise também ocasiona a diminuição do rendimento mássico (RM). Os resultados da análise imediata e elementar podem ser utilizados para otimizar as condições operacionais do processo de pirólise, visando à produção do biochar de melhor qualidade. Considerando apenas os resultados do PCS e rendimento mássico, a temperatura adequada para pirólise pode ser 200°C, devido a que o biochar C200 tem o maior rendimento mássico e não houve diferença estatisticamente significativa no PCS aumentando a temperatura até 350°C. Entretanto, outros parâmetros como os índices de combustão e composição de cinzas também devem ser analisados para selecionar um biochar com as características de um combustível auxiliar de alto-forno.

Em relação ao teor de cinzas, a casca de coco *in natura* apresentou o menor teor (<3,0%) entre todos os materiais para injeção (Tabela 5). E, observou-se que com o aumento da temperatura de pirólise também houve um aumento estatisticamente significativo deste resíduo. Este comportamento pode ser explicado pela remoção de materiais orgânicos ocasionado pela pirólise, aumentando a fração proporcional de elementos minerais (não volatilizados) na distribuição dos constituintes nos biochars. A cinza presente na biomassa é um material inerte; portanto, seu teor aumenta quando o restante da biomassa sofre decomposição em condições de pirólise. Ainda, na Tabela 5 pode ser observado que os biochars apresentaram teor de cinzas variando entre 8,0 e 12,7%. O biochar C200 registrou o menor teor de cinzas, situando-se dentro da faixa dos valores apresentados pelos carvões minerais de referência, os quais variaram entre 6,7% e 9,8%.

Como foi explicado nos princípios de operação do alto-forno (seção 2.4.1), na parte inferior do alto-forno, diante de cada ventaneira, ocorre a combustão do combustível auxiliar pulverizado gerando calor e enriquecendo o gás em monóxido de carbono que ascende pela cuba do reator e reduz a carga ferrosa, resultando principalmente na formação de ferro líquido e dióxido de carbono. A composição das cinzas tem um papel fundamental para o sucesso desse processo e o bom desempenho do alto-forno. Assim, durante a combustão produtos importantes, além do CO, incluem cloretos, sulfatos, carbonatos e silicatos alcalinos, produto das reações entre espécies inorgânicas que devem ser controlado devido à formação de incrustação e escória (DEMIRBAS, 2004; JENKINS *et al.*, 1998). O teor de óxidos presentes nas cinzas e o Índice de Alcalinidade dos materiais para injeção são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição das cinzas e Índice de Alcalinidade dos materiais para injeção

Composição	Biochar C200	Carvão C1	Carvão C2
Na ₂ O (% db)	4,8	0,8	7,7
MgO (% db)	8,8	2,9	1,7
Al ₂ O ₃ (% db)	< 0,01	24,2	33,9
SiO ₂ (% db)	11,7	47,4	35,8
P ₂ O ₅ (% db)	8,2	0,7	0,1
K ₂ O (% db)	39,7	3,5	0,9
CaO (% db)	10,0	6,7	6,6
TiO ₂ (% db)	0,1	0,8	1,1
Fe ₂ O ₃ (% db)	0,7	9,2	3,5
SO ₃ (% db)	3,1	2,9	7,5
MnO (% db)	0,1	0,1	< 0,001
ZnO (% db)	0,1	0,0	0,0
SrO (wt %, db)	0,0	0,2	0,0
V ₂ O ₅ (% db)	< 0,001	< 0,001	0,3
Cr ₂ O ₃ (% db)	< 0,001	< 0,001	0,0
NiO (% db)	< 0,001	0,0	0,1
ZrO ₂ (% db)	12,6	< 0,001	< 0,001

Índice de			
Alcalinidade IA (%)	32,40	3,08	2,06

^{db} Resultados em base seca

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 6, pode ser observado que as cinzas do biochar contêm silício e potássio como seus principais constituintes. As cinzas do biochar apresentaram mais potássio, cálcio, magnésio e sódio do que as cinzas dos carvões minerais. Esses componentes pressagiam problemas de deposição das cinzas do biochar, potencialmente graves em temperaturas de combustão altas ou moderadas. O potássio é a fonte dominante de álcali na maioria dos combustíveis de biomassa e desempenha um papel central na reação com sílica para formar silicatos alcalinos que derretem ou amolecem em baixas temperaturas (<700°C).

A composição inorgânica dos carvões difere significativamente do biochar (Tabela 6). Os componentes inorgânicos do carvão variam de acordo com a classificação e a região geográfica de procedência. Observou-se que os carvões utilizados apresentaram mais alumínio e silício do que o biochar, resultando em um Índice de Alcalinidade menor para os carvões. Os resultados indicam que as cinzas do biochar devido a sua composição e, conseqüentemente, alta reatividade pode causar problemas nas reações posteriores entre o redutor e a carga ferrosa, além da formação de escoria. Prevê-se que misturas do biochar C200 com carvão mineral de qualidade superior, C1 por exemplo, reduzirá os problemas de reatividade, bem como minimizará os efeitos da corrosão.

4.1.2 Índices de combustão

A Tabela 7 exibe os valores dos índices de combustão para casca de coco *in natura*, os biochars produzidos em diferentes temperaturas, os carvões minerais C1 e C2, e um carvão mineral PCI da literatura.

Tabela 7 - Valores dos índices de combustão, relação H/C e O/C

Material	FR ^a	CI ^b (MJ/kg)	VI ^c (MJ/kg)	H/C ^d	O/C ^d
Casca de coco	0,3	69,6	15,1	1,1	1,3
C200	1,0	22,8	15,9	0,6	0,4
C250	1,3	17,3	14,6	0,6	0,3
C350	1,5	15,6	17,1	0,5	0,3
C450	3,0	8,5	17,2	0,3	0,1
C1	3,3	9,5	39,3	0,5	0,1
C2	1,3	22,2	25,1	0,7	0,3
C3*	1,6	21,2	35,2	0,5	0,1

*Calculados a partir da análise imediata de (DEB ABHI *et al.*, 2021)

^a Relação combustível

^b Índice de combustibilidade

^c Inflamabilidade volátil

^d Razão atômica

Fonte: Produção do próprio autor.

Os dois carvões minerais selecionados, C1 e C2, são comumente conhecidos como carvões de injeção ou carvões PCI (do Inglês *pulverized coal injection*). Esses carvões são usados somente como combustível nos altos-fornos, devido à sua natureza não coqueificável, ou seja, não produzem coque metalúrgico. Para comparar as características dos materiais para injeção foram utilizados os índices de combustão e a razão atômica H/C e O/C, parâmetros calculados a partir dos resultados na análise imediata e análise elementar. Observou-se que a casca de coco *in natura* apresentou a maior relação atômica H/C e O/C (>1,0) entre todos os materiais para injeção. E, como esperado, a pirólise produziu uma diminuição da relação atômica H/C e O/C devido à eliminação do hidrogênio e oxigênio da estrutura da biomassa, aumentando, consequentemente, o teor de carbono nos biochars.

A determinação dos índices de combustão permitiu verificar qual biochar atingiu as características de um PCI, e assim selecionar o mais adequado para ser utilizado como combustível sólido pulverizado no alto-forno. Os resultados demonstram que a casca de coco *in natura* não satisfaz os valores de referência para os índices de combustão. Nesse sentido, a biomassa não tem as condições adequadas para ser utilizada como combustível sólido no alto-forno. Os resultados dos biochars, C200, C250 e C350, satisfazem os valores recomendados para todos os índices de combustão e exibem valores próximos do carvão mineral C2. Dessa forma, esses biochars podem ser usados como combustíveis sólidos de

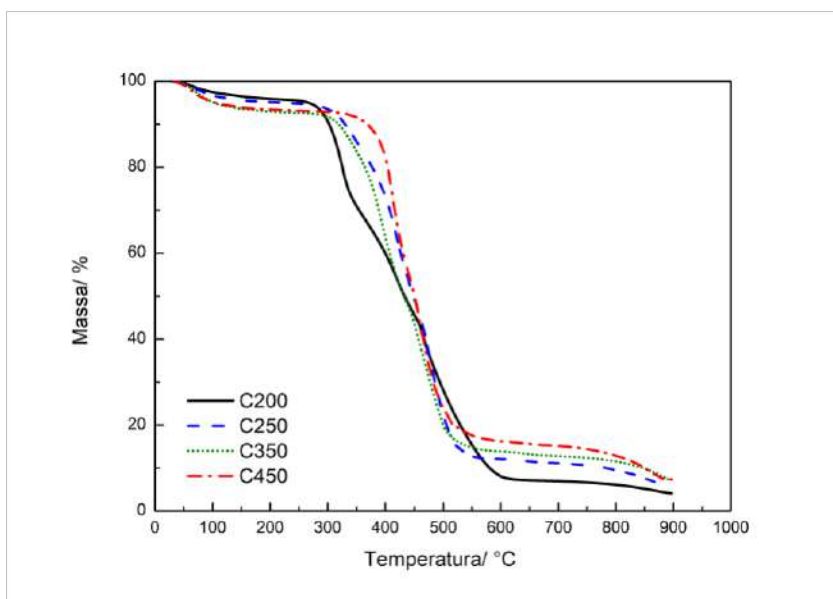
forma parcial no alto forno. É importante lembrar, que com o aumento da temperatura, o rendimento mássico (RM) diminuiu, portando quando priorizado o RM o biochar C200 produzido na temperatura de pirólise de 200°C mostra-se o mais indicado para ser selecionado entre os biochars produzidos.

O biochar produzido a 450°C obteve índice FR 50% acima do valor recomendado e índice CI baixo. Isso é atribuído ao aumento da temperatura na pirólise, a qual provoca uma maior decomposição da biomassa aumentando significativamente o teor de carbono fixo e a reduzindo o teor de material volátil. De acordo com Singh *et al.*, 2019 índices FR elevados causam um aumento da porção não queimada do combustível no alto forno. FR maior que 2 pode causar problemas de ignição e inflamabilidade durante a aplicação. O índice CI pode ser usado para avaliar a compatibilidade do material para combustão mista com carvão (CONAG *et al.*, 2017; OHM *et al.*, 2015). Assim, o resultado baixo de CI do C450 indicam que o biochar não é adequado para ser usado de forma misturada com carvão mineral.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica dos biochars produzido foi estudada utilizando as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), que fornecem uma correlação entre a perda de massa do material e a temperatura. As características térmicas dos biochars estudados são ilustradas nas curvas de TG na Figura 12.

Figura 12 - Análise comparativa das curvas TG dos biochars produzidos



Fonte: Produção do próprio autor.

A sobreposição das curvas indica que não foram encontradas grandes diferenças entre os comportamentos térmico dos biochars produzidos. Nas curvas, a partir da temperatura ambiente, observou-se uma perda de massa inicial até cerca de 150°C que pode ser atribuída à umidade da amostra (GUIMARÃES *et al.*, 2009). Entre 200 e 600°C houve uma perda muito rápida de massa devido à evolução de material volátil, que na atmosfera oxidante (O₂) entra em ignição e queima. Após a liberação dos voláteis, a partir de 600°C houve uma perda de massa lenta à medida que o carvão residual se decompõe completamente até o resíduo ou cinzas em 900°C.

Como evidenciado nos resultados da análise imediata a temperatura de pirólise foi um parâmetro importante para a qualidade do biochar. O processo termoquímico provocou a decomposição térmica parcial dos constituintes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose) e como resultado as propriedades da biomassa mudaram significativamente. Devido à diferença intrínseca nas estruturas química nos constituintes da biomassa, pode se distinguir a decomposição térmica de cada composto mediante técnicas termogravimétricas (CHEN; KUO, 2010).

Utilizando a termogravimetria derivada (DTG) podem ser observadas as temperaturas onde aconteceram as principais etapas e as taxas de degradação máxima nos materiais estudados (DTG max). Os picos observados ou perdas de massa podem ser atribuídos à decomposição de um dos constituintes da biomassa. De acordo com Dermibas e Arin (2002), a decomposição térmica da biomassa acontece seguindo a ordem hemicelulose>celulose>lignina, porém muitas vezes a decomposição desses compostos acontece de forma simultânea complicando sua identificação. Tabela 8, exibe o rendimento do biochar em cada etapa da decomposição, as temperaturas para uma máxima perda de massa e o resíduo obtido a 900°C.

Tabela 8 - Valores de TG / DTG das amostras de biochars

		Material			
		C200	C250	C350	C450
1° etapa	Massa (%) ^a	80,0	88,5	87,7	
	Tmax (°C) ^b	325	338	332	*
	DTG max ^c (wt.%/min)	12,0	3,9	4,1	*
2° etapa	Massa (%) ^a	53,4	64,3	69,3	75,4
	Tmax (°C) ^b	422	419	390	410
	DTG max ^c (wt.%/min)	6,4	11,2	11,4	18,2

Continuação

		Material			
3º etapa		C200	C250	C350	C450
	Massa (%) ^a	41,2	34,9	42,5	46,6
	Tmax (°C) ^b	464	478	452	456
	DTG max ^c (wt.%/min)	10,9	14,2	11,14	20,4
	Resíduo (%) ^d	4,1	8,7	6,9	7,3

*Não detectado

^a Massa (%), rendimento de biochar na temperatura específica (Tmax)

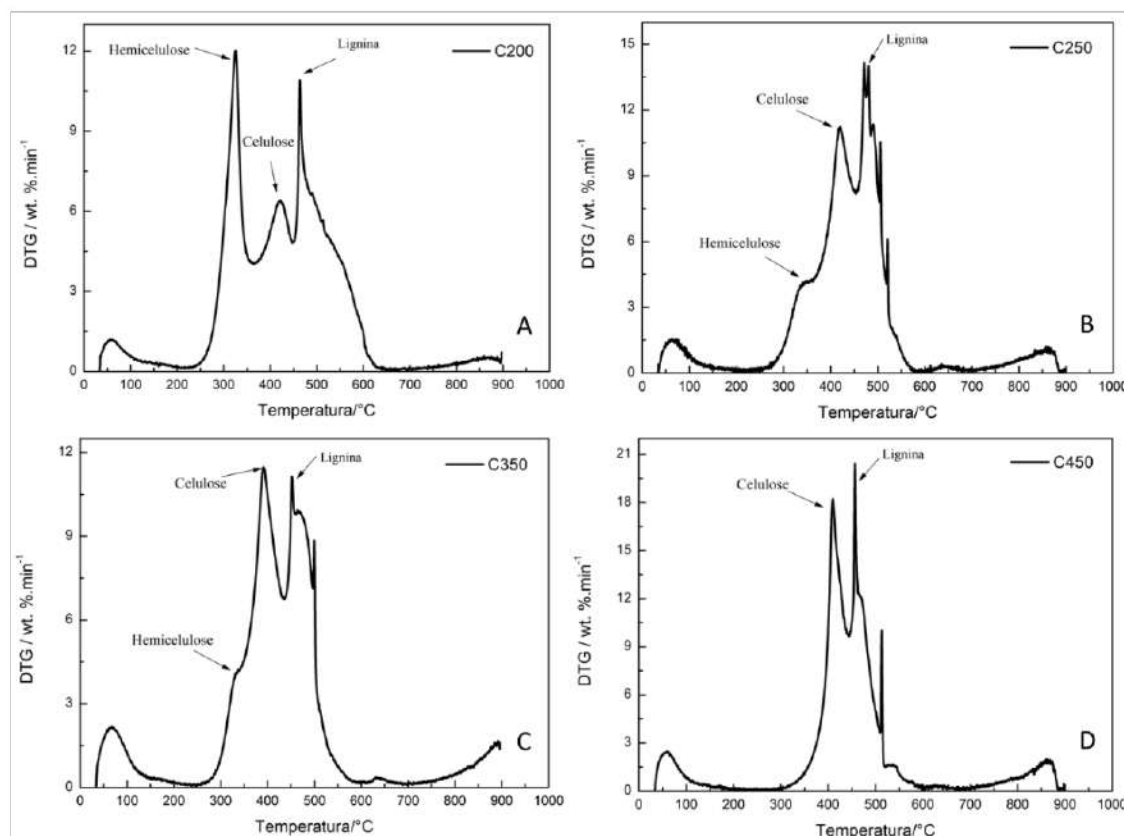
^b Tmax, temperatura para uma máxima perda de massa

^c DTGmax, taxa de perda máxima de massa

^d Resíduo obtido a 900°C

Na Figura 13 são ilustradas as curvas de DTG dos biochars estudados.

Figura 13 - Análise comparativa das curvas DTG dos biochars produzidos



Fonte: Produção do próprio autor.

A perda de massa inicial em torno de 100°C atribuída à evaporação da água que não se removeu durante a secagem, não foi considerada uma etapa da degradação do material. A decomposição térmica de todos os biochars estudados aconteceu em três etapas, apresentando

três picos bem definidos nas curvas da DTG que podem ser atribuídos a degradação dos componentes principais do biochar.

Segundo Werner *et al.* (2014) a conversão termoquímica da hemicelulose ocorre principalmente na faixa de temperatura em torno de 200-350°C. Na amostra do biochar C200 o pico nessa faixa se apresenta como a maior perda de massa do material, acontecendo com taxa de perda máxima de massa de 12%/min em 325°C (Figura 13A). Quando comparados os biochars nessa primeira etapa, nota-se a diminuição desse pico indicando menor perda de massa, devido à decomposição progressiva da hemicelulose com o aumento da temperatura de pirólise. A ausência desse pico no biochar C450, indica possivelmente a eliminação total da hemicelulose em essa temperatura de pirólise (Figura 13D).

Outras duas etapas foram observadas depois do primeiro pico possivelmente devido à decomposição da celulose e parte da lignina. A decomposição térmica da celulose ocorre principalmente entre 300-400 °C (COLLARD; BLIN, 2014). Os biochars produzidos apresentaram perda de massa entre 390-422°C, relacionada à decomposição da celulose. A lignina normalmente segue uma decomposição progressiva e parcial durante a pirólise desde os 200°C, porém sua principal decomposição na terceira etapa, aconteceu em temperaturas mais altas, em torno de 450°C (MARTÍNEZ *et al.*, 2022; PARK *et al.*, 2012).

Os resultados das análises termogravimétricas anteriores provaram ser úteis na previsão do comportamento geral do biochar em atmosfera oxidante (O₂). No entanto, os resultados de termogravimetria dinâmica devem ser interpretados com cuidado. A amostra analisada foi aquecida a uma taxa controlada (20°C/min) em uma atmosfera de O₂ controlada, enquanto se registrou simultaneamente a massa e a temperatura. E, na aplicação PCI no alto-forno, praticamente não existe taxa de aquecimento. Os materiais são injetados no forno que está numa temperatura de aproximadamente 2000°C acontecendo a combustão quase instantânea dos materiais.

4.2 EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCHAR NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS CARVÕES PCI

Para estudar a combustão dos materiais num ambiente parecido ao do alto-forno e o efeito da adição de biochar no comportamento dos carvões PCI foram realizadas análises termogravimétricas sob aquecimento isotérmico a 1000°C. Nesta análise, a perda de massa foi convertida na fração de conversão adimensional normalizando em relação à perda de massa total durante o experimento. E, a partir das curvas de conversão (X) foram calculadas

as taxas de combustão (DTG), onde o valor da DTG_{max} está associado à taxa de combustão máxima do material. A Tabela 9 apresenta a conversão (X_{DTGmax}) correspondente para o tempo (t_{DTGmax}) no qual acontece a taxa máxima de evolução da matéria volátil (DTG_{max}), juntamente com outros parâmetros como o tempo e DTG para uma conversão de 25 e 50% ($t_{25\%}$, $t_{50\%}$, DTG_{25%} e DTG_{50%}). Três misturas de biochar/carvão foram preparadas adicionando o biochar C200 ao carvão mineral C1 em diferentes porcentagens, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros derivados da análise termogravimétrica para o biochar e carvões

Material	X _{25%} ^a		X _{50%} ^b		Max		
	DTG _{25%} (%/min)	t _{25%} (min)	DTG _{50%} (%/min)	t _{50%} (min)	DTG _{max} ^c (%/min)	t _{DTGmax} (min)	X _{DTGmax} (%)
C200	21,6	2,8	28,7	3,8	30,1 a	4,3 a	63
C250	21,3	2,8	29,2	3,8	31,7 a	4,4 a	69
C350	22,6	2,4	30,2	3,4	31,4 a	3,8 a	63
C450	19,0	3,0	26,1	4,1	29,9 a	5,1 b	78
C1	13,3	3,9	17,2	5,5	18,6	6,9	76
C2	14,2	3,6	17,9	5,1	18,2	5,5	57
50%C200	17,1	3,3	21,8	4,6	23,6 a	5,4 a	69
30%C200	15,2	3,7	19,5	5,1	20,1 b	5,6 a	60
10%C200	13,4	4,0	16,2	5,6	16,8 c	6,5 b	64

^a Conversão 25%

^b Conversão 50%

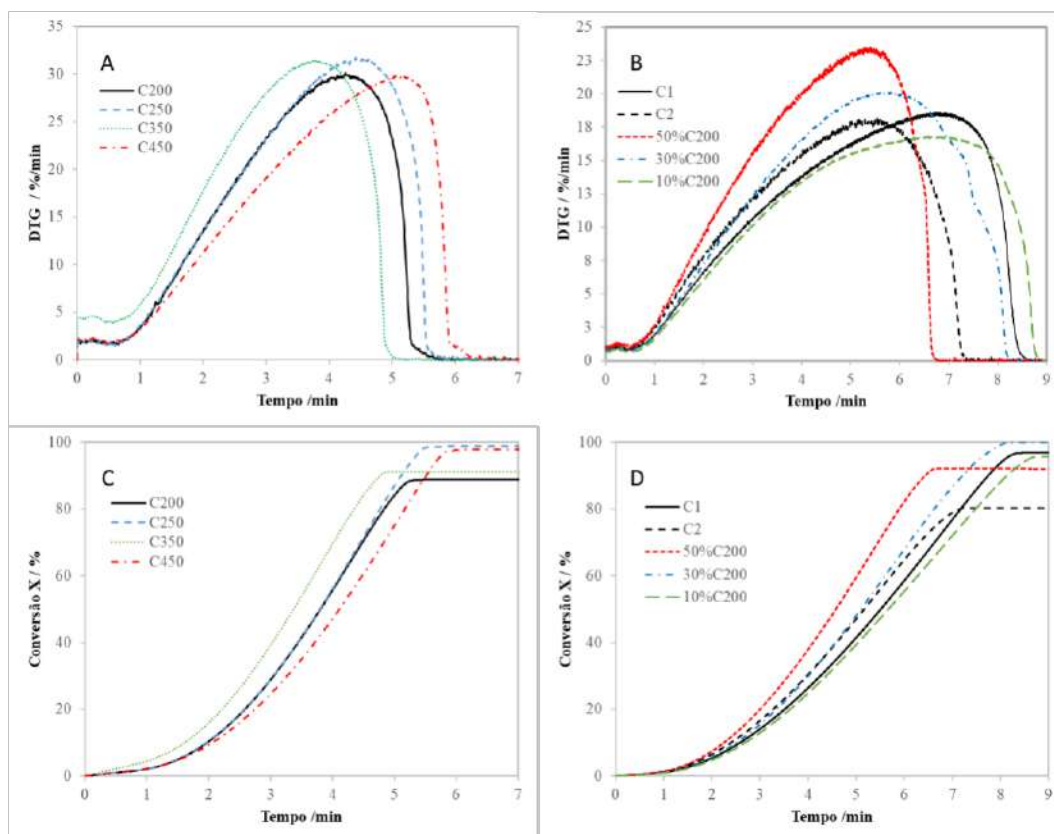
^c Taxa de evolução máxima de matéria volátil

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância de 95% ($\alpha=0,05$) no teste Tukey.

Fonte: Produção do próprio autor.

A conversão dos materiais para injeção em uma atmosfera oxidante (O_2) e a DTG em função do tempo é mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Conversão (X) dos materiais para injeção e as taxas de combustão (DTG)



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 14C pode ser observado que entre os biochar não houve grandes diferenças durante a conversão. No entanto, sob aquecimento isotérmico, observou-se que a taxa de emissão de voláteis termina mais cedo nos biochars do que nos carvões PCI. Os resultados são consistentes com a composição dos materiais. Conforme observado na composição das cinzas, os biochars apresentaram maior teor de óxidos básicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O) conhecidos por terem um efeito nas taxas de reação e considerados catalíticos para a combustão, resultando em aumento das taxas de combustão (DTG_{max}).

Assim, conforme os dados Tabela 9, em comparação com os carvões PCI, os biochars mostraram maiores taxas de combustão (DTG_{max}) entre 29,9 e 31,7 %/min e menores tempos de reação ($t_{DTG_{max}}$) entre 3,8 e 5,1 min. Entretanto, quando misturado o biochar C200 com o carvão C1 os parâmetros foram melhorados, diminuindo das taxas de combustão

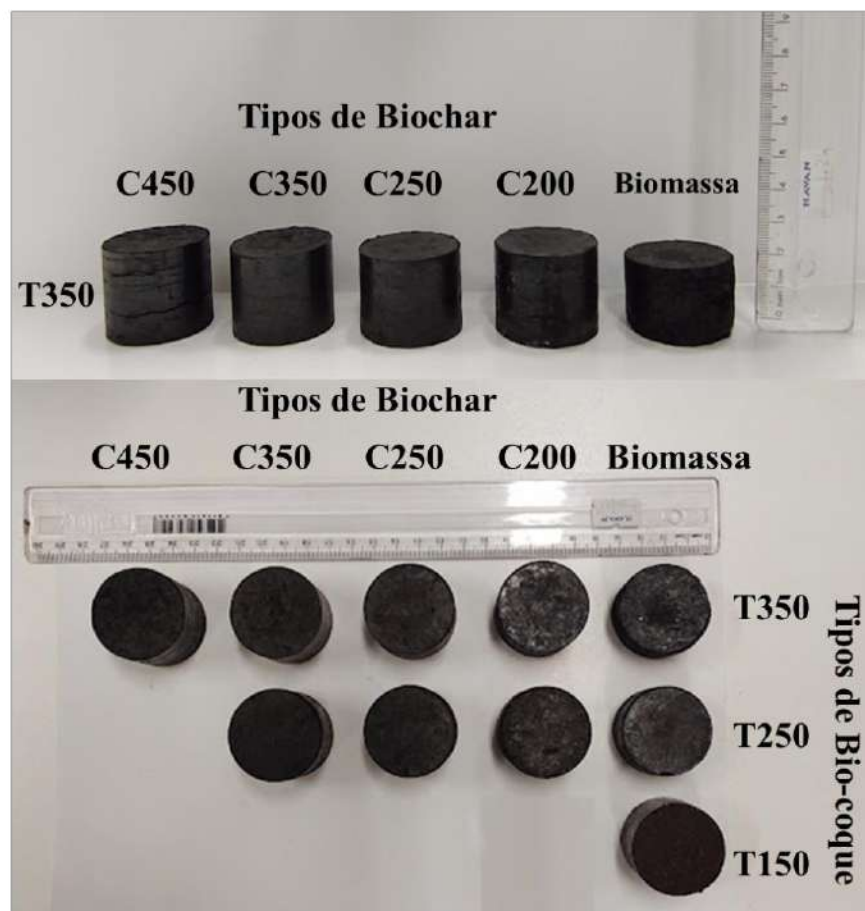
e aumentando os tempos de reação nas misturas. Desse modo, os resultados indicam que uma mistura composta por 30%C200 e 70%C1 tem comportamento térmico adequado ou similar aos carvões PCI de injeção. Esse resultado é importante para a indústria siderúrgica, devido a que injetar 30% de biochar, considerado uma fonte de carbono neutro, reduzirá as emissões de CO₂ do processo.

4.3 QUALIDADE DOS MATERIAIS REDUTORES

4.3.1 Produção do Bio-coque

A Figura 15 mostra um bio-coque de cada tratamento produzido.

Figura 15 - Bio-coques produzidos



Fonte: Produção do próprio autor.

Durante o processo de briquetagem, foram observadas algumas dificuldades na compactação do biochar, sendo necessário adaptar os processos experimentais até conseguir

a formação dos bio-coque (Figura 15). Por exemplo, foi observado que em comparação com outros materiais mencionados na literatura o biochar apresenta baixa umidade ($<2\%$). Portanto, foi necessário ajustar a umidade do biochar para 12% seguindo a recomendação de outras pesquisas e ensaios prévios realizados neste trabalho. O teor de umidade do biochar desempenhou um papel importante e influenciou a formação de um produto sem rachaduras. Não foi possível compactar nenhum tipo de biochar com umidade inferior a 12%. Hansted *et al.* (2016) produziram briquetes com três diferentes teores de umidade, e encontraram que 12% de umidade foi o melhor ajuste para a formação dos briquetes com biomassa *in natura*. Outras pesquisas também indicam que são preferidas biomassas para briquetagem com teor de umidade entre 10% e 15%. (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009; TRIPATHI *et al.*, 1998).

Depois da briquetagem, observou-se que alguns bio-coques ainda apresentavam rachaduras, mas neste caso foi devido à temperatura do processo de briquetagem. Este parâmetro relacionado às condições do processo, também teve um papel importante na compactação do biochar. A Figura 16 mostra um exemplo de bio-coque descartado.

Figura 16 - Bio-coque descartado: T150 produzido com biochar C250



Fonte: Produção do próprio autor.

Verificou-se que, quanto maior a temperatura de pirólise na produção do biochar, maior foi a temperatura de briquetagem necessária para obter um bio-coque maciço e sem rachaduras. Esse comportamento pode ser explicado pela remoção parcial de material orgânico durante a pirólise. Na briquetagem não foi possível compactar nenhum tipo de biochar na temperatura T150, provavelmente devido a 150°C ser inferior à menor temperatura de pirólise utilizada (200°C). Consequentemente, todos os tratamentos T150 com biochar C200, C250, C350 e C450 foram descartados. Da mesma forma, o tratamento

T250 com o biochar C450 também foi descartado. Na Figura 15 podem ser identificados os tratamentos selecionados nos quais os bio-coques permaneceram sem rachaduras.

Por outra parte, o bio-coque de biomassa *in natura* não apresentou rachaduras na temperatura de T150, porém, quanto maior a temperatura de briquetagem tornou-se mais difícil manter comprimidos no molde os gases gerados durante o processo. Portanto, a composição do material, biochar ou biomassa, tem uma influência direta na escolha da temperatura de briquetagem. Os resultados indicam que, para compactar biochar são necessárias temperaturas de briquetagem igual ou superior à temperatura da pirólise utilizada. E, para compactar biomassa *in natura*, baixas temperaturas de briquetagem (<250°C) são recomendadas.

Um trabalho anterior demonstrou que a casca de coco tem composição de 34,36%, 30,87% e 30,01% de lignina, celulose e hemiceluloses respectivamente. E, as características da biomassa original são drasticamente alteradas durante o processo de pirólise (PADILLA, 2018). A estrutura fibrosa da biomassa original é amplamente destruída pela decomposição térmica da hemiceluloses e, em menor grau, das cadeias de celulose, de modo que o biochar perde esses componentes que atuam como ligante natural durante a briquetagem. Portanto, a temperatura de decomposição dos constituintes da biomassa são uma referência para a seleção da temperatura de briquetagem do biochar.

4.3.2 Resultados da caracterização físico-química

Nas seguintes seções são discutidas as características físico-químicas dos bio-coques selecionados e comparadas com as características de coques metalúrgicos utilizados pela indústria siderúrgica para validar a possibilidade de aplicação como redutores. Os resultados da análise imediata, elementar e o PCS do bio-coque e coques são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Principais características dos materiais redutores (base seca)

Material	BIC	MV ^a (%)	Cinzas (%)	CF ^b (%)	PCS (MJ/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Casca de Coco	T150	73,9	4,1	21,9	18,7	-	-	-	-	-
	T250	52,2	6,0	41,8	24,9	-	-	-	-	-
	T350	45,2	7,1	47,7	26,3	-	-	-	-	-
C200	T150*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T250	42,4	10,4	47,3	23,5	64,9	3,5	1,8	0,1	18,0
	T350	33,4	10,9	55,7	25,7	66,8	3,4	1,9	0,2	13,1
C250	T150*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T250	38,5	11,2	50,3	23,3	63,0	3,1	1,7	0,2	19,7
	T350	28,3	13,9	57,8	24,3	69,5	3,1	1,9	0,2	13,7
C350	T150*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T250	29,4	12,6	58,0	24,9	63,1	2,8	1,9	0,2	16,4
	T350	28,1	14,4	57,6	24,9	64,8	3,1	2,0	0,2	14,5
C450	T150*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T250*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T350	20,6	15,1	64,3	26,3	69,5	2,6	1,5	0,1	10,3
Coque 1	-	0,3	11,5	88,2	28,3	85,9	0,5	1,4	0,6	0,5
Coque 2	-	0,7	13,0	86,3	26,9	83,8	0,3	1,5	0,6	0,4

* BIC descartados

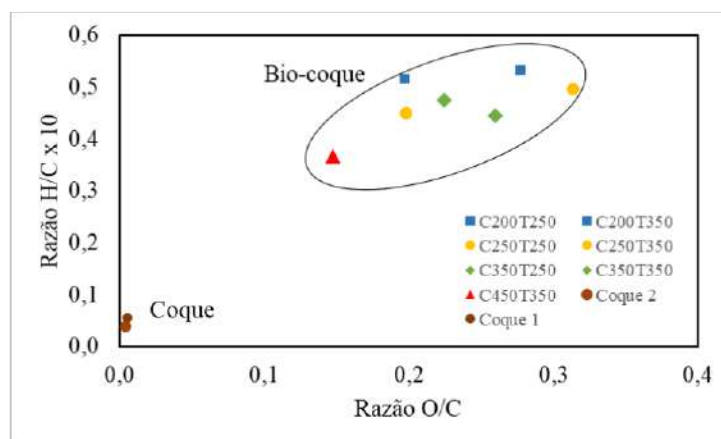
^a Teor de voláteis^b Teor de carbono fixo

Fonte: Produção do próprio autor.

Entre os bio-coques produzidos com um mesmo biochar verificou-se variação das características energéticas com o aumento da temperatura de briquetagem. Os resultados da análise imediata (Tabela 10) mostram uma diminuição, estatisticamente significativa, nos valores do teor de voláteis com o aumento da temperatura de briquetagem em todos os bio-coques produzidos, exceto com o biochar C350. Isso, possivelmente, aconteceu devido à perda de voláteis que não são contidos no molde durante a briquetagem. Com o aumento da temperatura de briquetagem também houve um aumento estatisticamente significativo do teor de carbono fixo. E, o aumento do PCS foi estatisticamente significativo nos bio-coques produzidos com casca de coco *in natura* e biochar C200. Para comparar as características dos bio-coques produzidos com os coques de referência foram utilizados os índices de razão

atômica H/C e O/C apresentados na Figura 17 parâmetros calculados a partir dos resultados da análise elementar.

Figura 17 - Índices de razão atômica H/C e O/C dos materiais redutores



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 17 foi possível verificar a ocorrência de dois grupos distintos. Esse resultado era esperado devido à natureza diferente dos materiais redutores. Observou-se que os coques selecionados, Coque 1 e Coque 2, possuem composição química similar e, portanto, não houve variação nos índices H/C e O/C. Os dois coques apresentaram uma razão H/C e O/C muito baixa, menor a 0,1 e 0,01 respectivamente. Esta característica é comum em coques metalúrgicos usualmente utilizados em processos siderúrgicos. Também pode ser observado na Figura 17 que houve uma pequena variação nos índices dos bio-coques, apresentando razão H/C entre 0,4 e 0,5, e razão O/C entre 0,1 e 0,3. Tomando como referência os índices de razão atômica apresentados pelos coques, verificou-se que nenhum dos bio-coque produzidos atingiu as características de um redutor convencional usado em siderúrgicas.

Embora as melhorias nos índices obtidas no processo de pirólise não foram suficientes, este primeiro resultado não limita o uso dos bio-coques nos altos-fornos. São necessárias outras análises, como a composição de cinzas, para verificar a aplicação dos bio-coques. Na Tabela 10 é possível observar que, com o aumento da temperatura de briquetagem, houve um incremento estatisticamente significativo no teor de cinzas dos bio-coques. Contudo, em comparação com o Coque 1 e 2 utilizados neste estudo, os bio-coques apresentaram um teor de cinzas semelhante, exceto os bio-coques produzidos com casca de coco *in natura*.

Conforme explicado, a composição das cinzas tem um papel importante no desempenho do redutor no alto-forno. O monóxido de carbono que ascende pela cuba do reator e reduz a carga ferrosa também reage com as espécies inorgânicas presentes nas cinzas do coque e bio-coque. No processo de coqueificação, o teor de metais alcalinos pode ser um

grande impedimento ao selecionar carvões minerais para produzir coque, especialmente no caso do sódio (Na) e potássio (K), que são considerados catalisadores da gaseificação do carbono no alto-forno, alterando seriamente a função do coque, uma vez que um aumento na alcalinidade das cinzas tem uma influência catalítica na reatividade do coque (Florentino-Madiedo *et al.*, 2019). Além disso, o teor de cloro de certos biocombustíveis, como a biomassa, pode exceder o nível do carvão ou coque e junto com álcalis como o potássio podem trazer problemas de corrosão (DEMIRBAS, 2004). A composição das cinzas dos materiais redutores estudados é apresentada na Tabela 11 juntamente com o Índice de Alcalinidade (IA).

Tabela 11 - Composição das cinzas e Índice de Alcalinidade dos redutores

Composição	BIC C200T350	Coque 1	Coque 2
Na ₂ O (% db)	5,7	0,77	0,63
MgO (% db)	6,7	0,68	0,97
Al ₂ O ₃ (% db)	0,01	21,9	25,20
SiO ₂ (% db)	11,0	62,2	47,9
P ₂ O ₅ (% db)	11,2	0,7	< 0,01
K ₂ O (% db)	38,3	1,3	2,39
CaO (% db)	8,0	2,06	1,44
TiO ₂ (% db)	< 0,01	1,38	1,30
Fe ₂ O ₃ (% db)	0,7	7,540	18,9
SO ₃ (% db)	4,9	0,99	0,57
CuO (% db)	0,1	< 0,001	0,065
ZnO (% db)	0,1	0,094	< 0,001
SrO (wt %, db)	0,0	0,055	0,145
Cl (% db)	13,5	0,24	< 0,001
BaO (% db)	< 0,001	< 0,001	0,36
NiO (% db)	< 0,001	< 0,001	0,065
ZrO ₂ (% db)	< 0,001	0,120	0,070
Índice de Alcalinidade (IA)	41,04	1,92	3,81

^{db} Resultados em base seca

Fonte: Produção do próprio autor.

Em comparação com os coques, a composição das cinzas do bio-coque mostrou maiores porcentagens de óxidos básicos (principalmente K_2O , CaO , MgO e Na_2O) e menores porcentagens de óxidos ácidos (SiO_2 e Al_2O_3) dando origem a um índice IA elevado. O índice IA é comumente utilizado para medir aproximadamente a reatividade do coque no alto-forno. Desse modo, os resultados da composição das cinzas do bio-coque indicam que sua aplicação no alto-forno terá um efeito negativo na reatividade do coque. Além disso, nota-se que em comparação com os coques, a cinzas do bio-coque contém muito mais cloro acima de 13%. O teor de cloro nas cinzas do bio-coque levanta preocupações com relação à corrosão. No caso de Coque 2, seu índice AI foi maior que o do Coque 1, demonstrando que o Coque 1 tem maior qualidade. Os resultados sugerem que a única forma viável de utilizar bio-coque sem diminuir o desempenho do alto-forno é sendo misturado com um coque metalúrgico de boa qualidade. Normalmente nas siderúrgicas é comum a prática de misturar coques, a diferença proposta basicamente é usar nas misturas um bio-redutor.

4.3.3 Resistência mecânica

A qualidade dos bio-coques produzidos também foi avaliada por meio de testes de resistência à compressão e durabilidade. Comparou-se a tensão máxima dos bio-coques com a tensão máxima dos coques de referência, e o bio-coque que apresentou os melhores resultados foi selecionado para compor as misturas com o Coque 1. Os resultados do índice de durabilidade e resistência mecânica do bio-coque são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da durabilidade e resistência mecânica

Material	BIC	DU (%)	Tensão Max (MPa)
Casca de coco	T150	99,5±0,1 a	6,8±0,2 a
	T250	87,8±2,3 a	3,9±0,3 b
	T350	63,0±2,3 b	1,2±0,2 c
C200	T150*	-	-
	T250	77,0±5,9 a	2,2±0,4 a
	T350	83,6±7,1 a	2,2±0,6 a

Continuação			
Material	BIC	DU (%)	Tensão Max (MPa)
C250	T150*	-	-
	T250	62,6±5,8 a	1,5±0,1 a
	T350	85,1±5,7 b	1,7±0,1 a
C350	T150*	-	-
	T250	49,1±7,3 a	1,6±0,1 a
	T350	93,6±0,6 b	1,7±0,1 a
C450	T150*	-	-
	T250*	-	-
	T350	23,4±7,4	0,7±0,1
Coque 1	-	-	13,5±1,5 a
Coque 2	-	-	7,5±2,1 b

* BIC descartados. Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância de 95% ($\alpha=0,05$) no teste Tukey para grupos de três tratamentos e teste t-Student para grupos de dois tratamentos.

Fonte: Produção do próprio autor.

O teste de tamboramento é um método utilizado pela indústria para medir e controlar a qualidade de pellets e briquetes. Estes produtos tendem a quebrar ao serem manuseados. O teste simulando o processo, prediz o percentual de finos que podem ser gerados durante o manuseio no transporte, conhecido como índice de durabilidade (DU). Portanto, a durabilidade pode ser interpretada como a capacidade dos pellets e briquetes de resistir ao manuseio e transporte (KAMBO; DUTTA, 2014). Nos resultados do DU apresentados na Tabela 12, foi observado uma diferença estatisticamente significativa do DU entre os bio-coques produzidos com um mesmo biochar, a diferencia dos bio-coques produzidos com C200, que não mostraram um aumento no índice DU com o aumento da temperatura de briquetagem. Assim, os resultados do DU confirmam que na medida que aumenta a temperatura de pirólise na produção do biochar são necessárias maiores temperaturas de briquetagem para obter um bio-coque de melhor qualidade.

Segundo Yaman *et al.*, (2001) a biomassa contém componentes oleosos ou pegajosos que podem se comportar como um aglutinante no processo de densificação e melhoram as propriedades mecânicas dos briquetes. A lignina presente na biomassa em altas temperaturas

atua como aglutinante, possivelmente no biochar esse componente melhorou o processo de densificação (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009).

Quando analisados os resultados de DU dos bio-coques produzidos com biomassa *in natura* nota-se o comportamento contrário ao do bio-coque, ou seja, uma diminuição estatisticamente significativa do índice com o aumento da temperatura de briquetagem. Também mostraram uma diminuição no valor da tensão máxima com o aumento da temperatura de briquetagem. Os resultados indicam que a temperatura de 150°C foi suficiente para produzir um bio-coque de boa qualidade utilizando biomassa *in natura* e aumentar a temperatura de briquetagem pode levar à decomposição dos constituintes da biomassa durante o processo de produção do bio-coque afetando negativamente sua qualidade.

O ensaio de tração por compressão diametral determina a resistência à compressão para corpos de prova cilíndricos. O teste simula o estresse de compressão ou esmagamento devido ao peso dos briquetes superiores sobre os briquetes inferiores durante o armazenamento em silos. O índice DU e a resistência à compressão são usualmente os ensaios mais empregados para medir a qualidade dos briquetes (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009). Nos resultados apresentados na Tabela 12 verificou-se que entre os bio-coques produzidos com um mesmo biochar não houve um aumento estatisticamente significativo na tensão máxima.

Entre as propriedades física dos redutores que estão diretamente relacionadas ao comportamento e desempenho do alto-forno, a resistência mecânica destaca-se como uma das mais importantes. Durante o funcionamento do alto-forno as camadas do redutor devem suportar as camadas do minério de ferro e ao mesmo tempo permitir a subida dos gases não prejudicando a permeabilidade do reator. O coque é preferido como redutor por apresentar maior resistência mecânica ($130 - 160 \text{ kg/cm}^2 \approx 12 - 15 \text{ MPa}$) do que qualquer outro material e seguido deste o carvão vegetal ($10 - 80 \text{ kg/cm}^2 \approx 1 - 7 \text{ MPa}$) (ROUSSET *et al.*, 2011). Os ensaios de resistência à compressão realizados para os coques utilizados neste estudo demonstraram que o Coque 1 e Coque 2 apresentaram a maior tensão máxima de 13,5 a 7,5 MPa, respectivamente.

Os resultados da Tabela 12 indicam que o bio-coque T150 produzido com biomassa *in natura* apresentou os melhores resultados entre os produtos, DU 99,5% e tensão de 6,8 MPa, valores da tensão máxima similar ao carvão vegetal. No Japão, o bio-coque de várias biomassas *in natura* está sendo usado como alternativa ao coque metalúrgico na província de Aichi (FUCHIGAMI *et al.*, 2016). Considerando os resultados dos ensaios mecânicos dos bio-coque produzido com biochar, o tratamento C200T350 apresentou os

melhores valores, DU 83,6% e tensão de 2,25 MPa. Porém ainda inferiores ao carvão vegetal e coque de referência.

4.4 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE BIC NA QUALIDADE DO COQUE

4.4.1 Reatividade em balança termogravimétrica

A partir dos dados TG foram derivados os seguintes parâmetros (Tabela 13): tempo e reatividade para uma conversão de 25 e 50% ($t_{25\%}$, $t_{50\%}$, $R_{25\%}$ e $R_{50\%}$), reatividade máxima ($R_{\max}$), tempo ($t_{R\max}$) e conversão ($X_{R\max}$) na reatividade máxima.

Tabela 13 - Parâmetros derivados dos testes de reatividade de CO₂ em termobalança

BIC	X _{25%} ^a		X _{50%} ^b		Max		
	R _{25%} (%/min)	t _{25%} (min)	R _{50%} (%/min)	t _{50%} (min)	R _{max} (%/min)	t _{Rmax} (min)	X _{Rmax} (%)
C200T250	17,0	3,8	23,6	5,0	25,9 a	5,7 a	67
C200T350	18,2	3,7	24,6	4,8	26,0 a	5,5 a	66
C250T250	20,5	3,4	28,4	4,4	30,4 a	5,0 a	68
C250T350	17,4	3,8	23,5	5,0	25,6 a	5,8 a	69
C350T250	20,0	3,5	27,5	4,5	30,3 a	5,2 a	71
C350T350	19,1	3,6	25,8	4,7	27,7 a	5,4 a	69
C450T350	16,9	3,9	24,4	5,1	27,2 a	6,0 a	72
Coque 1	0,5	41,9	0,1	146,7	0,7	13,4	7
Coque 2	2,4	13,7	1,6	26,1	2,5	10,5	17
15%BC1	1,2	16,8	0,5	49,2	2,4 A	5,0 A	6
10%BC1	1,1	19,8	0,4	56,6	1,8 B	5,3 A	5
5%BC1	0,8	26,6	0,3	77,2	1,2 C	10,0 B	8

^a conversão 25%

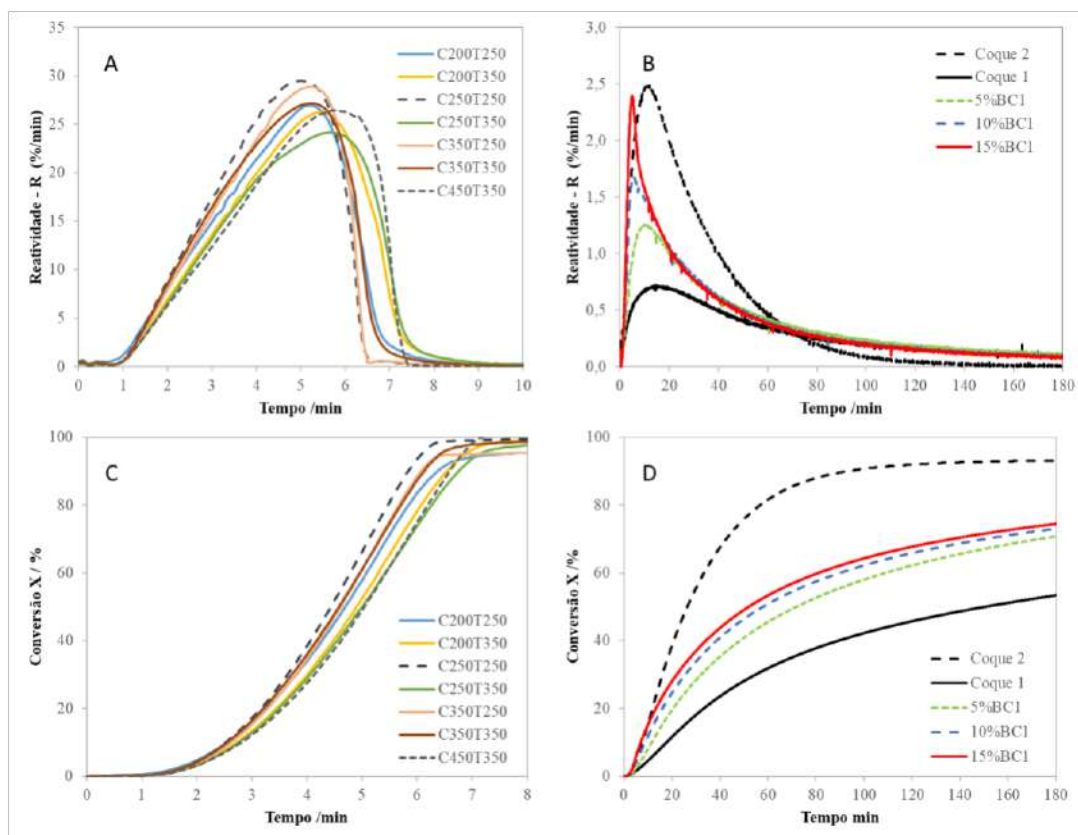
^b conversão 50%

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância de 95% ($\alpha=0,05$) no teste Tukey.

Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 13 pode ser observado que não houve diferença estatisticamente significativa na reatividade máxima (R_{max}) apresentada pelos bio-coques. O resultado indica que o aumento da temperatura de briquetagem não teve um efeito na reatividade ou no tempo de reação (t_{Rmax}) dos bio-coques podendo ser selecionado qualquer tratamento segundo esse critério (Figura 18A). Entretanto, foi verificado que os bio-coques apresentaram maior reatividade ao CO_2 , entre 25,6 e 30,3 %/min, e menores tempo de reação, entre 5,0 e 6,0 min, que os coques de referência. Isso se deve à presença de maiores porcentagens de óxidos básicos (principalmente K_2O , CaO , MgO e Na_2O) nas cinzas do bio-coque. Para investigar o efeito da adição de bio-coque na reatividade ao CO_2 do coque foi selecionado o bio-coque de biochar com melhor resistência mecânica, C200T350, e misturado com o Coque 1. As curvas de conversão e reatividade dos coque e misturas, determinada em termobalança são apresentadas na Figura 18B e 18D.

Figura 18 - Variação da reatividade (R) e conversão (X) com o tempo de gaseificação



Fonte: Produção do próprio autor.

Observou-se que a reatividade das misturas coque/bio-coque aumentou com o aumento da proporção de bio-coque devido ao efeito catalítico dos minerais alcalinos incluídos na mistura. Acredita-se que o maior efeito catalítico seja produzido pelo potássio, seguido pelo cálcio, sódio e magnésio (SADHWANI *et al.*, 2016). Considerando a reatividade do Coque 2 como limite superior, os resultados de reatividade determinados em termo-balança indicam que pode ser adicionado até 15% de bio-coque sem que o coque resultante ultrapasse a reatividade do Coque 2. No entanto, a micro porosidade também afeta a reatividade do coque porque permite o acesso de moléculas de CO₂ à superfície do carbono (GRIGORE *et al.*, 2009). E, o teste de reatividade em termo-balança não considera os efeitos da micro porosidade, além de que os resultados podem ser questionados devido a quantidade de amostra analisada não ser representativa.

Nas Figura 18C e 18D pode ser observado que a conversão dos bio-coques termina muito mais cedo nos bio-coque do que nos coques. O tempo de gaseificação registrado pelos bio-coques foi semelhante aos resultados encontrados na literatura. Florentino Madiedo *et al.*, (2019) observaram que para atingir 50% de conversão foram necessários tempos de gaseificação de 4 e 8 min usando biochar obtidos da poda de árvores e serragem de pinus torreficado a 300°C respectivamente. Huo *et al.*, (2014) relataram tempos de gaseificação abaixo de 5 minutos para atingir 50% de conversão a 900°C para serragem e palha.

4.4.2 Resistência e reatividade pelo método ECE-INCAR

Para prever com maior precisão a reatividade do coque e suas misturas com bio-coque o teste de reatividade pelo método ECE-INCAR foi realizado. O índice de reatividade derivado deste teste está relacionado ao parâmetro CRI e CSR que é usado mundialmente para avaliar a reatividade do coque em escala industrial (MENÉNDEZ *et al.*, 1999) A Tabela 14 mostra os resultados do ensaio de tamboramento e os índices de reatividade para o coque e as misturas.

Tabela 14 - Índices de reatividade método ECE-INCAR e resistência das misturas
Coque/BIC

Material	RCEE (%)	R1 ^a (%)	R2 ^a (%)	R3 ^a (%)
100%Coque 1	7,1	55,5	16,1	28,3
100%C200T350	86,3	-	-	-
15%BC1	22,7	53,7	15,5	30,9
10%BC1	17,2	48,6	19,1	32,3
5%BC1	12,2	51,6	18,2	30,3
100%Coque 2	12,4	28,9	35,4	35,8

^a determinado pelo método Ragan e Marsh, (1981)

R1% (>600 μm), R2% (600-212 μm) e R3% (<212 μm).

Os resultados têm uma margem de erro de $\pm 0,5$

Fonte: Produção do próprio autor.

Verificou-se que, com o aumento da proporção de bio-coque, também aumenta a reatividade RCEE do coque resultante até atingir 22,7% na mistura 15%BC1. Na Tabela 14 nota-se que a reatividade obtida pelo método ECE-INCAR difere dos resultados obtidos em termo-balaça, indicando que a mistura 5%BC1 atingiu a reatividade do Coque 2 de referência. Os resultados de RCEE das misturas estudadas foram inferiores aos valores apresentados pelos coques produzido a partir de misturas de carvão coqueificável com pinus torreficado a 300°C, os quais exibiram valores de reatividade RCEE entre 20,6% e 40,8% (FLORENTINO-MADIEDO *et al.*, 2019). A Tabela 14 mostra a variação do índice de resistência mecânica R₃, onde pode ser observado que não houve diferença nesse parâmetro, entre as misturas estudadas, com o aumento da proporção de bio-coque. Comparado ao Coque 1, as misturas apresentaram somente um aumento entre 2 e 4% no índice R₃, quanto maior o índice, menor a resistência mecânica da amostra analisada.

Outros parâmetros de qualidade, normalmente usados pelas indústrias produtoras de coque (coqueria) para caracterizar a qualidade do coque produzido, são os índices de reatividade ao CO₂ (CRI) e sua resistência mecânica após a reação (CRS). Quanto menor o CRI e maior o CSR, melhor a qualidade do produto, a maioria dos altos-fornos que operam em Europa requerem coques de boa qualidade com índice CRI <30% e CSR >60% (VEGA

et al., 2021). Usando a correlação calculada por Menéndez *et al.*, (1999) entre o índice de reatividade ECE-INCAR e o CRI e CSR, a mistura contendo 5%biocoque apresenta um CRI e CRS equivalente a 55,5 e 39,3% respectivamente, sendo considerado um redutor altamente reativo. A adição do bio-coque no processo de alto-forno produz claramente um aumento na reatividade do coque. A mistura 5%BC1 foi a menos reativa e o mais resistente da série de estudada.

Até o momento, neste trabalho, foi explicado os efeitos catalíticos dos óxidos básicos nos índices de qualidade do biochar. Esses óxidos presentes no biochar são mantidos no bio-coque e incorporados à matriz do coque, resultando no efeito negativo observado nas misturas. Por outro lado, Naito *et al.*, (2001) demonstraram que coques altamente reativos podem aprimorar as reações de redução no alto-forno, diminuindo a temperatura da zona de reserva térmica (T_{trz} , do inglês the temperature of the thermal reserve zone). Esse tipo de coque pode ser produzindo adicionando carvão não aglomerante rico em Ca à mistura de carvão antes da coqueificação (NOMURA *et al.*, 2005). Porém, ao mesmo tempo, o coque deve apresentar alta resistência mecânica, o que representa um novo desafio na pesquisa e desenvolvimento do processo de coqueificação, devido à conhecida relação entre CRI e CSR (quanto maior o CRI, menor o CSR e vice-versa). Nesse contexto, os bio-coques produzidos neste estudo a partir de fontes renováveis e ricos em Ca se apresentam como uma alternativa atrativa na siderurgia, para a substituição parcial de combustíveis fósseis e redução das emissões de CO₂.

5 CONCLUSÃO

Nesta Tese de doutorado, foi estudada a viabilidade técnica da utilização de produtos alternativos aos utilizados atualmente nos processos siderúrgicos.

- Biochar alternativo ao carvão para injeção.

A casca de coco pode ser utilizada na produção de biochar. Observou-se que o aumento da temperatura de pirólise teve um efeito positivo nas características físico-químicas do biochar (menor teor de voláteis e maior carbono fixo). Nos resultados de índices de qualidade, os biochars C200, C250 e C350 apresentaram índices de combustão adequados e podem ser usados de forma parcial como combustíveis auxiliar no alto-forno. No estudo das misturas, observou-se que o aumento da proporção de biochar, também aumentou as taxas de combustão das misturas resultantes devido ao efeito catalítico dos minerais alcalino das cinzas dos biochars. O biochar C200 pode ser misturado com carvão PCI até um 30% mantendo boa qualidade.

- Bio-coque alternativo ao coque metalúrgico.

O biochar com teor de umidade de 12% pode ser utilizado na produção de bio-coque sem a necessidade de aglutinante. Para obter um bio-coque de biochar maciço e sem rachaduras foi necessário usar temperatura de briquetagem superiores à temperatura de pirólise. A temperatura de briquetagem não teve um efeito na reatividade ou no tempo de reação dos bio-coques. Nos resultados de qualidade mecânica, o bio-coque C200T350 apresentou os melhores valores de resistência, porém ainda inferiores ao carvão vegetal e coques de referência. A composição das cinzas do bio-coque teve um efeito negativo na reatividade do coque indicando que a única forma viável de utilizar bio-coque sem diminuir o desempenho do alto-forno é misturado com coque metalúrgico de boa qualidade. E, a mistura 5%C200T350 com 95%coque apresentou os melhores resultados de resistência mecânica e reatividade ao CO₂.

REFERÊNCIAS

- ADELEKE, A. A.; ODUSOTE, J. K.; IKUBANNI, P. P.; LASODE, O. A.; MALATHI, M.; PASWAN, D. The ignitability, fuel ratio and ash fusion temperatures of torrefied woody biomass. **Heliyon**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. e03582, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844020304278>. Acesso em: 20 set. 2022.
- AGIRRE, I.; GRIESSACHER, T.; RÖSLER, G.; ANTREKOWITSCH, J. Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semi-continuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 106, p. 114–121, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382012002706>. Acesso em: 11 nov. 2020.
- AL-RUMAIHI, A.; SHAHBAZ, M.; MCKAY, G.; MACKEY, H.; AL-ANSARI, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 167, p. 112715, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032122006049>. Acesso em: 13 jul. 2022.
- AMANAT, N.; TSAFNAT, N.; LOO, B. C. E.; JONES, A. S. Metallurgical coke: An investigation into compression properties and microstructure using X-ray microtomography. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 60, n. 2, p. 92–95, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646208006593>. Acesso em: 19 jun. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102-84**: Standard Test Method for Ash in Wood. West Conshohocken: ASTM International, 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/d1102-84r13.html>. Acesso em: 10 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D121-15**: Standard Terminology of coal and coke. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <https://www.astm.org/d0121-15.html>. Acesso em: 10 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: ASTM International, 2021. Disponível em: <https://www.astm.org/d1762-84r21.html>. Acesso em: 10 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D388-19**: Standard Classification of Coals by Rank. West Conshohocken: ASTM International, 2019. Disponível em: <https://www.astm.org/d0388-19.html>. Acesso em: 10 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4239-18**: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Disponível em: <https://www.astm.org/d4239-18e01.html>. Acesso em: 10 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4326-21**: Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.

West Conshohocken: ASTM International, 2021. Disponível em: <https://www.astm.org/d4326-21.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5341/D5341M-19**: Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR). West Conshohocken: ASTM International, 2019. Disponível em: https://www.astm.org/d5341_d5341m-19.html. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5373-21**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM International, 2021. Disponível em: <https://www.astm.org/d5373-21.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7582-15**: Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <https://www.astm.org/d7582-15.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1705-15**: Standard Terminology Relating to Biotechnology. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <https://www.astm.org/e1705-15.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E711-87**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. West Conshohocken: ASTM International, 2004. Disponível em: <https://www.astm.org/e0711-87r04.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E871-82**: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken: ASTM International, 2019. Disponível em: <https://www.astm.org/e0871-82r19.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872-82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken: ASTM International, 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/e0872-82r13.html>. Acesso em: 10 set. 2023.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN. **UNE-EN 15210-1**: Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets and briquettes - Part 1: Pellets. Madrid: AENOR, 2010. Disponível em: <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-15210-1-2010-n0046380>. Acesso em: 10 set. 2023.

ASSIS, P. S. **Einblasen von Holzkohle in den Holzkohlehochofen**. 1991. Thesis (Doctor of Metallurgy) – Faculty of Mechanical Engineering, RWTH Aachen University, Aachen, 1991. Disponível em: <https://publications.rwth-aachen.de/record/73841/>. Acesso em: 29 Dec. 2022.

ASSIS, M. R. de. **Propriedades mecânicas e físicas de carvão de Eucalyptus sob diferentes condições de pirólise**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da

Madeira) – Escola de Ciências Agrárias de Lavras, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/11657>. Acesso em: 20 set. 2022.

ASSIS, P. S.; MARTINS, W. de B.; VIEIRA, C. B. Avanços na injeção de carvão pulverizado para a sua aplicação em altos-fornos. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 56, n. 4, p. 281–285, 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672003000400011&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 11 nov. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7222-10: Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/pnm.aspx?Q=UmtSSll2L1VSYkw5Smo0NnJTZzMzbS9QZXZtYTRhOTZHaElqNWxxQmZyUT0=>. Acesso em: 9 out. 2023.

BABICH, A.; SENK, D. Biomass use in the steel industry: Back to the future?. **Stahl und Eisen**, Koeln, v. 133, n. 5, p. 57–67, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/288237577_Biomass_use_in_the_steel_industry_Back_to_the_future. Acesso em: 11 jul. 2022.

BABICH, A.; SENK, D. Coke in the iron and steel industry. *In*: SUÁREZ-RUIZ, I; DIEZ, M. A; RUBIERA, F (ed.). **New Trends in Coal Conversion**. Cambridge: Elsevier, 2019. p. 367–404. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081022016000133>. Acesso em: 10 set. 2023.

BABICH, A.; SENK, D. Recent developments in blast furnace iron-making technology. *In*: LU, Liming (ed.). **Iron Ore**. Cambridge: Elsevier, 2015. p. 505–547. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782421566000174>. Acesso em: 10 set. 2023.

BABICH, A.; SENK, D.; FERNANDEZ, M. Charcoal Behaviour by Its Injection into the Modern Blast Furnace. **ISIJ International**, Tokyo, v. 50, n. 1, p. 81–88, 2010. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/isijinternational/50.81?from=CrossRef>. Acesso em: 11 nov. 2020.

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. **Ironmaking**. Aachen: Mainz, 2008. Disponível em: <https://verlag-mainz.de/verlag/ironmaking-html/>. Acesso em: 23 jun. 2022.

BAILERA, M.; LISBONA, P.; PEÑA, B.; ROMEO, L. M. A review on CO₂ mitigation in the Iron and Steel industry through Power to X processes. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 46, p. 101456, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212982021000238>. Acesso em: 14 mar. 2021.

BRITO, J. O. Carvão vegetal no Brasil: gestões econômicas e ambientais. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 4, n. 9, p. 221–227, 1990. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-

40141990000200011&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 30 jun. 2022.

BROWN, R. C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. 2nd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119417637>. Acesso em: 16 set. 2023.

CAMPOS, A. M. A.; NOVACK, K.; ASSIS, P. S. Selection of materials for blast furnace injection using quality indicators. **REM - International Engineering Journal**, Ouro Preto. v. 72, n. 1, p. 119–123, 2019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-167X2019000100119&tlng=en. Acesso em: 10 set. 2023.

CASTRO, J. A. de; MEDEIROS, G. A. de; OLIVEIRA, E. M. de; CAMPOS, M. F. de; NOGAMI, H. The Mini Blast Furnace Process: An Efficient Reactor for Green Pig Iron Production Using Charcoal and Hydrogen-Rich Gas: A Study of Cases. **Metals**, Basel, v. 10, n. 11, p. 1501, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/11/1501>. Acesso em: 14 mar. 2021.

CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, London, v. 35, n. 6, p. 2580–2586, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544210001210>. Acesso em: 10 set. 2023.

CHEN, W.-H.; LIN, B.-J.; LIN, Y.-Y.; CHU, Y.-S.; UBANDO, A. T.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; CHANG, J.-S.; HO, S.-H.; CULABA, A. B.; PÉTRISSANS, A.; PÉTRISSANS, M. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 82, p. 100887, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128520300976>. Acesso em: 14 mar. 2021.

COLAS, R.; TOTTEN, G. E. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**. Boca Raton: CRC Press, 2016. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781000031676>. Acesso em: 10 set. 2023.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 38, p. 594–608, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211400450X>. Acesso em: 22 jul. 2022.

COLLARES, D.; PAULA, S. Propostas para o aproveitamento do potencial energético da casca do coco-verde. **Agroenergético**, Brasília, DF, n. 63, p. 8–9, 2015. Disponível em: https://issuu.com/embrapa/docs/ed_63_jun/3. Acesso em: 11 nov. 2020.

CONAG, A. T.; VILLAHERMOSA, J. E. R.; CABATINGAN, L. K.; GO, A. W. Energy densification of sugarcane bagasse through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 5, n. 6, p. 5411–5419, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334371730533X>. Acesso em: 15 mar.

2022.

DANG, H.; WANG, G.; WANG, Chen; NING, X.; ZHANG, J.; MAO, X.; ZHANG, N.; WANG, Chuan. Comprehensive Study on the Feasibility of Pyrolysis Biomass Char Applied to Blast Furnace Injection and Tuyere Simulation Combustion. **ACS Omega**, Washington, v. 6, n. 31, p. 20166–20180, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c01677>. Acesso em: 14 jul. 2022.

DEB ABHI, T.; NOROUZI, O.; MACDERMID-WATTS, K.; HEIDARI, M.; TASNIM, S.; DUTTA, A. Miscanthus to Biocarbon for Canadian Iron and Steel Industries: An Innovative Approach. **Energies**, Basel, v. 14, n. 15, p. 4493, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/15/4493>. Acesso em: 13 mar. 2022.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128503000789>. Acesso em: 11 nov. 2022.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis. **Energy Sources**, New York, v. 24, n. 5, p. 471–482, 2002. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00908310252889979>. Acesso em: 30 jun. 2022.

DUFOURNY, A.; VAN DE STEENE, L.; HUMBERT, G.; GUIBAL, D.; MARTIN, L.; BLIN, J. Influence of pyrolysis conditions and the nature of the wood on the quality of charcoal as a reducing agent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 137, p. 1–13, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237018306831>. Acesso em: 11 jul. 2022.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 10, n. 1, p. 41–44, 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0961953495000607>. Acesso em: 10 set. 2023.

FAHMY, T. Y. A.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, Dordrecht, v. 22, n. 1, p. 17–32, 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10668-018-0200-5>. Acesso em: 10 set. 2023.

FELICIANO-BRUZUAL, C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 3, p. 233–243, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785414000489>. Acesso em: 11 nov. 2020.

FELICIANO-BRUZUAL, C.; MATHEWS, J. A. BIO-PCI, Charcoal injection in Blast Furnaces: State of the art and economic perspectives. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 49, n. 6, p. 458–468, 2013. Disponível em: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/1299/1312>. Acesso em: 10 jul. 2022.

- FERNANDES, P. H. de H.; NAKASHIMA, G. T.; PADILLA, E. R. D.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Physico-Mechanical Properties of Briquettes Produced from Heated Sugarcane Straw. **Revista Virtual de Química**, Niteroi, v. 12, n. 4, p. 969–980, 2020. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=1224&nomeArquivo=v12n4a15.pdf. Acesso em: 10 set. 2023.
- FLORENTINO-MADIEDO, L.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Mechanical strength of bio-coke from briquettes. **Renewable Energy**, Oxford, v. 146, p. 1717–1724, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119311590>. Acesso em: 21 jun. 2023.
- FLORENTINO-MADIEDO, L.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Reactivity of biomass containing briquettes for metallurgical coke production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 193, p. 212–220, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382019304862>. Acesso em: 25 jul. 2023.
- FLORENTINO-MADIEDO, L.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. The effect of briquette composition on coking pressure generation. **Fuel**, Oxford, v. 258, p. 116128, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119314826>. Acesso em: 25 jul. 2023.
- FLORES, B. D.; FLORES, I. V.; GUERRERO, A.; ORELLANA, D. R.; POHLMANN, J. G.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 155, p. 97–105, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016301515>. Acesso em: 11 nov. 2020.
- FUCHIGAMI, Y.; HARA, K.; KITA, T.; UWASU, M.; KURIMOTO, S. Analysis of effect on CO₂ emission reduction and cost estimation for the use of Bio-coke: a case study of Osaka, Japan. **Journal of Wood Science**, Tokyo, v. 62, n. 1, p. 93–100, 2016. Disponível em: <https://jwoodscience.springeropen.com/articles/10.1007/s10086-015-1515-6>. Acesso em: 11 jul. 2022.
- GRIESSACHER, T.; ANTREKOWITSCH, J.; STEINLECHNER, S. Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 39, p. 139–146, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411006623>. Acesso em: 11 nov. 2020.
- GRIGORE, M.; SAKUROVS, R.; FRENCH, D.; SAHAJWALLA, V. Coke Gasification: The Influence and Behavior of Inherent Catalytic Mineral Matter. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 4, p. 2075–2085, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef8006728>. Acesso em: 25 jul. 2023.
- GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G. da; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669009001265>. Acesso em: 22 jul. 2022.

GUPTA, R. C. WOODCHAR AS A SUSTAINABLE REDUCTANT FOR IRONMAKING IN THE 21ST CENTURY. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, New York, v. 24, n. 3–4, p. 203–231, 2003. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/714856822>. Acesso em: 11 nov. 2020.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAJI, F. M. Physico-Chemical Characterization of Leucaena leucocephala Biomass for Solid-Fuel Production. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 8, n. 5, p. 1449–1460, 2016. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=662&nomeArquivo=v8n5a14.pdf. Acesso em: 10 set. 2023.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, New York, v. 39, p. 109–143, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S209549561830901X>. Acesso em: 14 jul. 2022.

HUANG, Z.; DING, X.; SUN, H.; LIU, S. Identification of main influencing factors of life cycle CO₂ emissions from the integrated steelworks using sensitivity analysis. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 18, n. 10–11, p. 1052–1058, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095965261000048X>. Acesso em: 30 out. 2020.

HUO, W.; ZHOU, Z.; CHEN, X.; DAI, Z.; YU, G. Study on CO₂ gasification reactivity and physical characteristics of biomass, petroleum coke and coal chars. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 159, p. 143–149, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414002880>. Acesso em: 26 jul. 2023.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual**. São Paulo, [s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em: 11 nov. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA**. Rio de Janeiro, [s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=o-que-e>. Acesso em: 10 nov. 2020.

JENKINS, B. ; BAXTER, L. ; MILES, T. ; MILES, T. . Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382097000593>. Acesso em: 10 set. 2023.

KALIYAN, N.; VANCE MOREY, R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 3, p. 337–359, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953408002146>. Acesso em: 10 set. 2023.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. **Applied Energy**, Oxford, v. 135, p. 182–191, 2014. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261914009179>. Acesso em: 10 set. 2023.

KHASRAW, D.; SPOONER, S.; HAGE, H.; MEIJER, K.; LI, Z. Devolatilisation characteristics of coal and biomass with respect to temperature and heating rate for HIsarna alternative ironmaking process. **Fuel**, Oxford, v. 284, p. 119101, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120320974>. Acesso em: 14 mar. 2021.

KHIARI, B.; JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L.; BENNICI, S. Biomass derived chars for energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 108, p. 253–273, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119301972>. Acesso em: 15 mar. 2022.

LIU, L.; TAN, Z.; ZHANG, L.; HUANG, Q. Influence of pyrolysis conditions on nitrogen speciation in a biochar ‘preparation-application’ process. **Journal of the Energy Institute**, Kidlington, v. 91, n. 6, p. 916–926, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S174396711730507X>. Acesso em: 10 set. 2023.

MACPHEE, J. A.; GRANSDEN, J. F.; GIROUX, L.; PRICE, J. T. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 16–20, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382008001926>. Acesso em: 10 nov. 2020.

MANDOVA, H.; GALE, W. F.; WILLIAMS, A.; HEYES, A. L.; HODGSON, P.; MIAH, K. H. Global assessment of biomass suitability for ironmaking – Opportunities for co-location of sustainable biomass, iron and steel production and supportive policies. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Amsterdam, v. 27, p. 23–39, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221313881730259X>. Acesso em: 10 set. 2023.

MARTÍNEZ, M. G.; COUCE, A. A.; DUPONT, C.; PEREZ, D. da S.; THIÉRY, S.; MEYER, X.; GOURDON, C. Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from woody and agricultural biomass in TGA-GC/MS: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 176, p. 114350, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669021011158>. Acesso em: 22 jul. 2022.

MENÉNDEZ, J. A.; ÁLVAREZ, R.; PIS, J. J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. **Ironmaking & Steelmaking**, Abingdon, v. 26, n. 2, p. 117–121, 1999. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/030192399676997>. Acesso em: 10 set. 2023.

MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; LEANDRO, C. A. da S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L. e; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5635026/mod_resource/content/0/Introdução a Siderurgia - Mourão%2C MB.pdf. Acesso em: 10 set. 2023.

- MOUSA, E.; SJÖBLOM, K. Modeling and Optimization of Biochar Injection into Blast Furnace to Mitigate the Fossil CO₂ Emission. **Sustainability**, Basel, v. 14, n. 4, p. 2393, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/4/2393>. Acesso em: 11 nov. 2022.
- MOUSA, E.; WANG, C.; RIESBECK, J.; LARSSON, M. Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 65, p. 1247–1266, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116303896>. Acesso em: 30 out. 2020.
- MULLIGAN, C. J.; STREZOV, L.; STREZOV, V. Pyrolysis of Biomass. In: STREZOV, V.; EVANS, T. J (ed.). **Biomass Processing Technologies**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 32. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781482282603>. Acesso em: 30 jun. 2022.
- NAITO, M.; OKAMOTO, A.; YAMAGUCHI, K.; YAMAGUCHI, T.; INOUE, Y. Improvement of Blast Furnace Reaction Efficiency by Use of High Reactivity Coke. **Tetsu-to-Hagane**, Tokyo, v. 87, n. 5, p. 357–364, 2001. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/tetsutohagane1955/87/5/87_5_357/_article/-char/ja/. Acesso em: 10 set. 2023.
- NAKAHARA, T.; YAN, H.; ITO, H.; FUJITA, O. Study on one-dimensional steady combustion of highly densified biomass briquette (bio-coke) in air flow. **Proceedings of the Combustion Institute**, Philadelphia, v. 35, n. 2, p. 2415–2422, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1540748914003976>. Acesso em: 10 set. 2023.
- NASCIMENTO, R.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, E.; JESUS, A. de; MORAES, R. L. de; ANDERSON, D. J. 18 months of charcoal fines' injection into Gusa Nordeste's blast furnaces. In: INTERNATIONAL MEETING ON IRONMAKING, 3., 2012, Sao Paulo. **Anais [...]**. Sao Paulo: EGM, 2012. p. 1–14. Disponível em: [https://old.foundrygate.com/upload/artigos/18 Months of Charcoal Fines%27Injection into Gusa Nordeste%27s Blast Furnaces.pdf](https://old.foundrygate.com/upload/artigos/18%20Months%20of%20Charcoal%20Fines%27Injection%20into%20Gusa%20Nordeste%27s%20Blast%20Furnaces.pdf). Acesso em: 08 out. 2023..
- NG, K. W.; MACPHEE, J. A.; GIROUX, L.; TODOSCHUK, T. Reactivity of bio-coke with CO₂. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 801–804, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382010002596>. Acesso em: 10 nov. 2020.
- NING, X.; LIANG, W.; WANG, G.; XU, R.; WANG, P.; ZHANG, J.; GUO, X.; JIANG, C.; LI, J.; WANG, C. Effect of pyrolysis temperature on blast furnace injection performance of biochar. **Fuel**, Oxford, v. 313, p. 122648, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121025151>. Acesso em: 10 set. 2023.
- NOMURA, S.; AYUKAWA, H.; KITAGUCHI, H.; TAHARA, T.; MATSUZAKI, S.; NAITO, M.; KOIZUMI, S.; OGATA, Y.; NAKAYAMA, T.; ABE, T. Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency through the Use of Highly Reactive Calcium Rich Coke. **ISIJ International**, Tokyo, v. 45, n. 3, p. 316–324, 2005. Disponível em: http://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/45/3/45_3_316/_article. Acesso em: 10 set. 2023.

OHM, T.-I.; CHAE, J.-S.; KIM, J.-K.; OH, S.-C. Study on the characteristics of biomass for co-combustion in coal power plant. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Tokyo, v. 17, n. 2, p. 249–257, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-014-0334-y>. Acesso em: 15 mar. 2022.

PADILLA, E. R. D. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais**: caracterização físico-química e produção de carvão para energia. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Ciências Ambientais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9535>. Acesso em: 20 set. 2022.

PADILLA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Energetic Potential of Coconut Shell (*Cocos nucifera* L.) for Use in the Charcoal Production by Pyrolysis. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n. 2, p. 334–345, 2018. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=904&nomeArquivo=v10n2a10.pdf. Acesso em: 10 nov. 2020.

PADILLA, E. R. D.; PIRES, I. C. S. A.; YAMAJI, F. M.; FANDIÑO, J. M. M. Production and Physical-Mechanical Characterization of Briquettes from Coconut Fiber and Sugarcane Straw. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 8, n. 5, p. 1334–1346, 2016. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=647&nomeArquivo=v8n5a07.pdf. Acesso em: 10 set. 2023.

PARK, S.-W.; JANG, C.-H.; BAEK, K.-R.; YANG, J.-K. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: Evaluation of fuel characteristics of the products. **Energy**, London, v. 45, n. 1, p. 676–685, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544212005543>. Acesso em: 10 nov. 2020.

POHLMANN, J. G.; BORREGO, A. G.; OSÓRIO, E.; DIEZ, M. A.; VILELA, A. C. F. Combustion of eucalyptus charcoals and coals of similar volatile yields aiming at blast furnace injection in a CO₂ mitigation environment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 129, p. 1–11, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652616304267>. Acesso em: 10 nov. 2020.

PORTUGAL-PEREIRA, J.; SORIA, R.; RATHMANN, R.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 81, p. 521–533, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953415300805>. Acesso em: 10 nov. 2020.

RAGAN, S.; MARSH, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 22. Micro-strength and optical textures of cokes from coal-pitch co-carbonizations. **Fuel**, Oxford, v. 60, n. 6, p. 522–528, 1981. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016236181901162>. Acesso em: 10 set. 2023.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, Amsterdam, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914015300862>. Acesso em: 23 nov. 2020.

RAMIAH, M. V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 14, n. 5, p. 1323–1337, 1970. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1970.070140518>. Acesso em: 10 set. 2023.

ROSA, M. de F.; SANTOS, F. J. de S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P. de; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S. de; NORÕES, E. R. de V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Embrapa Agroindústria Tropical**, Fortaleza, n. 54, p. 1–6, 2001. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/423156/1/Ct054.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2020.

ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; DE SOUZA, M.; QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 10, p. 1890–1897, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382011001767>. Acesso em: 10 set. 2023.

SADHWANI, N.; ADHIKARI, S.; EDEN, M. R.; WANG, Z.; BAKER, R. Southern pines char gasification with CO₂—Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 150, p. 64–70, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016301849>. Acesso em: 10 set. 2023.

SALIS, T. T. **Aplicações de Visão Computacional na Indústria Siderúrgica**: problemas, soluções e estudos de caso. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/GASP-7LXK22>. Acesso em: 20 set. 2022.

SANTOS, B. O. de A.; MAIA, B. T.; GARAIAU, F. S.; GUERRA, M. de S. L.; ASSIS, P. S.; BARROS, J. E. M. A new concept of auxiliary fuel injection through tuyeres in blast furnaces developed by numerical simulations. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 142–149, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785414000246>. Acesso em: 11 nov. 2020.

SCHENKEL, Y.; BERTAUX, P.; VANWIJNBSERGHE, S.; CARRE, J. An evaluation of the mound kiln carbonization technique. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 14, n. 5–6, p. 505–516, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953497100332>. Acesso em: 30 jun. 2022.

SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Optimization of process parameters for torrefaction of *Acacia nilotica* using response surface methodology and characteristics of torrefied biomass as upgraded fuel. **Energy**, London, v. 186, p. 115865, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544219315373>. Acesso em: 15 mar. 2022.

SOLAR, J.; DE MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA,

A.; RODRIGUEZ, N.; AGIRRE, I.; ADRADOS, A. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 95, p. 416–423, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953416302392>. Acesso em: 10 set. 2023.

SOLAR, J.; HIPPE, F.; BABICH, A.; CABALLERO, B. M.; DE MARCO RODRÍGUEZ, I.; BARRIOCANAL, C.; LÓPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; ACHA, E. Conversion of Injected Forestry Waste Biomass Charcoal in a Blast Furnace: Influence of Pyrolysis Temperature. **Energy & Fuels**, Washington, v. 35, n. 1, p. 529–538, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c03040>. Acesso em: 10 set. 2023.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; NARAYAN, S.; MAJOR, J.; LEHMANN, J.; ZECH, W.; BLUM, W. E. H. Corte e Carbonização como uma Alternativa ao Corte e Queima: Estudos na Amazônia. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (ed.). **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 297–305. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/684579>. Acesso em: 10 set. 2023.

SUÁREZ-RUIZ, I.; DIEZ, M. A.; RUBIERA, F. Coal. In: SUÁREZ-RUIZ, I.; DIEZ, M. A.; RUBIERA, F. (ed.). **New Trends in Coal Conversion**. Cambridge: Elsevier, 2019. p. 1–30. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081022016000017>. Acesso em: 10 set. 2023.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 25, p. 511–528, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113002918>. Acesso em: 15 jun. 2022.

TRIPATHI, A. K.; IYER, P. V. .; KANDPAL, T. C. A techno-economic evaluation of biomass briquetting in India. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 14, n. 5–6, p. 479–488, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096195349710023X>. Acesso em: 10 set. 2023.

VEGA, M. F.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Influence of the Heating Rate on the Quality of Metallurgical Coke. **ACS Omega**, Washington, v. 6, n. 50, p. 34615–34623, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c05007>. Acesso em: 10 set. 2023.

VITAL, M. H. F.; PINTO, M. A. C. Condições para a sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 30, p. 237–297, 2009. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1661>. Acesso em: 10 nov. 2020.

WAHEED, M. A.; AKOGUN, O. A. Quality enhancement of fuel briquette from cornhusk and cassava peel blends for co-firing in coal thermal plant. **International Journal of Energy Research**, Oxford, v. 45, n. 2, p. 1867–1878, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.5865>. Acesso em: 15 mar. 2022.

WAMUKONYA, L.; JENKINS, B. Durability and relaxation of sawdust and wheat-straw briquettes as possible fuels for Kenya. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 8, n. 3, p. 175–179, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/096195349500016Z>. Acesso em: 10 set. 2023.

WANG, L.; ALSAKER, N.; SKREIBERG, Ø.; HOVD, B. Effect of carbonization conditions on CO₂ gasification reactivity of biocarbon. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 142, p. 932–937, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610217358770>. Acesso em: 10 nov. 2020.

WANG, C.; MELLIN, P.; LÖVGREN, J.; NILSSON, L.; YANG, W.; SALMAN, H.; HULTGREN, A.; LARSSON, M. Biomass as blast furnace injectant – Considering availability, pretreatment and deployment in the Swedish steel industry. **Energy Conversion and Management**, London, v. 102, p. 217–226, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890415003556>. Acesso em: 10 nov. 2020.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 92, n. 1, p. 99–105, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237011000805>. Acesso em: 10 nov. 2020.

WEI, R.; ZHANG, L.; CANG, D.; LI, J.; LI, X.; XU, C. C. Current status and potential of biomass utilization in ferrous metallurgical industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 68, p. 511–524, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116306657>. Acesso em: 10 nov. 2020.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 110, p. 130–137, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237014001910>. Acesso em: 10 set. 2023.

XING, X.; ROGERS, H.; ZHANG, G.; HOCKINGS, K.; ZULLI, P.; DEEV, A.; MATHIESON, J.; OSTROVSKI, O. Effect of charcoal addition on the properties of a coke subjected to simulated blast furnace conditions. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 157, p. 42–51, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838201630546X>. Acesso em: 11 nov. 2020.

XU, R.; WANG, W.; DAI, B. Influence of particle size on combustion behavior of bamboo char used for blast furnace injection. **Journal of Iron and Steel Research International**, Dordrecht, v. 25, n. 12, p. 1213–1222, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s42243-018-0186-0>. Acesso em: 10 set. 2023.

YAMAN, S.; SAHANŞAHAN, M.; HAYKIRI-AÇMA, H.; ŞEŞEN, K.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Fuel briquettes from biomass–lignite blends. **Fuel Processing**

Technology, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 1–8, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382001001709>. Acesso em: 10 set. 2023.

YAN, H.; FUJITA, O. Study of the transient combustion of highly densified biomass briquette (Bio-coke) in an air flow. **Fuel**, Oxford, v. 188, p. 595–602, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116310419>. Acesso em: 15 jun. 2022.