

## ALTERNATIVAS PARA DIMINUIR A REATIVIDADE DO CARVÃO VEGETAL VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOQUE \*

Bruno Deves Flores<sup>1</sup>  
Alessandro Gums<sup>2</sup>  
Matheus Teixeira Fraga<sup>2</sup>  
Anderson Nicolodí<sup>2</sup>  
Anderson Azevedo Agra<sup>3</sup>  
Janaína Machado<sup>4</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>5</sup>  
Eduardo Osório<sup>5</sup>

### Resumo

A utilização de carvão vegetal em substituição a outros materiais de origem fóssil na produção de coque é uma das alternativas para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> na siderurgia. Contudo, a inserção de carvão vegetal na coqueificação apresenta fortes limitações, as quais estão principalmente associadas à sua elevada reatividade ao CO<sub>2</sub>. Assim, o presente estudo visou investigar alternativas para diminuir a reatividade do carvão vegetal. Para isso foram investigados os efeitos da temperatura de pirólise, desmineralização e impregnação por alcatrão. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de pirólise diminui a reatividade do carvão vegetal. Essa mesma tendência foi também observada ao se remover os componentes inorgânicos do carvão vegetal e ao se impregnar a sua estrutura com alcatrão. A associação dos tratamentos térmico, de desmineralização e impregnação com alcatrão resultou em reduções de reatividade na ordem de até 6 vezes a do material inicial.

**Palavras-chave:** Biomassa; Carvão Vegetal; Reatividade.

### ALTERNATIVES TO REDUCE CHARCOAL REACTIVITY AIMING BIOCOKE PRODUCTION

#### Abstract

The replacement of fossil fuels by charcoal in cokemaking is one of the alternatives to mitigate CO<sub>2</sub> emissions in the steel industry. However, the addition of charcoal in cokemaking has severe limitations, which are mainly associated with its high reactivity to CO<sub>2</sub>. Therefore, the present study aimed to investigate alternatives to reduce charcoal reactivity. The effects of pyrolysis temperature, demineralization and coal tar impregnation were investigated. The results showed that the increase of pyrolysis temperature decrease charcoal reactivity. This trend was also observed by removing the inorganic components of the charcoal and when impregnating its structure with coal tar. The combination of thermal treatments, demineralization and impregnation with coal tar resulted in charcoal reactivity reduction up to 6 times.

**Keywords:** Biomass, Charcoal; Reactivity.

<sup>1</sup> Engenheiro metalúrgico, Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro metalúrgico, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro metalúrgico, Mestre, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro metalúrgico, Professor Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro metalúrgico, Professor Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A partir do acordo internacional de Paris para mitigação de gases do efeito estufa (GEE), o Brasil assumiu o compromisso de reduzir suas emissões, com base no ano de 2005, em 37% até o ano de 2025 e 43% até 2030 [1]. O setor siderúrgico foi responsável por cerca de 7 a 9% do total das emissões de CO<sub>2</sub> globais em 2017, com emissão média de 1,83 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de aço produzido [2]. No Brasil foram produzidas 34,4 Mt de aço bruto em 2017 [3], gerando dessa forma cerca de 62,9 Mt de CO<sub>2</sub>, valor que representa cerca de 25% do total de emissões do setor industrial do país [4].

O uso de biomassa em substituição parcial aos tradicionais combustíveis fósseis é apontado como uma das alternativas para a diminuição das emissões de GEE dentro do setor siderúrgico [4-5]. Nesse sentido, o Brasil se destaca mundialmente por ser o único país a possuir uma rota de produção de ferro primário via altos-fornos a carvão vegetal [6], pela qual foram produzidas cerca de 6,6 Mt de ferro-gusa em 2018 [7]. Estima-se que atualmente o Brasil possua cerca de 9,85 milhões de hectares de florestas plantadas [8] e em 2018 produziu cerca de 4,087 Mt de carvão vegetal somente para atender as demandas do setor siderúrgico [9]. Contudo, mesmo no Brasil, o aço é produzido majoritariamente em usinas integradas a coque, gerando a necessidade de se avaliar alternativas de uso de biomassa também nesse contexto.

Recentemente a literatura científica a respeito do uso de biomassa na siderurgia tem ganhado bastante atenção, com estudos abrangentes sobre aspectos econômicos, ambientais e técnicos [10-12]. Esses estudos apontam a possibilidade de substituição de combustíveis/redutores fósseis por biomassa em diferentes processos, tais como, na produção de pelotas, sinterização, injeção em altos-fornos, coqueificação, etc. No entanto, o uso de biomassa e seus derivados em diversos desses processos tem se mostrado tecnicamente desafiador, devido às suas diferenças químicas e físicas em relação aos combustíveis tradicionais [13-15].

Um dos processos mais desafiadores para a inserção de biomassa na siderurgia é a coqueificação. A adição de biomassa junto a carvões coqueificáveis altera de forma importante as características reológicas das misturas durante a conversão carvão/coque, levando a uma piora das propriedades aglutinantes dos carvões [16-18]. Além disso, a adição de biomassa geralmente resulta na geração de coques (bio-coques) com menor resistência mecânica (a frio e a quente) e maior reatividade. Estudos apontam que otimização do tamanho de partícula da biomassa adicionada na mistura pode representar ganhos significativos na resistência mecânica a frio do coque gerado. Essa otimização resulta também em alterações na reatividade ao CO<sub>2</sub> do coque, contudo, não são suficientes para mitigar os problemas de qualidade do material. Flores *et al.* (19) mostraram que a adição de partículas mais grosseiras de carvão vegetal no coque reduz a reatividade. No entanto, devido ao consumo preferencial do carvão vegetal em relação a matriz do coque, o uso de partículas grosseiras leva a geração de grandes vazios na estrutura do material, fato que pode gerar problemas de resistência mecânica a quente.

A partir desse cenário, o presente estudo visou avaliar alternativas para diminuir a reatividade ao CO<sub>2</sub> de amostras de carvão vegetal. Assim o estudo a seguir discute os efeitos da temperatura final de carbonização, desmineralização e impregnação por alcatrão na reatividade do carvão vegetal.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Matérias-primas

Amostras de *eucalyptus* sp foram usadas para produzir carvão vegetal (CV) a partir de ensaios de pirólise em laboratório. Partículas de eucalipto com dimensão de 20 x 20 mm e 3 mm de espessura foram secas ao ar em temperatura de 35 °C durante 24 h e moídas para posterior caracterização. Além disso, um carvão vegetal comercial (CVC) e um coque metalúrgico foram selecionados para estudos comparativos.

### 2.2 Produção de carvão vegetal

Os ensaios de pirólise em temperaturas moderadas foram realizados em um reator laboratorial, o qual é esquematicamente mostrado na Figura 1. O sistema consiste em um reator de aço inoxidável (diâmetro interno: 70 mm) conectado a uma série de *impingers* usados para o resfriamento do gás e condensação do bio-óleo. Previamente aos ensaios de pirólise, as amostras de eucalipto (20 x 20 mm) foram secas a 100 °C durante 24 h. A pirólise foi realizada com amostras de 300 g (altura do leito: 300 mm) sob um fluxo constante 2 l/min de N<sub>2</sub>. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até duas diferentes temperaturas finais, 400 e 1000 °C, e mantidas nessas condições por 1 h. O resfriamento foi feito retirando o reator quente do forno de pirólise e permitindo que as amostras esfriassem até a temperatura ambiente sob fluxo de N<sub>2</sub>. Os rendimentos de CV e bio-óleo foram determinados com base no peso dos produtos recolhidos e o gás não condensável foi calculado por diferença. Cada experiência foi repetida pelo menos 5 vezes e os rendimentos reportados são valores médios com erro padrão inferior a 0,5 para todos os rendimentos em ambas as temperaturas finais.

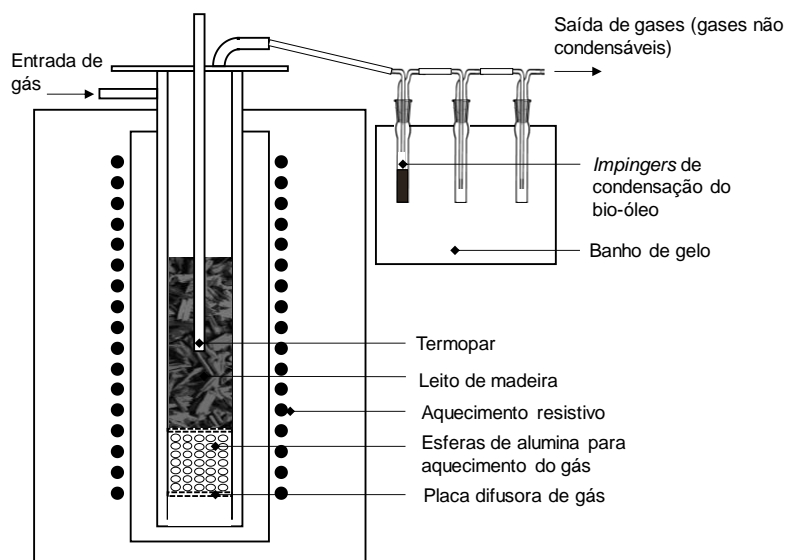


Figura 1. Reator de pirólise.

A partir do ensaio de pirólise foram geradas as amostras de carvão vegetal nomeadas no estudo como CV400 e CV1000, sendo os valores o indicativo da temperatura final de pirólise.

## 2.3 Desmineralização do carvão vegetal

A fim de investigar a ação catalítica de componentes inorgânicos na reatividade ao CO<sub>2</sub>, as amostras de carvão vegetal (CV400 e CV1000) foram submetidas a desmineralização. Esses ensaios foram realizados com as amostras na granulometria de 1,4-0,5 mm. Uma solução de HCl de 2 M foi usada para o processo de desmineralização. O volume de solução foi de 15 ml/g de CV, e as amostras foram imersas e agitadas por agitador magnético durante 48 h à temperatura ambiente. O carvão foi separado da solução ácida por filtração, lavado com água destilada abundante e novamente filtrado. Após os ensaios de desmineralização as amostras foram secas a 105 °C durante 24 h. A identificação das amostras desmineralizadas foi feita a partir da introdução da letra D na nomenclatura das amostras (exemplo CV400-D).

## 2.4 Impregnação de carvão vegetal com alcatrão

No trabalho anterior Flores et al. (19), a hipótese de impregnar partículas de carvão vegetal com aditivos orgânicos líquidos foi apontada como um possível meio de diminuir sua reatividade ao CO<sub>2</sub>. Essa hipótese foi explorada neste trabalho através de testes de impregnação com alcatrão. O alcatrão (AL) utilizado nos testes trata-se de uma amostra comercial originada no processo industrial de coqueificação. Misturas de carvão vegetal e alcatrão foram preparadas com as amostras CVC e CVC-D em cadinho de alumina ( $\varnothing = 30$  mm). As misturas foram preparadas a partir de uma relação mássica de CV/AL de 1:1 com massa total de 10 g. A granulometria do carvão vegetal utilizada nesse experimento foi de 1-0,5 mm e a mistura foi preparada em temperatura ambiente com agitação manual por 3 minutos. A carbonização das matérias-primas individuais (CVC, CVC-D e AL) e das misturas foi realizada em retorta metálica, sob vazão de 2 l/min de N<sub>2</sub>. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 3 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1000 °C e imediatamente resfriada a temperatura ambiente em atmosfera inerte. O rendimento dos materiais individuais foi obtido pela perda de massa durante a carbonização. Já os rendimentos de cada componente das misturas foram calculados com base nos dados dos materiais individuais.

## 2.5 Ensaios de reatividade

Os ensaios de reatividade ao CO<sub>2</sub> foram realizados em condições isotérmicas e não isotérmicas. Ambos os ensaios foram realizados com amostras de 25 mg de carvão vegetal com granulometria de 1,4-0,5 mm. O teste isotérmico foi realizado aquecendo-se as os materiais a uma taxa de 30 °C/min da temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 150 ml/min. Posteriormente, o N<sub>2</sub> foi substituído por CO<sub>2</sub> e a temperatura mantida a 900 °C por 30 minutos; ii) o teste não isotérmico foi realizado a partir do aquecimento das amostras a uma taxa de 30 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, sob um fluxo de 150 ml/min de N<sub>2</sub>. As amostras foram mantidas nessa temperatura por 10 minutos, de forma a garantir a desvolatilização das amostras e imediatamente resfriadas até a temperatura de 700 °C. A atmosfera inerte foi alterada para CO<sub>2</sub> e a temperatura foi aumentada a uma taxa de 3 °C/min até 1100 °C.

O teste de reatividade isotérmico foi estabelecido para comparar a reatividade dos materiais, enquanto o teste não isotérmico foi utilizado para avaliar a influência das

variáveis de estudo sobre a temperatura de início de gaseificação (TIG). A reatividade dos materiais foi medida a partir da conversão, conforme a Equação 1.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(m_0 - m_i)}{m_0 - m_{Cz}} \cdot 100 \quad (1)$$

onde  $m_0$  é a massa inicial da amostra no início da etapa de gaseificação,  $m_i$  é a massa instantânea e  $m_{Cz}$  é a massa de cinzas da amostra. Nos testes não isotérmicos a temperatura na qual as amostras atingiram 5% de conversão foi arbitrariamente escolhida para comparar a TIG.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das matérias-primas de estudo

A Tabela 1 mostra a composição químicas da biomassa crua, dos carvões vegetais gerados via pirólise, bem como as amostras de carvão vegetal comercial (CVC) e do coque metalúrgico. Observa-se que a biomassa crua apresenta valores elevados de umidade e matéria volátil e baixo teor de cinzas. Conforme destacado em outros estudos, os elevados teores de umidade e matéria volátil, associado à baixa quantidade de carbono fixo e a consequente densidade energética inviabilizam o seu aproveitamento em processos siderúrgicos.

Conforme esperado, o teor de matéria volátil no carvão vegetal diminui conforme o aumento da temperatura de pirólise, chegando a valor próximo a 3,94% para a amostra tratada a 1000 °C (Tabela 1). Os rendimentos de carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis obtidos para nas pirólises de 400 e 1000 °C foram semelhantes ao observado em outros estudos [11]. Além das variações na composição química das amostras de carvão vegetal produzidas em diferentes temperaturas, é esperado que o tratamento térmico diferenciado influencie na estrutura carbonosa e porosa dos carvões produzidos, fatores esses que são determinantes para a reatividade do material [20-21]. Estudos futuros de caracterização serão realizados para verificar tais efeitos. A amostra de carvão vegetal comercial possui teor de voláteis inferior a amostra CV400, indicando que em condições industriais a temperatura ou o tempo de residência da carbonização foi superior as condições testadas em laboratório. Já a amostra comercial tratada termicamente a 1000 °C se assemelhou em termos de voláteis a amostra laboratorial CV1000. Outra diferença importante entre esses carvões é o teor de cinzas, o qual é muito mais elevado para a amostra comercial, possivelmente devido a contaminações durante o manuseio do carvão.

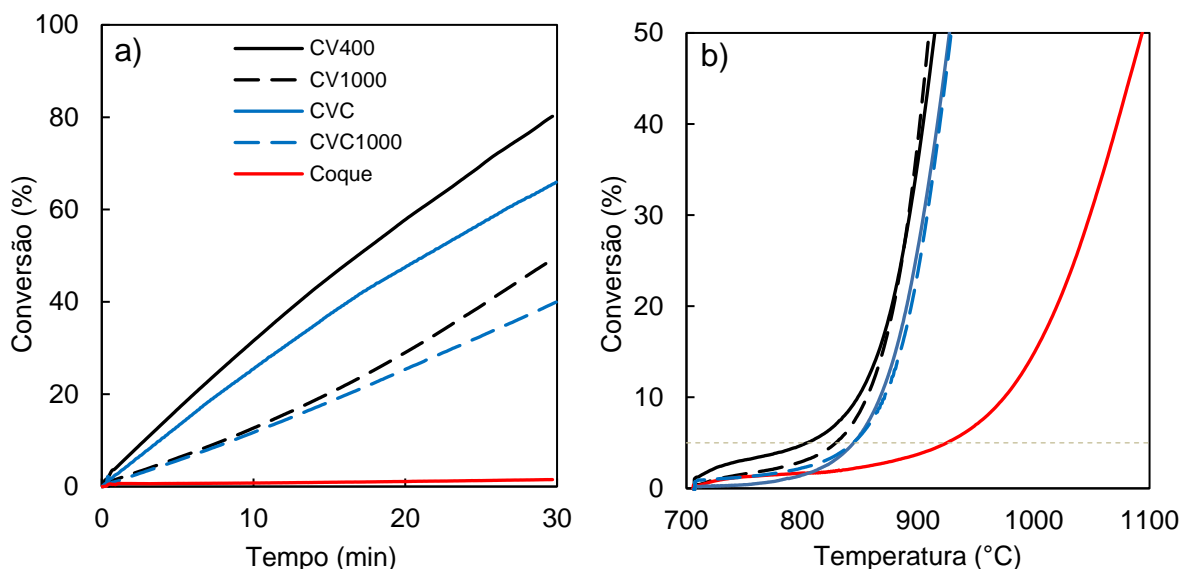
**Tabela 1.** Composição das matérias-primas de estudo e rendimentos dos produtos gerados na pirólise.

	U (%)	CZ	MV (% base seca)	CF	R CV	R Bio-óleo (% mássico)	R Gás
Biomassa crua	9,36	0,28	87,58	12,15	-	-	-
CV 400	6,28	0,88	28,05	71,07	32,7	47,8	19,5
CV 1000	8,55	1,32	3,94	94,74	24,2	50,8	25,0
CVC	6,64	5,96	21,21	72,83	-	-	-
CVC1000	2,66	5,41	3,79	90,80	-	-	-
Coque	0,82	11,17	2,10	86,73	-	-	-

U- umidade; CZ – cinzas; MV – Matéria Volátil; CF – carbono fixo; R – rendimento

### 3.2 Efeito da temperatura de carbonização na reatividade do carvão vegetal

A Figura 3a e b mostra o efeito da temperatura de pirólise nas conversões das amostras de carvão vegetal sob condições isotérmicas ( $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e não isotérmicas, respectivamente. A Tabela 2 apresenta os dados comparativos das amostras para os parâmetros “conversão a 30 minutos” (teste isotérmico a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  – Figura 3a) e da temperatura de início de gaseificação (teste não isotérmico – Figura 3b). A Figura 3a mostra que o carvão vegetal produzido a partir da menor temperatura de pirólise (CV400) apresentou a maior reatividade entre as amostras. O aumento de temperatura de 400 até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  levou a uma redução importante da reatividade, visto que a conversão da amostra CV1000, em 30 minutos (49%), é cerca de 40% inferior à da amostra CV400 (80%). Essa redução de reatividade pode ser apreciada também pelo aumento da temperatura de início de gaseificação de  $804$  para  $829\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A mesma tendência de redução de reatividade foi observada para as amostras de carvão vegetal comercial (CVC e CVC1000), porém, sem alterações na TIG.



**Figura 3.** Efeito da temperatura de pirólise na reatividade do carvão vegetal. a) Conversão isotérmica a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b) Conversão não isotérmica.

**Tabela 2.** Efeito da temperatura de pirólise nos parâmetros de interesse dos testes de conversão isotérmica e não isotérmica das amostras de carvão vegetal.

		CV 400	CV 1000	CVC	CVC1000	Coque
Conversão a 30 minutos ( $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	%	80	49	66	40	2
Temperatura de início de gaseificação (conversão em 5%)	$^{\circ}\text{C}$	804	829	844	844	924

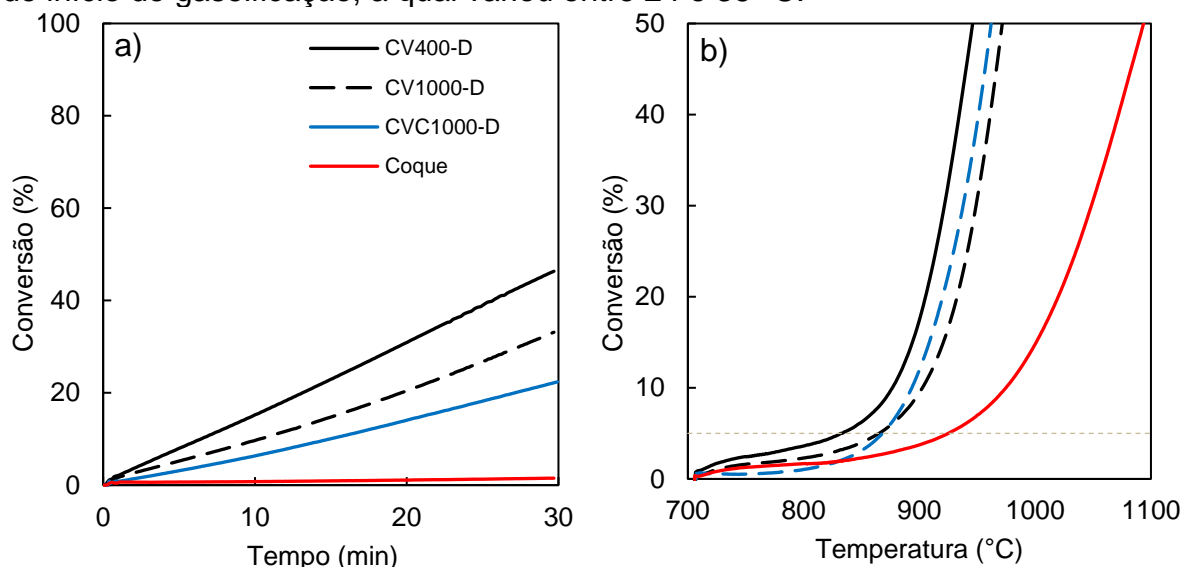
A redução da reatividade observada para as amostras de carvão vegetal está devido ao aumento da temperatura final de pirólise está possivelmente associada a uma reorganização da estrutura carbonosa. Dessa forma, acredita-se que as amostras de biomassa tratadas termicamente em temperaturas mais baixas possuam uma estrutura carbonosa mais amorfa, com maior número de sítios ativos, e conseqüentemente mais reativas ao  $\text{CO}_2$  [22-23]. Além disso, o aumento da temperatura de pirólise reduz área superficial desses materiais, também

favorecendo a redução da reatividade [24]. Estudos da estrutura carbonosa e porosa dessas amostras serão realizados para comprovar tais hipóteses.

De forma comparativa a reatividade de uma amostra de coque metalúrgico foi avaliada nas mesmas condições que os carvões vegetais de estudo. Nota-se que a amostra de coque possui reatividade muito inferior as amostras de carvão vegetal, mesmo para aquelas tratadas termicamente. Essa diferença de reatividade entre os materiais é causada por uma série de fatores químicos e físicos [25]. Essa é uma das principais dificuldades de se inserir partículas de carvão vegetal na produção de coque. Em estudo anterior, foi observado que devido a diferença de reatividade entre os materiais, partículas de CV inseridas na matriz do coque são consumidas preferencialmente quando submetidas a testes de gaseificação. Esse consumo preferencial, resulta na geração de defeitos na estrutura do coque que levam a importante redução de resistência mecânica [19]. Dessa forma, se faz necessário avaliar possibilidade de se reduzir ainda mais a diferença de reatividade entre os materiais.

### 3.3 Efeito da desmineralização na reatividade do carvão vegetal

As amostras de carvão vegetal laboratorial e comercial foram submetidas a desmineralização. Nesse processo os componentes inorgânicos das amostras são parcialmente removidos por meio de uma solução ácida. A eficiência de remoção de cinzas foi de 67, 50 e 88% para as amostras CV400, CV1000 e CVC, respectivamente. A Figura 4a e b mostra as conversões das amostras de carvão vegetal desmineralizadas sob condições isotérmicas ( $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e não isotérmicas, respectivamente. De modo geral, a remoção parcial dos componentes inorgânicos dos carvões vegetais resulta em diminuição de reatividade. O comparativo da conversão em 30 minutos das amostras antes (Tabela 2) e após (Tabela 3) a desmineralização mostra que a reatividade dos materiais foi reduzida entre 30 a 45%. Essa diminuição de reatividade se reflete também no aumento da temperatura de início de gaseificação, a qual variou entre 24 e 36  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.** Efeito da desmineralização na reatividade do carvão vegetal. a) Conversão isotérmica a 900  $^{\circ}\text{C}$ ; b) Conversão não isotérmica.

**Tabela 3.** Efeito da desmineralização nos parâmetros de interesse dos testes de conversão isotérmica e não isotérmica das amostras de carvão vegetal.

		CV400-D	CV1000-D	CVC1000-D
Conversão a 30 minutos (T= 900 °C)	%	46	33	22
Temperatura de início de gaseificação (conversão em 5%)	°C	832	865	868

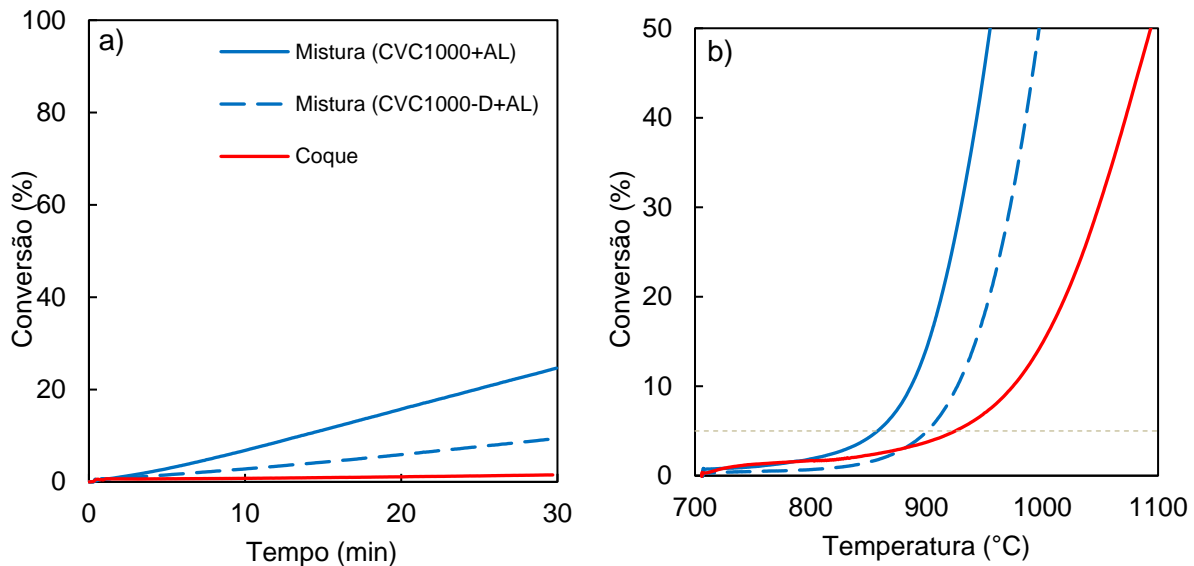
Embora não tenha sido realizado a caracterização química das cinzas das amostras de estudo, geralmente, carvões vegetais provenientes de eucalipto possuem composição dominada por óxidos de cálcio e potássio, os quais são sabidamente catalizadores da reação de Boudouard [26,27]. Outro fator importante para explicar o efeito catalítico dos componentes orgânicos dos carvões vegetais é sua fina dispersão na estrutura carbonosa das biomassas [28]. Assim, mesmo carvões vegetais possuindo um teor baixo de componentes inorgânicos, o seu efeito catalítico se torna bastante relevante. Em amostras comerciais de carvão vegetal, esses compostos podem ser diluídos devido à presença de óxidos de silício e alumínio, os quais são provenientes de contaminações exógenas e tem pouco efeito sobre a reatividade do material. Isso explica o fato de a amostra de carvão vegetal comercial apresentar um teor muito mais elevado de cinzas que a amostra CV400 (Tabela 1) e mesmo assim apresentar reatividade inferior.

É importante salientar ainda que a desmineralização realizada nas amostras de carvão vegetal desse estudo foi incompleta, ou seja, o efeito catalítico dos minerais sobre a reatividade das amostras não pode ser completamente excluído. Logo, é plausível crer que os componentes minerais tenham efeito ainda mais elevado sobre a reatividade de carvões vegetais que o apreciado nesse estudo.

### 3.4 Efeito da impregnação de alcatrão na reatividade do carvão vegetal

A Figura 5a e b contempla as conversões das misturas de carvão vegetal comercial tratadas termicamente a 1000 °C e impregnadas com alcatrão (CVC+AL e CVC1000-D+AL) nas condições isotérmicas (T=900 °C) e não isotérmicas, respectivamente. Pode-se notar na Figura 3a que, para ambas as misturas, a impregnação do alcatrão resulta em uma diminuição importante na reatividade em relação ao próprio carvão vegetal de origem (Figura 2a). A maior diminuição de reatividade pode ser observada para a mistura de carvão vegetal desmineralizada impregnada com alcatrão, passando de 22% (CVC1000-D, Tabela 3) para 9% (CVC1000-D+AL; Tabela 4), conseqüentemente, uma diminuição de reatividade de 59%. Interessante ressaltar que essa mesma amostra de carvão vegetal desmineralizado impregnado com alcatrão chegou a valores de reatividade, em 30 minutos, próximos ao do próprio coque (2%). Do mesmo modo, a Figura 3b mostra a mesma tendência de redução de reatividade para ambas as amostras impregnadas com alcatrão, com o aumento mais expressivo da temperatura de início de gaseificação de 868 °C do CVC 1000-D para 900 °C para a mistura CVC-D+AL.





**Figura 5.** Efeito da impregnação de alcatrão na reatividade do carvão vegetal. a) Conversão isotérmica a 900 °C; b) Conversão não isotérmica.

**Tabela 4.** Efeito da impregnação de alcatrão nos parâmetros de interesse dos testes de conversão isotérmica e não isotérmica das amostras de carvão vegetal.

		Mistura (CVC1000+AL)	Mistura (CVC1000-D+AL)
Conversão a 30 minutos (T= 900 °C)	%	25	9
Temperatura de início de gaseificação (conversão em 5%)	°C	858	900

Para os testes de impregnação, o fenômeno de diminuição da reatividade do carvão vegetal está claramente relacionado a presença do alcatrão nas misturas, visto sua baixa reatividade ao CO<sub>2</sub> [29]. Isso se deve provavelmente ao fato de existir uma impregnação de alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal, de modo a diminuir sua área superficial, restringindo seu principal mecanismo físico de consumo preferencial quando adicionado ao coque. É sabido que a matriz carbonosa de carvão vegetal tem um alto número de poros abertos, sendo este o principal fator atribuído a sua alta área superficial [20]. Em contrapartida, a impregnação do carvão vegetal pelo alcatrão pirolisado, possivelmente resulte em sua adesão nas paredes dos poros e até mesmo no fechamento total de parte deles. Desta maneira, a impregnação deve causar uma redução na área superficial do CV disponível para reação, que combinado a baixa reatividade intrínseca do alcatrão após a pirólise, confirma os resultados apresentados acima, bem como a teoria levantada de diminuição da reatividade pela utilização de alcatrão.

Do mesmo modo que a presença de certos componentes inorgânicos na matéria mineral do carvão vegetal catalisam sua reação com o CO<sub>2</sub>, é plausível acreditar que esses mesmos componentes atuem também na catálise da estrutura carbonosa formada pelo alcatrão.

### 3.4 Efeitos combinados

Tendo em vista a substituição parcial de carvão fóssil por carvão vegetal na confecção de coques e os principais problemas físico-químicos atribuídos a essa prática. Foi possível observar que, dentre as ideias propostas neste trabalho de adequação da biomassa, o resultado de maior expressão parte da combinação de

todos os fatores de estudo. De modo que é possível obter um carvão vegetal, com melhores condições de inclusão no coque, a partir da combinação entre tratamento térmico, desmineralização e diminuição de área superficial pela impregnação de alcatrão. Visto que a menor reatividade atingida, em 30 minutos, pelo carvão vegetal somente via tratamento térmico foi de 40%. Para os efeitos de tratamento térmico combinado com a desmineralização o valor da reatividade cai para 22%. E por fim, quando partindo da adequação do carvão vegetal segundo maior temperatura de carbonização, desmineralização e diminuição de área superficial pela impregnação de alcatrão, a reatividade foi de 9%, enquanto para o coque este valor é de 2%. Mostrando que a utilização destas três técnicas pode ser um caminho na inserção de biomassa na prática de confecção de misturas para coqueificação.

### 3 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar alternativas para reduzir a reatividade de carvão vegetal produzido a partir de eucalipto. A seguir são listadas as conclusões com relação ao efeito da:

- 1) *Temperatura final de pirólise*: o aumento da temperatura final de pirólise acarreta importante redução da reatividade do CV. Foram observadas reduções de até 40% na conversão e aumento de até 25 °C na temperatura de início gaseificação no comparativo entre carvões pirolisados nas temperaturas de 400 e 1000 °C. Essa diminuição de reatividade foi atribuída a uma melhora na estrutura carbonosa devido ao tratamento térmico mais severo.
- 2) *Desmineralização*: a remoção parcial de componentes inorgânicos resultou em forte redução da reatividade das amostras de carvão vegetal. As reduções de conversão observadas foram de até 45%, enquanto o aumento na temperatura de início de gaseificação foi de até 36 °C. Essa redução de reatividade é resultado da remoção de compostos catalíticos, os quais tem forte influência sobre a reatividade de carvões vegetais.
- 3) *Impregnação com alcatrão*: a impregnação de partículas de carvão vegetal com alcatrão seguido de pirólise resulta em importante redução de reatividade do material. Essa diminuição de reatividade está atrelada a mais baixa reatividade intrínseca da estrutura carbonosa gerada pelo alcatrão após pirólise, bem como pela diminuição da área superficial do carvão vegetal disponível para reação.

Todas as alternativas avaliadas no estudo levaram a reduções significativas de reatividade do carvão vegetal. A associação dos tratamentos térmico, de desmineralização e impregnação com alcatrão resultou em reduções de reatividade na ordem de até 6 vezes a do material inicial e no aumento na temperatura de início de gaseificação de até 66 °C. Dessa maneira essas alternativas se mostram promissoras na adequação de biomassas para a fabricação de biocoques.

## Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior(CAPES) pelos incentivos financeiros.

## REFERÊNCIAS

- 1 Ministério de Meio Ambiente. < <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris/item/10710.html>> acessado em: 23/06/2019.
- 2 World Steel Association - sustainable steel indicators 2018 and industry initiatives.
- 3 Instituto Aço Brasil – Anuário Estatístico 2018.
- 4 International Energy Agency – Energy Technology Perspectives 2017.
- 5 Claudio A. Scarpinella, Cyro Takano, Solon Y. Tagusagawa, Marcelo B. Mourao, Guilherme F.B. Lenz e Silva. Charcoal ironmaking: a contribution for CO<sub>2</sub> mitigation. Metals and materials processing in a clean environment, Volume 2: advanced sustainable iron and steel making.
- 6 SINDIFER, Anuário estatístico, 2019.
- 7 Haiping Yanga, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86 (2007) 1781–1788.
- 8 Serviço Florestal Brasileiro, Boletim SNIF, 2018.
- 9 Balanço Energético Nacional (BEN)- Anuário estatístico, 2019.
- 10 Söderman J, Saxén H, Pettersson F. Future potential for biomass use in blast furnace ironmaking. Computer Aided Chemical Engineering. 2009;567-571.
- 11 Suopajarvi H, Umeki K, Mousa E, Hedayati A, Romar H, Kempainen A et al. Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO<sub>2</sub> steel production technologies. Applied Energy. 2018; 213:384-407.
- 12 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. 2016; 65:1247-1266.
- 13 Machado JGMS. Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais, Carvão vegetal e misturas. Porto Alegre. Tese [Doutorado em Metalurgia Extrativa]. -Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- 14 Matsumura T, Ichida M, Nagasaka T, Kato K. Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties. ISIJ International. 2008;48(5):572-577.
- 15 Xing X, Rogers H, Zhang G, Hockings K, Zulli P, Deev A et al. Effect of charcoal addition on the properties of a coke subjected to simulated blast furnace conditions. Fuel Processing Technology. 2017; 157:42-51.
- 16 Castro Díaz M, Zhao H, Kokonya S, Dufour A, Snape C. The Effect of Biomass on Fluidity Development in Coking Blends Using High-Temperature SAOS Rheometry. Energy & Fuels. 2012;26(3):1767-1775.
- 17 Guerrero A, Diez M, Borrego A. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. International Journal of Coal Geology. 2015;147-148:105-114.

- 18 Diez M, Alvarez R, Fernández M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. *Fuel*. 2012; 96:306-313.
- 19 Flores B, Flores I, Guerrero A, Orellana D, Pohlmann J, Diez M et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. *Fuel Processing Technology*. 2017; 155:97-105.
- 20 Surup G, Nielsen H, Heidelmann M, Anna Trubetskaya. Characterization and reactivity of charcoal from high temperature pyrolysis (800–1600 °C). *Fuel*. 2019; 235:1544-1554.
- 21 Hussein A, Larachi F, Ziegler D, Alamdari H. Effects of heat treatment and acid washing on properties and reactivity of charcoal. *Biomass and Bioenergy*. 2016; 90:101-113.
- 22 Arenillas, A., Rubiera, F., Pevida, C. et al. Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials .*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2004) 76: 593.
- 23 Bourke, Jared & Manley-Harris, Marilyn & Fushimi, Chihiro & Dowaki, Kiyoshi & Nunoura, Teppei & Antal, Michael. (2007). Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure?2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal . *Ind. Eng. Chem. Res.*2007,46,18,5954-5967
- 24 Lu L. Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. *Fuel*. 2002;81(9):1215-1225.
- 25 Diez M, Borrego A. Evaluation of CO<sub>2</sub>-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel*. 2013; 113:59-68.
- 26 Lahijani P, Zainal Z, Mohamed A, Mohammadi M. CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresource Technology*. 2013; 144:288-295.
- 27 Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva C, Morgan T. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*. 2012; 94:1-33.
- 28 Vassilev S, Vassileva C, Vassilev V. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*. 2015; 158:330-350.
- 29 Feng D, Zhao Y, Zhang Y, Sun S. Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the homogeneous conversion and heterogeneous reforming of biomass tar over biochar. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(18):13070-13084.