

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DE MISTURAS DE CARVÃO VEGETAL, ALCATRÃO E CARVÃO COQUEIFICÁVEL *

Matheus Teixeira Fraga¹
Bruno Deves Flores²
Eduardo Osório³
Antônio Cesar Faria Vilela³

Resumo

Este trabalho teve como objetivo utilizar alcatrão como forma de mitigar os efeitos negativos provenientes da utilização de biomassa em misturas para coqueificação. Deste modo, procurar compreender o efeito da adição de carvão vegetal e alcatrão sobre a plasticidade de um carvão coqueificável, além de avaliar a interação entre carvão vegetal e alcatrão durante o estágio plástico. Os testes de fluidez foram realizados por análise de plastometria Gieseler. Para elucidar o comportamento termoplásticos dos materiais, misturas de carvão vegetal/alcatrão de diferentes proporções foram confeccionadas e adicionadas ao carvão coqueificável. Os ensaios termoplásticos mostraram que, a adição de carvão vegetal resultou na depreciação de fluidez, enquanto o alcatrão auxiliou a formação da fase líquida no estágio plástico. A adição da mistura dos dois aditivos mostrou a capacidade de manutenção de fluidez para misturas de coqueificação.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Alcatrão; Propriedade termoplástica; Plastometria Gieseler.

EVALUATION OF THE THERMOPLASTIC BEHAVIOR OF CHARCOAL, COAL TAR AND COKING COAL BLENDS

Abstract

This work aimed to use tar as a way to mitigate the negative effects from the use of biomass in coking mixtures. In this way, seek to understand the effect of the addition of charcoal and tar on the plasticity of a coking coal, in addition to evaluating the interaction between charcoal and tar during the plastic stage. The melt tests were performed by Gieselerplastomer analysis. To elucidate the thermoplastic behavior of the materials, mixtures of charcoal/tar of different proportions were made and added to the coking coal. The thermoplastic tests showed that the addition of charcoal resulted in the depreciation of fluidity, while the tar assisted the formation of the liquid phase in the plastic stage. The addition of the mixture of the two additives showed the maintaining the fluidity for coking mixtures.

Keywords: Charcoal; coal tar; thermoplasticity; Gieseler fluidity

¹ Engenheiro, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A inserção de materiais carbonosos derivados de biomassa no setor siderúrgico vem ganhando cada vez mais notoriedade(1,2). O uso desses materiais em substituição a combustíveis fósseis tradicionais possui um forte apelo ambiental, pois além de ser uma matéria-prima renovável, a sua utilização é considerada neutra em termos de emissão de CO₂. O uso de uma vasta gama de biomassas traz ainda outros benefícios a diversos processos siderúrgicos devido ao seu baixo teor de cinzas e enxofre. O Brasil tem um grande potencial gerador de biomassa e atualmente desponta como o principal país em consumo desse tipo de material no setor industrial (3). A siderurgia nacional contribui de forma importante nesse sentido, uma vez que utiliza carvão vegetal como matéria-prima para a produção de ferro-gusa em pequenos altos-fornos (4-6). No entanto, a produção de aço no país é majoritariamente proveniente de usinas integradas baseadas no uso de coque, o qual é produzido a partir de carvões fósseis. Em média 1,8 t de CO₂ são emitidos para cada tonelada de aço produzida nessas usinas. Como tal, o setor siderúrgico é responsável por cerca de 6,7% do total das emissões mundiais de CO₂, sendo que a redução do minério de ferro via alto-forno representa 70% dessas emissões(7). Neste contexto, a utilização de biomassa na produção de coque surge como um meio de reduzir a geração de CO₂(8,9). Além disso, em países como o Brasil, que possuem grande potencial gerador de biomassa e depende exclusivamente da importação de carvões coqueificáveis, o uso desses materiais pode resultar em ganhos econômicos.

Estudos apontam que a substituição parcial de carvões fósseis por biomassa em misturas para coqueificação acarreta na depreciação da qualidade do coque. Essa redução de qualidade é traduzida em perdas de resistência mecânica (a frio e a quente) e aumento de reatividade. A redução da resistência mecânica do coque é causada principalmente pelo caráter inerte das biomassas durante a coqueificação, gerando interfaces bastante frágeis entre a matriz do coque e as partículas de biomassa (10). Já o aumento de reatividade do coque é resultado da estrutura carbonosa do carvão vegetal, a qual é muito mais reativa que a estrutura da matriz do coque. Além disso, os materiais carbonosos derivados de biomassa acarretam forte depreciação das propriedades termoplásticas dos carvões (11-13). A termoplaticidade dos carvões coqueificáveis é resultado da formação de uma fase pseudo líquida, que se forma entre 350 e 550 °C, sendo de extrema importância na formação da textura anisotrópica, estrutura porosa do coque e na aglutinação entre partículas (14). Assim, as perdas de resistência mecânica e aumento de reatividade observados em coques produzidos com adição de biomassa estão fortemente ligados a depreciação das propriedades termoplásticas dos carvões coqueificáveis.

No entanto, conforme demonstrado em estudos anteriores é possível reduzir o impacto negativo do uso de biomassa a partir de sua adequação(12,15). Essas adequações abrangem fatores como taxa de aquecimento, tamanho de partícula, área superficial, etc. De forma alternativa, esse estudo se propõe a investigar a viabilidade do uso de carvão vegetal na fabricação de coque por meio de misturas com alcatrão. O uso de alcatrão, assim como o uso de piche, como aditivo na coqueificação é comumente praticado de forma a aumentar a capacidade termoplástica de misturas de carvões (16). Logo, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de misturas entre carvão vegetal e alcatrão, a fim de mitigar a depreciação das propriedades plásticas de um carvão coqueificável.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais de estudo

Para este estudo utilizou-se um carvão coqueificável americano médio volátil, rico em vitrinita (75,4 %vol) como carvão base (C_{MV}), além dos aditivos: carvão vegetal (CV), oriundo da carbonização do eucalipto e alcatrão (AL), coproduto líquido da fabricação de coque. A Tabela 1 mostra a composição dos carvões utilizados. O alcatrão utilizado apresenta teores de cinza e umidade menores que 0,1%. A partir disto, misturas binárias (C_{MV}/CV e C_{MV}/AL) e misturas ternárias ($C_{MV}/CV/AL$) foram confeccionadas com diferentes teores de carvão vegetal e alcatrão, como mostra a Tabela 2.

Tabela 1. Análise química dos materiais de estudo

| Amostras | Análise Imediata (bs%) | | | Análise Petrográfica (vol % imm) | | | | |
|----------|------------------------|--------|-------|----------------------------------|------|-----|----|-----|
| | MV (bsic) | Cinzas | Cfixo | Rm | V | L | I | MM |
| C_{MV} | 20,2 (22,3) | 9,3 | 70,5 | 1,2 | 75,4 | 0,4 | 17 | 7,2 |
| CV | 21,2 (22,5) | 6,0 | 72,8 | - | - | - | - | - |

MV = matéria volátil; Cfixo = carbono fixo; Rm = refletância média; V = vitrinista; L = liptinita; I = inertinita; MM = matéria mineral; bsic = base seca isenta de cinzas; bs = base seca, vol = volume; imm = base isenta de matéria mineral

Tabela 2. Composição das misturas de estudo (misturas em % mássico).

| | C_{MV} | CV | AL |
|---------------|----------|-----|-----|
| C_{MV} | 100 | 0 | 0 |
| $C_{MV}3,3CV$ | 96,7 | 3,3 | 0 |
| $C_{MV}5CV$ | 95 | 5 | 0 |
| $C_{MV}6,7CV$ | 93,4 | 6,7 | 0 |
| $C_{MV}10CV$ | 90 | 10 | 0 |
| $C_{MV}3,3AL$ | 96,7 | 0 | 3,3 |
| $C_{MV}5AL$ | 95 | 0 | 5 |
| $C_{MV}6,7AL$ | 93,4 | 0 | 6,7 |
| $C_{MV}10AL$ | 90 | 0 | 10 |
| 6,7CV:3,3AL | 90 | 6,6 | 3,3 |
| 5CV:5AL | 90 | 5,0 | 5,0 |
| 3,3CV:6,7AL | 90 | 3,3 | 6,6 |

C_{MV} = carvão base médio volátil; CV = carvão vegetal; AL = alcatrão

2.2 Ensaios de plastometria

Análises de plastometria foram realizadas com o intuito de conhecer a fluidez e as temperaturas do intervalo plástico do carvão coqueificável individual e das misturas com carvão vegetal e alcatrão, conforme apresentado na Tabela 2. Os testes de plastometria foram conduzidos em condições padrão, segundo a norma ASTM D 2639. O ensaio consiste basicamente em aquecer uma amostra compactada de 5g de carvão pulverizado (granulometria < 0,425mm), a uma taxa de 3°C/min entre 350-550 °C. O movimento do agitador no interior da massa carbonosa foi registrado e o resultado da análise dado em divisões de “dial” por minuto - ddpm (1 dial corresponde a 3,6°). Os parâmetros obtidos no teste são temperatura de

amolecimento (TA), temperatura de máxima fluidez (TMF), temperatura de ressolidificação (TR), intervalo plástico (IP) e máxima fluidez (MF). Para confecção das misturas contendo carvão vegetal, o aditivo foi cominuído na mesma granulometria do carvão coqueificável (<0,425mm). As misturas entre carvão vegetal e alcatrão foram adicionadas em um copo béquer e agitadas com um bastão de vidro por 3 minutos, a fim de se obter uma mistura homogênea entre os materiais. Por fim, a mistura entre carvão vegetal e alcatrão foi adicionada ao carvão coqueificável e misturada por mais 3 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da adição de carvão vegetal sobre as propriedades plásticas do carvão coqueificável

A Figura 1a-bapresenta os plastogramase os valores de máxima fluidez, respectivamente, para o carvão base C_{MV} e para as misturas binárias(C_{MV}/CV) contendo carvão vegetal em quantidades de 3,3, 5,0, 6,6 e 10 % em massa. A Tabela 3 mostra os principais parâmetros obtidos no ensaio de plastometria referente a adição de carvão vegetal. Conforme esperado, a adição de carvão vegetal reduz a plasticidade do carvão coqueificável (11-13,15). É interessante destacar que a máxima fluidez do carvão coqueificável é fortemente afetada, mesmo para pequenas quantidades de adição de carvão vegetal. É possível perceber que o aumento percentual de CV resulta em um aumento gradual na temperatura de amolecimento (TA), passando de 412 °C (C_{MV}) para 429 °C referente a mistura C_{MV} 10CV, o que resulta em uma redução do intervalo plástico das misturas. Contudo, não foram apreciadas tendências claras entre os percentuais de adição de carvão vegetal e as temperaturas de máxima fluidez e ressolidificação.

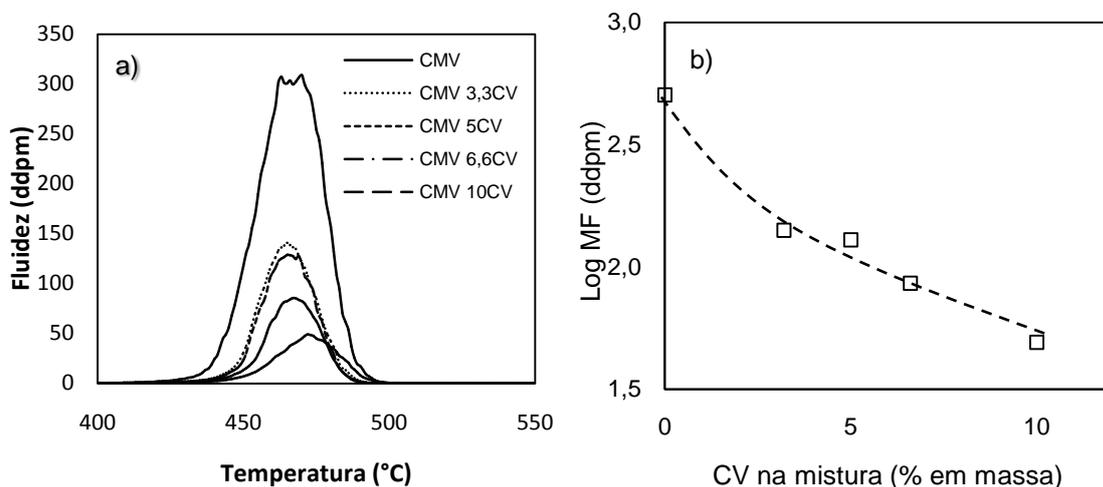


Figura 1. a) curvas obtidas para os ensaios de plastometria do carvão base (C_{MV}) e das misturas com carvão vegetal (CV); b) relação entre a adição de CV na mistura e o logaritmo da máxima fluidez (MF).

Tabela 3. principais parâmetros termoplásticos do carvão C_{MV} e suas misturas com adição de carvão vegetal (VC)

| | T_A | T_F | T_R | MF | Diminuição MF(%) | Log MF | IP |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------|----|
| C_{MV} | 412 | 470 | 504 | 309,0 | - | 2,49 | 92 |
| C_{MV} 3,3CV | 422 | 465 | 501 | 141,0 | 54,4 | 2,15 | 79 |
| C_{MV} 5CV | 424 | 465 | 498 | 128,9 | 58,3 | 2,11 | 74 |
| C_{MV} 6,6CV | 425 | 467 | 492 | 85,6 | 72,3 | 1,93 | 67 |
| C_{MV} 10CV | 429 | 472 | 509 | 49,1 | 84,1 | 1,66 | 71 |

T_A = temperatura de amolecimento; T_F = temperatura de máxima fluidez; T_R = temperatura de ressolidificação; F_{MAX} = máxima fluidez; IP = intervalo plástico

Embora seja esperado que a adição de materiais inertes junto a carvões/misturas coqueificáveis causem uma redução em suas propriedades termoplásticas, o uso de carvão vegetal é especialmente nocivo ao fenômeno termoplástico. Isso ocorre devido a grande área superficial dos materiais carbonosos derivados de biomassa (15,17), logo, suas partículas atuam como adsorventes dos produtos de decomposição primária dos carvões coqueificáveis (18). Assim, durante o intervalo termoplástico uma menor quantidade de material plastificante fica disponível no sistema, levando a redução da plasticidade. Outra explicação para uma possível queda na fluidez é o fato de que a termoplaticidade é muito sensível a variações de pressão, assim a presença de materiais inertes na mistura, como o carvão vegetal, pode reduzir a concentração local de voláteis e, portanto, a fluidez (15). É possível perceber na Figura 1b que a máxima fluidez das misturas diminui mais rapidamente para pequenas taxas de adição de carvão vegetal. Se este fenômeno observado estiver relacionado a uma simples diluição, a fluidez do carvão base deveria ser reduzida de acordo com a porcentagem de carvão vegetal adicionado. Portanto, a redução da fluidez das misturas é uma boa indicação de interações físicas e químicas entre os componentes.

A sobreposição de intervalos plásticos dos carvões de uma mistura é fundamental para garantir uma maior interação química e física entre os materiais durante a coqueificação, fato que resulta em melhora da capacidade aglutinante. Dessa forma, é esperado que a adição de CV cause perdas na capacidade aglutinante do carvão de estudo, uma vez que se observou uma redução do intervalo plástico.

Efeito da adição de alcatrão sobre as propriedades plásticas do carvão coqueificável

A Figura 2a-b apresenta os plastogramas e os valores de máxima fluidez, respectivamente, para o carvão base C_{MV} e para as misturas binárias (C_{MV}/AL) contendo alcatrão em quantidades de 3,3, 5,0, 6,6 e 10 % em massa. A Tabela 4 mostra os principais parâmetros obtidos no ensaio de plastometria referente a adição de alcatrão. De maneira oposta ao efeito do carvão vegetal, os resultados indicam que a adição de alcatrão causa um forte aumento na fluidez do carvão base. Esse aumento pode ser apreciado tanto nos valores de máxima fluidez, como nas temperaturas que definem o intervalo plástico do carvão. Nota-se que a inserção de apenas 3,3% de alcatrão é suficiente para praticamente dobrar o valor de fluidez do carvão. O plastograma (Figura 1a) da mistura contendo 10% de alcatrão revela um comportamento relativamente atípico, com um súbito aumento de fluidez em temperatura próxima a 450 °C e uma relativa oscilação dos valores até a temperatura de 465 °C. Esta oscilação também foi observada para a curva da

mistura contendo 6,7% de alcatrão. Até o presente momento as causas desse comportamento não foram esclarecidas. A adição de alcatrão reduz a temperatura de amolecimento do carvão e tem uma ligeira tendência de reduzir também a temperatura de máxima fluidez. Contudo, a adição de alcatrão não parece influenciar a temperatura de ressolidificação do carvão. Todas as misturas contendo acima de 3,3% de alcatrão atingiram intervalos plásticos de cerca de 120 °C, valores cerca de 30 °C maiores que o do carvão.

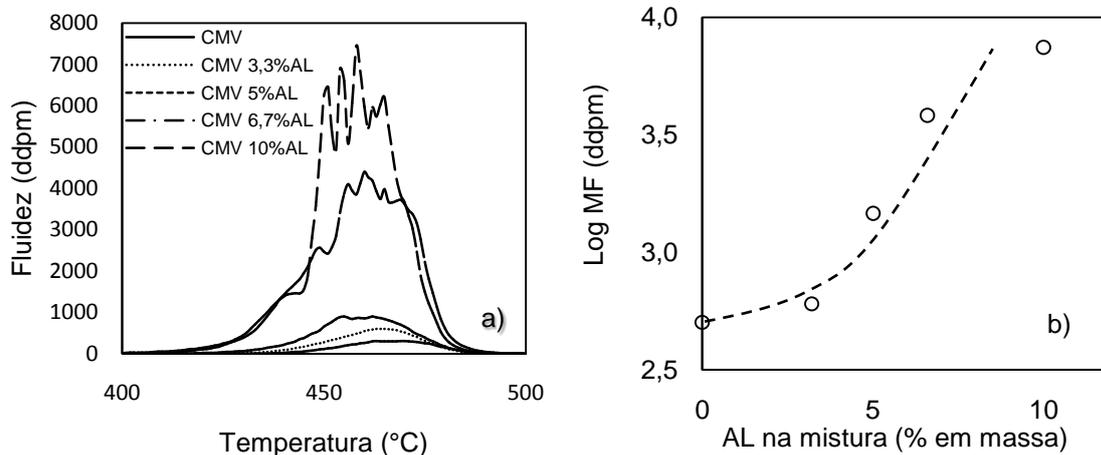


Figura 2. a) curvas obtidas para os ensaios de plastometria do carvão base (CMV) e misturas com alcatrão (AL); b) relação entre a adição de AL na mistura e o logaritmo da máxima fluidez (MF).

Tabela 4. principais parâmetros termoplásticos do carvão C_{MV} e suas misturas binárias com adição de alcatrão (AL)

| | TA | TMF | TR | MF | Aumento MF (%) | Log MF | IP |
|----------------|-----|-----|-----|--------|----------------|--------|-----|
| C_{MV} | 412 | 470 | 504 | 309,0 | - | 2,49 | 92 |
| C_{MV} 3,3AL | 402 | 464 | 502 | 604,6 | 95,7 | 2,78 | 100 |
| C_{MV} 5AL | 388 | 455 | 509 | 1461,7 | 373,1 | 3,16 | 121 |
| C_{MV} 6,7AL | 378 | 460 | 504 | 3821,0 | 1136,6 | 3,58 | 172 |
| C_{MV} 10AL | 385 | 458 | 507 | 7447,0 | 2310,0 | 3,87 | 176 |

Embora a adição de alcatrão seja comumente praticada em ambientes industriais, existe pouco suporte na literatura para fundamentar sua relação com o aumento de fluidez do carvão observado nesse estudo. Contudo, é possível ter suporte em trabalhos que estudaram a adição de piche, uma vez que esse é derivado do processamento térmico do alcatrão. Yokono (16) ao estudar a cocarbonização de carvões e piche observou que esse aditivo possui alta capacidade de doar hidrogênio para carvões durante a coqueificação. Essa doação de hidrogênio resulta na estabilização de radicais livres formados pelas reações pirolíticas do carvão, resultando em maior estabilidade da mesofase (fase líquida) formada (19,20). Dessa forma, acredita-se que o aumento de fluidez observado pela adição de alcatrão seja também resultado de tal fenômeno. Além disso, alcatrão é um aditivo líquido e que durante a coqueificação é transformado em grande parte em gás devido a reações pirolíticas. Dessa forma, a fluidez do carvão deve ser aumentada também pelo simples fato do alcatrão contribuir com maiores quantidades de líquido e gás durante a coqueificação.

Efeito da sinergia entre carvão vegetal e alcatrão no comportamento termoplástico do carvão coqueificável

A fim de compreender a sinergia entre o carvão vegetal e o alcatrão durante o desenvolvimento do estágio plástico, três misturas entre estes componentes foram confeccionadas e adicionadas em 10% em massa ao carvão base. As misturas ternárias $C_{MV}/CV/AL$ variam em proporção de carvão vegetal e alcatrão, sendo elas 6,7CV:3,3AL; 5CV:5AL e 3,3CV:6,7AL (Tabela 1).

A Figura 3a-b apresenta os plastogramas e os valores de máxima fluidez, respectivamente, para o carvão base C_{MV} e para as misturas ternárias ($C_{MV}/CV/AL$). A Tabela 5 mostra os principais parâmetros obtidos no ensaio de plastometria referente a adição de carvão vegetal e alcatrão.

Os resultados indicam que a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão ao carvão coqueificável causa alterações no perfil plástico. Essas alterações estão relacionadas a quantidade de carvão vegetal e alcatrão na mistura. As alterações podem ser apreciadas tanto nos valores de máxima fluidez, como nas temperaturas que definem o intervalo plástico do carvão.

Nota-se que a adição conjunta de 3,3% de carvão vegetal com 6,7% de alcatrão apresentou um súbito aumento de fluidez em temperatura próxima a 430 °C. Comportamento que se repete para misturas contendo adição de alcatrão acima de 6,7% (Figura 2a). Interessante destacar que a mistura contendo 6,7% de carvão vegetal e 3,3% de alcatrão mostrou que é possível adicionar até cerca de 6,7% de carvão vegetal sem causar perda de fluidez na mistura, uma vez que seu comportamento termoplástico se mostrou semelhante ao do carvão coqueificável C_{MV} .

Além disso, a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão mostrou reduzir as temperaturas de amolecimento e máxima fluidez do carvão. Os resultados indicam um aumento nas temperaturas de ressolidificação, porém não apresentaram uma tendência clara referente ao percentual de carvão vegetal ou alcatrão adicionado. Devido as alterações das temperaturas de amolecimento e ressolidificação, foi possível observar um aumento no intervalo plástico para as misturas contendo maiores adições de alcatrão.

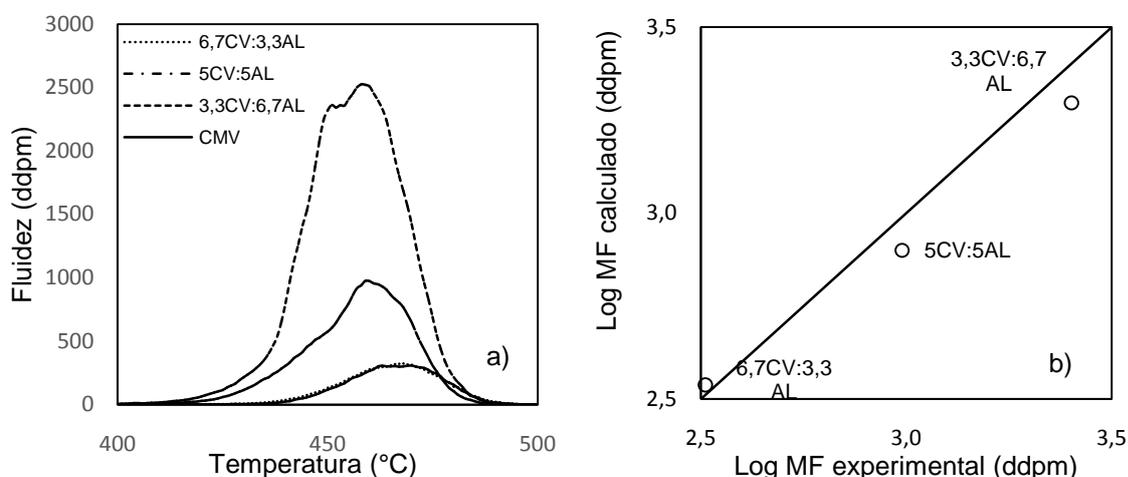


Figura 3. a) curvas obtidas para os ensaios de plastometria do carvão base (C_{MV}) e misturas com carvão vegetal (CV) e alcatrão (AL); b) relação entre os valores calculados do logaritmo da máxima fluidez e experimentais (Log MF) para as misturas contendo CV e AL.

Tabela 5. principais parâmetros termoplásticos do carvão C_{MV} e suas misturas ternárias

| | TA | TMF | TR | MF | Log MF experimental | Log MF calculado | IP |
|-------------|-----|-----|-----|--------|---------------------|------------------|-----|
| C_{MV} | 412 | 470 | 504 | 309,0 | - | - | 92 |
| 6,7CV:3,3AL | 406 | 468 | 507 | 324,8 | 2,51 | 2,54 | 101 |
| 5CV:5AL | 380 | 459 | 510 | 975,2 | 2,99 | 2,90 | 130 |
| 3,3CV:6,7AL | 374 | 458 | 505 | 2177,0 | 3,40 | 3,30 | 131 |

Para verificar a interação dos materiais, os resultados obtidos experimentalmente foram comparados aos valores de fluidez estimados (Figura 5). De modo geral, métodos de estimativa da fluidez de misturas de carvões têm como premissas que o logaritmo da fluidez Gieseler é linearmente aditivo para uma dada temperatura, portanto, assume-se que não haja interação entre os carvões durante aquecimento. Assim, o comparativo entre a fluidez estimada por esses métodos e os valores obtidos experimentalmente, permitem avaliar a magnitude de possíveis interações entre os carvões.

A mistura contendo 6,7% de carvão vegetal e 3,3% de alcatrão apresenta valor de fluidez menor que o previsto. Uma alternativa para explicar isso é o fato da alta área superficial do carvão vegetal estar atuando como adsorvente do material plástico, limitando sua ação de dissolução(13). Contudo, os testes de plasticidade para as misturas com maior adição de alcatrão mostram comportamento contrário, ou seja, interações positivas. De modo geral, a magnitude dessas interações foi maior para misturas com teores mais elevados alcatrão. Essa interação positiva possivelmente se deve ao contato entre o alcatrão e o carvão vegetal, resultando em uma espécie de impregnação sobre as partículas de carvão vegetal levando a sua redução da sua área superficial e, deste modo, reduzindo seu efeito deletério sobre a plasticidade do carvão coqueificável. Todavia, o aumento da diferença entre os valores experimentais e calculados, para as misturas contendo maior teor de alcatrão, sugere uma saturação referente a impregnação das partículas de carvão vegetal pelo alcatrão, resultando com que este fique em excesso na mistura e, conseqüentemente, propiciando um aumento na fluidez.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar o efeito da adição de carvão vegetal junto a alcatrão, a fim de mitigar a depreciação das propriedades plásticas de um carvão coqueificável. O estudo apontou que a adição de carvão vegetal acarreta intensa diminuição da fluidez (máxima fluidez e intervalo plástico), mesmo para pequenas quantidades adicionadas. Esse comportamento foi relacionado ao caráter inerte do carvão vegetal durante a coqueificação e especialmente devido a sua elevada capacidade adsorvente em relação a compostos plastificantes. De forma oposta, a adição de alcatrão resulta em forte aumento das propriedades plásticas do carvão coqueificável. Esse aumento foi relacionado a possível capacidade de doação de hidrogênio do alcatrão e sua contribuição com maiores parcelas de líquido e gás durante o intervalo plástico. A adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão ao carvão coqueificável revelou que é possível se inserir materiais oriundos de biomassa na coqueificação sem alterações importantes de fluidez. O comparativo entre os valores experimentais e estimados de fluidez para as misturas com adição

conjunta de carvão vegetal e alcatrão revelaram a existência de sinergia positiva entre os materiais em relação a fluidez. Essa sinergia foi explicada pela impregnação das partículas de carvão vegetal com alcatrão, levando a uma diminuição da capacidade adsorvente do carvão vegetal.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Montiano MG, Barriocanal C, Alvarez R, Effect of the waste sawdust on the thermoplastic properties of a coal, *Fuel*. 2013.
- 2 Castro Díaz M, et al., Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonization, *ICCS&*. 2011.
- 3 FAO Forestry Department. Industrial charcoal making. 1986.
- 4 Ferreira-Leitão V, Gottschalk LMF, Ferrara MA, Nepomuceno AL, Molinari HB. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. *Waste Biomass Valor*. 2010.
- 5 Ferreira OC. Emission of greenhouse effect gases in vegetal coal production. *Econ Energy*. 2000.
- 6 Nzihou A. Toward the valorization of waste and biomass. *Waste Biomass Valor*. 2010.
- 7 www.iea.org. 2015, “acessado em 03/03/2018”
- 8 Hanrot F, Sert D, Delinchant J, Pietruck R, Bürgler T, Babich A, et al. CO2 mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials. 1st spanish national conf on advances in materials recycling and eco-energy. 2009.
- 9 FJ, Guerrero A. editors. Ultra-low CO2 steelmaking (ULCOS). 1st spanish national conf on advances in materials recycling and eco-energy. 2009.
- 10 Agra AA. Avaliação do efeito da adição de coque de petróleo em termoplasticidade de misturas de carvões contendo carvão nacional. *ABM*. 2017
- 11 Diez MA, Alvarez R, Fernández M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. *Fuel*. 2012.
- 12 Matsumura T., Ichida M., Nagasaka T., Kato K. Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties *ISIJ*. 2008.
- 13 Diez MA, Alvarez R., Fernández M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. *Fuel*. 2012.
- 14 Flores BD, Flores IV, Guerrero A, Orellana DR, Pohlmann IG, Diez MA, Borrego AG, et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. *Fuel Processing Technology*. 2017.
- 15 Sakurovs R. Some factors controlling the thermoplastic behavior of coals. *Fuel*. 2000.
- 16 Yokono T, et al. Hydrogen donor and acceptor ability of coal and pitch-factors governing mesophase development from low rank coal during carbonization. *Carbon*. 1984.
- 17 Fernández AM, et al, Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties. *Fuel*. 2010.

- 18 LOISON R, FOCH P, BOYER A. Coke Quality and Production. 2nd ed. Butterworth & Co. 1989.
- 19 DÍEZ MA, et al. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography. Journal of Chromatography A. 1999.
- 20 NeavelRC, Coal plasticity mechanism: inferences from liquefaction studies. Coal Science - Volume 1. 1982.