

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS – PPGCEM**

**MARIANI NAZÁRIO SEBASTIÃO**

**UTILIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DESMINERALIZADOS EM  
BRIQUETES AUTORREDUTORES DE MINÉRIO DE FERRO**

**CRICIÚMA  
FEVEREIRO, 2026**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS – PPGCEM**

**MARIANI NAZÁRIO SEBASTIÃO**

**UTILIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DESMINERALIZADOS EM  
BRIQUETES AUTORREDUTORES DE MINÉRIO DE FERRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Junca

**CRICIÚMA  
2026**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S443u Sebastião, Mariani Nazário.

Utilização de biocarvões desmineralizados em  
briquetes autorredutores de minério de ferro /  
Mariani Nazário Sebastião. - 2026.

104 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo  
Sul Catarinense, Programa em Ciência e Engenharia de  
Materiais, Criciúma, 2026.

Orientação: Eduardo Junca.

1. Biocarvão. 2. Carvão vegetal. 3. Briquetes  
autorredutores. 4. Desmineralização ácida. 5.  
Minérios de ferro - Redução de resíduos. I. Título.

CDD 23. ed. 620.17


Mariani Nazário Sebastião

Utilização de biocarvões desmineralizados em briquetes autorredutores de minério de ferro


Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 20 de fevereiro de 2026.


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**  
Data: 02/03/2026 22:37:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **MICHAEL PETERSON**  
Data: 03/03/2026 08:57:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Michael Peterson  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente  
 **THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO**  
Data: 02/03/2026 22:07:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard restivo  
Universidade de Sorocaba - UNISO

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por me fortalecer em cada momento da minha trajetória acadêmica, por me dar tranquilidade, paciência e força nos momentos de fraquezas e dificuldades.

Ao meu companheiro Maycon Goulart e nossa filha Anny Nazário Goulart, por todo o amor que recebo e que me fortalece a cada dia, pelo apoio emocional e psicológico. Minha família que eu amo, meu maior motivo para não desistir.

A minha Mãe Maria Salete Nazário Sebastião e meus irmãos Ariani Nazário Sebastião e Admilson Nazário Sebastião que sempre me incentivaram nos estudos e acreditaram nos meus sonhos, em especial a minha mãe que sempre foi minha maior inspiração de vida sendo um exemplo para mim, pois sem o apoio deles nada disso seria possível.

Ao meu orientador Dr. Eduardo Junca e ao M.e Lúcio Rosso Neto por terem sido muito prestativos a cada orientação e se disponibilizar frequentemente a ajudar com seus conhecimentos técnicos e compartilhar os mesmos comigo.

Agradeço também ao programa de pós-graduação PPGCEM, pela ótima gestão durante o período que frequentei a universidade e ao Instituto de engenharia e tecnologia do Iparque por ofertar laboratórios de qualidade para minha formação profissional.

E por fim agradecer à CAPES pela Taxa de estudos que foi a fonte financiadora dos meus estudos e aos meus colegas de trabalho pela troca de conhecimentos, risadas, parceria e experiências durante as pesquisas.

## RESUMO

O setor siderúrgico é um dos grandes geradores de CO<sub>2</sub> devido à utilização de combustíveis fósseis. Desta forma, estudos devem ser feitos para encontrar alternativas para minimizar a geração de CO<sub>2</sub> no setor. Biocarvões são materiais alternativos para substituir carvões minerais. Entretanto, a utilização de biocarvões apresenta desafios técnicos para aplicações no setor devido às suas características químicas e físicas diferentes dos combustíveis fósseis. A desmineralização pode ser uma alternativa para potencializar a utilização de biocarvões no setor siderúrgico, uma vez que biocarvões com menos cinzas podem ser um substituto para materiais convencionais à base de carbono e combustíveis. Assim, neste trabalho, avaliou-se a influência da desmineralização ácida com ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) no comportamento térmico e cinético de carvões vegetais, considerando diferentes proporções ácido/carvão e uma amostra padrão sem tratamento (STD). As amostras foram caracterizadas por análises termogravimétricas (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) em diferentes taxas de aquecimento 10, 15 e 20 °C/min, além da aplicação do modelo cinético de Coats–Redfern em dois intervalos de temperatura. Os resultados indicaram que a desmineralização promoveu aumento da estabilidade térmica, evidenciado pelo deslocamento das etapas de perda de massa para temperaturas mais elevadas em relação à amostra STD. A análise cinética revelou valores de energia de ativação variando aproximadamente entre 30 e 43 kJ·mol<sup>-1</sup> no intervalo de 700–850 °C (ETP1) e entre 97 e 111 kJ·mol<sup>-1</sup> no intervalo de 850–1100 °C (ETP2), confirmando que o processo é predominantemente controlado por reação química no estado sólido. Observou-se ainda que o tratamento com HCl apresentou maior eficiência na remoção de minerais cataliticamente ativos quando comparado ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Palavras-chave: Biocarvão, autorredução, desmineralização ácida, minério de ferro.

## ABSTRACT

The steelmaking sector is one of the major contributors to CO<sub>2</sub> emissions due to the extensive use of fossil fuels. Therefore, research efforts are required to identify alternatives capable of reducing CO<sub>2</sub> generation in this sector. Biochars have emerged as potential alternatives to replace mineral coals; however, their application in the steel industry faces technical challenges due to chemical and physical differences compared to fossil fuels. Acid demineralization represents a promising approach to enhance the applicability of biochars, as low-ash materials may act as substitutes for conventional carbon-based materials and fuels. In this study, the influence of acid demineralization using hydrochloric acid (HCl) and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on the thermal and kinetic behavior of charcoal was investigated, considering different acid-to-charcoal ratios and a non-treated standard sample (STD). The samples were characterized by thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) analyses at heating rates of 10, 15, and 20 °C·min<sup>-1</sup>, and the kinetic parameters were determined using the Coats–Redfern model over two temperature ranges. The results demonstrated that acid demineralization increased the thermal stability of the charcoal, as evidenced by the shift of mass-loss stages toward higher temperatures compared to the STD sample. Kinetic analysis revealed activation energy values ranging from approximately 30 to 43 kJ·mol<sup>-1</sup> in the 700–850 °C range (ETP1) and from 97 to 111 kJ·mol<sup>-1</sup> in the 850–1100 °C range (ETP2), confirming that the thermal degradation process is predominantly governed by solid-state chemical reactions. Additionally, HCl treatment proved to be more effective than H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in removing catalytically active minerals.

Keywords: Biochar, self-reduction, Acid demineralization, iron ore.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema ferro – oxigênio.....	29
Figura 2 - A - Prensa utilizada na briquetagem. B - Matriz utilizada na briquetagem - C - Desmoldagem do briquete.....	42
Figura 3- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes da amostra padrão STD em diferentes taxas de aquecimento .....	45
Figura 4- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes A, B e C em diferentes taxas de aquecimento.....	46
Figura 5- Comparativo das análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas dos briquetes A1, B1 e C1 em diferentes taxas de aquecimento.....	47
Figura 6- Gráfico de espectroscopia da amostra padrão.....	48
Figura 7- Gráfico comparativo de espectroscopia dos tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
Figura 8 - Resultados da determinação do poder calorífico dos tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Figura 9- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes da amostra padrão STD em diferentes taxas de aquecimento .....	56
Figura 10 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes D, E e F em diferentes taxas de aquecimento.....	57
Figura 11 - Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes D1, E1 e F1 em diferentes taxas de aquecimento.....	58
Figura 12- Gráfico de espectroscopia da amostra padrão.....	59
Figura 13 - Gráfico comparativo de espectroscopia dos tratados com HCl.....	60
Figura 14- Resultados da determinação do poder calorífico dos tratados com HCl.....	61
Figura 15- Difratoograma obtido dos briquetes da amostra padrão e dos pontos centrais dos dois tratamentos.....	67
Figura 16 - Gráficos das análises de variância mostrando os valores de significância estatística H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	70
Figura 17 - Gráficos das análises de variância mostrando os valores de significância estatística HCl.. .....	73

Figura 18 - Curvas de DTG do briquete STD em diferentes taxas de aquecimento..	74
Figura 19 - Curvas de DTG dos briquetes tratados com $H_2SO_4$ em diferentes taxas de aquecimento.....	76
Figura 20- Curvas de DTG dos briquetes tratados com HCl em diferentes taxas de aquecimento.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sugestões matemáticas do mecanismo controlador que serão utilizadas na investigação cinética .....	32
Tabela 2- Nomenclatura e Balanço de massa para confecção dos briquete.....	41
Tabela 3 - Resultados de carbono fixo, cinzas e voláteis dos tratados com $H_2SO_4$ ..51	
Tabela 4 - Determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal tratado com $H_2SO_4$ .....	52
Tabela 5 - Resultado do tamanho de área superficial dos tratados com $H_2SO_4$ .....	53
Tabela 6 - Resultado da análise de carbono e enxofre total - $H_2SO_4$ .....	54
Tabela 7 - Resultado da análise de ICP dos tratados com $H_2SO_4$ .....	55
Tabela 8 - Resultados de carbono fixo, cinzas e voláteis dos tratados com HCl.....	62
Tabela 9 - Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal tratado com HCl.....	63
Tabela 10 - Resultado do tamanho de área superficial dos tratados com HCl.....	64
Tabela 11 - Resultado da determinação do carbono e enxofre total - HCl.....	65
Tabela 12 - Resultado da análise de ICP dos tratados com HCl.....	66
Tabela 13 - Resultados estatístico do tamanho de área superficial específica BET- $H_2SO_4$ .....	69
Tabela 14 -Resultados estatístico do carbono total- $H_2SO_4$ .....	69
Tabela 15 -Resultados estatístico do enxofre total- $H_2SO_4$ .....	69
Tabela 16 - Resultados estatístico do teor de cinzas - $H_2SO_4$ .....	70
Tabela 17 -Resultados estatístico do tamanho de área superficial específica BET-HCl.....	71
Tabela 18 - Resultados estatístico do carbono total-HCl.....	72
Tabela 19 - Resultados estatístico do enxofre total-HCl.....	72
Tabela 20 -Resultados estatístico do teor de cinzas -HCl.....	72
Tabela 21 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes da Amostra padrão STD e as desmineralizadas com $H_2SO_4$ - Mecanismo (D4).....	78
Tabela 22 -Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes da Amostra padrão STD e as desmineralizadas com HCl- Mecanismo (D4).....	82

Tabela 23 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes da Amostra padrão STD e das desminera.....	92
Tabela 24 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra A.....	93
Tabela 25 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra A1.....	94
Tabela 26 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra B.....	95
Tabela 27 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra B1.....	96
Tabela 28 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra C.....	97
Tabela 29 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Amostra C1.....	98
Tabela 30 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra D.....	99
Tabela 31 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra D1.....	100
Tabela 32 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra E.....	101
Tabela 33 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra E1.....	102
Tabela 34 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra F.....	103
Tabela 35 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl - Amostra F1.....	104

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 BIOCARVÕES.....	19
3.2 PROCESSAMENTOS TÉRMICOS DA BIOMASSA.....	20
3.3 RESÍDUOS DE ATIVIDADES AGROINDUSTRIAIS.....	21
3.4 PROCESSOS DE DESMINERALIZAÇÃO .....	24
3.5 PROCESSO DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO.....	26
3.5.1 O minério de ferro.....	26
3.5.2 Redução direta do minério de ferro .....	26
3.5.3 Conceitos termodinâmicos sobre a redução do ferro .....	27
3.6 ESTUDO CINÉTICO PARA REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO.....	30
3.6.1 Modelo cinético de Coats–Redfern.....	31
3.7 CARVÃO VEGETAL NO PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO .....	33
3.7.1 O conceito de biomassas.....	33
3.7.2 O conceito de carvão vegetal .....	33
3.7.3 Alternativas siderúrgicas com carvão vegetal.....	34
<b>4. MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
4.1 SÍNTESE DO BIOCARVÃO.....	35
4.2 MOAGEM DOS CARVÕES .....	35
4.3 PROCESSO DE DESMINERALIZAÇÃO.....	35
4.3.1 Planejamento Experimental e análise estatística.....	35
4.3.2 Condições de processo.....	36
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES.....	36
4.4.1 Análise de poder calorífico Superior.....	37

4.4.2	Análise de carbono e enxofre total CS.....	37
4.4.3	Teor de carbono fixo, cinzas e voláteis.....	38
4.4.4	Análise determinação do tamanho de partículas .....	38
4.4.5	Análise de espectroscopia FTIR/ATR.....	39
4.4.6	Análise ICP (Plasma Acoplado Indutivamente).....	39
4.4.7	Análise do tamanho de área superficial específica BET.....	40
4.5	CONFECÇÃO DOS BRIQUETES AUTOREDUTORES .....	40
4.6	PROCESSO DE REDUÇÃO DOS BRIQUETES.....	42
4.7	Análise cinética .....	43
4.8	Difração de raios-x .....	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>45</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES.....	45
5.1.1	Carvão vegetal desmineralizado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	45
5.1.1.1	Análise de perda de massa TG.....	45
5.1.1.2	Análise de espectroscopia FTIR/ATR.....	48
5.1.1.3	Análise de poder calorífico Superior.....	50
5.1.1.4	Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis .....	51
5.1.1.5	Determinação do tamanho de partículas.....	52
5.1.1.6	Determinação do tamanho de área superficial.....	53
5.1.1.7	Determinação do carbono e enxofre total CS.....	54
5.1.1.8	Análise ICP (Plasma Acoplado Indutivamente).....	55
5.1.2	Carvão vegetal desmineralizado com HCl.....	56
5.1.2.1	Análise de perda de massa TG.....	56
5.1.2.2	Análise de espectroscopia FTIR/ATR.....	59
5.1.2.3	Análise de poder calorífico.....	61
5.1.2.4	Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis .....	62
5.1.2.5	Determinação do tamanho de partículas.....	63
5.1.2.6	Determinação do tamanho de área superficial.....	64
5.1.2.7	Determinação do carbono e enxofre total CS.....	65
5.1.2.8	Análise ICP (Plasma Acoplado Indutivamente).....	66
5.1.2.9	Difração de raios-x.....	67

5.1.2.10. Análise estatística.....	68
5.2. ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES.....	74
5.2.1. Briquetes com carvão vegetal desmineralizados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	74
5.2.1.1. Estudo cinético dos biocarvões desmineralizados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pelo modelo de Coats–Redfern .....	74
5.3.1 Briquetes com carvão vegetal desmineralizados com HCl.....	79
5.3.1.1. Estudo cinético dos biocarvões desmineralizados com HCl pelo modelo Coats–Redfern.....	79
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>92</b>
APÊNDICE A- Resultados do estudo cinético para a amostra STD.....	92
APÊNDICE B- Resultados do estudo cinético para a amostra A.....	93
APÊNDICE C- Resultados do estudo cinético para a amostra A1.....	94
APÊNDICE D- Resultados do estudo cinético para a amostra B.....	95
APÊNDICE E- Resultados do estudo cinético para a amostra B1.....	96
APÊNDICE F- Resultados do estudo cinético para a amostra C.....	97
APÊNDICE G- Resultados do estudo cinético para a amostra C1.....	98
APÊNDICE H- Resultados do estudo cinético para a amostra D.....	99
APÊNDICE I- Resultados do estudo cinético para a amostra D1.....	100
APÊNDICE J- Resultados do estudo cinético para a amostra E.....	101
APÊNDICE K- Resultados do estudo cinético para a amostra E1.....	102
APÊNDICE L- Resultados do estudo cinético para a amostra F.....	103
APÊNDICE M- Resultados do estudo cinético para a amostra F1.....	104

## 1. INTRODUÇÃO

As emissões de carbono são um tema de grande relevância e têm sido objeto de estudos em várias áreas de pesquisa (BAI; CHEN; WANG, 2023; SU *et al.*, 2023). Segundo a World Steel Association (2023), nos últimos cinco anos, a produção mundial de aço bruto apresentou um crescimento médio de aproximadamente 2,3%. De acordo com o Instituto de Energia e Meio Ambiente (SEEG, 2022), em 2020 o setor de mineração e siderurgia foi responsável por cerca de 5% das emissões de gases de efeito estufa no país. Isto ocorre, devido ao consumo de majoritariamente combustíveis fósseis nos processos de redução do minério de ferro. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), emitido durante o processo de redução do minério de ferro com carvão, é um dos principais gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa. Para cada tonelada de aço bruto produzido, resulta na emissão de 1,85 toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera (VENKATARAMAN *et al.*, 2022). Portanto, torna-se necessário buscar alternativas para reduzir o consumo de carvão mineral nesse setor, bem como diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>.

Outro ponto a ser destacado é que o alto teor de cinzas dos biocarvões, e constituídos por metais alcalinos/alcalino-terrosos (K, Ca, Na e Mg) geralmente diminuem a temperatura de fusão e aumentam a viscosidade da escória, levando à deposição de escória no forno e acelerando a corrosão de equipamentos (NIU; TAN; HUI, 2016; WANG *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2020).

De acordo com Pandey; Daverey e Arunachalam (2020) biocarvões são compostos sólidos, altamente porosos e leves, com aproximadamente 70% de carbono estável. Pode ser obtido por meio da pirólise de biomassa (folhas, madeiras, materiais orgânicos) em condições de baixo teor de oxigênio (BUATES; IMAI, 2020; YANG *et al.*, 2020). Mousa *et al.*, (2016) mencionam em seu trabalho que o carvão vegetal possui potencial de substituir combustíveis e redutores fósseis em diversos processos, como a produção de pelotas, sinterização, injeção em altos-fornos e coqueificação. Em comparação com o coque de origem fóssil, o biocarvão apresenta maior reatividade, maior porosidade, maior poder calorífico, maior teor de carbono, porosidade e boa capacidade redutora (HU *et al.*, 2015). Deste modo, pode-se considerar o uso de biocarvões em processos siderúrgicos,

todavia, a utilização de biomassa e seus derivados em tais processos tem apresentado desafios técnicos, devido às suas características químicas e físicas diferentes dos combustíveis convencionais, principalmente devido a diminuição de resistência mecânica e aumento de reatividade (MACHADO, 2009; MATSUMURA *et al.*, 2008; XING *et al.*, 2017). Neste contexto, Zhang *et al.*, (2023) mencionam que os biocarvões com menos cinzas podem ser um substituto para materiais convencionais à base de carbono e combustível. Para Sriramoju *et al.*, (2021) a demanda de carvão de baixa cinza aumentou em usinas siderúrgicas integradas, usinas a carvão e indústrias de cimento devido ao corte nas emissões de gases do aquecimento global e ao aumento da produtividade.

A desmineralização do carvão vegetal é um processo de remoção dos minerais presentes, principalmente nas cinzas. É um processo que possui potenciais benefícios ambientais e energéticos. A desmineralização pode ser explorada por diferentes métodos de, como a lavagem ácida, a calcinação e a pirólise controlada (ARIYADEJWANICH *et al.*, 2003), e tem como objetivo maximizar a remoção de minerais indesejáveis e minimizar as perdas de carbono durante o processo (HUSSEIN *et al.*, 2016; SANTIAGO, 2020). O processo de desmineralização do carvão vegetal pode resultar em melhorias das suas características físicas como a redução da densidade aparente e do teor de cinzas, além de promover uma combustão mais eficiente e com menor emissão de poluentes atmosféricos (MARTÍNEZ *et al.*, 2019). Flores *et al.*, (2019) estudaram alternativas para diminuir a reatividade do carvão vegetal visando a produção de biocoque. Utilizando a desmineralização com HCl, os autores concluíram que 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.

A remoção de minerais como K, Na, Ca, Mg, Fe e Si do carvão vegetal altera sua reatividade química de forma vantajosa em aplicações metalúrgicas e termoquímicas. Esses minerais atuam como catalisadores indesejados durante reações de gaseificação, combustão e redução de óxidos metálicos, acelerando

reações de forma não controlada e causando variações indesejadas no desempenho do processo (Yang et al., 2020).

Portanto, a desmineralização parece ser um processo promissor para viabilizar a utilização de biocarvões em processos siderúrgicos. Vale mencionar que não há literatura que demonstre o efeito da desmineralização de biocarvões sobre o processo de redução de briquetes autorredutores de minério de ferro.

A presente pesquisa alinha-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 das Nações Unidas, com ênfase nas metas propostas pelos ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ao desenvolver soluções tecnológicas voltadas à otimização de processos siderúrgicos. No âmbito dos ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e dos ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), o estudo propõe a substituição de combustíveis fósseis por biocarvões e resíduos de biomassa, minimizando as emissões de CO<sub>2</sub> inerentes à produção de aço. Complementarmente, a pesquisa atende os ODS 7 (Energia Limpa e Acessível), visto que a desmineralização otimiza as propriedades físico-químicas dos biocarvões. Tal processo consolida rotas tecnológicas essenciais para a descarbonização e eficiência energética do setor siderúrgico.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar por meio de análise cinética o uso de biocarvão desmineralizado por rotas ácidas em briquetes autorredutores de minério de ferro. Além disso, esta pesquisa busca contribuir para o avanço do conhecimento sobre o uso de biocarvões como uma alternativa sustentável em processos siderúrgicos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito da desmineralização de biocarvões sobre as características químicas e físicas dos mesmos.
- Avaliar os efeitos da desmineralização de biocarvões sobre a redutibilidade de briquetes autorredutores de minério de ferro.
- Indicar rotas de processamento de biocarvões (desmineralização) que apresentam maior potencial para minimizar a geração de CO<sub>2</sub> no processo de autorredução.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOCARVÕES

Biocarvões são produzidos a partir da decomposição térmica de biomassas na ausência de oxigênio, etapa denominada pirólise, em que verifica-se a eliminação dos materiais voláteis e concentração de carbono (WAN *et al.*, 2020). Para Pandey; Daverey e Arunachalam (2020) biocarvões são compostos sólidos, altamente porosos e leves, apresentando teor de carbono em torno de 70% de forma estável. Zhang *et al.*, (2021) mencionam que resíduos agroindustriais e florestais, lodos municipais, estrumes e outros materiais ricos em carbono podem ser utilizados para produção de biocarvões.

O carvão vegetal derivado de resíduos agrícolas é a opção mais promissora para aplicação como redutor de carbono, isso porque os resíduos agrícolas *in natura* têm características pobres para uso direto na indústria siderúrgica, como alta umidade, baixa densidade energética, baixo valor calorífico, baixa capacidade de moagem, baixo teor de carbono e alto conteúdo de voláteis, portanto, a conversão para carvão criaria um produto de carbono com valor agregado por meio da conversão térmica (ou seja, pirólise), pois aumenta o teor de carbono fixo (NAJMI *et al.*, 2019).

Buates e Imai (2020) citam que a conversão de resíduos agrícolas em biocarvões é a melhor estratégia no que diz respeito a eliminação de resíduos quando comparada à queima, a rotas de combustão ou à queima da biomassa, uma vez que esta última pode ocasionar a liberação de aerossóis de carbono na atmosfera e, conseqüentemente, prejudicar a saúde humana.

Entretanto, as características químicas e físicas dos biocarvões são atreladas às matérias-primas e aos métodos de preparação, e são estas propriedades que demonstram as potencialidades de utilização dos biocarvões. Dahou *et al.*, (2021) demonstraram em seu trabalho que diferentes biomassas apresentam diferentes quantidades de elementos orgânicos. Segundo os autores, madeiras e biomassas lenhosas são ricas em cálcio, biomassas provenientes de gramas e palhas (palha de

arroz, por exemplo) são ricas em silício e biomassas provenientes de cascas e conchas são ricas em potássio.

Biocarvões têm sido utilizados como materiais adsorventes, em processo de gaseificação de blendas com coque, para utilização em alto fornos, uso como fertilizantes, na produção de energia, entre outras aplicações (BUATES; IMAI, 2020; MAREE; STRYDOM; BUNT, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). Wang *et al.*, (2020) ainda complementam que a utilização de biocarvões é uma excelente estratégia para sequestro de carbono.

Silva (2019) afirma que durante a pirólise, as moléculas maiores e mais complexas, que formam a biomassa, quebram-se em moléculas relativamente menores e mais simples e que, portanto, o tamanho das moléculas está relacionado à temperatura de pirólise.

De maneira geral, as principais fontes da biomassa são materiais de origem agrícola. Estudos recentes mostram que a produção de biocarvões têm sido uma alternativa promissora para essas fontes, pois, além de impedir que resíduos sejam depositados na natureza ou descartados de forma incorreta, ainda possibilita a produção de energia limpa, contribuindo para uma melhor qualidade de vida das pessoas envolvidas no processo (SANTOS; CORRÊA; FRANÇA, 2019).

### 3.2 PROCESSAMENTOS TÉRMICOS DA BIOMASSA

Em um cenário de crescente demanda por recursos energéticos que contribuam para a produção sustentável de energia, alguns autores têm focado seus estudos nos processamentos térmicos da biomassa, suas características, influências no produto gerado e seu impacto em todo o ciclo do processo (MESQUITA FILHO, 2019).

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que a energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada. Entretanto, durante os processos reais ocorre a degradação da qualidade da energia, fenômeno explicado pela Segunda Lei da Termodinâmica. Nesse contexto, o conceito de exergia torna-se fundamental,

pois quantifica a parcela da energia que pode ser efetivamente convertida em trabalho útil, considerando as condições do ambiente de referência.

Segundo Mesquita Filho (2019), a exergia é a forma mais adequada de avaliar a qualidade das diferentes formas de energia e seu impacto ambiental, pois permite identificar irreversibilidades do sistema. A chamada “destruição de exergia” não significa eliminação de energia, mas sim perda de capacidade de realização de trabalho devido a irreversibilidades como atrito, transferência de calor com diferença finita de temperatura e reações químicas não ideais.

Assim, a análise exergética possibilita uma avaliação mais precisa da eficiência de sistemas de cogeração, pois considera não apenas a quantidade de energia, mas também sua qualidade e o grau de degradação ao longo do processo (Gomes, 2020).

A transformação da biomassa pode ocorrer através de processos termoquímicos ou bioquímicos. A grande vantagem da conversão termoquímica refere-se a maior flexibilidade de uso de matéria prima e taxas de conversão mais rápidas. Inclusive, os métodos de conversão termoquímica, gaseificação e pirólise são técnicas atualmente também utilizadas com outra fonte, porém não renovável, o carvão mineral. O emprego mais comum de biomassa para energia é a combustão direta, seguida pela gaseificação, carbonização e pirólise (SILVA, 2019).

Sobre esse processo de transformação, Liu *et al.*, (2019) citam que ainda precisa ser amplamente estudado a uma baixa taxa de aquecimento, mas afirma que a reatividade da gaseificação aumenta com o aumento da taxa de aquecimento em temperaturas até 950°C. Porém, a taxa de aquecimento passa a ter um pequeno efeito na reatividade da gaseificação para temperaturas superiores.

### 3.3 RESÍDUOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES AGROINDUSTRIAIS

Os resíduos agrícolas são resultantes das atividades da colheita dos produtos agrícolas produzidos no campo. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, e a cada ano a área plantada e a produção vem aumentando, por não se ter conhecimento ou pesquisas suficientes, esses resíduos muitas vezes são

descartados sem a devida valorização (COLETI, 2019). Diversos pesquisadores têm estudado resíduos provenientes de atividades agroindustriais para utilização na produção de calor e energia. Abaixo, estão alguns dos resíduos mais encontrados:

- a) Eucalipto: A produção de carvão vegetal utilizando plantações de eucaliptos como matéria-prima e sua aplicação na indústria siderúrgica tem sido amplamente estudada (PADILLA *et al.*, 2018). No estudo feito por Barros (2019) para produzir Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico, o autor verificou que o eucalipto utilizado possuía um teor de cinzas de aproximadamente 1 % e que essa biomassa possui uma boa estabilidade térmica, iniciando a decomposição na faixa de temperatura entre 250 e 300 °C.
- b) Casca de coco: Para regiões com disponibilidade dessa biomassa, a casca de coco tem se mostrado uma boa fonte de matéria-prima na produção de carvão vegetal para usos residenciais, inclusive, com rendimentos superiores aos da madeira. O ponto ótimo para a produção do carvão (maior rendimento x teor de carbono fixo) encontra-se em 330 °C. A estrutura do carvão produzido da casca de coco é porosa, o que contribui para a redução da pressão de coqueificação desenvolvida no processo (SILVA *et al.*, 2008). Durante a coqueificação, a geração de voláteis pode provocar aumento da pressão interna na matriz carbonosa; contudo, a elevada porosidade do carvão de casca de coco facilita a difusão desses gases, contribuindo para a redução da pressão de coqueificação e para maior estabilidade estrutural do material. Essa biomassa normalmente possui baixo teor de enxofre (em torno de 0,07% para a casca calcinada).
- c) Pinus: O pinus é uma madeira de reflorestamento e é comum nos processos de fabricação de móveis maciços. Segundo Oliveira *et al.*, (2017) apesar de bastante comum à sua plantação, são escassos no Brasil estudos relacionados a utilização dos resíduos do processamento da madeira de *Pinus* e que visem agregar valor energético a biomassa, uma vez que grande parte do resíduo produzido é aplicado na queima

direta em fornos e caldeiras ou como forração de cama de frango em granjas. Segundo o autor, essa biomassa possui materiais voláteis em torno de 82%, cinzas que variam em média de 0,83% e carbono fixo próximo de 17,4%,

- d) Palha de trigo: Utilizado por Park *et al.*, (2010) como resíduo para produção de biomassa, apresentou produto sólido proveniente com alto percentual em massa de cinzas. Essa biomassa apresentou menor poder calorífico (24MJ/kg) comparado com o carvão mineral (26 MJ/kg) e da serragem de pinus (34 MJ/kg). Bagaço de Malte: O bagaço de malte é o principal resíduo da indústria cervejeira. Segundo Mildemberg (2019) para cada 100 L de cerveja produzidos, são gerados em torno de 20 kg de bagaço de malte seco e por isso, possui um volume considerável desse resíduo sendo gerado. Frente a isso, surge a necessidade de avaliar diferentes formas de reaproveitamento deste material. Em estudo feito por Massardi; Massini e Silva (2020) para caracterizar o bagaço de malte a fim de que seja proposto a destinação final para essa biomassa, o autor chegou na conclusão que esse material possui aproximadamente 3,75% de cinza. Segundo Oliveira *et al.*, (2017) a indústria de processamento da madeira brasileira apresenta, em média, um aproveitamento baixo do produto principal, em torno de 40%, sendo o restante transformado em resíduos e conforme Mildemberg (2019) o bagaço de malte, representa aproximadamente 85% dos subprodutos gerados no processo industrial de produção de cervejas, além disso, este material possui uma grande disponibilidade ao longo do ano e baixo ou nenhum custo para a sua aquisição.
- e) Casca de arroz: Possui alto percentual de cinzas (em torno de 90% para a casca de arroz calcinada e 40% para casca de arroz *in natura*, podendo ser um ponto negativo para misturas de carvão-biomassa (MILDEMBERG, 2019). Essa biomassa normalmente possui baixo teor de enxofre (em torno de 0,01% para a casca calcinada).

f) Casca de café: Setter (2019) diz que esta é uma biomassa abundante, pois o Brasil é líder na produção de café, com 2,2 milhões de hectares de área cultivada. As biomassas residuais da cadeia produtiva do café podem ser utilizadas na conversão termoquímica e possui carbono fixo em torno de 19,36%, teor de cinza em torno de 3,5% e 78% de materiais voláteis. Segundo os autores as razões de alto teor de material volátil e carbono fixo estão relacionadas a reatividade do combustível.

### 3.4 PROCESSOS DE DESMINERALIZAÇÃO

O processo de desmineralização de carvões pode ocorrer por rotas de lixiviação ácida (STEEL; PATRICK, 2001), lixiviação alcalina-ácida (BEHERA; CHAKRABORTY; MEIKAP, 2017; OGUNSAKIN *et al.*, 2022) e lixiviação alcalina (BALÁŽ *et al.*, 2001; SAYDUT *et al.*, 2011). A desmineralização por lavagem ácida, ocorre com a imersão do carvão vegetal em soluções ácidas, como ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, que reagem com os minerais, promovendo sua dissolução ou extração (FLORES *et al.*, 2019). He *et al.*, (2021) mencionam que a desmineralização inibe a reatividade da gaseificação de carvão em baixa conversão, especialmente para o carvão com alto teor de cinzas. Esta inibição sobre a gaseificação é ocasionada principalmente pela diminuição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Ogunsakin *et al.*, (2022) conclui em que o carvão tratado com ácido clorídrico apresentou uma redução de aproximadamente 30% no teor de cinzas, indicando a remoção de íons metálicos em grupos de carboxilato de metal. Steel e Patrick (2001) estudaram a desmineralização de um carvão betuminoso usando HF e íons férricos. Neste estudo foi utilizado um carvão com alto teor de volátil (não citado pelos autores), com um tamanho de partícula de <500  $\mu\text{m}$ , e um teor de cinzas de 7,9%. Foi feita a desmineralização com HF seguido de  $\text{HNO}_3$ . O tempo de residência da reação e a temperatura para ambos os tratamentos foram de 3 h e 65°C, respectivamente. HF reduz o teor de cinzas para aproximadamente 2,6%. O  $\text{HNO}_3$  reduz ainda mais o teor de cinzas para aproximadamente 0,6%.

Jorjani; Chapi e Khorami (2011) estudaram a produção de carvão ultra limpo por pré-tratamento por irradiação de micro-ondas e lixiviação sequencial com HF seguido de  $\text{HNO}_3$ . As amostras de carvão apresentaram inicialmente teores de cinzas de 8,31 e 10,36%. Estes carvões foram desmineralizados com a combinação de pré-tratamento por irradiação de micro-ondas e processos de lixiviação ácida dupla com HF seguido de  $\text{HNO}_3$  em um reator batelada. Para as amostras que foram submetidas ao micro-ondas e lixiviadas com HF, a redução de cinzas alcançou até 82%. O produto lixiviado com HF irradiado por micro-ondas foi lixiviado ainda novamente com uma solução de  $\text{HNO}_3$  1,4 M a uma temperatura de lixiviação de 65 °C. Os autores mencionaram que o teor de cinzas foi reduzido de 2,57% para 0,69% por lixiviação com a solução de  $\text{HNO}_3$  por 1 h e de 2,44% para 0,39% por lixiviação com a solução de  $\text{HNO}_3$  por 3 h. Em outro trabalho Wu e Steel (2007) estudaram a desmineralização de um carvão betuminoso usando HF e íons férricos. No primeiro estágio usa ácido fluorídrico (HF) a 65 °C reduz o teor de cinzas de 5,30% para 1,37%. A lixiviação subsequente por íons férricos diminui ainda mais o teor de cinzas para 990 ppm. Rubiera *et al.* (2003) estudaram um carvão betuminoso altamente volátil com 6% de cinzas e fração de tamanho de 1–2 mm, e que foi submetido a desmineralização química por meio de lixiviação com ácido fluorídrico e nítrico. Os experimentos foram realizados com uma amostra de carvão de 30 g e um volume de solução de 100 mL. O carvão foi tratado com 25% HF por 8 h a 60 °C, lavado com água destilada quente e embebido em 25%  $\text{HNO}_3$  por 16 h a 60 °C e finalmente lavado com água destilada quente. O teor de cinzas do carvão limpo foi reduzido para 0,3%. Por fim, Alam; Moghaddam e Omidkhah (2009), em seu trabalho, realizaram a desmineralização de carvão com HCl e  $\text{HNO}_3$ . Os autores concluíram que o uso de  $\text{HNO}_3$  na temperatura: 90 °C, concentração de ácido de 30% e taxa de agitação: 1000 rpm diminuiu em 53,2% o teor de cinza.

Desta forma, é possível notar que a desmineralização ácida tem grande potencial para a redução do teor de cinzas de biocarvões, e, portanto, a falta de pesquisas sobre o uso de biocarvões desmineralizados na siderurgia é um incentivador para o desenvolvimento desta pesquisa.

## 3.5 PROCESSO DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

### 3.5.1 O minério de ferro

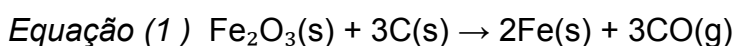
O minério de ferro é constituído majoritariamente por óxidos de ferro, sendo a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as fases mineralógicas mais abundantes e de maior interesse industrial. Além dessas, a wustita ( $\text{FeO}$ ) e o ferro metálico ( $\text{Fe}$ ) podem ser observados como fases intermediárias ou produtos finais durante processos de redução térmica (JUNCA, 2014).

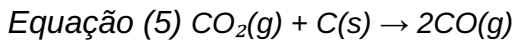
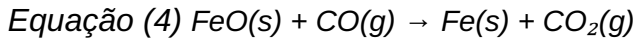
Do ponto de vista termodinâmico, cada óxido apresenta diferentes estados de oxidação do ferro e distintas energias livres de formação, o que condiciona sua estabilidade em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Esses fatores governam a sequência de transformação das fases durante a redução, influenciando diretamente a cinética do processo e a eficiência de conversão do óxido em ferro metálico (REIS, 2008).

### 3.5.2 Redução direta do minério de ferro

A redução do minério de ferro consiste na remoção progressiva do oxigênio dos óxidos, promovendo a formação de ferro metálico. Na rota de redução direta, o agente redutor é, em geral, o carbono sólido ou o monóxido de carbono gasoso, gerado a partir da decomposição térmica do carvão mineral, coque ou carvão vegetal. O mecanismo global do processo pode ocorrer por reações sólido–sólido ou sólido–gás, dependendo das condições operacionais, como temperatura, composição gasosa e área superficial do material reagente (MOURÃO, 1988).

As reações fundamentais que descrevem a redução ferro–carbono pode ser expressas pelas Equações (1) a (5):





A última equação corresponde à reação de Boudouard, responsável pela regeneração do monóxido de carbono no sistema. Essa reação é endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) e termodinamicamente favorecida em temperaturas superiores a aproximadamente 700 °C, sendo determinante para o controle da razão CO/CO<sub>2</sub> na fase gasosa (JANSEN et al., 2022).

Do ponto de vista cinético, a taxa global de redução pode ser limitada tanto pela difusão gasosa através da camada de produtos quanto pela reação química na interface sólido–gás, sendo essa limitação fortemente dependente da temperatura e da porosidade do material carbonáceo empregado.

### 3.5.3 Conceitos termodinâmicos sobre a redução do ferro

A análise termodinâmica da redução dos óxidos de ferro fundamenta-se na avaliação da energia livre de Gibbs associada às reações químicas que ocorrem no sistema ferro–oxigênio. Essa grandeza termodinâmica representa o critério fundamental para a previsão da espontaneidade das reações de redução, uma vez que incorpora, de forma integrada, os efeitos energéticos e entrópicos do processo, os quais são fortemente dependentes da temperatura de operação (REIS, 2008; JUNCA, 2014).

Nesse contexto, a viabilidade termodinâmica da conversão dos óxidos de ferro em ferro metálico está diretamente relacionada às condições de equilíbrio estabelecidas entre a fase sólida e a atmosfera redutora. Temperaturas elevadas tendem a favorecer reações endotérmicas associadas à redução, além de promover o aumento da entropia do sistema, contribuindo para o deslocamento do equilíbrio

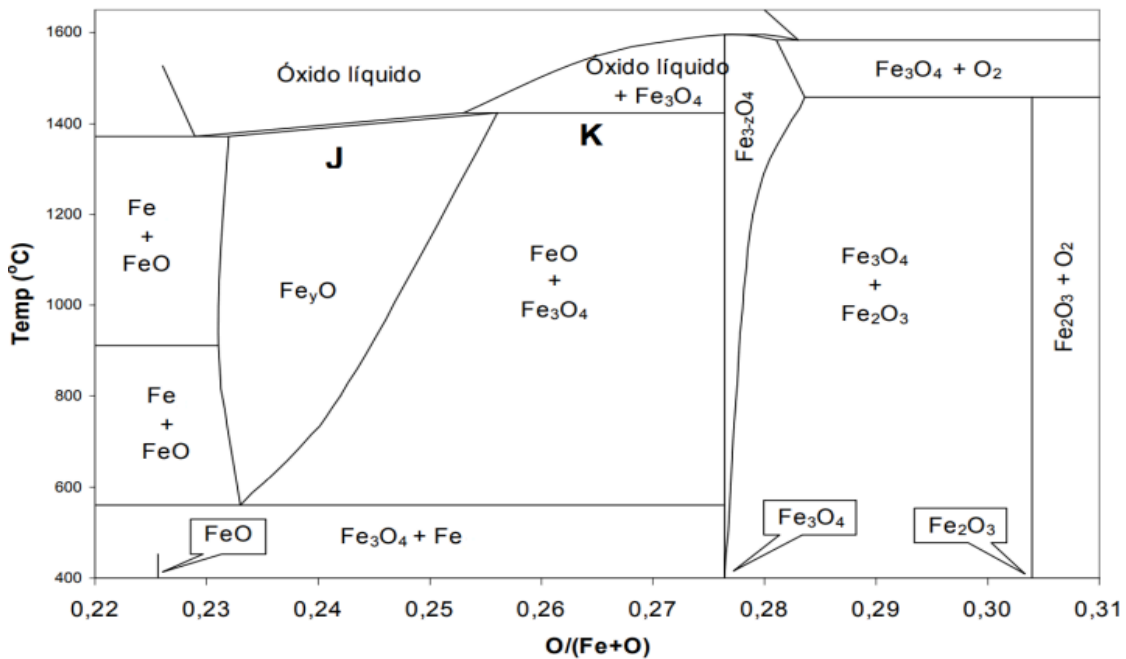
químico no sentido da formação do ferro metálico (MOURÃO, 1988; YALLICO, 2011).

Assim, o controle da temperatura e da composição da fase gasosa, especialmente da razão entre monóxido e dióxido de carbono, é determinante para assegurar condições termodinamicamente favoráveis ao processo de redução, conforme amplamente discutido na literatura clássica da metalurgia extrativa (REIS, 2008; MCCAMMON; LIU, 1984).

O equilíbrio da reação de Boudouard exerce papel central na redução dos óxidos de ferro, uma vez que a razão entre CO e CO<sub>2</sub> define o potencial redutor da atmosfera. Em condições de equilíbrio, o aumento da pressão total do sistema desloca a reação no sentido da formação de CO<sub>2</sub> e carbono sólido, mantendo aproximadamente constante a relação CO/CO<sub>2</sub> (YALLICO, 2011).

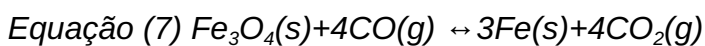
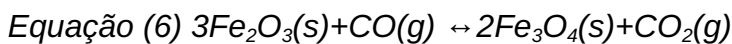
O comportamento das fases do ferro em função da temperatura pode ser analisado por meio do diagrama de fases ferro–oxigênio (Figura 1). Esse diagrama evidencia que a wustita apresenta estabilidade apenas acima de aproximadamente 560 °C. Abaixo dessa temperatura, ocorre sua decomposição em magnetita e ferro metálico, alterando a rota reacional da redução (REIS, 2008).

Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema ferro – oxigênio.



Fonte: (REIS, 2008)

Para temperaturas inferiores a 570 °C, a redução ocorre predominantemente pelas Equações (6) e (7):



Enquanto que, para temperaturas superiores a 570 °C, tornam-se termodinamicamente favorecidas as reações envolvendo a formação intermediária de wustita, conforme as Equações (8) e (9):



Essas diferenças de rota reacional demonstram que a temperatura é um parâmetro crítico no controle do mecanismo de redução, influenciando tanto a estabilidade das fases quanto a velocidade das reações químicas envolvidas (JUNCA, 2014; MCCAMMON; LIU, 1984).

Dessa forma, a integração entre os aspectos termodinâmicos e cinéticos é fundamental para a correta interpretação do processo de redução do minério de ferro, especialmente em sistemas que utilizam fontes alternativas de carbono, como o carvão vegetal, nos quais a reatividade e a estrutura porosa do redutor desempenham papel decisivo no desempenho do processo.

### 3.6 ESTUDO CINÉTICO PARA REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

O estudo cinético da redução do minério de ferro constitui uma etapa fundamental para a compreensão dos fenômenos físico-químicos que governam a velocidade e o mecanismo das reações envolvidas nos processos metalúrgicos. A análise cinética permite a determinação de parâmetros essenciais, como energia de ativação, fator pré-exponencial e mecanismo controlador da reação, fornecendo subsídios técnicos para a interpretação dos resultados experimentais e para a otimização das condições operacionais de processos de redução direta (RESTIVO, 2003).

A redução dos óxidos de ferro ocorre de forma sequencial, passando, em geral, pelas fases hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e wustita ( $\text{FeO}$ ), até a formação do ferro metálico. Cada uma dessas etapas pode apresentar comportamento cinético distinto, sendo influenciada por fatores como temperatura, composição da atmosfera redutora, características físico-químicas do agente redutor e propriedades estruturais do minério, tais como porosidade e área superficial específica (MOURÃO, 1988).

Em faixas de temperatura mais baixas, a cinética da redução tende a ser controlada predominantemente pela reação química na interface sólido-gás. À medida que a temperatura aumenta, a formação de camadas de produtos pode introduzir resistências difusionais, fazendo com que a difusão de espécies gasosas através dessas camadas se torne o mecanismo limitante do processo. Dessa forma, a cinética da redução do minério de ferro é frequentemente descrita como um processo multietapas, no qual diferentes mecanismos controladores podem coexistir

ou se suceder ao longo do aquecimento (SHALIMOV, 1980; WARCZOK; UTIGARD, 1998).

Nesse contexto, técnicas experimentais como a análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) têm sido amplamente empregadas para o estudo cinético da redução do minério de ferro, especialmente sob condições não isotérmicas. Esses métodos permitem o acompanhamento contínuo da variação de massa da amostra em função da temperatura, possibilitando a identificação de eventos reacionais distintos e a aplicação de modelos cinéticos adequados à interpretação dos dados obtidos (VYAZOVKIN et al., 2011).

### 3.6.1 Modelo cinético de Coats–Redfern

O modelo cinético de Coats–Redfern é um método integral amplamente utilizado para a análise de dados cinéticos obtidos em condições não isotérmicas, particularmente em estudos de decomposição e redução de materiais sólidos. Desenvolvido por Coats e Redfern (1965), esse modelo baseia-se na integração da equação cinética geral associada ao grau de conversão, assumindo uma taxa de aquecimento constante e adotando aproximações matemáticas que permitem a linearização dos dados experimentais.

A principal vantagem do método de Coats–Redfern reside na possibilidade de avaliar diferentes mecanismos controladores do processo por meio de funções matemáticas pré-definidas do grau de conversão. Essas funções representam modelos teóricos associados a mecanismos de reação química de diferentes ordens, processos difusionais e fenômenos de nucleação e crescimento de fases sólidas. A identificação do mecanismo controlador é realizada, geralmente, pelo ajuste linear dos dados experimentais e pela análise do coeficiente de correlação, sendo selecionado o modelo que apresenta melhor concordância com os resultados experimentais (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023).

A aplicação do modelo de Coats–Redfern em estudos de redução de minério de ferro tem se mostrado particularmente relevante, uma vez que permite a

determinação da energia de ativação em diferentes intervalos de temperatura, evidenciando a ocorrência de múltiplos estágios cinéticos ao longo do processo. Essa abordagem possibilita uma interpretação mais realista da complexidade do fenômeno de redução, especialmente em sistemas que utilizam agentes redutores alternativos, como biomassas e carvões vegetais (CARVALHO, 2012).

Por meio deste modelo, podemos utilizar equações pré-definidas de mecanismos controladores, podendo definir o mecanismo por tentativa e erro. Algumas equações comumente utilizadas para estudo cinético da redução de minério de ferro estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Sugestões matemáticas do mecanismo controlador que serão utilizadas na investigação cinética.

Símbolo	Mecanismo	G( $\alpha$ )
CR1	Reação Química de 1ª Ordem	$-\ln(1-\alpha)$
CR2	Reação Química de 2ª Ordem	$[1/(1-\alpha)] - 1$
CR3	Reação Química de 3ª Ordem	$0,5[(1-\alpha)^{-2} - 1]$
D1	Difusão de uma direção	$\alpha^2$
D2	Difusão de duas direções	$(1-\alpha) - \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Difusão de três direções	$[[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}]^2$
D4	Difusão de Jander	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
N1	Nucleação 1/2 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
N2	Nucleação 1/3 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
N3	Nucleação 2/3 de Avrami–Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$

Fonte: (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023)

O grau de conversão ( $\alpha$ ) representa a fração reagida do material ao longo do tempo, sendo um parâmetro adimensional que varia entre 0 e 1, no qual  $\alpha = 0$  corresponde ao material completamente não reagido e  $\alpha = 1$  indica a conversão total. Em estudos cinéticos baseados na variação de massa, como em análises termogravimétricas, o grau de conversão pode ser determinado pela razão entre a massa reagida em determinado tempo e a massa total passível de reação, sendo expresso por  $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$ , em que  $m_0$  corresponde à massa inicial da

amostra,  $m_t$  representa a massa da amostra no tempo  $t$  e  $m_f$  refere-se à massa final após completa conversão.

### 3.7 CARVÃO VEGETAL NO PROCESSO DE REDUÇÃO DO FERRO

A crescente preocupação com os impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis tem impulsionado a busca por alternativas sustentáveis na indústria siderúrgica. Nesse cenário, o carvão vegetal destaca-se como um agente redutor de origem renovável, com potencial para substituir parcial ou totalmente o carvão mineral e o coque em processos de redução do minério de ferro, contribuindo para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa (COLETI, 2019).

#### 3.7.1 O conceito de biomassas

A biomassa é definida como todo material orgânico de origem vegetal ou animal passível de aproveitamento energético. No contexto industrial, as biomassas vegetais, provenientes de resíduos agrícolas, florestais ou de culturas energéticas, têm recebido destaque devido ao seu caráter renovável e à capacidade de capturar dióxido de carbono durante o crescimento das plantas, por meio do processo de fotossíntese (CGEE, 2015).

Quando utilizadas como fonte de energia ou matéria-prima em processos térmicos, as biomassas liberam o carbono previamente fixado, configurando um ciclo de carbono considerado neutro do ponto de vista das emissões líquidas de  $\text{CO}_2$ . Essa característica confere às biomassas um papel estratégico no desenvolvimento de rotas industriais mais sustentáveis, especialmente em setores intensivos em carbono, como a siderurgia (COLETI, 2019).

#### 3.7.2 O conceito de carvão vegetal

O carvão vegetal é obtido por meio da carbonização da biomassa lignocelulósica, geralmente madeira, em um processo de pirólise lenta realizado em atmosfera controlada. Esse tratamento térmico promove a eliminação de grande

parte dos constituintes voláteis da biomassa, resultando em um material sólido com elevado teor de carbono fixo, alta porosidade e bom poder calorífico (YALLICO, 2011).

As propriedades físico-químicas do carvão vegetal, como elevada área superficial específica, estrutura porosa bem desenvolvida e baixos teores de enxofre e cinzas, tornam-no particularmente adequado para aplicações metalúrgicas. Além disso, sua elevada reatividade favorece a geração de monóxido de carbono, agente redutor fundamental nos processos de redução indireta dos óxidos de ferro (SANTOS et al., 2021).

### 3.7.3 Alternativas siderúrgicas com carvão vegetal

O carvão vegetal já é empregado em diferentes etapas da cadeia siderúrgica, especialmente na produção de ferro-gusa em altos-fornos de pequeno e médio porte e em processos de redução direta. No Brasil, o uso de carvão vegetal apresenta relevância histórica e estratégica, uma vez que o país dispõe de ampla disponibilidade de recursos florestais e tradição no emprego desse material na siderurgia (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022).

Estudos recentes indicam que o carvão vegetal e os biocarvões podem ser utilizados na produção de briquetes autorredutores de minério de ferro, apresentando desempenho cinético comparável ou superior ao de agentes redutores fósseis. Além dos benefícios ambientais, como a redução das emissões de dióxido de carbono e do teor de enxofre no produto final, essas alternativas podem contribuir para a diversificação da matriz energética e para o fortalecimento de cadeias produtivas baseadas em recursos renováveis (YOKOYAMA et al., 2014; COLETI et al., 2020).

Dessa forma, a integração do estudo cinético da redução do minério de ferro com o uso de carvão vegetal como agente redutor configura uma abordagem tecnicamente viável e ambientalmente favorável, alinhada às demandas contemporâneas por processos siderúrgicos mais eficientes e sustentáveis.

## 4. MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO BIOCARVÃO

Os biocarvões produzidos neste projeto foram de resíduos de origem vegetal (Acácia negra) comercial. Em seguida, foram realizadas as etapas de caracterização dos biocarvões para determinar os teores de carbono e enxofre total (CS) de cada amostra, bem como determinação do carbono fixo teor de cinzas e materiais voláteis. Foi determinada também a área superficial dos biocarvões antes e após a desmineralização, bem com análises de FTIR/ATR, poder calorífico e ICP.

### 4.2 MOAGEM DOS CARVÕES

Os carvões inicialmente passaram por uma etapa de moagem, em um moinho de bolas planetário da marca Servitech, foram colocadas 100 g de carvão vegetal em um jarro de porcelana da mesma marca do equipamento com volume de 1 L, com uma carga (esferas de alta alumina entre 15 a 20 mm) preenchendo 1/2 do jarro durante 15 minutos com rotação fixa em 400 RPM. Em seguida o carvão foi transferido para uma peneira com abertura de 200 U.S. mesh, gerando assim fração denominada finos (partículas abaixo de 75  $\mu\text{m}$ ). A faixa de granulometria foi definida com base na norma ABNT NBR 7181. As amostras foram separadas e quarteadas individualmente pelo método de pilhas cônicas, com a finalidade de se obter alíquotas que representam estatisticamente toda a amostra, para realização das análises químicas e físicas.

### 4.3 PROCESSO DE DESMINERALIZAÇÃO

#### 4.3.1 Planejamento Experimental e análise estatística

Nesta etapa foi realizada uma programação experimental  $2^2+2$ , com dois fatores e dois níveis, em que as variáveis foram concentração molar do ácido utilizado no processo de desmineralização e razão sólido-líquido. Foram utilizados

neste trabalho 2 ácidos ( $H_2SO_4$  e  $HCl$ ). A análise estatística dos dados foi realizada utilizando o software Statistica, versão 12.5 trial. Todos os testes estatísticos foram conduzidos com um nível de significância de  $\alpha = 0,05$ , correspondendo a um intervalo de confiança de 95%. Para investigar a relação entre as variáveis independentes (relação sólido-líquido e concentração molar de ácido) e as variáveis dependentes (área superficial, carbono fixo e massa de cinzas) nos biocarvões desmineralizados, foi aplicado o teste de análise de variância (ANOVA). Para observar os efeitos sobre as variáveis dependentes, foram obtidos diagramas de Pareto para cada uma delas.

#### 4.3.2 Condições de processo

Para o processo de desmineralização, foram colocadas 5 g de carvão vegetal já processado em 12 erlenmeyer de 250 ml variando a concentração molar das soluções ácidas (0,5, 1 e 1,5 M) e a razão sólido líquido (1:10, 1:20 e 1:15), sendo, em seguida mantidas em agitação, em um agitador orbital, por 24 horas, em temperatura ambiente. Na sequência, cada amostra foi filtrada individualmente utilizando um papel filtro quantitativo de faixa azul, e em seguida, lavada com água deionizada. Após, as amostras foram colocadas na estufa para secagem. Foi realizada análise química (por ICP-OES) das soluções após a etapa de desmineralização visando identificar os componentes removidos no processo.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Foram determinados os teores de carbono e enxofre total (CS) de cada amostra, bem como determinação do carbono fixo teor de cinzas e materiais voláteis. Foi determinada também a área superficial dos biocarvões antes e após a desmineralização bem com análises de FTIR. Foram feitas as análises cinéticas da combustão a fim de determinar a mudança da energia de ativação ocasionada pelo processo de desmineralização dos biocarvões em uma termobalança.

#### 4.4.1 Análise de poder calorífico

Para a determinação do poder calorífico dos biocarvões foi utilizada a bomba calorimétrica da marca IKA modelo C200 . A bomba calorimétrica é preenchida com uma quantidade conhecida de água destilada. A temperatura inicial da água é registrada antes da combustão. As amostras dos biocarvões foram pesadas com precisão em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AUW220 com resolução de 0,0001g , em torno de 0,5 a 1 grama e colocadas na cápsula de combustão dentro da câmara da bomba calorimétrica. As amostras passaram pelo processo de combustão onde cada amostra é queimada em uma câmara fechada, com oxigênio fornecido automaticamente pela bomba. A ignição é feita por meio de um dispositivo elétrico. Após a combustão, o aumento de temperatura da água é usado para calcular a quantidade de calor liberado. O poder calorífico é então calculado pelo equipamento que fornece o resultado em cal/g em tela. Esse processo proporciona uma análise precisa do valor energético do combustível testado, essencial para avaliar sua eficiência e potencial de uso.

#### 4.4.2 Análise de carbono e enxofre total CS

As análises de carbono e enxofre foram feitas no equipamento da marca LECO modelo SC-832 por meio de combustão a alta temperatura, seguida de detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR). Esse processo permite determinar com precisão os teores desses elementos. Uma quantidade precisa de 0,15g das amostras foram pesadas em um cadinho cerâmico previamente calcinado. As amostras foram inseridas em um forno que opera a 1350 °C em um ambiente de oxigênio puro. Durante a combustão, o carbono presente na amostra é convertido em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o enxofre em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Após um tempo pré-determinado, oxigênio adicional é introduzido por meio de uma lança

cerâmica para assegurar a combustão completa de materiais refratários. Os gases secos são direcionados para células de detecção infravermelha que medem as concentrações de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> com base na absorção de energia infravermelha em comprimentos de onda específicos. O software Cornerstone da LECO realiza os cálculos quantitativos e armazena todos os dados da análise.

#### 4.4.3 Teor de carbono fixo, cinzas e voláteis

As alíquotas para esta análise foram selecionadas imediatamente após a moagem, antes do processo de peneiramento. As alíquotas foram obtidas pelo método de pilhas cônicas, deste modo, representando estatisticamente todas as faixas dos carvões (JUNCA, 2014). Para determinação da quantidade do carbono fixo, cinzas e voláteis foi utilizada uma balança termogravimétrica da marca NETZSCH modelo STA 449F3. Inicialmente as amostras foram inseridas na termobalança sob um fluxo de nitrogênio de 40 mL/minuto, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, aquecida de 30 até 1100 °C. A massa perdida nesta etapa é referente a massa de voláteis da amostra. A amostra remanescente permaneceu no cadinho e foi novamente aquecida com a mesma taxa de aquecimento e mesma temperatura. Nesta etapa, a amostra utilizada foi o ar sintético com fluxo de 40 mL/minuto, a massa consumida nesta etapa será o teor de carbono fixo, e a massa restante no cadinho serão as cinzas (SANTOS et al., 2021).

#### 4.4.4 Análise determinação do tamanho de partículas

A análise granulométrica consiste em quantificar o tamanho das partículas contidas no material, o ensaio foi realizado por granulômetro a laser, utilizando o equipamento da marca CILAS modelo 1064, o agente dispersante foi a água, com agitação de ultrassom por 60 segundos.

#### 4.4.5 Análise de espectroscopia FTIR/ATR.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR/ATR) é uma técnica utilizada para identificar grupos funcionais e caracterizar qualitativamente e, em alguns casos, quantitativamente materiais orgânicos e inorgânicos. As amostras nesta etapa foram colocadas diretamente sobre o cristal ATR de diamante do equipamento da marca BRUKER modelo TENSOR II, sem necessidade de preparação complexa. Onde o feixe de luz infravermelha emitido pelo espectrômetro FTIR incide sobre o cristal ATR e penetra superficialmente na amostra por meio de ondas evanescentes. A radiação que retorna é captada pelo detector, formando um espectro que representa as vibrações moleculares dos componentes da amostra. A coleta do espectro foi feita em uma faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 200 varreduras. O espectro obtido foi analisado com base nas bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes, permitindo a identificação de compostos dos biocarvões.

#### 4.4.6 Análise ICP - OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES))

A Análise de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma técnica espectrométrica utilizada para determinar a concentração de elementos químicos, especialmente metais e alguns não-metais, em amostras líquidas. Na técnica ICP, a amostra é introduzida em um plasma de argônio altamente energético (temperatura > 6000 °C), onde os átomos são excitados. Esses átomos, ao retornarem ao estado fundamental, emitem luz em comprimentos de onda específicos de cada elemento. A intensidade dessa luz é medida por um espectrômetro, permitindo a quantificação precisa dos elementos presentes. Nesta etapa o objetivo foi verificar a eficiência da desmineralização, avaliando a concentração de elementos inorgânicos residuais após o tratamento.

#### 4.4.7 Análise do tamanho de área superficial específica (BET)

A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método de adsorção física de gás, segundo a teoria de Brunauer–Emmett–Teller (BET). As análises foram conduzidas em analisador de área superficial modelo Quantachrome NOVA 1200e, utilizando nitrogênio ( $N_2$ ) como gás adsorvente. Inicialmente, as amostras foram submetidas a etapa de pré-tratamento (degaseificação) com a finalidade de remover umidade, gases fisicamente adsorvidos e possíveis contaminantes superficiais que pudessem interferir nos resultados. O procedimento de degaseificação foi realizado sob vácuo inferior a 0,02 mmHg, a uma temperatura de 300 °C, por um período de 3 horas, assegurando a completa limpeza da superfície e a estabilização da massa da amostra.

Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas sob atmosfera inerte e submetidas à análise de adsorção de nitrogênio a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido). O método BET baseia-se na determinação da quantidade de gás adsorvido em diferentes pressões relativas ( $P/P_0$ ), geralmente na faixa de 0,05 a 0,30, intervalo no qual a equação BET apresenta comportamento linear. A partir da construção da isoterma de adsorção e da aplicação da equação BET, foi possível determinar o volume de monocamada adsorvida, sendo então calculada a área superficial específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) considerando a área ocupada por uma molécula de  $N_2$  (0,162  $nm^2$ ).

#### 4.5 CONFECÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES

Nesta etapa foram confeccionados briquetes autorredutores de minério de ferro contendo os biocarvões desmineralizados e o carvão sem o processo de desmineralização. Foi realizado um balanço de massa para elaborar a composição das misturas de cada briquete, por meio de uma programação experimental adotando o tipo de carvão e granulometria do carvão como variáveis. Todas as

misturas foram balanceadas respeitando a relação fixa de 0,8 entre o C/O (teor de carbono subestequiométrico), ou seja, foi empregada apenas 80% da quantidade teórica de carbono necessária para reagir totalmente com o oxigênio disponível. O teor de bentonita, dolomita e umidade foram fixadas em 1% em massa para cada. Foi adotada uma nomenclatura para diferenciar cada tipo de briquete e sua razão sólido líquido e molaridade, onde STD é o carvão sem o processo de desmineralização, A até C1 (desmineralizadas com ácido sulfúrico) e de D a F1 (desmineralizadas com ácido clorídrico), o balanço de massa e nomenclatura de cada amostra pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura e Balanço de massa para confecção dos briquetes.

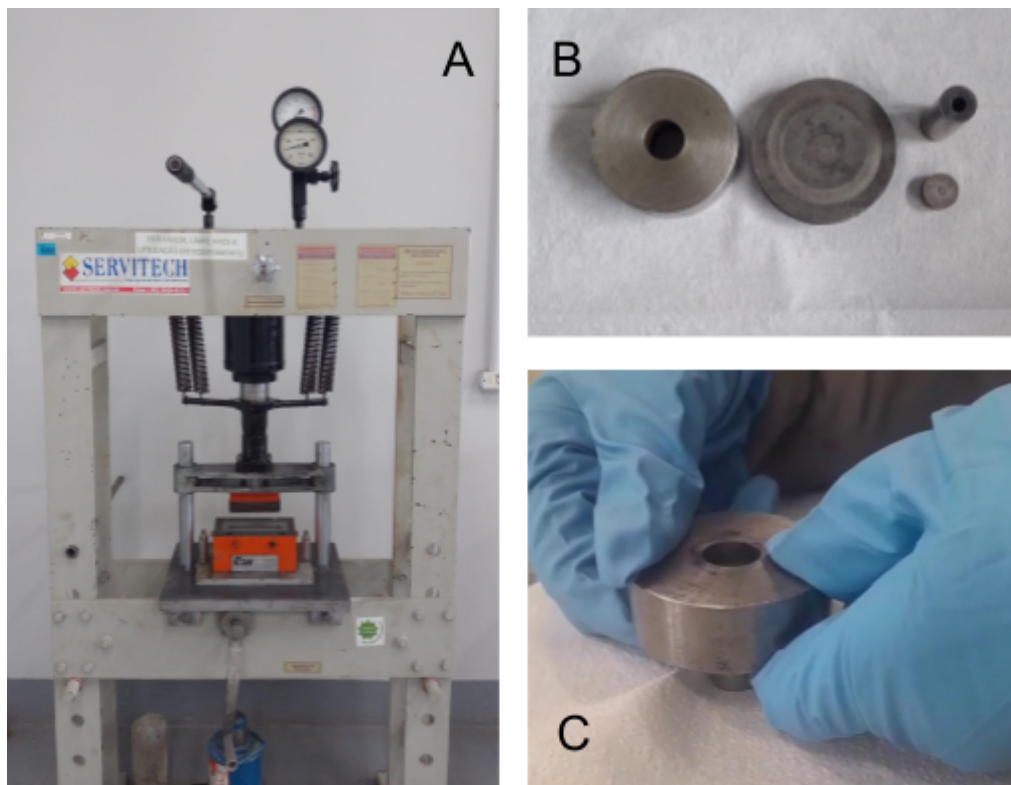
Amostras	Nomenclatura			Matéria prima em percentual de massa (%)				
	Ácido	M (mol/L)	Sólido/Líquido	Minério de Ferro	Carvão	Bentonita	Dolomita	Água
STD	-	-	-	78,7	18,2	1	1	1
A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	01:10	75,3	21,6	1	1	1
A1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	01:20	77,1	19,8	1	1	1
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	01:10	73,3	23,6	1	1	1
B1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	01:20	75,3	21,6	1	1	1
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	01:15	72,6	24,3	1	1	1
C1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	01:15	76,1	20,8	1	1	1
D	HCl	0,5	01:10	76,9	20	1	1	1
D1	HCl	0,5	01:20	77,7	19,2	1	1	1
E	HCl	1,5	01:10	77,2	19,7	1	1	1
E1	HCl	1,5	01:20	77,5	19,4	1	1	1
F	HCl	1	01:15	77,9	19	1	1	1
F1	HCl	1	01:15	77,7	19,2	1	1	1

Fonte: O autor (2025)

Os componentes para cada mistura foram pesados individualmente e homogeneizados manualmente. Foi utilizado 1 g de massa fixa de mistura para cada briquete confeccionado em escala laboratorial. Estes foram confeccionados em uma prensa hidráulica da marca Icon, modelo 2X12-15 (Figura 2-A), em uma matriz de

aço 1020, usinada com abertura circular de 12mm (Figura 2-B). Foram prensados por 1 minuto sob uma pressão de 0,3 MPa, de modo que os briquetes possuam 2 mm de espessura e desmoldados (Figura 2-C).

Figura 2- A - Prensa utilizada na briquetagem. B - Matriz utilizada na briquetagem - C - Desmoldagem do briquete



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

#### 4.6 PROCESSO DE REDUÇÃO DOS BRIQUETES

Os briquetes produzidos na etapa anterior foram submetidos a testes de redução em uma termobalança termogravimétrica da marca NETZSCH modelo STA 449F3, utilizando um cadinho de alumina próprio para massas maiores para posicionamento do briquete. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera inerte, sob o fluxo de 40 mL/minuto, com aquecimento de 35 até 1100 °C com taxa de aquecimento de 10, 15 e 20 °C/minuto a fim de investigar a influência do processo de desmineralização dos biocarvões sobre o processo de autorredução. Foi

realizada a investigação cinética do processo de autorredução a fim de compreender a alteração da energia de ativação causada pela desmineralização dos biocarvões. Desta forma, foi possível apontar os efeitos causados pela desmineralização dos biocarvões sobre o processo de redução dos briquetes autorredutores de minério de ferro. Adotou-se um método cinético não isotérmico com, no mínimo, três diferentes taxas de aquecimentos para ter uma maior precisão dos parâmetros cinéticos determinados.

#### 4.7 ANÁLISE CINÉTICA

Foram realizadas análises cinéticas de todas as composições dos briquetes visando determinar a energia de ativação e mecanismos controladores envolvidos na redução. O estudo cinético foi conduzido pelo método não isotérmico pelo modelo de Coats–Redfern.

A análise pelo modelo de Coats–Redfern, em que  $g(\alpha)$  representa o modelo integral do mecanismo controlador, apresentado na Tabela 1. O mecanismo controlador e a energia de ativação foram determinados comparando a linearidade do  $\log(g(\alpha)) \times 1/T$ , tendo como o modelo com o maior valor de  $R^2$  o escolhido (RAZA; ABU-JDAYIL; INAYAT, 2023). Para calcular a fração reagida ( $\alpha$ ), foi utilizada a equação 10:

$$\text{Equação (10)} \quad \ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta Ea} \right) - \frac{Ea}{RT}$$

Onde:  $g(\alpha)$  – Função integral do modelo cinético, dependente do mecanismo de reação. É obtida a partir da integração da função diferencial  $f(\alpha)$ , que descreve o modelo de conversão.

$\alpha$  – Grau de conversão da reação (adimensional).

T – Temperatura absoluta (K).

A – Fator pré-exponencial de Arrhenius ( $\text{min}^{-1}$  ou  $\text{s}^{-1}$ ), relacionado à frequência de colisões efetivas.

R – Constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$\beta$  – Taxa de aquecimento linear ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  ou  $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$E_a$  – Energia de ativação da reação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### 4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras dos pontos centrais e do padrão do experimento foram reduzidas nas taxas de 10,15 e 20 °C/min até 1100 °C e moídas em um almofariz de modo que ficassem abaixo de 200  $\mu\text{m}$ , as amostras foram enviadas a uma estufa por 24 horas em 100 °C, para a secagem antes das análises. Em seguida foram analisadas em um equipamento da marca Bruker modelo D6 PHASER, com radiação cobre  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda=1,54184\text{\AA}$ ), potência de 20 kV e 5 mA. As análises foram com passos de 0,02° a cada 60 segundos de 10 a 80°.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

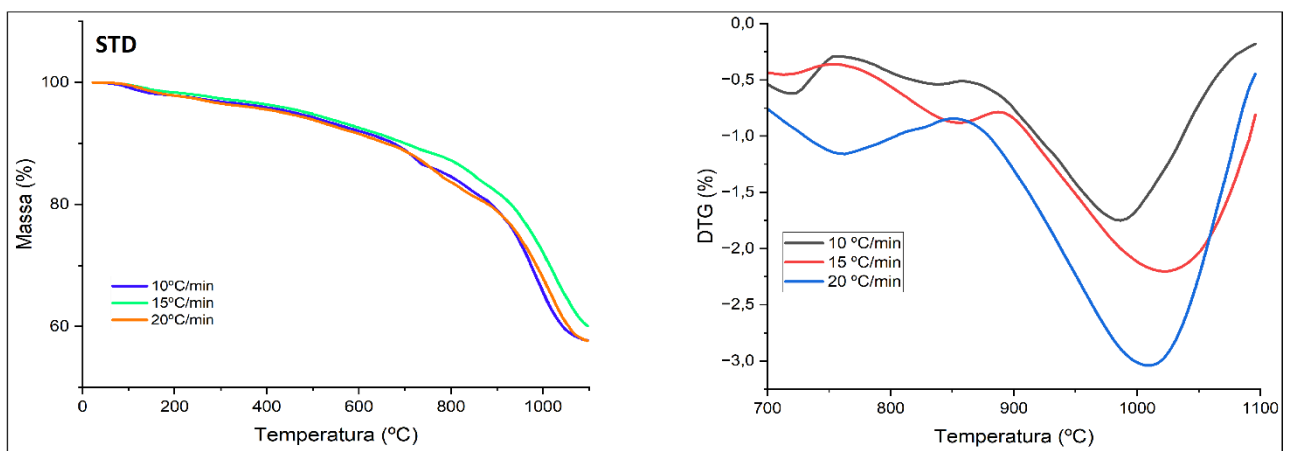
### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

#### 5.1.1 CARVÃO VEGETAL DESMINERALIZADO COM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

##### 5.1.1.1. Análise de perda de massa TG

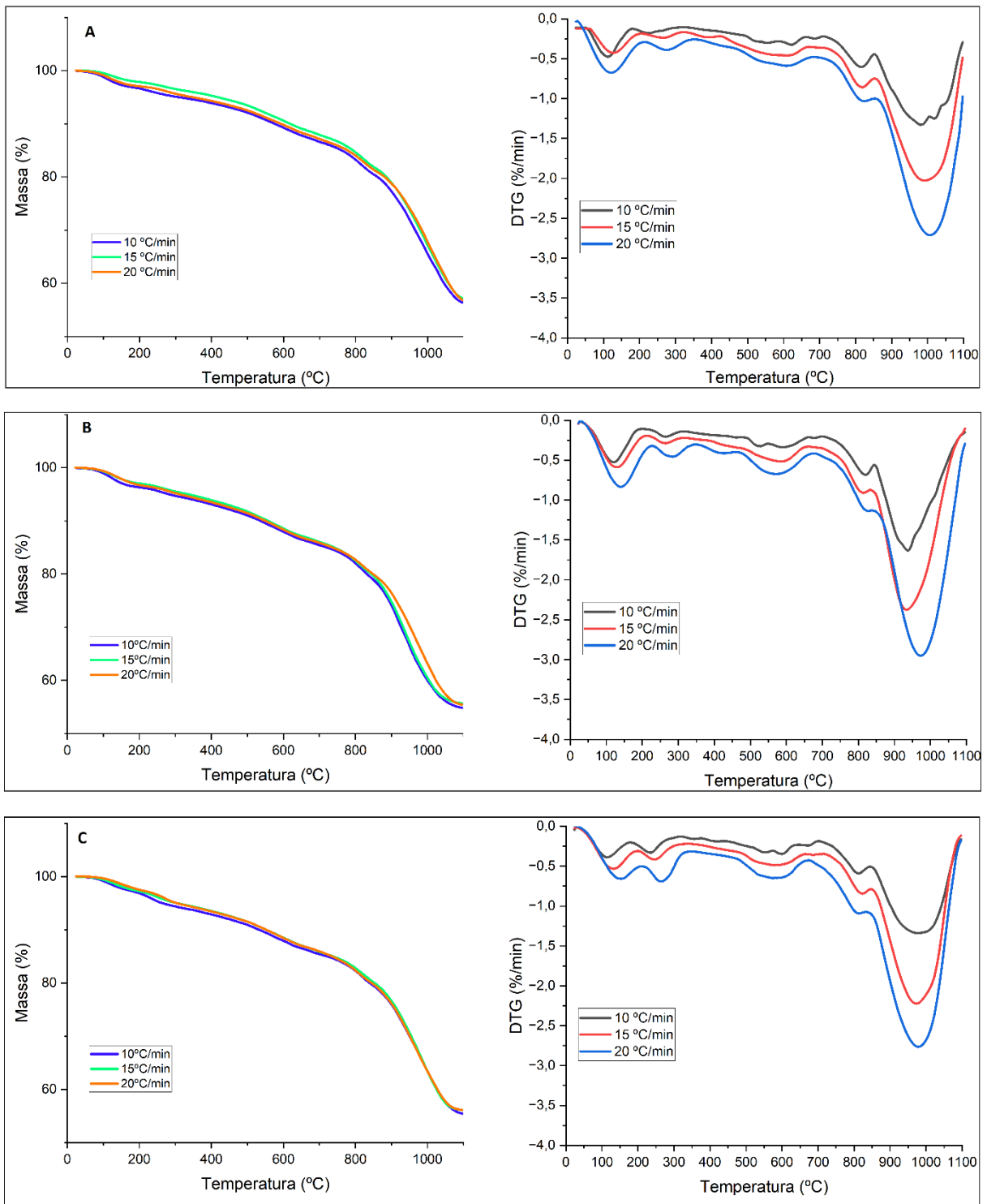
As análises termogravimétricas apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5 têm como objetivo demonstrar a influência da taxa de aquecimento da amostra padrão e do tratamento com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no comportamento de perda de massa com suas respectivas derivadas e na estabilidade térmica dos briquetes dos biocarvões.

Figura 3- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes da amostra padrão STD em diferentes taxas de aquecimento.



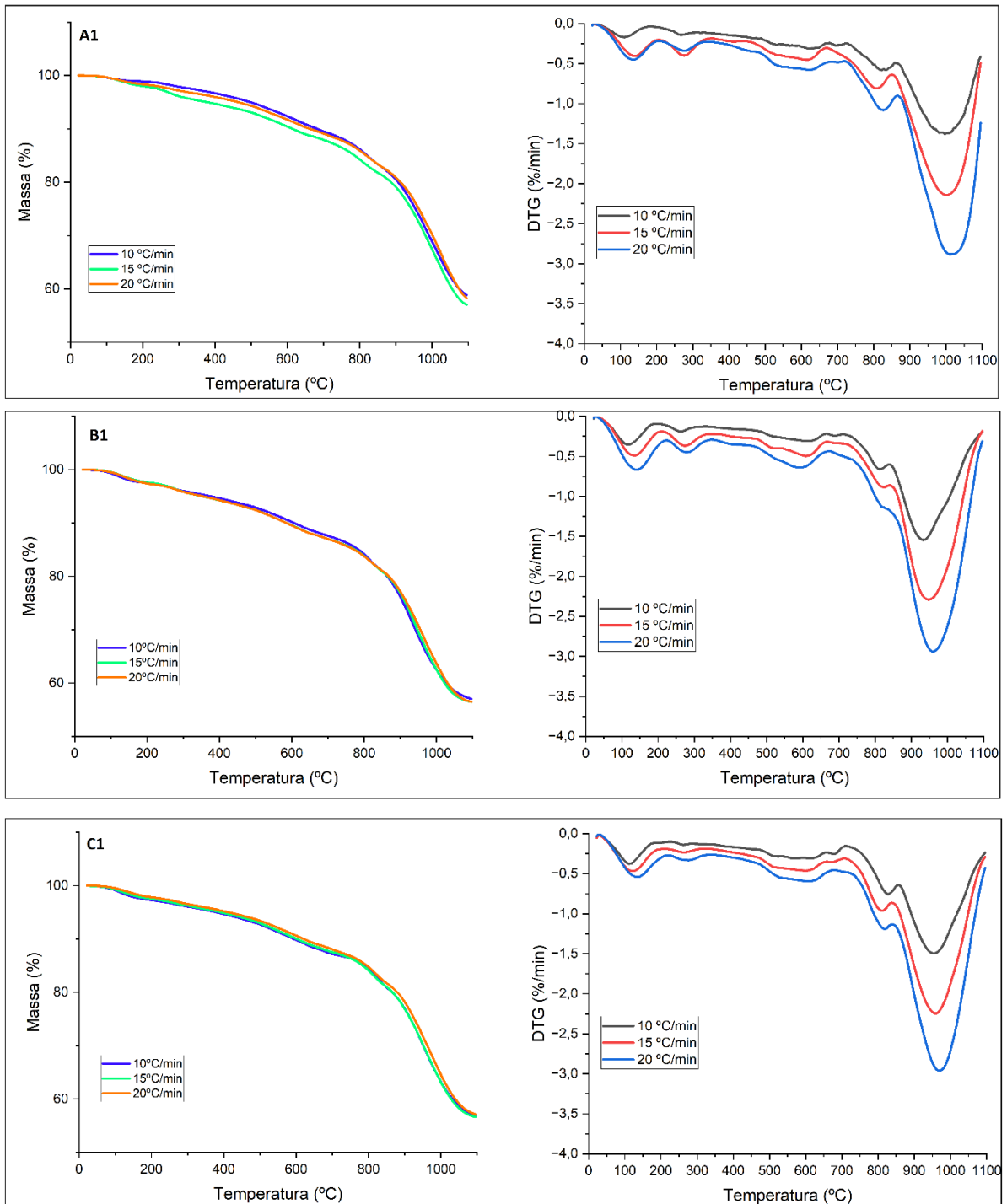
Fonte: O autor (2025)

Figura 4- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes A, B, C em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor (2025)

Figura 5- Comparativo das análises termogravimétricas e suas respectivas derivadas dos briquetes A1, B1 e C1 em diferentes taxas de aquecimento.



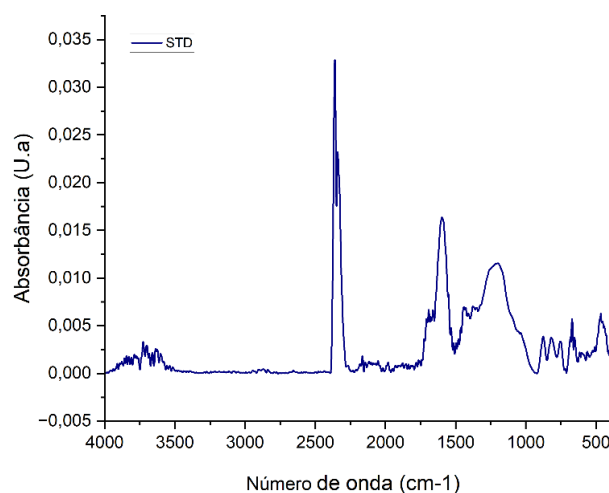
Fonte: O autor (2025)

O resultado da perda de massa dos briquetes após a redução ficou aproximadamente entre 40% e 43%, com pequenas variações. A amostra sem desmineralização (STD), apresenta maior perda de massa em temperaturas mais baixas, associada à presença de minerais cataliticamente ativos. Esse comportamento é evidenciado pelo deslocamento das etapas de degradação para temperaturas inferiores quando comparada às amostras tratadas.( YANG et al., 2020). Em todas as amostras, observa-se inicialmente a eliminação de umidade e de compostos voláteis termicamente instáveis. A comparação entre as amostras tratadas deslocamento das etapas de perda de massa para temperaturas mais elevadas, evidenciando aumento da estabilidade térmica após o tratamento com  $H_2SO_4$ . O aumento da taxa de aquecimento provoca deslocamento adicional das curvas TG para temperaturas mais altas, podemos observar esse deslocamento nas curvas de derivadas, confirmando o efeito cinético esperado.

#### 5.1.1.2. Análise de espectroscopia FTIR/ATR

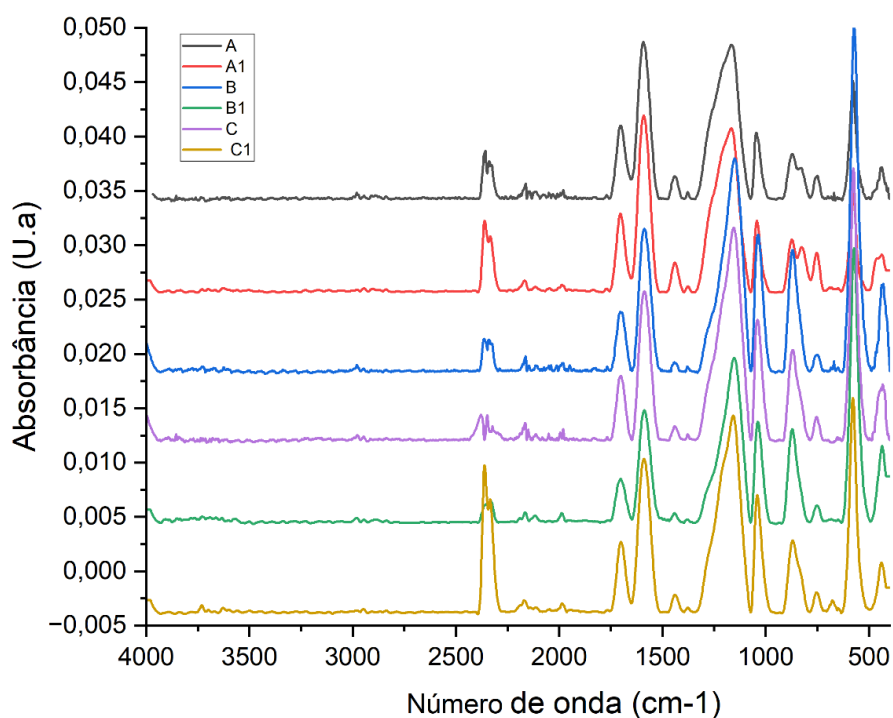
As figuras 6 e 7 mostram os resultados de FTIR dos biocarvões tratados com  $H_2SO_4$  em comparação com a amostra padrão.

Figura 6- Gráfico de espectroscopia da amostra padrão



Fonte: O autor (2025)

Figura 7- Gráfico comparativo de espectroscopia dos tratados com  $H_2SO_4$



Fonte: O autor (2025)

Nos espectros obtidos dos biocarvões da amostra padrão (STD) e dos desmineralizados com ácido sulfúrico evidenciam-se modificações nos grupos funcionais relevantes após o tratamento ácido. A amostra sem tratamento apresenta espectro típico de carvão vegetal esperado, caracterizado principalmente pela banda em 1580 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . O pico mais intenso entre 2250 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  se trata do  $\text{CO}_2$  atmosférico comum em análises de FTIR devido à absorção de radiação infravermelha pelo gás durante a análise. Na região de 1000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a vibrações de estiramento C–O.

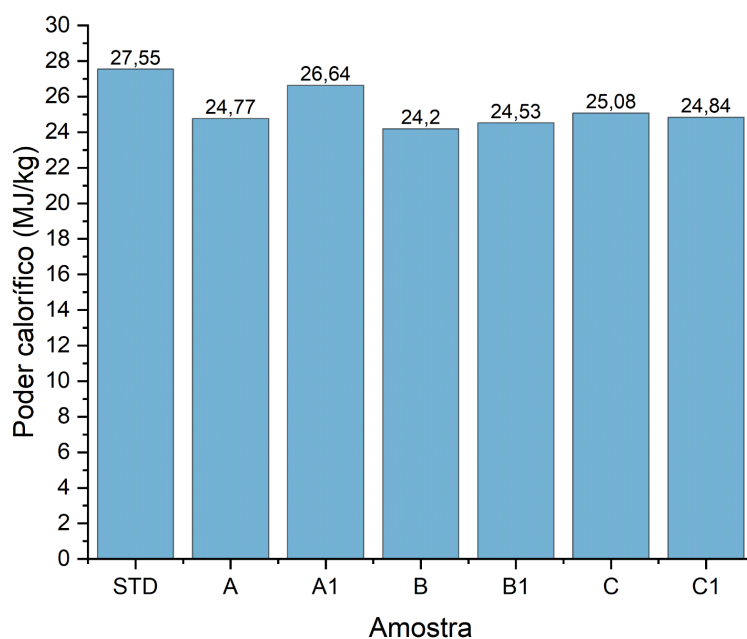
As amostras tratadas com ácido sulfúrico apresentaram aumento da intensidade na região 1000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , indicando maior presença de grupos C–O e possível contribuição de grupos sulfonados. Em 1700  $\text{cm}^{-1}$  tem um pico similar a grupos carbonila C=O, evidenciando oxidação superficial promovida pelo tratamento ácido. Em números de onda inferiores a 700  $\text{cm}^{-1}$ , as amostras tratadas

apresentaram picos intensos, devido a presença de ligações envolvendo enxofre S–O, ausentes na amostra sem tratamento.

### 5.1.1.3. Análise de poder calorífico Superior

A figura 8 apresenta o gráfico dos resultados obtidos da análise de poder calorífico Superior para as amostras tratadas com  $H_2SO_4$  em comparação com a amostra padrão.

Figura 8- Resultados da determinação do poder calorífico dos tratados com  $H_2SO_4$



Fonte: O autor (2025)

Os resultados obtidos indicam que o processo de desmineralização do carvão vegetal com ácido sulfúrico não foi tão eficaz em relação ao carvão não tratado (STD), que apresentou o maior valor de 27,55 MJ/kg. Esse resultado está associado a estrutura superficial do carvão que foi alterada, promovendo maior funcionalização oxigenada e possível incorporação de enxofre, o que reduz a estabilidade térmica e a densidade energética do material. Conseqüentemente, observa-se redução no poder calorífico e antecipação do início da degradação térmica. Segundo Thomas

(2012), a exposição prolongada ou a altas concentrações de ácidos fortes pode causar oxidação e decomposição parcial da estrutura carbonosa, reduzindo o desempenho energético do carvão. Como o poder calorífico é proporcional ao teor de carbono fixo, ocorre redução do valor energético. A amostra A1 apresentou melhor preservação energética com valor de 26,64 MJ/kg, devido à sua diluição mais elevada.

#### 5.1.1.4. Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos de carbono fixo, cinza e voláteis da amostra padrão e das tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabela 3- Resultados de carbono fixo, cinzas e voláteis dos tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Amostra	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)
STD	54,97	3,95	41,08
A	55,96	1,51	42,53
A1	62,19	0,62	37,19
B	49,75	0,79	49,46
B1	55,92	1,61	42,47
C	47,85	3,73	48,42
C1	58,48	0,67	40,85
Média	55,02	1,84	43,14
Desvio padrão	4,90	1,42	4,35

Fonte: O autor (2025)

Os resultados obtidos mostram que o processo de desmineralização com ácido sulfúrico promoveu alterações significativas na composição do carvão vegetal. A amostra padrão (STD), apresentou valores de 54,97% de carbono fixo, 3,95% de cinzas e 41,08% de voláteis. As amostras que resultaram maior potencial foram a A1 e C1, dado o baixo teor de cinzas, maior percentual de carbono fixo e menor voláteis.

#### 5.1.1.5. Determinação do tamanho de partículas

A tabela 4 mostra os resultados da determinação do tamanho de partículas da amostra padrão e das tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabela 4- Determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal tratado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Amostra	10% abaixo de (µm)	50% abaixo de (µm)	90% abaixo de (µm)	Tamanho médio (µm)
STD	3,18	44,86	294,93	115,61
A	2,34	9,43	22,8	11,13
A1	1,89	8,41	20,98	10,07
B	2,74	10,13	25,42	12,3
B1	2,39	8,78	20,88	10,37
C	2,42	8,68	19,82	10,03
C1	2,5	9,53	22,93	11,27
Média	2,49	14,26	61,11	25,83
Desvio padrão	0,39	13,51	103,12	39,60

Fonte: O autor (2025)

A análise da distribuição do tamanho de partículas mostra uma redução significativa no tamanho médio em comparação com a amostra padrão, indicando que o processo químico exerceu efeito direto sobre a morfologia e a textura superficial do material. Em 10% das partículas das tratadas ficaram com um diâmetro inferior entre 2,74 a 1,89 µm, em 50% abaixo de 9,53 a 8,41 µm e 90% abaixo de 25,42 a 19,82 µm. Os tamanhos médios ficaram entre 10,03 a 12,30 µm. Dentre as amostras analisadas, a amostra C apresentou o menor tamanho médio de partícula de 10,03 µm e boa uniformidade.

#### 5.1.1.6. Determinação do tamanho de área superficial

Na tabela 5 são apresentados os resultados obtidos que mostram a influência do tratamento com ácido sulfúrico sobre a área superficial dos biocarvões em comparação com a amostra padrão STD, que possui uma área de 3,1 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 5- Resultado do tamanho de área superficial dos tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Amostra	Área (m <sup>2</sup> /g)	Coefficiente linear
STD	3,1	0,98
A	7,8	0,99
A1	23,7	0,99
B	11,6	0,99
B1	16,1	0,99
C	22,3	0,99
C1	21,4	0,99
Média	15,1	1,0
Desvio padrão	7,9	0,0

Fonte: O autor (2025)

A desmineralização com ácido sulfúrico aumentou a área superficial das amostras, demonstrando a eficácia do processo na remoção de minerais e na abertura de poros. A amostra A apresentou aumento moderado na área de 7,8 m<sup>2</sup>/g, enquanto A1 alcançou uma área superior de 23,7 m<sup>2</sup>/g, indicando que a diluição favorece uma desmineralização mais eficiente. O mesmo comportamento é observado entre as amostras B e B1, com B1 atingindo 16,1 m<sup>2</sup>/g, superior à B 11,6 m<sup>2</sup>/g. As amostras C e C1 também mostraram valores altos de 22,3 m<sup>2</sup>/g e 21,4 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, sugerindo que essa proporção e concentração são bastante efetivas para o aumento da área superficial. Os coeficientes lineares próximos ou iguais a 0,99 confirmam a confiabilidade dos dados obtidos por meio da análise. Esses resultados indicam que a desmineralização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é uma estratégia

eficiente para modificar a estrutura porosa do carvão vegetal, aumentando sua área superficial, característica desejável em aplicações como adsorção e catálise.

#### 5.1.1.7. Determinação do carbono e enxofre total CS

A tabela 6 mostra os resultados obtidos da determinação do carbono e enxofre total das amostras tratadas  $H_2SO_4$  com em comparação com a amostra padrão (STD), sem tratamento químico.

Tabela 6- Resultado da análise de carbono e enxofre total - $H_2SO_4$

Amostra	% Carbono (C)	% Enxofre (S)
STD	77,4	0,013
A	75,6	0,431
A1	75,4	0,329
B	71,8	0,674
B1	71,9	0,819
C	72,1	0,596
C1	71,1	0,683
Média	73,6	0,5
Desvio padrão	2,5	0,3

Fonte: O autor (2025)

Observou-se aumento do teor de enxofre após o tratamento, em específico nas amostras com maior molaridade, como B1 e C1, indicando incorporação de enxofre residual ao material. A amostra padrão STD apresentou teor de carbono de 77,4%. As amostras desmineralizadas com ácido sulfúrico apresentaram redução no teor de carbono, com os menores valores observados para C1 de 71,1%, B de 71,8% e B1 de 71,9%. A amostra A manteve teor relativamente elevado de 75,6%, próximo ao da STD, indicando que menores concentrações de ácido e maior proporção sólido/líquido preservam melhor o teor de carbono. A redução do carbono pode ser atribuída à oxidação parcial da matéria orgânica promovida pelo  $H_2SO_4$ , reconhecido como forte agente oxidante e desidratante.

#### 5.1.1.8. Análise ICP (Plasma Acoplado Indutivamente)

A tabela 7 mostra os resultados da análise por ICP-OES (Plasma Acoplado Indutivamente) das amostras de carvão vegetal tratadas com  $H_2SO_4$ , com o objetivo de verificar a eficiência da desmineralização, avaliando a concentração de elementos inorgânicos residuais após o tratamento.

Tabela 7- Resultado da análise de ICP dos tratados com  $H_2SO_4$

Elementos (mg/L)	A	A1	B	B1	C	C1
Boro	-	0,2	-	-	-	-
Silício (SUB)*	1,4	2,7	1,7	5	3,9	3,7
Alumínio	6	3,9	2,6	5,3	5,7	4,9
Cálcio	23,1	30,2	9,2	24,4	24,2	18,7
Ferro Total	2	7	1,5	8,3	6,6	3,6
Magnésio	2,2	3,5	1,3	2,2	2,5	1,9
Manganês	1,8	2,8	1,3	2,9	2,7	1,9
Potássio	1,7	6,4	1,1	7,8	6,2	3,2
Sódio	9,9	12,8	6	11,9	12,1	10,5
Zinco	0,2	0,3	-	0,2	0,2	0,2
Sílica Total	3,1	5,8	3,7	10,8	8,4	7,9
Média	5,1	6,9	3,2	7,9	7,3	5,7
Desvio padrão	6,9	8,5	2,8	6,9	6,8	5,5

\*Silício (SUB) unidade de medida em mg/kg

Fonte: O autor (2025)

O líquido resultante do tratamento com o  $H_2SO_4$  mostrou que reduz parcialmente os elementos inorgânicos como cálcio, magnésio, ferro, alumínio, manganês e sódio. No entanto, observa-se que os teores de alguns elementos são ainda altos, sugerindo que o  $H_2SO_4$  não é tão eficaz, principalmente para remoção de cálcio e sódio. Baixa Molaridade A e A1 apresentou maiores concentrações de

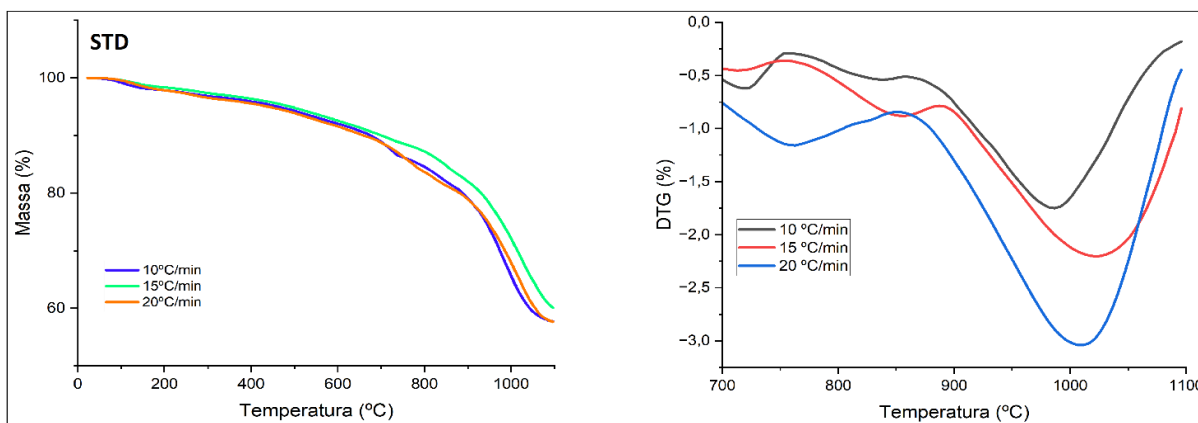
quase todos os elementos como Cálcio, Ferro, Potássio, sódio e alumínio também aumentaram. Isso mostra que, com molaridade baixa, o aumento da diluição reduz a eficiência de desmineralização. O tratamento com  $H_2SO_4$  tem baixa eficiência na remoção de sílica, por não reagir de forma eficaz com compostos de silício insolúveis. A molaridade e proporção ácido/carvão influenciam diretamente, mas de forma variável entre os elementos. Alta molaridade pode melhorar a extração, mas não de forma uniforme. Sílica e silício não são bem removidos pelo  $H_2SO_4$ .

## 5.1.2 CARVÃO VEGETAL DESMINERALIZADO COM HCl

### 5.1.2.1. Análise de perda de massa TG

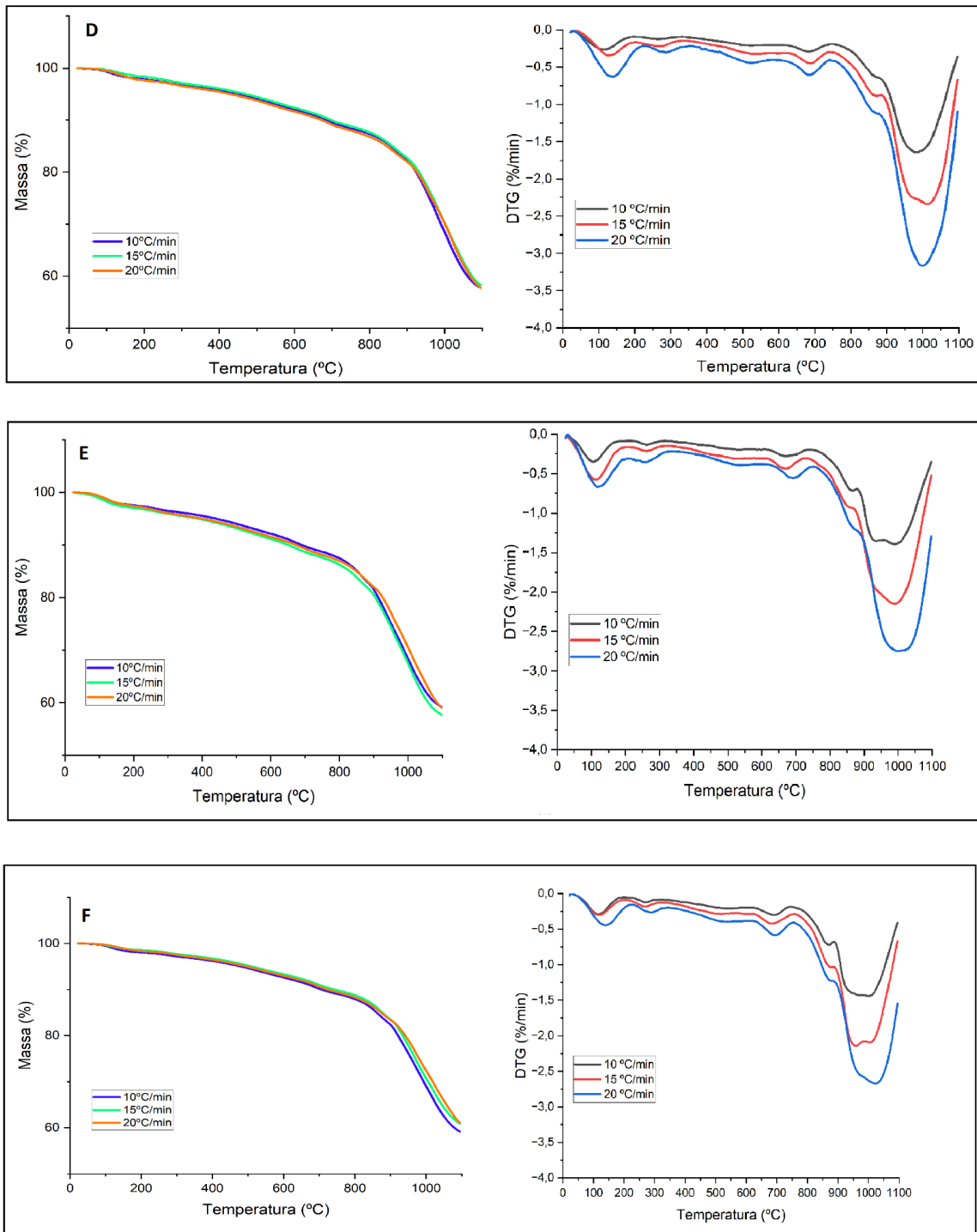
As análises termogravimétricas apresentadas nas Figuras 9, 10 e 11 têm como objetivo demonstrar a influência da taxa de aquecimento da amostra padrão e do tratamento com o HCl no comportamento de perda de massa com suas respectivas derivadas e na estabilidade térmica dos briquetes dos biocarvões.

Figura 9- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes da amostra padrão STD em diferentes taxas de aquecimento.



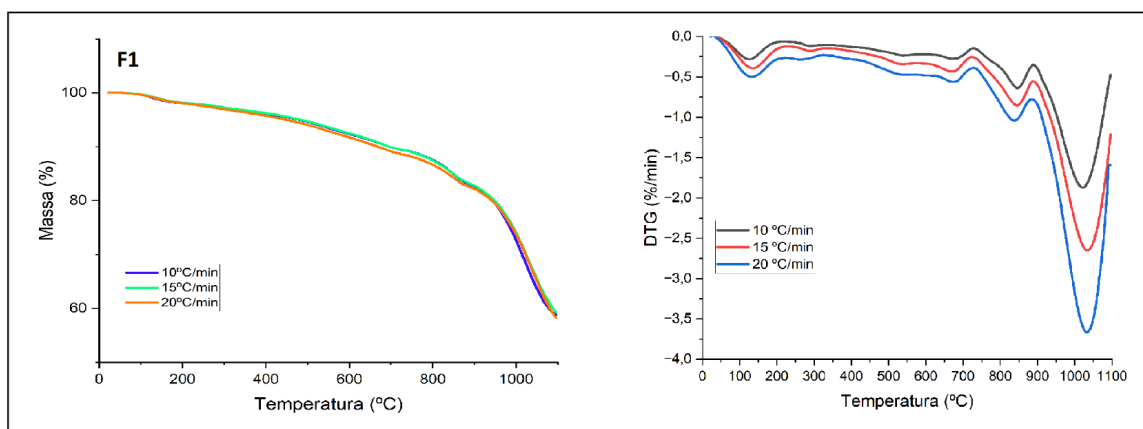
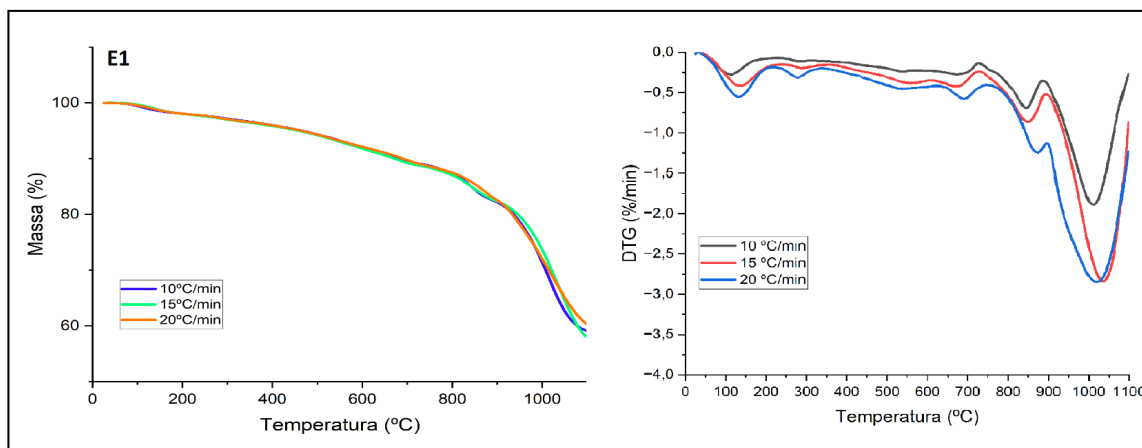
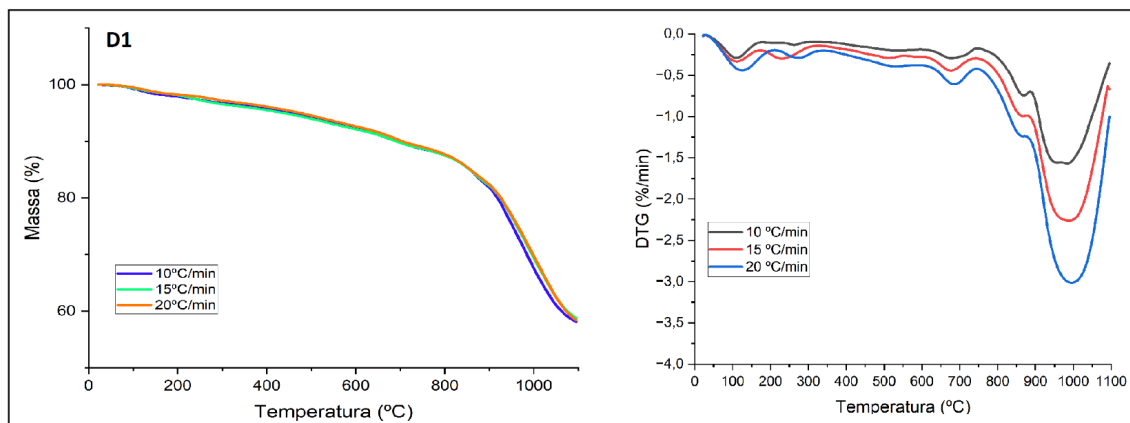
Fonte: O autor (2025)

Figura 10- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes D, E e F em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor (2025)

Figura 11- Comparativo das análises termogravimétricas dos briquetes D1, E1 e F1 em diferentes taxas de aquecimento.



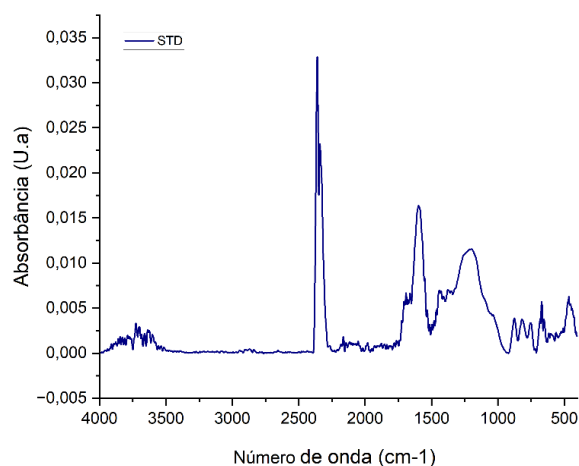
Fonte: O autor (2025)

O resultado da perda de massa dos briquetes após a redução ficou aproximadamente entre 38% e 43%, com pequenas variações. A amostra sem desmineralização (STD), apresenta maior perda de massa em temperaturas mais baixas, associada à presença de minerais cataliticamente ativos. Esse comportamento é evidenciado pelo deslocamento das etapas de degradação para temperaturas inferiores quando comparada às amostras tratadas ( YANG et al., 2020). Em todas as amostras, observa-se também inicialmente a eliminação de umidade e de compostos voláteis termicamente instáveis. A comparação entre as amostras tratadas deslocamento das etapas de perda de massa para temperaturas mais elevadas, evidenciando aumento da estabilidade térmica após o tratamento com HCl. O aumento da taxa de aquecimento provoca deslocamento adicional das curvas TG para temperaturas mais altas, podemos observar esse deslocamento nas curvas de derivadas, confirmando o efeito cinético esperado.

#### 5.1.2.2. Análise de espectroscopia FTIR/ATR dos tratados com HCL

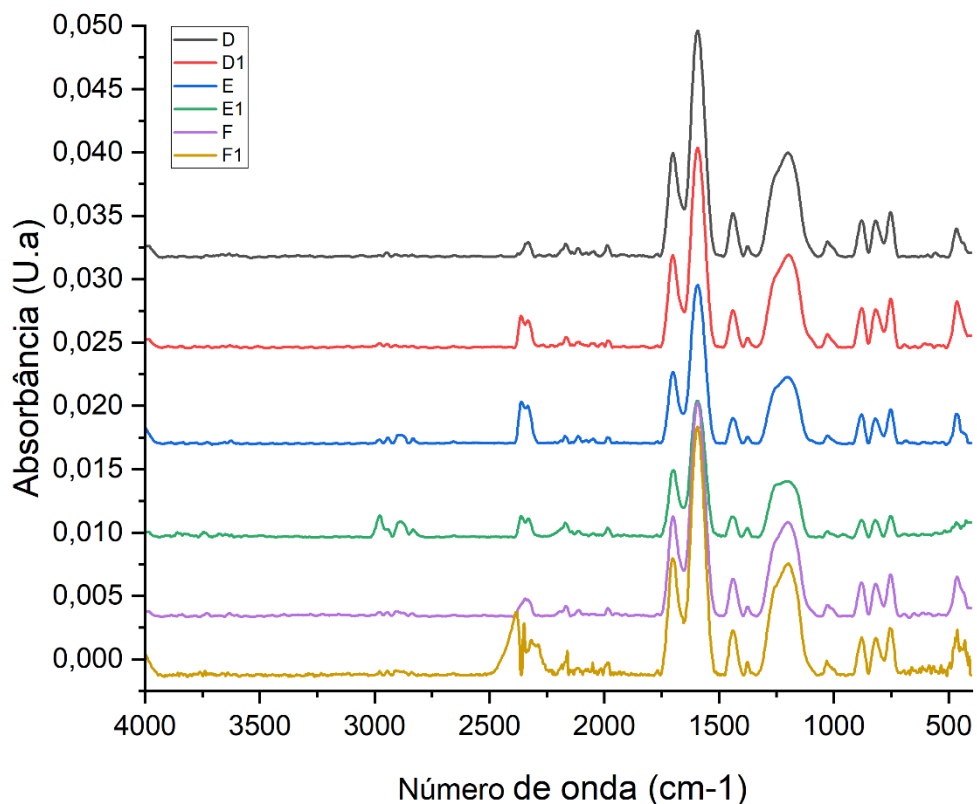
As figuras 12 e 13 mostram os resultados de FTIR dos biocarvões tratados com HCl em comparação com a amostra padrão.

Figura 12- Gráfico de espectroscopia da amostra padrão



Fonte: O autor (2025)

Figura 13- Gráfico comparativo de espectroscopia dos tratados com HCl



Fonte: O autor (2025)

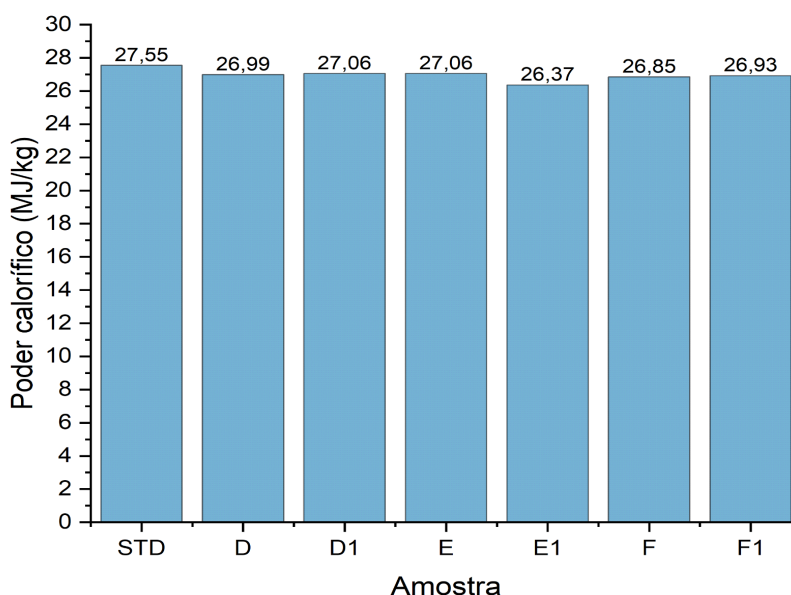
Os espectros de FTIR das amostras desmineralizadas com HCl mantêm a banda característica em 1580 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=C aromático, indicando preservação da estrutura do biocarvão. O sinal entre 2250 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  na amostra padrão refere-se ao  $\text{CO}_2$  atmosférico, comum nessa em análises de FTIR devido à absorção de radiação infravermelha pelo gás durante a análise. Na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$  observa-se banda associada a grupos carbonila C=O, com pequenas variações de intensidade, sugerindo leve modificação de grupos oxigenados superficiais após o tratamento. Entre 1000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações C–O, há um aumento de intensidade, possivelmente devido à remoção de minerais e maior exposição da matriz orgânica. Diferentemente de tratamentos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , não há presença de incorporação de novos grupos funcionais. Em números de onda inferiores a 800  $\text{cm}^{-1}$ , a redução de algumas bandas indica remoção de fases

minerais. Assim, o HCl atua predominantemente como agente desmineralizante, preservando a estrutura aromática do carvão.

### 5.1.2.3. Análise de poder calorífico Superior

A figura 14 apresenta o gráfico dos resultados obtidos da análise de poder calorífico Superior para as amostras tratadas com HCl em comparação com a amostra padrão.

Figura 14- Resultados da determinação do poder calorífico dos tratados com HCl



Fonte: O autor (2025)

Os resultados obtidos indicam que o processo de desmineralização do carvão vegetal com ácido clorídrico foi mais eficaz em relação aos tratados com o ácido sulfúrico pois tiveram valores mais próximos da mostra padrão que apresentou o maior valor de 27,55 MJ/kg. Porém ainda em comparativo com o padrão tiveram valores um pouco abaixo devido ao tratamento ácido que causa degradação térmica e conseqüentemente a redução no poder calorífico. Como o poder calorífico é proporcional ao teor de carbono fixo, ocorre redução do valor energético. Segundo Thomas (2012), a exposição prolongada ou a altas concentrações de ácidos fortes

pode causar oxidação e decomposição parcial da estrutura carbonosa, reduzindo o desempenho energético do carvão. A amostra D1 e E apresentaram melhor preservação energética com valor de 27,06 MJ/kg para ambas.

#### 5.1.2.4. Análise de carbono fixo, cinzas e voláteis

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos de carbono fixo, cinza e voláteis da amostra padrão e das tratadas com HCl.

Tabela 8 - Resultados de carbono fixo, cinzas e voláteis dos tratados com HCl

Amostra	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)
STD	54,97	3,95	41,08
D	61,4	2,02	36,58
D1	64,66	2,9	32,44
E	62,91	4,33	32,76
E1	64,01	0,96	35,03
F	65,41	1,44	33,15
F1	64,84	0,41	34,75
Média	62,60	2,29	35,11
Desvio padrão	3,63	1,49	3,01

Fonte: O autor (2025)

Os resultados obtidos mostram que o processo de desmineralização com ácido clorídrico promoveu alterações significativas na composição do carvão vegetal. A amostra padrão (STD), apresentou valores de 54,97% de carbono fixo, 3,95% de cinzas e 41,08% de voláteis. As amostras que resultaram maior potencial foram a F e F1 apresentando os maiores teores de carbono fixo de 65,41% e 64,84% e as menores porcentagens de cinzas, em destaque a amostra F1 com 0,41% de cinzas. Os resultados confirmam que a desmineralização com HCl promove aumento

significativo no carbono fixo e redução nos teores de cinzas, sendo o tratamento F1 o mais eficiente.

#### 5.1.2.5. Determinação do tamanho de partículas

A tabela 9 mostra os resultados da determinação do tamanho de partículas da amostra padrão e das tratadas com HCl

Tabela 9- Resultados da determinação do tamanho de partículas do carvão vegetal tratado com HCl

Amostra	10% abaixo de ( $\mu\text{m}$ )	50% abaixo de ( $\mu\text{m}$ )	90% abaixo de ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
STD	3,18	44,86	294,93	115,61
D	2,0	8,43	19,83	9,81
D1	1,81	7,84	18,97	9,23
E	1,76	7,71	18,36	9,03
E1	2,17	9,46	23,37	11,24
F	1,85	8,36	20,74	9,98
F1	2,08	8,89	21,88	10,57
Média	2,12	13,65	59,73	25,07
Desvio padrão	0,49	13,78	103,73	39,93

Fonte: O autor (2025)

A análise da distribuição do tamanho de partículas mostra uma redução significativa no tamanho médio em comparação com a amostra padrão, indicando que o processo químico exerceu efeito direto sobre a morfologia e a textura superficial do material. Em 10% das partículas das tratadas ficaram com um diâmetro inferior entre 2,17 a 1,76  $\mu\text{m}$ , em 50% abaixo de 9,46 a 8,36  $\mu\text{m}$  e 90% abaixo de 23,37 a 18,36  $\mu\text{m}$ . Os tamanhos médios ficaram entre 9,03 a 11,24  $\mu\text{m}$ . Dentre as amostras analisadas, a amostra E apresentou o menor tamanho médio de partícula de 9,03  $\mu\text{m}$ .

#### 5.1.2.6. Determinação do tamanho de área superficial

Na tabela 10 são apresentados os resultados obtidos que mostram a influência do tratamento com ácido clorídrico sobre a área superficial dos biocarvões em comparação com a amostra padrão (STD), que possui uma área de 3,1 m<sup>2</sup>/g. .

Tabela 10- Resultado do tamanho de área superficial dos tratados com HCl

Amostra	Área (m <sup>2</sup> /g)	Coefficiente linear
STD	3,1	0,98
D	16,3	0,99
D1	48,5	0,99
E	59,4	0,99
E1	5,7	0,98
F	28	0,99
F1	17,6	0,99
Média	25,5	1,0
Desvio padrão	21,3	0,0

Fonte: O autor (2025)

A desmineralização com ácido clorídrico aumentou a área superficial das amostras, demonstrando a eficácia do processo na remoção de minerais e na abertura de poros. A amostra E apresentou a maior área superficial atingindo o valor de 59,4 m<sup>2</sup>/g. Isso demonstra que a combinação de maior molaridade com uma proporção intermediária de carvão favorece a abertura de poros e exposição da estrutura interna. A amostra D1 apresentou bom desempenho de 48,5 m<sup>2</sup>/g, sugerindo que em molaridades mais baixas, o aumento da diluição pode contribuir positivamente para a desmineralização. A amostra F apresentou área de 28,0 m<sup>2</sup>/g, mostrando desempenho intermediário. Esses resultados demonstram que há uma

relação não linear entre concentração ácida, proporção massa/volume e eficiência do aumento da área superficial. O tratamento ideal depende do equilíbrio entre esses fatores.

#### 5.1.2.7. Determinação do carbono e enxofre total CS

A tabela 11 mostra os resultados obtidos da determinação do carbono e enxofre total das amostras tratadas HCl com em comparação com a amostra padrão (STD), sem tratamento químico.

Tabela 11- Resultado da determinação do carbono e enxofre total- HCl

Amostra	% Carbono (C)	% Enxofre (S)
STD	77,4	0,013
D	75,8	0,017
D1	76,2	0,016
E	77,2	0,026
E1	76,2	0,01
F	76,7	0,014
F1	76,6	0,009
Média	76,59	0,02
Desvio padrão	0,57	0,01

Fonte: O autor (2025)

Observou-se que a desmineralização com HCl não promoveu variações significativas no teor de carbono, que permaneceu elevado com valores entre 75,8 a 77,7%, característico de biocarvões com alta estabilidade estrutural. A amostra padrão STD apresentou teor de carbono de 77,4% e enxofre no valor de 0,013 %. Em relação ao teor de enxofre, nota-se uma tendência geral de redução nas amostras desmineralizadas em comparação ao carvão padrão, especialmente nas condições de maior diluição e maior molaridade E1 e F1, evidenciando a eficiência do HCl na lixiviação de compostos sulfurados inorgânicos. A diminuição do enxofre é desejável, pois reduz potenciais impactos ambientais e melhora a qualidade do biocarvão para aplicações agrícolas e ambientais (Lehmann & Joseph, 2015).

#### 5.1.2.8. Análise ICP (Plasma Acoplado Indutivamente)

A tabela 12 mostra os resultados da análise por ICP-OES (Plasma Acoplado Indutivamente) das amostras de carvão vegetal tratadas com HCl, com o objetivo de verificar a eficiência da desmineralização, avaliando a concentração de elementos inorgânicos residuais após o tratamento..

Tabela 12- Resultado da análise de ICP dos tratados com HCl

Elementos (mg/L)	D	D1	E	E1	F	F1
Boro	0,3	0,3	0,3	0,2	-	0,3
Silício (SUB)*	2,6	5,8	4,9	2,7	4,8	2,9
Alumínio	4,1	6,5	5,6	4,5	2,8	2,7
Bário	-	0,1	0,03	0,09	-	0,2
Cálcio	36,2	54,6	46	28,3	44,5	35,8
Ferro Total	5,9	10,6	10,8	2,9	9,4	6,2
Magnésio	4,4	6,5	5,5	3,4	5	3,9
Manganês	3,4	4,4	3,8	2,8	3,9	3,4
Potássio	5	9,7	9,7	2,4	8,3	5,1
Sódio	13,4	18,7	15	13,1	5,7	13,6
Zinco	0,42	0,6	0,4	0,3	-	0,4
Sílica Total	5,6	12,4	10,6	5,9	9,8	6,3
Média	7,4	10,9	9,4	5,5	10,5	6,7
Desvio padrão	10,2	14,8	12,5	8,0	13,0	9,9

\*Silício (SUB) unidade de medida em mg/kg

Fonte: O autor (2025)

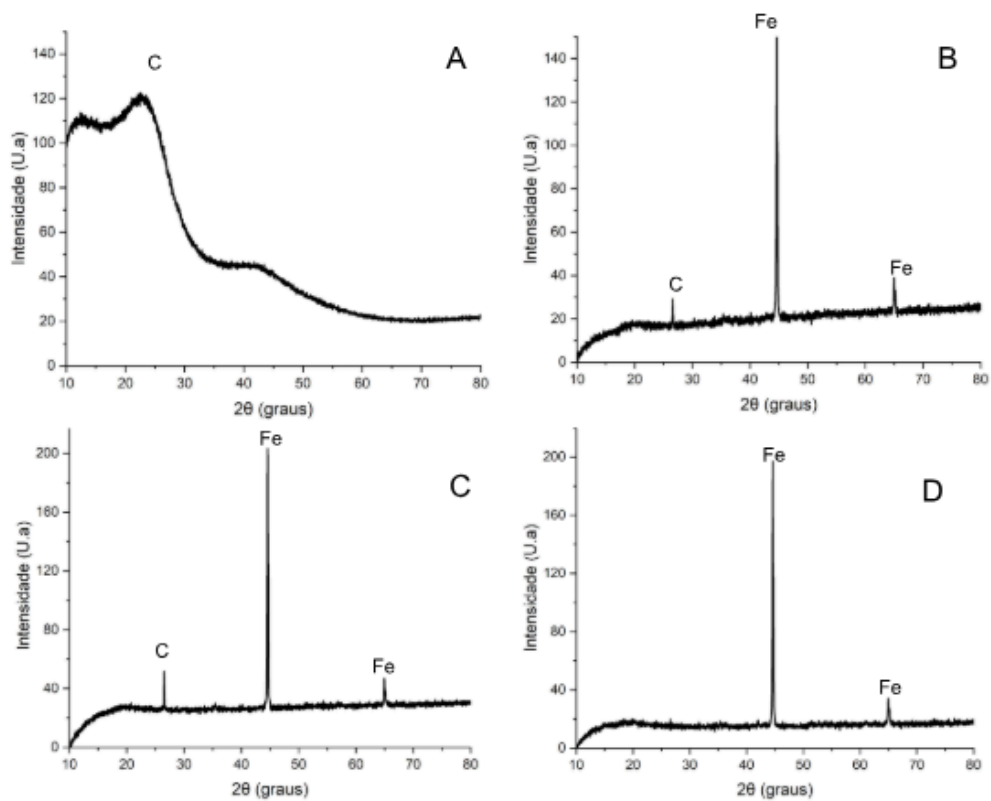
A desmineralização com HCl reduziu os teores de elementos inorgânicos do Al, Ca, Fe, Mg, Na, Zn, embora não tenha ocorrido remoção total. O cálcio diminuiu de 54,6 mg/L na amostra D1 para 28,3 mg/L na amostra E1. Em baixa molaridade de 0,5M, o aumento da diluição na amostra D1 não favoreceu a remoção, resultando em maiores teores residuais. Já em alta molaridade de 1,5M, a maior diluição a amostra E1 promoveu melhor extração de Ca, Mg e Fe. O silício variou de 2,6 em D

para 5,8 em D1, reduzindo para 2,7 em E1, enquanto a sílica total caiu de 12,4 em D1 para 5,91 em E1. Assim, a condição 1,5M apresentou maior eficiência de desmineralização.

#### 5.1.2.9. Difração de raios-X

A Figura 15 apresenta o difratograma obtido dos briquetes da amostra padrão e dos pontos centrais dos dois tratamentos (C, F) reduzidos até a temperatura de 1100 °C em atmosfera inerte, onde: A. STD sem tratamento in natura - B. STD - C. Amostra tratada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - D. Amostra tratada com HCl

Figura 15- Difratograma obtido dos briquetes da amostra padrão e dos pontos centrais dos dois tratamentos.



Fonte: O autor (2025)

Na Figura A observa-se entre 20° e 30° em 2θ, fase característica típica de materiais amorfos ou semicristalinos. As reflexões do carbono são correspondentes a carta de identificação de fase ICDD, PDF 41-1487 do software X'pert, carbono grafitico. Assim, a análise de DRX confirma que a amostra in natura é constituída majoritariamente por carbono amorfo. A ausência de picos bem definidos indica que o material não possui estrutura cristalina de longo alcance, sendo atribuído predominantemente à fase de carbono amorfo/turbostrático, comum em carvões obtidos por pirólise de biomassa (MOURÃO, 1988).

Nos difratogramas B, C, D apresenta-se um pico intenso em 45° em 2θ, atribuído à fase ferro metálico, correspondentes a carta de identificação de fase ICDD (PDF 06-0696). A presença desse pico, juntamente com reflexões secundárias em aproximadamente a 65° em 2θ, confirma a predominância da fase metálica após o tratamento térmico, indicando a redução dos óxidos de ferro originalmente presentes no minério hematítico. Nas figuras B e C entre 20° e 30° em 2θ apresenta ainda um pico da fase do carbono, isso aconteceu devido uma possível contaminação amorfa no porta amostra de análise. O tratamento térmico a 1100°C em atmosfera inerte foi eficaz na formação de ferro metálico.

#### 5.1.2.10. Análise estatística

A tabela 13, 14, 15 e 16 mostram os resultados da Análise de Variância (ANOVA) aplicada às análises de tamanho da área superficial específica (BET), carbono e enxofre total (CS) e teor de cinzas avaliando a influência da molaridade do ácido (M) e da razão sólido/líquido (S/L), bem como da interação entre esses fatores referente às amostras tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na figura 16 A-B-C-D são apresentados os gráficos das análises mostrando os valores de significância estatística respectivamente.

Tabela 13-Resultados estatístico do tamanho de área superficial específica BET

Tamanho de Área superficial específica(BET)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	103,36	1	103,36	3,12	0,22
(2) Razão S/L	3,56	1	3,56	0,11	0,77
1 by 2	32,79	1	32,79	0,99	0,42
Error	66,32	2	33,16	-	-
Total SS	206,03	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 14- Resultados estatístico do carbono total

Carbono Total					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,003	1	0,003	0,0008	0,98
(2) Razão S/L	13,323	1	13,323	4,2695	0,17
1 by 2	0,023	1	0,023	0,0072	0,94
Error	6,241	2	3,120	-	-
Total SS	19,588	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 15- Resultados estatístico do enxofre total

Enxofre Total					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,0005	1	0,0005	0,08	0,80
(2) Razão S/L	0,1343	1	0,1343	23,29	0,04
1 by 2	0,0153	1	0,0153	2,64	0,25
Error	0,0115	2	0,0058	-	-
Total SS	0,1616	5	-	-	-

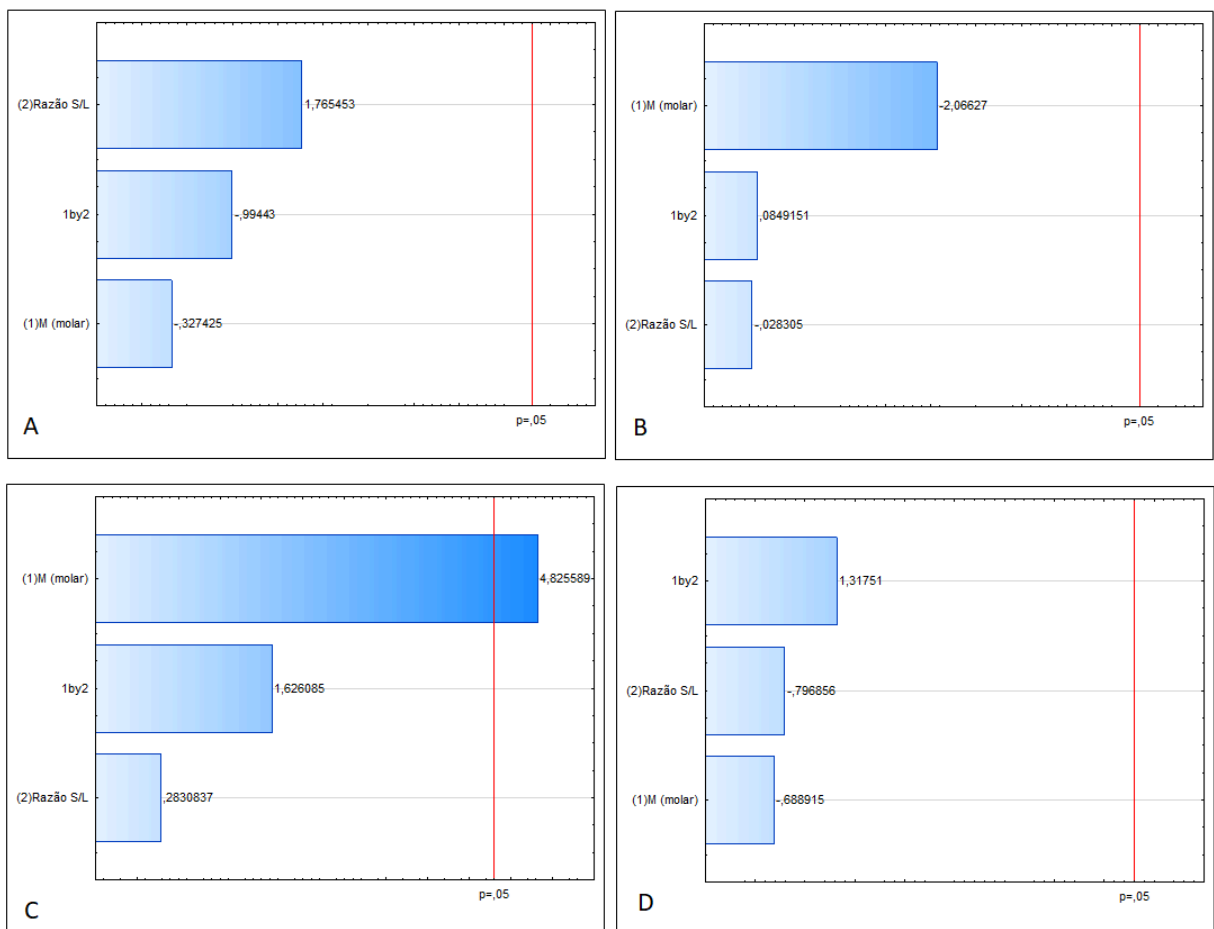
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 16- Resultados estatístico do teor de cinzas

Teor de Cinzas					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	1,58	1	1,58	0,63	0,51
(2) Razão S/L	1,18	1	1,18	0,47	0,56
1 by 2	4,31	1	4,31	1,74	0,32
Error	4,96	2	2,48	-	-
Total SS	12,02	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 16 - Gráficos das análises de variância mostrando os valores de significância estatística  $H_2SO_4$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

De acordo com o no gráfico C observou-se que a concentração molar apresentou efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ) na análise de enxofre total para os carvões desmineralizados com  $H_2SO_4$ , indicando que maiores valores de molaridade, indicaram maiores valores de enxofre.As demais análises observadas nas letras A,B e D não tiveram significância estatística

A tabela 17, 18, 19 e 20 mostram os resultados da Análise de Variância (ANOVA) aplicada às análises de tamanho da área superficial específica (BET), carbono e enxofre total (CS) e teor de cinzas avaliando a influência da molaridade do ácido (M) e da razão sólido/líquido (S/L), bem como da interação entre esses fatores referente às amostras tratadas com HCl. Na figura 17 A-B-C-D são apresentados os gráficos das análises mostrando os valores de significância estatística respectivamente.

Tabela 17-Resultados estatístico do tamanho de área superficial específica BET

Tamanho de Área superficial específica(BET)					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,03	1	0,03	0,0003	0,99
(2) Razão					
S/L	115,43	1	115,43	1,2863	0,37
1 by 2	1848,40	1	1848,40	20,5968	0,05
Error	179,48	2	89,74	-	-
Total SS	2143,34	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 18- Resultados estatístico do carbono total

Carbono Total					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,49	1	0,49	7,84	0,11
(2) Razão					
S/L	0,09	1	0,09	1,44	0,35
1 by 2	0,49	1	0,49	7,84	0,11
Error	0,13	2	0,06	-	-
Total SS	1,20	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 19-Resultados estatístico do enxofre total

Enxofre Total					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,000002	1	0,000002	0,08	0,81
(2) Razão					
S/L	0,000067	1	0,000067	2,63	0,25
1 by 2	0,000066	1	0,000066	2,56	0,25
Error	0,000051	2	0,000026	-	-
Total SS	0,000186	5	-	-	-

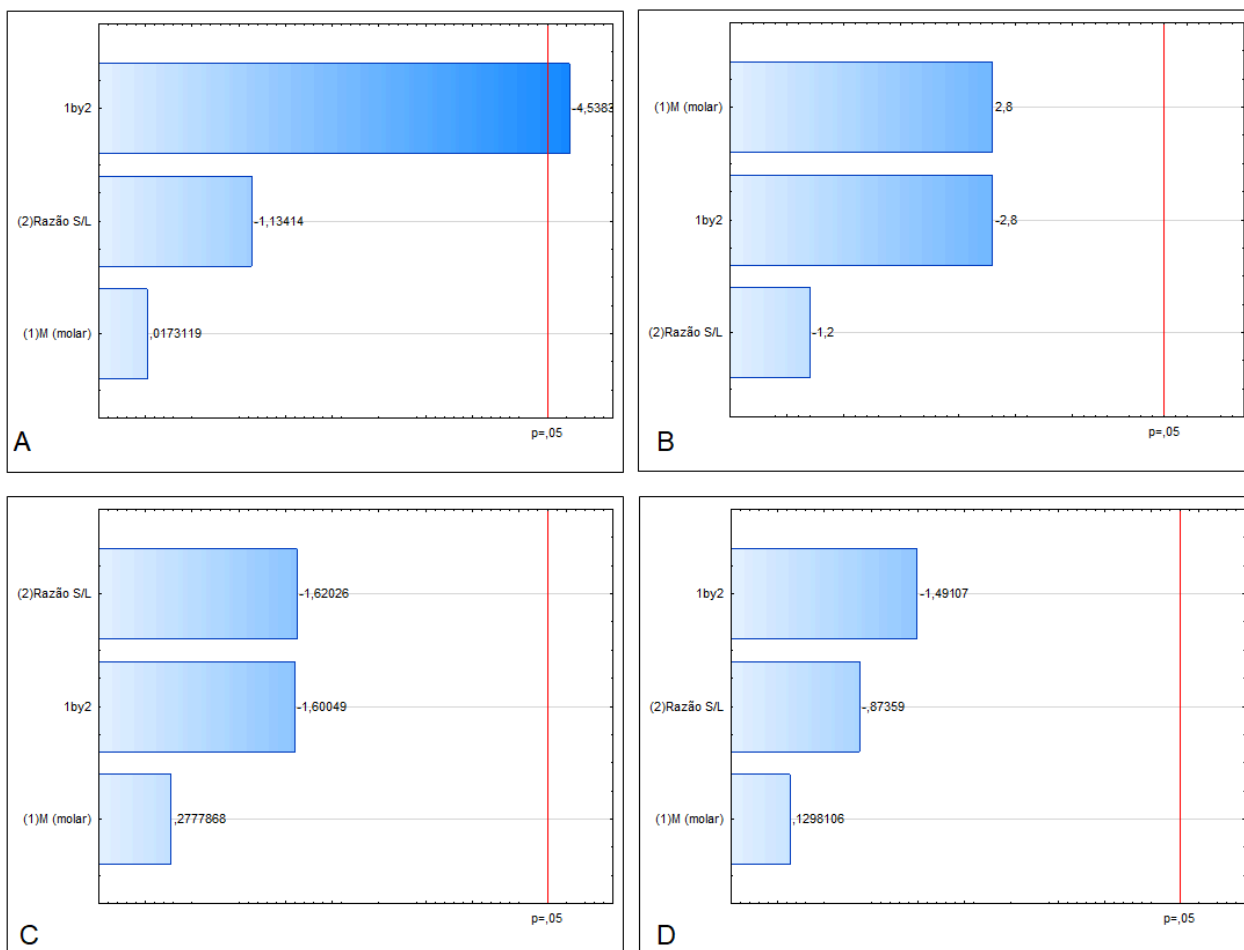
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 20-Resultados estatístico do teor de cinzas

Teor de Cinzas					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1) M (molar)	0,03	1	0,03	0,02	0,91
(2) Razão					
S/L	1,55	1	1,55	0,76	0,47
1 by 2	4,52	1	4,52	2,22	0,27
Error	4,06	2	2,03	-	-
Total SS	10,16	5	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 17 - Gráficos das análises de variância mostrando os valores de significância estatística HCI



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A análise de variância demonstrou que os fatores molaridade (M) e razão S/L não apresentaram efeito estatisticamente significativo sobre a área superficial ( $p > 0,05$ ). Embora tenha sido observada interação entre os fatores, o modelo experimental não permite atribuir influência isolada a nenhuma das variáveis estudadas. Dessa forma, os resultados indicam que, nas condições avaliadas, não há evidência estatística suficiente para considerar que os fatores exercem efeito significativo sobre a resposta. As demais análises observadas nas letras B,C e D não tiveram significância estatística .

## 5.2. ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES

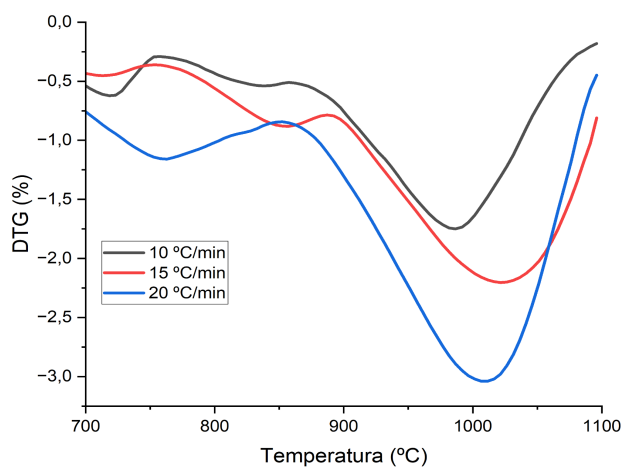
O estudo cinético do carvão vegetal foi conduzido a partir da redução dos briquetes em uma balança termogravimétrica, nas taxas de aquecimento de 10, 15, e 20 °C/min em atmosfera inerte sob fluxo de ar de 40 mL/min, nos briquetes fabricados com as formulações descritas anteriormente na tabela 2 do modelo de Coats–Redfern.

### 5.2.1. Briquetes com carvão vegetal desmineralizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 5.2.1.1. Estudo cinético dos biocarvões desmineralizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pelo modelo de Coats–Redfern

Para determinar a energia de ativação e o mecanismo controlador da reação pelo modelo Coats–Redfern é necessário selecionar etapas (ETP) de redução para comparar a linearidade do  $\log(g(\alpha)) \times 1/T$ . Estas etapas de redução foram definidas por cada evento aparente na derivada da termogravimetria (DTG), ETP 1 (700–850 °C) e ETP2(850-1100°C) que é demonstrado pela amostra padrão na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de DTG do briquete STD em diferentes taxas de aquecimento

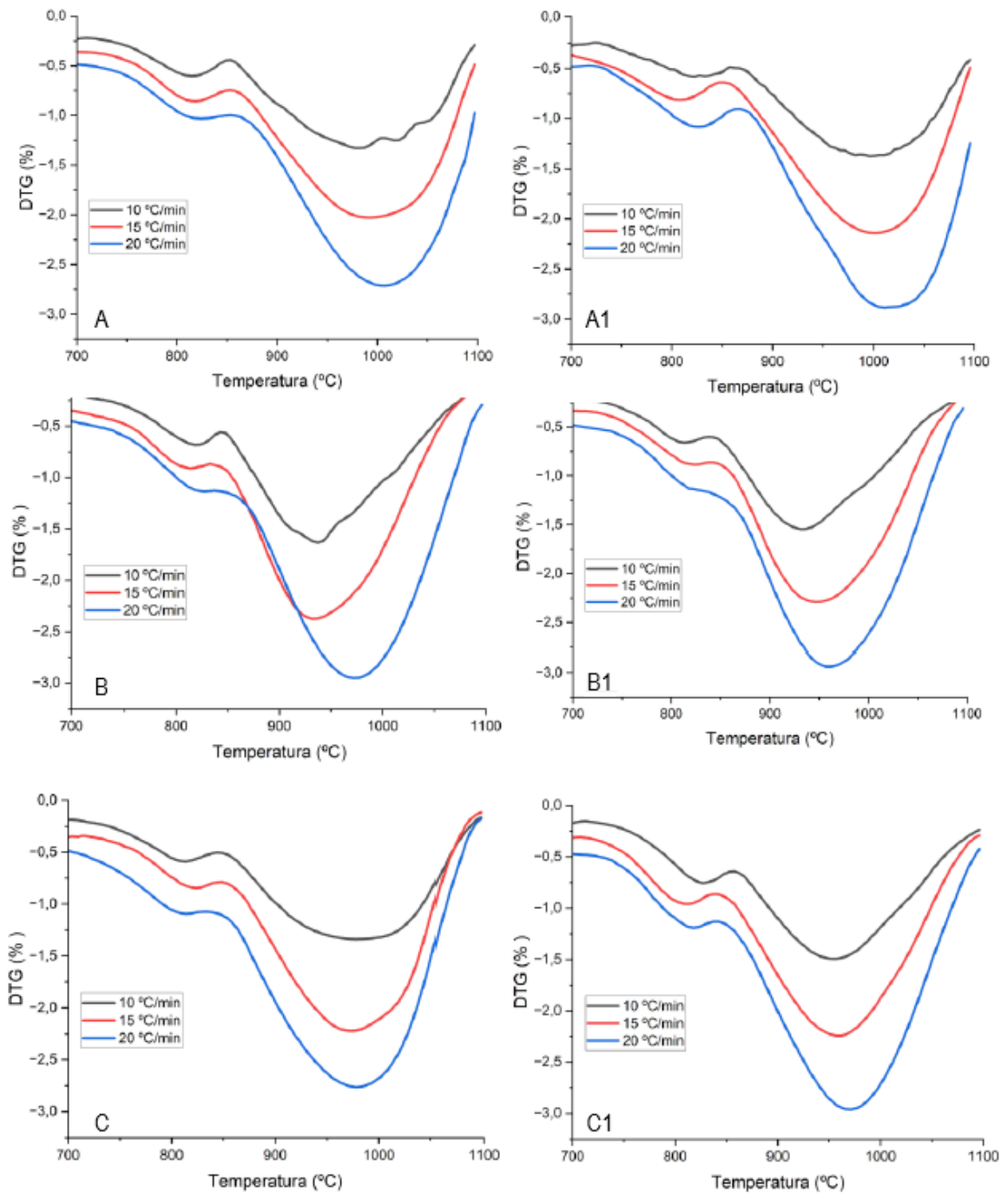


Fonte: O autor (2025)

As curvas de DTG da amostra padrão de carvão vegetal (STD), sem desmineralização, evidenciam a influência direta da taxa de aquecimento sobre o comportamento cinético do material. O aumento da taxa de aquecimento de 10 para 20 °C/min promove o deslocamento do pico principal de perda de massa para temperaturas mais elevadas, além de intensificar a taxa máxima de reação, efeito atribuído a limitações de transferência de calor e massa em condições não isotérmicas (COATS; REDFERN, 1965; VYAZOVKIN et al., 2011). O pico acentuado em torno de 1000 °C está associado à reação carbotérmica e à reação de Boudouard, cuja intensidade é influenciada pela presença de minerais inorgânicos no carvão não tratado, os quais podem alterar a reatividade e o mecanismo de redução (MOURÃO, 1988; YALLICO, 2011).

As curvas de DTG dos briquetes contendo carvões vegetais desmineralizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentadas na Figura 19, permitem identificar com maior clareza as etapas de decomposição térmica e os intervalos de temperatura associados às máximas taxas de perda de massa.

Figura 19 - Curvas de DTG dos briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor (2025)

As curvas de DTG das amostras tratadas com ácido sulfúrico apresentam dois eventos térmicos principais na faixa de 700°C a 1100°C. O primeiro pico ocorre entre 800°C e 880°C, sugerindo a decomposição de sulfatos formados durante o tratamento ácido ou carbonatos residuais. O segundo evento entre 950°C e 1050°C, indica a degradação de fases minerais mais estáveis. O deslocamento sistemático dos picos para temperaturas superiores com o aumento da taxa de aquecimento é evidente. Esse comportamento cinético é o requisito fundamental para a aplicação do método de Coats-Redfern, permitindo determinar os parâmetros cinéticos e a energia de ativação dessas reações.

As tabela 21 apresenta os resultados da amostra padrão (STD) e das desmineralizadas com ácido sulfúrico conforme o modelo cinético de Coats-Redfern apresentando apenas o mecanismo D4 no intervalo de temperatura na etapa 1 (700-850°C) e etapa 2 (850-1100°C). Os outros mecanismos calculados estão nos apêndices A,B,C,D,E, F e G.

Tabela 21- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes da Amostra padrão STD e as desmineralizadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Mecanismo (D4)

Amostras	Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
			Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
STD	D4	10	40,09	0,97	113,53	0,98
		15	33,26	0,97	112,04	0,97
		20	50,96	1,00	105,01	0,97
A	D4	10	33,35	0,94	98,75	0,99
		15	35,89	0,95	104,98	0,99
		20	31,65	0,95	102,15	0,98
A1	D4	10	42,83	0,96	111,03	0,99
		15	38,31	0,98	106,11	0,98
		20	37,16	0,96	109,37	0,97
B	D4	10	31,77	0,92	97,05	0,98
		15	33,47	0,95	100,86	0,97
		20	33,47	0,95	100,86	0,97
B1	D4	10	39,13	0,93	102,22	0,98
		15	33,13	0,93	107,30	0,98
		20	32,29	0,95	106,58	0,99
C	D4	10	33,02	0,85	104,29	0,99
		15	33,44	0,95	100,80	0,97
		20	32,43	0,92	96,75	0,98
C1	D4	10	33,02	0,85	104,29	0,99
		15	38,00	0,92	106,43	0,99
		20	38,14	0,93	110,04	0,99

Fonte: O autor (2025)

Na primeira etapa, de 700 a 850 °C, os valores de energia de ativação variaram entre 31,65 e 50,96 kJ/mol. O menor valor foi observado para a amostra A de 31,65 kJ/mol a 20 °C/min e o maior para a amostra padrão STD 50,96 kJ/mol, 20 °C/min. As amostras desmineralizadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentaram valores mais homogêneos, concentrando-se na faixa de 32 a 43 kJ/mol, indicando menor barreira energética em comparação à STD em algumas condições.

Na segunda etapa de 850 a 1100 °C, os valores variaram entre 96,75 e 113,53 kJ/mol, sendo o menor valor registrado para a amostra C de 96,75 kJ/mol a 20 °C/min e o maior para STD de 113,53 kJ/mol a 10 °C/min.

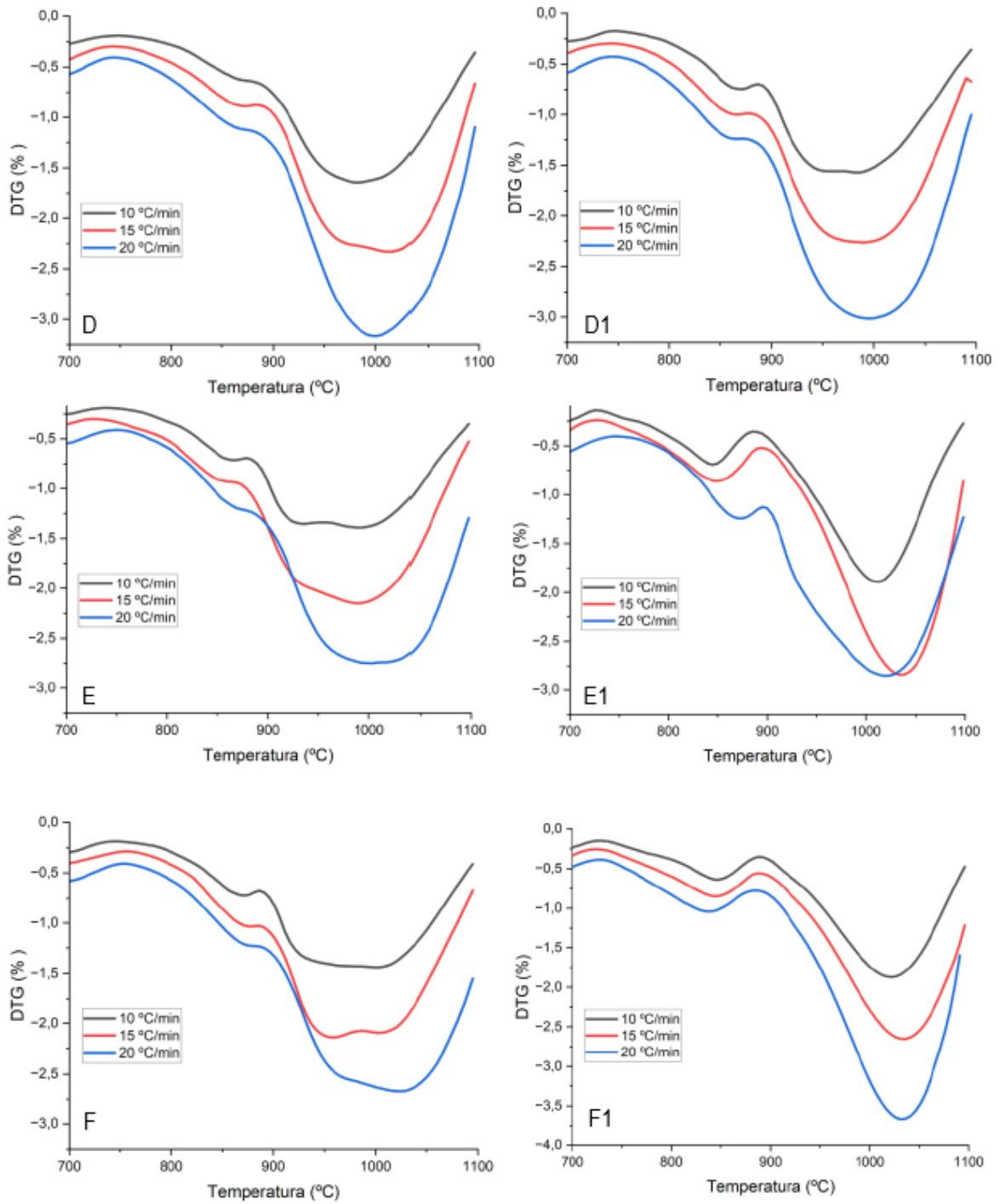
Observou-se a partir do  $R^2$  acima de 0,95 que o mecanismo é controlado por difusão (modelo D4), os valores mais baixos na primeira etapa indicam maior influência da difusão inicial dos gases através da camada reacional. Já na segunda etapa, o aumento da energia de ativação sugere maior resistência difusional associada ao espessamento da camada de produto e à limitação no transporte de massa em temperaturas mais elevadas, típico de processos controlados por difusão em fase sólida e compatíveis com aqueles reportados na literatura, tipicamente entre 40 e 90 kJ·mol<sup>-1</sup> (MOURÃO, 1988).

### 5.3.1 Briquetes com carvão vegetal desmineralizados com HCl

#### 5.3.1.1. Estudo cinético dos biocarvões desmineralizados com HCl pelo modelo Coats–Redfern

As curvas de DTG apresentadas na Figura 20 permitem identificar com maior precisão as etapas de decomposição térmica dos briquetes desmineralizados com HCl, evidenciando os intervalos de temperatura nos quais ocorrem as maiores taxas de perda de massa.

Figura 20- Curvas de DTG dos briquetes tratados com HCl em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: O autor (2025)

As curvas derivadas das amostras desmineralizadas com HCl indicam dois eventos significativos de perda de massa no intervalo de 700°C a 1100°C. O primeiro evento térmico próximo a 850-900°C está relacionado à decomposição inicial de carbonatos residuais ou compostos inorgânicos. O segundo evento entre 950°C e 1050°C que esta relacionado a dissociação térmica final de fases minerais estáveis. Nota-se que o aumento da taxa de aquecimento de 10 a 20°C/min desloca os picos para temperaturas mais elevadas, um comportamento característico de processos regidos pela cinética de difusão. Esse comportamento é fundamental para a aplicação do modelo de Coats-Redfern no cálculo da energia de ativação.

As tabela 22 apresenta os resultados da amostra padrão (STD) e das desmineralizadas com ácido clorídrico conforme o modelo cinético de Coats-Redfern apresentando apenas o mecanismo D4 no intervalo de temperatura na etapa 1 (700-850°C) e etapa 2 (850-1100°C). Os outros mecanismos calculados estão nos apêndices A,H,I,J,K, L e M.

Tabela 22- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes da Amostra padrão STD e as desmineralizadas com HCl- Mecanismo (D4)

Amostras	Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
			Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
STD	D4	10	40,09	0,97	113,53	0,98
		15	33,26	0,97	112,04	0,97
		20	50,96	1,00	105,01	0,97
D	D4	10	21,25	0,94	132,95	0,99
		15	24,66	0,95	129,18	0,98
		20	23,45	0,94	124,49	0,98
D1	D4	10	22,88	0,93	131,15	0,99
		15	24,98	0,93	128,14	0,99
		20	28,29	0,95	127,56	0,99
E	D4	10	26,42	0,92	123,44	1,00
		15	24,73	0,92	119,16	0,99
		20	23,48	0,94	118,97	0,99
E1	D4	10	30,91	0,88	121,31	0,95
		15	26,88	0,89	113,73	0,92
		20	23,90	0,94	116,63	0,98
F	D4	10	25,03	0,94	128,97	0,99
		15	26,92	0,96	132,73	0,99
		20	27,54	0,96	123,69	0,99
F1	D4	10	31,11	0,90	119,93	0,94
		15	31,16	0,90	120,07	0,94
		20	28,81	0,92	108,39	0,92

Fonte: O autor (2025)

Na primeira etapa, de 700 a 850 °C, os valores de energia de ativação variaram aproximadamente entre 21,25 e 50,96 kJ/mol. O menor valor foi observado para a amostra D de 21,25 kJ/mol na taxa de 10 °C/min e o maior para a amostra STD 50,96 kJ/mol na taxa de 20 °C/min. Na segunda etapa de 850 a 1100 °C, os valores ficaram entre 108,39 e 132,95 kJ/mol, sendo o menor valor registrado para a amostra F1 de 108,39 kJ/mol a 20 °C/min e o maior para D 132,95 kJ/mol a 10 °C/min.

Observou-se a partir do  $R^2$  acima de 0,95 que o mecanismo é controlado por difusão (modelo D4), os valores mais baixos na primeira etapa indicam maior influência da difusão inicial dos gases através da camada reacional. Já na segunda etapa, o aumento da energia de ativação sugere maior resistência difusional associada ao espessamento da camada de produto e à limitação no transporte de massa em temperaturas mais elevadas, típico de processos controlados por difusão em fase sólida e compatíveis com aqueles reportados na literatura, tipicamente entre 40 e 90  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MOURÃO, 1988).

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu atingir os objetivos propostos, demonstrando de forma sistemática a influência da desmineralização ácida nas propriedades térmicas e cinéticas do carvão vegetal. Em relação ao objetivo de avaliar o comportamento térmico das amostras, as análises termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) evidenciaram que a amostra padrão (STD) apresentou maior reatividade térmica em temperaturas mais baixas, associada à presença de minerais cataliticamente ativos. Em contraste, as amostras desmineralizadas exibiram deslocamento das etapas de perda de massa e dos picos de DTG para temperaturas mais elevadas, indicando aumento da estabilidade térmica.

Quanto ao objetivo de comparar os efeitos dos tratamentos com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verificou-se que ambos os ácidos foram eficientes na modificação do comportamento térmico do carvão vegetal, porém o tratamento com HCl apresentou maior eficiência na remoção de minerais, refletindo-se em maior estabilidade térmica e menor reatividade inicial. O tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por sua vez, promoveu modificações estruturais que resultaram em aumento dos valores de energia de ativação, especialmente nas amostras submetidas a tratamentos mais intensos.

No que se refere ao objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica, a aplicação do modelo de Coats–Redfern mostrou-se adequada, apresentando elevados coeficientes de determinação. Os resultados indicaram um aumento significativo da energia de ativação no intervalo de temperaturas mais elevadas, evidenciando que o processo de degradação térmica é predominantemente controlado por reações químicas no estado sólido.

Por fim, ao relacionar os resultados térmicos e cinéticos, conclui-se que a desmineralização ácida é uma estratégia eficaz para ajustar a estabilidade térmica e o comportamento reacional do carvão vegetal. Dessa forma, o estudo contribui para a compreensão dos efeitos dos tratamentos ácidos sobre materiais carbonáceos,

fornecendo subsídios técnicos para a seleção do agente desmineralizante mais adequado em aplicações termoquímicas de alta temperatura.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Investigar a reatividade do carbono dos biocarvões desmineralizados, com ênfase na cinética da reação de Boudouard e na sua contribuição para o mecanismo global de autorredução dos briquetes.

Estudar rotas de desmineralização ácida e/ou combinada visando maximizar a remoção de espécies minerais cataliticamente ativas sem promover alterações estruturais adversas na matriz carbonácea.

Comparar o uso de biocarvões produzidos a partir de diferentes biomassas lignocelulósicas, correlacionando composição mineral inicial, eficiência de desmineralização, características texturais e comportamento cinético no processo de redução do minério de ferro.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, H. G.; MOGHADDAM, A. Z.; OMIDKHAH, M. R. **The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO<sub>3</sub>/HCl leaching.** *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 1, p. 1–7, 2009.

ARIYADEJWANICH, P. et al. **Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires.** *Carbon*, v. 41, n. 1, p. 157–164, 2003.

BAI, C.; CHEN, Z.; WANG, D. **Transportation carbon emission reduction potential and mitigation strategy in China.** *Science of the Total Environment*, v. 873, p. 162074, 2023.

BALÁŽ, P. et al. **Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching.** *Fuel*, v. 80, n. 5, p. 665–671, 2001.

BARROS, J. L. **Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico.** 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, 2019.

BEHERA, Sushanta K; CHAKRABORTY, Sudipto; MEIKAP, B C. **Chemical demineralization of high ash Indian coal by using alkali and acid solutions.** *Fuel*, [s. l.], v. 196, p. 102–109, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117301047>.

BUATES, J.; IMAI, T. **Biochar functionalization with layered double hydroxides composites: Preparation, characterization, and application for effective phosphate removal.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, p. 101508, 2020.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Biomassa para energia no Brasil.** Brasília, 2015.

COLETI, J. L. **Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 21 out. 2019.

COLETI, J. L. et al. **Kinetic investigation of self-reduction basic oxygen furnace dust briquettes using charcoals from different biomass.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 13282–13293, nov. 2020.

DAHOU, T et al. **Role of inorganics on the biomass char gasification reactivity : A review involving reaction mechanisms and kinetics models.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 135, n. August 2020, p. 110136, 2021.

FLORES, B. D. et al. **Alternativas para diminuir a reatividade do carvão vegetal visando a produção de biocoque.** In: *ABM Proceedings*, São Paulo, 2019. p. 404–415.

GOMES, L. R. **Aspectos técnicos, econômicos e ambientais de um sistema de cogeração SOFC operando com biogás**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, 2020.

HE, Q. et al. **Reactivity prediction and mechanism analysis of raw and demineralized coal char gasification**. *Energy*, v. 229, p. 120724, 2021.

HU, Q. et al. **Effects of binders on the properties of bio-char pellets**. *Applied Energy*, v. 157, p. 508–516, 2015.

HUSSEIN, A. et al. **Effects of heat treatment and acid washing on properties and reactivity of charcoal**. *Biomass and Bioenergy*, v. 90, p. 101–113, 2016.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade**. Rio de Janeiro, 2022.

JORJANI, E.; CHAPI, H. G.; KHORAMI, M. T. **Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching**. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 10, p. 1898–1904, 2011.

JUNCA, E. **Termodinâmica e cinética da redução de minérios de ferro**. São Paulo: Edgard Blücher, 2014.

Lehmann, J., Joseph, S., 2015. *Biochar for Environmental Management*, 1st ed. Routledge, Ney York.

LIU, X. et al. **Lignin-derived porous carbon loaded with La(OH)<sub>3</sub> nanorods for phosphate removal**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, n. 1, p. 758–768, 2019.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais e vegetal**. 2009. Tese (Doutorado) – UFRGS, 2009.

MAREE, Z.; STRYDOM, C. A.; BUNT, J. R. **Chemical and physical characterization of spent coffee ground biochar**. *Waste Management*, v. 113, p. 422–429, 2020.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. J. **Caracterização química do bagaço de malte**. *Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 6, n. 1, p. 83–91, 2020.

MATSUMURA, Takehiro et al. **Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties**. *ISIJ International*, [s. l.], v. 48, n. 5, p. 572–577, 2008.

MESQUITA FILHO, Julio. **Análise exergética de uma caldeira de biomassa utilizando redes neurais artificiais**. 2019. 133 f. - Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”, [s. l.], 2019

MILDEMBERG, Adrielly Nasario. **Obtenção de carvão ativado a partir do bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno.** 2019. 135 f. - Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2019.

MOUSA, Elsayed et al. **Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 65, p. 1247–1266, 2016.

MOURÃO, M. B. **Redução de minérios de ferro.** São Paulo: Edgard Blücher, 1988.

NAJMI, H. et al. **Conversion of agricultural residues into charcoal for metallurgical applications.** *Renewable Energy*, v. 132, p. 1055–1065, 2019.

NIU, Yanqing; TAN, Houzhang; HUI, Shi'en. **Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures.** *Progress in Energy and Combustion Science*, [s. l.], v. 52, p. 1–61, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128515300216>.

OGUNSAKIN, Olakunle R et al. **Acid demineralization effect on the sonication-assisted solvent extraction of vitrinite coal of the Powder River Basin.** *Fuel*, [s. l.], v. 308, p. 121989, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121018652>.

OLIVEIRA, L et al. **Use of wood residues of Pinus sp. with different granulometry to briquettes production.** *Rev. de Ciências Agrárias*, [s. l.], v. 40, n. 3, 2017

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Transformando nosso mundo: A Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro: UNIC Rio, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 24 fev.2026

PADILLA, R. et al. **Biomass carbonization and metallurgical applications.** *Fuel Processing Technology*, v. 178, p. 1–9, 2018.

PANDEY, Deepshikha; DAVEREY, Achlesh; ARUNACHALAM, Kusum. **Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization.** *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 255, p. 120267, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620303140>.

PARK, Dong Kyoo et al. **Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor.** *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 101, n. 15, p. 6151–6156, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410003986>.

STEEL, Karen M; PATRICK, John W. **The production of ultra clean coal by chemical demineralisation**. *Fuel*, [s. l.], v. 80, n. 14, p. 2019–2023, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236101000928>.

REIS, J. S. **Fundamentos de termodinâmica aplicada à metalurgia**. São Paulo: Blücher, 2008.

RUBIERA, F et al. **Combustion behaviour of ultra clean coal obtained by chemical demineralisation**. *Fuel*, [s. l.], v. 82, n. 15, p. 2145–2151, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236103001819>.

SANTIAGO, João Felipe Rocha. **Utilização do carvão de pneus inservíveis para remoção do corante azul de metileno**. 2020. 101 f. - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [s. l.], 2020.

SANTOS, R. G.; CORRÊA, S.; FRANÇA, A. S. **Biomass residues and biochar production**. *Renewable Energy*, v. 135, p. 186–195, 2019.

SANTOS, T. L. et al. **Thermochemical characterization of charcoal**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 153, p. 104978, 2021.

SAYDUT, A et al. **Chemical Leaching on Sulfur and Mineral Matter Removal from Asphaltite (Harbul, SE Anatolia, Turkey)**. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 383–391, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567030903030682>.

SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa. **Emissões por setor**. 2022.

SETTER, C. **Biomassa residual cafeeira como alternativa para biocombustíveis**. 2019. Dissertação (Mestrado) – UFLA, 2019.

SILVA, A. M. et al. **Uso de biomassa na fabricação de coque**. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v. 5, n. 1, p. 40–45, 2008.

SILVA, F. T. M. **Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise**. 2019. Tese (Doutorado) – UFU, 2019.

SRIRAMOJU, S. K. et al. **Integrated process for coal chemical demineralization**. *Journal of Cleaner Production*, v. 327, p. 129497, 2021.

SU, S. B. et al. **Total site modeling for petrochemical low-carbon retrofits**. *Journal of Cleaner Production*, v. 383, p. 135450, 2023.

VENKATARAMAN, M. et al. **Zero-carbon steel production**. *Energy Policy*, v. 163, p. 112811, 2022.

WAN, J. et al. **Characterization and adsorption performance of biochars**. *Fuel*, v. 269, p. 117142, 2020.

WANG, Shuqi et al. **Influence of temperature and residence time on characteristics of biochars derived from agricultural residues: A comprehensive evaluation**. *Process Safety and Environmental Protection*, [s. l.], v. 139, p. 218–229, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019322670>

World Steel Association. **Crude Steel Production January**. [S. l.: s. n.], 2023. Disponível em: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/steel-data-viewer>.

WU, Z.; STEEL, K. M. **Demineralization of UK bituminous coal**. *Fuel*, v. 86, n. 14, p. 2194–2200, 2007.

XING, X. et al. **Effect of charcoal addition on coke properties**. *Fuel Processing Technology*, v. 157, p. 42–51, 2017.

YALLICO, A. **Produção e caracterização de carvão vegetal**. Lima: PUCP, 2011.

YANG, Fang et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 396, n. January, p. 122598, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122598>.

YOKOYAMA, S. et al. **Carbon-based composites for iron ore reduction**. *ISIJ International*, v. 54, n. 8, p. 1681–1689, 2014.

YU, Z. et al. **Influence of dolomite additive on ash fusion**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 48, n. 7, p. 795–803, 2020.

ZHANG, Xueyang et al. Ball milling biochar with ammonia hydroxide or hydrogen peroxide enhances its adsorption of phenyl volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], n. July 2020, p. 123540, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123540>.

ZHANG, Xueyang et al. Ball milling biochar with ammonia hydroxide or hydrogen peroxide enhances its adsorption of phenyl volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 403, p. 123540, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420315260>.

ZHANG, Shuo et al. Removal of ash in biochar from carbonization by CO<sub>2</sub>-enhanced water leaching and its mechanism. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 544–551, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581322600598>.

## APÊNDICE

### APÊNDICE A- Resultados do estudo cinético para a amostra Padrão

Tabela 23- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes para amostra padrão STD

Amostra STD					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	15,79	0,94	103,62	0,93
	15	11,35	0,91	86,95	0,89
	20	22,30	0,99	93,61	0,88
CR2	10	23,13	0,96	251,28	0,81
	15	16,92	0,93	181,80	0,77
	20	31,48	1,00	223,54	0,76
CR3	10	31,43	0,97	442,85	0,77
	15	23,14	0,94	304,58	0,72
	20	41,90	1,00	392,22	0,71
D1	10	36,15	0,97	84,16	0,98
	15	30,18	0,97	87,28	0,98
	20	46,08	0,99	77,78	0,98
D2	10	-7,67	0,98	53,26	0,81
	15	-9,67	0,99	37,78	0,70
	20	-5,45	0,99	46,77	0,73
D3	10	4,74	0,77	62,23	0,91
	15	1,79	0,39	51,12	0,86
	20	9,08	0,98	55,56	0,86
D4	10	40,09	0,97	113,53	0,98
	15	33,26	0,97	112,04	0,97
	20	50,96	1,00	105,01	0,97
N1	10	-3,97	0,83	5,63	0,73
	15	-5,46	0,96	6,42	0,87
	20	-1,49	0,64	4,03	0,71
N2	10	-8,43	0,98	-3,10	0,65
	15	-9,41	0,99	-2,57	0,74
	20	-6,77	0,98	-4,17	0,86
N3	10	-10,66	0,99	-7,46	0,95
	15	-11,39	1,00	-7,06	0,98
	20	-9,42	0,99	-8,27	0,98

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE B-** Resultados do estudo cinético para a amostra A

Tabela 24- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Amostra A

Amostra A					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	12,37	0,86	87,01	0,92
	15	13,45	0,88	89,18	0,91
	20	11,23	0,87	85,67	0,90
CR2	10	19,73	0,89	205,58	0,80
	15	20,39	0,91	203,80	0,79
	20	18,07	0,90	193,12	0,78
CR3	10	28,13	0,91	359,91	0,75
	15	28,23	0,92	352,67	0,74
	20	25,85	0,92	332,88	0,73
D1	10	29,49	0,94	72,75	0,99
	15	32,17	0,95	78,91	0,99
	20	28,03	0,95	76,68	0,99
D2	10	-8,02	0,96	42,73	0,78
	15	-8,22	0,96	42,58	0,76
	20	-8,57	0,97	40,31	0,74
D3	10	2,46	0,37	51,15	0,90
	15	3,20	0,51	52,62	0,89
	20	1,70	0,26	50,26	0,88
D4	10	33,35	0,94	98,75	0,99
	15	35,89	0,95	104,98	0,99
	20	31,65	0,95	102,15	0,98
N1	10	-5,65	0,92	2,77	0,71
	15	-4,94	0,90	4,34	0,86
	20	-6,00	0,95	3,75	0,81
N2	10	-9,55	0,99	-5,01	0,94
	15	-9,06	0,99	-3,94	0,91
	20	-9,79	0,99	-4,35	0,94
N3	10	-11,50	1,00	-8,90	0,99
	15	-11,13	1,00	-8,09	0,99
	20	-11,68	1,00	-8,41	0,99

Fonte: O autor (2025)

## APÊNDICE C- Resultados do estudo cinético para a amostra A1

Tabela 25 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - A1

Amostra A1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	16,98	0,92	91,58	0,92
	15	14,85	0,94	89,52	0,90
	20	13,77	0,91	85,77	0,89
CR2	10	23,99	0,93	202,55	0,80
	15	22,12	0,95	203,19	0,78
	20	20,16	0,93	181,24	0,78
CR3	10	31,84	0,93	346,62	0,75
	15	30,35	0,95	350,79	0,73
	20	27,31	0,93	304,98	0,73
D1	10	39,00	0,96	84,65	0,99
	15	34,41	0,98	80,02	0,99
	20	33,68	0,96	84,65	0,98
D2	10	-7,86	0,96	42,73	0,77
	15	-7,82	0,97	42,49	0,75
	20	-8,71	0,98	37,67	0,71
D3	10	5,54	0,75	54,21	0,90
	15	4,12	0,76	52,83	0,88
	20	3,40	0,61	50,33	0,87
D4	10	42,83	0,96	111,03	0,99
	15	38,31	0,98	106,11	0,98
	20	37,16	0,96	109,37	0,97
N1	10	-3,25	0,80	5,75	0,89
	15	-4,41	0,94	4,59	0,83
	20	-4,59	0,92	5,75	0,85
N2	10	-7,95	0,98	-3,01	0,83
	15	-4,41	0,94	4,59	0,83
	20	-4,59	0,92	5,75	0,85
N3	10	-10,30	1,00	-7,39	0,98
	15	-10,88	1,00	-7,98	0,98
	20	-10,97	1,00	-7,40	0,98

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE D-** Resultados do estudo cinético para a amostra Padrão

Tabela 26 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - B

Amostra B					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	11,70	0,80	98,60	0,98
	15	12,59	0,87	105,45	0,98
	20	12,59	0,87	105,45	0,98
CR2	10	19,31	0,86	261,64	0,87
	15	20,26	0,90	287,52	0,87
	20	20,26	0,90	287,52	0,87
CR3	10	28,03	0,88	473,52	0,84
	15	29,03	0,92	523,22	0,83
	20	29,03	0,92	523,22	0,83
D1	10	27,84	0,91	68,26	0,94
	15	29,48	0,95	70,91	0,94
	20	29,48	0,95	70,91	0,94
D2	10	-7,90	0,94	54,07	0,91
	15	-7,76	0,95	59,07	0,91
	20	-7,76	0,95	59,07	0,91
D3	10	2,02	0,22	58,88	0,97
	15	2,60	0,42	63,44	0,97
	20	2,60	0,42	63,44	0,97
D4	10	31,77	0,92	97,05	0,98
	15	33,47	0,95	100,86	0,97
	20	33,47	0,95	100,86	0,97
N1	10	-6,05	0,91	1,65	0,11
	15	-5,65	0,93	2,30	0,19
	20	-5,65	0,93	2,30	0,19
N2	10	-9,82	0,99	-5,75	0,76
	15	-9,56	0,99	-5,32	0,72
	20	-9,56	0,99	-5,32	0,72
N3	10	-11,70	1,00	-9,45	0,93
	15	-11,51	1,00	-9,14	0,92
	20	-11,51	1,00	-9,14	0,92

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE E-** Resultados do estudo cinético para a amostra B1

Tabela 27- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Amostra B1

Amostra B1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	15,49	0,86	98,54	0,98
	15	12,08	0,82	103,86	0,97
	20	11,58	0,86	99,99	0,95
CR2	10	23,19	0,89	249,48	0,88
	15	19,08	0,87	265,20	0,85
	20	18,46	0,90	249,05	0,83
CR3	10	31,92	0,90	446,01	0,85
	15	27,04	0,89	474,51	0,81
	20	26,27	0,91	442,50	0,78
D1	10	35,04	0,93	73,41	0,95
	15	29,42	0,93	77,68	0,96
	20	28,64	0,94	77,85	0,98
D2	10	-7,40	0,92	52,38	0,91
	15	-8,32	0,95	55,57	0,88
	20	-8,48	0,97	52,21	0,85
D3	10	4,54	0,56	58,85	0,98
	15	2,27	0,29	62,40	0,96
	20	1,95	0,30	59,82	0,94
D4	10	39,13	0,93	102,22	0,98
	15	33,13	0,93	107,30	0,98
	20	32,29	0,95	106,58	0,99
N1	10	-4,25	0,81	2,94	0,28
	15	-5,64	0,90	4,02	0,48
	20	-5,84	0,94	4,06	0,61
N2	10	-8,61	0,98	-4,89	0,68
	15	-9,54	0,99	-4,17	0,67
	20	-9,67	0,99	-4,14	0,76
N3	10	-10,80	0,99	-8,81	0,92
	15	-11,49	1,00	-8,26	0,93
	20	-11,58	1,00	-8,24	0,95

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE F- Resultados do estudo cinético para a amostra C**

Tabela 28 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Amostra C

Amostra C					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	11,94	0,67	97,12	0,97
	15	12,58	0,87	105,38	0,98
	20	12,14	0,81	99,73	0,98
CR2	10	18,80	0,75	238,80	0,86
	15	20,24	0,90	287,36	0,87
	20	19,94	0,86	267,02	0,88
CR3	10	26,58	0,79	423,28	0,82
	15	29,00	0,92	522,93	0,83
	20	28,90	0,88	484,49	0,84
D1	10	29,38	0,84	75,87	0,97
	15	29,46	0,95	70,86	0,94
	20	28,40	0,92	67,61	0,94
D2	10	-8,47	0,91	50,39	0,88
	15	-7,76	0,95	59,03	0,91
	20	-7,70	0,93	55,25	0,92
D3	10	2,18	0,14	57,90	0,96
	15	2,60	0,42	63,40	0,97
	20	2,31	0,28	59,63	0,98
D4	10	33,02	0,85	104,29	0,99
	15	33,44	0,95	100,80	0,97
	20	32,43	0,92	96,75	0,98
N1	10	-5,66	0,79	3,56	0,48
	15	-5,66	0,93	2,29	0,19
	20	-5,91	0,91	1,48	0,09
N2	10	-9,56	0,96	-4,48	0,74
	15	-9,56	0,99	-5,33	0,72
	20	-9,73	0,99	-5,87	0,76
N3	10	-11,50	0,99	-8,50	0,94
	15	-11,51	1,00	-9,14	0,92
	20	-11,63	1,00	-9,54	0,93

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE G-** Resultados do estudo cinético para a amostra C1

Tabela 29 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Amostra C1

Amostra C1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	11,94	0,67	97,12	0,97
	15	14,76	0,83	100,47	0,96
	20	14,68	0,85	99,58	0,95
CR2	10	18,80	0,75	238,80	0,86
	15	22,17	0,86	250,69	0,85
	20	21,84	0,88	239,18	0,84
CR3	10	26,58	0,79	423,28	0,82
	15	30,56	0,88	445,90	0,81
	20	29,93	0,89	420,64	0,79
D1	10	29,38	0,84	75,87	0,97
	15	34,06	0,92	77,42	0,97
	20	34,30	0,93	81,37	0,98
D2	10	-8,47	0,91	50,39	0,88
	15	-7,72	0,92	52,73	0,87
	20	-7,96	0,94	50,70	0,85
D3	10	2,18	0,14	57,90	0,96
	15	4,06	0,46	60,11	0,95
	20	4,00	0,51	59,53	0,94
D4	10	33,02	0,85	104,29	0,99
	15	38,00	0,92	106,43	0,99
	20	38,14	0,93	110,04	0,99
N1	10	-5,66	0,79	3,56	0,48
	15	-4,50	0,79	3,91	0,53
	20	-4,45	0,82	4,91	0,69
N2	10	-9,56	0,96	-4,48	0,74
	15	-8,78	0,97	-4,26	0,73
	20	-8,76	0,98	-3,59	0,71
N3	10	-11,50	0,99	-8,50	0,94
	15	-10,92	0,99	-8,34	0,94
	20	-10,91	0,99	-7,83	0,95

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE H- Resultados do estudo cinético para a amostra D**

Tabela 30 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra D

Amostra D					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	4,36	0,68	105,94	0,94
	15	6,23	0,78	99,62	0,92
	20	5,76	0,76	97,22	0,91
CR2	10	8,28	0,83	224,63	0,82
	15	10,42	0,86	205,07	0,80
	20	10,23	0,85	202,51	0,80
CR3	10	12,63	0,88	378,21	0,77
	15	15,05	0,90	341,30	0,74
	20	15,21	0,89	338,76	0,74
D1	10	19,06	0,94	104,31	0,99
	15	22,31	0,95	102,20	0,99
	20	20,98	0,94	97,62	0,99
D2	10	-11,82	1,00	48,42	0,80
	15	-11,42	0,99	43,64	0,75
	20	-11,21	0,99	43,20	0,75
D3	10	-2,88	0,70	63,77	0,92
	15	-1,63	0,38	59,56	0,90
	20	-1,96	0,47	57,96	0,89
D4	10	21,25	0,94	132,95	0,99
	15	24,66	0,95	129,18	0,98
	20	23,45	0,94	124,49	0,98
N1	10	-8,24	0,99	10,67	0,92
	15	-7,43	0,98	10,13	0,94
	20	-7,79	0,98	8,99	0,92
N2	10	-11,28	1,00	0,26	0,02
	15	-10,74	1,00	-0,10	0,00
	20	-10,99	1,00	-0,86	0,21
N3	10	-12,79	1,00	-4,94	0,91
	15	-12,39	1,00	-5,21	0,94
	20	-12,59	1,00	-5,78	0,96

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE I- Resultados do estudo cinético para a amostra D1**

Tabela 31 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra D1

Amostra D1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	5,25	0,70	105,96	0,95
	15	6,51	0,74	102,08	0,94
	20	8,24	0,84	99,23	0,93
CR2	10	9,31	0,82	227,57	0,84
	15	10,94	0,83	216,02	0,82
	20	12,76	0,89	206,01	0,81
CR3	10	13,79	0,87	385,10	0,79
	15	15,86	0,87	363,63	0,77
	20	17,75	0,91	344,09	0,75
D1	10	20,61	0,93	102,26	0,99
	15	22,51	0,93	100,01	0,99
	20	25,75	0,95	100,48	0,99
D2	10	-11,62	0,99	49,17	0,83
	15	-11,18	0,99	46,63	0,79
	20	-10,94	0,99	43,91	0,77
D3	10	-2,27	0,51	63,80	0,94
	15	-1,45	0,25	61,20	0,92
	20	-0,28	0,01	59,31	0,91
D4	10	22,88	0,93	131,15	0,99
	15	24,98	0,93	128,14	0,99
	20	28,29	0,95	127,56	0,99
N1	10	-7,85	0,98	10,16	0,91
	15	-7,40	0,97	9,58	0,94
	20	-6,57	0,97	9,71	0,95
N2	10	-11,01	1,00	-0,07	0,00
	15	-10,72	0,99	-0,46	0,07
	20	-10,16	0,99	-0,37	0,06
N3	10	-12,59	1,00	-5,19	0,89
	15	-12,38	1,00	-5,49	0,94
	20	-11,95	1,00	-5,42	0,96

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE J-** Resultados do estudo cinético para a amostra E

Tabela 32- Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra E

Amostra E					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	7,37	0,74	101,69	0,96
	15	6,61	0,72	99,29	0,94
	20	5,86	0,75	92,65	0,93
CR2	10	12,05	0,83	222,82	0,85
	15	11,44	0,82	220,65	0,83
	20	10,49	0,85	192,53	0,82
CR3	10	17,24	0,86	380,02	0,80
	15	16,83	0,86	378,17	0,78
	20	15,67	0,89	321,91	0,76
D1	10	23,83	0,92	95,06	0,99
	15	22,08	0,92	91,16	0,99
	20	20,94	0,94	92,85	0,99
D2	10	-10,88	0,99	47,93	0,84
	15	-10,78	0,99	47,17	0,82
	20	-11,05	0,99	40,90	0,77
D3	10	-0,87	0,09	60,94	0,95
	15	-1,37	0,22	59,33	0,93
	20	-1,89	0,43	54,92	0,91
D4	10	26,42	0,92	123,44	1,00
	15	24,73	0,92	119,16	0,99
	20	23,48	0,94	118,97	0,99
N1	10	-7,07	0,96	8,33	0,88
	15	-7,49	0,97	7,34	0,89
	20	-7,80	0,98	7,80	0,94
N2	10	-10,50	0,99	-1,30	0,26
	15	-10,77	0,99	-1,97	0,53
	20	-11,00	1,00	-1,65	0,60
N3	10	-12,22	1,00	-6,12	0,92
	15	-12,42	1,00	-6,63	0,95
	20	-12,59	1,00	-6,38	0,97

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE K- Resultados do estudo cinético para a amostra E1**

Tabela 33 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra E1

Amostra E1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	10,00	0,69	99,57	0,87
	15	7,69	0,66	85,25	0,82
	20	6,05	0,76	90,36	0,91
CR2	10	15,33	0,77	219,34	0,75
	15	12,50	0,77	173,02	0,71
	20	10,61	0,85	187,71	0,80
CR3	10	21,26	0,81	374,40	0,70
	15	17,85	0,82	286,25	0,66
	20	15,69	0,89	313,73	0,74
D1	10	27,98	0,87	93,70	0,96
	15	24,23	0,88	89,97	0,94
	20	21,38	0,94	91,17	0,99
D2	10	-10,06	0,96	46,51	0,70
	15	-10,71	0,98	35,27	0,60
	20	-11,07	0,99	39,42	0,74
D3	10	0,87	0,04	59,51	0,84
	15	-0,66	0,03	49,98	0,78
	20	-1,75	0,39	53,39	0,89
D4	10	30,91	0,88	121,31	0,95
	15	26,88	0,89	113,73	0,92
	20	23,90	0,94	116,63	0,98
N1	10	-6,04	0,86	7,98	0,76
	15	-6,96	0,93	7,07	0,64
	20	-7,66	0,98	7,38	0,93
N2	10	-9,82	0,98	-1,54	0,22
	15	-10,42	0,99	-2,14	0,29
	20	-10,89	1,00	-1,93	0,70
N3	10	-11,71	0,99	-6,30	0,90
	15	-12,16	1,00	-6,74	0,89
	20	-12,51	1,00	-6,59	0,98

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE L- Resultados do estudo cinético para a amostra F**

Tabela 34 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra F

Amostra F					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	6,43	0,78	102,41	0,95
	15	7,36	0,85	103,34	0,95
	20	7,89	0,87	93,46	0,93
CR2	10	10,65	0,86	216,30	0,84
	15	11,55	0,90	213,63	0,84
	20	12,46	0,91	187,99	0,82
CR3	10	15,31	0,89	363,81	0,78
	15	16,17	0,92	356,32	0,78
	20	17,53	0,92	310,17	0,76
D1	10	22,66	0,94	100,94	0,99
	15	24,55	0,96	104,77	0,99
	20	24,98	0,96	97,85	0,99
D2	10	-11,37	0,99	46,53	0,82
	15	-11,35	1,00	46,00	0,81
	20	-10,93	0,99	39,85	0,76
D3	10	-1,49	0,31	61,43	0,94
	15	-0,88	0,17	62,04	0,94
	20	-0,52	0,07	55,45	0,91
D4	10	25,03	0,94	128,97	0,99
	15	26,92	0,96	132,73	0,99
	20	27,54	0,96	123,69	0,99
N1	10	-7,33	0,97	9,83	0,93
	15	-6,87	0,98	10,78	0,94
	20	-6,77	0,98	9,04	0,95
N2	10	-10,66	1,00	-0,29	0,02
	15	-10,37	1,00	0,33	0,03
	20	-10,30	1,00	-0,83	0,27
N3	10	-12,33	1,00	-5,35	0,92
	15	-12,11	1,00	-4,89	0,91
	20	-12,06	1,00	-5,76	0,97

Fonte: O autor (2025)

**APÊNDICE M-** Resultados do estudo cinético para a amostra F1

Tabela 35 - Valores de energia de ativação e fatores de correlação das funções dos cálculos cinéticos para briquetes tratados com HCl- Amostra F1

Amostra F1					
Modelo	TAXA (°C/min)	ETP1 (700-850°C)		ETP2 (850-1100°C)	
		Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
CR1	10	9,95	0,73	92,53	0,85
	15	9,97	0,74	92,64	0,85
	20	8,87	0,78	80,15	0,81
CR2	10	14,96	0,80	192,14	0,73
	15	14,99	0,80	192,36	0,73
	20	14,03	0,84	161,01	0,71
CR3	10	20,53	0,83	320,85	0,68
	15	20,57	0,83	321,20	0,68
	20	19,78	0,87	265,30	0,66
D1	10	28,31	0,90	94,39	0,96
	15	28,36	0,90	94,50	0,96
	20	25,97	0,92	85,71	0,94
D2	10	-10,33	0,98	40,13	0,65
	15	-10,33	0,98	40,18	0,65
	20	-10,26	0,98	32,31	0,58
D3	10	0,85	0,05	54,84	0,82
	15	0,86	0,05	54,91	0,82
	20	0,14	0,00	46,59	0,77
D4	10	31,11	0,90	119,93	0,94
	15	31,16	0,90	120,07	0,94
	20	28,81	0,92	108,39	0,92
N1	10	-5,93	0,88	8,19	0,75
	15	-5,93	0,88	8,20	0,75
	20	-6,51	0,94	6,04	0,58
N2	10	-9,74	0,98	-1,39	0,18
	15	-9,74	0,98	-1,38	0,17
	20	-10,11	0,99	-2,81	0,42
N3	10	-11,64	0,99	-6,18	0,89
	15	-11,64	0,99	-6,18	0,89
	20	-11,92	1,00	-7,24	0,91

Fonte: O autor (2025)