

RESSALVA

Atendendo à solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 19/07/2021



JOÃO LÚCIO DE BARROS

**BIOCOQUE DE EUCALIPTO COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL
PARA USO SIDERÚRGICO**

Sorocaba

2019



JOÃO LÚCIO DE BARROS

**BIOCOQUE DE EUCALIPTO COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL
PARA USO SIDERÚRGICO**

Tese apresentada como requisito para a
obtenção do título de Doutor em Ciências
Ambientais da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” na Área de
Concentração Diagnóstico, Tratamento e
Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso Morais
Coorientador: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Sorocaba

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



B277b Barros, João Lúcio
 Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável
 para uso siderúrgico / João Lúcio Barros. -- Sorocaba,
 2019
 142 p. : il., tabs., fotos

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista
 (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
 Orientador: Leandro Cardoso Moraes
 Coorientador: Fábio Minoru Yamaji

 1. Engenharia da sustentabilidade. 2. Fontes de energias
 renováveis. 3. Biomassa. 4. Siderurgia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico

AUTOR: JOÃO LÚCIO DE BARROS

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

COORIENTADOR: FABIO MINORU YAMAJI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIAS AMBIENTAIS,
área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS
Engenharia Ambiental / Unesp - ICT Sorocaba


Prof.^a Dr.^a FRANCIANE ANDRADE DE PÁDUA
Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba


Prof. Dr. WALBERT CHRISOSTOMO
Engenharia Química / Anhanguera


Prof.^a Dr.^a AMANDA ALVES DOMINGOS MAIA
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção / Universidade Federal de São Carlos - Câmpus de Sorocaba


Prof.^a Dr.^a CRISTIANE MARGARETE DAIKUZONO
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - Câmpus Sorocaba

Sorocaba, 19 de julho de 2019

Este trabalho é dedicado a
João Lucas e Luciana Franciosi

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e Nossa Senhora Aparecida, por ter iluminado o caminho durante toda minha jornada e me dado forças e sabedoria para atingir as metas e objetivos do estudo.

Agradeço ao meu filho João Lucas, por ter sido e por continuar sendo a minha maior fonte de inspiração e minha esposa Luciana, por me apoiar, dar suporte e compreender minhas ausências em momentos importantes de nossas vidas.

Ao professor Leandro Cardoso de Moraes, por me aceitar no programa, me auxiliar e orientar durante todo este trabalho, pelos ensinamentos e conhecimentos que carregarei por toda minha vida pessoal e profissional.

Ao professor Fábio Yamaji, pela orientação, amizade, companheirismo, confiança e oportunidade dada em realizar um período de estágio sanduíche na *Nagoya University*. Essa oportunidade possibilitou conhecer o assunto estudado e trazer o know-how para o nosso país.

Agradeço aos meus pais João e Mara que me ensinaram, que, sem "trabalho duro", não haverá vitória.

A minhas irmãs Anerise, Evelise, Lindsay e irmão Jesler, meus sobrinhos, meus tios, cunhados e cunhadas pelo companheirismo, auxílios, conversas e momentos de motivações.

Aos professores do laboratório de Física da Madeira da *Nagoya University*, em especial ao professor Hiroyuki Yamamoto e a professora Miyuki Matsuo pelo acolhimento e ensinamentos durante o período de estágio sanduíche.

Ao professor Tamio Ida da *Kinki University* pela visita técnica concedida e ensinamento sobre o processo de produção do biocoque, mesmo sendo um assunto tratado com sigilo devido a patente do material.

Aos integrantes do grupo de pesquisa Biomassa e Bioenergia (Ana Larissa, Ariane, Carol, Elias, Fran, Gabizinha, Gabizona, João, Ju, Letícia, Luciano, Marson, Natália, Roberto, Tatuí, Texugo e Walbert), além dos demais colegas de laboratório que não mencionei.

Aos professores Walbert Chrisostomo, e professoras Franciane de Pádua, Amanda Maia e Cristiane Daikuzono, por participarem da(s) banca(s) e colaborarem com as correções e sugestões propostas.

Aos colegas Luís Ricardo, Sujan, Chelsea, Marie, Thiago e Débora que proporcionaram além da amizade, momentos divertidos e descontraídos, importantes para suprir a saudade e

esquecer dos momentos difíceis, por não estar presente com a família, durante o período de estágio sanduíche no Japão.

Aos colegas do IFSP Itapetininga pelo incentivo e companheirismo, principalmente ao professor Francisco, pelas diversas conversas, contribuições cobranças e motivações.

Aos colegas do IFSP Sorocaba pela concessão da oportunidade de continuação do doutorado.

À comunidade da UFSCar Sorocaba e ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP Sorocaba.

A CAPES, pelo pagamento de bolsa de estudo para realização do período de doutorado sanduíche no exterior (Japão).

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe,
mas, o que você faz com aquilo que você sabe.”*

Aldous Huxley

RESUMO

BARROS, J. L. **Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico**. 152 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Universidade Estadual Paulista UNESP - Instituto de Ciencia e Tecnologia de Sorocaba. 2019.

O Brasil se destaca na produção do ferro e aço, e principalmente na utilização de fontes renováveis como insumos energéticos para sua produção. O biocoque possui potencial para utilização de biomassas como insumos energéticos em alto fornos, em substituição aos tradicionais combustíveis fósseis, carvão e coque, porém, ainda é um material pouco conhecido cientificamente. O objetivo foi encontrar os parâmetros adequados para a produção, em escala laboratorial, do biocoque de casca e serragem da madeira de eucalipto. Também verificar suas principais características térmicas e físico-químicas, antes e após a produção do biocoque. Foi usado a casca e serragem de eucalipto para a produção do biocoque. Os materiais passaram por análises de umidade, análise imediata, análise elementar, poder calorífico, densidades, resistência mecânica, estabilidade dimensional, termogravimetria, microscopia MEV, espectroscopia FTIR e EDS, difratometria de raio-x e análises cinética. O biocoque para ambos os materiais foram prensados com força de 10 toneladas sob 180 °C de temperatura por 10 minutos, apresentando características físico-químicas adequadas para o uso. Os biocoques tiveram características físicas adequadas a necessidade de uso com alta resistência mecânica, com aproximadamente 10 MPa para ambos os materiais e durabilidade acima de 99 %. A densidade aparente (1.350 kg.m^{-3}) foi aumentada aproximadamente cinco vezes comparado ao valor inicial para o material particulado. Os materiais apresentaram umidade em torno de 8 % e teor de cinzas de aproximadamente 1 %, valores que atendem o mercado e estão próximos ao carvão e coque. O poder calorífico superior e inferior do material foram de respectivamente 19 e 18 kJ.mol^{-1} . A termogravimetria mostrou que os materiais possuem boa estabilidade térmica, iniciando a decomposição na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C. Os cálculos cinéticos mostraram que o fator pré-exponencial dos materiais tiveram valores exponenciais elevados sugerindo a alta complexidade do material durante a termoconversão. Os resultados de energia de ativação e energia livre de Gibbs corroboraram para com a interpretação dos demais resultados mostrando a alta demanda energética para a termoconversão do material, sugerindo uma alta resistência e estabilidade térmica, principalmente a temperaturas mais elevadas. O método de Friedman mostrou-se mais sensível ao processo sendo mais adequado ao estudo cinético das biomassas estudadas. Os parâmetros encontrados para a produção do biocoque atenderam aos requisitos do produto final. Concluiu-se que os materiais casca e serragem de eucalipto são materiais com potencial técnico viáveis para a produção do biocoque.

Palavras-chaves: Serragem, casca, energia de ativação, poder calorífico e reações cinéticas.

ABSTRACT

BARROS, J. L. **Eucalyptus biocoque as a source of renewable energy for steel industry use**. 152 p. Thesis (Doctorate in Environmental Sciences). São Paulo State University UNESP - Institute of Science and Technology of Sorocaba. 2019.

Brazil stands out in the production of iron and steel and especially in the use of renewable sources as energy inputs for its production. Biocoque has the potential to use biomass as energy inputs in blast furnaces. It is used to replace traditional fossil fuels (coal and coke) but it is still a relatively unknown material. The objective was to find suitable parameters for the laboratory-scale production of biocoque from bark and sawdust of eucalyptus wood. Also to verify its thermal and physicochemical characteristics, before and after the production of the biocoque. The bark and sawdust of eucalyptus was used for the production of the biocoque. The materials were subject to moisture content, proximate analysis, ultimate analysis, heating value, densities, mechanical resistance, dimensional stability, thermogravimetry, SEM microscopy, FTIR and EDS spectroscopy, X-ray diffractometry and kinetic analysis. The process of the biocoque production were under a load of 10 tons; 180 °C of temperature and kept pressing for 10 minutes. The biocoques had physical characteristics considered high mechanical resistance (10 MPa) for both materials and durability above 99%. The apparent density (1350 kg.m⁻³) increased approximately five times compared to raw material. The moisture content (8%) and ash content (1%) were considered suitable to the market. The higher and lower heating value of the material were respectively 19 and 18 kJ.mol⁻¹. Thermogravimetry showed that the materials had good thermal stability, initiating the decomposition in the temperature range between 250 and 300 °C. The kinetic calculations showed that the pre-exponential factor had high exponential values suggesting the high complexity of the material during the thermo-conversion. The results of Gibbs energy and free energy showed the high energy demand for thermo-conversion of the material. The Friedman method was more sensitive to the process, being more suitable for the kinetic behavior of the studied biomasses. The results suggested a high resistance and thermal stability of the biocoque. The parameters for biocoque production have met the requirements of the final product. It was concluded that the eucalyptus bark and sawdust materials are materials with technical potential for the production of biocoque.

Keywords: Sawdust, bark, activation energy, heating value and kinetic reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de carbono das biomassas.	29
Figura 2 - Área de árvores plantadas (milhões de hectares).....	32
Figura 3 - Produtividade e rotação média no Brasil versus outros importantes produtores mundiais.....	33
Figura 4 – Esquema de funcionamento e matérias-primas utilizadas no alto forno.....	39
Figura 5 - Diagrama de transformação de fases e sistema de equilíbrio da liga ferro e carbono.	40
Figura 6 – Biocoque de biomassas sólidas	42
Figura 7 – Resistência mecânica e nível de carbonização dos materiais.....	43
Figura 8 - Biocoque de serragem feito sob temperatura de 180 °C.....	70
Figura 9 - Biocoque de casca, imagem do interior totalmente convertido pela processamento de fabricação.....	71
Figura 10 - Espectros de FTIR da casca e do biocoque de casca, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	77
Figura 11 - Espectros de FTIR da serragem e do biocoque de serragem, na faixa de 4000 a 400 cm ⁻¹	77
Figura 12 - Espectros obtidos nas análises de difratometria de raio-x.	79
Figura 13 - Microscopia do biocoque de casca. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.	80
Figura 14 - Microscopia do biocoque de serragem. (a) região nuclear com aumento de 100 x. (b) região nuclear com aumento de 400 x. (c) região nuclear com aumento de 800 x. (d) região da superfície com aumento de 150 x.	81
Figura 15 - Curvas TG e DTG da casca e biocoque da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min ⁻¹	83
Figura 16 - Curvas TG e DTG da serragem e biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 20 mL.min ⁻¹	83

Figura 17 - Curva TG da casca e do biocoque da casca em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	85
Figura 18 - Curva TG da serragem e do biocoque de serragem em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio (dir.) com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	86
Figura 19 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	88
Figura 20 - Curvas da termoconversão dos materiais, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	89
Figura 21 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão para atmosfera oxidante.	90
Figura 22 - Curvas de energia de ativação versus razão de termoconversão em atmosfera inerte.	91
Figura 23 - Curva tensão versus deformação dos biocoques de casca e serragem.	96
Figura 24 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	115
Figura 25 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	115
Figura 26 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	116
Figura 27 - Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	116
Figura 28 – Curvas termogravimétricas da casca, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	117

Figura 29 – Curvas termogravimétricas do biocoque da casca de eucalipto, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	117
Figura 30 – Curvas termogravimétricas da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	118
Figura 31 – Curvas termogravimétricas do biocoque da serragem, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 20 mL.min ⁻¹	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de aço bruto	37
Tabela 2 - Resultados preliminares da formação e densidade dos biocoques	69
Tabela 3 - Teor de umidade e análises imediatas	72
Tabela 4 - Análise Elementar	74
Tabela 5 - Poder calorífico dos materiais	82
Tabela 6 - Densidade dos materiais antes e após o processo de produção do biocoque.	93
Tabela 7 - Estabilidade dimensional dos biocoques.	94
Tabela 8 - Resistência mecânica e durabilidade dos biocoques.	95
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	119
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	120
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	121
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	122
Tabela 13- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	123
Tabela 14- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	124
Tabela 15- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	125
Tabela 16- Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	126
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	127
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	128
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	129

Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera oxidante de ar sintético.	130
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	131
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	131
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	132
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	132
Tabela 25 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	133
Tabela 26 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Casca, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	133
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	134
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	134
Tabela 29 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	135
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia OFW para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	135
Tabela 31 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia KAS para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	136
Tabela 32 - Parâmetros cinéticos obtidos pela metodologia Friedman para a amostra de Biocoque de Serragem, termoconvertida em atmosfera inerte de nitrogênio.	136

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fontes de biomassas energéticas utilizadas na matriz elétrica brasileira no ano de 2019.	31
Quadro 2 - Consumo de madeira para fins industriais.	34
Quadro 3 - Características das principais tecnologias de pirolisação de biomassas.	35
Quadro 4 - Consumo de matérias-primas e insumos de fontes externas na indústrias siderúrgicas.	38
Quadro 5 - Etapas do estudo e locais de procedimento e análises.	45
Quadro 6 – Tratamentos utilizados para obtenção de curvas e cálculos termoquímicos e cinéticos.	59
Quadro 7 - Elementos químicos identificados pela espectroscopia de energia dispersiva durante a aquisição de imagens no MEV/EDS para os biocoques.	75
Quadro 8 - Principais atribuições das bandas espectrais de FTIR para os componentes orgânicos.	76

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	= Grau de conversão
β	= Razão de aquecimento
π	= Constante adimensional
ΔG°	= Energia Livre de Gibbs
ΔH°	= Entalpia
ΔS°	= Entropia
ρ_a	= Densidade aparente
ρ_e	= Densidade energética
ρ_g	= Densidade a granel
σ_d	= Durabilidade
σ_e	= Resistência à tração por compressão diametral
%	= Porcentagem
ϕ	= Diâmetro
θ	= Teta
°	= Graus
°C	= Graus Celsius
°C.min ⁻¹	= Graus Celsius por minuto
°K	= Graus Kelvin
a	= grau de conversão
A	= Fator pré-exponencial
ASTM	= American Society for Testing and Materials
BC	= Biocoque
C	= Carbono
CF	= Carbono fixo
cm	= centímetro
cm ³	= centímetro cúbico
CO	= Monóxido de carbono

CO ₂	= Dióxido de carbono
CHNS-O	= Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
Cz	= Cinzas
$d\alpha$	= Derivada do grau de conversão
ddp	= Diferencial de potencial
dt	= Derivada do tempo
dT	= Derivada da temperatura
DIN	= Deutsches Institut für Normung
DTG	= Diferencial termogravimétrica
E _a	= Energia de ativação
EDS	= Espetroscopia de energia dispersiva de raio-X
F	= Força
f(x)	= Função de x
F _{dm}	= Friedman
FTIR	= Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier
g	= Grama
g(x)	= Função de x
g.cm ⁻³	= Grama por centímetro cúbico
GPa	= Giga Pascal
H	= Hidrogênio
H ₂ O	= Água
J	= Joule
J.K ⁻¹	= Joule por Kelvin
J.s	= Joule por segundo
J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	= Joule por Kelvin por mol
k	= Constante dos gases
K	= Graus Kelvin
kg	= Quilograma
kJ	= Quilojoule
kV	= Quilovolts
l	= Comprimento

IPT	= Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ln	= Logaritmo natural
kb	= Constante de Boltzmann
kp	= Constante de Planck
kg	= Kilograma
kN	= Kilo Newton
KAS	= Kassinger-Akahira-Sunoe
LBB	= Laboratório de Biomassa e Bioenergia
LCL	= Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
M	= Mega
m _a	= Massa após aquecimento
M1	= Método 1 (ar sintético e OFW)
M2	= Método 2 (ar sintético e KAS)
M3	= Método 3 (ar sintético e Fdm)
M4	= Método 4 (nitrogênio e OFW)
M5	= Método 5 (nitrogênio e KAS)
M6	= Método 6 (nitrogênio e Fdm)
mA	= Miliampéres
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
m _f	= Massa final
m _i	= Massa inicial
m _r	= Massa do recipiente
m _{ra}	= Massa do recipiente e amostra
mL	= mililitro
mL.min ⁻¹	= mililitro por minuto
mol	= massa molar
MV	= Material volátil
MPa	= Mega Pascal
mm	= milímetro
mm.min ⁻¹	= milímetro por minuto
min	= minuto

MJ.kg ⁻¹	= Megajoule por quilo
MJ.m ⁻³	= Megajoule por metro cúbico
N	= Nitrogênio (elemento químico)
N ₂	= Gás Nitrogênio
NO _x	= Dióxido de Nitrogênio
O	= Oxigênio
O ₂	= Molécula de Oxigênio
OFW	= Ozawa-Flinn-Wall
PCS	= Poder calorífico superior
PCI	= Poder calorífico inferior
PCS _u	= Poder calorífico superior útil
PCI _u	= Poder calorífico inferior útil
rpm	= Rotação por minuto
R	= Constante dos gases
S	= Enxofre
s ⁻¹	= Por segundo
SO ₂	= Dióxido de Enxofre
SO ₃	= Trióxido de Enxofre
SO _x	= Dióxido de Enxofre
T	= Temperatura
TEP	= Toneladas Equivalente de Petróleo
T _m	= Temperatura de pico máximo da DTG
TG	= Termogravimétrica
TGA	= Análise termogravimétrica
u	= Umidade residual
U	= Umidade parcial
U _t	= Umidade Total
UFSCar	= Universidade Federal de São Carlos
UNESP	= Universidade Estadual Paulista
V	= Volume
XRD	= Difractometria de raio-x

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivo geral.....	27
1.2	Objetivos específicos.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Biomassa	29
2.2	Resíduos.....	30
2.3	Eucalipto.....	32
2.4	Pirólise	34
2.5	Carvão Vegetal.....	35
2.6	Indústrias siderúrgicas.....	36
2.7	Coque	39
2.8	Biocoque	41
3	METODOLOGIA.....	45
3.1	Material	46
3.2	Preparação das amostras	46
3.3	Ensaios preliminares para definição dos parâmetros do biocoque.....	46
3.4	Produção dos biocoques	47
3.5	Umidade.....	48
3.6	Análise Imediata	49
3.6.1	Teor de Matérias Voláteis.....	50
3.6.2	Teor de Cinzas	51
3.6.3	Teor de Carbono Fixo	51
3.7	Análise elementar	52
3.7.1	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	52
3.7.2	Enxofre	53
3.7.3	Oxigênio	53
3.8	Microscopia eletrônica de varredura com analisador de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X.	54
3.9	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.10	Difratometria de raio-x (XRD).....	54

3.11	Poder calorífico	55
3.11.1	Poder calorífico Superior	55
3.11.2	Poder calorífico inferior	56
3.11.3	Poder calorífico útil.....	57
3.12	Termogravimetria	58
3.12.1	Análise termogravimétrica (TGA)	58
3.12.2	Diferencial Termogravimétrica (DTG)	58
3.13	Cinética termoquímica	58
3.13.1	Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos	59
3.13.2	Curvas de termoconversão	59
3.13.3	Energia de ativação	60
3.13.4	Energia livre de Gibbs.....	62
3.13.5	Entalpia	62
3.13.6	Entropia.....	63
3.13.7	Fator pré-exponencial	63
3.14	Estabilidade dimensional.....	64
3.15	Densidades	64
3.15.1	Densidade a granel	65
3.15.2	Densidade aparente	66
3.15.3	Densidade energética	66
3.16	Resistência Mecânica	67
3.16.1	Resistência estática	67
3.16.2	Resistência dinâmica.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	Resultados dos Ensaios preliminares	69
4.2	Teor de umidade e análise imediata.	72
4.3	Análise elementar	74
4.4	Espectrofotometria.....	75
4.4.1	Espectrofotometria de energia dispersiva por raio-x (EDS)	75
4.4.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	76
4.5	Difração de raio-x (XRD)	78
4.6	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	79
4.7	Poder calorífico	81

4.8	Termogravimetria	82
4.9	Cinética termoquímica	87
4.9.1	Parâmetros para obtenção dos dados cinéticos	87
4.9.2	Energia de ativação	89
4.10	Densidades	92
4.11	Estabilidade dimensional	94
4.12	Resistência Mecânica	95
5	CONCLUSÃO	97
6	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	99
7	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS	115
	APÊNDICE B – PARÂMETROS CINÉTICOS	119

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está dentre os maiores produtores mundiais do aço. O aço está presente em diversos setores e segmentos industriais, sendo um dos principais materiais responsáveis pelo desenvolvimento industrial de um país. Além disso, o país mostra-se em constante crescimento no setor siderúrgico e metalmeccânico. (AMANN; FERRAZ, 2004; IAB, 2019a; MILANEZ *et al.*, 2008).

O aço é obtido pelo processamento do minério de ferro, encontrado na natureza, em conjunto com outros elementos. A siderurgia é a principal responsável pela separação do ferro de outros elementos para a produção do aço. Nesse processo, o minério de ferro é inserido nos alto-fornos juntamente com um material combustível, rico em carbono, que além de fornecer energia térmica para manter o forno em altas temperaturas, contribui para com o processo oxidativo de redução do minério de ferro (RIZZO, 2016).

O combustível usado nos fornos pode ser o carvão mineral, que após um processo de beneficiamento do material passa a ser conhecido por coque. Outro material bastante comum usado nos altos-fornos é o petrocoque, resíduo sólido com alto teor de carbono oriundo do processo de destilamento do petróleo. Ambos materiais são considerados fontes de energia fóssil, ou seja, não renovável (RIZZO, 2016).

A problemática a ser solucionada é a mitigação dos impactos ambientais que estes combustíveis fósseis causam durante a queima, com a liberação de gases de efeito estufa e nocivos a saúde. Uma das alternativas é a utilização de combustíveis menos agressivos ambientalmente, como por exemplo as biomassas (BARROS, J. L., 2014).

O Brasil se destaca na produção sustentável do aço, principalmente pelo uso de carvão vegetal em substituição aos combustíveis fósseis usados nas siderurgias tradicionais. Algumas empresas do país, possuem fornos siderúrgicos que trabalham exclusivamente com carvão vegetal (IAB, 2019a, 2019b; NEVES *et al.*, 2011; UHLIG; GOLDEMBERG; COELHO, 2008). Esse fato deve-se ao grande potencial e baixo custo de produção de carvão vegetal, principalmente com a utilização da biomassa e madeira de eucalipto (NEVES *et al.*, 2011; UHLIG; GOLDEMBERG; COELHO, 2008).

No Japão, um novo material biocombustível foi desenvolvido e patenteado por pesquisadores da Universidade de Kinki, em Osaka, com a finalidade de substituir o tradicional coque siderúrgico utilizado nos alto-fornos. (IDA, 2007). Esse material possui as principais

características necessárias para o processo de oxirredução do minério de ferro (IDA, 2007; MANSOR *et al.*, 2018).

Esse material, conhecido por biocoque, promete gerar um ganho significativo no processo de produção do aço, ou mais especificamente do ferro-gusa, pois além de reduzir o custo na produção, contribui para com diversos aspectos ambientais (IDA, 2007; MANSOR *et al.*, 2018; MIZUNO *et al.*, 2016; MIZUNO; IDA; FUCHIHATA, 2011).

O biocoque pode ser produzido a partir qualquer biomassa sólida, inclusive resíduos. Possui a vantagem de ser produzido de forma rápida quando comparado ao coque e também ao carvão vegetal. Possui também diversas características físicas que possibilitam o uso sem a necessidade de grandes modificações no processo e nos alto-fornos (MANSOR *et al.*, 2018). Além disso o biocoque pode ser utilizado em outras aplicações energéticas, em caldeiras e termoeletricas (MANSOR *et al.*, 2018).

Além de grande produtor de aço o Brasil se sobressai por possuir uma das maiores florestas plantadas do mundo. Dentre as árvores plantadas com o intuito de obtenção de produtos florestais estão o eucalipto. O eucalipto é uma árvore que foi introduzida no Brasil no início do século XX, e teve ótima adaptação em quase todas as regiões do país. Essa árvore é economicamente importante ao país, e seus principais produtos são destinados a produção de celulose, papel e carvão vegetal, tanto no mercado interno como para exportação (IBA, 2017).

Nesse contexto, é possível aliar a necessidade do combustível necessário para a produção do aço com a grande disponibilidade de matéria prima renovável encontrada em nosso território (eucalipto), com a inserção do biocoque produzido com fontes de biomassa. Atualmente, existem poucas informações disponível sobre o biocoque por ser um produto relativamente novo, além de ser protegido por patente.

O desenvolvimento de novos produtos e o domínio sobre o processo de manufatura de novas tecnologias, são de grande importância para o desenvolvimento industrial e econômico do país. Com isso, este trabalho propõe se a apresentar o conhecimento e a tecnologia necessária para a produção do biocoque, utilizando o eucalipto, uma das biomassas sólidas de maior abundância e com maior potencial de uso energético do país.

5 CONCLUSÃO

Foi possível identificar os principais parâmetros de temperatura (180 °C), pressão (85 MPa), tempo (10 min.) e umidade (~ 10 % em base seca) necessários para a produção dos biocoques em escala laboratorial.

As biomassas estudadas (casca e serragem de eucalipto), são materiais de grande potencial técnico para a produção de biocoques, por apresentar boa disponibilidade, e atingir as características físicas, químicas, térmicas e energéticas apropriadas para tal finalidade.

As características químicas e energéticas dos materiais não foram alterados durante o processo de produção dos biocoques, enquanto que as propriedades físicas foram consideravelmente melhoradas.

O comportamento térmico dos materiais apresentaram maior resistência a temperatura quando submetidos a razões de aquecimento mais elevadas. Os biocoques tiveram um aumento na resistência, quando comparado ao material antes do processamento.

Os modelos cinéticos integrais (OFW e KAS) tiveram comportamento semelhantes entre si e maior linearidade durante o processo de termoconversão, enquanto que o modelo diferencial (Fdm) apresentou maior oscilação e menor linearidade.

A termoconversão em fluxo de gás inerte apresentou resultados mais lineares para os pontos da razão de conversão para todos os tratamentos utilizados e para os três modelos cinéticos.

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Sugere-se para estudos futuros:

- Determinar e/ou simular os custos efetivos em larga escala e determinar a viabilidade econômica e de disponibilidade dos materiais estudados;
- Confrontar os resultados físico-mecânicos de biocoques produzidos com outras variações de temperatura, pressão, umidade e tempo de permanência sob temperatura;
- Estudar o processo e a caracterização do biocoque utilizando outras fontes de energia renováveis ou resíduos;
- Encontrar os parâmetros necessários e adequados para a pirólise do biocoque;
- Averiguar as mudanças e características físico-químicas do biocoque após o processo de pirólise sob temperatura e pressão.

7 REFERÊNCIAS

ABIMAQ. **Inteligência de mercado-aço**. 2018. Disponível em: <[http://www.camaras.org.br/Arquivos/HTML/Arquivo/Inteligência de Mercado - Aço - Fevereiro_2018.pdf](http://www.camaras.org.br/Arquivos/HTML/Arquivo/Inteligência%20de%20Mercado%20-%20Aço%20-%20Fevereiro_2018.pdf)>.

ABNT NBR 7222. **Concreto e argamassa - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. 2011. Disponível em: <<https://ecivilufes.files.wordpress.com/2011/04/concreto-e-argamassa-e28093-determinac3a7c3a3o-da-resistc3aancia-c3a0-trac3a7c3a3o-por-compressc3a3o-diametral-de-corpos-de-prova-cilc3adndricos.pdf>>.

ADRADOS, A. *et al.* Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass. **Biomass and bioenergy**, mar. 2015. v. 74, p. 172–179. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953415000318>>.

ALEIXO DA SILVA, D. *et al.* Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**. 2015. v. 45, n. 4, p. 713–722.

ALVES, I. C. **Produção de coque metalúrgico a partir de carvão densificado por vibrocompactação em forno de soleira aquecida**. 2017. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/7432/1/DISSERTAÇÃO_ProduçãoCoqueMetalúrgico.pdf>.

AMANN, E.; FERRAZ, J. C. Ownership structure in the post-privatized brazilian steel industry: complexity, instability and the lingering role of the state. **Research in agricultural & applied economics**, 2004. p. 35. Disponível em: <<https://ageconsearch.umn.edu/record/30688/>>.

AMARANTE JUNIOR, O. P. *et al.* Validação de métodos analíticos: uma breve revisão resumo. **Cad. pesq.**, 2001. v. 12, n. 1/2, p. 116–131. Disponível em: <[http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo 10\(2\).pdf](http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%2010(2).pdf)>. Acesso em: 17 fev. 2018.

ANEEL. BIG - banco de informações de geração. 2019. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/CombustivelPorClasse_fn1.cfm>.

ASTM D3172. **Standard practice for proximate analysis of coal and coke**. 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3172.htm>>.

_____. D3174. **Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal**. 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3174.htm>>.

_____. D3175 - 01. **Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke no_pdf**. 2018. Disponível em:
<<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3175-01.htm>>.

_____. D4239. **Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion**. 2018. Disponível em:
<<https://www.astm.org/Standards/D4239.htm>>.

BARROS, J. L. **Caracterização de blendas e briquetes de carvões vegetal e mineral**. UFSCar, 2014. Disponível em:
<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8254/BARROS_Joao_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 fev. 2018.

BARROS, L. O. **Densidade energética de briquetes produzidos a partir de resíduos agrícolas**. [S.l.]: Universidade de Brasília, 2012. ISBN 1100049053.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>.

BRASIL. **Plano setorial de redução de emissões da siderurgia sumário executivo**. 2010. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/57967.html>>.

_____. **Florestas plantadas: plano nacional de desenvolvimento**. 2018a. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/outras-publicacoes/plano-nacional-de-desenvolvimento-de-florestas-plantadas.pdf>>.

_____. **Anuário estatístico do setor metalúrgico brazilian metallurgy statistical yearbook**. 2018b. Disponível em:
<<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANUÁRIO+METALÚRGICO+2018.pdf/442af830-a9c6-4e75-bbc9-fef4b0f81300>>.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos avançados**, 2007. v. 21, n. 59. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/ea/v21n59/a14v2159.pdf>>.

BS EN 15210-2. **Solid biofuels - determination of mechanical durability of pellets and briquettes mechanical and physical properties**. 2010.

BUENO, R. D. R. **Energia e desenvolvimento sustentável: as fontes alternativas de energia e as políticas energéticas no âmbito nacional e internacional**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2010. Disponível em:
<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/25424/000750971.pdf?sequence=1>>.

BURHENNE, L. *et al.* The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on tga and fixed bed pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, maio. 2013. v. 101, p. 177–184. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237013000168>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

CALLISTER, W. D. Phase transformations. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 2011.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; MELO, L. **Panoramas setoriais mudanças climáticas siderurgia**. 2016.

CASTRO-DÍAZ, M. *et al.* Evaluation of hydrochars from lignin hydrous pyrolysis to produce biocokes after carbonization. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, mar. 2017. v. 124, p. 742–751. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237016305897>>.

CASTRO DÍAZ, M. *et al.* The effect of biomass on fluidity development in coking blends using high-temperature saos rheometry. **Energy & fuels**, 15 mar. 2012. v. 26, n. 3, p. 1767–1775. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef2018463>>.

CEMIN, D. S. **Desenvolvimento de um forno para carbonização de resíduos agroflorestais em pequena escala daniela da silveira cemin dissertação de mestrado em engenharia florestal departamento de engenharia florestal faculdade de tecnologia universidade de brásilia**. Universidade de Brasilia, 2010. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8160/1/2010_DanieladaSilveiraCemin_completa.pdf>.

CHEN, W.-H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, 1 abr. 2015. v. 44, p. 847–866. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114010910?via%3Dihub>>.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. Sorocaba: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1164/CHRISOSTOMO_Walbert_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 17 fev. 2019.

_____. **Mecanismo de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas**. Universidade de São Paulo, 2015.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chemical reviews**, jun. 2007. v. 107, n. 6, p. 2411–2502. Disponível

em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr050989d>>.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. 2010. Disponível em: <www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais.html>.

COSTA, L. C. **Parâmetros de controle do processo de coqueificação das baterias de fornos de coque da cosipa**. 2008. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-02062008-161728/publico/texto_dissertacao_2802_a.pdf>.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.-M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? **Fuel**, 2009. v. 88, n. 3, p. 408–417.

DAS, S.; SHARMA, S.; CHOUDHURY, R. Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material. **Energy**, 1 abr. 2002. v. 27, n. 4, p. 405–414. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544201000913>>.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **ENERGY exploration & exploitation**, 2004. v. 22, n. 2. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/0144598041475198>>.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, 1 jun. 2012. v. 96, p. 306–313. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111008465>>.

DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of co₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, 1 nov. 2013. v. 113, p. 59–68. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113004687>>.

DIN EN 14774-1. **Solid biofuels - determination of moisture content - oven dry method - part 1: total moisture**. 2009. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14774-1/122640083>>.

_____. 14918. **Solid biofuels - determination of calorific value**. 2014. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14918/209618205>>.

_____. 15104. **Solid biofuels - determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - instrumental methods**. 2011. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm/din-en-15104/138427155>>. Acesso em: 1º jul. 2019.

_____. ISO 17828. **Solid biofuels - determination of bulk density**. 2013. Disponível em: <<https://www.beuth.de/de/norm-entwurf/din-en-iso-17828/191811214>>.

DOWDY, D. R. Meaningful activation energies for complex systems ii. **Journal of thermal analysis**, jul. 1987. v. 32, n. 4, p. 1177–1187. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01905172>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

DRUMM, F. C. *et al.* POLUIÇÃO atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista eletrônica em gestão, educação e tecnologia ambiental**, 2014. v. 18, n. 1, p. 66–78. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/2236117010537>>.

EIA. **Annual energy outlook 2017 with projections to 2050**. 2017. Disponível em: <www.eia.gov/aeo>.

EIA. **Annual energy outlook 2019 with projections to 2050**. 2019. Disponível em: <www.eia.gov/aeo>.

ELOY, E. *et al.* EFFECT of planting age and spacing on energy properties of eucalyptus grandis w. hill ex maiden. **Revista árvore**, ago. 2016. v. 40, n. 4, p. 749–758. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622016000400749&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 21 fev. 2019.

EMBRAPA. **Plantações florestais: geração de benefícios com baixo impacto ambiental**. 2018. Disponível em: <<http://www.apreflorestas.com.br/wp-content/uploads/2017/03/Livro-1333-Plantacoes-florestais-vs-22nov2017.pdf>>.

_____. Portal embrapa. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/eucalipto/perguntas-e-respostas>>.

ENNAERT, T. *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical society reviews**, 2016. v. 45, n. 3, p. 584–611. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00859J>>.

ENVIVA. Biomass carbon cycle. [S.l.], 2019. Disponível em: <<http://www.envivabiomass.com/biomass-carbon-cycle-101/>>.

ERICSSON, K.; WERNER, S. The introduction and expansion of biomass use in swedish district heating systems. **Biomass and bioenergy**, 1 nov. 2016. v. 94, p. 57–65. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953416302793>>.

FENG, S. *et al.* Valorization of bark for chemicals and materials: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, 2013. v. 26, p. 560–578.

FERREIRA, O. C. O futuro do do carvão vegetal na siderurgia. **Economia & energia**, 2000. n. 21, p. 1–9. Disponível em: <<https://ecen.com/eee21/emiscar2.htm>>.

FISCHER, A.; ZYLBERSZTAJN, D. O fomento florestal como alternativa de suprimento de matéria-prima na indústria brasileira de celulose. **REAd. revista eletrônica de administração (porto alegre)**, ago. 2012. v. 18, n. 2, p. 494–520. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-23112012000200008&lng=pt&tlng=pt>.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of polymer science part b: polymer letters**, 1 maio. 1966. v. 4, n. 5, p. 323–328. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1966.110040504>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

FUCHIGAMI, Y. *et al.* 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**, fev. 2016. v. 62, n. 1, p. 93–100. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10086-015-1515-6>>.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de pellets de madeira por tga. **Holos**, 2016. v. 1, p. 327–339.

GEORGE W. HUBER; SARA IBORRA, A.; CORMA*, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr068360d>>.

GONÇALVES, B. F. *et al.* Caracterização e comparação entre diferentes granulometrias de serragem de eucalyptus grandis para confecção de briquetes. **Rev. inst. flor.** v, 2013. v. 25, n. 2, p. 205–213. Disponível em: <http://iflorestal.sp.gov.br/files/2014/05/RIF25-2_205-213.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2019.

HANSTED, A. L. S. *et al.* Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, 2016. v. 184, p. 180–184.

HANSTED, A. L. S. *et al.* Revista virtual de química. **Revista virtual de química**, 9 jul. 2016. v. 8, n. 5. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1455/797>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

HU, X.-P.; HSIEH, Y.-L. Crystalline structure of developing cotton fibers. **Journal of polymer science part b: polymer physics**, 1 jun. 1996. v. 34, n. 8, p. 1451–1459. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291099-0488%28199606%2934%3A8%3C1451%3A%3AAID-POLB8%3E3.0.CO%3B2-V>>.

HUANG, X. *et al.* Interaction of bio-coke with different coal tar pitches. **Fuel**, 1 set. 2016. v. 179, p. 179–192. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116300953>>.

IAB. **A indústria do aço no brasil**. 2017. Disponível em: <https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/04/a2/04a2a7ac-4a9f-4505-84a5-f4c54242ead7/aco_brasil.pdf>.

_____. **Instituto aço brasil**. 2019. 2019a. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

_____. **Empresas siderúrgicas do brasil**. 2019b. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/parque.asp>>.

IBA. **O setor florestal brasileiro é líder mundial na produção de madeiras, e tem como principal desafio intensificar a produção de madeiras para atender a demanda energética e demais setores**. 2017. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/iba-relatorioanual2017.pdf>>.

_____. **O setor brasileiro de árvores plantadas**. 2018. Disponível em: <www.iba.org>.

IDA, T. *et al.* **Biomass solids and a manufacturing method thereof**. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/fd/b4/11/9cd2e63227af90/JP4088933B2.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

IDA, T. **Biocoke producing apparatus and process**. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/JP5158751B2/en>>. Acesso em: 26 fev. 2019.

INFOMET. **Formação do gusa líquido**. 2019. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/siderurgia-3a-processo.php>>.

IPEF. **Manejo de resíduos florestais**. 2008. Disponível em: <<https://www.ipef.br/eventos/2008/ebs2008/03-arthur.pdf>>.

ITO, H. *et al.* Ignition behavior of bio-coke (highly densified biomass fuel) in high-temperature air flows. **Journal of thermal science and technology**, 2011. v. 6, n. 1, p. 111–122. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/jtst/6.111?from=CrossRef>>.

JAPÃO. **Project for ministry of the environment japan**. 2017. Disponível em: <https://www.env.go.jp/earth/coop/lowcarbon-asia/english/project/data/EN_THA_2016_03.pdf>.

JESUS, M. S. *et al.* Caracterização energética de diferentes espécies de eucalyptus. **Floresta**, 2017. v. 47, n. 1, p. 11. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/48418>>.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review

of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and sustainable energy reviews**, 1 maio. 2016. v. 57, p. 1126–1140. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015683>>.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. Academic Press, 1998.

KOKONYA, S. *et al.* An investigation into the effect of fast heating on fluidity development and coke quality for blends of coal and biomass. **Biomass and bioenergy**, 1 set. 2013. v. 56, p. 295–306. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953413002833>>.

LEITE, R. S. L. *et al.* COMPOSIÇÃO química elementar da madeira e do carvão vegetal de coffea arabica para uso bioenergético. **Coffee science**, 2015. v. 4, n. 10, p. 537–547. Disponível em:
<http://www.coffeescience.ufla.br/index.php/Coffeescience/article/viewFile/992/pdf_15>. Acesso em: 15 mar. 2019.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke : quality and production**. 1989.

LORA, E.; DANIEL MARTÍNEZ, J.; HENRIQUE ROCHA, M. **Thermodynamic evaluation of thermal systems view project**. 2012. Disponível em:
<<https://www.researchgate.net/publication/284163742>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

MA, Z. *et al.* Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using tga-ftir and model-free integral methods. **Energy conversion and management**, jan. 2015. v. 89, p. 251–259. Disponível em:
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414008759>>.

MAIA, A. A. D. **A biomassa capsicum spp. como fonte de bioenergia e**. [S.l.]: Unesp Sorocaba, 2017. Disponível em:
<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/149893/maia_aad_dr_soro.pdf?sequence=3>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C.. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource technology**, 1 mar. 2016. v. 204, p. 157–163. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415016855>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

MANSOR, A. M. *et al.* Potential commercialisation of biocoke production in malaysia—a best evidence review. **Renewable and sustainable energy reviews**, jul. 2018. v. 90, p. 636–649. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118300947>>.

MARTINS, A. F. *et al.* CARACTERIZAÇÃO dos produtos líquidos e do carvão da

pirólise de serragem de eucalipto characterization of liquid products and char from the pyrolysis of eucalyptus sawdust. **Química nova**, 2007. v. 30, n. 4, p. 873–878. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v30n4/a21v30n4.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, maio. 2002. v. 83, n. 1, p. 37–46. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183#!>>. Acesso em: 15 maio 2018.

MILANEZ, B. *et al.* **Environmental justice organizations, liability and trade-ejolt view project global production networks and corporate power: mining companies' strategies in brazil view project**. 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/278966503>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

MIRANDA, C. S. *et al.* EFFECT of surface treatment on properties of bagasse piassava fiber *attalea funifera martius*. **Química nova**, 2014. v. 38, n. 2, p. 161–165. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140303>>. Acesso em: 9 jul. 2019.

MIZUNO, S. *et al.* Effect of specimen size on ultimate compressive strength of bio-coke produced from green tea grounds. **Mechanical engineering journal**, 2016. v. 3, n. 1, p. 1–8. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/mej/3/1/3_15-00441/_pdf/-char/en>.

MIZUNO, S.; IDA, T.; FUCHIHATA, M. A study of physical properties of high-density solid biomass, bio-coke, with unutilized biomass. **Journal of jsem**, 2011. v. 11, p. SS19–SS24. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjsem/11/Special_Issue/11_Special_Issue_s19/_pdf>.

MONTIANO, M. G.; BARRIOCANAL, C.; ALVAREZ, R. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. **Fuel**, abr. 2013. v. 106, p. 537–543. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112008599>>.

MONTIANO, M. G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke. **Fuel processing technology**, jul. 2016. v. 148, p. 155–162. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016301011>>.

NAKASHIMA, G. T. *et al.* Lignocellulosic materials: characterization and production of briquettes. **Revista virtual de química**, 2017. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

NEIVA, D. M. *et al.* Potential of eucalyptus globulus industrial bark as a biorefinery feedstock: chemical and fuel characterization. **Industrial crops and products**, 2018. v. 123, n. July, p. 262–270.

NEVES, T. A. *et al.* Avaliação de clones de eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa florestal brasileira**, 2011. v. 31, n. 68, p. 319–330.

NG, K. W. *et al.* Reactivity of bio-coke with co₂. **Fuel processing technology**, abr. 2011. v. 92, n. 4, p. 801–804. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382010002596>>.

Bio-coke - advanced biomass fuel. NHK. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=8E3NjT-HWLo>>.

OLIVEIRA, J. T. Da S. *et al.* Characterization of seven eucalypt wood species to civil construction: dendrometrics evaluations of the trees. **Scientia forestalis**, 1999. n. 56, p. 113–124. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr56/cap08.pdf>>.

OLIVEIRA, L. E. **Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricos das matérias-primas lipídicas e dos respectivos biodieséis produzidos**. Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-24032015-170014/publico/BIT14009_C.pdf>.

OLIVEIRA, M. Carvão vegetal sustentável. **Pesquisa fapesp**, 2011. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/2011/11/11/carvao-vegetal-sustentavel/>>.

OZAWA, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. **Thermochimica acta**, 13 jul. 1992. v. 203, p. 159–165. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319285192X>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology advances**, jul. 2019. v. 37, n. 4, p. 589–597. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975018301800>>.

PEREIRA, B. L. C. *et al.* Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista árvore**, jun. 2013. v. 37, n. 3, p. 567–576. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622013000300020&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 21 fev. 2019.

PICANCIO, A. C. S. *et al.* CONTROLE do processo de produção de carvão vegetal para siderurgia. **Caderno de administração puc-sp**, 2018. v. 12, n. 1. Disponível em: <<https://revistas.pucsp.br/caadm/article/view/31654/26756>>.

PIRES, L. C. **Caracterização física de coques visando previsão da degradação durante manuseio**. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola Politécnica, 2016. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10016188.pdf>>.

PÖYRY. Biomassa para energia. 2016. Disponível em:
<<https://www.poyry.com.br/setores/energia/energia-renovavel/biomassa-para-energia>>.

PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: a review. **Fuel processing technology**, dez. 2018. v. 181, p. 215–232. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382018314085>>.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa florestal brasileira**, 2011. v. 66, p. 113–122. Disponível em: <www.cnpf.embrapa.br/pfb>.

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos por espectroscopia nir e quimiometria, 978-620-2-17394-0, 6202173947 ,9786202173940 por magale karine diel rambo**. Universidade Estadual de Campinas, 2013. Disponível em:
<<https://www.morebooks.de/store/es/book/caracterização-de-resíduos-por-espectroscopia-nir-e-quimiometria/isbn/978-620-2-17394-0>>.

RIZZO, E. M. S. **PROCESSO de fabricação de ferro-gusa em alto-forno**. 2016.

RODRIGUES, T. I. **DIAGNÓSTICO ambiental da produção de carvão vegetal no município de tabaí-rs**. 2016. Disponível em:
<<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/1406/1/2016ThaisIsabelRodrigues.pdf>>.

ROSSATO, F. G. F. S. **Bioeletricidade como alternativa energética sustentável na indústria de celulose**. UNICAMP, 2019. Disponível em:
<<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/334190>>.

SANTOS, A. **Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo pycnoporus sanguineus**. São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-22092015-105627/>>.

SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Production**, 6 mar. 2012. v. 22, n. 2, p. 309–321. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132012000200011&lng=pt&tlng=pt>.

SETTE JR., C. R. *et al.* Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial crops and products**, 2018. v. 122, n. September 2017, p. 209–213. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.057>>.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and sustainable energy**

reviews, 1 out. 2015. v. 50, p. 1081–1096. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005316>>.

SHIGA-BIOMASS. Zero emission fuel / plastic mixed bio coke / pmhc shiga biomass co., ltd. of a new era. 2019. Disponível em: <<http://shiga-biomass.com/>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBESTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 2000.

SOARES, V. C. *et al.* CORRELAÇÕES entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto1 e. **Revista árvore**, 2014. v. 38, n. 3, p. 543–549. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/html/488/48831728017/>>.

SOUZA, F.; VALE, A. T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa florestal brasileira**, jan. 2017. v. 36, n. 88, p. 405–413. Disponível em:
<<http://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/879>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T. O uso de carvão vegetal na indústria brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista brasileira de energia**, 2008. v. 14, n. 2, p. 67–85. Disponível em:
<http://70.32.92.160/media/academicas/v14n02_o-uso-de-carvao-vegetal-na-industria-siderurgica-brasileira-e-o-impacto-sobre-as-mudancas-climaticas_1.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2019.

VIEIRA, A. C. *et al.* Caracterização da casca de arroz para geração de energia. **Varia scientia agrárias**, 2013. v. 3, n. 1, p. 51–57. Disponível em: <<http://e-revista.unioeste.br/index.php/variascientiaagraria/article/view/6100/6147>>.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F. INFLUÊNCIA da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de eucalyptus grandis. **IPEF**, 1989. v. 42, p. 44–49. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr41-42/cap06.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

VITAL, M. H. F. Impacto ambiental de florestas de eucalipto. **Revista do bndes**, 2007. v. 14, n. 28, p. 235–276. Disponível em:
<http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/doc_impacto_eucalipto_12148.pdf>.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, out. 2013. v. 146, p. 485–493. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413011541>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

YAMAJI, F. M. *et al.* Análise do comportamento higroscópico de briquetes analysis of the hygroscopic behavior of briquettes. **Energia na agricultura**, 2013. v. 28, n. 1, p. 11–15. Disponível em: <<http://biomassaworld.com.br/wp-content/uploads/2016/04/anlise-do-comportamento-higroscopico-de-briquetes.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

YANG, H. *et al.* In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & fuels**, jan. 2006. v. 20, n. 1, p. 388–393. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0580117>>. Acesso em: 13 fev. 2018.

YAO, F. *et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer degradation and stability**, jan. 2008. v. 93, n. 1, p. 90–98. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007003217>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

ZHAO, X. *et al.* Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future. **Energy & environmental science**, 2017. v. 10, n. 9, p. 1885–1910. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE03718F>>.