

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

GABRIELI BORGES UGIONI FELIPE

**USO DE RESÍDUOS DE BAGAÇO DE MALTE E EUCALIPTO
PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES UTILIZADOS EM
BRIQUETES AUTORREDUTORES DE MINÉRIO DE FERRO**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito à obtenção do título de
Doutora em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Junca

**CRICIÚMA
AGOSTO DE 2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F315u Felipe, Gabrieli Borges Ugioni.

Uso de resíduos de bagaço de malte e eucalipto para produção de biocarvões utilizados em briquetes autorredutores de minério de ferro / Gabrieli Borges Ugioni Felipe. - 2023.

156 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Eduardo Junca.

1. Biomassa. 2. Carvão vegetal. 3. Biocarvão. 4. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 5. Minério de ferro. 6. Redução de resíduos. 7. Briquetes. I. Título.

CDD 23. ed. 662.88

Gabrieli Borges Ugioni Felipe

Uso de resíduos de bagaço de malte e eucalipto para produção de biocarvões utilizados em briquetes autorredutores de minério de ferro.

Esta Tese de Doutorado TD foi julgada adequada à obtenção do grau de Doutora 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, 22 de agosto de 2023.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



ADRIANO MICHAEL BERNARDIN

Data: 22/08/2023 17:30:45-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Documento assinado digitalmente



MATHEUS VINICIUS GREGORY ZIMMERMANN

Data: 23/08/2023 15:16:19-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Matheus Vinícius Gregory Zimmermann

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Documento assinado digitalmente



JORGE LUIS COLETI

Data: 23/08/2023 07:26:16-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais –
CEFET/MG

Documento assinado digitalmente



THOMAZ AUGUSTO GUISARD RESTIVO

Data: 22/08/2023 17:46:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo

Universidade de Sorocaba – UNISO

A Helena.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ter me conduzido até aqui e por estar à frente de todas as minhas batalhas.

Ao PROSUP – CAPES, pelo auxílio financeiro.

À UNESCO, pela estrutura e recursos disponibilizados.

A todos os professores do PPGCEM pelo conhecimento compartilhado e pela amizade.

À Vivian, secretária do PPGCEM, pela paciência e pelo auxílio burocrático.

Aos colegas dos laboratórios do iParque, especialmente ao Maicon, Fábio e Mari, pelo suporte e apoio nos ensaios.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Junca, por ter me dado muito mais que suporte técnico. Com certeza, seu otimismo pela pesquisa e suas palavras de conforto fizeram a diferença para que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, João e Rosinha, pelas orações, pelo amor incondicional e por serem meu ombro amigo nas vezes em que mais precisei.

À minha irmã, Fabi, por ser minha companheira para todas as horas, ouvindo incansavelmente meus desabafos.

Meu marido, Daniel Feliciano Felipe, pelo suporte emocional e por ter segurado "as pontas" todas as vezes que, por estar dedicada a este projeto, não pude estar presente.

Aos amigos, pela torcida e por entenderem as vezes em que não pude estar presente.

À Helena, minha filha, razão de tudo isso. Ela me inspira e me faz querer ser melhor a cada dia.

"Se vi mais longe, foi porque estava aos ombros de gigantes".

(Isaac Newton)

RESUMO

Nas últimas décadas, junto com o acelerado desenvolvimento industrial, percebeu-se um aumento no desequilíbrio ambiental, que com urgência, precisa ser estudado e tratado e, por esse motivo, a utilização de resíduos na composição de novos materiais tem se mostrado uma tendência mundial. Nesse sentido, há alguns anos, a biomassa é utilizada como fonte de energia para a sociedade, que inclusive, já foi considerada a principal fonte energética mundial. Porém, com o tempo perdeu competitividade para o carvão mineral, e posteriormente para o petróleo e gás natural. O estudo da biomassa tomou proporções maiores e ganhou força no cenário mundial a partir do momento que se percebeu nela alternativas para energia sustentável. Esta pesquisa foi desenvolvida visando o reaproveitamento dos resíduos gerados pelos processos industriais, bagaço de malte e resíduo de eucalipto, para a produção de biocarvões a fim de produzir briquetes autorredutores de minério de ferro com diferentes características químicas e físicas.

Para atingir os objetivos dessa pesquisa, o trabalho foi dividido em três etapas, sendo elas: caracterização das biomassas; com análise granulométrica, termogravimetria e FTIR. Caracterização dos biocarvões por meio de planejamento experimental, no qual, a síntese dos biocarvões obedeceu o procedimento experimental $2^2 + 2$, tendo como pontos variáveis a temperatura (700°C, 800°C e 900°C) e a taxa de aquecimento (10°C/min, 30°C/min e 50°C/min) e foram caracterizadas com MEV, FTIR, análise de reatividade ao CO₂, BET e composição química das cinzas e, por fim, procedeu-se com a investigação cinética de briquetes autorredutores contendo biocarvões com diferentes reatividades, confeccionados com carbono estequiométrico e produzidos com 6% de bentonita e 10% de umidade. As imagens de DRX e MEV auxiliaram na investigação dos resultados, que mostraram que é possível modificar as propriedades dos biocarvões alterando os parâmetros de processo, obtendo-se assim, diferentes percentuais de cinza, carbono, voláteis e área superficial. No planejamento estatístico foram consideradas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C e taxas de aquecimento de 10°C/min, 30°C/min e 50°C/min, sendo que, a reatividade máxima em atmosfera de CO foram encontradas para os biocarvões produzidos a uma temperatura de 700°C e a uma taxa de 10°C/min, tanto para o malte, como para o eucalipto. Também foi possível observar uma mudança de comportamento da reação durante o processo de redução dos biocarvões, obtendo-se diferentes valores de energia de ativação para diferente fração reagida,

sendo que, para altas frações reagidas (acima de 0,7), a redução do briquete autorredutor contendo o biocarvão malte e produzido a uma temperatura de 700°C com uma taxa de 10°C/min foi maior do que a energia de ativação do briquete autorredutor contendo o biocarvão produzidos a partir do eucalipto à 700°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Por fim, os resultados também apresentam evidências que o processo de redução aconteceu, por meio de espectros de raios x mostrando a evolução da redução desde o início da reação até a etapa final, mostrando o aparecimento de picos de ferro nos espectros apresentados.

Palavras chave: Biomassa. Biocarvão. Autorredução. Reatividade.

ABSTRACT

In recent decades, along with accelerated industrial development, there has been an increase in environmental imbalance, which urgently needs to be studied and treated and, for this reason, the use of waste in the composition of new materials has shown a worldwide trend. In this sense, for some years, the use of biomass has been used as a source of energy for society, which has even been considered the main energy source in the world. However, over time it lost competitiveness to mineral coal, and later to oil and natural gas. The study of biomass took on greater proportions and gained strength on the world from the moment that alternatives for sustainable and industrial energy are needed. This research was developed with a view to reusing waste generated by industrial processes, malt bagasse and eucalyptus waste, for the production of biochar in order to produce self-reducing iron ore briquettes with different chemical and physical characteristics. To achieve the objectives of this research, the work was divided into three stages, namely: characterization of biomasses; with granulometric analysis, thermogravimetry and FTIR. Characterization of biochars through experimental design, in which the synthesis of biochars followed the $2^2 + 2$ experimental procedure, with temperature (700°C, 800°C and 900°C) and heating rate (10°C/min, 30°C/min and 50°C/min) as variable points and were characterized with SEM, FTIR, analysis of reactivity to CO₂, BET and chemical composition of the ashes and, finally, proceeded with the kinetic investigation of self-reducing briquettes containing biochars with different reactivity, made with stoichiometric carbon and produced with 6% bentonite and 10% moisture took place. The XRD and SEM images helped in the investigation of the results, which showed that it is possible to modify the properties of the biochars by changing the process parameters, thus obtaining different percentages of ash, carbon, volatiles and surface area. In the statistical design, temperatures of 700°C, 800°C and 900°C and heating rates of 10°C/min, 30°C/min and 50°C/min were considered, and the maximum reactivity in an atmosphere of CO were found for biochar produced at a temperature of 700°C and at a rate of 10°C/min, both for malt and eucalyptus.

Key words: Biomass. Biochar. Self-Reduction. Reactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Influência da temperatura na emissão e GNC	42
Figura 2 - Mecanismos de conversão primária dos biopolímeros constituintes da biomassa	43
Figura 3 - Influência da temperatura final de carbonização no rendimento gravimétrico	44
Figura 4 - Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de malte para diferentes taxas de aquecimento.....	49
Figura 5 - Rendimento dos produtos da pirólise com a temperatura final do processo.....	50
Figura 6 - a) Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino e grosso e b) Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino e grosso.....	51
Figura 7 - Influência da área superficial na reatividade da amostra.....	52
Figura 8 - A estrutura do carvão produzido da casca de coco.....	53
Figura 9 - Evolução da morfologia da superfície da partícula durante a transformação de FeO-Fe em 1500 K (a) $t = 1,16$ s, (b) $t = 1,41$ s, (c) $t = 1,66$ s.....	60
Figura 10 - Diagrama de Ellingham.....	63
Figura 11 - Reações de minérios de hematita refratários complexos na redução à base de carvão.....	64
Figura 12 - Termodinâmica da redução à base de carvão de hematita refratária complexa.....	65
Figura 13 - Análise do grau de redução em função do tempo.....	69
Figura 14 - Grau de redução de amostras com diferentes tamanhos de partícula em várias temperaturas (a) 53–63 μm ; (b) 75–90 μm ; (c) 100–110 μm ; (d) todos os dados em uma figura.	70
Figura 15 - Influência do aumento da temperatura de redução na taxa de redução.....	73
Figura 16 - Influência da taxa de redução no progresso da redução.....	74
Figura 17 - Influência do tempo e da temperatura no percentual de redução da biomassa.....	75
Figura 18 - a) Biomassa de malte e b) Biomassa de eucalipto.....	79
Figura 19 - Minério de ferro.....	80
Figura 20 - Quarteamento pelo método de pilhas alongadas da biomassa.....	81
Figura 21 - Termobalança utilizada na análise termogravimétrica.....	82
Figura 22 - Equipamento de transformada de Fourier utilizado para determinar os grupos funcionais presentes na biomassa.....	83

Figura 23 - Aparato de aço inox desenvolvido para produção do carvão	84
Figura 24 - Esquema de queima do carvão	85
Figura 25 - Brunauer, Emmett e Taller utilizado nos experimentos	88
Figura 26 - Espectros de FTIR da biomassa in natura do Malte	93
Figura 27 - Espectros de FTIR da biomassa in natura do eucalipto	97
Figura 28 - Difração de Raios-X da amostra de minério de ferro	99
Figura 29 - Imagem de MEV dos biocarvões de malte: a) amostra M700-10; b) amostra M700-50.	101
Figura 30 - Gráfico de Pareto para o teor de voláteis para o biocarvão de malte	103
Figura 31 - Superfície de resposta para teor de voláteis do biocarvão de malte em relação à temperatura x taxa de aquecimento.	104
Figura 32 - Gráfico de Pareto para a área superficial do biocarvão de malte	105
Figura 33 - Espectros de FTIR para todos os biocarvões produzidos a partir do malte	106
Figura 34 - Reatividade em atmosfera de CO ₂ de biomassa de bagaço de malte produzida em diferentes condições	108
Figura 35 - Imagem de MEV dos biocarvões de eucalipto: a) amostra E700-10; b) amostra E700-50.	109
Figura 36 - Gráfico de Pareto para o teor dos voláteis do eucalipto ...	111
Figura 37 - Gráfico de Pareto para a área superficial do biocarvão de eucalipto	113
Figura 38 - Gráfico de superfície para a área superficial do biocarvão de eucalipto	114
Figura 39 - Espectros de FTIR para todos os biocarvões produzidos a partir do Eucalipto	115
Figura 40 - Reatividade em atmosfera de CO ₂ de biomassa de eucalipto produzido em diferentes condições	116
Figura 41 - Influência da taxa de aquecimento sobre a perda de massa do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de malte M700_10.	118
Figura 42 - Influência da taxa de aquecimento sobre a fração reagida do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de eucalipto E700_10.	118
Figura 43 - Comparação da taxa de reação (DTG) para os briquetes autorredutores de malte e de eucalipto M700_10 e E700_10.	119
Figura 44 - Difração de raios X do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de malte M 700_10 reagido até 850°C e resfriado em nitrogênio.	120

Figura 45 - Difração de raios X do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de eucalipto E 700_10 reagido até 850°C e resfriado em nitrogênio	120
Figura 46 - Representação dos resultados obtidos no DRX da amostra M 700_10 aquecida até temperatura de 1200°C	121
Figura 47 - Representação dos resultados obtidos no DRX da amostra E 700_10 aquecida até uma temperatura de 1200°C	121
Figura 48 - Regressão linear para a relação $\text{Log } \beta$ versus $1/T$ para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de malte M700_10.	122
Figura 49 - Regressão linear para a relação $\text{Log } \beta$ versus $1/T$ para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de eucalipto E700_10.	122
Figura 50 - Comparação das energias de ativação para a redução de briquetes autorredutores de minério de ferro com diferentes biocarvões.	124
Figura 51 - Diagrama de equilíbrio Fe-O-C com a variação da pressão de CO.	125
Figura 52 - Diagrama de Ellingham para as fases Fe_2SiO_4 e Fe_2O_3	126
Figura 53 - MEV do briquete preparados a partir da biomassa de malte nas condições 850°C	127
Figura 54 - EDS do briquete preparados a partir da biomassa de malte nas condições 850°C	128
Figura 55 - MEV dos briquetes preparados a partir da biomassa de malte para reação completa	128
Figura 56 - EDS dos briquetes preparados a partir da biomassa de malte para reação completa	129
Figura 57 - MEV do briquete preparados a partir da biomassa de eucalipto nas condições 850°C.....	130
Figura 58 - EDS do briquete preparados a partir da biomassa de eucalipto nas condições 850°C.....	130
Figura 59 - MEV dos briquetes preparados a partir da biomassa de eucalipto para reação completa	131
Figura 60 - EDS dos briquetes preparados a partir da biomassa de eucalipto para reação completa	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - composição química do minério de ferro.....	80
Tabela 2 - Identificação dos parâmetros de produção dos biocarvões.	8686
Tabela 3 - Composição química das cinzas das biomassas de malte	91
Tabela 4 - Distribuição granulométrica da biomassa de bagaço de malte seca.....	92
Tabela 5 - Percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas na biomassa de bagaço de malte.....	92
Tabela 6 - Composição química das cinzas da biomassa de eucalipto	9595
Tabela 7 - Distribuição granulométrica da biomassa de eucalipto seca	96
Tabela 8 - Percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas na biomassa do eucalipto.	96
Tabela 9 - Análise granulométrica do minério de ferro.....	98
Tabela 10 - Resultado dos percentuais de voláteis, carbono, cinza, área superficial, carbono e enxofre do biocarvão de malte.	100
Tabela 11 - ANOVA Análise de variância dos voláteis do biocarvão de malte.....	102
Tabela 12 - Análise de variância ANOVA para interação entre temperatura e taxa de aquecimento do biocarvão de malte.....	104
Tabela 13 - ANOVA Análise de variância para a área superficial do biocarvão de Malte.....	105
Tabela 14 - Resultado dos percentuais de voláteis, carbono, cinza, área superficial, carbono e enxofre do biocarvão de eucalipto.	108
Tabela 15 - ANOVA Análise de variância de voláteis do biocarvão de eucalipto.....	110
Tabela 16 - ANOVA Análise de variância para a área superficial do biocarvão de eucalipto.....	112
Tabela 17 - Valores de R ² e energia de ativação para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de malte M700_10....	123
Tabela 18 - Valores de R ² e energia de ativação para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de eucalipto E700_10	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials*
BB – Barro Branco
BET – Brunauer, Emmett e Teller – Ensaio de Área Superficial
BO – Bonito Bonito
BSD – Detector de Elétrons Retro-espalhados
DSC - Calorimetria de varredura diferencial
FRX – Fluorescência de Raios X
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GEE – Gases do Efeito Estufa
I.DT– Instituto de Engenharia e Tecnologia
I.Parque – Parque Científico e Tecnológico
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PCS – Poder Calorífico Superior
TG – Termogravimetria
TPR – Técnica
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVOS	35
2.1 OBJETIVO GERAL	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1 DEMANDA ENERGÉTICA	38
3.1.1 Variável Regional	39
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA FINS ENERGÉTICOS	40
3.2.1 Biomassa	40
3.2.1.1 Pirólise	41
3.2.2 Coque	45
3.2.3 Biocoque	46
3.2.4 Biocarvões	47
3.3 PARÂMETROS DE PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A BIOMASSA	48
3.3.1 Taxa de aquecimento	49
3.3.2 Temperatura	49
3.3.3 Tempo de residência	50
3.3.4 Granulometria	51
3.3.5 Área superficial do carvão vegetal	51
3.4 RESÍDUOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES AGROINDUSTRIAIS	52
3.5 ROTAS DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO	55
3.5.1 Termodinâmica de Redução do Minério de Ferro	56
3.5.2 Investigação Cinética	65
3.5.3 Mecanismos de Controle da Reação de Redução	71
3.6 ENERGIA A BASE DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	77
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	79
4.1 MATERIAIS	79
4.1.1 Caracterização das Biomassas	79
4.1.2 Caracterização do Minério de Ferro	80
4.2 MÉTODOS	80
4.2.1 Biomassas	81
4.2.1.1 Análise Granulométrica	81
4.2.1.2 Análise Termogravimétrica	81
4.2.1.3 Espectrometria Ao Infravermelho Por Transformada De Fourier	82

4.2.2 Minério de Ferro	83
4.2.2.1 Difração de Raios X	83
4.2.3 Produção e Caracterização dos Biocarvões	84
4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com energia acoplada (MEV-EDS)	86
4.2.3.2 Reatividade ao CO ₂	87
4.2.3.3 Composição Química das Cinzas	87
4.2.3.4 BET	88
4.2.4 Produção e Investigação Cinética dos Briquetes	89
4.2.4.1 Análise Termogravimétrica dos Aglomerados Autorredutores. 89	
4.2.4.2 Análise Cinética	89
4.2.5 Caracterização dos Aglomerados Reduzidos.....	90
4.2.5.1 MEV	90
4.2.5.2 DRX	90
4.2.6 Análise Estatística	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS.....	91
5.1.1 Composição química da biomassa do bagaço de malte.....	91
5.1.2 Análise granulométrica para a biomassa de bagaço de malte	92
5.1.3 Análise termogravimétrica do bagaço de malte	92
5.1.4 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier da biomassa de bagaço de malte	93
5.1.5 Composição química da biomassa de eucalipto.....	94
5.1.6 Análise granulométrica para a biomassa de eucalipto.....	95
5.1.7 Análise termogravimétrica do eucalipto	96
5.1.8 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier da biomassa de eucalipto	97
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO	98
5.2.1 Análise granulométrica para a biomassa de eucalipto.....	98
5.2.2 Difração de Raios-X	99
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCÁRVÃO	99
5.3.1 Caracterização do Biocarvão de Malte	99
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do malte.....	100
5.3.3 Análise estatística para o biocarvão de bagaço de malte	101
5.3.4 Análise de infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a biomassa de bagaço de malte	106
5.3.5 Análise de reatividade do biocarvão de malte	107
5.3.6 Caracterização do Biocarvão de eucalipto.....	108
5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura do eucalipto.....	109

5.3.8	Análise estatística para o biocarvão de eucalipto	110
5.3.9	Análise de infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a biomassa de eucalipto	115
5.3.10	Análise de reatividade do biocarvão de eucalipto	116
5.4	ESTUDO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES	117
5.4.1	Análise termogravimétrica	117
5.4.2	Difração de Raios-X	119
5.4.3	Análise Cinética	121
5.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura dos briquetes produzidos a partir do bagaço de malte.....	127
5.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura dos briquetes de eucalipto	129
6	CONCLUSÃO	133

1 INTRODUÇÃO

A sustentabilidade está entre os fatores mais analisados a nível mundial quanto a objetivos socioeconômicos e ambientais. Atualmente, a intensificação de diretrizes fundamentadas no princípio circular de desenvolvimento para a valorização de resíduos ganha força em diversas regiões do mundo. Neste contexto, ressalta-se que para a efetiva valorização de recursos naturais, incertezas técnicas (soluções de engenharia), econômicas (prospecção de mercado e de logística) e ambientais (prerrogativas ambientais, licenciamento e conservação de recursos), precisam ser discutidas e analisadas de forma inter-relacionada.

A indústria de produção de ferro e aço é vista atualmente como uma das áreas que mais contribuem para a degradação do meio ambiente, isso porque, segundo Hu *et al.*, (2018) nestes casos, o consumo de energia é estimada como sendo cerca de 20% da utilização de combustível fóssil industrial anual, e é responsável por, aproximadamente, 6,7% de emissões de CO mundial.

Mousa *et al.*, (2016) afirmam que na ausência de métodos economicamente viáveis e eficientes para captura e armazenamento de CO₂ emitido pela indústria siderúrgica, o uso de produtos de biomassa como fonte de energia e agentes redutores fornecem uma alternativa promissora para a produção de aço verde. Desta forma, busca-se por meio da produção de biocarvões a viabilidade socioambiental.

Para Wang *et al.* (2020a), os biocarvões têm potencial para fornecer dois benefícios econômicos simultâneos. O primeiro é melhorar a sustentabilidade agrônômica e ambiental dos sistemas de produção de biomassa, que é uma fonte de carbono renovável e a quarta maior fonte de energia, depois do carvão, petróleo e gás (WEI *et al.*, 2020). O segundo seria melhorar a sustentabilidade econômica das empresas de bioenergia, compensando as compras de matéria-prima com a receita das vendas de biocarvões.

A correta caracterização dos biocarvões é fundamental para indicar as suas potencialidades de utilização, uma vez que as matérias-primas e os parâmetros de produção têm influências nas propriedades físico-químicas do biocarvão e, portanto, determinam diretamente seu uso (LI *et al.*, 2020). Desta forma, antes de iniciar qualquer estudo para possíveis aplicações de biocarvões, se faz necessário o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas.

Embora existam diversos estudos sobre biomassas, Fakayode *et al.*, (2020) mencionam que a espécie de biomassa influencia diretamente na composição química, o que produz biocarvões com propriedades únicas. Ainda, Hu *et al.*, (2018) indica que os relatos sobre a reação do biocarvão com o minério de ferro, principalmente quanto ao processo de reação, evolução da composição e mecanismo de reação da redução do minério de ferro pelo biocarvão são muito limitados. Portanto, estudos que mostram as potencialidades das biomassas da região necessitam ser explorados e conhecidos para potencializar não somente as atividades econômicas da região, mas também contribuir para o entendimento dos mecanismos de reação da redução do minério de ferro pela biomassa.

Nesse sentido, essa pesquisa objetivou produzir briquetes autorredutores obtidos a partir de biocarvões com diferentes reatividades e minério de ferro visando contribuir para um aumento da taxa de redução do óxido de ferro. Esse desenvolvimento pesquisou não somente a respeito da sustentabilidade, pois a quantidade de CO₂ lançada na atmosfera será reduzida se comparada com a queima de materiais fósseis, bem como no consumo energético para a produção de ferro; mas também contribui para a valorização de resíduos com disponibilidade abundante na região do Sul de Santa Catarina.

O estudo da cinética da reação de redução buscará dar uma visão detalhada da eficiência energética quando o redutor trata-se de uma biomassa, no qual, abordará a redução da hematita obtida a partir da produção de briquetes de biomassas de eucalipto e bagaço de malte com minério de ferro e fornecerá uma perspectiva de inovação e rotas de produção mais sustentável e eficaz.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Valorizar os resíduos de bagaço de malte e eucalipto por meio da produção de biocarvões com diferentes propriedades químicas e físicas a fim de utilização em briquetes autorredutores de minério de ferro.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito das variáveis temperatura e taxa de aquecimento nas propriedades químicas e físicas de biocarvões produzidos a partir de bagaço de malte e de eucalipto;
- Comparar o uso de biocarvões produzidos com bagaço de malte e eucalipto sobre a reação de autorredução de briquetes de minério de ferro;
- Determinar a energia de ativação envolvida no processo de autorredução de briquetes contendo os biocarvões produzidos com bagaço de malte e eucalipto, bem como compreender os mecanismos envolvidos no processo de redução.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido às suas vantagens e à mitigação das mudanças climáticas globais, o desenvolvimento da sustentabilidade se tornou o centro de atenção na sociedade manufatureira para melhorar os processos de produção (TIWARI; SADEGHI; ESEONU, 2020). Mathai *et al.* (2021) indicam que nos últimos anos, têm sido nítidas para o reconhecimento da necessidade de transição para uma produção e consumo mais sustentáveis e, por isso, numerosas iniciativas se originaram para esse fim. Porém, o que se observa, é que a extração de recursos globais e a correspondente degradação socioecológica continuam a crescer.

Khazode *et al.* (2021) explicam que essa transição, para uma produção mais sustentável, ainda não aconteceu porque, apesar de sucessivos anos de crescimento em pesquisas no que diz respeito a esse assunto, diversos estudos ainda precisam ser aprimorados, sendo que, para isso, são necessários esforços em todas as áreas, incluindo desenvolvimento nas frentes econômicas, ambiental e social. Os autores ressaltam, porém, que a atualização tecnológica é uma das principais barreiras que está diretamente ligada à dificuldade dessa transição.

As discussões acerca da sustentabilidade foram iniciadas a partir da percepção que a degradação e depreciação dos recursos naturais eram maléficas para a própria sociedade em vários aspectos, e inviável em médio e longo prazo, e em alguns casos, até mesmo em curto prazo (DUARTE, 2019). Sabe-se, que o campo da sustentabilidade é emergente e é caracterizado por uma grande variedade de assuntos, faz-se necessário então, que haja uma grande força tarefa para que esse tema seja analisado em todas as frentes possíveis (SILVA, 2019).

Segundo Reis (2021) a reutilização de resíduos sólidos é uma ação que reduz o descarte de material no meio ambiente e gera economia através do reuso de insumos no processo manufatureiro. Diante do consenso sobre a urgência das questões ambientais e a crescente preocupação sobre a escassez dos recursos naturais, segundo Faria (2021), novos modelos de desenvolvimento têm sido propostos e a Economia Circular têm sido uma destas propostas.

Conforme Tiozzi (2021) a Economia Circular desponta-se como uma das melhores alternativas de contribuição à resolutividade desses diversos problemas e que possui como objetivo de abordar os problemas ambientais, econômicos e sociais, além de emergir como uma nova estratégia de apoio para o desenvolvimento sustentável. O autor ainda cita que tanto a Economia Circular como a Sustentabilidade buscam em

comum a equidade das três dimensões (ambiental, social e econômica), porém, a Economia Circular propõe estratégias de limitação, ou seja, o uso racionalizado do sistema ambiental e, em contrapartida, a Sustentabilidade preocupa-se com o bom uso dos recursos ambientais de forma a garantir sua existência futura.

Para que se possa trabalhar em conformidade com o desenvolvimento social e econômico, é preciso que se tenha uma proposta de eficácia de processos, aliada ao desenvolvimento sustentável. Como fruto dessa tendência, emergiu-se nos últimos anos linhas de pesquisas relacionadas à sustentabilidade no planejamento e gestão dos processos. Além disso, para uma boa proposta de trabalho, tem-se que levar em consideração os *stakeholders* do processo, ou seja, as fragilidades locais em relação às boas práticas e as avaliações do impacto devem ser mensuradas (DUARTE, 2013).

3.1 DEMANDA ENERGÉTICA

Num cenário bastante comum de países em desenvolvimento, as necessidades energéticas são quase sempre aliadas à tentativa de processos sustentáveis. Por esse motivo, diversas nações pesquisam essa tratativa, com a finalidade de diminuir a poluição ambiental e emissão de gases na atmosfera. Segundo Silva (2019), ao redor do mundo, por exemplo, o biogás produzido pelos biodigestores vem sendo utilizado em diversas tarefas, entre elas, a diminuição da produção de resíduos orgânicos (Estados Unidos), geração de energia (Alemanha), aquecimento de caldeiras (Chile), tratamento de efluentes (Austrália), utilização do biogás como gás de cozinha (África).

Historicamente, a discussão a respeito da geração de energia ganhou força quando adotada pela ONU como sendo um assunto de interesse público, sendo uma das prioridades para as necessidades humanas. A partir daí a sustentabilidade deixou de ser apenas uma técnica de gerenciamento de recursos naturais e passou a estar envolvida em questões de qualidade de vida humana, o que consolidou, definitivamente, o desenvolvimento sustentável como um desenvolvimento viável do ponto de vista social, ambiental e econômico (DUARTE, 2019).

Mesmo com todos os esforços concentrados em estudar meios de fazer-se uma produção de energia benéfica ao meio ambiente, está longe de suprir a demanda energética com sustentabilidade, pois, grande parte do sistema energético do mundo ainda é altamente dependente de

combustíveis fósseis, principalmente do carvão, petróleo e gás. Esses mesmos combustíveis fósseis são as principais fontes de emissão de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera (BRAZ, 2014). Apesar disso, Bonetti *et al.* (2019) citam que as emissões de dióxido de carbono gerado em depósitos de carvão, geralmente não são incluídas nos inventários de emissões de GEE (Gases do Efeito Estufa), indicando que a indústria do carvão subestima a contribuição desse gás, apesar de todo esforço para demonstrar sua grande parcela de contribuição de emissão gasosa.

3.1.1 Variável Regional

O Brasil apresenta vantagens climáticas e geográficas para a utilização de recursos naturais para uso energético (PADILLA *et al.* 2018). A região produtora de carvão de Santa Catarina abastece o complexo termelétrico Jorge Lacerda, a maior usina termelétrica da América do Sul. Nessa região as principais costuras de carvão exploradas são Barro Branco (BB) e Bonito (BO) (WEILER; SCHNEIDER, 2019).

O sul do estado de Santa Catarina foi impactado por décadas de exploração de carvão e deposição de rejeitos de forma inadequada (SIMÃO *et al.*, 2019). Estima-se que cerca de 320 milhões de toneladas de resíduos de carvão já tenham sido produzidas no estado. Devido ao extrativismo sem planejamento de cunho sustentável, os resíduos que foram descartados de maneira inadequada geram drenagem ácida (formação e movimentação de água altamente ácida, rica em metais pesados) por rocha, contaminando solos e recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Nesta região, estima-se que 6.000 hectares foram degradados, atingindo 1.200 km de extensão de rios, correspondendo a 6,1% das bacias de Araranguá, Urussanga e Tubarão (WEILER; SCHNEIDER, 2019). Segundo Zhang, Mao e Chen (2019) a variação na composição química das cinzas pode apresentar variações da reatividade da gaseificação do carvão.

Em estudo recente feito por Bonetti *et al.* (2019) sobre o monitoramento de CH_4 e CO_2 no ar de minas subterrâneas de carvão no sul do Brasil, estima que as emissões diretas de CO_2 , representam até 77% do total de emissões de GEE.

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 (MOSCATO, 2019). A biomassa é a matéria orgânica utilizada como fonte de energia limpa e sustentável.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA FINS ENERGÉTICOS

Os resíduos da produção agroindustrial podem ser utilizados como matérias-primas para fins energéticos. Mesmo com a liberação de CO₂ na queima, estes materiais durante seu crescimento e desenvolvimento, promovem a fixação deste gás, representando menores danos ao meio ambiente (PADILLA *et al.*, 2018). Por esse motivo, Tumuluru (2018) afirma que a biomassa é considerada neutra em carbono, pois o CO₂ liberado já faz parte do ciclo do carbono.

De maneira geral, as principais fontes da biomassa para a produção de energia estão em materiais de origem agrícola, e estudos recentes mostram que essa tem sido uma alternativa promissora, 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 nos processos e de seus *stakeholders* (SANTOS, 2019). Esses materiais podem ser fonte de carbono para redução de minério de ferro ou resíduos que contenham óxido de ferro (COLETI, 2019).

Para que os resíduos agroindustriais possam ser utilizados, é necessário que se tenha conhecimento técnico da sua biomassa e domínio de novas rotas, que permitam a utilização dos mesmos (COLETI, 2019).

3.2.1 Biomassa

O processamento térmico da biomassa é uma das alternativas para converter resíduos das agroindústrias em biocombustíveis. Em alguns casos, o uso total da biomassa pode ser uma atividade eficaz, como é o caso da pesquisa feita por Santos (2019), na qual, o autor utiliza cadeias produtivas de etanol e biodiesel, gerando resíduos aptos a serem convertidos em outros biocombustíveis através de processos termoquímicos.

Moscato (2019) cita que a forma mais adequada de medir a qualidade das diferentes formas de energia com o impacto ambiental é a exergia, que é a análise que permite uma avaliação de alta qualidade do

sistema de cogeração, considerando as perdas e a destruição da energia para determinar as eficiências energéticas (GOMES, 2020). Esse tipo de análise mede as diferenças do estado do sistema baseado no estado do ambiente (MOSCATO, 2019).

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 afirmam 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.

3.2.1.1 Pirólise

A técnica termoquímica mais comum para a produção de biocarvão é a pirólise, durante a qual os componentes orgânicos são decompostos a temperatura ajustável em uma atmosfera isenta de oxigênio (ZHANG; MAO; CHEN, 2019). 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.

A pirólise pode ser definida como a decomposição termoquímica da biomassa da matéria orgânica na ausência de agentes oxidantes para produzir produtos: líquido (bio-óleo), sólido (carvão) e gás não condensável (SILVA, 2019). Em outras palavras, a pirólise é um processo de conversão térmica que promove a quebra das cadeias carbono-carbono e forma ligações carbono-oxigênio (TREVISAN; BRANCO; ARROYO, 2019).

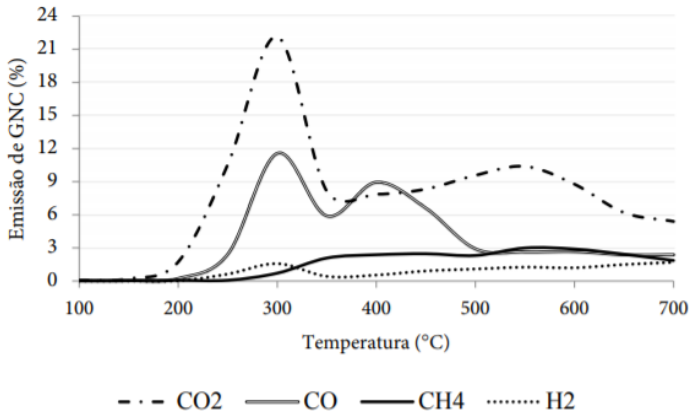
Segundo Milton (2019), o processo de pirólise tem sido estudado como método de destinação de resíduos e trata-se de reação de decomposição térmica, inclusive, vem sendo estudado como forma de

reduzir o passivo ambiental e apresentar uma solução de baixo impacto ambiental e retorno financeiro no tratamento de resíduos. A principal diferença entre a pirólise e a gaseificação, refere-se ao fato de que o processo de gaseificação acontece com o uso de um agente externo, enquanto o processo de pirólise é um processo sem nenhum agente oxidante.

Segundo Padilla *et al.* (2018) a produção de carvão vegetal geralmente é realizada por meio de pirólise (decomposição térmica na ausência de oxigênio) com temperaturas que variam entre 400 e 500 °C. Esse processo poderá acontecer de forma rápida ou lenta, que será determinado com base na taxa de aquecimento do processo de degradação térmica.

Em pesquisa recente referente à influência da temperatura de pirólise nas emissões gasosas, Costa *et al.* (2020) concluíram que aumentando a temperatura durante a etapa de pirólise, promove-se aumentos nos rendimentos gravimétricos em gases condensáveis e gases não condensáveis e provoca diminuição no rendimento gravimétrico em carvões vegetais, além disso, os autores afirmam que os incrementos em temperatura não influenciaram na obtenção de carvão vegetal com diferentes densidades, conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Influência da temperatura na emissão e GNC



Fonte: Costa *et al.* (2020).

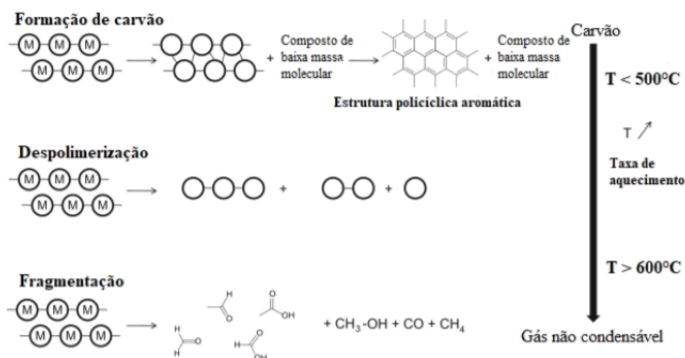
Costa *et al.* (2020) explicam que a não ocorrência da emissão de gases até 200°C deve-se à estabilidade térmica dos componentes químicos da madeira por períodos curtos de exposição à temperatura,

porém, a partir de 200°C observou-se picos de emissão dos gases CO₂ e CO e dos gases H₂ e CH₄, em menores proporções. Após a temperatura de 400°C já ocorreu a degradação completa do material, e a decomposição da lignina acontece lentamente até 900°C, justificando a queda do percentual de gases emitidos. Portanto, os autores indicam que a temperatura em torno de 400°C e 450°C é a máxima recomendada para a produção de carvão vegetal, sendo que a partir dessa faixa a celulose e hemicelulose já foram praticamente degradadas por completo e a degradação da lignina começa a ser mais intensa. Os autores ressaltam, porém, que para definição da temperatura deverá ser levado em conta o objetivo da pirólise.

Para complementar, 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. O tamanho da molécula está relacionado à temperatura utilizada nessa etapa do processo, portanto, esse processo tende a ser complexo dependendo do material a ser trabalhado.

O processo de pirólise de materiais lignocelulósicos, por exemplo, é muito complexo, em virtude da sua composição altamente heterogênea, bem como a limitada estabilidade térmica dos seus constituintes químicos. A conversão primária dos biopolímeros constituintes da biomassa pode ser descrita como a sobreposição de três principais mecanismos primários: formação de carvão, despolimerização e fragmentação, e reações secundárias (SETTER, 2019), conforme apresenta a Figura 2.

Figura 2 - Mecanismos de conversão primária dos biopolímeros constituintes da biomassa



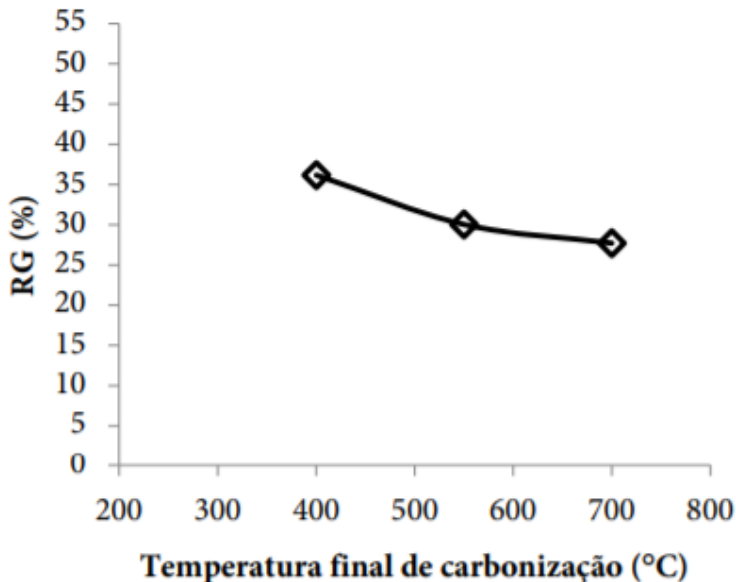
Fonte: Setter (2019).

Sobre a predominância de cada mecanismo, Setter (2019) indica que irá depender principalmente da temperatura do reator e da taxa de aquecimento do material.

Como característica do processo, a pirólise não emite gases de efeito estufa, e como a temperatura é baixa em relação a outros processos, não ocorre a vaporização de metais pesados (ABREU, HENKES, 2019).

Costa *et al.* (2020) indicam que durante a pirólise da biomassa, o aumento da temperatura durante a etapa de pirólise proporciona uma complexa decomposição térmica dos constituintes da madeira e, conseqüentemente, variada eliminação de subprodutos na forma líquida ou gasosa. Porém os autores indicam que, deve-se considerar que variações nos teores dos elementos constitutivos da madeira também proporcionarão variados rendimentos em gases condensáveis, gases não condensáveis e carvão vegetal, conforme indica a Figura 3, em relação ao rendimento gravimétrico.

Figura 3 - Influência da temperatura final de carbonização no rendimento gravimétrico



Fonte: Costa *et al.* (2020), adaptado pela Autora.

Após o processo de pirólise, geralmente, obtém-se as cinzas com componentes como, por exemplo, potássio, sódio, fósforo, cálcio e magnésio. Esses elementos são referentes aos constituintes minerais que são compostos inorgânicos retirados do solo e são essenciais ao crescimento das plantas, todavia, eles são indesejáveis no processo da biomassa, pois em grande concentração podem diminuir o poder calorífico e ocasionar perdas energéticas nos processos industriais (SILVA, 2019). Morita (2018) ainda afirma que como resultados do processo são gerados três frações de produtos: fração líquida, fração sólida e fração gás, cujas propriedades e composição dependem das condições operacionais do reator e são influenciadas pela taxa de aquecimento.

Padilla *et al.* (2018) avalia que uma das desvantagens da pirólise da biomassa é o baixo rendimento, que não alcança os 40%.

3.2.2 Coque

Conforme Mousa e Ahmed (2022) o setor industrial de ferro e aço utiliza cerca de 20% do total anual de energia industrial. O coque e o carvão são as principais fontes de energia, mas também são usados como agentes redutores de minérios de ferro e, conseqüentemente, contribuem para a emissão de CO₂. Ainda segundo Najmi *et al.* (2019) o coque é amplamente utilizado como redutor na indústria do aço. Como resultado do uso de combustíveis fósseis, a indústria do aço foi responsável entre 7% e 9% do total de emissões de GEE no mundo em 2017.

Usualmente, as propriedades metalúrgicas do coque dependem de inúmeros fatores que estão associados, normalmente, com a qualidade dos materiais precursores (ou seja, propriedades e misturas de carvão) e os parâmetros do processo de coque (MALAQUIAS; FLORES; BAGATINI, 2020). Pelo fato do carvão brasileiro, na maioria das vezes, não apresentar boas características, principalmente no que diz respeito a cinzas e enxofre, para serem utilizados em alguns processos, como por exemplo, na produção de coque para alto forno; acaba sendo importado, onerando o custo do produto (SILVA *et al.*, 2016).

Além do alto custo do produto final, nos últimos anos, as indústrias mineradoras vêm sofrendo forte pressão devido aos impactos ambientais que seu processo oferece. Segundo Chen *et al.* (2017) apesar de que o processo de extração do coque para utilização como

combustível e na redução do minério de ferro tem sido a tecnologia dominante para a produção de ferro nos últimos 100 anos, problemas graves, como alta poluição ambiental, baixa eficiência de material e energia e alto custo de capital, estão promovendo a investigação e o desenvolvimento de tecnologias alternativas, que na maioria das vezes envolvem rotas mais sustentáveis. Por esse motivo, Mousa e Ahmed (2022) citam que a substituição parcial ou total do combustível fóssil por produtos de biomassa neutra pode contribuir significativamente para a redução do CO₂.

Mousa e Ahmed (2022) afirmam que os desafios do uso de biomassa na indústria siderúrgica podem ser geralmente classificados em aspectos técnicos e econômicos e por ser de alta complexidade ainda precisam ser melhor estudados, principalmente no que se diz respeito ao aspecto técnico.

3.2.3 Biocoque

Cardona (2017) afirma que a substituição parcial do carvão fóssil por outro tipo de biomassa (muitas vezes chamado de biocoque) para a produção de briquetes para uso, por exemplo, em indústrias siderúrgicas, é uma alternativa e vem chamando a atenção de pesquisadores mundiais. De fato, alguns trabalhos já vêm sendo desenvolvidos com essa substituição e um dos casos mais utilizados, é a substituição parcial do carvão mineral por carvão vegetal.

Nesse mesmo sentido, Wei *et al.* (2020) afirma que além da biomassa ser a quarta maior fonte de energia, ela ainda possui muitas características superiores, como sua ampla distribuição, rica em recursos, baixo teor de elementos nocivos e baixa temperatura de pirólise. Portanto, é promissor para a biomassa como agente de aquecimento ou redutor de processos de pirometalurgia, em substituição ao carvão ou ao coque.

A biomassa e o carvão têm diferentes propriedades físicas, orgânicas e inorgânicas quanto a propriedades de aquecimento. Por um lado, existe um combustível verde porque funciona como um ciclo, eliminando as emissões produzidas e, por outro lado, existe um combustível com altos valores de aquecimento. A biomassa está tendo um grande futuro como combustível completo ou suplementar ao carvão, mas os desenvolvimentos tecnológicos são exigentes é necessário um amplo estudo para verificar a eficácia do processo quando os dois produtos encontram-se juntos (JHA; SOREN, 2017).

Quando se associa o alto custo, com a enorme probabilidade de degradação ambiental causada pela extração e queima do coque, têm-se motivos suficientes para que sejam buscadas alternativas que visem melhorar esse panorama. Dessa forma, Barros (2019) afirma que o biocoque possui potencial para utilização de biomassas como insumos energéticos para escala industrial, em substituição aos tradicionais combustíveis fósseis, carvão e coque, porém, ainda é um material pouco conhecido cientificamente.

3.2.4 Biocarvões

Biocarvões são produzidos a partir da decomposição térmica de biomassas na ausência de oxigênio (pirólise), em que se verifica 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.*, (2020c) 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 (pirólise), pois aumenta o teor de carbono fixo (NAJMI *et al.*, 2020).

Buates e Imai (2020) citam que a conversão de resíduos agrícolas em biocarvões é a melhor estratégia no que diz respeito à eliminação de resíduos quando comparada à queima, à 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.*, (2021a) 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 altos fornos, uso como fertilizantes, na produção de energia, entre outras aplicações (BUATES; IMAI, 2020; MAREE; STRYDOM; BUNT, 2020; ZHANG *et al.*, 2020c). Wang *et al.*, (2020c) ainda complementam que a utilização de biocarvões é uma excelente estratégia para sequestro de carbono.

De maneira geral, as principais fontes da biomassa são materiais de origem agrícola. Estudos recentes mostram que a produção de biocarvões tem 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).

3.3 PARÂMETROS DE PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A BIOMASSA

A biomassa, atualmente, é a quarta maior fonte de energia do mundo, liderada pelo petróleo, que contribui com cerca de 33% da oferta de energia primária, seguido pelo carvão e gás natural (SINGH *et al.*, 2022). Os autores ainda afirmam que embora a biomassa tenha vantagens distintas no que diz respeito à própria ideia de ambiente sustentável, ela apresenta algumas desvantagens como alto teor de umidade, baixa densidade aparente, degradação no armazenamento e baixa eficiência energética.

Pode-se afirmar que diferentes fontes de origem (biomassa), produzem diferentes propriedades dos biocarvões e essas ainda podem ser modificadas pelas condições de processamento para obtenção dos mesmos. Santamaria *et al.*, (2021) complementa dizendo que os principais parâmetros de processamento são a temperatura, a taxa de aquecimento, o tempo de residência e o tamanho da partícula.

Estudos realizados por Flores *et al.* (2014) mostram que a introdução de biomassa em misturas de carvões apontam para o aumento da reatividade do coque ao CO₂ e à diminuição da temperatura de início de reação, que deve estar associado à presença de elementos

catalisadores da reação *Boudouard*, oriundos da matéria mineral encontrada em biomassas.

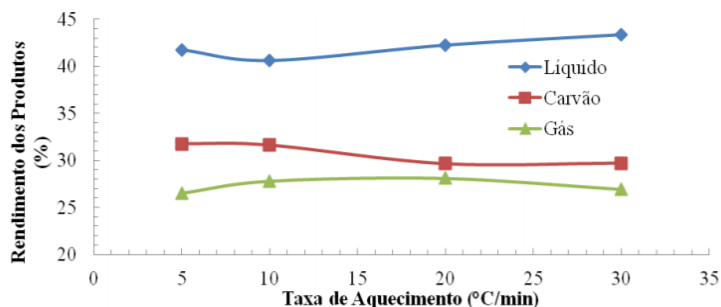
3.3.1 Taxa de aquecimento

Liu *et al.*, (2019) relataram que a reatividade dos biocarvões aumentam com o aumento da taxa de aquecimento. Entretanto, os autores mencionam que para taxas de aquecimento acima de 50°C/minuto, este parâmetro tem pouca influência.

Dahou *et al.*, (2021b) também mencionam que para altas taxas de aquecimento, o biocarvão apresenta uma maior reatividade devido a este apresentar uma estrutura porosa. Os autores complementam que este efeito é causado pela taxa de liberação dos compostos orgânicos durante a pirólise, que contribui para o aumento da porosidade e área superficial dos biocarvões. Em complemento, os autores ainda mencionam que o potássio é o componente químico que mais interfere na reação de gaseificação.

Em estudo feito para pirólise de bagaço de Malte para obtenção de carvão, por Gonçalves *et al.* (2014), apontaram que a taxa de aquecimento não tem influência no rendimento do material, conforme pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Distribuição dos produtos da pirólise do bagaço de malte para diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Gonçalves *et al.* (2014).

3.3.2 Temperatura

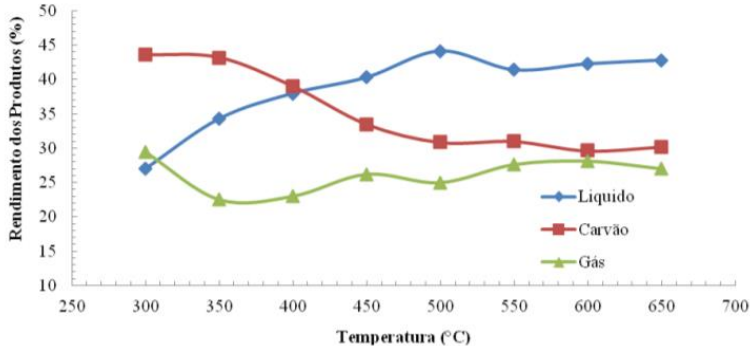
Em seu estudo sobre a influência da cinza de carvão na reatividade da gaseificação de CO₂ do carvão vegetal produzido a partir

do caule de milho, Zhang *et al.* (2020) verificaram que a reatividade da gaseificação do carvão vegetal teve efeitos diferentes com a variação da temperatura de gaseificação. Os autores afirmam que entre 849°C e 900°C houve um aumento acentuado da reatividade para as suas amostras.

Wang *et al.*, (2020a) mencionam que o aumento da temperatura de pirólise, que pode variar de 300°C a 900°C, aumenta o teor de carbono dos biocarvões, bem como pH, teor de cinzas, estabilidade e área superficial. Os autores complementam dizendo que biomassas ricas em ligninas produzem biocarvões com maior área superficial e porosidade.

Segundo Gonçalves *et al.* (2014) diferente da taxa de aquecimento, a alta temperatura influencia na taxa de rendimento dos produtos finais, sendo que quanto maior a temperatura, menor o produto de carvão obtido e maior o percentual de líquido, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Rendimento dos produtos da pirólise com a temperatura final do processo.



Fonte: Gonçalves *et al.* (2014).

3.3.3 Tempo de residência

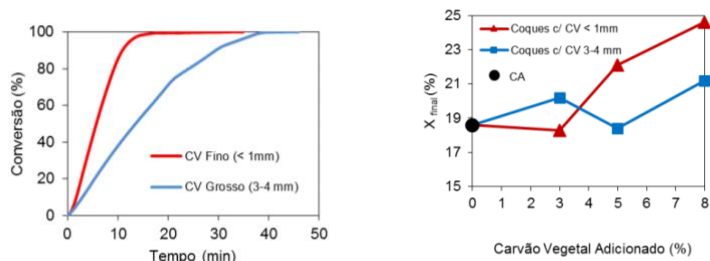
O tempo de residência, que neste caso corresponde ao tempo no qual a biomassa permanece no processo de pirólise sob a maior temperatura, é outro parâmetro de processo investigado. Morin *et al.* (2018) relatam que o aumento do tempo de residência diminui a reatividade de carvões. Wang *et al.* (2020a) relatam em seu trabalho que tempos de residência acima de 30 minutos são necessários para produzir

biocarvões, visando substituir coque ou carvões em processos siderúrgicos.

3.3.4 Granulometria

Outro fator que influencia a reatividade é a granulometria do carvão vegetal. A tendência é que a adição de carvão vegetal em faixas granulométricas mais grosseiras tem impacto menor na reatividade do coque (FLORES *et al.*, 2014), conforme pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - a) Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino e grosso e b) Conversão obtida ao término dos ensaios termogravimétrico dos coques com adição de CV fino e grosso

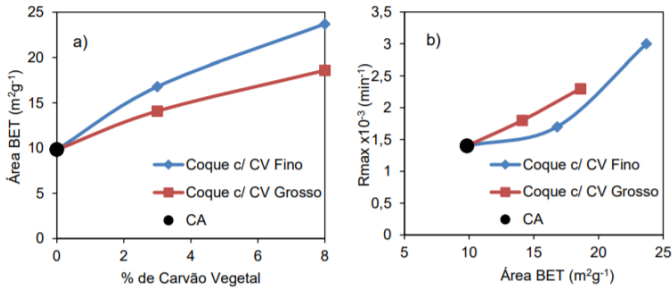


Fonte: Flores *et al.* (2014).

3.3.5 Área superficial do carvão vegetal

Flores *et al.* (2014) indicam que, em geral, as amostras com maiores áreas superficiais apresentaram maior reatividade ao CO₂, conforme pode ser visto na Figura 7. Outro fator importante indicado pelos autores é que o aumento do teor de cálcio pode ser apontado como uma das principais causas do aumento de reatividade em coques com a adição de carvão vegetal.

Figura 7 - Influência da área superficial na reatividade da amostra



Fonte: Flores *et al.* (2014).

3.4 RESÍDUOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES AGROINDUSTRIAIS

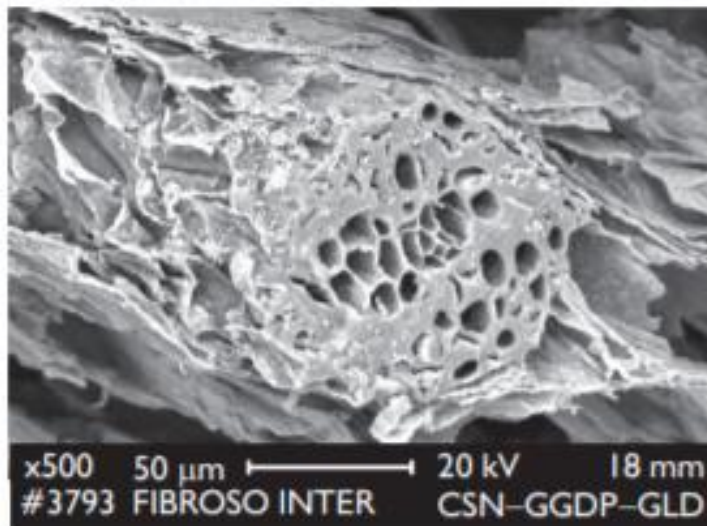
Os resíduos agrícolas são resultantes das atividades da colheita dos produtos agrícolas produzidos no campo. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, e a cada ano a área plantada e a produção vêm aumentando (OLIVEIRA, 2020). Por não se ter conhecimento ou pesquisas suficientes, esses resíduos muitas vezes são descartados sem a devida valorização (COLETI, 2019). E diante disso, 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°C 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 (conforme indica a Figura 8), o que contribui para a redução da pressão de coqueificação desenvolvida neste processo (SILVA *et al.*, 2008).

Essa biomassa normalmente possui baixo teor de enxofre (em torno de 0,07% para a casca calcinada).

Figura 8 - A estrutura do carvão produzido da casca de coco



Fonte: SILVA *et al.* (2008).

c) Pinus: O pinus é conhecido por ser originado de madeira de reflorestamento e ser comum nos processos de fabricação de móveis maciços. Segundo Motira (2018) essa biomassa é conhecida por apresentar propriedades relativamente homogêneas em comparação com outras biomassas, como o bagaço de cana, por exemplo. Segundo Oliveira *et al.* (2017) apesar de bastante comum à sua plantação, são escassos no Brasil estudos relacionados à utilização dos resíduos do processamento da madeira de *Pinus* e que visem agregar valor energético à 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, a palha de trigo apresentou um 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).

e) Bagaço de Malte: O bagaço de malte é o principal resíduo da indústria cervejeira. Segundo Mildemberg (2019) para cada 100L de cerveja produzidos, são gerados em torno de 20kg de bagaço de malte seco e por isso, possui um volume gerado considerável desse resíduo. 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 proposta uma destinação final para essa biomassa, os autores chegaram à 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, 14% 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.

f) 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 (SILVA *et al.*, 2008). Essa biomassa normalmente possui baixo teor de enxofre (em torno de 0,01% para a casca calcinada).

g) Bagaço de cana de açúcar: O bagaço de cana de açúcar é considerado a biomassa de maior potencial para produção de energia elétrica no Brasil (ETT; SILVA; LANDGRAF, 2013). O bagaço oferece ainda a vantagem de ser um combustível barato, abundante e pouco poluente (EDREIS, 2016). Essa biomassa possui aproximadamente 50% de umidade, e poder calorífico superior (PCS) de 9MJ/kg, que quando seco e após a pirólise, pode alcançar um PCS de 20 MJ/kg (ETT, 2013). Edreis (2016) também analisou o comportamento cinético do carvão do bagaço de cana-de-açúcar durante a gaseificação e verificou que a gaseificação de carvões oriundo dessa biomassa ocorreu quase que completamente em um processo de estágio. A reatividade encontrada para esse carvão vegetal foi diretamente proporcional à taxa de aquecimento da gaseificação e inversamente à temperatura de pirólise.

h) Casca de Noz: Segundo Costa *et al.* (2015) a casca de noz é rica em carbono, (em torno de 78%) e teor de cinzas de aproximadamente 7%, além de possuir uma elevada estabilidade térmica. Qin *et al.* (2020) estudaram a superfície e estrutura de biocarvões provenientes da casca de noz, produzidos em faixa de

temperatura entre 400°C a 700°C. Como resultado, os autores concluíram que o aumento da temperatura no processo de pirólise teve um efeito positivo sobre o poder calorífico superior.

i) Casca de café: A casca de café 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. As razões de alto teor de material volátil e carbono fixo estão relacionadas à reatividade do combustível (SETTER, 2019).

j) Espiga de milho: O cultivo e o processamento do milho geram uma quantidade considerável de resíduos, como espiga, caule e casca, que podem ser adequados para o uso térmico. Essa biomassa possui um teor de cinzas de 1,36% e valores de nitrogênio e enxofre de 0,47 e 0,01%, respectivamente, e umidade em torno de 10,2%. O grande problema dessa biomassa é que a colheita do milho é realizada em um período limitado de tempo, sendo necessários grandes volumes de armazenamento desses resíduos (MIRANDA *et al.*, 2018).

3.5 ROTAS DE REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

O Brasil é um dos principais países produtores de minério de ferro e aliado a demanda do mercado internacional por esse material, nos últimos anos, tem-se percebido um crescimento no interesse por esse processo produtivo (OLIVEIRA, 2019).

Devido à crescente demanda, o mercado mundial de bens minerais está em busca pelo aumento da produtividade e redução de custos em suas atividades (WALTER JUNIOR *et al.*, 2018). Porém, essa parece não ser a maior pressão que o mercado de minério vêm passando nas últimas décadas, isso porque, de acordo com Nascimento (2019) e Moraes, Martins e Santos (2020), o setor de geração de energia térmica é o maior emissor de CO₂ entre todos os setores industriais. Segundo Filho (2022), esse setor é responsável por cerca de 7% das emissões globais de CO₂, fato que faz com que pesquisadores de todo mundo busquem alternativas para esse problema, seja com tecnologias de captura e armazenamento de CO₂, com processos que reduzem essas emissões, desenvolvimento de rotas que permitem uma produção mais eficaz, ou ainda, com desenvolvimentos de alternativas que permitam o uso mais consciente desses materiais (MORAES; MARTINS; SANTOS, 2020).

Um dos principais produtos da mineração é o minério de ferro, que por sua vez, influencia na qualidade de produtos secundários formados a partir dele, como por exemplo, das pelotas utilizadas no alto forno para fabricação do aço (QU, 2020). Além do minério de ferro, a qualidade dessas pelotas é influenciada pela natureza, pelo tipo e quantidade dos aditivos adicionados durante a produção. Nesse sentido, tem-se despendido esforços para o estudo de rotas de redução desse minério de ferro, pois, quanto maior a velocidade de redução, maior é a redutibilidade. Essa redutibilidade é caracterizada pela facilidade com que o oxigênio é removido na presença de uma atmosfera redutora (GUERRA, 2015).

Uma das rotas possíveis é a redução do óxido de ferro pela biomassa (uma energia renovável) em vez da energia fóssil. Essa alternativa já se mostra viável e pode reduzir muito as emissões de gases de efeito estufa (dióxido de carbono) (WEI *et al.*, 2020), e segundo Hu *et al.*, (2018) as biomassas que mais têm se mostrado eficazes nessa substituição, são as provenientes de materiais com alto poder calorífico, alto teor de carbono, porosidade e boa capacidade redutora. Porém, conforme Wei *et al.* (2020), faltam estudos que demonstrem as características e cinética de redução do óxido de ferro pelas mais diferentes biomassas, fato que impede o avanço da tecnologia. Além disso, Mousa *et al.* (2016) relatam que os desafios do uso de biomassa na indústria incluem aspectos técnicos e econômicos, que exigem sinergia entre os setores siderúrgico e de bioenergia. Por esses motivos, Hu *et al.* (2018) ressaltam que é de grande importância explorar tecnologias eficientes para a conversão, gestão e aplicação dessas biomassas em processos de fabricação.

3.5.1 Termodinâmica de Redução do Minério de Ferro

A indústria siderúrgica desempenha um papel vital na definição da situação econômica de um país. Os depósitos de minério de ferro, que fornecem as matérias-primas necessárias para a fabricação do ferro, estão amplamente espalhados por todo o mundo sob diversas condições geológicas (ROY; NAYAK; RATH, 2020).

Conforme Li *et al.* (2016) a produção de ferro e aço continua em alta demanda, como resultado do crescimento da economia mundial. Para esse processo, uma grande quantidade de coque é necessária como agente redutor, e combustível para a produção de ferro usando o processo de alto-forno convencional. O coque metalúrgico é produzido a

partir de carvão betuminoso de alto grau. No entanto, as reservas de carvão betuminoso de alto grau são limitadas e a alta demanda causa um alto preço do carvão coqueificável, levando a altos custos de produção de ferro. De acordo com Filho *et al.* (2021), por esse motivo devem ser pesquisadas tecnologias alternativas de redução para serem implementadas para extrair o ferro de seus minérios, buscando alcançar a produção do aço alinhado à exigência da redução drástica de CO₂. Assim, há um interesse crescente em explorar novas abordagens de fabricação de ferro (LI, 2016).

Segundo Kan *et al.* (2020) uma rota alternativa de produção de ferro é a redução direta do ferro por meio de gás natural ou tecnologia baseada em carvão. A tecnologia baseada no carvão, o gás de síntese (CO e H₂) derivado da gaseificação do carvão é usado como agente redutor da produção de ferro. Nos últimos anos, esse processo vem demonstrando economia de energia e desempenho ambiental aprimorados.

Tahari *et al.* (2022) estudaram a influência do hidrogênio e do monóxido de carbono no comportamento de redução do óxido de ferro em uma zona de alta temperatura (500°C – 900°C) e evidenciou que, apesar da redução da hematita com o CO completar-se a uma temperatura ligeiramente superior à do H₂, o cálculo termodinâmico mostrou que a mudança de entalpia de reação (ΔH_r) para todas as fases de transformação na atmosfera de CO é significativamente menor do que em H₂. Isso revelou que o CO é o melhor redutor, pois é uma reação mais exotérmica, mais espontânea e capaz de iniciar a redução a uma temperatura muito mais baixa do que a atmosfera de H₂.

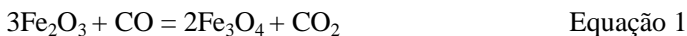
Os tipos mais comuns de óxido de ferro são: magnetita, hematita e Goethita. Entre estes óxidos, a hematita Fe₂O₃ é considerada a mais estável e levando em consideração sua abundância na superfície da terra, muitos estudos se concentram nela (BARAUNA, 2019). Youan *et al.* (2020) concorda com os argumentos trazidos por Barauana (2019) e diz que a hematita refratária possui uma reserva abundante na natureza e desempenha um papel significativo no desenvolvimento da indústria global de ferro e aço, sendo uma aliada aos novos desenvolvimentos para redução do minério ferro. Os autores ainda citam que embora muito trabalho significativo tenha sido feito, ainda há uma falta de pesquisas sobre o mecanismo de formação e crescimento das partículas de ferro, bem como, na transformação da fase de ferro e evolução da microestrutura da hematita na redução à base de carvão.

Tahari *et al.* (2022) afirmam que o processo de redução é complexo e pode ser influenciado, por exemplo, pelo tamanho de partícula, pelas propriedades de superfície, pela adição de aditivos e/ou impurezas ou com as condições de sua redução como faixa de temperatura, pela concentração redutora e vazão de gases. Por esse motivo, mesmo sendo amplamente estudado, todo o mecanismo e transformação de fase da redução da hematita ainda não é efusivamente compreendido.

Os sulfetos metálicos – matérias primas abundantes na natureza – normalmente não podem ser reduzidos pelo carbono, pois o $\Delta^\circ G$ de formação do CS_2 , embora negativo, é insuficiente. Mesmo quando a possibilidade existe, o carbono não é comumente utilizado (HECK, 2008) e, por isso, Roy, Nayak e Rath (2020) afirmam que o beneficiamento de minérios de ferro de baixo teor para atender à crescente demanda por ferro e aço é um importante tópico de pesquisa, no entanto, também carece de pesquisa que mostrem resultados efetivos que demonstrem técnica promissora para tratar minérios de ferro com questões complexas de mineralogia.

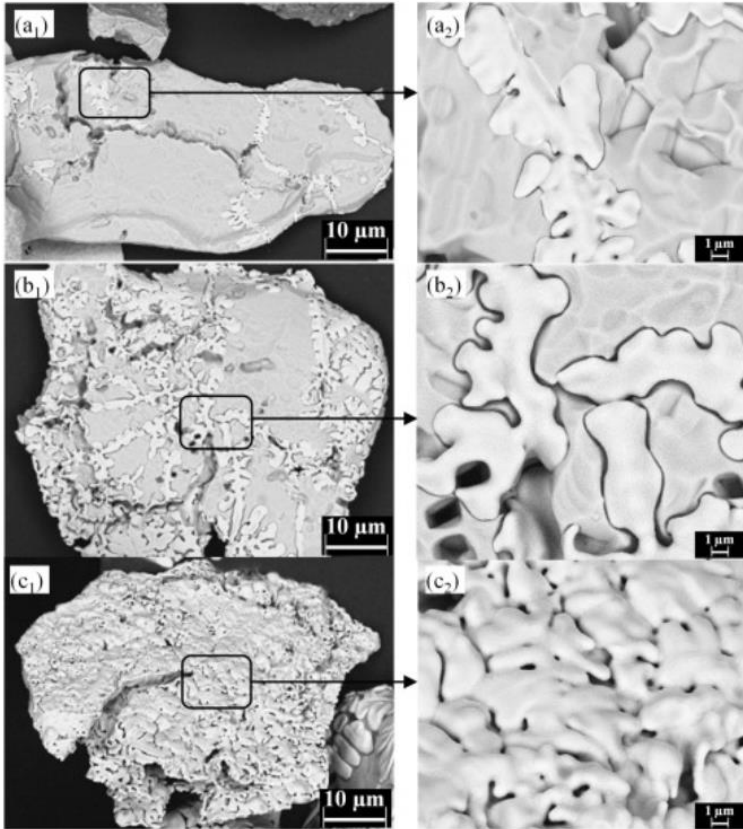
QU *et al.* (2019) afirmam que na redução dos óxidos de ferro partindo da hematita utilizando temperatura acima de $560^\circ C$, a hematita (Fe_2O_3) reduz-se a Fe_3O_4 que na sequência reduz-se a Wüstita (FeO). Este último é reduzido com a continuidade da reação em Fe. Segundo Tahari *et al.* (2022), a transformação de magnetita em wüstita começa inicialmente na superfície externa das partículas de magnetita, uma vez que as partículas de magnetita estão localizadas na superfície externa, elas são primeiramente expostas, interagindo e reagindo quimicamente com o agente redutor. Com o tempo, a presença de wüstita fresca aumenta e o gás redutor se difunde ainda mais na superfície interna da magnetita para continuar ao processos de redução. A reação de redução ocorre progressivamente na superfície interna e, finalmente, as partículas de magnetita originais são convertidas em partículas de wüstita.

O caminho de reação de redução segue as equações 1, 2 e 3, apresentadas abaixo:



QU *et al.* (2019) citam que durante a transformação de wüstita em ferro metálico, as mudanças microestruturais são diferentes daquelas nos dois primeiros estágios de redução, sendo que na partícula de minério de ferro parcialmente reduzida, as fases de wüstita e ferro metálico podem ser distinguidas diretamente por suas morfologias microestruturais. Segundo os autores, isso ocorre porque o ferro metálico cresce em forma dendrítica (conforme apresenta a Figura 9), a fase de ferro, que parece ser incrustada nos canais semicirculares na superfície da partícula, se espalha sobre o óxido gradualmente com o aumento do tempo de reação e, embora a superfície geral da partícula se exponha no gás de redução, a redução não ocorre de maneira uniforme.

Figura 9 - Evolução da morfologia da superfície da partícula durante a transformação de FeO-Fe em 1500 K (a) $t = 1,16$ s, (b) $t = 1,41$ s, (c) $t = 1,66$ s.



Fonte: QU *et al.* (2019).

Segundo Tahari *et al.* (2022), é devido à presença de uma reação de carburação adicional que é uma transformação de fase de wüstita em carboneto de ferro ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$).

Como a wüstita (FeO) é metaestável abaixo de 570°C , a redução em baixas temperaturas ocorre em apenas dois estágios, ao invés de três. Neste caso, termodinamicamente, a magnetita produzida de acordo com a reação 01, é reduzida a ferro diretamente, ou seja, sem a formação de:



Segundo Man *et al.* (2014) a redução do minério de ferro pode acontecer de três principais formas (direta, indireta e por gaseificação). Os autores citam as reações abaixo para representar essas três formas de redução.

Redução direta:



Redução indireta:



Gaseificação:



Uma vez que a taxa das reações de redução indireta (5) é muito mais rápida do que as reações de redução direta (4) na presença de CO, a redução de minério de ferro é considerada composta principalmente de redução indireta e gaseificação de carbono.

Conforme Heck (2008), na redução carbotérmica, a composição da atmosfera oscila entre os valores determinados em:

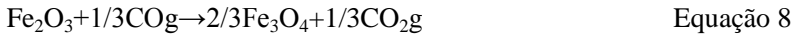
- (i) pelo equilíbrio do sub-sistema ‘redução do óxido pelo CO’ e;
- (ii) pelo subsistema da ‘reação de *Boudouard*’.

Sendo assim, a partir de dados termodinâmicos, é possível calcular os valores da pressão parcial dos gases para o primeiro equilíbrio, para qualquer temperatura, utilizando-se a reação: $\text{MeO} + \text{CO}(\text{g}) = \text{Me} + \text{CO}_2(\text{g})$. Enquanto o metal e o óxido coexistem com atividades iguais à unidade, a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ – correspondente ao equilíbrio entre as fases: atmosfera, MeO e Me

Conforme Chen *et al.* (2017) a redução do minério de ferro em ferro pode acontecer de várias maneiras, utilizando gases, como por exemplo, CO, H₂ e CH₄. Porém, segundo Tahari *et al.* (2019) estudos demonstram que o primeiro pico de redução de Fe₂O₃ em baixa temperatura aparece mais rápido em atmosfera de CO em comparação com H₂, além disso, os autores afirmam que a redutibilidade da redução do primeiro estágio pode ser melhorada quando o aumento da

concentração de CO e, que no caso de uso de menores concentração de CO os picos de redução são deslocados para temperaturas mais altas.

Segundo Chen *et al.* (2017) no caso de utilização de monóxido de carbono, a reação é heterogênea, durante a qual várias reações elementares ocorrem simultaneamente. O processo de redução é determinado pelas taxas de reações mostradas abaixo:



$$\Delta H_{973\text{K}} = -11,73\text{kJ/mol}, \Delta G_{973\text{K}} = -31,80\text{kJ/mol}$$



$$\Delta H_{973\text{K}} = 10,30\text{kJ/mol}, \Delta G_{973\text{K}} = -2,74\text{kJ/mol}$$



$$\Delta H_{973\text{K}} = -18,43\text{kJ/mol}, \Delta G_{973\text{K}} = 2,94\text{kJ/mol}$$

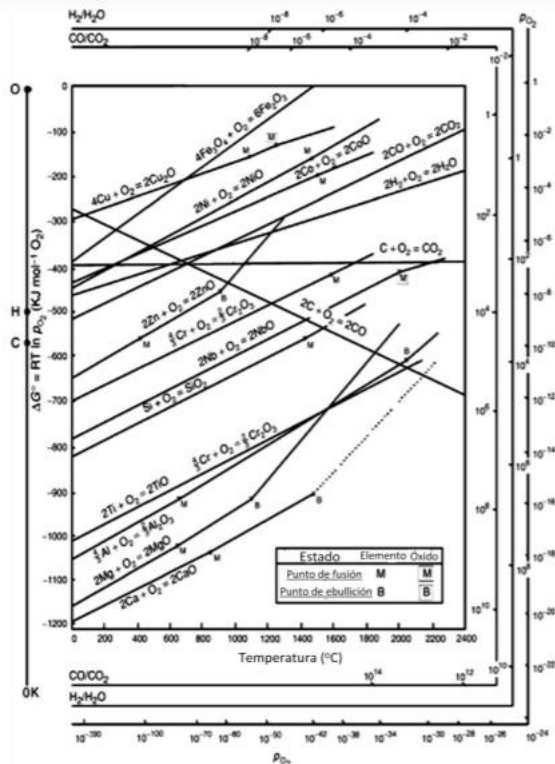


$$\Delta H_{973\text{K}} = -44,99\text{kJ/mol}, \Delta G_{973\text{K}} = 6,06\text{kJ/mol}$$

Conforme Tahari *et al.* (2019) os cálculos de energia livre também auxiliam no entendimento do melhor redutor a ser utilizado. Neste estudo envolvendo a influência do hidrogênio e várias concentrações de monóxido de carbono no comportamento de redução do óxido de ferro, os autores demonstram com cálculos termodinâmicos que CO atua como um melhor redutor do que H₂, pois a variação de entalpia da reação (ΔH_r) é mais exotérmica que H₂ e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) a 500 °C é direcionada para uma reação mais espontânea em conversão de Fe₂O₃ em Fe₃O₄. Portanto, a formação de magnetita a baixa temperatura foi termodinamicamente mais favorável em CO em comparação com H₂ atmosfera.

Conforme Roy, Nayak e Rath (2020), a representação gráfica da energia livre padrão da formação de óxidos em função da temperatura é uma ótima forma de estudar a estabilidade dos compostos em diferentes temperaturas e nesse caso, o diagrama de Ellingham (Figura 10) pode ser utilizado.

Figura 10 - Diagrama de Ellingham



Fonte: Cazares (2011).

Esse diagrama sugere que o monóxido de carbono é estável apenas em temperaturas mais altas, explicando por que a maior parte da redução do óxido de metal ocorre em altas temperaturas, fato que explica o porquê a magnetita como produto só pode alcançar temperaturas até 1000°C. As reações apresentadas acima são de etapas complexas e precisam ser melhores estudadas por meio de investigação cinética, para que se tenha um melhor entendimento da cooperação detalhada entre as reações descritas, bem como sua cinética de reação individual durante o processo geral de redução (CHEN *et al.*, 2017).

No desenvolvimento da pesquisa feita por Youan *et al.*, (2020), os autores citam que a hematita refratária complexa contém minério de ferro, quartzo, ganga aluminossilicato e outros minerais de ganga, e avaliam que no processo de redução à base de carvão não houve apenas

redução dos óxidos de ferro, mas também reação entre outros componentes. Além disso, os autores verificaram que a baixa temperatura leva à incompleta redução e a alta temperatura leva à fusão do ferro e alta energia de consumo. A partir do histórico térmico, os autores apresentaram as possíveis reações na redução do óxido de ferro a base de carvão, conforme é mostrado na Figura 11.

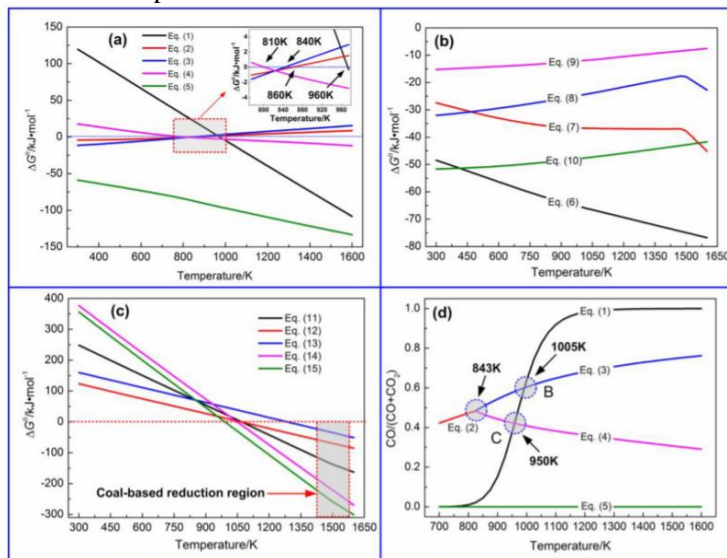
Figura 11 - Reações de minérios de hematita refratários complexos na redução à base de carvão

Eqs.	Reactions	ΔG^0 -T(J/mol)
1	$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$	$\Delta G^0 = 171,538-175.63 T$
2	$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3Fe(s) + CO_2(g)$	$\Delta G^0 = -8728 + 10.72 T$
3	$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$	$\Delta G^0 = -18,081 + 21.21 T$
4	$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3FeO(s) + CO_2(g)$	$\Delta G^0 = 19,328-20.76 T$
5	$3Fe_2O_3(s) + CO(g) = 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$	$\Delta G^0 = -38,599-58.88 T$
6	$2CaO(s) + Fe_2O_3(s) = 2CaO \cdot Fe_2O_3(s)$	$\Delta G^0 = 43,320-2.55 T$
7	$CaO(s) + Fe_2O_3(s) = CaO \cdot Fe_2O_3(s)$	$\Delta G^0 = 27,412-8.29 T$
8	$2FeO(s) + SiO_2(s) = 2FeO \cdot SiO_2(s)$	$\Delta G^0 = -35,896 + 11.35 T$
9	$FeO(s) + SiO_2(s) = FeSiO_3(s)$	$\Delta G^0 = -17,708 + 6.07 T$
10	$FeO(s) + Al_2O_3(s) = FeO \cdot Al_2O_3(s)$	$\Delta G^0 = -55,194 + 7.92 T$
11	$2FeO \cdot SiO_2(s) + 2C(s) = 2Fe(s) + SiO_2(s) + 2CO(g)$	$\Delta G^0 = 342,810-320.19 T$
12	$FeSiO_3(s) + C(s) = Fe(s) + SiO_2(s) + CO(g)$	$\Delta G^0 = 171,165-160.49 T$
13	$FeO \cdot Al_2O_3(s) + C(s) = Fe(s) + Al_2O_3(s) + CO(g)$	$\Delta G^0 = 208,651-162.35 T$
14	$2CaO \cdot Fe_2O_3(s) + 3C(s) = 2Fe(s) + 2CaO(s) + 3CO(g)$	$\Delta G^0 = 521,791-496.39 T$
15	$CaO \cdot Fe_2O_3(s) + 3C(s) = 2Fe(s) + CaO(s) + 3CO(g)$	$\Delta G^0 = 505,882-509.65 T$

Fonte: Youan *et al.* (2020).

Os autores também calcularam o diagrama de energia livre de Gibbs padrão e o diagrama de equilíbrio da redução do óxido de ferro, calculado pelo software HSC Química 6.0. Os resultados são mostrados na Figura 12 (a e d respectivamente).

Figura 12 - Termodinâmica da redução à base de carvão de hematita refratária complexa



Fonte: Youan *et al.* (2020).

Como pode ser visto na Fig. 12a), na faixa de temperatura de redução à base de carvão, o G_{theta} das Equações da reação 1, 4 e 5 foi menor que zero, o que significa que as mesmas podem ocorrer. O G_{theta} das reações 2 e 3 foi maior do que zero, o que indica que as reações 2 e 3 não podem ocorrer no estado padrão.

3.5.2 Investigação Cinética

Conforme Ponoguti *et al.* (2022) a redução do minério de ferro é central para o processo de fabricação de ferro e aço. A cinética da reação é geralmente estudada usando modelos clássicos que são baseados no mecanismo de controle de interface, controle de nucleação ou controle de difusão.

A cinética de redução gás-sólido do minério de ferro tem recebido muita atenção nas últimas décadas. Conforme Hu *et al.* (2019) muitos modelos cinéticos foram desenvolvidos para descrever matematicamente o processo de redução, entre os quais os modelos macro-cinéticos têm sido amplamente utilizados. Os modelos macrocinéticos consideraram tanto a reação química (em termos de

macro) quanto os fenômenos físicos (como a difusão do gás da maior parte da fase gasosa em direção à interface) que ocorrem durante o processo de redução. No entanto, verificou-se que a macro-cinética é insuficiente para descrever o mecanismo de redução claramente em todos os casos, especialmente quando uma camada densa de produto é formada. Dessa forma, os autores citam que o mecanismo de reação está intimamente relacionado à microestrutura do produto e do reagente.

Embora para alguns metais relativamente nobres “qualquer” atmosfera pode ser considerada redutora, a reação do carbono com o oxigênio exige uma temperatura mínima para que a energia de ativação seja superada. Conforme Ubando *et al.* (2020), parâmetros cinéticos e termodinâmicos são essenciais para o entendimento dos mecanismos de reação do processo de redução de óxidos de ferro, possibilitando a otimização e melhoria do processo. Segundo Ghaani (2019) os parâmetros cinéticos das reações dependem da natureza do material examinado e do método de investigação.

Estudos sobre a cinética de decomposição com a definição da energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação são importantes para o completo entendimento sobre a termodinâmica de reação de redução de óxido de ferro (SETTER, 2019). Mesmo assim, a literatura carece de informações que sirvam de base para novos estudos, sendo que, segundo Ghaani (2019), a compreensão mais abrangente dos mecanismos e cinética de redução dos óxidos de ferro auxiliam nas futuras definições de parâmetros e tecnologias de processos.

A investigação cinética por termogravimetria pode ser de caráter isotérmico ou não-isotérmico. Segundo Carvalho (2012) os métodos cinéticos não-isotérmicos podem ser classificados como sendo diferenciais, integrais e aproximados, e os dados obtidos nessa análise são de interesse prático para processos tecnologicamente importantes, uma vez que certas variáveis, tais como, a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a ordem de reação, podem ser determinados a partir de cálculos adequados por meio de procedimentos experimentais.

Bai *et al.* (2018) também afirma que a maioria dessas pesquisas é conduzida em condição isotérmica com composição de gás fixa, o que é diferente com a atmosfera de redução real na zona irregular em um alto forno ou em um forno de eixo de redução direta, em que o minério descendente reage com o fluxo de gás ascendente. Por esse motivo, a fim de simular e investigar o comportamento da redução na condição real o autor indica que novas pesquisas utilizando métodos não isotérmicos sejam realizadas.

A técnica de redução programada por temperatura (TPR) tem sido aplicada para caracterizar materiais sólidos. Em medições TPR, uma amostra oxidada, geralmente óxido de metal MO_x , é reduzida a metal sob aumento de temperatura programado com um fluxo de gás redutor, como hidrogênio ou monóxido de carbono. Em estudos recentes de TPR para a hematita, sugeriu-se a presença de duas etapas de reação durante a sua redução - hematita para magnetita e magnetita para ferro elementar – também (GHAANI, 2019).

Independentemente do método a ser utilizado, normalmente essa análise é feita por termogravimetria (TG) e baseia-se na medição da massa da amostra em função do tempo durante o aquecimento. Os cálculos são baseados na fração de perda de peso, ou conversão, definida em função da massa inicial (w_0), da massa atual (w) e da massa no final da análise (w_∞) e pode ser calculado pela Equação 12 (FARIAS *et al.*, 2020):

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad \text{Equação 12}$$

Os resultados são expressos como a fração da decomposição do sólido ou conversão da transformação (α) em função do tempo e da temperatura, conforme apresenta a Equação 13.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 13}$$

onde α é a extensão da conversão, t é o tempo, T é a temperatura, $k(T)$ é o coeficiente de velocidade de conversão, e $f(\alpha)$ é a função que representa o modelo da reação. A dependência do coeficiente de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela Equação 14:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equação 14}$$

em que: $k(T)$ representa a constante de velocidade dependente da temperatura, A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação (Jmol^{-1}), R a constante geral dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta em Kelvin. Segundo Ghaani (2019) a função cinética $f(\alpha)$ depende do mecanismo de reação. Portanto, para cada modelo cinético,

um padrão TPR pode ser simulado e ajustado aos dados experimentais da/dT otimizando os parâmetros do modelo.

Arbilla e Pimentel (1998) afirma que apesar de outros autores indicarem que da/dT deverá ser medida em diferentes temperaturas, a maior parte das reações acontecem com absorção ou liberação de calor, o que afeta a temperatura do sistema. Esta é uma das razões pela qual resulta mais conveniente trabalhar em condições não-isotérmicas controladas. Portanto, o autor sugere um experimento não-isotérmico em situações em que se deseja avaliar a temperatura inicial e final de reação. Nesse caso, o comportamento cinético do sistema pode ser expresso pela Equação 15:

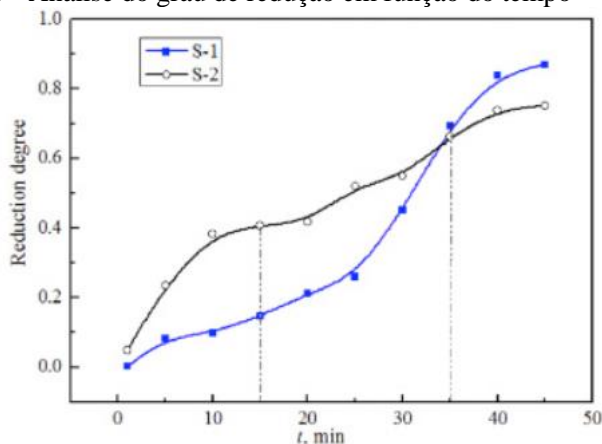
$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = K(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 15}$$

onde β é a taxa de aquecimento ($\beta = dT/dt$). Assume-se, em geral, que é imposto ao sistema um aquecimento linear e que a temperatura muda conforme a relação: $T = T_0 + bt$.

Farias *et al.* (2020) investigaram a cinética da pirólise de biomassa por termogravimetria utilizando taxas de 5, 10, 20 e 30°C/min, e verificou que existem três etapas da pirólise de biomassas lignocelulósicas, sendo elas: remoção da água, pirólise ativa e pirólise passiva. Os autores afirmam que a decomposição da biomassa florestal é um processo complexo devido ao grande número de reações que ocorrem durante o processo, à transição de sólido para gasoso e à natureza florestal delas e, portanto, essa conclusão só foi possível devido aos autores terem utilizado um método não isotérmico, que permite a visualização das mudanças de fase conforme o aumento da temperatura.

Bai *et al.* (2018) também estudou a cinética de pelotas de minério de ferro reduzida por H_2 e N_2 em condição não isotérmica e conseguiu observar as curvas com crescimentos escalonados do grau de redução com o tempo, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 - Análise do grau de redução em função do tempo

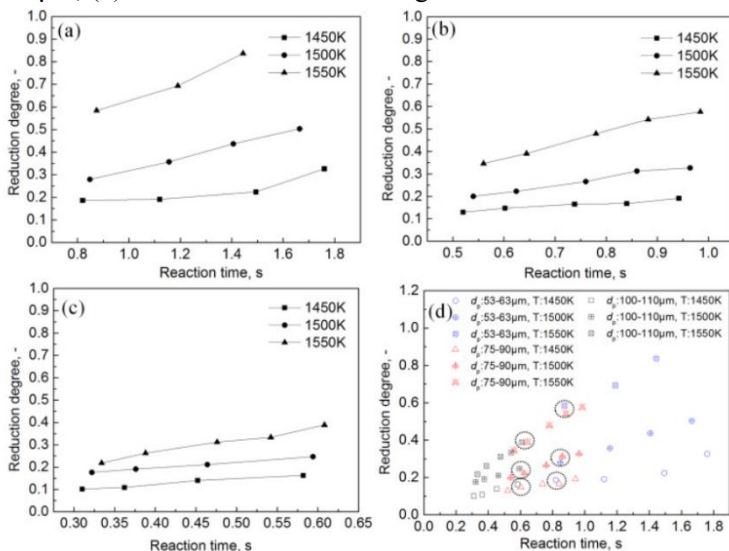


Fonte: Bai (2018).

Com a utilização dos dois gases, o autor afirma que tal efeito só pôde ser observado devido ao método de trabalho escolhido. Nesse experimento, Bai *et al.* (2018) observou que um aumento acentuado na taxa de redução é identificado no 25º minuto, com a temperatura correspondente de 815°C. Isso indica que a capacidade de redução do hidrogênio é melhorada significativamente nessa temperatura.

Qu *et al.*, (2019) também estudaram a caracterização microestrutural e cinética de redução gás-sólido de finos de minério de ferro em alta temperatura, e calcularam o grau de redução das amostras com três tamanhos de partícula, conforme apresenta a Figura 14.

Figura 14 - Grau de redução de amostras com diferentes tamanhos de partícula em várias temperaturas (a) 53–63 μm ; (b) 75–90 μm ; (c) 100–110 μm ; (d) todos os dados em uma figura.



Fonte: Qu *et al.* (2019).

Os autores verificaram que o grau de redução aumenta quase que linearmente com o aumento do tempo. Como o tempo de reação é significativamente influenciado pela gravidade da partícula, o tempo de reação das partículas pequenas é maior do que o das grandes. Os autores ainda citam que os resultados indicam que o tamanho da partícula tem pouco efeito na taxa de reação.

Guo *et al.*, (2021) estudaram a influência da biomassa na redução de *pellets* oxidados com monóxido de carbono e verificaram que a adição de 2% em peso de biomassa nos *pellets* aumenta os poros dos *pellets* oxidados, promove a taxa de entrada de CO nos *pellets* e o transbordamento de CO₂, o que resulta em redução mais rápida dos *pellets* oxidados. Os autores afirmam que as reações foram controladas por difusão interna, controle de mistura e controle de interface sequencialmente. Além disso, neste estudo, a adição da biomassa aos *pellets* diminui a energia de ativação necessária para sua redução, de 87,30 para 80,65 kJ·mol⁻¹ e a adição de biomassa reduziu o tempo de redução em 3%, o que pode reduzir o consumo de energia. Portanto, os

autores afirmam que a biomassa em conjunto com o CO aumenta a redução de *pellets* oxidados e tem benefícios ambientais reais.

3.5.3 Mecanismos de Controle da Reação de Redução

A biomassa rica em carbono pode ser transferida para o biocarvão por meio de degradação térmica, como pirólise em ambiente com restrição de oxigênio. O biocarvão tem atraído ampla atenção devido ao seu bom desempenho na remoção de poluentes, que pode ser usado como adsorvente, agente redutor e catalisador para lidar com vários poluentes (YANG *et al.*, 2022).

Hu *et al.* (2018) ressaltam em sua publicação que mais pesquisas são necessárias para investigar o comportamento da reação e da cinética de conversão da redução do minério de ferro pela bioenergia, a fim de se alcançar uma tecnologia de produção de maior eficiência. Foi provado que as condições de redução (temperatura, tempo e agentes de redução), composição do minério de ferro e métodos de redução (direto, indireto e multi-etapas) influenciam os resultados da redução de minério de ferro de forma diferente, porém, os mecanismos para cada uma dessas variáveis ainda não estão bem definidos.

GUO *et al.* (2021) ressaltam que durante seus experimentos, com a utilização de biomassa para a produção de *pellets* que seriam reduzidos com monóxido de carbono, quando o CO era transferido para a superfície de reação, ele não reagia imediatamente e parte do CO se difundia internamente. Os autores consideraram então que a reação era controlada pela reação química da superfície. Quando o CO foi transferido para a superfície, o CO reagiu imediatamente, a reação química foi muito rápida e o CO não teve difusão interna e, então, foi controlado por difusão interna.

QU *et al.* (2019) citam que evidências metalográficas mostraram claramente que a redução de finos de hematita para produzir ferro ocorre passo a passo (Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO -Fe), e apenas duas fases vizinhas contendo ferro coexistem em uma partícula. Uma interface de encolhimento nítida é formada na partícula parcialmente reduzida, que separa o produto do reagente. Embora microporos sejam formados na superfície da partícula no início do processo de redução, a maioria deles não pode crescer profundamente na partícula. Portanto, as camadas do produto de magnetita, wüstita e ferro metálico podem ser vistas como fases densas. Os autores ainda citam que em tais situações, a maior parte do gás redutor é impedida de entrar em contato direto com a interface

produto/reagente pelas camadas densas do produto. Por esse motivo, o mecanismo de redução é diferente daquele que tem uma camada de produto porosa.

Hu *et al.* (2018) investigaram o efeito do teor de minério de ferro e da temperatura na redução das pelotas de minério de ferro-biomassa em atmosfera de nitrogênio que, com a diminuição da relação carbono/ferro, a redução indireta do minério de ferro foi promovida mais do que a conversão do carvão vegetal, o que resultou em uma diminuição do valor de CO:CO₂. Os autores também verificaram que com o aumento da temperatura de reação, a reação de gaseificação do carvão foi promovida antes da redução do minério de ferro, resultando em um aumento da razão CO:CO₂.

Quando estudaram o comportamento da reação intrínseca e cinética durante a redução de pelotas de minério de ferro pela utilização de biocarvões, Hu *et al.* (2018) utilizaram biomassas lenhosas, provenientes de uma fábrica de móveis e obtiveram carvão a 550°C em um reator de leito fixo com fluxo de nitrogênio para o tempo de pirólise de 30 min. Com esse experimento, o estudo cinético mostrou que a conversão de carbono era controlada por difusão unidimensional, enquanto a reação de redução da fase de ferro era controlada por difusão tridimensional, e o aumento da energia de ativação, conforme a reação prosseguia restringia o processo de redução do ferro.

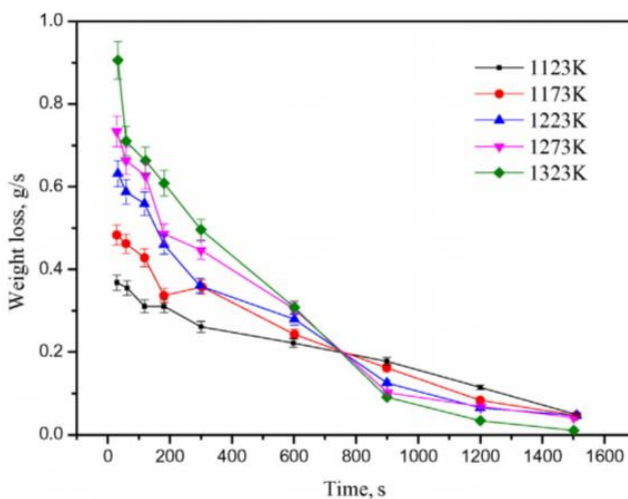
Hu *et al.* (2018) estudou o efeito do teor de minério de ferro e da temperatura de reação na redução de pelotas de minério de ferro-biocarvão em nitrogênio e verificou que a pelota com 60% de teor de minério de ferro promoveu a 800°C a conversão de carbono e redução do minério de ferro. Os autores relataram que a conversão do carbono foi controlada por difusão unidimensional, enquanto a reação de redução da fase de ferro foi controlada por difusão tridimensional, e o aumento da energia de ativação conforme a reação prosseguia restringia o processo de redução do ferro.

Mirmoshtaghi *et al.* (2016) pesquisou a influência de diferentes parâmetros na gaseificação de biomassa em gaseificadores de leito fluidizado circulante e verificaram que a temperatura, o tamanho das partículas e o teor de carbono da biomassa são os parâmetros de entrada que mais influenciam na gaseificação da biomassa.

Guo *et al.* (2016) estudaram a redução direta de pelotas de minério de ferro oxidado usando gás de síntese de biomassa como redutor e utilizaram temperaturas de 850°C a 1050°C, e um tempo fixado em 30 minutos de reação. Os resultados mostraram que

a redutibilidade aumentou de 88,1% em 850°C para 99,95% em 1050°C, conforme pode ser visto na Figura 15, além disso, a taxa de redução aumentou com o aumento da temperatura de redução. Os autores afirmam, porém, que a taxa de reação no estágio inicial foi maior do que no estágio posterior. Quanto a análise cinética, indicou que a taxa de redução foi controlada por uma reação química interfacial com o gás de síntese e que a energia de ativação foi de 104,76 kJ/mol.

Figura 15 - Influência do aumento da temperatura de redução na taxa de redução



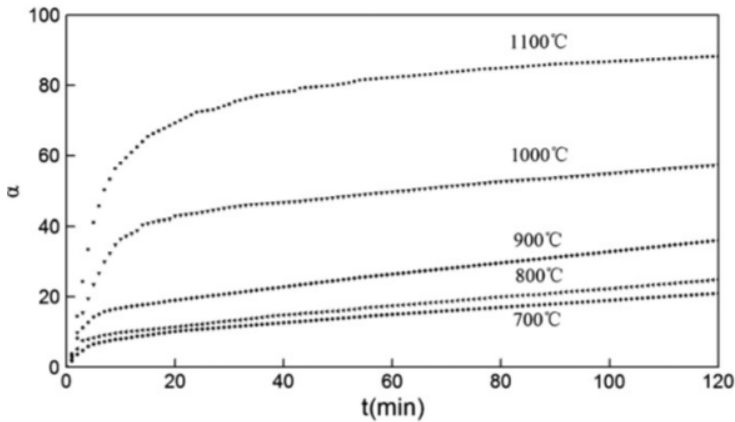
Fonte: Guo *et al.* (2016).

Guo *et al.* (2016) afirmam que a taxa de redução aumenta com o aumento da temperatura quando as principais reações de redução são endotérmicas, pois são facilitadas por temperatura elevada. Nesse caso, um aumento na temperatura causa um aumento na difusividade e na taxa de redução.

Man *et al.* (2014) verificaram a influência da temperatura e do tempo no comportamento de redução em pelotas compostas de minério de ferro-carvão e concluíram que o mecanismo de reação pode variar de acordo com a temperatura utilizada. Os autores afirmam que o processo de redução é a difusão controlada abaixo de 900 °C, controle misto até 1100 °C e acima dessa temperatura, a redução é controlada pelo limite de fase. Da mesma forma que Gui *et al.* (2016), Man *et al.* (2014)

verificaram que a taxa de redução também diminuiu com o progresso na redução, conforme pode ser visto na Figura 16.

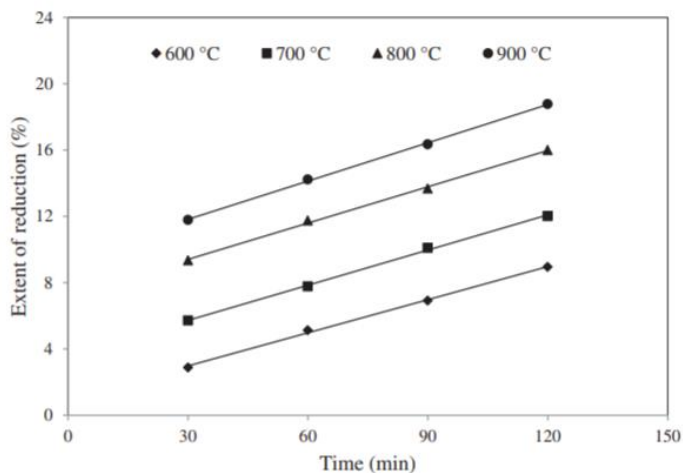
Figura 16 - Influência da taxa de redução no progresso da redução



Fonte: Man *et al.* (2014).

ABD *et al.* (2014) pesquisaram a redução de pelotas de minério de ferro de baixo teor usando casca de palmiste (biomassa abundante na Malásia) em diferentes temperaturas e percentual de biomassa, e verificaram que a taxa de redução do minério de ferro aumentou com o aumento da temperatura até 900 °C, conforme pode ser visto na Figura 17, a qual mostra a redução das pelotas com a composição das pelotas de 80:20.

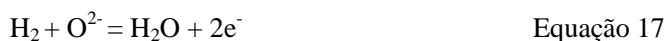
Figura 17 - Influência do tempo e da temperatura no percentual de redução da biomassa



Fonte: ABD *et al.* (2014).

Os autores verificaram que o óxido de ferro no minério de ferro pode ser totalmente reduzido para magnetita e parcialmente para wüstita, quando utilizado até 30% em peso de palmiste.

Para explicar os mecanismos de controle de redução, QU *et al.* (2019) citam que as mudanças microestruturais durante a transformação de hematita em magnetita e a transformação de magnetita em wüstita, são semelhantes. Antes da redução, alguns poros fechados e poros abertos coexistem em uma partícula de minério de ferro. A redução inicial entre o gás e os óxidos de ferro ocorre rapidamente na interface gás/sólido, desde que os finos de minério de ferro sejam expostos no gás redutor. A redução é favorecida pela presença de defeitos de cristal na superfície da partícula. Os átomos de oxigênio são removidos da interface gás/sólido por meio das reações de decomposição e redução, e os íons de ferro (Fe^{3+}) e os elétrons (e^-) são deixados como mostrado nas Equações abaixo:



A difusão interfacial é muito mais fácil do que a difusão em massa, uma vez que os defeitos do cristal na interface gás/sólido seriam muito maiores do que no sólido denso. Devido à alta taxa de remoção de oxigênio e à rápida difusão interfacial de íons, vários microporos se formam na superfície da partícula e a superfície lisa desta torna-se rapidamente corrosiva. Como resultado, canais rasos e uma fina camada de magnetita são formados. Nestes canais, os íons de Fe^{3+} são produzidos continuamente através das reações de decomposição e redução, que se difundem sob a força motriz da diferença de concentração ao longo da interface gás/sólido no canal e da interface produto/reagente na partícula (difusão interfacial) (QU *et al.*, 2019).

QU *et al.* (2019) verificaram que o aspecto microscópico da partícula de minério de ferro durante a transformação de wüstita em ferro é diferente daquele durante a transformação de hematita em wüstita, sendo que a redução da wüstita, ou o crescimento da fase de ferro, ocorre em três etapas: ao longo da interface gás/sólido, entre os ramos de ferro, e na direção radial. No início da transformação, a reação química ocorre em primeiro lugar em vários locais na interface gás/sólido, onde a wüstita se decompõe mais facilmente do que em outros locais, devido aos defeitos do cristal na superfície da partícula. Os átomos de oxigênio são retirados rapidamente no início da decomposição. Simultaneamente, alguns poros se formam na superfície da partícula e ficam cada vez maiores. O crescimento da fase de ferro começa se autopropagar, e isso acontece porque a estrutura cristalina da wüstita, além do local da reação inicial, é continuamente destruída pelas reações químicas e, portanto, os poros crescem gradualmente em outras direções ao longo da superfície da partícula. A partir daí a fase de ferro metálico cresce simultaneamente ao longo dos canais semicirculares até que toda a partícula seja coberta por uma densa camada de ferro. As lacunas entre os ramos do ferro metálico também são rapidamente bloqueadas pelo ferro gerado. Quando a wüstita é recoberta por uma camada de ferro metálico, uma interface produto/reagente aparece dentro da partícula e, a partir daí, o processo de redução passa para o terceiro estágio. Neste estágio, o gás redutor não pode atingir a wüstita diretamente.

GUO *et al.* (2021) afirmam que no caso de estudo com *pellets*, nos estágios intermediário e final da redução, a taxa de redução diminuiu porque os monocristais de Fe produzem e a maior parte dos *pellets* crescem gradualmente durante a reação, o que faz com que aumente a resistência para o gás CO entrar no interior dos *pellets*

oxidados, e de CO_2 para sair dos *pellets*. A resistência da difusão interna torna-se maior e a reação torna-se mais lenta, assim a reação de redução diminui no final. Durante toda a reação, a redução dos *pellets* oxidados começa da superfície externa para o interior, então a área de reação e os núcleos não reagidos diminuem gradualmente, até que finalmente o Fe_2O_3 é completamente reduzido a Fe.

3.6 ENERGIA A BASE DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Morais (2018) reforça a ideia de que a utilização de resíduos fósseis para geração de calor contribui para o aumento do aquecimento global, reduzindo a camada de ozônio e produzindo chuvas ácidas. Isso pode ser visto através dos gases poluentes gerados pela queima desses combustíveis (diesel, gasolina e carvão mineral), no qual, a queima destes produtos lança uma grande quantidade de monóxido de carbono e dióxido de carbono (gás carbônico) na atmosfera.

Segundo Santos *et al.* (2020) o carvão mineral é o combustível fóssil com grande disponibilidade, estima-se que as reservas comprovadas são suficientes para atender o consumo mundial atual por centenas de anos, todavia, é preciso que seja repensado na sua forma de uso, para que possa ser utilizado de forma produtiva, com menor agressão ao meio ambiente. O autor cita que o uso mais limpo para esse combustível é a gaseificação, que pode ser definida como um conjunto de reações gás-sólido e gás-gás do combustível na presença de oxigênio subestequiométrico e vapor d'água, com a finalidade de gerar gás combustível composto prioritariamente de monóxido de carbono e gás hidrogênio, o qual recebe o nome de *syngas*.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

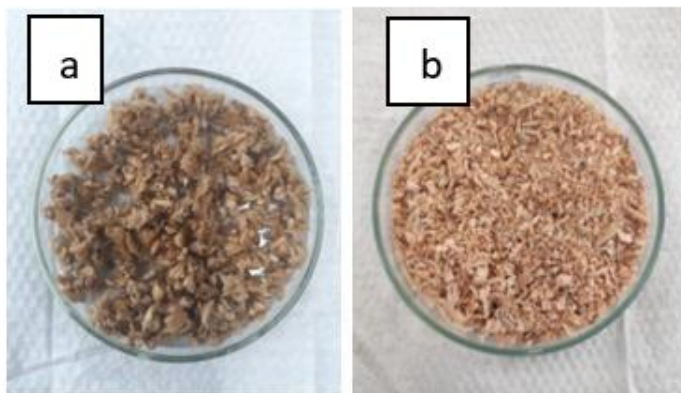
Para atingir os objetivos dessa pesquisa, o trabalho foi dividido em três etapas, sendo elas: I) caracterização das biomassas; II) produção e caracterização dos biocarvões; III) produção e investigação cinética de briquetes autorredutores contendo biocarvões com diferentes reatividades.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Caracterização das Biomassas

Para a realização deste trabalho, optou-se por trabalhar com biomassas de bagaço de malte e eucalipto. A Figura 18 apresenta as biomassas utilizadas.

Figura 18 - a) Biomassa de malte e b) Biomassa de eucalipto



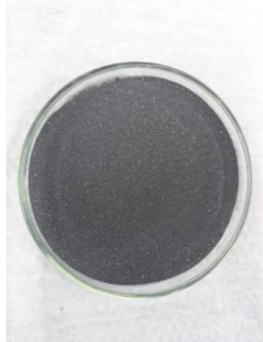
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

As biomassas foram provenientes de atividades agroindustriais na região do Extremo Sul de Santa Catarina. A biomassa de eucalipto é um resíduo florestal e foi coletada em uma madeireira localizada em Criciúma, e o bagaço de malte, que é considerado um resíduo vegetal, foi coletado em um produtor de cervejaria artesanal, localizado no município de Içara. Ambas as cidades são localizadas no Sul do estado de Santa Catarina.

4.1.2 Caracterização do Minério de Ferro

A amostra de minério de ferro é mostrada na Figura 19 e foi fornecida pela empresa TECNORED - Desenvolvimento Tecnológico S.A de Pindamonhangaba – SP.

Figura 199 - Minério de ferro



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A composição química do minério de ferro foi fornecida pela empresa e está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - composição química do minério de ferro

Componentes	Minério de ferro
Al ₂ O ₃	0,73
CaO	0,07
Fe total	65,39
FeO	1,3
MnO	0,008
MgO	0,08
K ₂ O	0,01
Na ₂ O	0,01
SiO ₂	1,86

Fonte: Tecnoled.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Biomassas

Após recebimento das amostras, as biomassas foram secas em estufa (marca FORTELAB) a 100°C por 24h. Para a obtenção de amostras homogêneas foi realizado o quarteamento pelo método de pilhas alongadas, conforme necessidade de alíquotas (Figura 20).

Figura 2021 - Quarteamento pelo método de pilhas alongadas da biomassa.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Após, as amostras foram quarteadas, identificadas e encaminhadas para os testes de caracterização, tais como: análise granulométrica, análise termogravimétrica e espectrometria ao infravermelho por transformada de Fourier. Todas essas técnicas foram utilizadas para caracterização inicial das amostras.

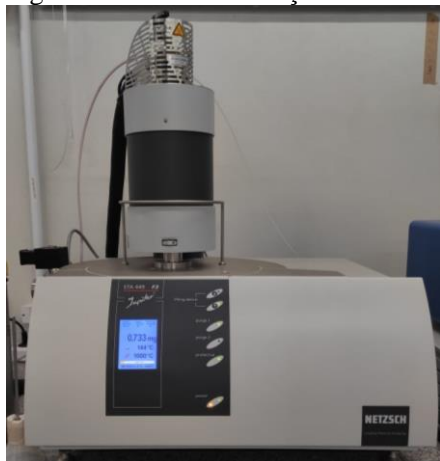
4.2.1.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permitiu identificar a distribuição granulométrica das partículas das amostras. Para o ensaio, utilizou-se uma amostra de 230g de biomassa que foi passada em 7 peneiras (sendo elas: 8, 10, 18, 25, 40, 48 e 120 *mesh*). As amostras foram peneiradas manualmente e a parcela de massa retida em cada peneira foi quantificada utilizando uma balança com duas casas decimais (marca Pizzolo).

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica inicial teve como objetivo analisar os teores de carbono fixo, voláteis e cinzas, por meio de uma termobalança (marca Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter), conforme apresenta a Figura 21.

Figura 221 - Termobalança utilizada na análise termogravimétrica



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A técnica de análise de termogravimetria (TG) possibilitou a visualização do registro da perda de massa da amostra, quando submetida a um programa pré-estabelecido de aquecimento. As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório Labvalora, do instituto de pesquisa tecnológica da UNESC.

Para o estudo termogravimétrico, inicialmente, a amostra foi submetida a um aquecimento de 30 até 1000°C, a uma taxa de 5°C/minuto em uma atmosfera de 50 mL/minuto de nitrogênio. Nesta etapa, a perda de massa se refere aos materiais voláteis. Com o fim deste procedimento, a amostra foi resfriada (sob nitrogênio) até a temperatura ambiente. Em seguida, a massa restante no cadinho foi submetida a um novo aquecimento (de 30 até 1000°C a 5° C/minuto) com ar sintético com um fluxo de 50 mL/minuto. Nesta etapa, a perda de massa foi referente à queima do carbono contido na amostra, ou seja, o carbono fixo. A massa restante no cadinho foi o teor de cinzas.

4.2.1.3 Espectrometria Ao Infravermelho Por Transformada De Fourier

Para determinar os principais grupos funcionais presentes nas biomassas, foi realizada a análise de FTIR por meio de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (marca Bruker, modelo Vertex 70v) (Figura 22), configurado para fazer 100 *scans* com resolução de 4 cm⁻¹ e espaço espectral de 4000 à 400 cm⁻¹.

Figura 232 - Equipamento de transformada de Fourier utilizado para determinar os grupos funcionais presentes na biomassa



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A biomassa foi peneirada em peneira de 200 *mesh* para que pudessem ser analisados seus grupos funcionais, sendo, em seguida, colocada em um suporte em um compartimento de amostra do equipamento para a aquisição do espectro de infravermelho. Os parâmetro para a aquisição do espectro foram colocados no sistema e foram utilizados os seguintes:

Sample Scan: 200;

Background: 20;

Faixa de espectro: 4000 a 400 cm^{-1} .

Antes da análise da amostra foi realizado o espectro do *background*, também conhecido como “espectro branco” que é adquirido no modo “*single beam*”. O objetivo dessa análise é para que pudessem ser eliminadas as interferências do ambiente, como a presença de umidade e CO_2 .

4.2.2 Minério de Ferro

4.2.2.1 Difração de Raios X

Com o intuito de caracterizar as fases presentes no minério de ferro fez-se também a difração de Raios-X, que foi realizada no equipamento Shimadzu Lab X XRD-6000 com radiação cobre (Cu) com $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). A análise foi realizada entre 3 e 80°C, com passos de 0,02°C a cada 5 segundos e é apresentada na Figura 26.

4.2.3 Produção e Caracterização dos Biocarvões

Para a produção dos carvões oriundos das biomassas, foi necessário o desenvolvimento de um aparato para ser utilizado no forno mufla – queima rápida (Fortlab). O aparato foi desenvolvido com o objetivo de garantir a produção do carvão em uma atmosfera inerte. Para isso, desenvolveu-se uma caixa em aço inox 304, com uma tampa para a vedação, com dois furos: um para entrada do gás e outro para saída, conforme apresenta a Figura 23.

Figura 243 - Aparato de aço inox desenvolvido para produção do carvão



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

As biomassas, após serem quarteadas, foram acondicionadas na caixa e colocadas no forno. Antes de iniciar o processo de aquecimento, foi feita uma purga por 5 minutos, utilizando argônio com um fluxo de 2 L/minuto. Após, o forno foi ligado com o fluxo de gás argônio permanecendo até o fim da síntese. O esquema de queima pode ser visto na Figura 24.

Figura 25 - Esquema de queima do carvão



Fonte:

Elaborado pela Autora (2023).

A síntese dos biocarvões obedeceu ao procedimento experimental $2^2 + 2$, tendo como pontos variáveis a temperatura e a taxa de aquecimento, pois conforme Zhang *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2019) são os fatores que mais influenciam na reatividade do material. A programação dos parâmetros utilizados pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Identificação dos parâmetros de produção dos biocarvões.

Identificação da amostra	Identificação da biomassa	Temperatura utilizada (°C)	Taxa utilizada (°C/min)
E700-10			10
E700-50		700	50
E800-30	Eucalipto	800	30
E900-10		900	10
E900-50			50
M700-10			10
M700-50		700	50
M800-30	Bagaço de Malte	800	30
M900-10		900	10
M900-50			50

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

As temperaturas adotadas levaram em consideração o estudo feito por Wang *et al.* (2020a), Gonçalves *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2020) no qual os autores mencionam que o aumento da temperatura de pirólise pode variar de 300°C a 900°C e terá um aumento proporcional da sua reatividade. Já a taxa de aquecimento adotada, levou em consideração a pesquisa de Dahou *et al.* (2021b), Zhang *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2019) que afirmam que até uma taxa de 50 °C/min, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a reatividade do biocarvão.

Após a produção, os biocarvões foram caracterizados por análise de termogravimetria para determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo, MEV para análise estrutural, FTIR e teor de enxofre.

A determinação dos teores de voláteis, cinza, carbono fixo e o procedimento utilizado para o FTIR foram os mesmos já mencionados para análise das amostras *in natura*. Já os procedimentos adotados para o MEV, reatividade ao CO₂, composição química e BET estão descritos a seguir.

4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com energia acoplada (MEV-EDS)

As biomassas utilizadas na elaboração dos briquetes foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado. Foi utilizado um detector de elétrons retro-espalhados (BSD)

e tensão de 15KV. As amostras foram secas previamente em estufa a 60 C, por 24 horas.

4.2.3.2 Reatividade ao CO₂

O procedimento para determinação de reatividade ao CO₂ dos biocarvões foi baseado no trabalho de Coleti (2019). O procedimento consistiu em uma etapa de pirólise, seguida de uma etapa de gaseificação, em uma balança termogravimétrica. Na primeira etapa, uma amostra de aproximadamente 25mg de biocarvão foi aquecida de 30 a 1000 °C, à uma taxa de 25 °C/min em atmosfera inerte de argônio de 50 mL/min. Na sequência, a temperatura de 1000°C foi mantida por mais 10 minutos com fluxo 50 mL/min de argônio. Na segunda parte, o gás foi trocado para CO₂, com uma vazão de 50 mL/min até a estabilização da perda de massa.

A perda de massa obtida a partir gaseificação do material devido à reação de *Boudouard* foi relacionada com o fator de conversão:

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)} * 100 \quad \text{Equação 18}$$

Em que m_0 é massa da amostra quando se inicia o fluxo de CO₂; m é a massa da amostra em um determinado tempo e ; m_c é a massa das cinzas, ou a massa restante do carvão.

A taxa de reação aparente, ou reatividade, do carvão em função do tempo, foi determinada pela Equação 19.

$$R = -\frac{1}{m_i} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad \text{Equação 19}$$

Em que m_i é a massa inicial descontando-se as cinzas em miligramas; dm/dt é a variação da perda de massa em miligramas em um instante t em minutos e ; R é a taxa de reação em min^{-1} .

4.2.3.3 Composição Química das Cinzas

Uma amostra de cada biocarvão foi colocada em um recipiente de alumina e encaminhada ao forno queima rápida, ao ar. A queima para a produção das cinzas foi de 1000°C por um tempo de 2 horas. Em seguida, as cinzas foram encaminhadas para a análise química pela

técnica de fluorescência de raios X (FRX) e foi analisada no laboratório do Serviço Nacional da Indústria (SENAI).

4.2.3.4 BET

Para os experimentos de análise de área superficial foi utilizado um analisador de área superficial por isotermas Brunauer, Emmett e Taller (BET). As amostras foram previamente secas em estufa durante 24 horas, em temperatura de 60°C. Na etapa de tratamento os materiais foram aquecidos a 300°C. O nitrogênio foi o gás de adsorção utilizado.

A análise foi feita no equipamento NOVA, conforme apresenta a Figura 25.

Figura 265 - Brunauer, Emmett e Taller utilizado nos experimentos



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O resultado da área superficial das amostras é de importante investigação, uma vez que, de modo geral, a presença de poros em um sólido aumenta a área superficial. Assim como para o tamanho de partículas, que quanto maior a quantidade de poros pequenos sobre a superfície, maior será a área superficial.

4.2.4 Produção e Investigação Cinética dos Briquetes

A confecção dos briquetes foi elaborada visando o estudo do efeito de biocarvões com diferentes reatividades sobre a redução de aglomerados autorredutores de minério de ferro. Desta forma, os briquetes foram confeccionados com carbono estequiométrico. Para a produção dos briquetes, foi utilizado 6% de bentonita como aglomerante e 10% de umidade. A mistura foi então homogeneizada manualmente por 5 minutos. Em seguida, os aglomerados foram produzidos por meio de uma prensa manual.

4.2.4.1 Análise Termogravimétrica dos Aglomerados Autorredutores

Nesta etapa foram realizadas as análises termogravimétricas visando investigar a influência da reatividade dos biocarvões na etapa de redução dos briquetes autorredutores. Os testes termogravimétricos ocorreram entre 35 a 1100°C, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C/minuto, visando estudar a cinética de redução por métodos não isotérmicos. Os testes ocorreram sob um fluxo de argônio de 40 mL/minuto durante todo o experimento.

4.2.4.2 Análise Cinética

A investigação cinética foi realizada para o biocarvão que apresentou a maior reatividade. O estudo seguiu o modelo livre de Ozawa-Flynn-Wall (Equação 3) para determinar a energia de ativação (E_a) da gaseificação do biocarvão. Neste modelo, E_a é determinada pela regressão linear que apresenta a maior linearidade (R^2) entre $\log(\beta) \times 1/T$.

A fração reagida (α) foi calculada conforme a Equação 20, na qual m_0 é a massa da amostra no momento em que inicia o fluxo de CO_2 ; m é a massa da amostra em um determinado momento e m_a é a massa das cinzas ou a massa restante no cadinho.

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_a)} * 100 \quad \text{Equação 20}$$

A investigação cinética foi realizada entre 25 e 1200°C sob fluxo de 50 mL/min de CO₂, com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min

4.2.5 Caracterização dos Aglomerados Reduzidos

4.2.5.1 MEV

Os briquetes foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado. Foi utilizado um detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15 kV. As amostras foram secas previamente em estufa a 60°C, por 24 horas.

4.2.5.2 DRX

A difração de Raios-X foi realizada nos briquetes de biomassas objetivando a caracterização das fases presentes. As amostras foram secas em estufa por 24 horas a 60°C, com o objetivo de eliminar a umidade presente no material. O equipamento utilizado foi o Shimadzu Lab X XRD-6000 com radiação cobre (Cu) com K α ($\lambda= 1,5418\text{\AA}$). As análises foram realizadas entre 3 e 80 °C, com passos de 0,02°C a cada 5 segundos.

4.2.6 Análise Estatística

Após a obtenção dos resultados experimentais, foram analisadas as significâncias estatísticas das variáveis independentes, sendo estas o tempo, temperatura e taxa de aquecimento. O planejamento experimental utilizado foi o fatorial 2²+2, para ter confiabilidade, n mínimo dois pontos centrais. Os métodos estatísticos utilizados foram ANOVA, Pareto, superfície de resposta e gráfico de médias. Sendo consideradas significantes as combinações dos resultados nos quais as substituições que tiveram o valor P-valor < 0,1, que corresponde à confiabilidade igual ou acima de 95%. Para essas análises estatísticas foi utilizado o software Statistica 7, versão free trial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

5.1.1 Composição química da biomassa do bagaço de malte

A composição química da cinza da biomassa de malte é apresentada na Tabela 3, em que demonstra que a cinza é composta principalmente por SiO_2 (48,8%).

Tabela 27 - Composição química das cinzas das biomassas de malte

Componentes	Malte (%)
Al_2O_3	1,1
CaO	7,8
Fe_2O_3	5,8
K_2O	1,8
MgO	6,7
MnO	2,1
Na_2O	0,9
P_2O_5	23,9
SiO_2	48,8
TiO_2	0,1
Cr_2O_3	0,5
SrO	0,05
ZnO	0,2
Perda ao fogo	<0,39

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Corroborando com os resultados encontrados por Nascimento *et al.* (2019) também foi encontrado óxido de cálcio, que, segundo os autores, é considerado um composto químico expansivo após contato com a água, e por isso, possibilita reações de expansão tardias no sistema. Esse óxido poderia ser um problema caso o objetivo desta pesquisa fosse confeccionar briquetes com alta resistência a compressão, tração e permeabilidade, pois essa reação tardia pode levar à formação

de microtrincas à medida em que a hidratação evolui, reduzindo assim, algumas propriedades no estado endurecido.

5.1.2 Análise granulométrica para a biomassa de bagaço de malte

A Tabela 4 demonstra a distribuição granulométrica da biomassa produzida a partir do bagaço de malte.

Tabela 28 - Distribuição granulométrica da biomassa de bagaço de malte seca

Mesh	Di (mm)	Malte	
		Massa retida (%)	Acumulado
8	2,36	51,05	51,05
10	1,70	22,56	73,60
18	0,93	21,74	95,35
25	0,68	2,61	97,96
40	0,38	1,349	99,31
48	0,30	0,458	99,76
120	0,12	0,236	100

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Verifica-se que 51,05% da amostra de malte (Tabela 6) foi retida na peneira de 8 *mesh*.

5.1.3 Análise termogravimétrica do bagaço de malte

A Tabela 5 apresenta o percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas presentes na biomassa de bagaço de malte.

Tabela 29 - Percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas na biomassa de bagaço de malte

Amostra	% voláteis	% carbono fixo	% cinza
Malte	76%	19,92%	4,08%

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Tabela 5 mostra que a biomassa do malte apresentou 76% em massa de materiais voláteis, 19,92% de carbono fixo e 4,08% de cinzas. Segundo Mildemberg (2019) a biomassa de bagaço de Malte é composta com aproximadamente 74,09% de material volátil, 3,34% de cinzas e carbono fixo de 22,37%, valores aproximados aos encontrados nesse experimento.

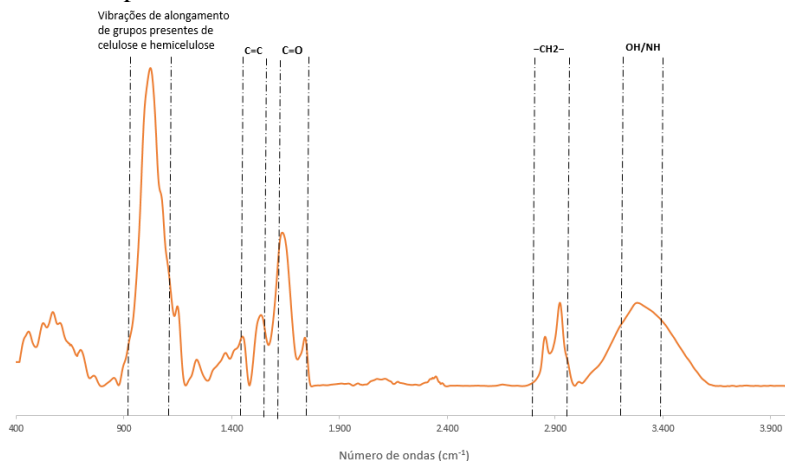
Segundo Yiga *et al.*, (2023) o processo completo de pirólise pode ser dividido em três etapas principais, a saber: desidratação, desvolatilização e carbonização.

Conforme Borel (2018) a segunda etapa da remoção dos voláteis ocorre entre 480,0°C e 571,0°C, e este pico representa o consumo do principal componente do carvão, o carbono que é predominante na amostra. Para a curva termogravimétrica encontrada para o bagaço de malte em estudo, a temperatura que representa essa faixa foi de 633°C.

5.1.4 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier da biomassa de bagaço de malte

Os resultados do FTIR para a biomassa *in natura* de bagaço de malte estão apresentados na Figura 26.

Figura 306 - Espectros de FTIR da biomassa *in natura* do Malte



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Segundo Valério Filho *et al.*, (2020) o pico localizado em 3300cm⁻¹ representa a presença de grupos OH/NH. Segundo Poletto,

Zattera e Santana (2012) nas bandas de cerca de 2920cm^{-1} e 2850cm^{-1} são esperados picos que são relacionados a grupos de metileno presente nos componentes da madeira. Porém, essa banda é mais proeminente no espectro do bagaço de malte. Segundo os autores, isso pode ser atribuído ao maior teor de extrativos nesta madeira, uma vez que alguns compostos em extrativos orgânicos, como ácido graxo metílico ésteres e ésteres metílicos de ácido fenólico, contêm grupos metil e metileno. Cada grupo hidroxila distinto nesta região dá uma banda de alongamento única em uma frequência que diminui com o aumento da força da ligação de hidrogênio. A absorção pico em 1510cm^{-1} , decorrente do esqueleto aromático com vibração $\text{C}=\text{C}$ do anel de benzeno é característica de lignina (POLETTTO; ZATERRA; SANTANA, 2012).

Segundo Valério Filho *et al.*, (2020) as bandas entre 1745cm^{-1} e 1650cm^{-1} são características de grupos $\text{C}=\text{O}$, atribuídos a grupos carbonila em anéis aromáticos encontrados na lignina. As bandas em 1372cm^{-1} e 1160cm^{-1} são bandas características de carboidratos. A banda em torno de 1420cm^{-1} e 1430cm^{-1} é designada como associado à quantidade de estrutura cristalina da celulose, enquanto, conforme Valério Filho *et al.*, (2020), as bandas entre 1000cm^{-1} e 1200cm^{-1} estão associadas à vibrações de alongamento de grupos presentes de celulose e hemicelulose, sendo possível notar a diminuição da intensidade após o tratamento devido à degradação. Já a banda em 898cm^{-1} é atribuída à região amorfa na celulose, sendo que a cristalinidade da celulose na madeira está relacionada com a estabilidade térmica da madeira. Portanto, é possível que amostras de madeira com valores mais altos de índice cristalinos, possuam uma maior estabilidade térmica (POLETTTO; ZATERRA; SANTANA, 2012).

5.1.5 Composição química da biomassa de eucalipto

A composição química da cinza da biomassa de eucalipto é apresentada na Tabela 6, em que demonstra que a cinza é composta principalmente por SiO_2 (60,28%).

Tabela 31 - Composição química das cinzas da biomassa de eucalipto

Componentes	Eucalipto (%)
Al_2O_3	23,39
CaO	0,68
Fe_2O_3	13,17
K_2O	0,97
MgO	0,527
Na_2O	0,152
P_2O_5	0,165
SiO_2	60,28
TiO_2	1,87
Cr_2O_3	0,134

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O percentual de silicato encontrado corrobora com os resultados encontrado por Cacuro e Waldemar (2015). Os autores afirmam que as partículas de dióxido de silício (SiO_2) compõe cerca de 60% das cinzas e são derivadas da areia e do quartzo oriundo da lavoura que se fixam ao material, persistindo após a incineração. Os resultados também estão coerentes aos encontrados por Pelanda (2015) que identificou 16,1% de Al_2O_3 , 13,4% de Fe_2O_3 e 2,3% de TiO_2 . O autor afirma que se por um lado, quanto maior é a concentração de SiO_2 , mais elevado é o ponto de fusão das cinzas, por outro, altas porcentagens de óxidos (principalmente K_2O , CaO , Fe_2O_3) podem agir como fundentes, reduzindo a temperatura de fusão das cinzas, causando incrustações e escoriações em briquetes.

5.1.6 Análise granulométrica para a biomassa de eucalipto

A Tabela 7 demonstra a distribuição granulométrica da biomassa produzida a partir do bagaço de eucalipto.

Tabela 32 - Distribuição granulométrica da biomassa de eucalipto seca

Mesh	Di (mm)	Eucalipto	
		Massa retida (%)	Acumulado
8	2,36	27,01	27,01
10	1,70	26,53	53,54
18	0,93	19,86	73,40
25	0,68	14,65	88,05
40	0,38	7,29	95,34
48	0,30	4,14	99,48
120	0,12	0,52	100

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Verifica-se que o eucalipto (Tabela 9) possui uma granulometria menor quando comparada com a biomassa de malte (Tabela 6), no qual, apresentou 27,01% de amostra retida na peneira 8 *mesh*, e 53,54% da amostra retida na peneira de 10 *mesh*.

5.1.7 Análise termogravimétrica do eucalipto

A Tabela 8 apresenta o percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas presentes na biomassa de bagaço do eucalipto.

Tabela 33 - Percentual de voláteis, carbono fixo e cinzas na biomassa do eucalipto.

Amostra	% voláteis	% carbono fixo	% cinza
Eucalipto	10,78%	86,94%	2,27%

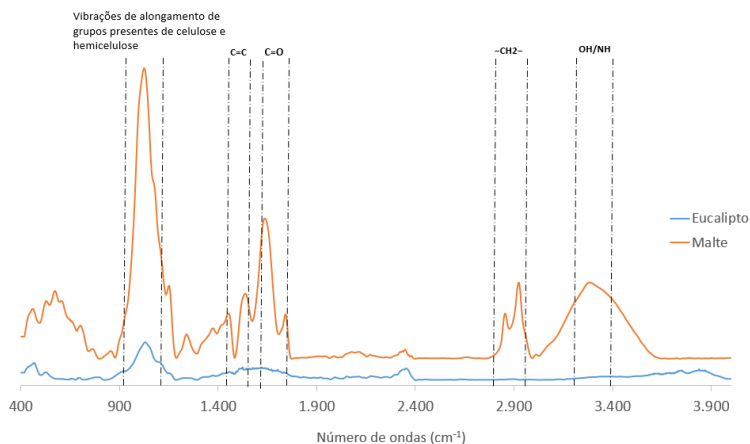
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Tabela 8 mostra que a biomassa do eucalipto apresentou 10,78% de materiais voláteis, 86,94% de carbono fixo e 2,27% de cinzas. Os resultados expostos na Tabela 8 estão coerentes com os encontrados por Amaya *et al.*, (2007) que encontrou 6,3% de cinza para o mesmo material, e o de Coleti (2019), que encontrou 80,1% de carbono fixo e 15,3% de voláteis para o eucalipto.

5.1.8 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier da biomassa de eucalipto

Os resultados do FTIR para a biomassa *in natura* de eucalipto estão apresentados na Figura 27.

Figura 347 - Espectros de FTIR da biomassa *in natura* do eucalipto



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Como pode ser visto, alguns picos entre o bagaço de malte (Figura 26) e o eucalipto (Figura 27) são semelhantes entre si e demonstram a presença de grupos funcionais característicos de constituintes macromoleculares da madeira, como a lignina (OCH_3), grupos hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH). No entanto, uma análise mais detalhada, apontam diferenças importantes nas características de cada material, o que provavelmente afetará o comportamento de cada biocarvão.

O pico localizado entre as bandas de 2920cm^{-1} e 2850cm^{-1} que está relacionado a grupos de metileno presente nos componentes da madeira, não ficou tão evidente no espectro de eucalipto. A absorção do pico em 1510cm^{-1} , característica de lignina, também foi menos proeminente para o eucalipto, quando comparado com o bagaço de malte, indicando que o bagaço de malte possui maior teor de lignina do que o eucalipto (POLETTI; ZATERRA; SANTANA, 2012).

As bandas entre 1745cm^{-1} e 1650cm^{-1} , características de grupos

C=O; as bandas em 1372cm^{-1} e 1160cm^{-1} , características de carboidratos; e as bandas entre 1000cm^{-1} e 1200cm^{-1} , que estão associadas a vibrações de alongamento de grupos presentes de celulose e hemicelulose presentes no espectro do bagaço de malte, também foram encontradas no espectro de FTIR do eucalipto. Em ambos os casos foi possível notar a diminuição da intensidade deste último pico após o tratamento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

5.2.1 Análise granulométrica para a biomassa de eucalipto

A análise granulométrica do minério de ferro é apresentada na Tabela 9.

Tabela 35 - Análise granulométrica do minério de ferro

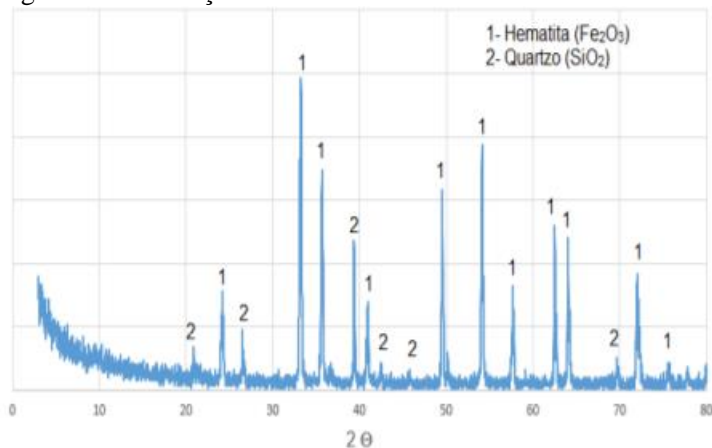
Parâmetro quantitativo	Amostra de minério de ferro
Diâmetro a 10%	10,82 μm
Diâmetro a 50%	25,71 μm
Diâmetro a 90%	38,09 μm

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Conforme os resultados obtidos com as análises granulométricas, as partículas do minério de ferro encontraram-se em uma faixa de 0,04 a 56,00 μm .

5.2.2 Difração de Raios-X

Figura 368 - Difração de Raios-X da amostra de minério de ferro



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Figura 28 mostra que o minério de ferro exibe picos de hematita (Fe_2O_3) e a presença de quartzo (SiO_2).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

5.3.1 Caracterização do Biocarvão de Malte

A Tabela 10 apresenta os resultados de caracterização de percentuais de voláteis, carbono, cinza, área superficial, carbono e enxofre do biocarvão, produzidos a partir do bagaço de malte.

Tabela 20 3- Resultado dos percentuais de voláteis, carbono, cinza, área superficial, carbono e enxofre do biocarvão de malte.

Amostra	% voláteis	% carbono fixo	% cinza	Área superficial (m ² /g)	Carbono total	Enxofre
M700-10	19,02	61,45	19,53	121,81	65,23	0,00171
M700-50	18,27	62,2	19,53	121,22	66,85	0,00206
M800-30a	16,15	67,61	16,24	490,67	63,74	0,009
M800-30b	16,11	68,42	15,47	358,82	63,74	0,009
M900-10	13,28	66,56	20,16	559,61	67,7	0,0111
M900-50	15,72	67,75	16,53	767,31	61,48	0,0105

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Quando comparadas às áreas superficiais de biocarvões originados da mesma biomassa e tratados na mesma taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas, os resultados estão de acordo com Babich, Senk e Fernandes (2010), estudo no qual, a área superficial aumentou com a temperatura de pirólise.

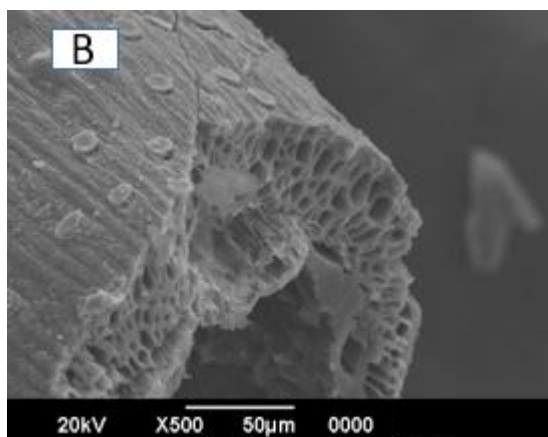
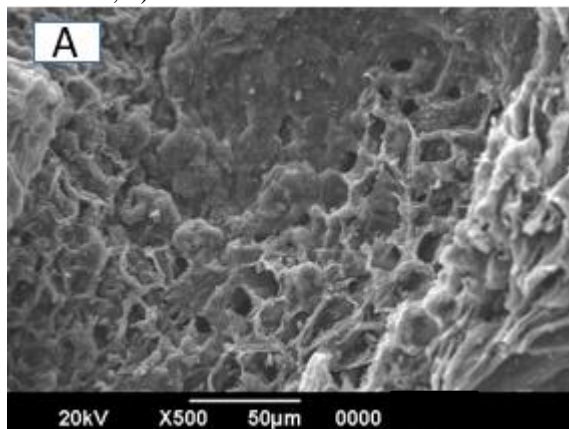
Referente aos teores de carbono, para biomassa de bagaço de malte utilizada neste experimento, identificou-se percentuais maiores do que os encontrados na biomassa de bagaço de malte do estudo de Filho *et al.* (2019), no qual, os autores encontraram 47,2% de carbono.

Quanto aos teores de enxofre, foram encontrados valores abaixo de 1% e, para o malte estudado nesse experimento identificou-se teores de enxofre menores que os encontrados por Celaya, Lade e Goldfarb (2015), cujo autores encontraram 0,33% de enxofre para a biomassa de bagaço de malte estudada em seus experimentos. Os baixos valores de enxofre apresentam vantagem ambiental, uma vez que minimizam as emissões de SO_x.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do malte

As imagens em MEV (Figura 29) mostram a superfície das partículas de biocarvão produzido a partir do bagaço de malte nas condições de 700°C e taxa de aquecimento de 10 e 50°C/min. As imagens revelam estruturas porosas, o que já era esperado, uma vez que as análises de BET demonstraram essa característica.

Figura 37 - Imagem de MEV dos biocarvões de malte: a) amostra M700-10; b) amostra M700-50.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

5.3.3 Análise estatística para o biocarvão de bagaço de malte

A análise estatística de voláteis do biocarvão de malte, apresentada na Tabela 11, mostra que a temperatura e a combinação entre temperatura x taxa de aquecimento foram significativas, pois apresentaram p-valor menor que 0,05 (0,00754 e 0,04781, respectivamente). O aumento da temperatura também aumentou a degradação dos componentes orgânicos, implicando na diminuição do material volátil, resultado também encontrado por Lauren (2020). Esta

redução é atribuída à volatilização dos componentes orgânicos presentes na biomassa, que está diretamente ligada ao processo termoquímico de conversão.

Tabela 41 - ANOVA Análise de variância dos voláteis do biocarvão de malte

Fator	SS	DF	MS	F	p
Temperatura	17,181	1	17,181	131,216	0,00754
Taxa de aquecimento	0,17403	1	0,71403	5,4532	0,14463
Temperatura x taxa de aquecimento	2,54403	1	2,54403	19,4293	0,04781
Erro	0,26187	2	0,13094		
Total SS	20,701	5			

$R_{spr} = 0,98735$

SS = Soma dos SS (quadrados)

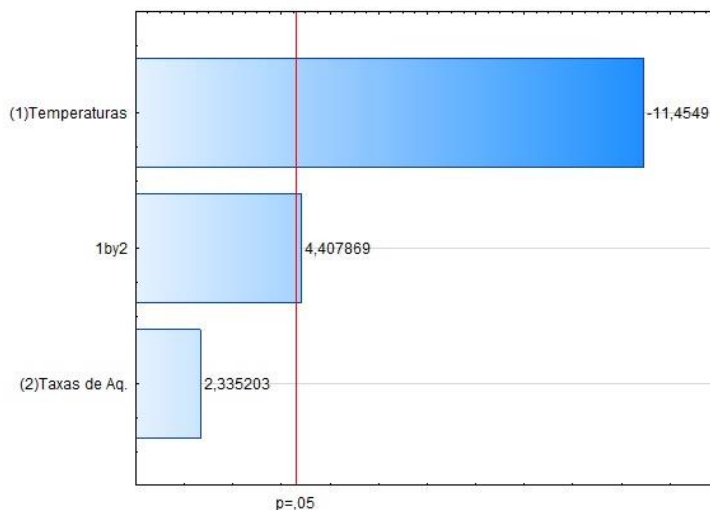
DF = Graus de Liberdade

MS = Quadrados Médios

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Figura 30 apresenta o gráfico de Pareto para as variáveis encontradas no processo da produção da biomassa a partir do bagaço de malte.

Figura 38 - Gráfico de Pareto para o teor de voláteis para o biocarvão de malte

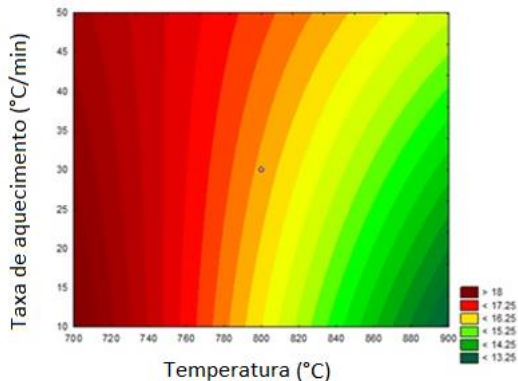


Fonte:

Elaborado pela Autora (2023).

O gráfico de Pareto (Figura 30) mostra a ordem hierárquica, tanto da significância dos parâmetros quanto das interações em cada variável de resposta considerada no processo (LAUREN, *et al.*, 2020). Assim, mostra-se que a temperatura de síntese apresentou significância nos voláteis (com 95% de confiança), com efeito negativo no teor de voláteis de -11,4549 para o biocarvão de malte, significando que os voláteis possuem efeito inverso à temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o percentual de voláteis encontrado. A Figura 31 apresenta a superfície de resposta para a interação apresentada acima.

Figura 39 - Superfície de resposta para teor de voláteis do biocarvão de malte em relação à temperatura x taxa de aquecimento.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A análise ANOVA para interação bidirecional não tem significância para carbono fixo para o biocarvão de malte. Entretanto, sem interações entre as variáveis e com efeito de curvatura de nível baixo para alto, o carbono fixo apresentou interação quadrática com significância para temperatura e curvatura, pois os valores de p foram menores que 0,05 (0,00656 e 0,01117, respectivamente), conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 52 - Análise de variância ANOVA para interação entre temperatura e taxa de aquecimento do biocarvão de malte

Fator	SS	DF	MS	F-value	p-value
Curvatura	16,5675	1	16,5675	88,0197	0,01117
Taxa se aquecimento	28,4089	1	28,4089	150,931	0,00656
Taxa de aquecimento	0,9409	1	0,9409	4,9988	0,15488
Erro	0,37645	2	0,18822		
Total SS	46,2938	5			

$R_{sqr}=0,99187$

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Tabela 13 apresenta a ANOVA para a área superficial do biocarvão produzido a partir do malte.

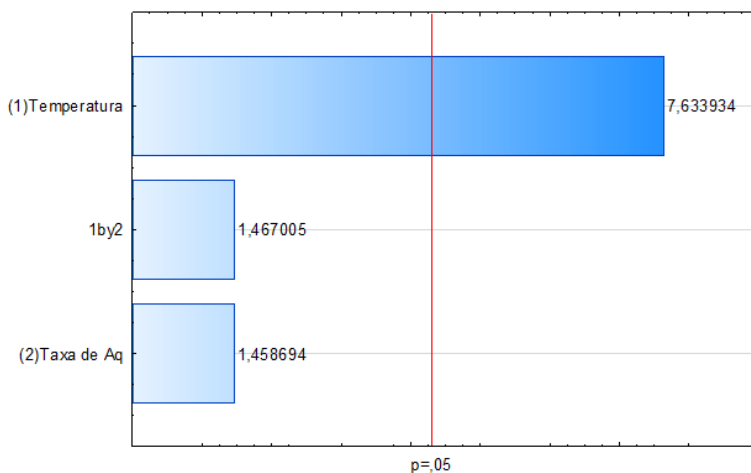
Tabela 63 - ANOVA Análise de variância para a área superficial do biocarvão de Malte.

Fator	SS	DF	MS	F-value	p-value
Temperatura	233704,4	1	233704,4	58,27696	0,016730
Taxa de aquecimento	10723,6	1	10723,6	2,12779	0,282031
Temperatura x Taxa de aquecimento	10846,2	1	10846,2	2,15210	0,280058
Erro	10079,6	2	5039,8		
Total SS	325353,8	5			

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Figura 32 apresenta o gráfico de Pareto dos três fatores buscando atingir os 95% de confiabilidade para área superficial do biocarvão de malte.

Figura 40 - Gráfico de Pareto para a área superficial do biocarvão de malte



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

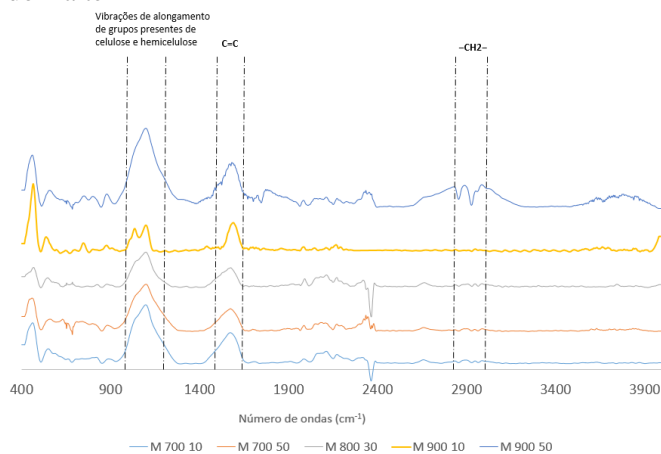
De acordo com a Anova (Tabela 13) e o gráfico de Pareto (Figura 32) é possível perceber que para a área superficial do malte apenas a

temperatura possui influência significativa (com 95% de confiança), com efeito positivo de 7,63, significando que a área superficial possui efeito alinhado com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a área superficial.

5.3.4 Análise de infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a biomassa de bagaço de malte

A Figura 33 mostra o espectro de FTIR produzido em todas as temperaturas e taxas de aquecimento para a biomassa de malte. Pode-se perceber que não houve diferenças significativas no espectro obtido em diferentes parâmetros, com exceção dos espectros obtidos a 900°C a uma taxa de 10° C/min, que apresentou ausência nas bandas encontradas nos outros parâmetros.

Figura 41 - Espectros de FTIR para todos os biocarvões produzidos a partir do malte



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Após a síntese dos biocarvões, não foram observados picos próximos a 3300cm⁻¹ (grupos OH/NH) que era encontrado principalmente na amostra *in-natura* de malte, provavelmente devido à perda das funções de pertencentes aos grupos hidroxila e amina durante o processo térmico.

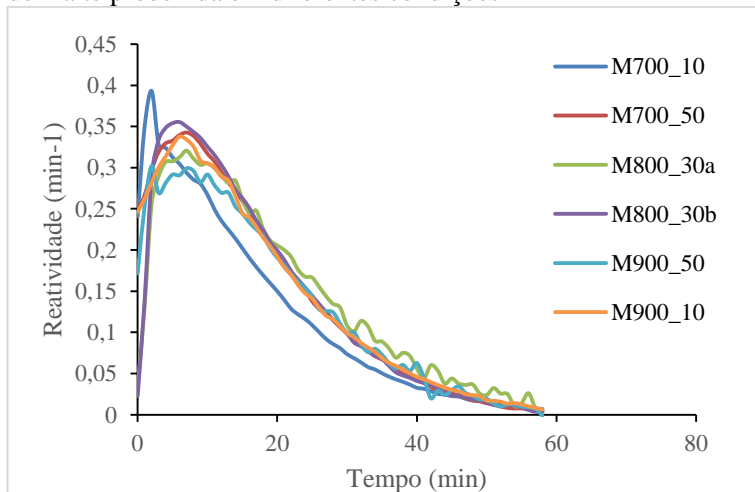
Também não foi possível observar as bandas entre 2920cm⁻¹ e 2850cm⁻¹ (vistas inicialmente no espectro da amostra *in natura*),

provavelmente porque após a pirólise estão presentes menores teores de extrativos orgânicos, já que esses picos estão relacionados aos grupos de metileno. Segundo Brum (2019), o aquecimento na pirólise provoca a quebra das ligações C-H, C-O e O-H. No entanto, no espectro do biocarvão obtido na pirólise com temperatura menor, os comprimentos de onda correspondentes a estes estiramentos ainda estão presentes.

5.3.5 Análise de reatividade do biocarvão de malte

A reatividade em atmosfera de CO dos biocarvões de biomassa de malte demonstrados pela Figura 34, mostra que a taxa de reatividade máxima foi de $0,3932\text{min}^{-1}$ para a biomassa M700_10, seguido por M800_30b com $0,3498\text{min}^{-1}$. A menor reatividade foi encontrada para as temperaturas mais altas, corroborando com os resultados obtidos por Rocancio e Gore (2014), onde, os autores mencionam que o aumento da temperatura de pirólise diminui a reatividade dos biocarvões. O biocarvão M900_50 apresentou a menor reatividade, indicando maior tempo para completar a reação de gaseificação. Vamvuka e Tefiki (2021) mencionam que a modificação na reatividade da gaseificação ocorre devido à mudança na estrutura e composição química dos combustíveis, condições de produção do carvão, temperatura e tempo de retenção da gaseificação e a concentração do agente gaseificante. Além disso, o aumento da temperatura da pirólise desenvolve rachaduras na superfície, destruindo a porosidade no biocarvão e diminuindo os sítios ativos na superfície (BAATH; NIKRITYUK; GUPTA, 2022).

Figura 424 - Reatividade em atmosfera de CO₂ de biomassa de bagaço de malte produzida em diferentes condições



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

5.3.6 Caracterização do Biocarvão de eucalipto

A Tabela 14 apresenta os resultados de caracterização de percentuais de voláteis, carbono, cinza e área superficial do biocarvão produzido para o eucalipto em cada condição do planejamento experimental.

Tabela 74 - Resultado dos percentuais de voláteis, carbono, cinza, área superficial, carbono e enxofre do biocarvão de eucalipto.

Amostra	% voláteis	% carbono fixo	% cinza	Área superficial (m ² /g)	Carbono total	Enxofre
E700-10	17,02	69,14	13,83	196,84	78,76	0,0105
E700-50	18,67	70,44	10,9	303,88	64,69	0,0103
E 800-30a	14,57	73,87	11,56	301,54	67,71	0,0104
E 800-30b	13,69	75,19	11,12	306,47	69,83	0,0091
E900-10	9,79	75,03	15,17	323,89	81,39	0,0092
E900-50	15,71	74,3	9,96	376,9	74,89	0,0086

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Segundo Kumar *et al.* (2021) para o eucalipto, a primeira etapa da perda de massa (de até 152°C) pode ser atribuída à umidade. A segunda etapa (entre 152°C a 500°C) ocorre a perda de massa devido à liberação de matéria volátil, sendo que o conteúdo volátil é formado a partir da quebra térmica da ligação química da biomassa (celulose e lignina). Já a terceira etapa (entre 500°C e 700°C) ocorre o estágio III, onde ocorre a perda de massa.

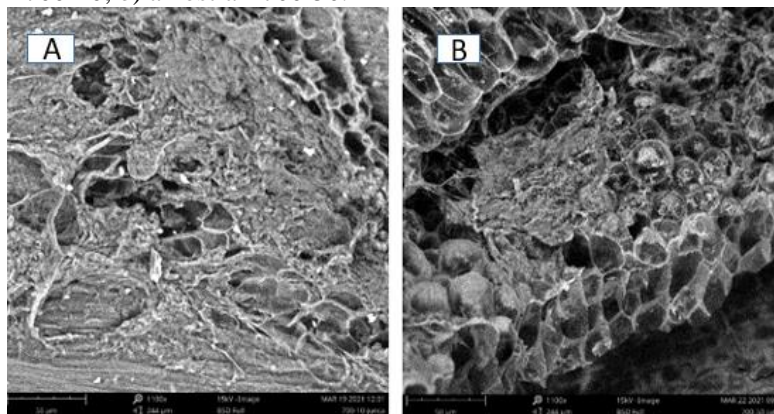
Os resultados encontrados para a biomassa de eucalipto ficaram coerentes com a literatura. Ueba *et al.* (2009) e Babich, Senk e Fernandes (2010), uma vez que amostras submetidas a aquecimentos mais lentos apresentam área superficial menor do que amostras com taxas de aquecimentos maiores, e amostras tratadas na mesma taxa de aquecimento e em diferentes temperaturas, foi possível observar um aumento da área superficial com o aumento da temperatura de pirólise.

A menor área superficial encontrada para os briquetes produzidos a partir do eucalipto quando comparado com os briquetes produzidos a partir do bagaço de malte, pode ser justificada pela menor quantidade de voláteis encontrados nesta biomassa (Tabela 7).

5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura do eucalipto

As imagens em MEV (Figura 36) mostram a superfície das partículas de biocarvão produzido a partir do eucalipto nas condições de 700°C e taxa de aquecimento de 10 e 50°C/min.

Figura 43 - Imagem de MEV dos biocarvões de eucalipto: a) amostra E700-10; b) amostra E700-50.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Conforme já era esperado, a Figura 35 demonstra que áreas porosas foram identificadas, uma vez que as análises de BET demonstraram essa característica.

5.3.8 Análise estatística para o biocarvão de eucalipto

A análise estatística do biocarvão de eucalipto, apresentada na Tabela 15, mostrou que apenas a temperatura foi significativa para obtenção de voláteis, enquanto a taxa de aquecimento não foi significativa sobre o teor de voláteis para nenhum dos biocarvões.

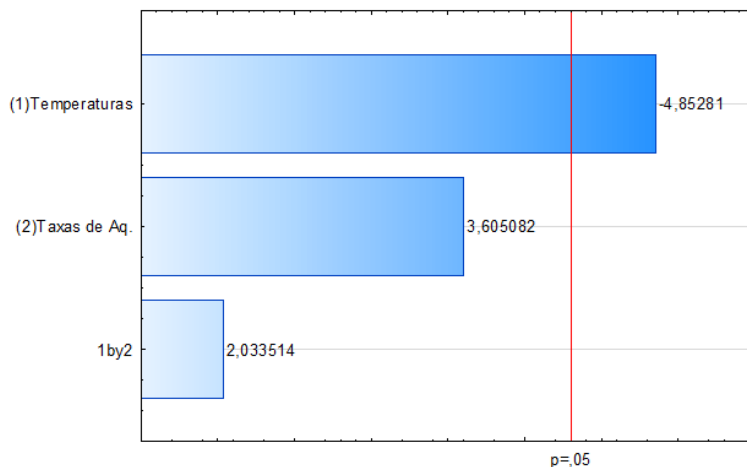
Tabela 85 - ANOVA Análise de variância de voláteis do biocarvão de eucalipto

Fator	SS	DF	MS	F	p
Temperatura	25,95903	1	25,95903	23,5498	0,03994
Taxa de aquecimento	14,32623	1	14,32623	12,9966	0,06907
Temperatura x taxa de aquecimento	4,55823	1	4,55823	4,1352	0,17902
Erro	2,20461	2			
Total SS	47,04808	5			

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Figura 36 apresenta o gráfico de Pareto das variáveis encontradas no processo da produção da biomassa de eucalipto

Figura 44 - Gráfico de Pareto para o teor dos voláteis do eucalipto



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

O gráfico de Pareto (Figura 36) mostra que a temperatura de síntese apresentou significância nos voláteis (com 95% de confiança), com efeito negativo no teor de voláteis de -4,85281 para o biocarvão de eucalipto.

A Tabela 16 apresenta a ANOVA para a área superficial do biocarvão produzido a partir do eucalipto.

Tabela 96 - ANOVA Análise de variância para a área superficial do biocarvão de eucalipto

Fator	SS	Df	MS	F-value	p-value
Temperatura	10.007,0	1	10.007	673,929800	0,001481
Taxa de aquecimento	6.404,0	1	6.404	431,282700	0,002311
Temperatura x Taxa de aquecimento	7.629,8	1	7.629,81	49,149700	0,019745
Erro	29,7	1	14,85		
Total SS	17.170,5	5			

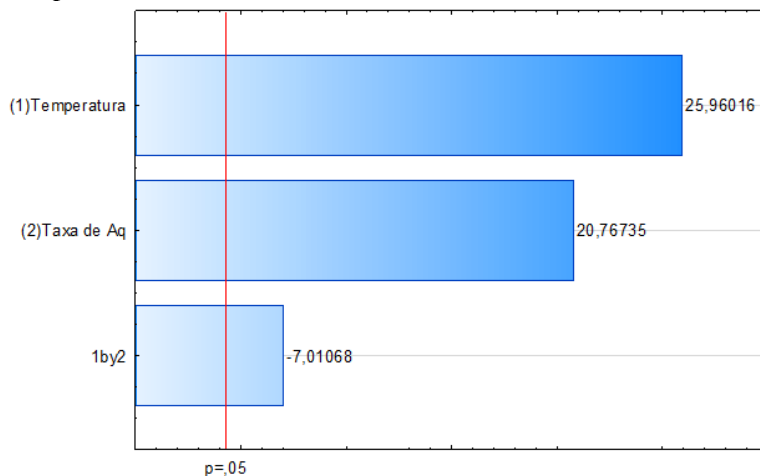
$$R^2 = 0,99827$$

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Analisando a Tabela 16 percebe-se que para a área superficial do eucalipto, a temperatura, a taxa de aquecimento e a interação entre ambas, o valor p dos fatores apresentaram valor inferior a 0,05, alcançando um R-quadrado de 0,99827. Desta forma, pode-se concluir de que tais variáveis são significantes estatisticamente.

A Figura 37 apresenta o gráfico de Pareto dos três fatores considerando 95% de confiabilidade.

Figura 45 - Gráfico de Pareto para a área superficial do biocarvão de eucalipto

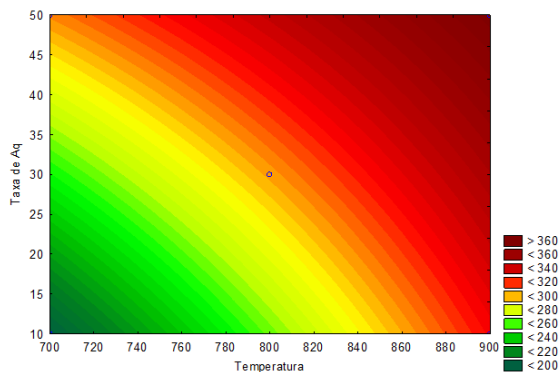
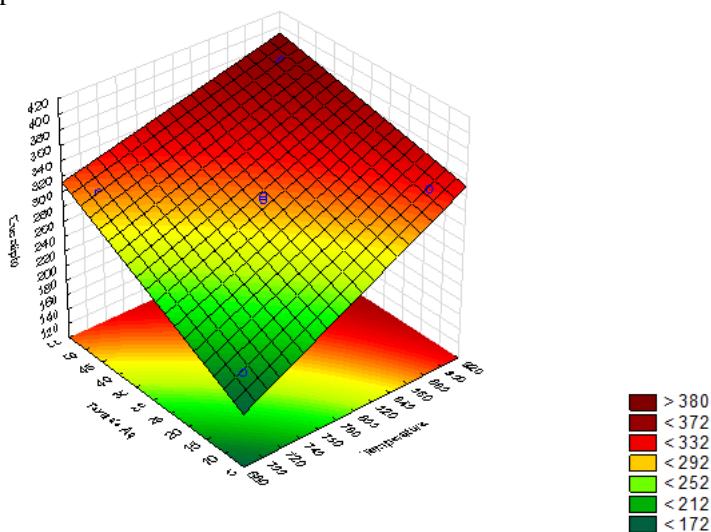


Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 37, percebe-se novamente que os fatores temperatura, taxa de aquecimento e a interação entre ambas, atingiram o nível de 95% de confiabilidade.

A Figura 38 representa o gráfico de superfície para a área superficial do biocarvão de eucalipto.

Figura 46 - Gráfico de superfície para a área superficial do biocarbvão de eucalipto



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

No gráfico de superfície de resposta apresentado na Figura 38 é possível perceber que para o biocarbvão de eucalipto, com o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento, se tem uma área superficial maior.

Pode-se determinar uma equação de regressão que condiz com a dependência da área superficial do eucalipto pela temperatura e taxa de aquecimento. A Equação 21 é mostrada a seguir, na qual: “Z” representa a área superficial, “x” a temperatura e “y” a taxa de aquecimento.

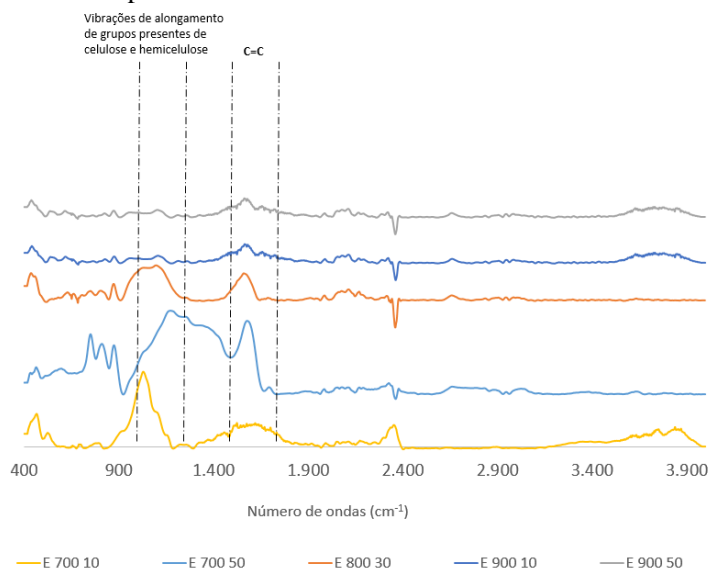
$$Z(x,y) = -320,66 + 0,703.x + 7,404.y - 0,007.x.y \quad \text{Equação 21}$$

$$\text{Área} = 321 + 0,7 T + 7,4 q - 0,01 T q \quad \text{Equação 22}$$

5.3.9 Análise de infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a biomassa de eucalipto

A Figura 39 apresenta o espectro de FTIR produzido em todas as temperaturas e taxas de aquecimento para a biomassa de eucalipto. Pode-se perceber que igualmente como aconteceu com o bagaço de malte, não houve diferenças significativas no espectro obtido em diferentes parâmetros, com exceção dos espectros obtidos a 900°C a uma taxa de 10°C/min, que apresentou ausência nas bandas encontradas nos outros parâmetros.

Figura 479 - Espectros de FTIR para todos os biocarvões produzidos a partir do Eucalipto



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

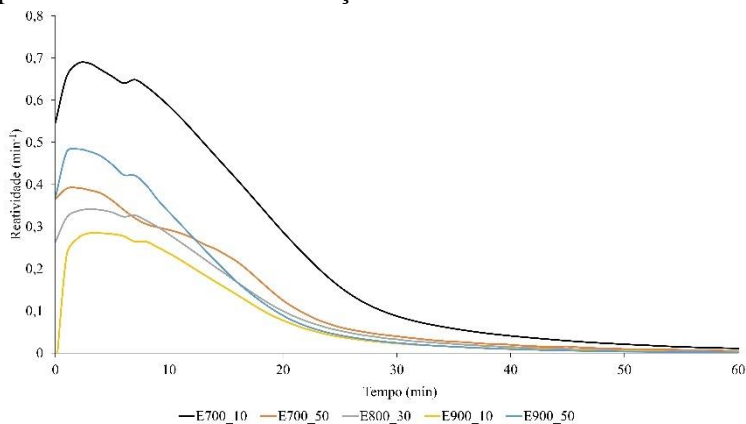
Na amostra de eucalipto processada em 900° C a uma taxa de 50°C/min também houve ausência nas bandas entre 1000cm⁻¹ e 1200cm⁻¹ associadas às vibrações de alongamento de grupos presentes de celulose e hemicelulose, indicando uma possível degradação devido às condições de síntese.

Conforme Santana Junior (2020), a ausência de alterações significativas nos espectros de FTIR após a produção de biocarvão, indica que os principais grupos funcionais não foram modificados com a produção do biocarvão.

5.3.10 Análise de reatividade do biocarvão de eucalipto

A reatividade em atmosfera de CO dos biocarvões de eucalipto demonstrados pela Figura 40, mostra que a taxa de reatividade máxima foi encontrada para a biomassa de menor temperatura (E 700_10), corroborando com os resultados encontrados também para o bagaço de malte.

Figura 48 - Reatividade em atmosfera de CO₂ de biomassa de eucalipto produzido em diferentes condições



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Desta forma, foi possível verificar que diferentes condições de tratamento refletiram em diferentes reatividades, sendo que o biocarvão produzido a 700°C e taxa de 10° C/min, causou maior reatividade,

porém completando sua reação em menor tempo quando comparado à temperatura de 900°C, indicando que mudanças na reatividade de gaseificação de diferentes materiais são influenciadas pela estrutura e composição química dos combustíveis, e estas, por sua vez, são influenciadas pela condição de tratamento.

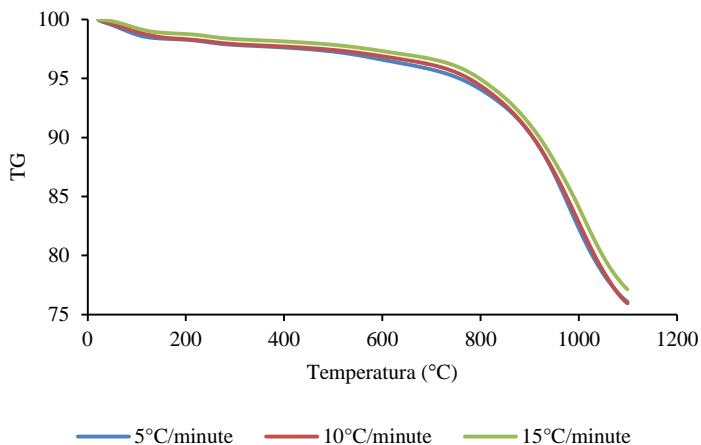
Devido à maior reatividade encontrada na amostra M700_10 e E700_10, conforme metodologia estabelecida, deu-se prioridade por fazer a análise cinética dos briquetes reduzidos para esta composição.

5.4 ESTUDO DA REDUÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES

5.4.1 Análise termogravimétrica

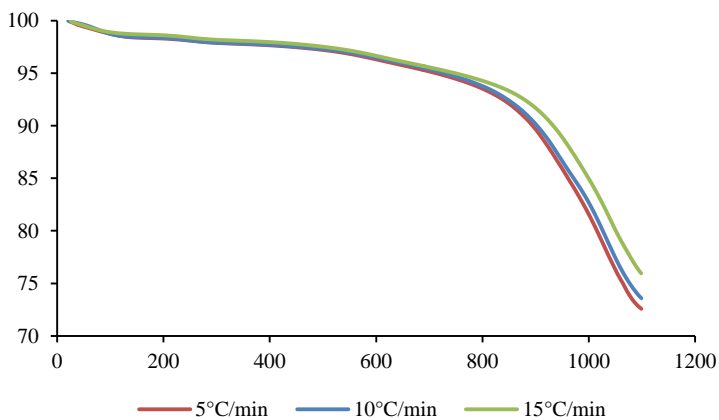
A partir dos resultados das análises termogravimétricas foram plotadas as curvas de fração reagida. As Figuras 41 e 42 mostram o efeito da taxa de aquecimento sobre a fração reagida para a reação de redução dos briquetes autorredutores contendo os biocarvões M700_10 e E700_10, respectivamente. Nota-se um comportamento semelhante no decréscimo das curvas, o que também é observado no trabalho de Santos *et al.* (2022). Observa-se também que quanto menor a taxa de aquecimento mais rápida é a reação. Segundo Santos *et al.* (2022), este resultado se deve ao maior tempo de residência do briquete dentro do equipamento.

Figura 49 - Influência da taxa de aquecimento sobre a perda de massa do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de malte M700_10.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

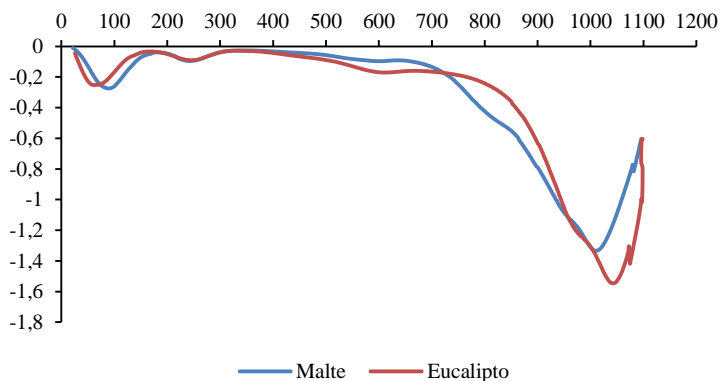
Figura 50 - Influência da taxa de aquecimento sobre a fração reagida do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de eucalipto E700_10.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Na Figura 43 é apresentada uma comparação da taxa de reação (DTG) para os briquetes autorredutores M700_10 e E700_10.

Figura 51 - Comparação da taxa de reação (DTG) para os briquetes autorredutores de malte e de eucalipto M700_10 e E700_10.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Observou-se que o biocarvão M700_10 apresentou maior taxa de reação em relação ao briquete autorredutor contendo o biocarvão E700_10, entre as temperaturas de 700°C e 950°C.

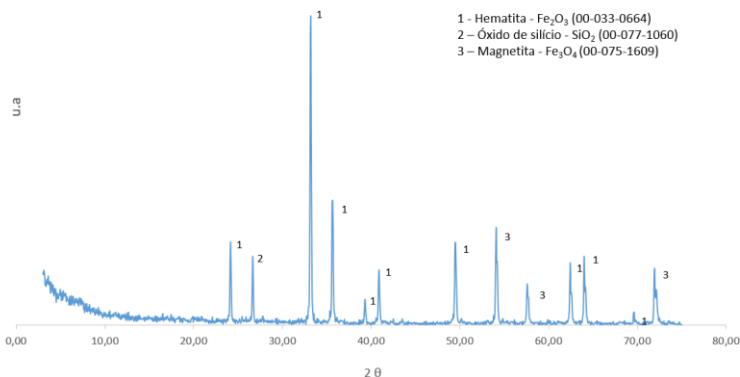
5.4.2 Difração de Raios-X

Neste momento do processo de redução, observou-se pela difração de raios X (Figuras 44 e 45) a formação da wüstita para o briquete produzido com o biocarvão E700_10, indicando maior redução. Já para o briquete contendo o carvão M700_10, não foi observado pico de wüstita, indicando que a reação que está prevalecendo nesta faixa de temperatura ainda é a redução de hematita para magnetita.

Notou-se também, que nas temperaturas de 1010°C e 1045°C (para o briquete contendo biocarvão M700_10 e E700_10, respectivamente) iniciou a redução na taxa de reação. As difrações de raios X (Figuras 47 e 48) mostram a formação de wüstita em ambas as amostras, bem como a fase ferro, indicando que nesta faixa de temperatura ocorreu principalmente a reação de redução da wüstita para ferro, que é uma reação lenta (COLETI, 2019). Além disso, com o

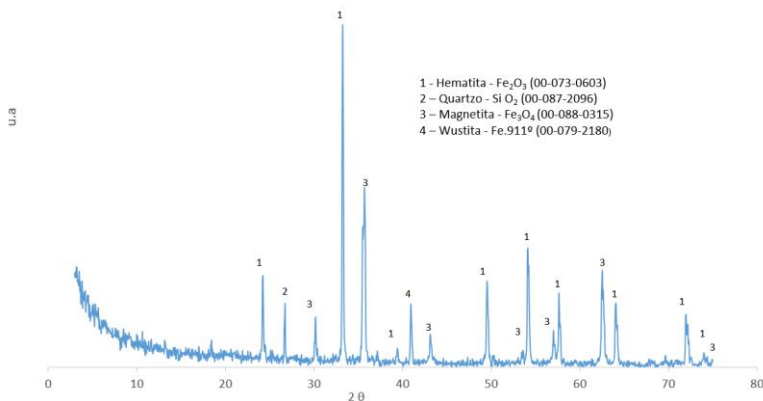
prosseguinto da reação de redução, tende a haver uma diminuição da pressão parcial de CO dentro dos briquetes por dois motivos: o primeiro seria pelo consumo de carbono decorrente das reações de redução, e segundo devido ao efeito da diluição do CO com o gás de purga, neste caso, o nitrogênio (MOURÃO, 1988).

Figura 52 - Difração de raios X do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de malte M 700_10 reagido até 850°C e resfriado em nitrogênio.



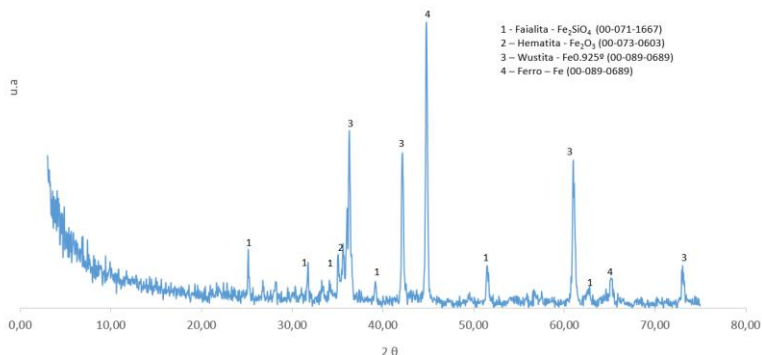
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 53 - Difração de raios X do briquete autorredutor de minério de ferro contendo o biocarvão de eucalipto E 700_10 reagido até 850°C e resfriado em nitrogênio.



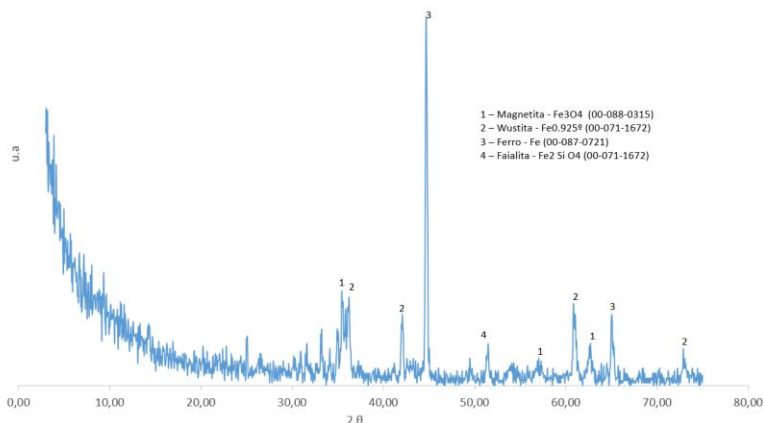
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 54 - Representação dos resultados obtidos no DRX da amostra M 700_10 aquecida até temperatura de 1200°C



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 55 - Representação dos resultados obtidos no DRX da amostra E 700_10 aquecida até uma temperatura de 1200°C



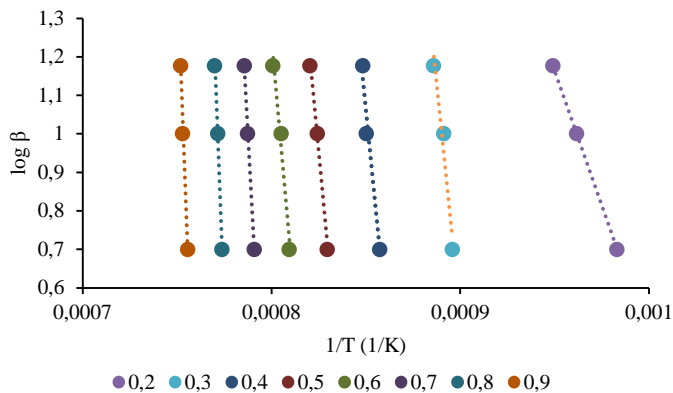
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

5.4.3 Análise Cinética

As Figuras 48 e 49 apresentam a regressão linear para a relação $\text{Log } \beta$ versus $1/T$ para as frações reativas entre 0,2 e 0,9, para a redução de briquetes autorredutores contendo os carvões de malte M700_10 e de eucalipto E700_10, respectivamente. A partir de inclinações e

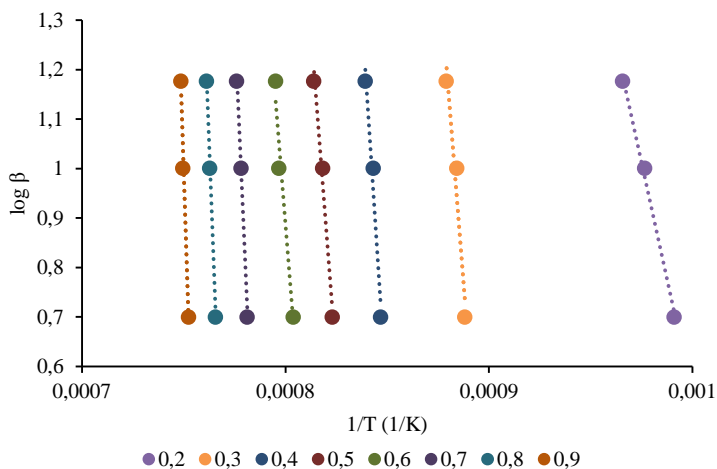
interceptações das retas foram calculados as energias de ativação e os valores de coeficiente de linearidade, que podem ser vistos nas Tabelas 17 e 18.

Figura 56 - Regressão linear para a relação $\text{Log } \beta$ versus $1/T$ para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de malte M700_10.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 57 - Regressão linear para a relação $\text{Log } \beta$ versus $1/T$ para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de eucalipto E700_10.



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Yiga *et al.* (2023) citam que valores da taxa de conversão (α) abaixo de 0,2 não se ajustam devido a fatores de correlação ruins. Os autores citam que um α abaixo de 0,2 pode conter erros porque, nesses valores a degradação térmica não reflete o comportamento pirolítico geral dos briquete, e, portanto, valores a partir de 0,2 devem ser considerados.

Tabela 107 - Valores de R^2 e energia de ativação para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de malte M700_10.

	Fração reagida							
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Temperatura °C	744,2	843,2	893,2	932,2	962,2	991,2	1019,2	1050,2
	766,8	848,8	902,8	939,8	968,8	996,8	1022,8	1054,8
	780,6	855,6	905,6	945,6	975,6	999,6	1025,6	1056,6
R^2	1	0,961	0,973	0,995	0,977	0,997	0,995	0,988
Ea (kJ/mol)	255,5	872,2	912,7	955,5	997,6	1642,8	2281,0	2313,9

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

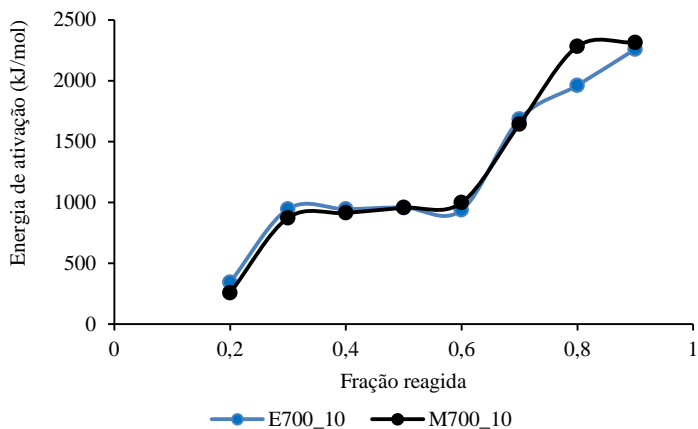
Tabela 118 - Valores de R^2 e energia de ativação para a redução de briquetes autorredutores contendo o biocarvão de eucalipto E700_10

	Fração reagida							
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Temperatura (°C)	735,9	852,9	907,9	941,9	970,9	1006,9	1032,9	1055,9
	750,9	857,9	912,9	948,9	981,9	1011,9	1037,9	1060,9
	762,5	864,5	920,5	955,5	984,5	1015,5	1040,5	1062,5
R^2	0,995	0,948	0,967	0,983	0,963	0,997	0,999	0,981
Ea (kJ/mol)	343,7	945,3	1151,1	958,8	936,8	1683,7	1962,2	2259,4

Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

A Figura 50 apresenta os valores de energia de ativação x fração reagida para os dois carvões, a fim de facilitar a visualização dos resultados.

Figura 58 - Comparação das energias de ativação para a redução de briquetes autorredutores de minério de ferro com diferentes biocarvões.

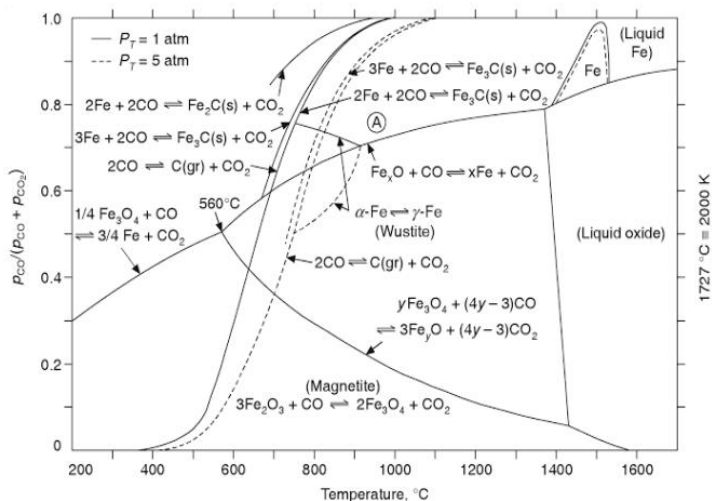


Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Nota-se que os valores de energia de ativação foram similares até atingirem a fração reagida de 0,7. A partir deste ponto, a redução do briquete autorredutor contendo o biocarvão de malte M700_10 foi maior do que a energia de ativação do briquete autorredutor contendo o biocarvão de eucalipto E700_10.

No início do processo de autorredução ocorre a redução da hematita para magnetita. Esta reação é caracterizada por ser uma reação rápida e que depende de baixa pressão de CO, conforme o pode ser visto na Figura 51, o que não causou diferença nos valores de energia de ativação.

Figura 59 - Diagrama de equilíbrio Fe-O-C com a variação da pressão de CO.



Fonte: Coleti (2019).

Entretanto, no fim da reação de redução, mais especificamente para frações reagidas acima de 0,7, notou-se que o tipo de carvão apresentou uma alteração no comportamento da reação de redução. O carvão E700_10 parece apresentar uma menor energia de ativação para o processo de redução. Alguns fatores podem explicar tais comportamentos.

O biocarvão E700_10 apresentou maior teor de carbono do que biocarvão M700_10 e, conforme já mencionado, um dos pontos que interferem no processo de redução é a pressão de CO no interior do aglomerado. Com o progresso da reação, a tendência é de haver um decréscimo na pressão de CO, o que desfavorece o processo de redução. Como o teor de carbono do E700_10 é mais elevado do que o M700_10, a pressão de CO no interior do aglomerado pode ter permanecido mais elevada no fim da reação, o que favorece o processo de redução.

Observou-se também, por meio das difrações de raios X, o surgimento da fase faialita, conforme apresenta as Figuras 46 e 47. Notou-se que os aglomerados contendo o biocarvão M700_10 têm mais picos desta fase do que o aglomerado contendo o biocarvão E700_10. Além disso, foi verificado que a faialita somente surgiu para

temperaturas acima de 850°C. Zhao *et al.* (2023) mencionam que a redução da faialita com carbono sólido é favorecida termodinamicamente em relação à redução da faialita com $\text{CO}_{(g)}$, conforme apresenta a Figura 50, de acordo com as reações 19 a 23.

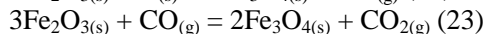
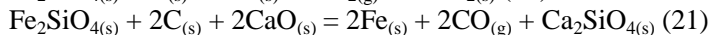
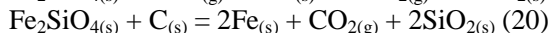
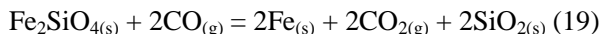
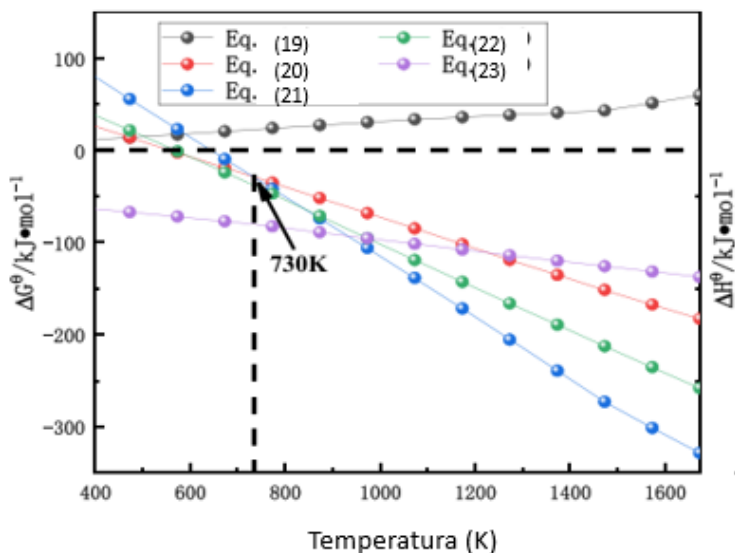


Figura 60 - Diagrama de Ellingham para as fases Fe_2SiO_4 e Fe_2O_3 .



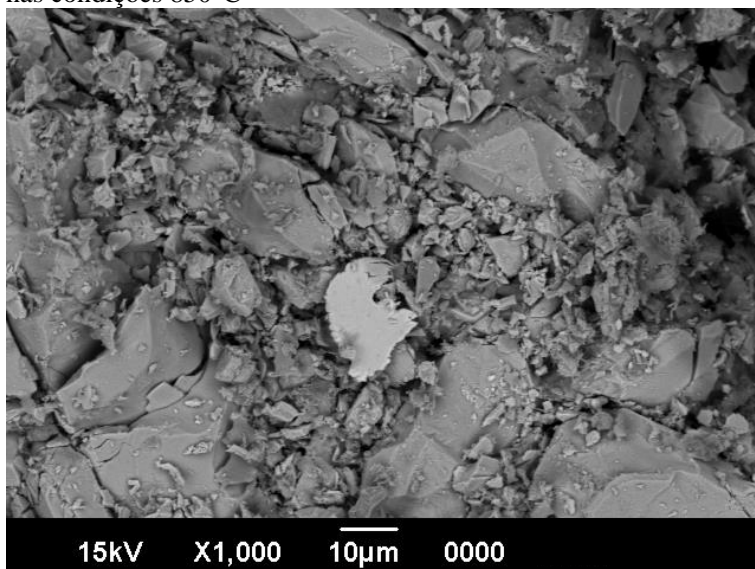
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

De acordo com o apresentado pelo autor Zhao *et al.* (2023), para a fração reagida acima de 0,7 estar acima de 1000°C, pode-se observar que a reação de redução da faialita ocorre pelo carbono sólido, sendo uma reação do tipo sólido/sólido, o que justifica a maior energia de ativação no final do processo.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura dos briquetes produzidos a partir do bagaço de malte

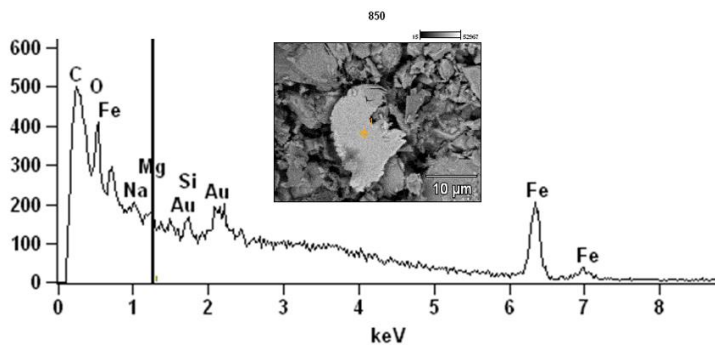
Os briquetes autorredutores com resíduo de malte foram observados em microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e são mostrados nas Figuras 53 e 54, para os briquetes contendo o biocarvão de malte M700_10.

Figura 61 - MEV do briquete preparados a partir da biomassa de malte nas condições 850°C



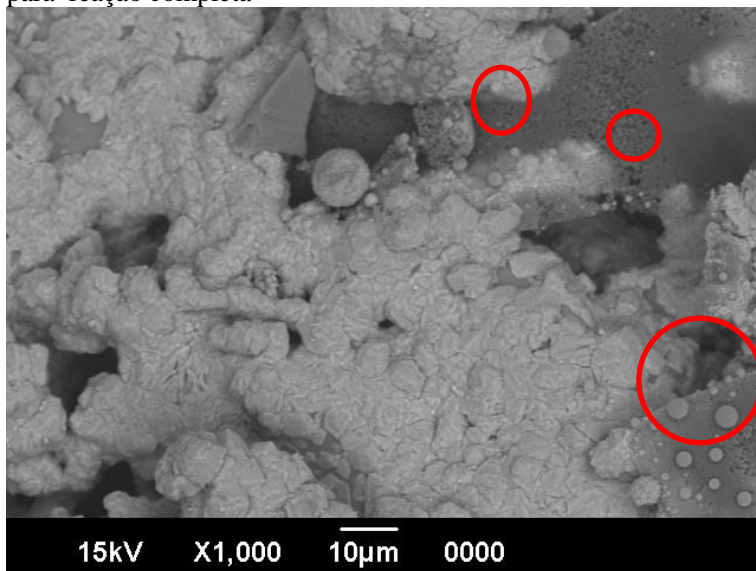
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 62 - EDS do briquete preparados a partir da biomassa de malte nas condições 850°C



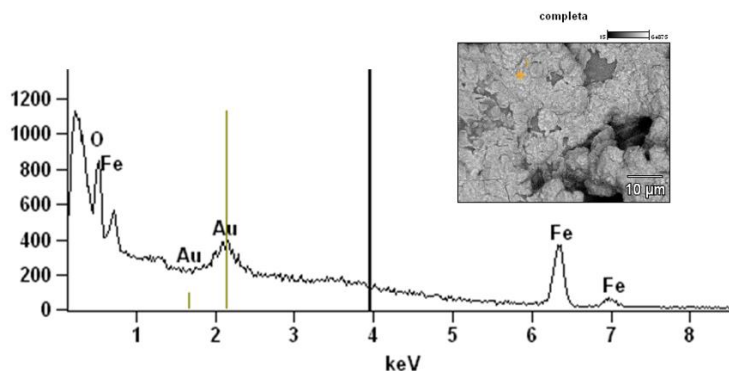
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 63 - MEV dos briquetes preparados a partir da biomassa de malte para reação completa



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 64 - EDS dos briquetes preparados a partir da biomassa de malte para reação completa



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

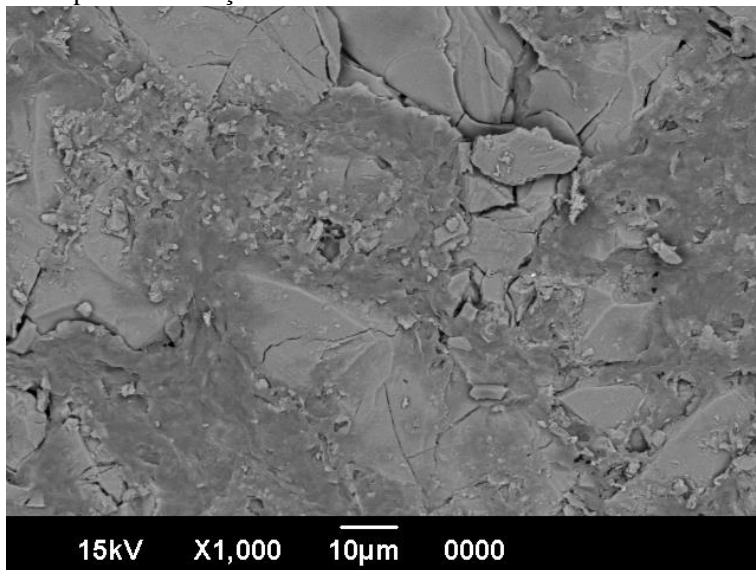
As imagens de MEV apresentam uma estrutura com distribuições e formas irregulares com diversos tamanhos, formatos e contornos irregulares. Ambas as micrografias também apresentaram poros, com presença de materiais fibrosos, conforme pode ser visto nas Figuras 53 e 55. Além disso, em certas regiões tem-se a presença de esferas, o que é indicativo da fusão do material da composição química das cinzas.

O espectro de EDS mostra a presença predominante de Fe e O, indicando a presença do óxido de ferro. Também nota-se a presença de picos de Mg e Na, conforme apresenta a Figura 54.

5.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura dos briquetes de eucalipto

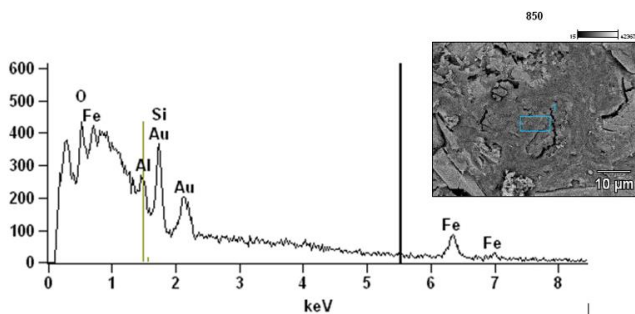
As imagens em MEV corroboram com os resultados de BET expostos na Tabela 11, mostrando o aumento da área superficial por meio das imagens da microscopia eletrônica de varredura.

Figura 65 - MEV do briquete preparados a partir da biomassa de eucalipto nas condições 850°C



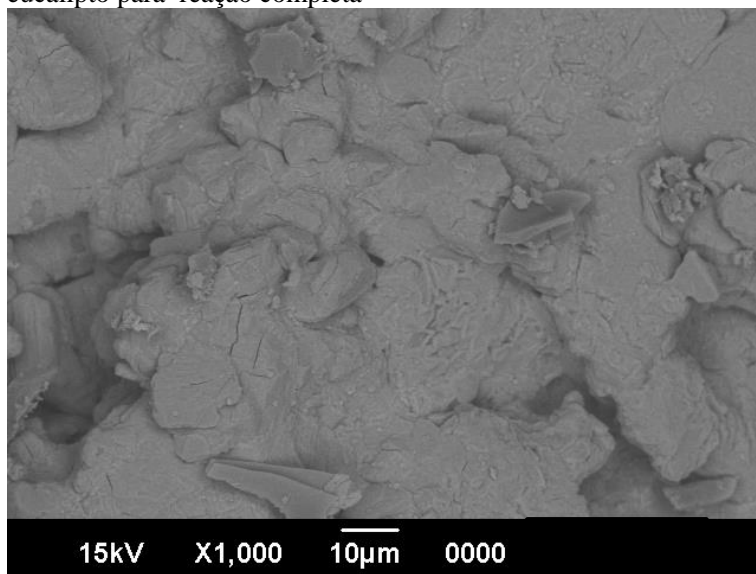
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 66 - EDS do briquete preparados a partir da biomassa de eucalipto nas condições 850°C



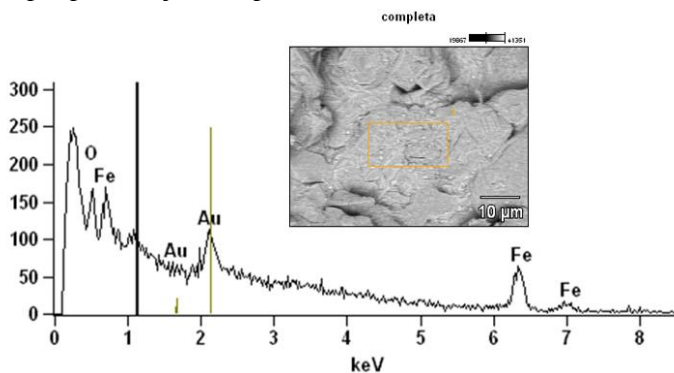
Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 67 - MEV dos briquetes preparados a partir da biomassa de eucalipto para reação completa



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

Figura 68 - EDS dos briquetes preparados a partir da biomassa de eucalipto para reação completa



Fonte: Elaborado pela Autora (2023).

As imagens de MEV apresentam diferenças na morfologia dos briquetes em diferentes condições de temperatura, enquanto que os espectros de EDS apresentados nas Figuras 58 e 60 mostraram a

presença de oxigênio e ferro, demonstrando a presença do óxido de ferro proveniente do minério de ferro. Em certas regiões tem-se a presença de esferas o que é indicativo da fusão do material da composição química da cinza, vista pelo EDS.

6 CONCLUSÃO

Quanto à caracterização dos biocarvões, foi possível demonstrar que é possível modificar as propriedades destes alterando os parâmetros de processo (principalmente temperatura), obtendo-se assim, diferentes percentuais de cinza, carbono, voláteis e área superficial, uma vez que os resultados indicaram que biocarvões sintetizados em temperaturas mais baixas apresentam menor área superficial do que os biocarvões sintetizados com temperaturas maiores.

A taxa de aquecimento não mostrou significância estatística para as variáveis envolvendo percentual de voláteis do bagaço de malte e de eucalipto, bem como, também não demonstrou significância para a área superficial do biocarvão produzido a partir do bagaço de malte. Já a temperatura demonstrou significância para voláteis e área superficial, tanto para o biocarvão proveniente do bagaço de malte, quanto para o de eucalipto.

A reatividade em atmosfera de CO dos biocarvões de biomassa de malte mostrou que a taxa de reatividade máxima foi de $0,3932 \text{ min}^{-1}$ para o biocarvão M700_10. De forma semelhante, a reatividade em atmosfera de CO dos biocarvões de eucalipto mostrou que a taxa de reatividade máxima ($0,68 \text{ min}^{-1}$) foi encontrada para o biocarvão E 700_10. Tanto para a os biocarvões de malte quanto os de eucalipto, menores reatividades foram obtidas com o aumento da temperatura.

O estudo cinético demonstrou que não houve alteração nos valores de energia de ativação para a reação de autorredução dos briquetes, variando o tipo de biocarvão até a fração reagida de 0,7. Entretanto, para frações reagidas acima daquele valor, notou-se que o briquete autorredutor contendo o biocarvão de eucalipto E700_10 apresentou uma menor energia de ativação em comparação ao briquete autorredutor contendo o biocarvão de malte M700_10.

Houve a formação da fase faialita em ambos os briquetes autorredutores, o que implica em um decaimento na taxa de reação e, conseqüentemente, em um aumento na energia de ativação do processo de autorredução, uma vez que a reação de redução da faialita para temperaturas acima de 1000°C é do tipo sólido/sólido.

Um biocarvão mais reativo mostrou ser melhor agente redutor do que um biocarvão menos reativo para o minério de ferro e as condições dadas neste trabalho. Como uma das reações envolvidas no processo é a redução da faialita, e sendo esta uma reação do tipo sólido/sólido, o

biocarvão com maior reatividade tende a apresentar mais sítios ativos que facilitam o processo de autorredução.

REFERÊNCIAS

ABDELHADI, S. O. *et al.* Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 759–767, jun. 2017.

ABREU, C.; HENKES, J. Uma Análise sobre o Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos: Proposta de Sistema Alternativo, Transformando Resíduos Sólidos em Carvão e Energia. **R. gest. sust. ambient.**, Florianópolis, v. 8, n. 1, p.1015-1042, jan/mar. 2019.

ALBALASMEH, A. *et al.* Characterization and Artificial Neural Networks Modelling of methylene blue adsorption of biochar derived from agricultural residues: Effect of biomass type, pyrolysis temperature , particle size. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2020.

ALHO C. **Efeito da Temperatura Final de Pirólise na Estabilidade de Biocarvão Produzido a partir de Madeira de Pinus Sp. e Eucalyptus Sp.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2012.

ALMEIDA, C. **Prospecção do lodo de ETE com capim elefante e óleo de cozinha residual como alternativa energética a produção de pellets.** Universidade Federal de Alagoas - Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos. 2020.

AMAYA, Alejandro *et al.* Activated carbon briquettes from biomass materials. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1635-1641, 2007.

AO, H. *et al.* Science of the Total Environment Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 135092, 2020.

ARBILLA, G; PIMENTEL, A. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química nova**. *Print version* ISSN 0100-4042, *Online version* ISSN 1678-7064, 1998.

BAATH, Yuvraj Singh; NIKRITYUK, Petr A; GUPTA, Rajender. Experimental and numerical verifications of biochar gasification kinetics using TGA. **Renewable Energy**, v. 185, p. 717–733, 2022.

BABICH, A; SENK, D; FERNANDEZ, M. Charcoal behaviour by its injection into the modern blast furnace. **ISIJ International**, 2010.

BAI, M. *et al.* Kinetics of iron ore pellets reduced by H_2 — N_2 under non-isothermal condition. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, n. 32, p. 15586-155929. Ago. 2018.

BARAUNA, J. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido/Hematita**. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, 2019.

BARROS, J. **Biocoque de eucalipto como fonte de energia renovável para uso siderúrgico**. Tese – Universidade Estadual Paulista, UNESP, 2019.

BEAGLE, E. *et al.* Co-gasification of pine and oak biochar with sub-bituminous coal in carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 31–39, mar. 2018.

BES, K. *et al.* Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2a geração. **Eng Sanit Ambient**, v. 24, n. 1, p. 55-60. Jan./fev. 2019.

BOAKYE, P. *et al.* Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 165–174, 2019.

BONETTI, Beatriz *et al.* CH₄ and CO₂ monitoring in the air of underground coal mines in southern Brazil and GHG emission estimation. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto, v. 72, n. 4, p. 635-642, out. 2019.

BORÉL L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

BOURSCHEIDT, C.T. *et al.* Estudo da Secagem do Bagaço de Malte Resíduo Úmido Obtido do Processo Industrial de Cervejaria. **II International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management** – Foz do Iguaçu – Brazil, mar. 13-15, 2011.

BRAGA, Erick Mitchell Henrique *et al.* Influence of moisture and particle size on coal blend bulk density. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto, v. 72, n. 2, p. 237-242, jun. 2019.

BRANDÃO, P. *et al.* Forest biomass as a viable pathway for sustainable energy supply in isolated villages of Amazonia. **Environmental Development**. Jan. 2021.

BRAZ, C. **Caracterização da biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. Dissertação - Universidade Estadual Paulista, 2014.

BRUM, L. **Pirólise Rápida de Folhas de Eucalipto com e sem Microondas**. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.

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, jun. 2020.

BUI, H. H. *et al.* CO₂ Gasification of Charcoals Produced at Various Pressures. **Fuel Processing Technology**, v. 152, p. 207–214, 2016.

CACURO, A; WALDMAN, R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim.**, 2015, v. 7, n.6, p. 2154-2165, jul. 2015.

CARVALHO, T. **Estudo da cinética não-isotérmica da reação eutetóide em ligas de Cu-Al com adições de Ag** - Universidade Estadual Paulista, 2012.

CAZARES, G. **Oxidación a alta temperatura de aceros con silicio y cobre**. Dissertação - Universidade de Nuevo Velon, Ciudad Universitaria. 2011.

CELAYA, A.M.; LADE, A.T.; GOLDFARB J.L. Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior, **Fuel Process. Technology** v. 129, p. 39–51, 2015.

CHEN, H. *et al.* Redução de hematita (Fe_2O_3) a ferro metálico (Fe) por CO em um analisador de reação em leito microfluidizado: Um estudo cinético em várias etapas. **Tecnologia de Pó**, v. 316, p. 410-420, jul. 2017.

CHEN, X. *et al.* Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.

COLETI, J.L. *et al.* Kinetic Investigation of Self-reducing Briquettes of Electric Arc Furnace Dust Produced with Charcoals. **JOM** **74**, p. 2695–2704, 2022.

COLETI, J.L. **Utilização de carvões provenientes de biomassas como fonte de energia renovável na autorredução de briquetes confeccionados com poeiras de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco**. Tese - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2019.

COSTA, A. **Caracterização Físico-Química da Biomassa de Tocos e Raízes de Clones de Eucalipto para Fins Energéticos**. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2019.

COSTA, P. D. *et al.* Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Rev. Virtual Quim.** v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

COSTA, Ricardo. **Otimização da resistência de pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Outro Preto, 2008.

CRUZ, J. **Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais lignocelulósicos: um estudo bibliométrico**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. 2012.

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**, v. 135, p. 110136, ago. 2021a.

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**, v. 135, p. 110136, ago. 2021b.

DE CASTRO, J. A. *et al.* Analyzing cleaner alternatives of solid and gaseous fuels for iron ore sintering in compacts machines. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

DIAS, J. **Utilização da biomassa**: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa. 2002.

DING, L. *et al.* Catalytic effects of alkali carbonates on coal char gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 4, p. 588–601, 2017.

DUPONT, C. *et al.* How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. **Energy**, v. 109, p. 430–435, 2016.

EDREIS, Ema. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, n. 4, p. 317-326, out./dez. 2016.

ENCINAS, J. *et al.* Levantamento da Biomassa Lenhosa em Pé e o Correspondente Sequestro de Carbono Fixo dos Pinus Elliottii do Parque da Cidade de Brasília, DF. **Revista da Sociedade brasileira de arborização urbana. Revisbau**. Piracicaba, SP.v.4. n.3. 2019.

ETT, G; SILVA, A; LANDGRAF, F. Gaseificação de Biomassa—rota via pirólise rápida para produção de biocombustíveis. Instituto de pesquisa tecnológica de São Paulo. **Comunicação técnica**, 2013.

FAKAYODE, O. A. *et al.* Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122408, 2020.

FARIA, E. de Azevedo Caldeira Pires. Economia Circular e Bioeconomia: um novo caminho para a sustentabilidade? **SINERGIA - Revista Do Instituto De Ciências Econômicas, Administrativas E Contábeis**, 25(1), 79–88, 2020.

FARIAS, B. *et al.* Kinetic investigation of amazon biomass pyrolysis by thermogravimetry. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 7, p. 49400-49418, jul. 2020.

FERNANDES, A. **Avaliação do Processo de Combustão da Biomassa (Bagaço de Cana) para Valorização das Cinzas Geradas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, 2019.

FILHO, A.M. *et al.* Pirólise Rápida de Bagaço de Malte em Leito de Jorro: Análise do Efeito da Temperatura e da Vazão de Alimentação. **Galoá Proceeding. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. Universidade Federal do Pará, Belém-Pará. 2019.

FLORES B. Carvão vegetal como aditivo para coqueificação: estudo da reatividade ao CO₂. Contribuição técnica ao 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, **15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro**, Belo Horizonte, MG, Brasil, set. 2014.

FREITAS, M. **Produção de Energia Elétrica e Carvão Ativado a Partir de um Gaseificador de Biomassa**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba. 2019.

GAN, Y.; GRIFFIN, W. M. Analysis of life-cycle GHG emissions for iron ore mining and processing in China - Uncertainty and trends. **Resources Policy**, 2018.

GOMES, L. **Aspectos técnicos, econômicos e ambientais de um sistema de cogeração de célula a combustível de óxido sólido (SOFC) operando com biogás.** Dissertação - Universidade estadual Paulista, 2020.

GONÇALVES G. C. *et al.* Estudo da pirólise do bagaço de malte para a obtenção de bio-óleo e carvão. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

GUERRA, A. **Determinação de parâmetros cinéticos que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro em pelotas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

GUO, D. *et al.* Direct reduction of oxidized iron ore pellets using biomass syngas as the reducer. **Fuel Processing Technology**, 2016.

GUO, D. *et al.* Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, n. 14, p. 4733-4740, abr. 2015.

GUO; Dabin *et al.* Biomass enhances the reduction of oxidized pellets with carbon monoxide. **Bioresource Technology**, v. 331, 2021.

HU, Q. *et al.* Study on intrinsic reaction behavior and kinetics during reduction of iron ore pellets by utilization of biochar. **Energy Conversion and Management**. v. 158, n. 15, p. 1-8, fev. 2018.

HU, Q. *et al.* Inert chemical looping conversion of biochar with iron ore as oxygen carrier: Products conversion kinetics and structural evolution. **Bioresource Technology**, 2019.

HU, Y. *et al.* Temperature measurement of stored biomass of different types and bulk densities using acoustic techniques. **Fuel**. v. 257, dez. 2019.

ISNALDI FILHO R. *et al.* Green steel at its crossroads: Hybrid hydrogen-based reduction of iron ores, **Journal of Cleaner Production**, v. 340, 2022.

JHA, G.; SOREN, S. Study on applicability of biomass in iron ore sintering process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

KAN, T. *et al.* Volatilisation of trace elements during reduction of iron ore by hydrogen: Statistical analysis, kinetic study and environmental assessment. **Journal of Cleaner Production**. v. 271, out. 2020.

KHANZODE, A. *et al.* Modeling the Industry 4.0 adoption for sustainable production in Micro, Small & Medium Enterprises. **Journal of Cleaner Production**. v. 279, jan. 2021.

KNIESS, D.D.C. *et al.* Análise química do bagaço de cevada para produção de painéis aglomerados. **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, n.2, Belo Horizonte. 2015.

KOBAYASHI, T; NAKAJIMA, L. Sustainable development goals for advanced materials provided from industry wastes and biomass sources. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, jan. 2021.

KUMAR, P. *et al.* Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 26, 2021.

LEITE, Edson. **Madeira e carvão de coffea arabica L**: Caracterização para uso energético. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2013.

LEMOS, Leandro Rocha *et al.* Mechanical strength of briquettes for use in blast furnaces. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto , v. 72, n. 1, p. 63-69, mar. 2019.

LI, Xin *et al.* Integration of coal pyrolysis process with iron ore reduction: Reduction behaviors of iron ore with benzene-containing coal pyrolysis gas as a reducing agent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 24, n. 6, p. 811-817, jun. 2016.

LI, Y. *et al.* A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123614, jun. 2020.

LIU, M. *et al.* The correlation between coal char structure and reactivity at rapid heating condition in TGA and heating stage microscope. **Fuel**. v. 260, 15 de janeiro de 2020.

LIU, Wen *et al.* Kinetics of the reduction of wüstite by hydrogen and carbon monoxide for the chemical looping production of hydrogen, **Chemical Engineering Science**, v. 120, p. 149-166, 2014.

LIU, X. *et al.* Lignin-Derived Porous Carbon Loaded with La(OH) 3 Nanorods for Highly Efficient Removal of Phosphate. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 7, p. 758–768, 2019.

LIU, Z. *et al.* Improved bulk density of bamboo pellets as biomass for energy production. **Renewable Energy**. v. 86, p. 1-7, fev. 2017.

LV, W.; SUN, Z.; SU, Z. Life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions of iron pelletizing process in China, a case study. **Journal of Cleaner Production**, 2019.

MACHADO, J. *et al.* Avaliação da Reatividade do Carvão Vegetal , Carvão Mineral Nacional e Mistura Visando a Injeção em Altos-Fornos. **Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, n.3, p. 1–5, 2011.

MACHADO, L. *et al.* Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**. v. 113, p. 96-104, jul. 2020.

MALAQUIAS, Bruno; FLORES, Ismael Vemdrame; BAGATINI, Mauricio. Effect of high petroleum coke additions on metallurgical coke quality and optical texture. **REM, Int. Eng. J.**, v. 73, n. 2, p. 189-195, jun. 2020.

MAMOLLI, D.; SCHUMACHER, M. O manejo dos resíduos florestais afeta a produção de biomassa e a sustentabilidade de povoamentos de Eucalyptus sp. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**. v. 6, n. 12, p. 251-261, 30 abr. 2019.

MAN, Y. *et al.* Influence of temperature and time on reduction behavior in iron ore–coal composite pellets. **Powder Technology**, v. 256, p. 361-366, abr. 2014.

MAREE, Z.; STRYDOM, C. A.; BUNT, J. R. Chemical and physical characterization of spent coffee ground biochar treated by a wet oxidation method for the production of a coke substitute. **Waste Management**, v. 113, p. 422–429, 2020.

MARINI, Lucas José *et al.* Estimativa da resistência e da rigidez à compressão paralela às fibras da madeira de Pinus sp. pela colorimetria. **Ambient. constr.**, Porto Alegre , v. 21, n. 1, p. 149-160, jan. 2021.

MASSARDI, M M.; MASSINI R. M; SILVA, D. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – jCEC**, v. 06, n. 01, 2020.

MATHAI, M; *et al.* The Political Economy of (Un)Sustainable Production and Consumption: A Multidisciplinary Synthesis for Research and Action. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 167, abr. 2021.

MIAN, I. *et al.* Combustion kinetics and mechanism of biomass pellet. **Energy**. v. 205 , ago. 2020.

MILDEMBERG, A. **Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno**. Dissertação - Universidade Federal do Paraná, 2019.

MILTON, N.; PEREIRA, M. **A Pirólise como Método Limpo de Destinação de Resíduos Domiciliares**: revisão de literatura e estudo de caso. Acesso em <http://repositorio.unis.edu.br/handle/prefix/910> 13/05/2020 às 11:00h.

MIRANDA, MT. *et al.* Analysis of pelletizing from corn cob waste. **Journal of Environmental Management**. v. 228, n. 15. p. 303-311, dez. 2018.

MIRMOSHTAGHI, G. *et al.* The influence of different parameters on biomass gasification in circulating fluidized bed gasifiers. **Energy Conversion and Management**, 2016.

MORAIS, E. **Co-Pirólise Catalítica de Resíduo de Polietileno e Biomassa de Eucalipto para Obtenção de Bio-Óleo**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, 2019.

MORAIS, G; MARTINS, H; SANTOS, V. Relatórios de sustentabilidade de empresas mineradoras no Brasil: Uma análise do seu alinhamento com a agenda de sustentabilidade global e especificidades locais. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n.6, p.39032-39059, jun. 2020.

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; NASCIMENTO, Evandro Afonso do; MELO, Dárley Carrijo de. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 461-470, Jun. 2005.

MORGADO, G. **Estudo da queima de briquetes de biomassa numa caldeira. Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Gestão Industrial – INEGI**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. 2019.

MORIN, M. *et al.* Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor : Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char To cite this version : HAL Id : hal-01907322 OATAO is an open access repo. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 122, p. 511–523, 2018.

MOSCATO, A. **Análise exérgica de uma caldeira de biomassa utilizando redes neurais artificiais**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade institucional – UNESP, 2019.

MOURÃO, Marcelo. **Análise do processo de redução do minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. Tese – Universidade de São Paulo – USP, 1988.

MOUSA, E. *et al.* Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 65, p. 1247-1266, nov. 2016.

MOUSA, Elsayed; AHMED, Hesham. Utilization of biomass as an alternative fuel in iron and steel making. **Woodhead Publishing**, 2 ed., p. 665-690, 2022.

NAJMI, N. *et al.* The correlation between structural and reduction kinetics of carbon from agricultural waste with hematite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1720-1728, abr. 2019.

NASCIMENTO G. Estudo da cinética e dinâmica da bioissorção de terras raras pela biomassa bacillus subtilis imobilizada. Serviço de metalurgia extrativa e Bioprocessos, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil. **XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, n.28, Belo Horizonte-MG, nov. 2019.

NASCIMENTO, J *et al.* Calcium-rich biomass ash as a carbonate material in Portland base systems. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, jan./mar. 2019.

NASCIMENTO, Rebecca Araújo Barros do. **Minérios de ferro do Brasil como transportadores de oxigênio para aplicação em processos de combustão com recirculação química**. 2019. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

NWACHUKWU, C. M.; TOFFOLO, A.; WETTERLUND, E. Biomass-based gas use in Swedish iron and steel industry – Supply chain and process integration considerations. **Renewable Energy**, 2020.

OHTSUKA, Y.; ASAMI, K. Ion-exchanged calcium from calcium carbonate and low-rank coals : High catalytic activity in steam gasification. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 2, p. 431–435, 1996.

OLIVEIRA, L. *et al.* Use of wood residues of *Pinus* sp. with different granulometry to briquettes production. **Rev. de Ciências Agrárias**, vol. 40, n. 3, set. 2017.

OLIVEIRA, S. **Avaliação de briquetes de misturas de finos de minérios de ferro e rejeito de mineração para uso em altos-fornos.** Dissertação – REDEMAT, 2019.

OMOTEHINSE, Adeyinka Oluwayomi; TOMI, Giorgio de. A social license to operate: pre-mining effects and activities perspective. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto, v. 72, n. 3, p. 523-527, Set. 2019.

ORELLANA, B. **Utilização de Resíduos de Biomassa do Distrito Federal para Fins Energéticos.** Tese (Doutorado Em Ciências Florestais) - Departamento De Engenharia Florestal, Faculdade De Tecnologia Universidade De Brasília – UNB. 2019.

PADILLA, E. R. D. *et al.* Potencial Energético da Casca de Coco (*Cocos nucifera* L.) para Uso na Produção de Carvão Vegetal por Pirólise. **Rev. Virtual Quim.**, v. 10, n. 2, 2018.

PANDEY, D.; DAVEREY, A.; ARUNACHALAM, K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120267, 2020.

PARK, D. *et al.* Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 6151-6156, 2010.

PEREIRA, A; TEIXEIRA, J. Avaliação das Propriedades Físicas, Químicas e Mecânicas de Compósitos à Base de Gesso Obtidos na Região do Araripe com Incorporação do Resíduo da Cinza do Carvão Mineral. **Jornada de Iniciação Científica e Inovação Tecnológica**. n. 14, IFSC Pernambuco. 2009.

PEREIRA, F. A. *et al.* Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silício de sódio. **Floresta e Ambiente**, v. 16, n. 1, p. 23-29, 2009.

POLETTI, M; ZATERRA, A; SANTANA, R. Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, 2012.

POMPEU, G. **Estudo Do Conteúdo Calorífico De Ligninas Extraídas De Diferentes Fontes De Biomassa Vegetal**. Dissertação de (Mestrado) - Universidade Federal De Uberlândia Programa De Pós-Graduação Em Biocombustíveis. 2019.

PONOGUTI, P. *et al.* Kinetics of iron oxide reduction using CO: Experiments and Modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, 2022.

PRASAD R. *et al.* Microstructure and phase analysis of indurated iron ore pellets. Hindustan College of Science & Technology, Mathura 281122, **India Materials Today: Proceedings**. 2020.

PROTASIO, T. *et al.* Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesq. flor. bras.**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 273-283, out./dez. 2011.

PROTÁSIO, T.P. *et al.* Caracterização energética de pellets in natura e torreficados produzidos com madeira residual de Pinus. **Brazilian Journal of Forestry Research**, vol. 35, n. 84, p. 435-442, 2015.

QIN, L. *et al.* Influence of biomass components, temperature and pressure on the pyrolysis behavior and biochar properties of pine nut shells. **Bioresource Technology**, v. 313, p. 123682, jun. 2020.

QU, Y. *et al.* Kinetic characterization of flash reduction process of hematite ore fines under hydrogen atmosphere. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2020.

QU, Yingxia *et al.* Microstructural characterization and gas-solid reduction kinetics of iron ore fines at high temperature, **Powder Technology**, v. 355, p. 26-36, 2019.

QUAST, K. A review on the characterisation and processing of oolitic iron ores. **Minerals Engineering**, 2018.

RASHID *et al.* Reduction of low grade iron ore pellet using palm kernel shell. **Renewable Energy**, v. 63, p. 617-623, mar. 2014.

REIS, F. The reuse of solid waste in the circular economy: a case study in the footwear Market. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.5, p. 48456-48470, maio 2021.

RIBAS, V. **Estudo da utilização de concentradores, solares para o processo de gaseificação da biomassa** – concepção de um reator químico solar. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2016.

ROQUETTE, J. Distribuição da Biomassa no Cerrado e a Sua Importância na Armazenagem do Carbono. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 3, p. 1350-1363, jul.- set., 2018.

ROY, S; NAYAK, D; RATH, S. A review on the enrichment of iron values of low-grade Iron ore resources using reduction roasting-magnetic separation. **Powder Technology**. v. 367, p. 796-808, maio 2020.

SABADINI; FERNANDES; REIS. Adição de óleo na mistura de carvões para fabricação de coque na Usiminas Ipatinga. In: **Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas**, 43. Belo Horizonte: ABM, 2013. (Contribuição Técnica).

SANTAMARIA, L. *et al.* Influence of temperature on products from fluidized bed pyrolysis of wood and solid recovered fuel. **Fuel**, v. 283, 2021.

SANTANA JÚNIOR, Cláudio Carneiro. **Utilização de biomassas lignocelulósicas da Amazônia Legal para produção de bioprodutos em um contexto econômico e socioambiental**. 2020. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Palmas, 2020.

SANTO, L.; AYOUB, J.; OLIVEIRA, M. **Sustentabilidade. A** viabilidade de um combustível alternativo para uso em caldeiras de biomassa. 1ª ed., São Luís: Editora Pascal, 2020.

SANTOS, A; PERES, W; FERRAZ, C. **Geração de energia elétrica através da biomassa.** Universidade Federal de São João del Rei. Departamento de Engenharia Elétrica. 2019.

SANTOS, Daniel Bemmuyal Passos *et al.* Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 296-305, 2022.

SANTOS, O.; CORREA, N.; FRANÇA, L. Processo de transformação termoquímica da torta do mesocarpo do dendê para obtenção de biocombustíveis. **Revista Ciências Agrárias**. v. 62, 2019.

SANTOS, R. *et al.* Estudo Fluidodinâmico em Reator de Leito Borbulhante Utilizado na Gaseificação de Carvão Mineral. **Anais do Salão Internacional de Ensino**, Pesquisa e Extensão, v. 11, n. 2, 30 mar. 2020.

SCHAEFFER, W. *et al.* Distribuição espacial do teor de umidade de tábuas de pinus secas em estufa industrial. **Advances in forestry Science**. Adv. For. Sci, Cuiabá, v. 7, n. 1, p. 855-859, 2020.

SELVARAJOO, A.; OCHIT, D. Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 575–583, 2020.

SEN, K; BAIDURAH, S. Renewable biomass feedstocks for production of sustainable biodegradable polymer. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 27, fev. 2021.

SETTER, C. **Biomassa residual cafeeira como alternativa para produção de Biocombustíveis.** Dissertação - Universidade de Lavras, 2019.

SHIN, J. *et al.* Single and competitive adsorptions of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee

grounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123102, fev. 2020.

SILVA, A. *et al.* Biodigestor como vetor de sustentabilidade na Faculdade Boa Viagem - **Devry Brasil. Braz. Ap. Sci. Rev.**, Curitiba, v. 3, n. 1, p. 306-312, jan./fev. 2019.

SILVA, A. *et al.* Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral na fabricação do coque na coqueira da CSN. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.5, n.1, p. 40-45, jul./set. 2008.

SILVA, F. **Valorização da Madeira Eucalyptus Sp. Via Pirólise: Caracterização e Rendimentos dos Produtos.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal De Uberlândia. Programa De Pós Graduação Em Engenharia Química. 2019.

SILVA, G. *et al.* Utilização de Finos de Carvão Vegetal para Produção de Biocoque Metalúrgico. Contribuição técnica ao **46º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 17º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 4º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro**, parte integrante da ABM Week, Rio de Janeiro, RJ, set. 2016.

SILVA, L. **Avaliação da pirólise catalítica do resíduo da indústria cervejeira.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 2019.

SILVA, S. *et al.* Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**. v. 126, p. 110-123, out. 2016.

SILVEIRA, E. V. *et al.* Determinação de Umidade em Sementes de Soja Através de Secagem em Estufa. **Congresso Brasileiro de Química**, n. 52. Química e invocação, caminho para a sustentabilidade. Recife. 2012.

SIMÃO, G. *et al.* Técnicas de Recuperação Ambiental em Área Degradada pela Disposição Inadequada de Rejeitos Piritosos de Mineração de Carvão Associados a Resíduos Sólidos Urbanos. **VI**

Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, n. 6, Águas Subterrâneas, São Paulo, 2019.

SINGH, Rajnish Kumar, *et al.* Co-pyrolysis of petroleum coke and banana leaves biomass: Kinetics, reaction mechanism, and thermodynamic analysis, **Journal of Environmental Management**, v. 301, 2022.

SOUZA FILHO R. Sustainable steel through hydrogen plasma reduction of iron ore: Process, kinetics, microstructure, chemistry, **Acta Materialia**, v. 213, 2021.

SOUZA, H. *et al.* Pelotização de madeira de eucalipto e resíduos da cafeicultura: estratégias para valorização da biomassa e produção sustentável de bioenergia. **Energia renovável**. v. 149, p. 128-140, abr. 2020.

STRANDBERG, A. *et al.* **Effects of Pyrolysis Conditions and Ash Formation on Gasification Rates of Biomass Char**. 2017.

TAHARI, Maratun Najih Abu *et al.* Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 48, p. 24791-24805, 2022.

TAHARI, Maratun Najih Abu *et al.* Influence of hydrogen and various carbon monoxide concentrations on reduction behavior of iron oxide at low temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 37, p. 20751-20759, 2019.

TAN, X. *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.

TAN, X. *et al.* Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): Characterization and application for crystal violet removal. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 85–93, 2016.

TIOSSI, F. Circular Economy: your contributions to the development of Sustainability. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.2, p. 11912-11927, fev. 2021.

TIWARI, P; SADEGHI, J; ESEONU, C. A sustainable lean production framework with a case implementation: Practice-based view theory. **Journal of Cleaner Production**. v. 277, dez. 2020.

TREVISAN, E. BRANCO, K. ARROYO, P. Avaliação termogravimétrica da biomassa de *Chlorella vulgaris* cultivada em diferentes condições nutricionais. **ENGEVISTA**, v. 21, n.2, p.242-255, maio 2019.

TUMULURU, J. Effect of pellet die diameter on density and durability of pellets made from high moisture woody and herbaceous biomass. **Carbon Resources Conversion**. v. 1, n. 1, p. 44-54, abr. 2018.

UBANDO, A *et al.* Kinetics and thermodynamics dataset of iron oxide reduction using torrefied microalgae for chemical looping combustion. **Data in Brief**. v. 29, abr. 2020.

UBANDO, A. T.; CHEN, W. H.; ONG, H. C. Iron oxide reduction by graphite and torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO₂ emissions. **Energy**, 2019.

UEBA, S. *et al.* Improvement of reactivity of carbom iron ore composite with biomass char for blast furnace. **ISIJ International**, v. 49, n. 10, 2009.

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* Produção de Biochar de Bagaço de Malte Utilizando a Técnica de Carbonização Hidrotérmica por Micro-Ondas. **Revista da Jornada de Pós-graduação e Pesquisa**, vol. 16, n. 16, 2020.

VASCONCELOS, S. *et al.* **Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica na construção de pavimentos**. Transportes | ISSN: 2237-1346. Universidade Federal do Ceará.

VERAS, S. *et al.* Pirólise de Lodo de Esgoto Usando Análises Termogravimétricas (TGA) e de Infravermelho (FTIR) como Técnicas de Caracterização Complementares da Biomassa. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. 21, Fortaleza/CE, 2016.

WALTER B; LEITE, S. Avaliação Química Imediata do Carvão (Eucalyptus saligna, Myracrodruon balansae, Bursera graveolens e Ceratonia siliqua) Pós Ativação Física. **Revista Científica Eletrônica de Ciências Aplicadas da Fait**, Ano VIII. V. 15, n1, maio 2020.

WALTER JUNIOR *et al.* Redução de Custos na Mineração Através da Gestão de Estoques de Minério. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 16, 2018.

WAN, J. *et al.* Characterization and adsorption performance of biochars derived from three key biomass constituents. **Fuel**, v. 269, p. 117142, fev. 2020.

WANG, D. *et al.* Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 723, p. 137775, 2020a.

WANG, Q. *et al.* Synergistic effects and kinetics analysis of biochar with semi-coke during CO₂ co-gasification. **Energy**, v. 191, p. 116528, 2020b.

WANG, S. *et al.* Influence of temperature and residence time on characteristics of biochars derived from agricultural residues: A comprehensive evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 218–229, 2020c.

WEI, R. *et al.* Current status and potential of biomass utilization in ferrous metallurgical industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2017.

WEI, R. *et al.* Reduction of iron oxide by lignin: Characteristics, kinetics and superiority. **Energy**. v. 197, n. 15, abr. 2020.

WEILER, Jéssica; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. Pyrite utilization in the carboniferous region of Santa Catarina, Brazil - Potentials, challenges, and environmental advantages. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto, v. 72, n. 3, p. 515-522, Set. 2019.

XU, D. et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. **Waste Management**, v. 87, p. 652–660, 2019.

YANG, F. et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on adsorption of sulfamethoxazole and chloramphenicol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122598, jan. 2020.

YANG; Fe. Active biochar-supported iron oxides for Cr(VI) removal from groundwater: Kinetics, stability and the key role of FeO in electron-transfer mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, Part C, 2022.

YIGA, Vianney Andrew *et al.* Development of carbonized rice husks briquettes: Synergy between emissions, combustion, kinetics and thermodynamic characteristics, **Energy Reports**, v. 9, p. 5977-5991, 2023.

YOUAN Shuai. Selective enrichment of iron particles from complex refractory hematite-goethite ore by coal-based reduction and magnetic separation, **Powder Technology**, v. 367, p. 305-316, 2020.

ZHAN, H. *et al.* Influence of coal ash on CO₂ gasification reactivity of corn stalk char. **Renewable Energy**. v. 147, Part 1, p. 2056-2063, mar. 2020.

ZHANG, A. *et al.* Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104196, 2020a.

ZHANG, H. *et al.* Influence of coal ash on CO₂ gasification reactivity of corn stalk char. **Renewable Energy**, 147, 2020.

ZHANG, K.; MAO, J.; CHEN, B. Reconsideration of heterostructures of biochars: Morphology, particle size, elemental composition, reactivity and toxicity. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 113017, 2019.

ZHANG, M. *et al.* Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. **Water Research**, v. 186, 2020b.

ZHANG, X. *et al.* Ball milling biochar with ammonia hydroxide or hydrogen peroxide enhances its adsorption of phenyl volatile organic compounds (VOCs). **Journal of Hazardous Materials**, p. 123540, jul. 2020c.

ZHAO, Bing *et al.* Novel metallic Fe recovery from copper smelting slag by the deep reduction method with renewable biochar reducing agent: Phase transformation process and Fe particle growth optimization. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 175, p.303-318, 2023.