

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M

JULIANA GONÇALVES POHLMANN

AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE DE
BIOMASSAS TERMICAMENTE TRATADAS E CARVÕES COM
VISTAS À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS

Porto Alegre

2014

JULIANA GONÇALVES POHLMANN

AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE E REATIVIDADE DE
BIOMASSAS TERMICAMENTE TRATADAS E CARVÕES COM
VISTAS À INJEÇÃO EM ALTOS-FORNOS

Tese realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, e no *Instituto Nacional del Carbón (INCAR)* do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* da Espanha, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2014

Dedico este trabalho ao meu esposo, Iridan

Aos meus pais, Claudio e Susana

E aos meus avós, João e Laídes.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu sabedoria e permitiu a realização deste trabalho.

Ao meu esposo, Iridan, aos meus pais, Cláudio e Susana e aos meus avós, João e Laídes pela base familiar, apoio, incentivo e amor.

Ao Professor Eduardo Osório pela orientação.

Ao Professor Antônio Vilela pela confiança desde a graduação.

À Dr^a. Angeles Borrego pela orientação desde o mestrado e por ter aberto as portas do *Instituto Nacional del Carbón* no tempo do doutorado sanduíche.

Aos colegas Bruno Flores, Cláudia Barbieri, Ismael Vemdrame e Maria Luísa Ghiggi pelas discussões, sugestões e auxílio.

Aos bolsistas do Laboratório de Siderurgia Iara Chemale, Matheus Trinca, Júlia Beltrami e Pablo Girardi pelo auxílio na preparação e caracterização de amostras e testes em termobalança.

Ao Laboratório de Siderurgia pela infraestrutura disponibilizada.

À Gerdau Usina de Ouro Branco pelo fornecimento de amostras.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos amigos que seja pela amizade, palavras de ânimo, ou em oração participaram em algum momento importante da tese.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse...

Muito obrigada!

RESUMO

O processo de injeção pelas ventaneiras dos altos-fornos (*Pulverized Coal Injection - PCI*) é uma das tecnologias mais promissoras para a incorporação de biomassas termicamente tratadas na siderurgia e um dos meios de alcançar uma redução consistente nas emissões de CO₂ no setor. O objetivo deste trabalho foi avaliar a combustibilidade e reatividade ao CO₂ de biomassas de madeira e caroço de azeitona tratadas em laboratório desde temperaturas de torrefação (250°C) até de carbonização (450°C) e comparar com carvões típicos utilizados em PCI, correlacionando com as características ocorridas devido aos tratamentos térmicos. Além da caracterização química, as transformações devido aos tratamentos térmicos das biomassas foram avaliadas via testes de combustão em termobalança, técnicas de microscopia ótica e eletrônica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de adsorção para análise da porosidade. Testes de combustibilidade foram conduzidos em um forno de queda livre (*Drop Tube Furnace - DTF*) em atmosferas convencional (O₂/N₂) e de oxi-combustão (O₂/CO₂) e os chars resultantes destes testes foram caracterizados quanto à estrutura e à reatividade ao CO₂ em termobalança. Além disso, foram feitos testes de reatividade ao CO₂ de misturas de eucalipto termicamente tratado e carvões em termobalança. A torrefação manteve o alto teor de voláteis das biomassas, enquanto que as biomassas carbonizadas apresentaram teores de carbono e poder calorífico semelhantes aos dos carvões de mais alto *rank*, com as vantagens típicas de biomassas de manterem um baixo teor de cinzas e enxofre. No entanto, o elevado teor de álcalis e fósforo nas cinzas pode ser um fator limitante na composição de misturas para PCI. O tratamento térmico das biomassas levou a gradual decomposição dos componentes da madeira com uma progressiva homogeneização da estrutura celular, associada a um aumento de aromaticidade e porosidade. De uma maneira geral, quanto menor foi a temperatura de tratamento térmico das biomassas, maior foi o burnout obtido no DTF. Comparada à atmosfera convencional (O₂/N₂), a atmosfera de oxi-combustão (O₂/CO₂) levou a maiores burnouts para os chars de todas as biomassas e carvões. As biomassas carbonizadas apresentaram *burnouts* mais elevados que o carvão de mais baixo *rank* e o caroço de azeitona carbonizado apresentou baixa conversão, equivalente a um carvão de alto *rank*. Os chars das biomassas torrefeitas apresentaram estruturas cenosféricas isotrópicas de elevada porosidade nas paredes enquanto que os chars das carbonizadas preservaram a morfologia apresentada nas amostras originais. Os chars das biomassas foram altamente porosos, com áreas superficiais de meso e microporos em média 15 e 5 vezes maior que os chars dos carvões, respectivamente. Com relação aos testes de reatividade ao CO₂ em termobalança, em geral, a reatividade dos chars das biomassas torrefeitas foi maior do que a reatividade dos chars das biomassas carbonizadas e estes foram pelo menos 10 vezes mais reativos ao CO₂ do que o char do carvão de mais baixo *rank*. Além das maiores áreas superficiais, principalmente o ordenamento da estrutura carbonosa e a morfologia foram fundamentais nas diferenças de reatividade ao CO₂ entre os chars das biomassas e dos carvões. As misturas do carvão de mais baixo *rank* com a biomassa carbonizada apresentaram os melhores resultados em termos de aditividade na reatividade ao CO₂.

Palavras-chave: biomassa, torrefação, carbonização, carvão, alto-forno, PCI, combustão, oxy-fuel, reatividade ao CO₂.

ABSTRACT

Pulverized Coal Injection (PCI) in the blast furnace tuyeres is a promising technology for incorporation of thermally-treated biomasses and it is a way to reduce CO₂ emissions in ironmaking processes. The aim of this work was to evaluate combustibility and CO₂ reactivity of laboratory torrefied (250°C) and carbonized (450°) olive stone and woody biomasses, comparing with typical PCI coals. The transformations produced in biomasses due to torrefaction and carbonization were evaluated by chemical analyses, combustion tests in thermobalance, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and optical and electron microscopy and adsorption techniques. Combustion experiments were carried out in a Drop Tube Furnace (DTF) under conventional (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres and the chars collected were characterized by its structure and CO₂ reactivity in thermobalance. Reactivity tests were also conducted in thermobalance with blends of thermally-treated eucalyptus and coals. Torrefied samples maintained high contents of volatile matter, typical of raw biomasses, while carbonized biomasses showed carbon contents and high heating values similar to that of high rank coals, retaining low ash and sulfur contents. However, its high alkali and phosphorus contents could be a limiting factor to the use in blends for PCI. The thermal treatments of biomasses lead to a gradual decomposition of wood components and to a progressive homogenization of cell structure, associated to an increase in aromaticity and porosity. In general, the lower the thermal treatment temperature, the higher was the burnout in the DTF. Compared to conventional atmosphere, oxy-fuel combustion led to the highest burnouts for all biomass chars. The carbonized biomasses showed higher burnouts than the high-volatile coal and olive stone showed burnouts similar to a low-volatile coal. The chars from the torrefied biomasses showed isotropic cenospheric structures with high porosity within the walls and the chars from the carbonized biomasses preserved the morphology seen in original carbonized samples. The biomass chars presented highly porosity, with micro and mesoporosity in average, 5 and 15 times greater than the coal chars, respectively. In relation to the CO₂ reactivity tests, in general, the torrefied biomass chars were more reactive than the carbonized biomass chars. However, due to its higher surface areas, structure arrangement and morphology, the carbonized biomass chars were at least 10 times more reactive than the high-volatile coal chars. The blends of high-volatile coal and carbonized eucalyptus showed good additivity in the CO₂ reactivity tests in thermobalance.

Keywords: Biomass, torrefaction, carbonization, coal, blast furnace, PCI, combustion, oxy-fuel, CO₂ reactivity.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão..... | 23 |
| Figura 3.2 Desenho esquemático das reações que ocorrem com o carvão pulverizado na zona de combustão. CP = carvão pulverizado. | 24 |
| Figura 3.3 Regiões do alto-forno onde ocorrem as reações do carvão/char. | 26 |
| Figura 3.4 Esquema simplificado do circuito da madeira até sua utilização em um pequeno alto-forno a carvão vegetal. | 38 |
| Figura 4.1 Fluxograma mostrando as diferentes etapas e amostras deste trabalho e os testes de caracterização realizados. | 51 |
| Figura 4.2 Esquema da retorta utilizada para o tratamento térmico das biomassas em forno vertical. | 53 |
| Figura 4.3 Perfis de temperatura dos testes de torrefação a 250°C (esquerda) e carbonização a 450°C (direita) da amostra de eucalipto..... | 54 |
| Figura 4.4 Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados para cada biomassa. | 55 |
| Figura 4.5 Espectro FTIR típico obtido para uma biomassa de madeira..... | 57 |
| Figura 4.6 Esquema da termobalança Netzsch 409 PC. 1) Saída de gases. 2) Entrada do gás de purga. 3) Entrada do gás protetor para a balança. 4) Saída para bomba de vácuo. | 61 |
| Figura 4.7 Curva típica de perda de massa obtida nos testes de reatividade ao CO ₂ . Amostra: CT. | 62 |
| Figura 4.8 Esquema do forno DTF utilizado para preparação de chars. M: medidor de fluxo, V: válvula..... | 64 |
| Figura 4.9 Esquema das atmosferas para obtenção dos chars no DTF..... | 65 |
| Figura 5.1 Espectros FTIR das amostras cruas. Aca: acácia; Euc: eucalipto; Pin: pinus; Caz: caroço de azeitona. Região pontilhada: <i>Fingerprint</i> | 73 |
| Figura 5.2 Espectros FTIR das amostras torrefeitas. Aca-to: acácia torrefeita; Euc-to: eucalipto torrefeito; Pin-to: pinus torrefeito; Caz-to: caroço de azeitona torrefeito. Comparando aos espectros das biomassas cruas (Figura 5.1), identifica-se uma leve diminuição na intensidade das bandas ν O-H e ν CH _{al} e das bandas da região <i>fingerprint</i> . . | 73 |
| Figura 5.3 Espectros FTIR das amostras carbonizadas e da moinha. Aca-ca: acácia carbonizada; Euc-ca: eucalipto carbonizado; Pin-ca: pinus carbonizado; Caz-ca: caroço de azeitona carbonizado; Mcv: moinha de carvão vegetal de eucalipto. Comparando aos | |

| | |
|---|----|
| espectros das amostras cruas e torrefeitas, identifica-se grande redução na intensidade das bandas oxigenadas e crescimento de bandas C=C e aromáticas. | 74 |
| Figura 5.4 Espectros FTIR dos carvões. CR: Cardinal River A; CT: Cucuta..... | 74 |
| Figura 5.5 Espectros FTIR dos eucaliptos obtidos a diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 5.6 Espectros FTIR dos caroços de azeitona obtidos em diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 5.7 Aparência das biomassas cruas em MEV e em microscópio ótico sob luz branca (LB) e luz fluorescente (LF). Imersão em óleo. Aumento: 500x. | 81 |
| Figura 5.8 Aparência das biomassas torrefeitas em MEV e em microscópio ótico sob luz branca (LB) e luz fluorescente (LF). Imersão em óleo. Aumento: 500x. | 83 |
| Figura 5.9 Aparência das amostras carbonizadas em MEV (a-c-e-g) e microscópio ótico (b-d-f-h). | 84 |
| Figura 5.10 Aparência ao microscópio ótico das amostras obtidas em temperaturas intermediárias entre a torrefação e a carbonização e da moinha. | 85 |
| Figura 5.11 Exemplos de partículas de contaminantes dispersas na amostra Mcv. Imersão em óleo. Aumento: 500x. | 86 |
| Figura 5.12 Influência da temperatura de tratamento na refletância dos eucaliptos obtidos a diferentes temperaturas. | 88 |
| Figura 5.13 Perfis de combustão das biomassas cruas e termicamente tratadas e dos carvões. a) Euc; b) Aca; c) Pin; d) Caz; e) Mcv; f) CT, CR, BW e JB. | 92 |
| Figura 5.14 Curvas de reatividade (taxa de reação) e conversão em função do tempo para as misturas com o carvão CR. (a-b) misturas de 10, 20 e 50% de Euc-ca com CR; (c-d) misturas de 10, 20 e 30% de Euc-3 com CR; (e-f) misturas de 10, 20 e 50% de Euc-to com CR. | 94 |
| Figura 5.15 Curvas de reatividade (taxa de reação) e conversão em função do tempo para as misturas de 10, 20, 30 e 50% de Euc-ca com o carvão CT. | 96 |
| Figura 5.16 Influência da quantidade de biomassa adicionada na reatividade (esquerda) e no tempo para alcançar 50% de conversão (direita) nas misturas com o carvão CR nos testes a 1000°C. Símbolos pretos: valores calculados a partir dos componentes individuais da mistura; símbolos cinza: valores obtidos experimentalmente nos ensaios das misturas. | 97 |
| Figura 5.17 Influência da quantidade de Euc-ca na reatividade (esquerda) e no tempo para alcançar 50% de conversão (direita) nas misturas com o carvão CT nos testes a | |

1000°C. Símbolos pretos: valores calculados a partir dos componentes individuais; símbolos cinza: valores obtidos experimentalmente nos ensaios das misturas.....98

Figura 5.18 Curvas de reatividade em função do tempo dos testes feitos a 900°C com o carvão CR, Euc-ca, Euc-to e misturas 50-50 do carvão com as biomassas.....100

Figura 5.19 Aparência em MEV dos chars pirolisados em termobalança e submetidos a 2 minutos no CO₂. Espectros de EDS dos particulados depositados sob as partículas de char de biomassa e carvão.102

Figura 5.20 Efeito da temperatura de tratamento térmico das biomassas no *burnout* em atmosferas de 2,5 e 5% O₂/N₂.....104

Figura 5.21 *Burnouts* dos chars dos carvões e biomassas em função do teor de oxigênio no DTF.....106

Figura 5.22 Comparação dos *burnouts* das (a) biomassas termicamente tratadas e dos (b) carvões em atmosferas O₂/N₂ e O₂/CO₂, ambos com 2,5% O₂ no DTF. Símbolos pretos: biomassas carbonizadas; símbolos brancos: biomassas torrefeitas.....107

Figura 5.23 Micrografias dos chars das biomassas de madeira torrefeitas obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂ e 2,5% O₂/CO₂ sob luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).....109

Figura 5.24 Aparência em MEV dos chars do Euc-to obtidos sob 2,5% O₂ em N₂ e em CO₂. Fotos superiores: pequenos aumentos (2000-3000X). Fotos inferiores: maiores aumentos (25000-50000X).....110

Figura 5.25 Micrografias dos chars das biomassas de madeira carbonizadas obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂ e 2,5% O₂/CO₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).....111

Figura 5.26 Aparência em MEV dos chars do Euc-ca obtidos sob 2,5% O₂ em N₂ e em CO₂ e em 5% O₂/ N₂. Fotos superiores: pequenos aumentos (2500-3000X). Fotos inferiores: maiores aumentos (20000-30000X). PC = poros de combustão.112

Figura 5.27 Micrografias dos chars do eucalipto tratados a 330°C (Euc-3), 430°C (Euc-4) e da moinha (Mev) obtidos em 2,5% O₂/N₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).....112

Figura 5.28 Micrografias dos chars do caroço de azeitona tratado a 250°C (Caz-to), 300°C (Caz-3) e 450°C (Caaz-ca) obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X). À esquerda, aparência em MEV dos chars a 2,5% O₂/N₂.113

| | |
|---|-----|
| Figura 5.29 Micrografias dos chars dos carvões obtidos em 2,5, 5 e 10% O ₂ /N ₂ . Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X). | 114 |
| Figura 5.30 Aparência em MEV dos chars do carvão CR obtidos em 2,5, 5 e 10% O ₂ /CO ₂ | 115 |
| Figura 5.31 Refletâncias médias dos chars 2,5 O ₂ /N ₂ obtidos no DTF..... | 116 |
| Figura 5.32 Isotermas de adsorção em N ₂ a -196°C do carvão CT e seu char obtido a 2,5%O ₂ /N ₂ (esquerda) e do Euc-ca e seu char obtido a 2,5% O ₂ /N ₂ (direita). | 117 |
| Figura 5.33 Área superficial de meso e microporos dos chars dos carvões obtidos em 2,5% O ₂ /N ₂ em função do <i>rank</i> . Símbolos pretos: S _{BET} ; símbolos brancos: S _{D-R} | 118 |
| Figura 5.34 Áreas superficiais de meso e microporos para os chars das biomassas (a e b) e dos carvões (c e d). Efeito do aumento do teor de oxigênio no DTF. Comparação entre chars obtidos em 2,5 e 5% O ₂ /N ₂ . Símbolos pretos gráficos a e b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos: biomassas torrefeitas..... | 119 |
| Figura 5.35 Áreas superficiais de meso e microporos para os chars das biomassas (a e b) e dos carvões (c e d). Efeito da atmosfera no DTF. Biomassas: comparação entre chars 2,5% O ₂ . Carvões: comparação entre chars 5% O ₂ . Símbolos pretos gráficos a e b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos: biomassas torrefeitas..... | 122 |
| Figura 5.36 Efeito da temperatura de tratamento nos parâmetros relevantes dos perfis de combustão dos chars de eucalipto e pinus obtidos em diferentes atmosferas no DTF. | 123 |
| Figura 5.37 Efeito da temperatura de tratamento nos parâmetros relevantes dos perfis de combustão dos chars do caroço de azeitona obtidos em diferentes atmosferas no DTF. | 124 |
| Figura 5.38 Reatividade máxima dos perfis de combustão dos chars das biomassas (a-b) e carvões (c-d). Influência do teor de O ₂ no DTF (a-c) e influência da atmosfera de oxi-combustão (b-d). Símbolos pretos gráficos a-b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos gráficos a-b: biomassas torrefeitas. | 125 |
| Figura 5.39 Reatividade ao CO ₂ a 1000°C dos chars das biomassas (a-b) e carvões (c-d). Influência do teor de O ₂ no DTF (a-c) e influência da atmosfera de oxi-combustão (b-d). Símbolos pretos gráficos a-b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos gráficos a-b: biomassas torrefeitas. | 126 |
| Figura 5.40 Reatividade ao CO ₂ dos chars das biomassas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento e dos carvões de diferentes <i>ranks</i> em função do <i>burnout</i> (a-b). Relação da S _{BET} com o <i>burnout</i> para os chars das biomassas obtidas em diferentes | |

temperaturas de tratamento (c) e dos carvões de diferentes *ranks* (d). Reatividade específica calculada dividindo a R_{CO_2} pela S_{BET} dos chars das biomassas obtidas em diferentes tratamentos (e) e dos carvões de diferentes *ranks* (f).128

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 Composição química e poder calorífico de algumas biomassas em comparação às características gerais de carvões. Valores percentuais expressos em massa. | 31 |
| Tabela 3.2 Estudos sobre torrefação de biomassas. | 34 |
| Tabela 3.3 Parâmetros de diferentes estudos de carbonização de biomassas. | 37 |
| Tabela 4.1 Composições das misturas estudadas quanto à reatividade ao CO ₂ | 60 |
| Tabela 5.1 Análise imediata, elementar e poder calorífico das biomassas cruas, torrefeitas e carbonizadas e carvões. | 68 |
| Tabela 5.2 Características petrográficas dos carvões. | 70 |
| Tabela 5.3 Composição química e temperaturas características de fusibilidade das cinzas do eucalipto e dos carvões CT e CR. | 71 |
| Tabela 5.4 Principais atribuições das bandas dos espectros FTIR das amostras deste trabalho. | 77 |
| Tabela 5.5 Definição dos índices calculados a partir das intensidades máximas de bandas características dos espectros FTIR das biomassas. | 78 |
| Tabela 5.6 Índices calculados a partir das intensidades máximas de bandas características dos espectros FTIR das biomassas. | 78 |
| Tabela 5.7 Médias das medidas de refletância (<i>R_r</i>) tomadas para as biomassas tratadas a diferentes temperaturas e o coeficiente de variação do desvio padrão das medidas. | 86 |
| Tabela 5.8 Volume de poros e área superficial específica referentes a meso- (<i>S_{BET}</i>) e microporosidade (<i>S_{D-R}</i>) das biomassas tratadas a diferentes temperaturas e carvões. | 89 |
| Tabela 5.9 Temperaturas características e taxas máximas de reação (reatividade ao ar) obtidos a partir dos perfis de combustão das matérias-primas utilizados. <i>T_i</i> corresponde à temperatura inicial, <i>T_{max(1)}</i> e <i>R_{max(1)}</i> correspondem à temperatura de máxima reatividade e máxima reatividade do pico hemicelulose/celulose e <i>T_{max(2)}</i> e <i>R_{max(2)}</i> correspondem ao pico da lignina e <i>T_f</i> corresponde à temperatura final de reação. | 91 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1. A problemática das emissões. Tecnologias para reduzir as emissões de CO ₂ na siderurgia | 19 |
| 3.2. Injeção de combustíveis auxiliares no alto-forno | 21 |
| 3.2.1. Aspectos da combustão do carvão no AF | 23 |
| 3.2.2. Características do carvão para injeção | 27 |
| 3.3. Aspectos gerais das biomassas | 29 |
| 3.4. Processos de conversão térmica em biomassas | 32 |
| 3.4.1. Torrefação de biomassas | 32 |
| 3.4.2. Carbonização de biomassas | 34 |
| 3.5. Utilização de biomassa na siderurgia | 37 |
| 3.6. Estudos de combustão e reatividade de carvões e biomassas | 43 |
| 3.7. Estudos de reatividade de misturas de carvão com biomassa | 47 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 4.1. Matérias-primas | 52 |
| 4.2. Tratamento térmico das biomassas | 52 |
| 4.3. Caracterização das amostras | 55 |
| 4.3.1. Caracterização química | 55 |
| 4.3.2. Caracterização das cinzas | 56 |
| 4.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier | 56 |
| 4.3.4. Análises em microscópio | 57 |
| 4.3.5. Área superficial | 58 |
| 4.4. Combustibilidade em termobalança | 58 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.5. | Reatividade ao CO ₂ de misturas de biomassa com carvão | 59 |
| 4.6. | Análise da combustibilidade em forno de queda livre | 63 |
| 4.7. | Caracterização dos chars obtidos no forno de queda livre | 66 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 67 |
| 5.1. | Características das matérias-primas | 67 |
| 5.1.1. | Caracterização química | 67 |
| 5.1.2. | Caracterização das cinzas..... | 70 |
| 5.1.3. | Espectrometria FTIR..... | 73 |
| 5.1.4. | Estrutura ao microscópio das biomassas..... | 80 |
| 5.1.5. | Área superficial | 88 |
| 5.1.6. | Combustibilidade das biomassas em termobalança..... | 90 |
| 5.2. | Estudo da reatividade ao CO ₂ de misturas de carvões e biomassas termicamente tratadas..... | 93 |
| 5.3. | Combustibilidade das biomassas termicamente tratadas e dos carvões em forno de queda livre | 103 |
| 5.4. | Caracterização dos chars obtidos em forno de queda livre | 108 |
| 5.4.1. | Análise das estruturas dos chars em MO e MEV | 108 |
| 5.4.2. | Área superficial dos chars | 116 |
| 5.4.3. | Reatividade dos chars ao ar e ao CO ₂ em termobalança..... | 122 |
| 5.5. | Considerações com relação ao alto-forno..... | 130 |
| 6. | CONCLUSÕES | 134 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 137 |
| | REFERÊNCIAS | 138 |
| | APÊNDICE A – Resultados experimentais | 153 |

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global provocado pelo aumento das emissões de gases causadores do efeito estufa na atmosfera se tornou uma preocupação mundial nas últimas duas décadas. A siderurgia é uma das grandes causadoras destas emissões no setor industrial, pois a maioria dos processos de produção de ferro líquido está baseada no uso de agentes redutores ricos em carbono, geralmente provenientes de fontes fósseis como o carvão, óleo combustível e gás natural. Reduzir a quantidade de combustíveis fósseis ou reduzir as emissões de CO₂ por tonelada de aço produzido é um fator chave para a redução das emissões no setor. Diante de tal necessidade, a possibilidade do uso de um combustível menos poluente, como a biomassa, na etapa de redução de ferro primário tem ganhado força nos últimos anos (BIRAT; HANROT, 2006). O uso de biomassa na siderurgia ainda não é economicamente atrativo, no entanto, as sanções aplicadas pelo excesso de emissões de gases causadores do efeito estufa, se ainda não o fazem, terão um papel fundamental num futuro próximo, o que vai acabar impactando no mercado mundial de ferro e aço (CGEE, 2012).

O processo de injeção de combustíveis auxiliares na parte inferior do alto-forno (PCI) é uma tecnologia fundamental para a redução no consumo total de combustível no alto-forno (NOMURA; CALLCOTT, 2011). A injeção de matérias-primas de alta combustibilidade pode contribuir no aumento da eficiência do PCI e consequente redução nas emissões de CO₂ (NORGATE; LANGBERG, 2009).

A queima de biomassas gera CO₂ bem como a queima de qualquer outro material orgânico carbonoso. Porém, as biomassas de origem vegetal absorvem CO₂ durante o seu crescimento através da fotossíntese, sendo consideradas neutras com respeito a estas emissões. Além disso, a biomassa de madeira é um combustível renovável. Assim, com uma utilização sustentável, o CO₂ gerado pela queima deste tipo de biomassa, pode ser absorvido novamente pela natureza. O uso de madeira como fonte de carvão vegetal tem destaque na siderurgia. O Brasil tem grande potencial gerador para este tipo de biomassa por ser um país tropical e com grande área que pode ser usada para o plantio de florestas energéticas. Não por acaso, o país tem o maior parque siderúrgico a carvão vegetal do mundo, sendo que aproximadamente um terço da produção de ferro primário é proveniente dos chamados “pequenos altos-fornos a carvão vegetal” (CGEE, 2012). A injeção de finos de carvão vegetal (moinha), provenientes do manuseio e transporte desde o processo de

carbonização, é atualmente praticada apenas nos pequenos altos-fornos (FELICIANO-BRUZUAL, 2014) e a injeção de carvão vegetal em altos-fornos a coque ainda é um desafio. Estudos que investigam a potencialidade da biomassa para injeção em altos-fornos a coque ainda são recentes e têm sido principalmente desenvolvidos por modelagem matemática ou em escala de laboratório. Ferramentas de modelagem matemática são utilizadas em pesquisas a respeito das mudanças no funcionamento do reator com o uso de carvão vegetal como redutor, bem como aspectos ambientais e econômicos do uso deste insumo no PCI (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2011; NORGATE; LANGBERG, 2009). Estudos indicam um potencial de redução entre 18 e 40% nas emissões de CO₂ com o uso de carvão vegetal no processo de injeção (FELICIANO-BRUZUAL, 2014).

Além da vantagem ambiental, biomassas de madeira são altamente reativas comparadas a carvões devido à sua estrutura, e também possuem baixo teor de matéria inorgânica e baixo teor de impurezas que podem contaminar o ferro-gusa, como o enxofre (UEDA *et al.*, 2009; BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010). A realização de um tratamento térmico com a madeira, como a carbonização e a torrefação, contribui na adequação de suas características químicas e físicas para um melhor aproveitamento como combustível/redutor no processo de injeção. Ambos os tratamentos de torrefação e carbonização consistem no aquecimento da matéria-prima em atmosfera inerte a fim de retirar a umidade e decompor parte de sua estrutura. O produto é um combustível mais seco, menos higroscópico, mais friável e com maior densidade energética, proporcionais à temperatura do processo.

Devido à utilização do carvão vegetal na siderurgia, o processo de carbonização é, de certa forma, bem estabelecido e as propriedades químicas do produto resultante conhecidas e adequadas para utilização na siderurgia. O processo de torrefação pode ser uma alternativa para um maior aproveitamento da floresta e menor gasto de energia com a preparação do combustível/redutor. Por ser feito a uma temperatura mais baixa que a carbonização, o rendimento em massa é maior, a densidade energética é alta e a porcentagem de cinzas é praticamente tão baixa quanto à de uma madeira “crua” (STELT *et al.*, 2011).

No alto-forno, a passagem do material injetado pela zona de combustão é da ordem de milissegundos e se a combustão não for completa, o char incombusto sai da zona de combustão e sobe com o fluxo gasoso pela cuba do alto-forno, podendo se acumular em algumas regiões ou reagir com a carga metálica ou com o CO₂. Por esta razão, além das

características químicas, importantes para o processo e para a qualidade do ferro-gusa, a combustibilidade e reatividade de um combustível a ser utilizado para PCI é de importância fundamental. Estudos de combustão e reatividade em laboratório são em geral realizados com termobalanças (BARBIERI, 2013), com baixa taxa de aquecimento, e fornos que permitam altas taxas de aquecimento, como um forno de queda livre (LU *et al.*, 2002; POHLMANN *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2009) ou ainda, mais próximo das condições de PCI, simuladores da zona de combustão do alto-forno também são utilizados (MACHADO, 2009). Além de estudos de combustibilidade em condições convencionais de combustão (O_2/N_2), estudos em atmosfera de oxi-combustão (O_2/CO_2) têm se tornado atrativos tanto para a indústria de energia quanto para a siderurgia. A queima em condições de oxi-combustão libera gases virtualmente livres de N_2 , o que facilitaria a captura de CO_2 . A combustão de biomassas e a incorporação de tecnologias de captura de CO_2 poderia até mesmo levar ao conceito de emissões negativas, o que seria de grande interesse para a indústria siderúrgica. Apesar do conhecimento que se tem a respeito da alta combustibilidade e reatividade de biomassas, existe uma carência de estudos em laboratório a respeito das características químicas e de reatividade de biomassas termicamente tratadas a diferentes temperaturas, correlacionando com carvões típicos de PCI.

Diante do apresentado, há uma necessidade de se encontrar novas alternativas de combustíveis que contribuam para a redução das emissões e que ainda contribuam para o aumento da eficiência do alto-forno. Um dos grandes desafios da atualidade na etapa de redução do minério de ferro é a co-injeção de carvão mineral com outros redutores de importância estratégica em altos-fornos modernos, como a biomassa. Com isso, conhecer o comportamento de combustibilidade e reatividade de biomassas de madeira, seja individual ou quando incorporadas em misturas, é de suma importância para o uso de um novo combustível no processo de injeção.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

De maneira geral, a presente tese tem como objetivo estudar a combustibilidade e reatividade de biomassas termicamente tratadas e compará-las com carvões minerais de diferentes teores de voláteis visando o uso em misturas para injeção no alto-forno.

Objetivos Específicos

Os objetivos específicos visados para atingir o objetivo geral desta tese são os seguintes:

- submeter as biomassas aos processos de torrefação e carbonização e identificar as transformações químicas e estruturais ocorridas devido aos tratamentos térmicos, comparando com as características de carvões típicos de PCI;

- estudar a combustibilidade das biomassas termicamente tratadas e dos carvões em um forno de queda livre em diferentes composições O_2/N_2 (atmosfera convencional) O_2/CO_2 (atmosfera de oxi-combustão);

- caracterizar os chars obtidos no forno de queda livre quanto à estrutura e morfologia em microscópio, área superficial e reatividade ao CO_2 em termobalança;

- estudar a reatividade ao CO_2 de algumas biomassas termicamente tratadas, carvões e de misturas destes em termobalança.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A problemática das emissões. Tecnologias para reduzir as emissões de CO₂ na siderurgia

Conforme o 5º Relatório de Avaliação (AR5) do Painel do Clima da ONU (IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, na sigla, em inglês) divulgado em novembro de 2014 (IPCC, 2014), o aquecimento global observado desde a metade do Século XX não tem precedentes. As atuais emissões levaram os três principais gases causadores do efeito estufa (*Greenhouse gases* – GHGs) dióxido de carbono, metano e óxido nitroso, a seus maiores níveis em 800 mil anos. Salienta-se a influência humana clara nestas emissões. As emissões de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis e processos industriais contribuiu com cerca de 78% no aumento das emissões de GHGs desde 1970 até 2010. Caso seja mantido o aumento dos níveis atuais de emissões de gases de efeito estufa, a Terra pode registrar acréscimo de 4°C nos próximos 85 anos, o que teria consequências desastrosas para o planeta. Estas são algumas das constatações lançadas no Painel em Paris este ano, e que em dezembro de 2015 pretende reunir-se novamente para assinar um compromisso de não ultrapassar o limite de 2°C até 2100. Um dos meios de alcançar este objetivo é reduzir o consumo de combustíveis fósseis nos processos industriais.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2009), a indústria é responsável por cerca de um terço de toda a energia utilizada globalmente e por quase 40% das emissões de CO₂ no mundo. Ainda, as emissões diretas de CO₂ no setor industrial (a partir da queima de combustíveis e de processos relacionados às emissões dentro do setor industrial) somaram 7,2 Giga toneladas (Gt) em 2006, sendo a siderurgia responsável por cerca de 30% destas emissões. Em virtude disso, os centros de pesquisa de grandes siderúrgicas e institutos de pesquisas e universidades em todo o mundo têm se empenhado no desenvolvimento de estudos que indiquem medidas a serem tomadas para reduzir tais emissões.

A etapa de redução do minério de ferro na siderurgia é a maior causadora das emissões de CO₂ para a atmosfera, sendo o alto-forno responsável por aproximadamente 60% destas emissões (ARIYAMA *et al.*, 2005). Além do alto-forno, a coqueria e a planta de sinterização têm influência direta nas emissões de uma usina, pois estas três etapas são responsáveis pelo maior *input* de combustíveis fósseis na siderurgia. Diminuir a quantidade destes combustíveis

na produção de ferro e aço se torna uma medida chave para redução das emissões (ARIYAMA; SATO, 2006).

Segundo Ariyama e Sato (2006), uma das formas para reduzir as emissões de CO₂ na siderurgia é a redução no consumo de agentes redutores. Diminuindo o *input* de carbono, consequentemente a quantidade de CO₂ gerada será menor. Deve-se considerar, no entanto, que além de agente redutor e combustível, o processamento do carvão e sua queima geram uma energia extra, por exemplo, na forma de gás de coqueria e gás de alto-forno, os quais fornecem calor e energia para outras partes da usina. É importante, então, levar em consideração o balanço energético da usina para não prejudicar o andamento do processo como um todo.

A diminuição do consumo total de energia e consequente maximização da eficiência do alto-forno são elementos-chave, amplamente buscados e com papel fundamental no que diz respeito à redução das emissões de CO₂ na siderurgia. Tais metas podem ser alcançadas com melhorias na preparação e distribuição da carga (WATAKABE *et al.*, 2006; UEDA *et al.*, 2009), melhoria na qualidade do coque (BISIO; RUBATTO, 2000) e reciclagem de resíduos (BABICH; GUDENAU; SENK, 2003), por exemplo. A redução no consumo de coque através do processo de injeção e do aumento do teor de H₂ no alto-forno pelo uso de carvões alto-voláteis, gás de coqueria e gás natural, também são interessantes (ASANUMA *et al.*, 2000).

Também com o objetivo de economia de energia, estudos têm sido desenvolvidos para reciclar o gás de topo do alto-forno (HELLE *et al.*, 2010; MURAI, SATO; ARIYAMA, 2004). O objetivo é separar o CO₂ deste gás e reinjetá-lo pelas ventaneiras juntamente com oxigênio puro (ao invés de ar). A queima do carvão em uma atmosfera livre de nitrogênio e rica em CO₂ é conhecida como oxi-combustão (*oxy-fuel*) e as pesquisas a respeito desta tecnologia iniciaram focadas para o uso em plantas termelétricas, novas ou já existentes. A combustão do carvão em oxigênio puro produz um gás rico em CO₂ e vapor d'água e com baixíssima concentração de NO_x, permitindo uma fácil separação e captura do CO₂ para posterior estocagem. Borlée (2007) afirma que o uso desta tecnologia combinada com a captura e estocagem de CO₂ poderia reduzir em 30% o *input* de carbono no alto-forno e que uma redução de 50 a 60% nas emissões de CO₂ poderia ser alcançada na siderurgia. A substituição do N₂ pelo CO₂, no entanto, pode acarretar diferenças no processo de combustão, como por exemplo, na transferência de calor, devido às diferenças de capacidade térmica e

emissividade desses gases. O volume de gases, a estabilidade da chama e densidade dos gases também são alterados. Há também diferenças na combustibilidade e desvolatilização dos carvões, na formação e emissão de gases poluentes, entre outros (BUHRE *et al.*, 2005; WALL, 2007). Por exemplo, uma maior quantidade de oxigênio (cerca de 30% de O₂) é necessária na queima em atmosfera O₂/CO₂ para se alcançar o mesmo nível de *burnout* (um dos índices que avalia a eficiência da combustão) e temperatura adiabática de chama da atmosfera convencional (21% O₂) (LIU *et al.*, 2005).

O programa ULCOS (*UltraóLow Carbon Dioxide Steelmaking*) foi criado em 2004 com o propósito de pesquisa e desenvolvimento na siderurgia objetivando a redução das emissões de CO₂ por tonelada de aço em 50% neste setor. É um consórcio formado pelas maiores indústrias de aço da Europa, empresas do ramo de energia e engenharia e institutos de pesquisa e universidades, financiado pelas próprias indústrias/empresas (60%) e pela União Europeia (40%). Dentre as tecnologias estudadas estão muitas das supracitadas.

O consumo total de agentes redutores no alto-forno atualmente está em torno de 500 kg/ t metal líquido. Suopajärvi, Pongrácz e Fabritius (2013) afirmam, no entanto, que este patamar é difícil de ser reduzido com as atuais tecnologias disponíveis no alto-forno. Uma das formas mais promissoras de se reduzir as emissões na siderurgia é o uso de fontes alternativas de energia como energia renovável (BIRAT; HANROT, 2006). Ariyama e Sato (2006) afirmam que dentre todas as medidas sugeridas para reduzir as emissões de CO₂, a utilização de um combustível renovável (biomassa) em alguma etapa do processo siderúrgico é tida como uma das melhores alternativas. Este assunto será mais desenvolvido nos capítulos a seguir.

3.2. Injeção de combustíveis auxiliares no alto-forno

A tecnologia de injeção de combustíveis auxiliares na parte inferior do alto-forno (*Pulverized Coal Injection ó PCI*) é praticada mundialmente com o objetivo de substituir parte do coque necessário para a produção de ferro-gusa. Consiste na injeção de um combustível, geralmente carvão, com tamanho de partícula 80% menor que 75µm por uma lança de injeção, a qual penetra no AF pelas ventaneiras, conduzindo as partículas na velocidade de 180-250 m/s num fluxo de N₂. Ar aquecido (1000 – 1200°C) e enriquecido com oxigênio (1 a 6%) entra também pelas ventaneiras (ARIYAMA, 2000; CARPENTER, 2006). Há geração de energia e gases redutores.

O processo foi patenteado no século XIX, mas somente a partir da década de 60 é que ele se tornou uma realidade industrial (CARPENTER, 2006). Inicialmente, óleo e gás natural eram os combustíveis mais injetados. Com a crise do petróleo na década de 70, a utilização de carvão pulverizado ganhou força. Ainda hoje, ele é o combustível mais utilizado na injeção, pois custa menos que o gás natural e seu fornecimento é mais estável. As taxas de injeção praticadas inicialmente eram em torno de 40 a 90 kg de carvão por tonelada de ferro-gusa (kg/t gusa) (CARPENTER, 2006). Na Europa, Japão e EUA já se praticam taxas de injeção acima de 200 kg/t gusa (DENO; OKUNO, 2000; CASTRO; TAVARES, 1998). No Brasil, as taxas normalmente utilizadas estão desde 130 até 200 kg/t gusa (MONSÔRES *et al.*, 2008; HABERMANN *et al.*, 2008, Oliveira *et al.*, 2010). O objetivo de buscar altas taxas de injeção é reduzir os custos de produção do ferro-gusa através da substituição do coque por carvões não-coqueificáveis e aumentar a vida útil das baterias de coque (DENO; OKUNO, 2000).

A prática da técnica de injeção de combustíveis auxiliares nos últimos anos foi resultado de inúmeros estudos realizados tanto por modelos numéricos como experimentais. É muito difícil avaliar o perfil de temperatura e a distribuição dos gases na zona de combustão durante sua operação. Portanto, os modelos numéricos se constituem como uma ferramenta útil e poderosa nesta análise. A injeção é uma tecnologia flexível quanto ao tipo de combustível e de atmosfera injetados e quanto aos parâmetros do processo. Através da pesquisa se busca esclarecer o que de fato ocorre no sistema devido à injeção e também sugerir meios de aprimorar cada vez mais o processo, manipulando os parâmetros de operação e sugerindo novos combustíveis para injeção.

Quanto ao tipo de combustível, é possível o uso de uma grande variedade de carvões sem propriedades aglutinantes e outros materiais carbonosos, como coque de petróleo, plásticos (ASANUMA *et al.*, 2000), gás natural (MARQUES *et al.* 2011), materiais carbonosos pulverizados (SENK *et al.*, 2006) além de combustíveis alternativos e renováveis como biomassas (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010). Isso faz com que frequentemente surjam novos estudos sugerindo alternativas de materiais e de proporções gasosas a serem injetados.

Hutny *et al.* (1996) afirmam que o processo de PCI diminui o consumo de coque e aumenta a produtividade e a eficiência total do alto-forno, no entanto, esta prática depende da qualidade do carvão e das condições operacionais. Segundo os autores, os principais fatores que afetam a eficiência da combustão no alto-forno são as propriedades do carvão (teor de

voláteis, composição maceral, teor de alcatrão, microestrutura do char, matéria mineral), condições de combustão (tamanho de partícula, temperatura do sopro, pressão do sopro, teor de oxigênio) além do design do sistema de injeção.

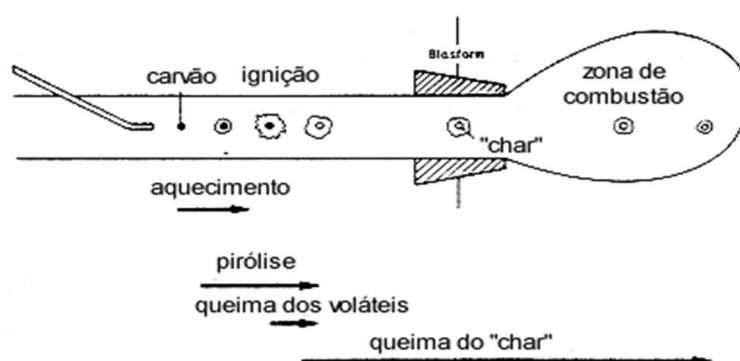
O processo de injeção de material pulverizado pelas ventaneiras do AF está consolidado como um dos meios pelos quais se alcançará a redução das emissões de CO₂ na siderurgia. Exemplos de estudos a este respeito serão apresentados a seguir.

3.2.1. Aspectos da combustão do carvão no AF

A combustão do carvão entre a saída da lança de injeção e o final da zona de combustão, extensão que varia de 0,7 a 2m, ocorre a altas temperaturas (1400 - 2200°C), elevadas pressões (em torno de 450 kPa) e tempos de residência extremamente curtos (10 - 40ms) (CARPENTER, 2006).

Conforme a Figura 3.1, o carvão passa por quatro etapas básicas ao ser injetado na zona de combustão: aquecimento, pirólise e ignição, queima dos voláteis e queima do char (HUTNY *et al.*, 1996). “Char” é o produto sólido da desvolatilização do carvão em temperatura e atmosfera controladas (MARSH, 1997). “Pirólise” ocorre quando o material é aquecido em ausência total ou parcial de ar, gerando produtos sólidos, líquidos e gasosos, dependendo das condições do processo (BASU, 2010).

Figura 3.1 Zona de combustão do alto-forno com injeção de carvão.

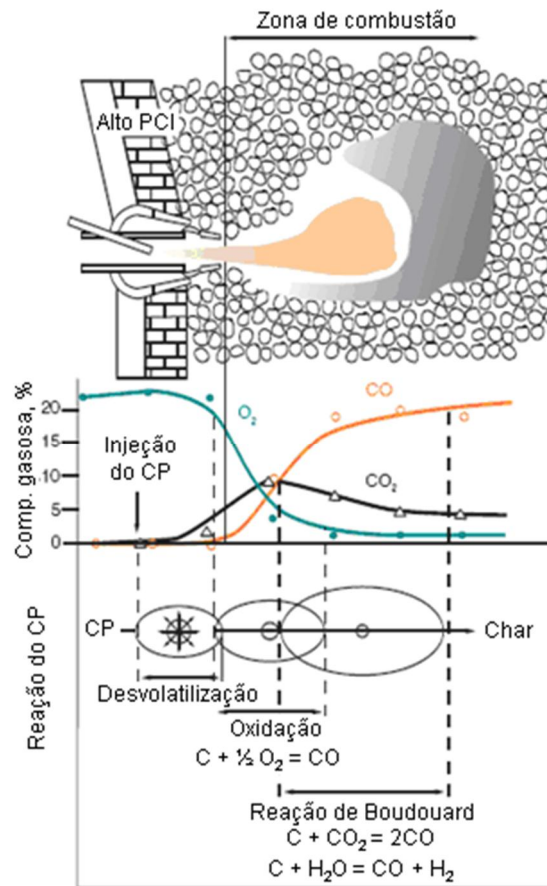


Fonte: GUDENAU *et al.*, 1990.

A taxa de aquecimento que as partículas de carvão sofrem ao saírem da lança de injeção é da ordem de 10^4 a 10^5 °C/s (LU *et al.*, 2000). Os produtos liberados na pirólise do

carvão são os primeiros a queimar, gerando CO_2 e H_2O . As reações que ocorrem na zona de combustão e a variação da composição dos gases nesta região serão explicadas com o auxílio da Figura 3.2.

Figura 3.2 Desenho esquemático das reações que ocorrem com o carvão pulverizado na zona de combustão. CP = carvão pulverizado.



Fonte: KAMIJOU; SHIMIZU, 2000.

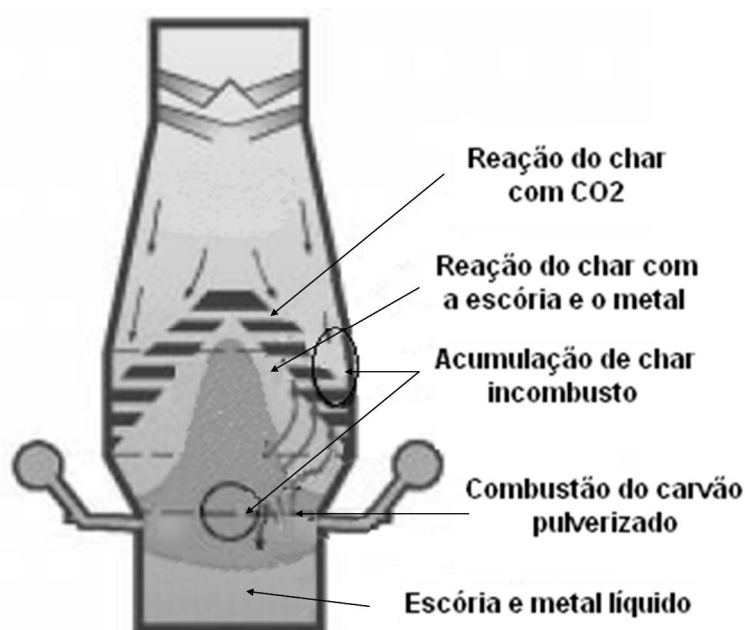
Como pode ser visto na Figura 3.2, a concentração de oxigênio diminui rapidamente próximo ao bico da ventaneira conforme as reações de combustão referentes à queima do char ($\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$ e $\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)}$). Nesta região, partículas de carvão pulverizado e coque são queimadas, gerando gases de combustão que atingem temperaturas em torno de 2000°C . Devido às reações de queima e gaseificação do char e do coque, varia a concentração de CO e CO_2 à medida que aumenta a distância do bico das ventaneiras. As concentrações de tais gases ao longo da distância das ventaneiras dependem da temperatura e velocidade do sopro, reatividade do coque e teor de O_2 e H_2O do sopro.

Diferente da combustão dos voláteis, na qual estes difundem através de uma atmosfera rica em oxigênio (grande área de reação), o oxigênio para a oxidação do char é transportado por uma superfície relativamente pequena dentro da partícula. Conseqüentemente, a oxidação do char é a etapa mais lenta do processo e dificilmente uma combustão completa do carvão é alcançada (SAMI *et al.*, 2001).

A reatividade do char pode influenciar no seu *burnout* e subsequente gaseificação. Chars de maior reatividade apresentam maior eficiência de combustão. No entanto, nas altas temperaturas que ocorrem na zona de combustão, a reatividade química se torna menos importante, uma vez que a taxa de combustão é limitada pela taxa de difusão do oxigênio na partícula. Neste caso, o tempo de *burnout* vai depender mais do tamanho da partícula e da concentração de oxigênio. A reatividade do char se torna importante fora da zona de combustão. As propriedades do char mudam à medida que ele sobe ao longo da cuba do AF, e assim muda também sua reatividade ao CO₂. Além disso, as concentrações relativas de CO e CO₂ variam ao longo da cuba. Na parte mais baixa do forno, a gaseificação do char é controlada parcialmente pela difusão e, à medida que sobe ao longo da cuba, aumenta o controle químico. Sob as condições da parte superior do alto-forno, a gaseificação do char é controlada pela taxa da reação química (Regime I) (CARPENTER, 2006).

A Figura 3.3 mostra as regiões do alto-forno onde pode ocorrer acúmulo de char incombusto e reações do char ao longo da carga.

Figura 3.3 Regiões do alto-forno onde ocorrem as reações do carvão/char.



Fonte: OFFICE... 2002.

A queima ou gaseificação incompleta do char na zona de combustão ou fora dela diminui a razão de substituição carvão/coque. Além disso, pode afetar negativamente a permeabilidade dos gases na carga, a viscosidade da escória, a acumulação de material fino no homem morto e a degradação do coque. Tudo isto levaria a um desequilíbrio na operação, aumento do consumo de coque e queda na produtividade (BABICH *et al.*, 2008).

O consumo de char incombusto no AF é um dos fatores que pode influenciar na taxa máxima de PCI. À medida que a taxa de injeção aumenta, a combustibilidade do carvão tende a diminuir, resultando em finos de carvão incombusto, char e cinzas volantes saindo da zona de combustão (CARPENTER, 2006).

Em relação aos finos de coque, o char incombusto é preferencialmente consumido pela reação de *solution loss*, também conhecida como Reação de *Boudouard* ($C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$) (AKIYAMA; KAJIWARA, 2000). No entanto, ele pode acumular/impregnar na carga do alto-forno, bloqueando o fluxo gasoso, diminuindo a permeabilidade do líquido e levando a uma instabilidade operacional (BABICH *et al.*, 2008). O char incombusto pode reagir também com o metal líquido, contribuindo com a sua carburação. A dissolução do char no metal depende de fatores como tamanho de partícula, estrutura do char, matéria mineral e composição do metal. O char pode reagir com a escória, dependendo da composição desta, do teor de carbono do char, do teor e da composição das cinzas do char, bem como das condições

de operação. O consumo de char pela escória ocorre basicamente via redução dos óxidos de ferro e da sílica contidos na escória através das interações dos componentes da escória com o char. Além disso, o char incombusto e finos de coque podem ser carregados ao longo da cuba juntamente com o fluxo de gases ascendente, sendo recolhidos no sistema de limpeza de gases do alto-forno (BABICH *et al.*, 2008; HUTNY *et al.*, 1996; LU *et al.*, 2000; GUPTA *et al.*, 2003; AKIYAMA; KAJIWARA, 2000; MACHADO, 2011).

Tendo em mente que o excesso de char incombusto é prejudicial ao alto-forno, fica implícito que uma alta reatividade do char, tanto ao ar quanto ao CO₂, é positiva, pois permite aumentar a taxa de injeção. Carvões menos reativos são em geral injetados misturados aos carvões mais reativos, pois estes primeiros também apresentam propriedades adequadas e desejáveis no alto-forno. As características dos carvões serão apresentadas a seguir.

3.2.2. Características do carvão para injeção

As propriedades comumente usadas para avaliar carvões para PCI são: matéria volátil, teor de carbono e hidrogênio, poder calorífico, umidade, cinzas, composição das cinzas, enxofre e moabilidade. Alguns destes aspectos serão descritos a seguir, conforme Hutny *et al.*, (1996), e Carpenter (2006):

Matéria volátil: A matéria volátil liberada durante a pirólise consiste principalmente de gases combustíveis (H₂, CH₄ e CO), hidrocarbonetos pesados (alcatrão), bem como gases não-combustíveis (CO₂ e vapor d'água). À medida que diminui o *rank* (grau de carbonificação) do carvão, aumenta o rendimento em matéria volátil e muda a proporção de gases não-combustíveis. A composição maceral também afeta a matéria volátil. O termo maceral se refere aos constituintes orgânicos do carvão, visíveis em microscópio. O maceral liptinita, por exemplo, produz mais voláteis do que a vitrinita, e esta última, rende mais voláteis do que a inertinita. Objetivando máxima injeção, alta taxa de substituição e mínimo resfriamento, deseja-se um carvão baixo volátil. Também é desejável um menor teor de voláteis em função do volume de gases gerados. Por outro lado um carvão alto volátil é desejável por possuir maior combustibilidade. O *burnout* geralmente diminui com o aumento do *rank*, particularmente no estágio inicial da combustão. Boa combustibilidade é particularmente desejável quando altas taxas de injeção são utilizadas, devido ao curto tempo de residência disponível para a queima na zona de combustão. Carvões com alto teor de voláteis também contribuem com mais hidrogênio para a redução do minério de ferro. O maior volume de gases pode, entretanto levar a problemas de pressão nas ventaneiras.

Hidrogênio: o H_2 atua como agente redutor dos óxidos de ferro. Têm-se alguns benefícios na operação do AF quando o hidrogênio está presente. Dentre eles, está o fato de que a redução do minério pelo hidrogênio é menos endotérmica do que a reação C-FeO, levando a menores necessidades energéticas na zona de redução. Além disso, as reações com hidrogênio são consideravelmente mais rápidas,, o que potencialmente favorece que estas aconteçam em temperaturas menores. Assim, a temperatura adiabática de chama em fonros que operam com alto teor de hidrogênio pode ser menor em relação àqueles que operam com teor de hidrogênio inferior. A temperatura adiabática de chama Deve-se levar em consideração, no entanto, que altos teores de hidrogênio podem levar a uma degradação prematura do coque no AF. Em geral o teor de hidrogênio do carvão aumenta com a diminuição do *rank*.

Poder calorífico: geralmente a taxa de substituição do coque aumenta quanto maior o poder calorífico, o qual é maior quanto maior o *rank* do carvão. A estabilidade do AF também é influenciada pelo poder calorífico. Carvões com alto poder calorífico aumentam o fluxo de calor na zona de combustão e conseqüentemente, a temperatura adiabática de chama.

Umidade: a umidade aumenta os custos de transporte e afeta o manuseio dos carvões. Usualmente quanto maior a umidade superficial, maior a dificuldade para manuseio, especialmente quando combinada com alto teor de finos. A umidade adicionalmente afeta o consumo de energia dos pulverizadores, pelo aumento do volume e temperatura do ar necessária para uma adequada secagem do carvão. Alta umidade tende a baixar a temperatura adiabática de chama e o reator irá necessitar de mais energia para sua evaporação. Em geral um teor de umidade inferior a 10% é desejável.

Cinzas: resíduo da matéria mineral devido à incineração completa do carvão, as cinzas têm um papel crítico na injeção devido ao seu teor no carvão, composição e temperatura de fusão. Um teor máximo de 10% de cinzas é recomendado para o AF. Um aumento no teor de cinzas do carvão leva a um aumento no consumo de carbono no AF, aumenta as necessidades de fluxantes e, conseqüentemente, diminui a produção. As cinzas afetam na quantidade de escória produzida no AF. Em geral, 1,5 a 1,9 kg de escória são formados a partir de 1 kg de cinzas. A quantidade de escória é também função da composição da cinza. Uma vez que os carvões contêm uma mistura de minerais, eles têm uma ampla faixa de pontos de fusão durante a combustão. O AF pode tolerar carvões contendo uma ampla variedade de minerais devido às altas temperaturas. É preferível que a cinza do carvão seja compatível com a escória

do forno. Uma importante característica da cinza é a sua temperatura inicial de deformação (IDT – *Initial Deformation Temperature*). A IDT é um reflexo da composição do carvão. Os óxidos alcalinos (CaO, MgO, Fe₂O₃, FeO) atuam como fluxantes, abaixando a temperatura de fusão, especialmente em presença de excesso de SiO₂. Os álcalis presentes nas cinzas (compostos contendo sódio e potássio) podem contribuir para a degradação do coque e deterioração dos refratários do forno. A remoção dos álcalis pela escória requer baixa basicidade e baixa temperatura adiabática de chama, condições opostas às necessárias à dessulfuração. O limite superior para os óxidos de potássio e sódio é usualmente 0,1%. O fósforo também é indesejável, pois afeta a qualidade do produto, pois praticamente todo o fósforo é incorporado ao ferro-gusa. Um baixo teor de fósforo, usualmente abaixo de 0,08% é preferível.

Enxofre: o teor de enxofre é importante devido ao seu efeito no ferro-gusa. O enxofre no carvão pode ser orgânico e inorgânico. A escória de AF apresenta boas propriedades dessulfurantes. No entanto, se a injeção de carvão leva a um aumento na quantidade de enxofre no AF, custos adicionais são acarretados devido ao aumento do volume de escória e da modificação da basicidade. Além disso, podem ser necessárias medidas adicionais de dessulfuração fora do AF. O limite do teor de enxofre no AF é geralmente abaixo de 1%.

HGI (*Hardgrove Grindability Index*): este índice tipicamente avalia a capacidade de moagem do carvão. É usado para prever a capacidade, desempenho e necessidades energéticas dos pulverizadores. Geralmente quanto maior o HGI, mais facilmente o carvão é moído e menor o consumo de energia. O HGI aumenta até um valor máximo quando o *rank* do carvão aumenta de sub-betuminoso até carvões de médio *rank* e depois diminui com o posterior aumento do *rank* até antracito. O uso de carvões macios (com alto HGI) pode aumentar a produtividade dos pulverizadores e assim a taxa de injeção. Entretanto carvões macios podem produzir uma grande proporção de finos os quais ocasionam problemas nos transmissores pneumáticos nas plantas de PCI. Carvões duros (baixo HGI) podem ser difíceis de moer e levam a maiores custos de operação e manutenção. Carvões com HGI entre 40 e 70 são preferíveis.

3.3. Aspectos gerais das biomassas

A biomassa é formada a partir de espécies vivas como plantas e animais. Ela é capaz de se reproduzir, por isso é considerada renovável, o que a torna altamente atrativa como fonte de energia (BASU, 2010). Vegetais não-lenhosos, vegetais lenhosos (madeiras),

resíduos orgânicos e biofluidos (óleos vegetais) são considerados fontes de biomassa (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008). São exemplos de biomassas: matéria vegetal (lenha) e resíduos provenientes da colheita ou do processamento de produtos agrícolas como cascas, bagaço e caroços, serragem, esterco, entre muitos outros. As biomassas foram umas das primeiras fontes de energia utilizada pela humanidade, inclusive na metalurgia (ANTAL Jr.; GRONLI, 2003).

A queima de biomassas gera CO₂ bem como a queima de qualquer outro material orgânico. Porém, as biomassas de origem vegetal, como madeira, gramíneas, culturas agrícolas e também resíduos destes materiais absorvem CO₂ durante o seu crescimento através da fotossíntese. Por esta razão, estes materiais são considerados neutros com respeito às emissões de CO₂. Assim, com uma utilização sustentável de biomassa, o gás gerado pela queima pode ser absorvido novamente pela natureza.

Materiais lignocelulósicos como a madeira, têm em sua composição basicamente três macromoléculas que são a celulose, a hemicelulose e a lignina (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999). A celulose tem uma estrutura altamente cristalina e compõe cerca de 40 a 44% (base seca) da madeira, sendo o componente dominante. A hemicelulose tem uma estrutura amorfa pouco resistente e constitui cerca de 20 a 30% da madeira em base seca. A lignina é um polímero altamente ramificado e complexo. Constitui 18 a 35% da madeira em base seca (BASU, 2010).

Embora algumas características das biomassas se aproximem daquelas de carvões de baixo *rank*, as características químicas e físicas das biomassas diferem bastante das propriedades dos carvões. No geral, as biomassas apresentam teores de umidade e voláteis maiores que os carvões e teores de cinzas e carbono fixo menores. O teor de umidade afeta as necessidades energéticas dos processos de conversão de biomassa e quando do seu uso final, como por exemplo, se esta for usada no alto-forno. A energia utilizada no reator é muito cara para ser “desperdiçada” com a secagem do combustível, logo o uso de biomassa no alto-forno requer um cuidado especial com o teor de umidade. A elevada higroscopicidade das biomassas (BASU, 2010) também é um aspecto negativo. O teor de cinzas das biomassas de madeira fica entre 0,5 e 2% na maioria das espécies e pode variar em diferentes partes da planta (SAIDUR *et al.*, 2011). Os teores de enxofre e nitrogênio são em geral mais baixos e de hidrogênio e oxigênio, mais altos se comparada a carvões. O alto teor de oxigênio diminui o conteúdo energético da biomassa (SUOPAJÄRVI *et al.*, 2013). O seu baixo teor de enxofre

é muito positivo para o uso na redução do minério de ferro no alto-forno (Nogami; Yagi; Sampaio, 2004). Biomassas são também menos densas e menos resistentes que os carvões. Ainda, o poder calorífico das biomassas é menor do que dos combustíveis fósseis. Segundo Demirbas (2004), o poder calorífico superior da celulose e hemicelulose é próximo a 18 kJ g^{-1} , enquanto a lignina varia de 23 a 26 kJ g^{-1} e este, nas biomassas lignocelulósicas, é função do seu teor de lignina. Em relação às características de combustão de carvões e biomassas, Sami, Annamalai e Wooldridge (2001) destacam as seguintes diferenças: (a) a pirólise inicia antes em biomassas; (b) a contribuição percentual de calor fornecida pelos voláteis na queima é de aproximadamente 70% para biomassas, comparada a aproximadamente 36% para carvões; (c) o char de biomassa apresenta maior teor de oxigênio comparado ao char de carvão; (d) a pirólise de biomassas libera principalmente CO , CO_2 e H_2O ; (e) as cinzas das biomassas são mais alcalinas do que as cinzas de carvões. Num processo de co-combustão, no entanto, apesar da composição das cinzas de carvões e biomassas serem bastante distintas, a composição da cinza resultante será dominada pelos alumino-silicatos derivados das cinzas do carvão. Isto ocorre pelo fato do teor de cinzas em biomassas em geral ser muito mais baixo que o teor de cinzas em carvões e porque a proporção de biomassa nas misturas é geralmente baixo (FERNANDO, 2005). Já Basu (2010) afirma que apesar do baixo teor de cinzas das biomassas, estas podem ter um papel significativo na utilização da biomassa, principalmente devido ao teor de álcalis nas cinzas. Na verdade, o papel das cinzas em um processo vai depender muito do tipo de aplicação. O que é fato, é que fora algumas exceções, o teor de cinzas provenientes da própria biomassa é baixo, mas a sua coleta e manuseio podem elevar o teor de impurezas inorgânicas (BASU, 2010). Algumas diferenças básicas entre carvões e determinadas biomassas podem ser observadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 Composição química e poder calorífico de algumas biomassas em comparação às características gerais de carvões. Valores percentuais expressos em massa.

| Parâmetro | Carvão mineral* | Caroço de azeitona (JENKINS <i>et al.</i> 1998) | Bagaço de cana (JENKINS <i>et al.</i> 1998) | Madeira (FERNANDO 2005) |
|-----------------------------------|-----------------|---|---|-------------------------|
| Carbono fixo, % | 66-72 | 16,28 | 11,95 | 16,5 |
| Cinzas _{bs} , % | 5-12 | 1,72 | 2,44 | 0,34 |
| Matéria Volátil _{bs} , % | 10-50 | 82 | 85,61 | 83,2 |
| C _{bs} , % | 65-85 | 52,8 | 48,64 | 47,4 |
| H _{bs} , % | 4,5-6 | 6,69 | 5,87 | 4,5 |
| O _{bs} , % | 2-15 | 38,25 | 42,82 | 45 |
| N _{bs} , % | 0,7-1,3 | 0,45 | 0,16 | 0,4-0,78 |
| S _{bs} , % | 0,5-7,5 | 0,05 | 0,04 | 0,05 |
| Poder calorífico, MJ/kg | 9-28 | 21,59 | 18,99 | 12,4 |

*(SAMI, ANNAMALAI e WOOLDRIDGE, 2001; DEMIRBAS, 2004; FERNANDO, 2005)

A utilização da biomassa para gerar calor e energia pode ser tanto com ela crua ou processada através de um tratamento de conversão térmica. A combustão de biomassas ou co-combustão de biomassas com carvão é utilizada em pequenas centrais térmicas (BROEK; FAAIJ; WIJK, 1996; ZHAO; YAN, 2012). Existem bastantes estudos a respeito da combustão e co-combustão de biomassas (SAMI; ANNAMALAI; WOOLDRIDGE, 2001; JENKINS *et al.*, 1998). Além da combustão, a pirólise de biomassa, em particular, a carbonização e a torrefação, são os processos de conversão térmica mais interessantes para a siderurgia.

3.4. Processos de conversão térmica em biomassas

3.4.1. Torrefação de biomassas

O processo de torrefação é considerado como uma forma de pirólise. Em um processo de torrefação típico, a biomassa é aquecida lentamente até a temperatura de torrefação, mantida por certo tempo e então resfriada (BASU, 2010). A temperatura e o tempo de reação são os parâmetros mais importantes do processo e alguns autores verificaram que a temperatura atua mais drasticamente nas características do material torrefeído do que o tempo de residência (IBRAHIM *et al.*, 2013). Um tempo típico de reação é em torno de 30 minutos (BASU, 2010), as temperaturas típicas de torrefação são relativamente baixas (200-300°C) e a atmosfera é não-oxidante. As propriedades da biomassa torrefeída dependem da temperatura, tempo de processamento e tipo de biomassa. Neste processo, a biomassa lignocelulósica é pré-tratada para produzir um sólido de melhor qualidade para processos de combustão e gaseificação. O objetivo é aumentar a densidade energética, reduzir a razão O/C e reduzir a natureza higroscópica. Basicamente, ocorre a decomposição da fração reativa à hemicelulose (STELT *et al.*, 2011; BASU, 2010), ficando a celulose e a lignina praticamente inalteradas devido às temperaturas relativamente baixas da torrefação (ARIAS *et al.*, 2008).

O processo de torrefação acarreta certa redução no teor energético da biomassa devido à desvolatilização parcial, mas dada a redução muito maior em massa e o enriquecimento em carbono, a densidade energética da biomassa aumenta (BASU, 2010). Antal Jr. e Gronli (2003) em seu trabalho de revisão afirmam que o rendimento de uma madeira torrefeída varia de 84% a 250°C a 67% a 270°C, com rendimento energético de 90 a 77%, respectivamente. A torrefação associada à densificação, como por exemplo, a produção de *pellets* de biomassa torrefeída, pode levar a um produto com ainda maior densidade energética e com maior resistência e durabilidade do que a biomassa apenas torrefeída (PENG *et al.*, 2013; BERGMAN, 2005; FELFLI *et al.*, 2005).

Outro benefício do processo de torrefação é que ele reduz a característica de higroscopicidade da biomassa devido à destruição de grupos OH e consequente perda da capacidade de “re-ligar” moléculas de hidrogênio, além da formação de estruturas apolares. Por esta razão, biomassas torrefeitas são menos suscetíveis à degradação biológica (BERGMAN; KIEL, 2005; FELFLI *et al.*, 2005, IBRAHIM *et al.*, 2013).

Uma desvantagem do uso de biomassas lignocelulósicas cruas é a dificuldade de moagem deste material devido ao tipo de estrutura. O processo de torrefação causa a despolimerização da hemicelulose tornando a biomassa mais friável. Assim o processo de moagem da biomassa se torna mais fácil, com um consumo de energia e custos de manuseio reduzidos (BASU, 2010). Arias *et al.*, (2008) encontraram que amostras torrefeitas geraram uma quantidade muito maior de finos comparadas a uma amostra que não sofreu tratamento térmico além de não apresentarem mais a aparência fibrosa vista nas biomassas cruas. Além disso, maiores temperaturas e tempos de residência geraram produtos com menor tamanho de partícula e com maior esfericidade, o que pode melhorar sua capacidade de fluidização em sistemas de transporte.

Diversos outros estudos sobre a torrefação de biomassas e sua influência nas características do produto resultante têm sido publicados. A Tabela 3.2 sintetiza alguns destes estudos e as principais variáveis do processo.

Tabela 3.2 Estudos sobre torrefação de biomassas.

| | Arias <i>et al.</i> (2008) | Rodrigues (2009) | Chen e Kuo (2010) | Pimchuai, Dutta e Basu (2010) | Ibrahim <i>et al.</i> (2013) |
|-----------------------|---|--|---|--|---|
| Tipo de biomassa | Eucalipto | Eucalipto | Bambu, salgueiro, casca de coco e madeira | Casca de arroz, serragem, cascas de amendoim, bagaço e aguapé | Salgueiro, eucalipto, mistura de <i>hardwoods</i> (carvalho + bétula) e mistura de <i>softwoods</i> (abeto, pinus e lariço) |
| Secagem | - | (103±2)°C durante 17h | 60°C durante 24h | - | 150°C por 60 min |
| Temperatura | 240, 260 e 280°C | 220, 250 e 280°C | 240-275°C | 250, 270 e 300°C | 270 e 290°C |
| Tempo de residência | 0, 1, 2 e 3h | 60 min | 2h | 60, 90 e 120 min | 30 e 60 min |
| Equipamento | Forno de quartzo horizontal | Reator acoplado a uma balança analítica | Termobalança | Forno mufla | Forno horizontal de 3 zonas |
| Quantidade de amostra | 10-15g | 5 corpos de prova | 5mg | 1kg | 100g |
| Taxa de aquecimento | 10°C.min ⁻¹ | 3°C.min ⁻¹ | 20°C.min ⁻¹ | 15°C.min ⁻¹ | 10°C.min ⁻¹ |
| Atmosfera | N ₂ à 50ml.min ⁻¹ | 95% N ₂ + balanço O ₂ | N ₂ | N ₂ à 15 l.min ⁻¹ | N ₂ à 1.2 l.min ⁻¹ |
| Tamanho de partícula | < 5mm | 60 corpos de prova (2x4x8cm) | ≤ 0,42mm | - | Cavacos de 10-50 mm |
| Objetivo do trabalho | Estudar o efeito da torrefação na moabilidade e combustibilidade de biomassas | Análise do efeito da torrefação nas propriedades energéticas | Estudar o impacto da torrefação na estrutura lignocelulósica e na pirólise de biomassas | Estudar a torrefação de biomassas para dar bases ao design de fornos apropriados ao processo | Estudo da composição, morfologia e característica físicas e químicas de biomassas torrefeitas |

3.4.2. Carbonização de biomassas

A carbonização é um tipo de pirólise lenta, cujos produtos são gases não-condensáveis (CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₆H₆ etc) e alcatrão, hidrocarbonetos pesados e água, provenientes dos gases condensáveis (os quais formam um líquido chamado de licor pirolenhoso) e um produto sólido (char), comumente chamado de carvão vegetal. Neste

processo a biomassa é aquecida lentamente a temperaturas relativamente baixas (~400°C) por um período de tempo que pode durar dias, a fim de maximizar a formação do char (LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008).

A principal matéria-prima para a produção de carvão vegetal é a madeira (lenha). Diversos autores afirmam que durante o processo de carbonização o comportamento da madeira pode ser representado pelo somatório do comportamento isolado dos seus três principais componentes (YANG *et al.*, 2007; RAO; SHARMA, 1998; ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999). Além disso, sabe-se que devido à sua composição aromática, a lignina é o componente que se decompõe mais dificilmente. Sua decomposição é lenta e dura desde temperaturas próximas à ambiente até 900°C a uma taxa de perda de massa bastante baixa, deixando, dentre os três principais componentes da madeira, a maior fração de resíduo sólido (carvão vegetal) (YANG *et al.*, 2007).

Segundo Antal Jr. *et al.* (1990) são diversos os fatores que influenciam no rendimento e qualidade final do carvão vegetal, tais como: composição do material, taxa de aquecimento, temperatura máxima, pressão e atmosfera gasosa do meio, presença de um catalisador e a possibilidade de autocatálise pelos produtos voláteis. Emmerich e Luengo (1996) salientam que de todos estes fatores, a temperatura final de carbonização é o fator mais importante nas características do produto sólido. A qualidade do carvão vegetal é, no entanto, um fator relativo, pois dependerá do tipo de processo em que o carvão será utilizado. Antal Jr. e Gronli (2003) afirmaram que muito além da análise imediata, a qualidade de um carvão vegetal pode ser avaliada por seu, poder calorífico, composição elementar, resistência à abrasão, resistência à compressão, densidade a granel e real, área superficial, porosidade e distribuição do volume de poros, resistividade elétrica e reatividade. Ainda, os autores afirmam que o material carbonizado é rico em carbono (tipicamente 90%, ou mais, em base isenta de cinzas), teor de oxigênio abaixo de 6% e de hidrogênio próximo a 1%, teores de enxofre e mercúrio desprezíveis e, em relação aos combustíveis fósseis, um teor de nitrogênio bastante baixo (<0,6%) e baixo teor de cinzas (geralmente <3%).

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo que mais de dois terços de sua produção são utilizados pela indústria siderúrgica e metalúrgica, principalmente em Minas Gerais e Pará. O estado do Rio Grande do Sul atua na produção de carvão vegetal em menor escala, utilizando como matéria-prima florestas plantadas de eucalipto e de acácia (Atlas Sócio Econômico do RS). Segundo Foelkel *et al.* (2008) a *Acacia Mangium* está tendo

seu potencial avaliado para diversas regiões de norte a sul do país. Trata-se de uma espécie comercial tropical de alta rusticidade e com uma geração rápida de madeira para diversos usos industriais e energéticos. Há então, a possibilidade de estudo deste tipo de material para uso na siderurgia.

Embora existam fornos bem desenvolvidos e aplicados industrialmente para a carbonização da madeira, muito ainda se utilizam os fornos de superfície, feitos de alvenaria e com pouco controle operacional e de qualidade (PELÁEZ-SAMANIEGO *et al.*, 2008).

Diversos são os estudos a respeito da carbonização de biomassas. Desde o desenvolvimento de novos fornos para a carbonização (COLOMBO; PIMENTA; HATAKEYAMA, 2006), passando por estudos com diversas biomassas a fim de verificar as diferenças no produto final (STREZOV *et al.*, 2007), até estudos mais aprofundados no que diz respeito às transformações químicas e físicas que ocorrem na estrutura da biomassa (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; BOURKE *et al.*, 2007). A Tabela 3.3 apresenta alguns estudos com carbonização de biomassas e os parâmetros utilizados na carbonização. Estudos de carbonização de diferentes biomassas com vistas ao seu uso na siderurgia como combustível ou na carga do AF serão apresentados mais detalhadamente nos capítulos a seguir.

Tabela 3.3 Parâmetros de diferentes estudos de carbonização de biomassas.

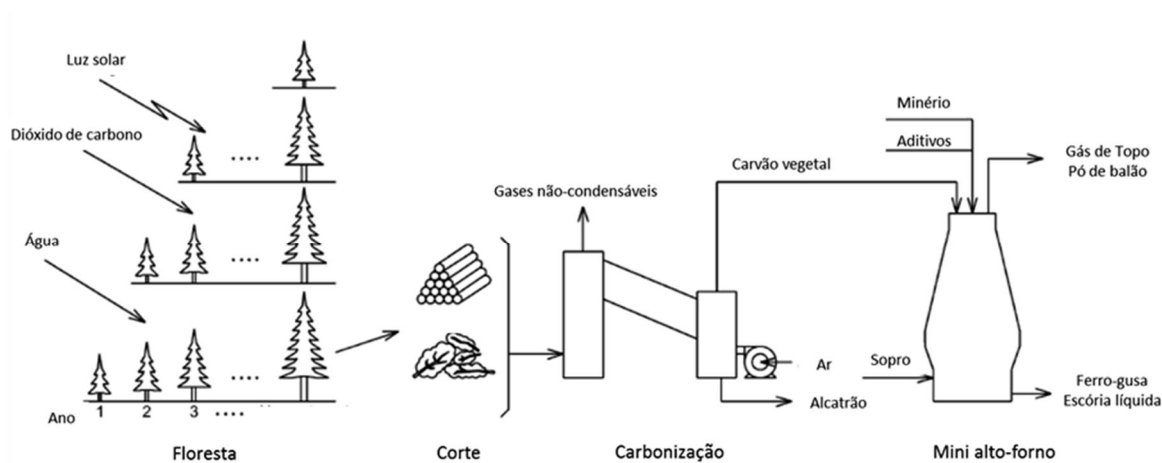
| | Kumar, Gupta e Sharma (1992) | Ueda <i>et al.</i> (2009b) | Narita <i>et al.</i> (2011) | Du, Chen e Lucas (2014) |
|----------------------|--|--|--|--|
| Tipo de biomassa | Acacia | Cedro japonês | Eucalipto | Bambu, óleo de palma, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar e amêndoa Madagascar |
| Secagem | - | - | 110±5°C por 24h | 75°C |
| Temperatura | 400, 800, 1000 e 1200°C | 400, 600, 800 e 1000°C | 300, 400 e 500°C | 400, 450 e 500°C |
| Tempo de residência | 1h + tempo de resfriamento do forno | 2h | 1-2h | 1h |
| Equipamento | Retorta de aço inoxidável | Forno não especificado | Forno poço/retorta de aço inoxidável | Forno rotativo a 5 rpm |
| Taxa de aquecimento | 4°Cmin ⁻¹ | a) Baixa (0,1°C.s ⁻¹) b) Alta | 3,5 a 6,2 °Cmin ⁻¹ | Não informado |
| Atmosfera | Não informado | Argônio | Não informado | N ₂ a 350 mlmin ⁻¹ |
| Tamanho de partícula | 15 mm | Corpos de prova de 10x10x50 mm. | 3-15 cm | 2-4 mm |
| Objetivo do trabalho | Identificar a influência da temperatura de carbonização na gaseificação ao CO ₂ | Aplicação de biomassa carbonizada em compostos de carbono e minério de ferro | Obtenção de carvões com diferentes teores de MV e Cfix. Incorporar e identificar sua influência em pelotas auto-redutoras. | Estudar as características de biomassas torrefeitas e carbonizadas e comparar com carvões para utilização em PCI |

3.5. Utilização de biomassa na siderurgia

O carvão vegetal é a biomassa mais utilizada na siderurgia. O Brasil é o único país do mundo que utiliza os chamados pequenos altos-fornos para produção de ferro-gusa com carvão vegetal. Este processo é muito utilizado por produtores independentes, os quais apenas produzem o ferro-gusa e vendem principalmente para usinas semi-integradas ou por usinas integradas a carvão vegetal. O uso de carvão vegetal em grandes altos-fornos é limitado devido à sua baixa resistência mecânica. Enquanto os maiores altos-fornos a carvão vegetal produzem em torno de 1.200t de ferro-gusa por dia, altos-fornos a coque são capazes de produzir mais de 10.000t de gusa por dia (Castro; Tavares, 2004). No Brasil, cerca de 30% da produção de ferro-gusa ocorre via altos-fornos a carvão vegetal (CGEE 2012). A Figura 3.4

mostra um esquema simplificado do sistema para a produção de ferro-gusa em um alto-forno a carvão vegetal de maneira efetiva.

Figura 3.4 Esquema simplificado do circuito da madeira até sua utilização em um pequeno alto-forno a carvão vegetal.



Fonte: NOGAMI; YAGI; SAMPAIO, 2004.

Diferentes espécies de eucalipto proporcionam as características mais adequadas para obtenção de um carvão vegetal de qualidade para a siderurgia. No entanto, outros tipos de biomassa têm sido estudados para produção de carvão vegetal e uso na siderurgia, como capim-elefante (FRANÇA *et al.*, 2012) e coco de babaçu (EMMERICH; LUENGO, 1996). Apesar destes variados tipos de biomassa estarem sendo estudados para a produção de carvão vegetal, uma das maiores perspectivas para a siderurgia está no uso da madeira como fonte de biomassa. Particularmente, o Brasil tem grande potencial dentro destes objetivos por ser um país tropical e com grande área que pode ser usada para o plantio de florestas energéticas (BIRAT; HANROT, 2006).

Além da produção de ferro-primário em altos-fornos a carvão vegetal (pequenos altos-fornos), a utilização de biomassa tem sido estudada, e até mesmo já praticada, de outras formas na siderurgia. A adição de diversas formas de biomassa em mistura para coqueificação tem sido estudada, apesar de produzir um coque mais reativo (DÍEZ; BORREGO, 2013). Matsumura *et al.* (2008) conseguiram adicionar 1,5% de biomassas lenhosas na mistura para coqueificação sem prejudicar a resistência o coque. Castro-Díaz *et al.* (2011) adicionaram *miscanthus* torrefeito em misturas para coqueificação, identificando que até 5% de adição não prejudicou a fluidez da mistura, podendo ser usado como aditivo alternativo. O uso de

biomassas na sinterização (OOI *et al.*, 2011; KAWAGUCHI; HARA, 2013) e em pelotas autorredutoras (NASCIMENTO; MOURÃO; CAPOCCHI, 1998) também tem sido estudado.

Apesar dos estudos sobre a utilização de biomassa na siderurgia estarem difundidos para todas as etapas do processo siderúrgico, uma das opções com maior potencial para o uso de combustíveis alternativos é o processo de injeção de combustíveis auxiliares na parte inferior do alto-forno. Uma das biomassas mais estudadas para injeção em altos-fornos a coque é o carvão vegetal. Atualmente este combustível só é injetado na prática em pequenos altos-fornos a carvão vegetal. A injeção de finos de carvão vegetal é praticada nas usinas integradas (MARQUES; PIMENTA, 2010), pois é gerada grande quantidade de finos durante o sistema de peneiramento do carvão vegetal (cerca de 7 a 10% em peso de finos, fração abaixo de 6 mm). A utilização deste subproduto, denominado “moinha”, no próprio forno através do processo de injeção permite o reuso deste material de forma nobre, já que em muitas vezes este acaba sendo desperdiçado no meio ambiente. Outra forma de utilização deste resíduo foi estudada por Bagatini (2011) para o uso em briquetes autorredutores.

A alta reatividade e combustibilidade do carvão vegetal são características positivas ao seu uso na injeção. Estudos que investigam a potencialidade de carvão vegetal ou biomassa de madeira torrefeita para injeção em altos-fornos a coque ainda são recentes e têm sido principalmente desenvolvidos por modelamento matemático ou em escala de laboratório. Alguns destes trabalhos serão apresentados a seguir.

Silveira *et al.* (2002) afirma que a injeção de biomassa nas ventaneiras dos altos-fornos apresenta várias vantagens metalúrgicas e ambientais. A injeção de finos de carvão vegetal foi matematicamente simulada. Os autores observaram que com o aumento da quantidade de finos de carvão vegetal injetado, houve uma redução do volume específico de escória, pois as cinzas do carvão vegetal são básicas (maiores proporções de CaO e MgO). Esta propriedade aliada ao seu menor teor (1,5 a 3% para o carvão vegetal *versus* 9 a 12% para o coque) possibilitou uma operação do forno com uma menor utilização de fundentes implicando em menor geração de escória.

Norgate e Langberg (2009) fizeram uma análise ambiental e econômica do uso de carvão vegetal como substituto de combustíveis fósseis na siderurgia. O estudo indicou que, baseado nos custos típicos de carvão mineral e vegetal, o uso do carvão vegetal não foi competitivo com o carvão mineral como substituo parcial ou total de carvão mineral e coque em usinas integradas e fonte de carbono em fornos elétricos à arco.

Babich, Senk e Fernandez (2010) procuraram investigar, através de diferentes técnicas e equipamentos de laboratório, a combustibilidade e reatividade do carvão vegetal *versus* carvão mineral. Os autores afirmam que além da vantagem ambiental, o uso do carvão vegetal na siderurgia proporciona vantagens econômicas, pois proporciona uma melhor qualidade do metal, aumento de produtividade e diminuição do *coque-rate* em consequência de suas propriedades, tais como: baixo teor de enxofre, alta razão carbono/cinzas e estrutura porosa estável com alta área superficial. Estes fatores são bastante positivos à incorporação desta matéria-prima em misturas com carvão e consequente uso como agente redutor e/ou combustível. No entanto, o alto teor de umidade, a baixa densidade e o menor poder calorífico comparado ao carvão, fazem com que a adição da biomassa deva ser feita de maneira que não acarrete num maior consumo de energia no processo siderúrgico.

Helle *et al.* (2009) analisaram o potencial econômico da injeção de biomassa (crua ou carbonizada a diferentes temperaturas) no alto-forno via modelos matemáticos. Os resultados mostraram que a injeção de biomassa no alto-forno pode ser economicamente viável se o seu preço estiver abaixo de um certo percentual do preço do carvão e do coque. O estudo também indicou a necessidade de pré-processamento da biomassa para injeção devido ao fato de que não se consegue alcançar uma alta produtividade no alto-forno com a injeção de um combustível auxiliar com alto teor de oxigênio e baixo poder calorífico. Ainda, segundo os autores, a pirólise à temperatura máxima de 250°C permitiu ao combustível alcançar um alto teor de carbono e poder calorífico sem excessivas perdas no rendimento.

Suopajarvi *et al.* (2013) fizeram um estudo de revisão avaliando a possibilidade de substituir parcialmente os combustíveis fósseis usados na siderurgia por agentes redutores provenientes de biomassa. Eles avaliaram diferentes processos termoquímicos de conversão de biomassas tais como pirólise lenta com a produção de carvão vegetal, pirólise rápida e a produção de bio-óleo e a produção do gás de síntese através da gaseificação. Eles ainda fizeram uma análise comparativa destes produtos com carvão pulverizado, óleos pesados e gás de topo reciclado do AF, respectivamente. Os autores fizeram uma análise dos impactos de processo e econômicos do uso destes bio-redutores na injeção no alto-forno. Os autores concluíram que do ponto de vista da fabricação de ferro primário, o carvão vegetal foi visto como combustível/agente redutor mais promissor por apresentar uma maior taxa de substituição biomassa/combustível fóssil, por sua produção ser relativamente fácil e descentralizada e a possibilidade de integração com outras aplicações que necessitem de calor e energia.

Castro *et al.* (2013) utilizaram um modelo matemático do alto-forno para simular a injeção simultânea de carvão vegetal e mineral pulverizados com enriquecimento de oxigênio. Os dados do modelamento foram comparados com dados reais de operação de um alto-forno e a situação de injeção simultânea de carvão vegetal e mineral foi simulada. Os resultados indicaram que a injeção combinada de 150 kg de carvão pulverizado e 100 kg de carvão vegetal por tonelada de ferro-gusa poderia levar a uma redução no consumo de coque, sendo a contribuição mais importante do trabalho a determinação de uma série de parâmetros operacionais compatíveis com o processo atual do alto-forno e que de outra forma seriam muito difíceis e caros de monitorar.

Wijayanta *et al.* (2014) indicaram em seu estudo de simulação numérica que a injeção de um “biochar” de carvalho com 27% de voláteis em comparação com um carvão alto volátil (44%) levou a uma redução na temperatura na região das ventaneiras concluindo que o teor de voláteis tem um papel importante na composição gasosa e temperaturas da zona de combustão.

Machado (2009) avaliou em escala de laboratório a viabilidade técnica de utilização do carvão vegetal, carvão mineral brasileiro (baixo *rank*), carvões minerais importados de médio e alto *rank*, além de misturas destes nas ventaneiras dos altos-fornos. A combustibilidade dos carvões foi avaliada num simulador da zona de combustão e a reatividade ao CO₂ dos carvões e misturas foi avaliada em termobalança e no forno *Tammann*. O carvão vegetal apresentou a maior reatividade em CO₂, seguido pelo carvão brasileiro e importados, e esta mesma ordem também foi observada quanto à combustibilidade no simulador. Para as misturas, foi verificado um comportamento não-aditivo na gaseificação quando da presença do carvão vegetal com os carvões minerais. O efeito da matéria mineral no caso específico da mistura entre o carvão brasileiro e vegetal foi analisado. O autor afirma que possivelmente ocorreu a formação de um composto eutético de baixo ponto de fusão e esse amolecido ou fundido dificultou a gaseificação da mistura.

Com o objetivo de aplicação em compostos de carbono e minério de ferro, Ueda *et al.* (2009), estudaram a carbonização a diferentes temperaturas e as características do produto carbonizado de uma biomassa de madeira (cedro). Amostras submetidas a aquecimento mais lento apresentaram área superficial maior que o dobro da área das amostras colocadas no forno já aquecido. A taxa de gaseificação das biomassas carbonizadas não pôde ser

diretamente relacionada com a área superficial BET. Ainda, as biomassas carbonizadas conservaram a estrutura tubular da madeira.

Babich, Senk e Fernandez (2010) produziram amostras de carvão vegetal a partir de três tipos de madeira (carvalho, oliveira e eucalipto) em um forno mufla tubular vertical a 360°C, 450-460°C e 560°C. Amostras de diferentes madeiras preparadas sob mesmas condições de carbonização apresentaram a mesma composição química, indicando que tais propriedades dependeram apenas das condições de carbonização e não do tipo de madeira. A área superficial dos carvões vegetais aumentou com a temperatura de carbonização e foi maior do que a área dos carvões minerais. Testes em termobalança, em um simulador da zona de combustão e em um forno de escala piloto indicaram que a combustibilidade dos carvões vegetais foi melhor ou comparável com a combustão dos carvões minerais típicos de injeção devido a sua estrutura altamente porosa e as amostras carbonizadas em mais alta temperatura foram mais reativas. Testes para avaliação da reatividade ao CO₂ em termobalança e forno *Tammann* também indicaram maior taxa de reação para os carvões vegetais. Ainda, a velocidade da reação aumentou exponencialmente com a temperatura na faixa de 900 a 1300°C e as diferenças entre carvões vegetais e minerais diminuíram nos testes a mais alta temperatura. Por fim, testes de misturas de coque com carvão vegetal revelaram que a presença do carvão vegetal levou à diminuição da reatividade ao CO₂ do coque. Uma análise da estrutura do coque em MEV mostrou a impregnação de um filme fino composto pelas cinzas do carvão vegetal na superfície da estrutura do coque. Tal filme, composto por uma mistura de CaO e álcalis presentes na cinza da biomassa pode ter “protegido” a superfície do coque de reagir com CO₂.

A biomassa é um combustível com alto teor de voláteis comparado ao carvão mineral. Em consequência, a injeção desta matéria-prima leva ao aumento de hidrogênio no alto-forno. Como já citado, existem vantagens da redução do minério pelo hidrogênio ao invés de CO. Uma matéria-prima mais semelhante à biomassa para injeção é o linhito que possui mais altos teores de oxigênio e hidrogênio comparado aos carvões. Há experiências industriais e mesmo de modelamento da injeção deste combustível, como relatam Jaffarullah e Ghosh (2005), porém com pouca divulgação científica.

Apesar de várias vantagens citadas acima para a utilização de carvão vegetal no alto-forno, um fator que pode influenciar na quantidade limite da sua utilização em altos-fornos a coque é a composição das cinzas. Apesar do baixo teor de cinzas, estas apresentam em sua

composição altos teores de álcalis e fósforo (Castro; Tavares, 2004). Este último é fragilizante do ferro-gusa e não é possível de ser eliminado nas condições em que opera o alto-forno (atmosfera redutora).

3.6. Estudos de combustão e reatividade de carvões e biomassas

Além dos estudos focados no uso de carvão vegetal em altos-fornos, o desenvolvimento desta tese está baseado no estudo de caracterização e testes de combustão e reatividade de chars de biomassas. A literatura é rica em estudos de caracterização, pirólise, combustão e gaseificação de chars de biomassas e carvões. Alguns destes estudos a respeito das características de chars de biomassas e carvões submetidos ao aquecimento serão apresentados a seguir.

É necessário ter em mente que diversos fatores afetam na reatividade de chars de materiais carbonosos tais como a história térmica, ou seja, as condições a que o material foi submetido previamente à reatividade ou ao longo da análise (temperatura, taxa de aquecimento) (CAI *et al.*, 1996), tipo de gás reagente e concentração (HAMPARTSOUMIAN *et al.*, 1993), pressão (WALL *et al.*, 2002; CETIN *et al.*, 2004), tamanho de partícula (DUTTA *et al.*, 1977) e ação de compostos catalisadores (GUPTA *et al.*, 2006). Estes podem ser considerados como inerentes aos parâmetros utilizados para avaliar a reatividade. Mas mais importante são os parâmetros inerentes ao material que vão diferenciar os combustíveis quando submetidos às mesmas condições, tais como composição química, estrutura (LU *et al.*, 2002; ARENILLAS *et al.*, 2004), porosidade (GALE; FLETCHER; BARTOLOMEW, 1995) e ainda no caso de carvões, *rank* e composição maceral.

Um dos desafios em comparar carvões e chars com relação à combustibilidade e reatividade e encontrar bases sólidas para explicar os comportamentos observados está no fato de que não existe um teste padrão para avaliar estes parâmetros. Existe uma variedade de equipamentos de análise térmica e fornos que possibilitam a avaliação destas características e cada grupo de pesquisa utiliza um procedimento experimental próprio.

A termogravimetria (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) tem sido amplamente utilizada no estudo de eventos térmicos e cinéticos durante a pirólise, gaseificação e combustão de materiais carbonáceos. Nesta técnica a perda de massa de uma amostra ocorre devido a reações gás-sólido e é medida em função do tempo, sob atmosfera e temperatura controladas. A taxa de aquecimento é relativamente baixa neste reator, da ordem de 5 a 50°C min⁻¹. Chama-se reatividade a taxa na qual o carvão/biomassa reage às condições da TGA e

ela está relacionada aos parâmetros do teste. Apesar da termogravimetria não simular as condições existentes num reator industrial, é possível a realização de estudos comparativos.

Simuladores da zona de combustão do alto-forno são importantes para avaliar a combustão em condições próximas às existentes, pois medidas diretas em fornos em operação são custosas e requerem sofisticados equipamentos. Tais equipamentos são, em geral, compostos por dois fornos, um de mais baixa temperatura ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) para pré-aquecimento do oxigênio e outro de mais alta temperatura ($\sim 1700^{\circ}\text{C}$) para simular as condições térmicas na zona de combustão. Também apresentam uma diferença de pressão semelhante à do alto-forno (~ 4 a 5 bar) e o grau de combustão é avaliado principalmente pelos gases coletados após o teste. Um exemplo de simulador é o construído na Universidade Técnica de Aachen – Alemanha – (RWTH), no Instituto de Siderurgia (IEHK) (SENK *et al.*, 2006). No Brasil, empresas como a Usiminas e a CSN e a Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) dispõem de simuladores da zona de combustão do alto-forno e um simulador bastante moderno e com melhorias, comparado a estes citados está sendo construído no Lasid - UFRGS (RECH *et al.* 2014).

Diversos autores utilizam fornos de queda livre (DTF – *Drop Tube Furnace*) para estudos relacionados à combustibilidade de carvões na zona de combustão. Os reatores de queda livre são usados para medir as taxas de combustão de um combustível em um fluxo de arraste e foram desenvolvidos principalmente para simular a queima de carvão em caldeiras. Estes reatores são considerados adequados para simular algumas das condições experimentadas pelas partículas ao ingressarem na região das ventaneiras, principalmente por suas altas de aquecimento, da ordem de 10^4 - 10^5 K/s, as quais são próximas às taxas da zona de combustão, da ordem de 10^5 - 10^6 °C/s (CARPENTER, 2006).

Inicialmente, estudos de combustibilidade em fornos DTF com vistas ao processo de PCI foram realizados com carvões, a fim de estudar a influência de fatores tais como temperatura (DU; CHEN; LUCAS, 2010; LU *et al.*, 2002) e tamanho de partícula (DU; CHEN; LUCAS, 2010) na eficiência da combustão. Em geral, os estudos são feitos com carvões de diferentes *ranks*, identificando a influência do *rank* no comportamento do carvão nas diferentes condições do DTF. Outros autores estudaram a influência da matéria mineral (Gupta *et al.* 2006) e dos voláteis e a possibilidade de interação dos voláteis com o char gerado (CHEN *et al.*, 2007). Especificamente, com vistas à combustão em PCI, Du, Chen e Lucas (2010) estudaram misturas de carvões no DTF e sua influência na eficiência da

combustão, enquanto muitos outros também estudaram objetivando a co-combustão em caldeiras (ARTOS; SCARONI, 1993; SAHU *et al.*, 2014).

O tempo de residência do carvão/char na zona de combustão é da ordem de milissegundos e é, de certa forma, simulado no DTF. Por este tempo tão curto, uma grande quantidade de material carbonoso não-queimado sai da zona de combustão e sobe com os gases ao longo da cuba e suas características serão de importância fundamental na sua reatividade. Desta forma, as características dos chars resultantes do DTF podem ser também associadas às características deste char incombusto e diversos autores atentaram para este tipo de estudo. Uma vez que a estrutura química é importante na reatividade de chars nas regiões mais altas do alto-forno, Lu *et al.* (2002) geraram chars a diferentes temperaturas no DTF, indicando que chars obtidos a mais alta temperatura foram mais aromáticos e apresentaram menor concentração de carbono amorfo. Testes no DTF e posterior análise da reatividade dos chars indicaram a alta combustibilidade de carvões sub-betuminosos altamente reativos do Sul do Brasil e a possibilidade do uso destes carvões em misturas com carvões importados no processo de PCI (KALKREUTH *et al.*, 2005). A influência da atmosfera e a possibilidade de associar a tecnologia de oxi-combustão ao PCI foi estudada por Borrego *et al.* (2008) com a avaliação do burnout, aparência ao microscópio e reatividade ao ar a 550°C de chars de carvões de diferentes *ranks* gerados em DTF, tendo o estudo sido complementado por Pohlmann *et al.* (2010) com a análise da área superficial e reatividade ao CO₂ dos chars gerados em diferentes composições O₂/N₂ e O₂/CO₂. A atmosfera de oxi-combustão não influenciou significativamente na estrutura e reatividade dos chars, indicando que a reciclagem do gás de topo com certa quantidade de CO₂ não implicaria em modificações no comportamento do char incombusto ao longo da cuba do alto-forno.

Levando em consideração que a maioria dos estudos a respeito do efeito catalítico de alguns metais na combustibilidade e reatividade de carvões são, em geral, conduzidos em testes de termogravimetria a baixas taxas de aquecimento, Zou *et al.* (2014) investigaram tal efeito nas condições de altas taxas de aquecimento do DTF e suas consequências na estrutura e reatividade dos chars resultantes. Chars provenientes da combustão catalítica apresentaram uma estrutura mais ordenada e menor área superficial mas maior reatividade do que chars de combustão convencional, indicando influência positiva no uso de catalisadores na combustão para PCI.

Estudos com biomassas no DTF com vistas à injeção em altos-fornos são recentes e escassos. Chen e Wu (2009) estudaram misturas de cascas de arroz com antracito e indicaram que sob as condições do DTF não houve nenhum efeito sinérgico entre eles. Em outro trabalho, Chen *et al.* (2012) avaliaram a combustibilidade em DTF de biomassas torrefeitas a 250 e 300°C comparando com resultados obtidos para um carvão alto volátil tipicamente usado em PCI. *Burnouts* acima de 80% foram alcançados para as biomassas torrefeitas a 250°C, enquanto que as biomassas preparadas a 300°C alcançaram conversões entre 70 e 80%, sendo menor que do carvão alto volátil (80%). Ainda, Du Chen e Lucas (2014) afirmaram que as propriedades combustíveis de biomassas pré-tratadas entre 300 e 500°C foram superiores às propriedades de um carvão baixo volátil e que estes combustíveis têm potencial para serem utilizados em misturas para injeção em altos-fornos. Além destes estudos realizados por um grupo de pesquisadores de Taiwan, não foram encontrados outros trabalhos com biomassas cruas, torrefeitas ou carbonizadas no DTF com vistas à injeção em altos-fornos.

Há, no entanto, diversos trabalhos a respeito da pirólise, combustão e gaseificação de biomassas em DTF e termobalança, incluindo estudos de carvão vegetal em termobalança objetivando PCI, dos quais pôde-se tirar bases para esta tese, os quais serão comentados na sequência.

Segundo a literatura, chars provenientes de biomassas obtidos em altas taxas de aquecimento apresentam alta área superficial e uma estrutura isotrópica e desordenada com morfologia semelhante à de chars de linhito ou de carvões sub-betuminosos (BORREGO; GARAVAGLIA; KALKREUTH, 2009). Já a área superficial de chars de carvões é muito menor do que dos chars de biomassa e, apesar da morfologia semelhante, a textura de chars de carvões é geralmente anisotrópica (BORREGO; ALVAREZ, 2007). Cetin *et al.* (2004) afirmam que chars de biomassas gerados no DTF apresentam principalmente macroporos e evidenciam características de fusão, pelo surgimento de superfícies mais lisas e cavidades esféricas. Alguns autores afirmam que fatores como alto teor de voláteis e alta umidade podem atuar de forma oposta no *burnout* das biomassas (WANG *et al.* 2014).

Ng *et al.* (2011) compararam dois carvões vegetais e um char de carvão alto volátil obtido em um forno que simula as condições de injeção em escala piloto quanto à combustibilidade em termobalança. As amostras foram aquecidas em atmosfera inerte até 950°C e então o gás foi trocado por ar e mantida a isoterma até a estabilização da perda de

massa. A combustibilidade dos carvões vegetais foi maior do que do char do carvão e foi atribuída à maior área BET dos primeiros. Enquanto os carvões vegetais apresentaram uma estrutura vegetal bem preservada o char do carvão apresentou cenosferas porosas típicas de altas taxas de aquecimento. O autor afirmou, no entanto, que um cuidado especial em relação ao teor de álcalis das cinzas dos carvões vegetais deve ser tomado a fim de não acarretar problemas no alto-forno.

Com a literatura acima, além de muitas outras não citadas, nota-se a importância dos parâmetros do processo nas características dos chars produzidos em diversas condições de combustão. A Tabela 3.4 sintetiza alguns destes estudos com biomassas e os diferentes parâmetros utilizados pelos autores.

Tabela 3.4 – Estudos de combustão e reatividade de biomassa e análise dos chars.

| | Biagini, Simone e Tognotti (2009) | Borrego, Garavaglia e Kalkreuth (2009) | Cetin <i>et al.</i> (2004) |
|----------------------|---|--|---|
| Tipo de biomassa | Cascas de cacau e <i>olive cake</i> | Resíduos florestais, casca de arroz e lascas de madeira | Pinus, eucalipto e bagaço de cana de açúcar |
| Temperatura | 400-800°C | 950°C | 950°C |
| Tempo de residência | 0,05 0,2-0,6 s | 0,3s | Variado |
| Equipamento | Forno de queda livre | Forno de queda livre | a) <i>wire-mesh</i> b) forno tubular c) forno de queda livre |
| Taxa de aquecimento | 1,2 a 3,3 x 10 ⁴ °C.s ⁻¹ | ~10 ⁵ °C.s ⁻¹ | Não especificado |
| Atmosfera | N ₂ | N ₂ e CO ₂ | a) 500°C.s ⁻¹ b) Baixa taxa e pressão atm. c) ~10 ⁵ °C.s ⁻¹ e pressão atm. |
| Tamanho de partícula | 90-150 µm | 36–75 µm | 50-2000 µm |
| Objetivo do trabalho | Análise de reatividade e morfologia dos chars obtidos no forno de queda livre | Avaliar as características dos chars obtidos no forno de queda livre em N ₂ e CO ₂ | Estudas a influência das condições de pirólise na estrutura e reatividade de chars de biomassa |

3.7. Estudos de reatividade de misturas de carvão com biomassa

Existe uma grande variedade de equipamentos para estudos de co-pirólise, co-combustão e co-gaseificação, permitindo que cada grupo de pesquisa desenvolva uma metodologia própria e defina como convêm os parâmetros dos testes, tais como temperatura, taxa de aquecimento, atmosfera, pressão etc. Por esta grande variedade de equipamentos,

parâmetros e variação nos tipos de matérias-primas estudadas, há grandes divergências no que diz respeito à existência ou não de um comportamento aditivo ou de interações entre os componentes da mistura. Os resultados encontrados acabam tornando-se particulares a cada situação.

Muitos autores encontraram que o comportamento na pirólise e na combustão de misturas de carvão e biomassa corresponderam ao comportamento dos componentes individuais de forma aditiva. Para citar alguns exemplos, Gil *et al.* (2010) estudaram a co-combustão de misturas de serragem de pinus com um carvão alto volátil em proporções de 5 a 80% em massa via testes não-isotérmicos em termobalança. Os autores não observaram desvios do comportamento esperado nas curvas obtidas experimentalmente. Lester *et al.* (2007) apresentaram um estudo de co-combustão via TGA com misturas de um carvão alto volátil e diferentes tipos de biomassa. As misturas foram aquecidas em N₂ até 900°C e então o gás foi trocado por ar, sendo a amostra mantida na isoterma até a estabilização da perda de massa. Uma vez que os resultados se mostraram aditivos, o método foi proposto como um modelo para identificar biomassas e suas proporções em misturas. Moghtaderi, Meesri e Wall (2004) estudaram a pirólise de misturas de carvão alto volátil com serragem de pinus em condições de baixa e alta taxa de aquecimento e não encontraram interações químicas entre os dois componentes, o rendimento em voláteis e os produtos gasosos foram tais como esperado.

Alguns autores verificaram que diferentes tipos de biomassa na mistura com um mesmo carvão ou maior ou menor proporção de biomassa na mistura pode apresentar diferentes comportamentos sinérgicos. Sahu *et al.* (2010) estudaram a combustão não-isotérmica em termobalança de misturas de um carvão médio volátil com serragem e casca de arroz termicamente tratadas a 300 e 450°C. Os autores encontraram que misturas de carvão com uma biomassa mais reativa não necessariamente resultam em melhor desempenho na combustão se comparadas a misturas do mesmo carvão com uma biomassa menos reativa. A incorporação de biomassas em misturas com carvão, em geral, elevou a taxa máxima de reação além do esperado, embora desvios negativos também tenham sido observados. Segundo Emami-Taba *et al.* (2013), o teor de biomassa na mistura com carvão é um dos fatores mais importantes na co-gaseificação. Vale destacar também que pela grande diferença de densidade da biomassa e do carvão, e por limitações de processo, a quantidade de biomassa incorporada em misturas tem um papel físico fundamental e deve ser levada em conta tanto quanto sua reatividade. Segundo Emami-Taba *et al.* (2013) a conversão do char pode ser intensificada na presença de biomassa pela sua alta reatividade a altos teores de hidrogênio e

oxigênio. A liberação dos voláteis deixa radicais livres que permitem uma intensificação das reações de consumo de char.

É comum na literatura encontrar desvios positivos de reatividade na co-pirólise e co-gaseificação de misturas devido à ação catalítica de metais alcalinos presentes nas cinzas da biomassa. Zhou (2002) mostrou que os metais alcalinos tenderam a formar compostos intercalados com carbono, tais como $-KCK$, aumentando a distância entre camadas e levando a uma expansão do volume da célula. Com isso, as ligações C-C existentes entre as camadas ficam enfraquecidas, intensificando a gaseificação. Rizkiana *et al.* (2014) encontraram que a co-gaseificação com vapor d'água de misturas de um carvão baixo volátil com diferentes tipos de biomassa foi catalisada pela ação de metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes nas cinzas das biomassas. Xu *et al.* (2014) estudaram a gaseificação com CO_2 de misturas de carvões e biomassas em termobalança via método não-isotérmico. Na faixa de temperatura da liberação dos voláteis o comportamento das misturas foi totalmente aditivo, mas no estágio de co-gaseificação as reações foram intensificadas, sendo atribuídas ao efeito catalítico dos metais alcalinos presentes na biomassa. Jeong *et al.* (2014) pirolisaram misturas de um carvão médio volátil com serragem de pinus em um forno de leito fixo em N_2 a diferentes temperaturas e então o gás foi trocado por CO_2 para os testes de gaseificação. As taxas de reação experimentais obtidas a $1000^\circ C$ para as misturas foram maiores do que as calculadas a partir dos componentes individuais e foram maiores quanto maior o teor de biomassa na mistura. A ação catalítica dos principais componentes das cinzas das biomassas (Ca e K) foi reportada por uma série de outros autores (ZHU *et al.*, 2008; MITSUOKA, 2011, YUAN *et al.*, 2012).

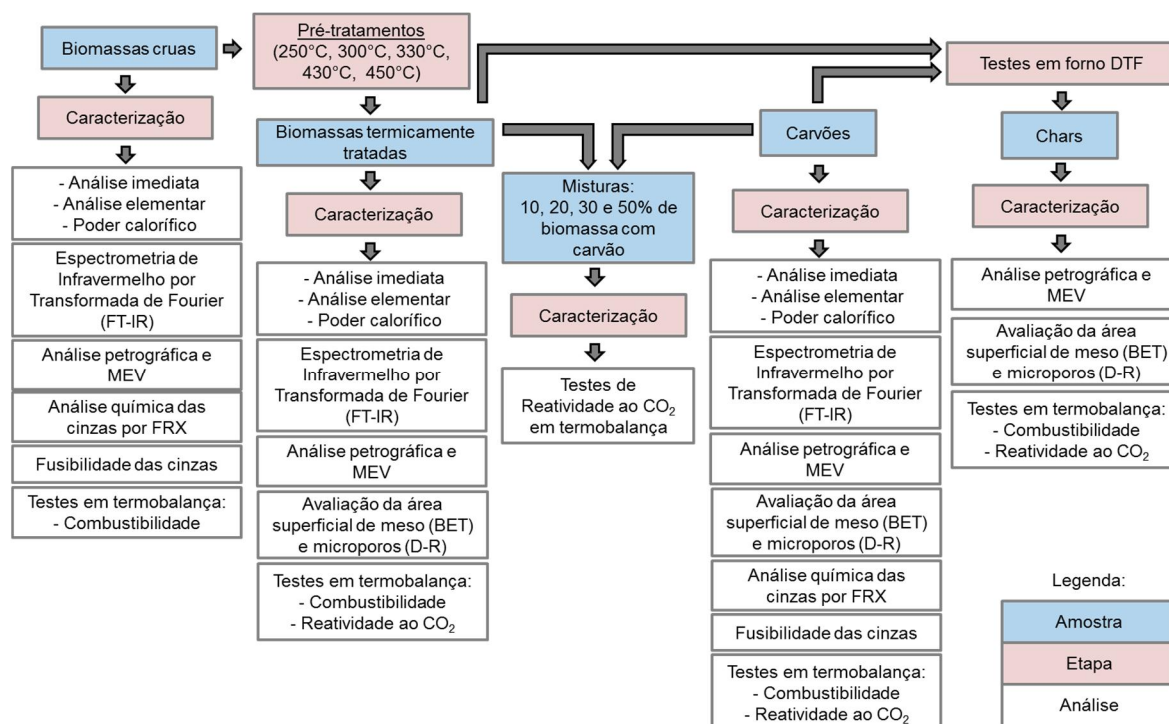
Como já reportado, Babich, Senk e Fernandez (2010) encontraram que CaO e outros álcalis presentes na cinza de um carvão vegetal formaram um filme que protegeu a superfície carbonosa, levando à diminuição da reatividade do coque. Radovic *et al.* (1983) ressaltaram a importância da dispersão do elemento catalisador (CaO) na gaseificação de chars de linho. Os autores observaram que em um char pirolisado a $700^\circ C$, o cálcio permaneceu disperso, pois não foi detectado via análise de raios-X. A $1000^\circ C$, no entanto, devido à decomposição dos grupos carboxil, o cálcio poderia ganhar mais mobilidade, favorecendo a formação e crescimento de cristalitos CaO , os quais foram identificados e se apresentaram pouco dispersos na estrutura. Desta forma, o elemento que antes agia como catalisador poderia agir de forma a desativar a gaseificação pela formação de uma barreira física. Já Huang *et al.* (2009) afirmaram que flocos contendo K e Na dispersos sobre a partícula de biomassa agiram

como centros de ativação, catalisando a formação de CO pelo char. Os mesmos autores também verificaram que a alta temperatura pode favorecer a cristalização de CaO, desativando a gaseificação. Ding *et al.* (2014) encontraram tanto efeito sinérgico causado pelo alto teor de K e por tamanha diferença nas reatividades do char da biomassa e do carvão, como também encontraram que o contato próximo das partículas de biomassa e carvão favoreceu a formação de $KAlSiO_4$, um composto inerte que pode ter inibido a gaseificação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desta tese foi dividido em etapas, as quais envolvem o trabalho com as matérias-primas “brutas”, como biomassas cruas e carvões, tratamento térmico das biomassas e sua caracterização, testes de combustibilidade em um forno de queda livre com posterior caracterização dos chars e testes de reatividade de misturas de biomassas termicamente tratadas e carvões. Para um melhor entendimento foi feito um fluxograma geral (Figura 4.1) que indica as diferentes etapas e quais testes foram feitos para cada tipo de matéria-prima/amostra ao longo do trabalho. A descrição de cada teste de caracterização será apresentada na sequência bem como detalhes e cuidados específicos que foram tomados dependendo do tipo de amostra. Testes normatizados e/ou bem conhecidos foram brevemente descritos, enquanto que um maior detalhamento foi dado a testes menos comuns/conhecidos ou cuja metodologia não é amplamente utilizada no estudo de carvões e biomassas.

Figura 4.1 Fluxograma mostrando as diferentes etapas e amostras deste trabalho e os testes de caracterização realizados.



4.1. Matérias-primas

Para o desenvolvimento desta tese foram selecionadas as seguintes biomassas: cavacos de madeira do tipo *softwood* de *Pinus illiotis* (Pin), cavacos de madeira do tipo *hardwood* de *Acacia mangium* (Aca) e de *Eucaliptus saligna* (Euc), resíduos finos do processamento de carvão vegetal provenientes de Minas Gerais (moinha de carvão vegetal de eucalipto - Mcv) e caroço de azeitona proveniente de *Olive europaea* (Caz) (Espanha).

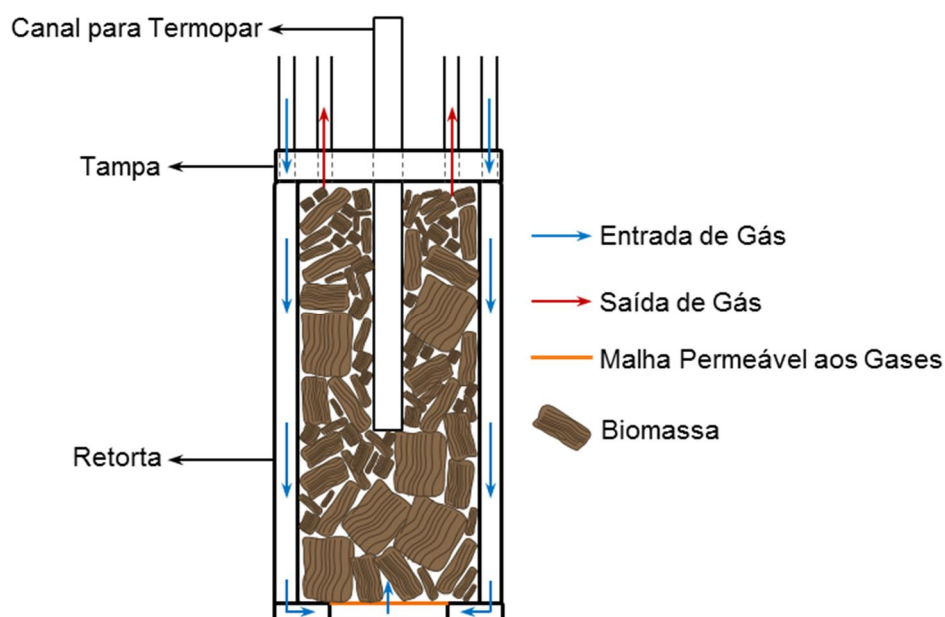
As biomassas de madeira foram recebidas com alto teor de umidade e foram pesadas e expostas ao ar em ambiente fechado durante uma semana para atingirem uma umidade de equilíbrio. Após este período, a pesagem indicou a eliminação dos seguintes teores de umidade: Aca – 15,73%, Euc – 51,48% e Pin – 43,14%. O material seco foi 100% passante em 19 mm e foram retirados os finos abaixo de 0,149 mm (100 *mesh*). O caroço de azeitona foi recebido já seco no seu tamanho de comercialização, abaixo de 5 mm.

Os carvões minerais principais desta tese são tipicamente utilizados em PCI, sendo um colombiano betuminoso alto volátil (*Cucuta* - CT) e um canadense betuminoso médio volátil (*Cardinal River* – CR). Pela disponibilidade de dados já existentes e a fim de ampliar a faixa de *rank* nas comparações, utilizou-se também dois carvões australianos, um médio (*Black Water* - BW) e um baixo volátil betuminoso (*Jellinbah* – JB), principalmente na etapa de testes de combustibilidade em DTF.

4.2. Tratamento térmico das biomassas

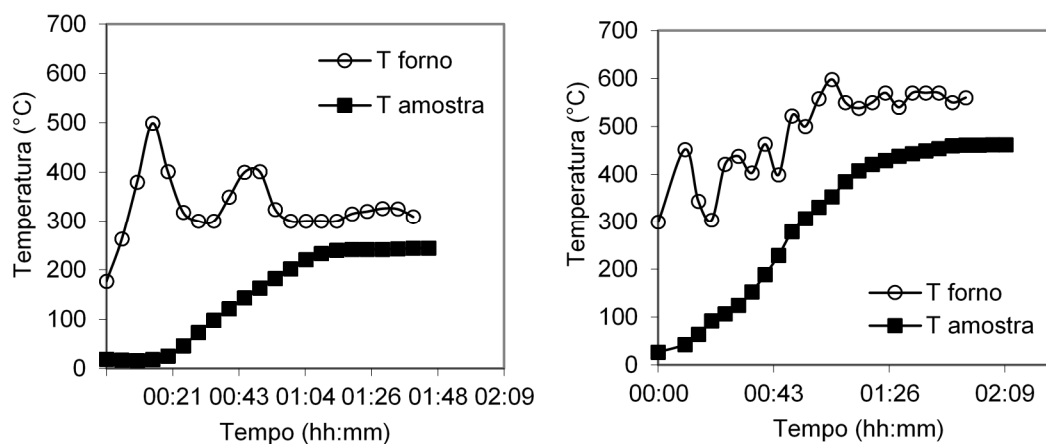
As biomassas foram termicamente tratadas em diferentes temperaturas, desde aquelas consideradas de torrefação até temperaturas de carbonização. Os tratamentos foram conduzidos em um forno vertical adaptado ao processo de pirólise utilizando uma retorta conforme a Figura 4.2.

Figura 4.2 Esquema da retorta utilizada para o tratamento térmico das biomassas em forno vertical.



A retorta apresentada na Figura 4.2 é formada por dois cilindros concêntricos, sendo as dimensões de 155 mm de altura e 65 mm de diâmetro para o cilindro externo e 142.5 mm de altura e 48 mm de diâmetro para o cilindro interno. A tampa possui próximo à extremidade 2 canais para entrada do gás, o qual desce por entre as paredes dos cilindros de forma que seja pré-aquecido e então sobe passando pela amostra dentro da retorta, saindo por outros 2 canais cerca de $\frac{1}{4}$ de distância das extremidades. O gás utilizado para os tratamentos térmicos foi N_2 à 50 ml min^{-1} . Um termopar posicionado em um poço no centro da retorta permitiu o controle da taxa de aquecimento e da temperatura do teste. O perfil de temperaturas do forno foi ajustado de maneira que a taxa de aquecimento no centro da retorta ficasse entre 5 e $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Os perfis de temperatura do forno e no centro da retorta (amostra) são apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.3 Perfis de temperatura dos testes de torrefação a 250°C (esquerda) e carbonização a 450°C (direita) da amostra de eucalipto.



As temperaturas médias de tratamento foram: 250 e 300°C (torrefação), 330°C (intermediária entre torrefação e carbonização – alguns autores denominam materiais tratados entre a temperatura de torrefação até 350°C de “pirochar” (Antal *et al.*, 1990) e 430 e 450°C (carbonização a baixa temperatura). Especificamente, as temperaturas de 330 e 430°C foram escolhidas a fim de gerar um produto com mesmo teor de voláteis dos carvões Cucuta e Cardinal River A, respectivamente. Em todos os casos foi permitida uma variação de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ na medida da temperatura do termopar no centro da retorta. Foi contado um tempo de 30 min a partir do momento em que a amostra alcançou a temperatura média menos 10°C, tendo a amostra permanecido no forno por este tempo de maneira que não ultrapassasse a temperatura média +10°C. Testes preliminares indicaram poucas diferenças nos teor de carbono da madeira para tempos de residência de 30, 60 e 90 min, por esta razão optou-se pela isoterma de 30 min. Supõe-se que o material disposto próximo às paredes da retorta tenha alcançado uma temperatura mais alta, devido ao baixo coeficiente térmico da madeira. No entanto, o gradiente térmico entre parede e centro da retorta é desconhecido. A Figura 4.4 mostra todas as biomassas estudadas e em quais temperaturas cada uma foi tratada.

Figura 4.4 Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados para cada biomassa.

| | |
|--------------------|-----------------------|
| Acácia | 250 e 450°C |
| Eucalipto | 250, 330, 430 e 450°C |
| Pinus | 250 e 450°C |
| Caroço de azeitona | 250, 300 e 450°C |

Para cada teste no forno de pirólise, foram utilizados em média 40 g de cavacos (no caso do caroço, coube aproximadamente 60g de amostra) previamente secos a 50°C em estufa. O rendimento em massa variou de acordo com a temperatura de tratamento, sendo menor quanto maior a temperatura, conforme segue: 250°C – 70%, 300°C – 38%, 330°C – 45%, 430°C – 30% e 450°C – 30%. Para cada temperatura foi produzida amostra suficiente para a caracterização e testes de combustibilidade e reatividade que serão descritos adiante.

4.3. Caracterização das amostras

Além de permitir um melhor conhecimento do material, a caracterização das matérias-primas foi conduzida com o objetivo de avaliar se suas propriedades satisfazem àquelas necessárias para utilização no alto-forno. A descrição dos testes é dada a seguir, onde será indicada a metodologia e para quais amostras tal teste foi feito.

4.3.1. Caracterização química

Caracterização básica realizada para todas as biomassas cruas e termicamente tratadas e para os carvões.

Análise imediata: determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (por diferença). Equipamento: Analisador Termogravimétrico da LECO Corporation modelo TGA 701. Norma ISO 17246 (2010). Local da análise: INCAR.

Análise elementar: indica a composição química do material em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio (LECO CHN-2000), enxofre total (LECO S-144DR) e oxigênio (por diferença). Norma ISO 17427 (2005). Local da análise: INCAR.

Poder calorífico: avaliação do calor produzido pela combustão completa do material a volume constante. Equipamento: bomba calorimétrica LECO AC-300. Norma ISO 1928. Local da análise: INCAR.

4.3.2. Caracterização das cinzas

Foi realizada a caracterização das cinzas do eucalipto e dos carvões CT e CR. As cinzas foram obtidas em forno mufla, conforme a norma de determinação de cinzas na análise imediata, sendo as temperaturas máximas de 750°C para determinação dos componentes majoritários das cinzas e 815°C para os testes de fusibilidade.

Composição química das cinzas: análise feita de maneira a determinar o teor dos seguintes elementos nas cinzas: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, Ti, e Mn. Técnica: espectrometria de fluorescência de Raios-X. Norma ASTM D4326. Local da análise: INCAR.

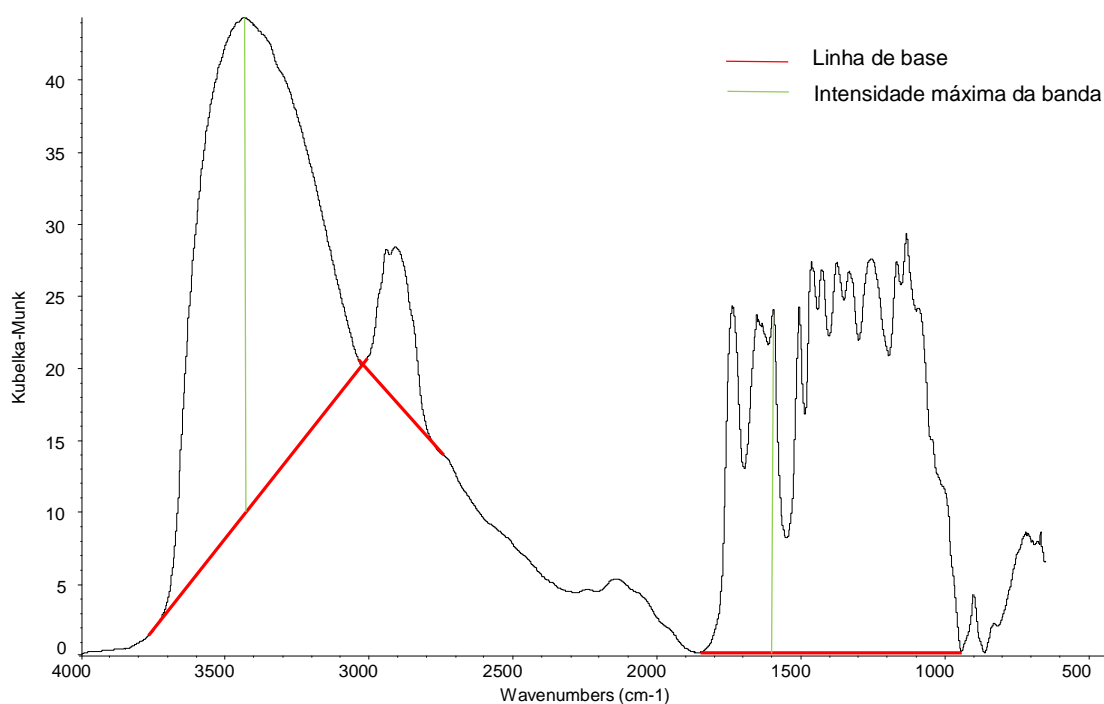
Fusibilidade das cinzas: determinação de temperaturas características durante o processo de fusão das cinzas: temperatura de deformação (DT), temperatura de esfera (ST), temperatura de semi-esfera (HT) e temperatura de fluidez (FT). Equipamento: Microscópio de Aquecimento LEITZ 1600. Normas: DIN 51719 e DIN 51730/98. Local de análise: LASID/UFRGS.

4.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um feixe de radiação infravermelha passa através da amostra gerando um espectro que indica qual fração da radiação incidente foi absorvida em uma energia particular. Tal energia representa a frequência de vibração de parte da molécula. Com isso é possível identificar os grupos funcionais característicos da amostra, ou seja, sua estrutura química (STUART, 2004). Esta técnica é bastante utilizada na determinação do efeito da pirólise nos grupos funcionais de biomassas e carvões (SOLOMON *et al.*, 1990; IBRAHIM *et al.*, 2013; PARK *et al.*, 2013).

Os espectros de infravermelho foram coletados no INCAR em um espectrômetro Nicolet 8700 equipado com um detector de telureto de cádmio e mercúrio (MCT-A) resfriado com nitrogênio líquido e foi utilizado um acessório de refletância difusa (DRIFT) para análise de material sólido pulverizado. Foram analisadas amostras de biomassa cruas e termicamente tratadas e de carvões, todas com granulometria < 250 µm. A obtenção dos espectros deu-se com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras. A intensidade máxima (I) das principais bandas de absorção foi medida conforme exemplo na Figura 4.5.

Figura 4.5 Espectro FTIR típico obtido para uma biomassa de madeira.



Foram feitas relações entre determinadas bandas através de suas intensidades máximas de maneira a descrever as mudanças decorrentes dos tratamentos térmicos na estrutura das biomassas. Além disso, a estrutura das biomassas foi comparada às estruturas observadas nas amostras de carvão.

4.3.4. Análises em microscópio

Estrutura e morfologia em MEV: as imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram tomadas em amostras pulverizadas, coladas em fita de carbono e metalizadas com ouro. A tensão do feixe utilizada variou de 15 a 20kV. Foram feitas análises nos microscópios Jeol 6060 e Jeol 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica e Zeiss EVO50 do Centro de Nanociência e Nanotecnologia, todos na UFRGS, além do Quanta FEG 650 do INCAR.

Estrutura e morfologia em MO: para observação em microscópio ótico (MO), as amostras foram embutidas em resina de poliéster, lixadas e polidas. Para as amostras cruas e torrefeitas foram tomadas fotomicrografias sob luz branca refletida e luz fluorescente. Para as amostras de biomassa carbonizadas, carvões e chars foram tomadas fotomicrografias sob luz branca. O microscópio utilizado foi um Leica DMP 4500P com objetivas de 50x e imersão em óleo. Local de análise: INCAR.

Análise petrográfica: determinação dos constituintes macerais no carvão (vitritina, inertinita e liptinita) e do poder refletor da vitritina em microscópio ótico de luz polarizada (MOLP). Normas ISO 7404/3-1984: determinação da composição dos grupos macerais e ISO 7404/5-1984: determinação da refletância da vitritina. Apesar da biomassa não possuir os constituintes macerais, foi realizada análise do poder refletor das paredes das amostras termicamente tratadas e dos chars. Devido às paredes muito finas das biomassas e dos chars, não foi possível tomar 100 medidas conforme a norma nas diferentes formas de biomassa. Foi feita uma varredura por toda a amostra e tomadas tantas medidas quanto possível. Local de análise: INCAR.

4.3.5. Área superficial

A avaliação da área superficial dos poros foi feita pelos métodos isotérmicos de adsorção de N₂ a -196°C para análise dos mesoporos e adsorção de CO₂ a 0°C para análise dos microporos. O CO₂ como adsorbente tem maior acessibilidade aos microporos na temperatura de análise (UNSWORTH *et al.*, 1991) e por esta razão estas duas técnicas se complementam. A teoria de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) foi aplicada nos dados de adsorção com N₂ no intervalo de pressões relativas entre 0,05 e 0,3 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a teoria de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) aplicada para os dados de adsorção com CO₂ obtidos abaixo de 0,035 torr (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947). Foram analisadas as biomassas termicamente tratadas, os carvões e os chars. Antes da análise a amostra foi submetida a vácuo (da ordem de 10⁻⁶ mmHg) e aquecimento para eliminação de umidade e impurezas. O aquecimento foi realizado a 5°C min⁻¹ em duas etapas: (1) aquecimento até 90°C com isoterma de 1h; (2) carvões: mantidos a 90°C em isoterma de 4h; biomassas torrefeitas: aquecimento de 90 até 150°C mantidos na isoterma por 4h, biomassas carbonizadas e chars: aquecimento de 90 até 350°C mantidos na isoterma por 4 h. Tais temperaturas são mais baixas que as temperaturas de tratamento prévio das amostras e foram escolhidas de forma que a amostra não sofresse nenhuma alteração em sua estrutura. Equipamento: Micromeritics ASAP 2020. Local de análise: INCAR.

4.4. Combustibilidade em termobalança

Todas as amostras desta tese (biomassas cruas, termicamente tratadas, carvões e chars) foram estudadas quanto a sua combustibilidade em termobalança. Os testes com as biomassas e carvões foram conduzidos em uma termobalança Perkin Elmer TG 7

localizada no INCAR com aproximadamente 13 mg de amostra em granulometria $< 212 \mu\text{m}$, desde 50 até 900 °C a 20 °C min^{-1} em ar à vazão de 50 ml min^{-1} .

A derivada primeira da curva de perda de massa (DTG) é conhecida tipicamente como perfil de combustão, do qual é possível obter determinadas temperaturas características da amostra, tais como temperatura inicial de reação (T_i), definida como a temperatura na qual a reatividade alcança 1/5 da reatividade máxima (Alonso *et al.*, 2001a), temperatura de máxima reação (T_{max}) e temperatura final de reação (T_f) (quando a combustão encerra). A taxa máxima de reação (em base seca e isenta de cinzas) foi calculada conforme $R_{ar} = -1/m_o (dm/dt)$, onde m_o é a massa inicial da amostra.

4.5. Reatividade ao CO_2 de misturas de biomassa com carvão

Cabe ressaltar a importância da realização de testes de reatividade ao CO_2 na termobalança. No alto-forno, o char incombusto que não queimou totalmente na zona de combustão segue com o fluxo gasoso subindo ao longo da carga. Ao subir com a carga este encontra uma região rica em CO_2 , disputando com o coque nas reações de gaseificação. Embora a avaliação da reatividade ao CO_2 em termobalança não simule as reais condições as quais o char está submetido no alto-forno (como por exemplo, de pressão e de composição gasosa), as taxas de reação de diferentes chars podem ser comparadas, dando um indicativo do seu comportamento quando submetidos a condições semelhantes.

O estudo de misturas é importante porque no PCI são injetadas atualmente misturas com 2 ou 3 carvões. A literatura indica que misturas de carvões com biomassas podem apresentar comportamentos não-aditivos e que componentes de um ou outro material podem agir tanto como catalisadores quanto inibidores nas reações de gaseificação. Por ser uma matéria-prima nova e por razões econômicas, a adição de biomassas nas misturas de PCI, quando aplicada e ao menos no início, deve ser como um componente minoritário. Por esta razão os teores de biomassa adicionados aos carvões nas misturas estudadas não ultrapassaram 50% em massa.

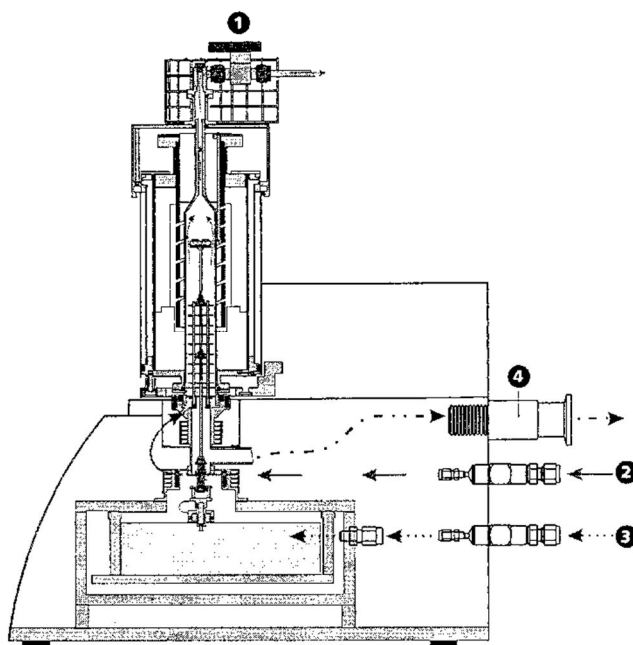
Foram confeccionadas misturas com proporções de biomassas termicamente tratadas entre 10 e 50% em massa com os carvões CT e CR a fim de identificar sua reatividade ao CO_2 . Foram elaboradas misturas de aproximadamente 5 g a partir das amostras $< 212 \mu\text{m}$ e as misturas foram então moídas $< 80 \mu\text{m}$ (granulometria semelhante à granulometria de carvão para PCI). As misturas passaram 24h num misturador e tomou-se o cuidado de homogeneizar bem a amostra antes de cada teste na termobalança. Todas as proporções estudadas são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composições das misturas estudadas quanto à reatividade ao CO₂.

| Carvão + biomassa | Proporções |
|-------------------|---------------------|
| CT + Euc-ca | 50% CT + 50% Euc-ca |
| | 70% CT + 30% Euc-ca |
| | 80% CT + 20% Euc-ca |
| | 90% CT + 10% Euc-ca |
| CR + Euc-to | 50% CR + 50% Euc-to |
| | 70% CR + 30% Euc-to |
| | 80% CR + 20% Euc-to |
| | 90% CR + 10% Euc-to |
| CR + Euc-3 | 70% CR + 30% Euc-3 |
| | 80% CR + 20% Euc-3 |
| | 90% CR + 10% Euc-3 |
| CR + Euc-ca | 50% CR + 50% Euc-ca |
| | 80% CR + 20% Euc-ca |
| | 90% CR + 10% Euc-ca |

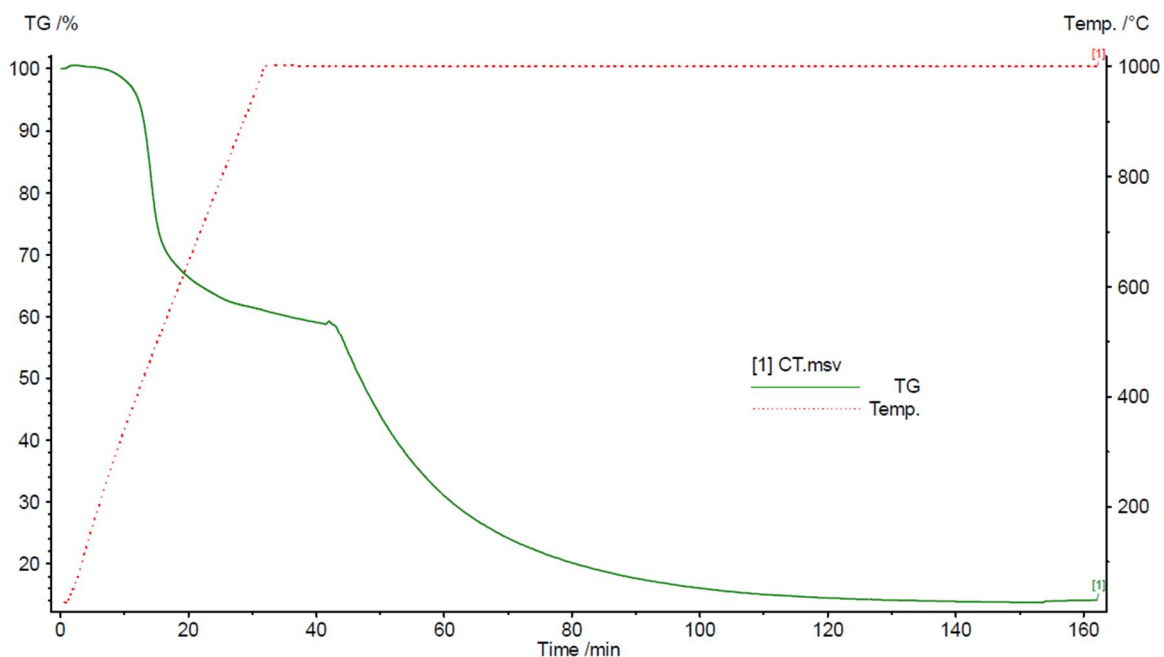
Os testes de reatividade ao CO₂ foram realizados em uma termobalança Netzsch, modelo STA 409 PC Luxx no LASID. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 4.6. O forno pode trabalhar desde a temperatura ambiente até 1500°C. A entrada para gases se dá na parte inferior e a saída dos gases na parte superior. No interior do forno, o cadinho de alumina tipo prato é sustentado por um termopar Pt-PtRh10% (tipo S), protegido por um tubo de alumina. O termopar possui em seu envoltório anéis protetores de radiação e está conectado ao braço da balança analítica, o que permite registrar durante o teste, as variações de massa da amostra.

Figura 4.6 Esquema da termobalança Netzsch 409 PC. 1) Saída de gases. 2) Entrada do gás de purga. 3) Entrada do gás protetor para a balança. 4) Saída para bomba de vácuo.

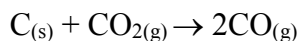


Foram utilizadas 20 mg de amostra em um cadinho de alumina tipo prato. Além das misturas, os carvões e biomássas individuais também foram analisados. Um exemplo de curva de perda de massa é apresentado na Figura 4.7, onde é possível observar a perda de massa em função do tempo (eixo das ordenadas à esquerda) e temperatura (curva pontilhada, cuja leitura é feita no eixo das ordenadas à direita). Os testes foram feitos em duas etapas. Na primeira etapa (pirólise), o material foi aquecido de 40°C a 1000°C, à taxa de 30°C min⁻¹, sob fluxo de N₂ a 60 ml min⁻¹, e após alcançar a temperatura de 1000°C, foi mantido na isoterma por mais 10 min sob fluxo de N₂, buscando a estabilização da perda dos voláteis. Após, na segunda etapa (gaseificação), a atmosfera foi trocada por CO₂ à mesma vazão, até a estabilização da perda de massa pela gaseificação.

Figura 4.7 Curva típica de perda de massa obtida nos testes de reatividade ao CO₂. Amostra: CT.



Na etapa de gaseificação com injeção do gás oxidante (CO₂), a perda de massa ocorreu devido ao consumo de carbono presente na amostra, referente à reação de *Boudouard*:



A partir desta etapa do teste calculou-se a conversão, ou seja, a fração de matéria carbonosa que reagiu com o gás em função do tempo, dada pela equação

$$X = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_c)} \times 100$$

na qual, m_0 é a massa quando inicia o consumo de carbono pelo gás reagente (CO₂), m é a massa em um determinado tempo de reação e m_c é a massa das cinzas.

A taxa da reação aparente (reatividade), indicando o consumo de reagente em função do tempo de reação foi determinada da mesma forma que a taxa para os testes de combustibilidade, conforme a equação

$$R = -1/m_0 (dm/dt)$$

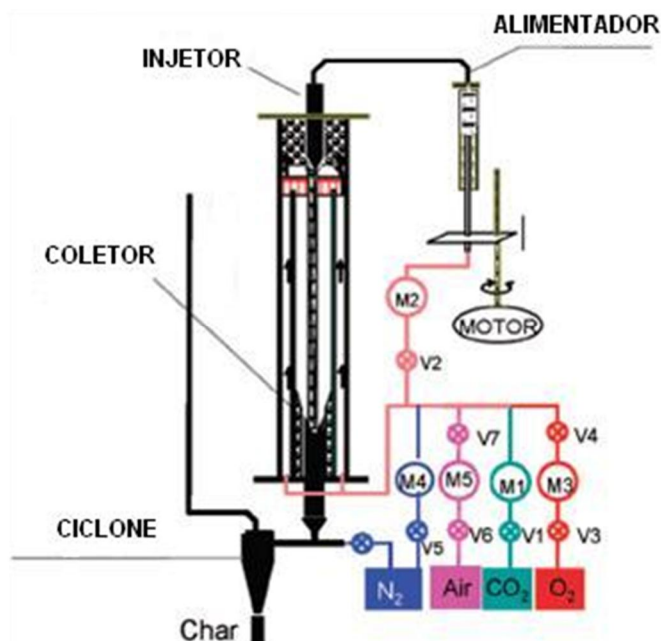
na qual, m_0 é a massa inicial isenta de cinzas (em miligramas) e dm/dt é a variação da perda de massa (miligramas) no instante de tempo t (em minutos), logo, a taxa da reação R foi representada em min^{-1} .

Pelo fato de análises de reatividade em termobalança não serem padronizadas, a reatividade pode ser avaliada de diferentes formas, tais como reatividade máxima, reatividade média ou reatividade a uma determinada conversão. Diversos autores expressam reatividades em níveis específicos de conversão na comparação da reatividade de chars (DUTTA *et al.*, 1977; ADSCHIRI; FURUSAWA, 1986; ALVAREZ *et al.*, 1998; MILENKOVA *et al.*, 2003; OLLERO *et al.*, 2002; KASTANAKI; VAMVUKA, 2006; RATHNAM *et al.*, 2009b). A justificativa está no fato de que a reatividade a qualquer conversão pode ser expressa em função de uma reatividade representativa, conforme $R_x = f(X) \cdot R_{\text{conversão representativa}}$, sendo $f(X)$ uma curva normal com $f(\text{conversão representativa}) = 1$. Devido a dificuldades experimentais de se obter a taxa máxima da reação, a qual ocorreu nos primeiros instantes da segunda etapa do teste, a variação da reatividade com a conversão foi o parâmetro considerado mais adequado para a apresentação dos resultados. Foram tomados os valores de reatividade a diferentes níveis de conversão (20, 40, 50 e 60%), além do tempo em que a amostra levou para chegar a estes níveis de conversão a fim de observar se as tendências seriam as mesmas.

4.6. Análise da combustibilidade em forno de queda livre

A combustibilidade das biomassas termicamente tratadas e dos carvões foi avaliada no forno DTF do INCAR. Este forno é formado por dois tubos concêntricos de alumina (70 e 50 mm de diâmetro interno, 1,3 e 1 m de altura, respectivamente) e opera até 1550°C. Um esquema do forno é mostrado na Figura 4.8.

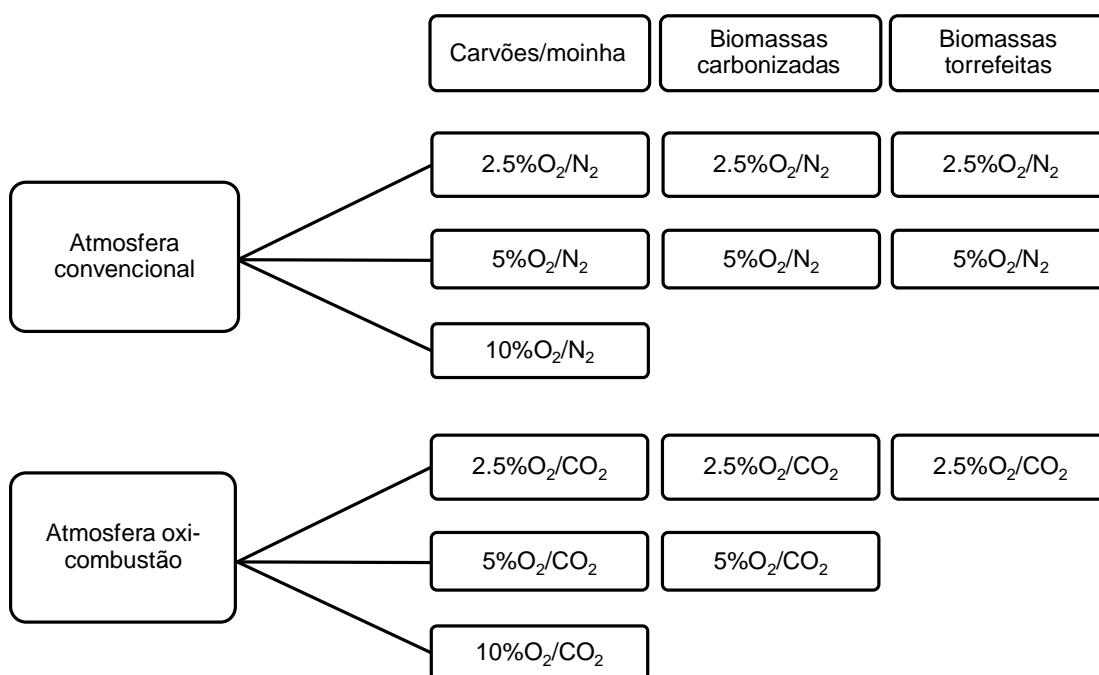
Figura 4.8 Esquema do forno DTF utilizado para preparação de chars. M: medidor de fluxo, V: válvula



Fonte: BORREGO; ÁLVAREZ, 2007.

O gás reagente é injetado via dois caminhos diferentes. No primeiro caminho, o fluxo é injetado na parte inferior do forno entre os tubos de alumina interno e externo (conforme flechas na Figura 4.8). Durante a subida o gás é aquecido e ao chegar ao topo, forçado a entrar no tubo interno, descendo por este último e deixando o reator através do coletor. Outro caminho seguido pelo gás reagente é o que passa pela válvula 2 (indicada na Figura 4.8 como V2). Este fluxo, ao passar pelo alimentador segue transportando a amostra até o tubo interno de alumina onde é agregado ao primeiro fluxo. Um terceiro fluxo de nitrogênio é injetado na parte inferior do reator a fim de resfriar as partículas e otimizar sua coleta. O tempo de residência das partículas é estimado conforme a posição do injetor e do coletor e pela velocidade e fluxo dos gases no interior do forno e neste trabalho foi 20 ms. A taxa de alimentação foi de $1 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ na granulometria de 36-80 μm . Convém ressaltar da dificuldade em se obter quantidade razoável de amostra para posterior análise. Com a alimentação de $1 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ e o elevado grau de conversão de algumas amostras, poucos miligramas foram recuperados, principalmente para os chars das biomassas torrefeitas, impedindo que todas as análises com char pudessem ser realizadas. A temperatura de preparação dos chars foi 1300°C . A composição gasosa foi alcançada com misturas de ar e N_2 e O_2 e CO_2 . A composição gasosa e a sequência de experimentos realizadas são mostradas na Figura 4.9.

Figura 4.9 Esquema das atmosferas para obtenção dos chars no DTF.



Conforme a Figura 4.9, as amostras foram alimentadas no DTF em diferentes composições de O_2/N_2 (atmosfera convencional) e O_2/CO_2 (atmosfera de oxidação). A injeção do material numa atmosfera com baixo teor de oxigênio (2.5%) leva à desvolatilização sem uma considerável combustão e evita a formação de fuligem. A injeção com 5% a 10% O_2 garante *burnouts* na faixa de 60 a praticamente 100%, dependendo do material ou do tipo de carvão (BORREGO *et al.*, 2008). Tais atmosferas foram escolhidas de maneira a simular a queima rápida sofrida pelo combustível ao ingressar na zona de combustão e o progresso da combustão, comparando os chars gerados em diferentes teores de oxigênio.

Foram escolhidas atmosferas de oxidação com os mesmos teores de oxigênio das atmosferas convencionais a fim de comparar os dois tipos de “queima”. Esta atmosfera é bastante estudada em fornos DTF para carvões (RATHNAM *et al.* 2009a, 2009b; BORREGO; ALVAREZ, 2007; LI *et al.*, 2010a, 2010b; BRIX *et al.*, 2010; BORREGO *et al.*, 2007) com vistas à aplicação desta tecnologia em centrais térmicas. No entanto, pela possibilidade de reciclagem do gás de topo do alto-forno, estudos prévios também já estudaram a reatividade de chars em atmosferas de oxidação com vistas à aplicação no PCI (POHLMANN *et al.*, 2010).

A eficiência da combustão (*burnout*) foi calculada pelo método *ash tracer*, o qual é um balanço de massa entre a quantidade de cinzas no combustível que entra e no char que sai do reator, conforme a Equação 4.1 a seguir:

$$Burnout (\%) = \left[1 - \left(\frac{Cz_{carvão}}{100 - Cz_{carvão}} \right) \left(\frac{100 - Cz_{char-comb.}}{Cz_{char-comb.}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Na Equação 4.1, o termo $Cz_{carvão}$ se refere ao teor de cinzas presente no carvão/biomassa original e o termo $Cz_{char-comb.}$ se refere ao teor de cinzas presentes no resíduo da combustão.

4.7. Caracterização dos chars obtidos no forno de queda livre

Combustibilidade em termobalança

Os teores de cinzas nos materiais originais e nos chars (coeficientes da equação 4.1) foram determinados conforme o método descrito no item 4.6. As temperaturas características dos chars foram extraídas a partir dos perfis de combustão.

Análises em microscópio

Os chars obtidos no DTF foram caracterizados conforme a estrutura em microscópio ótico e MEV e foi medido o poder refletor das paredes das amostras preparadas em 2.5% O₂/N₂. A metodologia das análises foi tal como descrita no item 4.3.4, à exceção das fotomicrografias dos chars que foram tomadas sob luz polarizada incidente com placa de retardo de 1λ.

Área superficial

As análises foram realizadas tal como estão descritas no item 4.3.5.

Análise da reatividade em termobalança

Os testes de reatividade ao CO₂ foram realizados nas mesmas condições que no item 4.5, porém, a quantidade de amostra utilizada foi 8mg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características das matérias-primas

5.1.1. Caracterização química

A caracterização química de todas as amostras estudadas nesta tese - biomassas cruas e tratadas termicamente e carvões - pode ser vista na Tabela 5.1. As biomassas cruas são caracterizadas por um alto teor de matéria volátil e oxigênio e baixos teores de cinzas, carbono, nitrogênio e enxofre quando comparadas com os valores dos carvões. O teor de umidade próximo a 10% das biomassas cruas é um fator negativo para seu uso para injeção, pois a utilização de um combustível úmido eleva o consumo de energia no AF, bem como dificulta o seu manuseio. Já o teor de cinzas bastante baixo das biomassas de madeira é muito positivo para seu uso no AF, pois menos calor será desperdiçado pela incorporação e fusão das cinzas na escória e menor a quantidade de escória por tonelada de gusa. Além disso, maior a produtividade e menores os custos de operação quanto menor o teor de cinzas do combustível utilizado no AF. O poder calorífico superior (PCS) das biomassas cruas também é baixo comparado ao dos carvões. Poucas diferenças foram observadas na composição química das biomassas cruas entre si em relação ao teor de voláteis (82,1–83,9%), carbono (48,9–51,6%) e enxofre (0,01–0,09%) (Tabela 5.1). O caroço de azeitona (Caz) foi levemente diferente em sua composição comparado às biomassas de madeira, apresentando os mais baixos teores de cinzas, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e maior teor de carbono e maior poder calorífico, estes últimos consequentes do maior teor de lignina em caroço de azeitona comparado à madeira (RAVEENDRAN; GANESH, 1996; LÓPEZ *et al.*, 2002).

O processo de torrefação a 250°C diminuiu o teor de umidade das biomassas e sabe-se que também eleva a higroscopicidade do material (PIMCHUAI *et al.*, 2010; BERGMAN, 2005), ou seja, diminui sua capacidade de absorção de água, o que é positivo para o transporte, manuseio e estocagem. O teor de cinzas aumentou à medida que o teor de voláteis diminuiu, sendo ainda próximo do teor de cinzas das biomassas cruas e muito positivo para o alto-forno. A redução no teor de voláteis foi em média 12%, permanecendo ainda um alto teor de voláteis, acima de 70%. Um alto teor de voláteis pode levar ao aumento no volume de gases no alto-forno, exigindo consequentemente boa permeabilidade da carga. Portanto, a incorporação de uma biomassa torrefeita com este teor de voláteis não poderia ser feita em quantidades muito elevadas, uma vez que o teor de voláteis ideal para PCI está em entre 20 e 40% (CARPENTER, 2006).

Tabela 5.1 Análise imediata, elemental e poder calorífico das biomassas cruas, torrefeitas e carbonizadas e carvões.

| | | Sigla | Análise Imediata | | | | Análise Elemental | | | | | Poder calorífico | |
|--|----------------------------|--------|------------------|--------|-------|-------|-------------------|------|------|------|-------|------------------|--|
| | | | U | Cz | MV | Cfix | C | H | N | Stot | Odif | PCS (MJ/kg) | |
| | | | | bs (%) | | | | | | | | | |
| Amostras cruas | Acácia | Aca | 8,91 | 1,12 | 83,94 | 14,94 | 48,93 | 6,06 | 0,43 | 0,02 | 43,44 | 19,5 | |
| | Eucalipto | Euc | 11,07 | 0,79 | 82,55 | 16,66 | 49,79 | 6,02 | 0,37 | 0,08 | 42,95 | 19,6 | |
| | Pinus | Pin | 9,87 | 0,70 | 82,10 | 17,2 | 51,10 | 6,14 | 0,41 | 0,09 | 41,56 | 20,0 | |
| | Caroço de azeitona | Caz | 11,14 | 0,37 | 82,41 | 17,22 | 51,62 | 5,97 | 0,25 | 0,01 | 41,78 | 20,5 | |
| Amostras torrefeitas (250°C) | Acácia | Aca-to | 2,77 | 2,47 | 70,06 | 27,47 | 54,95 | 5,47 | 0,60 | 0,04 | 36,47 | 21,9 | |
| | Eucalipto | Euc-to | 2,68 | 0,89 | 73,77 | 25,34 | 55,41 | 5,73 | 0,45 | 0,04 | 37,48 | 22,7 | |
| | Pinus | Pin-to | 2,68 | 0,86 | 73,29 | 25,85 | 57,11 | 5,76 | 0,48 | 0,02 | 35,77 | 21,8 | |
| | Caroço de azeitona | Caz-to | 3,64 | 0,49 | 75,28 | 24,23 | 55,83 | 5,77 | 0,31 | 0,01 | 37,59 | 22,5 | |
| Amostras a temperaturas intermediárias | Caroço de azeitona (300°C) | Caz-3 | 1,33 | 0,95 | 37,46 | 61,59 | 75,36 | 4,84 | 0,37 | - | 18,48 | 30,1 | |
| | Eucalipto (330°C) | Euc-3 | 4,80 | 1,69 | 43,17 | 55,14 | 70,78 | 4,50 | 0,38 | 0,02 | 22,63 | 27,6 | |
| | Eucalipto (430°C) | Euc-4 | 6,69 | 1,87 | 25,02 | 73,11 | 78,5 | 3,37 | 0,46 | 0,02 | 15,78 | 30,2 | |
| Amostras carbonizadas (450°C) | Acácia | Aca-ca | 2,80 | 5,03 | 14,92 | 80,05 | 83,58 | 3,09 | 0,84 | 0,01 | 7,45 | 31,7 | |
| | Eucalipto | Euc-ca | 3,05 | 2,44 | 16,52 | 81,04 | 85,02 | 3,16 | 0,57 | 0,01 | 8,80 | 32,4 | |
| | Pinus | Pin-ca | 4,69 | 1,72 | 25,72 | 72,56 | 78,24 | 3,52 | 0,60 | 0,01 | 15,91 | 32,6 | |
| | Caroço de azeitona | Caz-ca | 1,45 | 1,28 | 15,98 | 82,74 | 86,28 | 3,32 | 0,46 | 0,01 | 8,65 | 33,3 | |
| Moinha CV | Moinha | Mcv | 3,75 | 4,27 | 22,37 | 73,36 | 78,96 | 2,70 | 0,64 | 0,03 | 13,40 | 29,5 | |
| Carvões | Cucuta | CT | 2,09 | 6,03 | 42,00 | 51,97 | 77,92 | 5,66 | 1,79 | 0,58 | 8,02 | 32,7 | |
| | Cardinal River A | CR | - | 7,30 | 20,67 | 72,03 | 83,00 | 4,30 | 1,70 | 0,20 | 3,60 | 33,0 | |
| | Black Water | BW | - | 9,52 | 26,55 | 63,93 | 75,50 | 3,91 | 1,84 | 0,60 | 9,57 | 30,2 | |
| | Jellinbah | JB | - | 9,76 | 15,91 | 74,33 | 78,70 | 3,47 | 1,75 | 0,61 | 5,08 | 31,1 | |

Com a torrefação e consequente desprendimento de voláteis o teor de carbono aumentou, bem como o poder calorífico, enquanto que os teores de hidrogênio e oxigênio reduziram. A redução no teor de voláteis foi de em média 82% nas cruas para 72% nas torrefeitas e entre 16-25% nas carbonizadas, à medida que aumentou o teor de carbono de 49% para 55 e 84%, respectivamente. Além disso, comparado às biomassas cruas, houve em média um aumento de 10 a 60% no poder calorífico com a torrefação e carbonização, respectivamente. Desta forma, o teor de carbono e o poder calorífico das biomassas carbonizadas ficaram semelhantes aos valores encontrados para os carvões de mais alto *rank* (BW, CR e JB), com a vantagem de ainda apresentarem menor teor de cinzas e enxofre. A exceção foi a amostra de pinus carbonizado, cujos teores de voláteis e oxigênio foram um pouco maiores que das outras biomassas carbonizadas, com consequente teor de carbono menor (Tabela 5.1). Esta diferença pode ter sido devido ao efeito de impregnações resinosas ricas em hidrogênio típicas de coníferas (ICCP 1993). O comportamento do nitrogênio e do enxofre com o tratamento térmico indica que o primeiro está associado a estruturas estáveis, às quais permanecem no resíduo carbonáceo enquanto que a maior parte do enxofre foi liberada com os voláteis (Tabela 5.1). De qualquer forma, o teor máximo de nitrogênio nas biomassas foi menor que 0,9%, enquanto que nos carvões este foi acima de 1,7%. A problemática do nitrogênio está na formação de compostos nitrogenados (como NO_x) a temperaturas acima de 1300°C e que são liberados para a atmosfera (OBERNBERGER, BRUNNER E BÄRNTHALER, 2006). O menor teor de nitrogênio nas biomassas torna-se uma vantagem deste combustível comparado aos carvões minerais, uma vez que as temperaturas na zona de combustão podem ultrapassar os 2000°C (CASTRO *et al.*, 1997). O baixíssimo teor de enxofre das biomassas comparado aos carvões é um fator muito positivo para seu uso no alto-forno, pois diminui as necessidades de dessulfuração do ferro-gusa levando a menor adição de cal e consequente menor geração de escória e menor consumo de coque. O teor de hidrogênio das biomassas carbonizadas está comparável ao teor dos carvões de menor *rank*. A atuação no hidrogênio como redutor é positiva no alto-forno por questões termodinâmicas e cinéticas. O poder calorífico adequado e praticado para combustíveis para PCI é a partir de 30 MJ/kg (CARPENTER, 2006) e quanto maior, mais energia entra no alto-forno e maior a taxa de substituição do coque.

As amostras obtidas em temperaturas intermediárias (300, 330 e 430°C) apresentaram valores entre os das biomassas torrefeitas a 250°C e as carbonizadas a 450°C. Especificamente, as amostras de eucalipto de 330 e 430°C foram assim preparadas

a fim de alcançar teores de voláteis semelhantes aos carvões CT e CR, respectivamente. A moinha apresentou um teor de cinzas relativamente alto para uma biomassa, além de um menor teor de carbono e hidrogênio e um maior teor de enxofre comparado às biomassas carbonizadas em laboratório. Tais aspectos não são surpreendentes, no entanto, uma vez que este material é um resíduo do processamento do carvão vegetal e agrega areia e outros componentes contaminantes.

Pode-se dizer que de um modo geral as diferenças nas características químicas das biomassas variaram principalmente de acordo com a temperatura de tratamento, sendo que poucas diferenças são devido às espécies de madeira, como também verificado por outros autores (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010).

Quanto à petrografia dos carvões (Tabela 5.2), os carvões estudados nesta tese são classificados como betuminosos (médio *rank*), conforme a norma ISO 11760:2005. O carvão CT é rico em vitrinita (refletância da vitrinita = 0,58) com balanceadas quantidades de inertinita e liptinita. Além disso, foram encontrados cerca de 2% de contaminantes de alto *rank*. Conforme a norma ASTM este é classificado com alto volátil. O carvão BW é médio volátil betuminoso com moderado teor de inertinita e o carvão CR é médio-baixo volátil betuminoso, com baixo teor de vitrinita e rico em inertinita (51,6%), cuja refletância é 1,88%. O carvão JB é baixo volátil betuminoso com moderados teores de vitrinita e inertinita (refletância 2,08%) e, assim como o carvão CR, não apresenta liptinita.

Tabela 5.2 Características petrográficas dos carvões.

| | Classificação ISO 11760:2005 | Rr (%) | Vitrinita (imm%) | Inertinita (imm%) | Liptinita (imm%) |
|----|---------------------------------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|
| CT | MRD | 0,58 | 75,4 | 20,5 | 4,1 |
| BW | MRB | 1,02 | 61,8 | 35,4 | 2,8 |
| CR | MRB | 1,23 | 48,4 | 51,6 | - |
| JB | MRA | 1,56 | 69,0 | 31,0 | - |

Rr = poder refletor da vitrinita; imm = isento de matéria mineral.

5.1.2. Caracterização das cinzas

Muito além do teor de cinzas, sua composição química e a associação dos seus elementos são de fundamental importância para o uso de um combustível no alto-forno. Os resultados de composição química apresentados na Tabela 5.3 foram obtidos pelo método quantitativo de fluorescência de raios-X baseado em curva de calibração com padrões. A literatura trata de cinzas de madeira em geral como rica em Ca e K, com menores teores de

outros elementos, além de classificar a composição das cinzas de madeira como de composição semelhante (VASSILEV *et al.*, 2010). Por esta razão, associada à alta umidade e baixo teor de cinzas das biomassas, que levam à necessidade de uma massa muito grande para ser queimada e gerar quantidade suficiente para análise, o eucalipto, que é a biomassa mais comum já utilizada para produção de carvão vegetal, foi escolhido para representar as biomassas estudadas nesta tese. A composição química dos elementos majoritários e as temperaturas características de fusibilidade das cinzas do eucalipto e dos carvões CT e CR foram avaliados e são apresentados na Tabela 5.3. São apresentados os teores considerando 100% de cinza e também considerando seus teores no combustível.

Tabela 5.3 Composição química e temperaturas características de fusibilidade das cinzas do eucalipto e dos carvões CT e CR.

| | Euc | | CT | | CR | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | Cinza | Euc-ca | Cinza | Carvão | Cinza | Carvão |
| CaO (%) | 32,27 | 0,79 | 1,68 | 0,10 | 8,18 | 0,60 |
| K ₂ O (%) | 11,24 | 0,27 | 0,95 | 0,06 | 0,49 | 0,04 |
| SiO ₂ (%) | 5,46 | 0,13 | 60,1 | 3,62 | 52,35 | 3,82 |
| MgO (%) | 7,03 | 0,17 | 0,54 | 0,03 | 1,44 | 0,11 |
| P ₂ O ₅ (%) | 6,80 | 0,17 | - | - | 0,11 | 0,01 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 0,85 | 0,02 | 26,45 | 1,59 | 27,75 | 2,03 |
| MnO (%) | 1,54 | 0,04 | - | - | - | - |
| SO ₃ (%) | 2,33 | 0,06 | 1,75 | 0,11 | 2,00 | 0,15 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0,78 | 0,02 | 6,69 | 0,40 | 4,46 | 0,33 |
| TiO ₂ (%) | 0,07 | 0,00 | 1,36 | 0,08 | 0,90 | 0,07 |
| Na ₂ O (%) | 1,98 | 0,05 | 0,27 | 0,02 | 1,25 | 0,09 |
| Outros (%) | 0,35 | 0,01 | 0,32 | 0,02 | 1,18 | 0,09 |
| Perda ao fogo (%) | 29,3 | - | - | - | - | - |
| Óxidos básicos* (%) | 53,3 | 1,30 | 10,13 | 0,61 | 15,82 | 1,15 |
| DT (°C) | > 1500 | | > 1500 | | 1300 | |
| ST (°C) | > 1500 | | > 1500 | | 1360 | |
| HT (°C) | > 1500 | | > 1500 | | 1480 | |
| FT (°C) | > 1500 | | > 1500 | | 1500 | |

* %Fe₂O₃ + %CaO + %MgO + %K₂O + %Na₂O. n.d. não detectado. Valores percentuais em massa.

Enquanto a cinza do eucalipto é composta majoritariamente por óxidos básicos, os quais representam mais de 50% da cinza, os carvões apresentam uma cinza rica em silício e alumínio, os quais dão um caráter ácido à cinza. Para fins de comparação, sem ser possível, no entanto, uma comprovação, cabe apenas citar que se espera na moinha, por ser um resíduo, um maior teor de componentes presentes no solo, como silício, alumínio e

ferro. No que se refere ao alto-forno, o elevado teor de cálcio e magnésio nas cinzas da biomassa podem ser positivos no sentido de que estes elementos formam a base dos fundentes utilizados no alto-forno. O alto teor de cálcio das cinzas da biomassa reduz a necessidade da adição de cal no alto-forno, reduzindo a quantidade de escória. No entanto, as cinzas do eucalipto apresentaram um teor de álcalis ($K_2O + Na_2O$) elevado comparado aos carvões (13,22 % que corresponde a 0,32% no Euc-ca e 1,22 % nas cinzas do CT e 1,74% nas cinzas do CR, os quais correspondem a 0,08% e 0,13% nos carvões, respectivamente). Os álcalis são elementos recirculantes no alto-forno e podem levar a formação de “cascões” nas paredes do reator, com conseqüente degradação dos refratários, além de levarem à degradação do coque (BABICH *et al.*, 2008, CARPENTER, 2006). A remoção dos álcalis através da escória exige condições opostas àquelas necessárias à dessulfuração, sendo sua remoção impraticável. O teor máximo de álcalis no combustível é 0,1% (CARPENTER, 2006), e uma suposta incorporação de eucalipto carbonizado numa mistura para PCI, por exemplo, deve ser feita com quantidades baixas de maneira que o seu alto teor de álcalis não interfira na marcha do alto-forno e na qualidade do gusa. O alto teor de fósforo comum nas biomassas também não é desejável e seu teor máximo permitido no combustível é de 0,08% (CARPENTER, 2006), pois ele é fragilizante no aço a ser produzido e não é possível de ser eliminado nas condições em que opera o alto-forno (atmosfera redutora). O teor óxido de fósforo (P_2O_5) detectado nas cinzas do eucalipto foi alto (6,8%) enquanto que na cinza do carvão CR foi 0,11% e não foi detectado na cinza do carvão CT.

Quanto às temperaturas características do ensaio de fusibilidade, estas são importantes, pois baixas temperaturas podem causar problemas de permeabilidade e impregnação nas ventaneiras levando à formação do chamado “ninho de pássaro” atrás da zona de combustão. Desejam-se intervalos de fusão mais curtos e altas temperaturas de fusão (GHIGGI, 2013). As cinzas do eucalipto e do carvão CT não sofreram deformação no intervalo de ensaio (até 1500°C) o que é muito positivo ao uso no alto-forno. As cinzas do carvão CR começaram a deformar a partir de 1300°C, como resultado das transformações de fases, reações sólido-sólido, amolecimento e fusão localizada de alguns minerais (VASSILEV *et al.*, 1995). Sem uma análise mineralógica não é possível indicar a razão das menores temperaturas características das cinzas do carvão CR comparadas às do carvão CT. De acordo com Bryers *et al.* (1995), as temperaturas de fusão das cinzas das biomassas de madeira são geralmente bem altas devido à grande concentração de cálcio associado ao baixo teor de silício e alto teor de potássio.

5.1.3. Espectrometria FTIR

Os espectros FTIR obtidos para as biomassas cruas são apresentados da Figura 5.1, enquanto que as Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os espectros das biomassas torrefeitas, carbonizadas e moinha, dos carvões CT e CR, dos eucaliptos de diferentes temperaturas e dos caroços de azeitona de diferentes temperaturas, respectivamente. Na Figura 5.1 são identificadas as ligações correspondentes às principais bandas identificadas nos espectros FTIR e as descrições, bem como os comprimentos de onda característicos destas ligações estão apresentados na Tabela 5.4.

Figura 5.1 Espectros FTIR das amostras cruas. Aca: acácia; Euc: eucalipto; Pin: pinus; Caz: caroço de azeitona. Região pontilhada: *Fingerprint*.

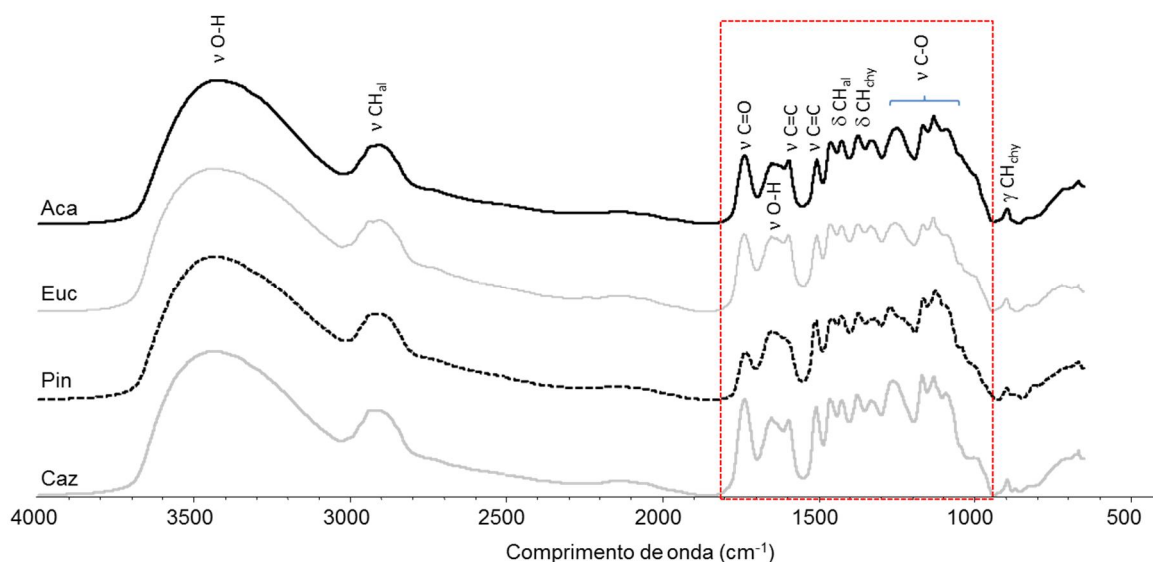


Figura 5.2 Espectros FTIR das amostras torrefeitas. Aca-to: acácia torrefeita; Euc-to: eucalipto torrefeito; Pin-to: pinus torrefeito; Caz-to: caroço de azeitona torrefeito. Comparando aos espectros das biomassas cruas (Figura 5.1), identifica-se uma leve diminuição na intensidade das bandas ν O-H e ν CH_{al} e das bandas da região *fingerprint*.

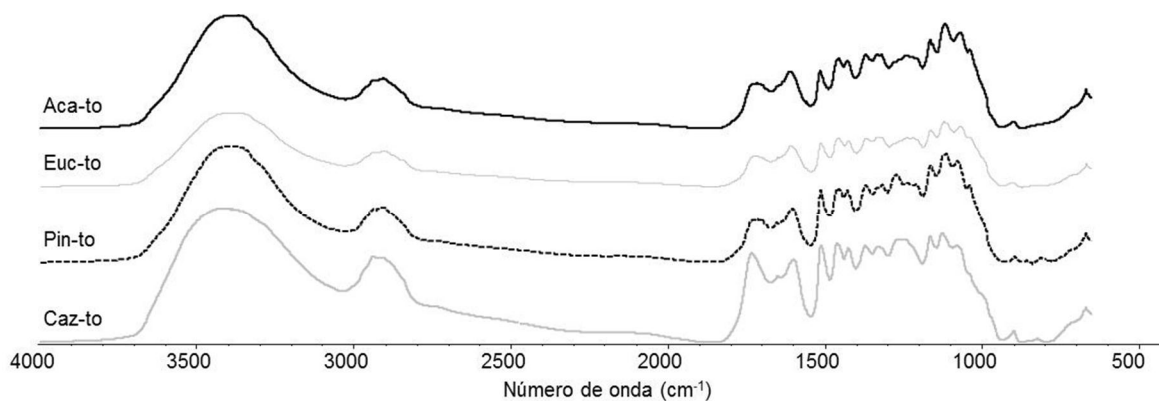


Figura 5.3 Espectros FTIR das amostras carbonizadas e da moinha. Aca-ca: acácia carbonizada; Euc-ca: eucalipto carbonizado; Pin-ca: pinus carbonizado; Caz-ca: caroço de azeitona carbonizado; Mcv: moinha de carvão vegetal de eucalipto. Comparando aos espectros das amostras cruas e torrefeitas, identifica-se grande redução na intensidade das bandas oxigenadas e crescimento de bandas C=C e aromáticas.

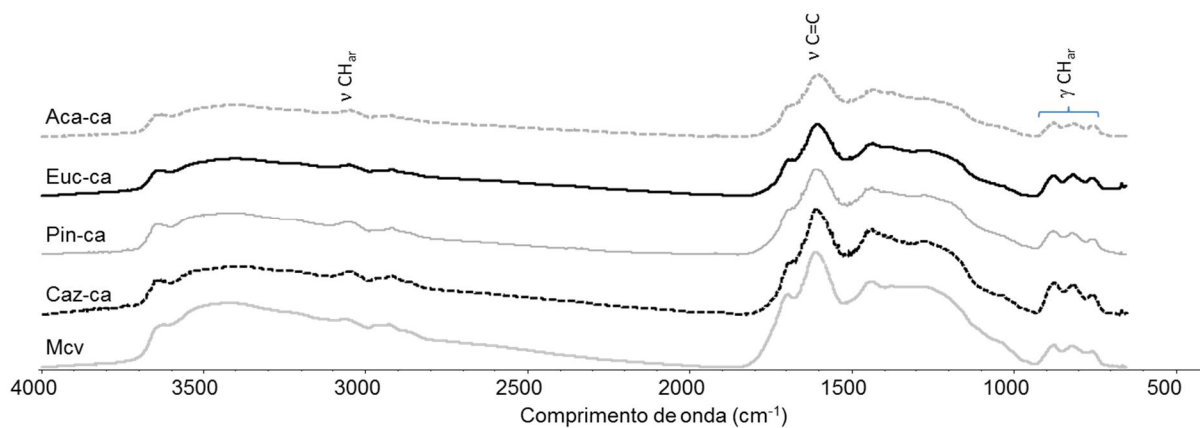


Figura 5.4 Espectros FTIR dos carvões. CR: Cardinal River A; CT: Cucuta.

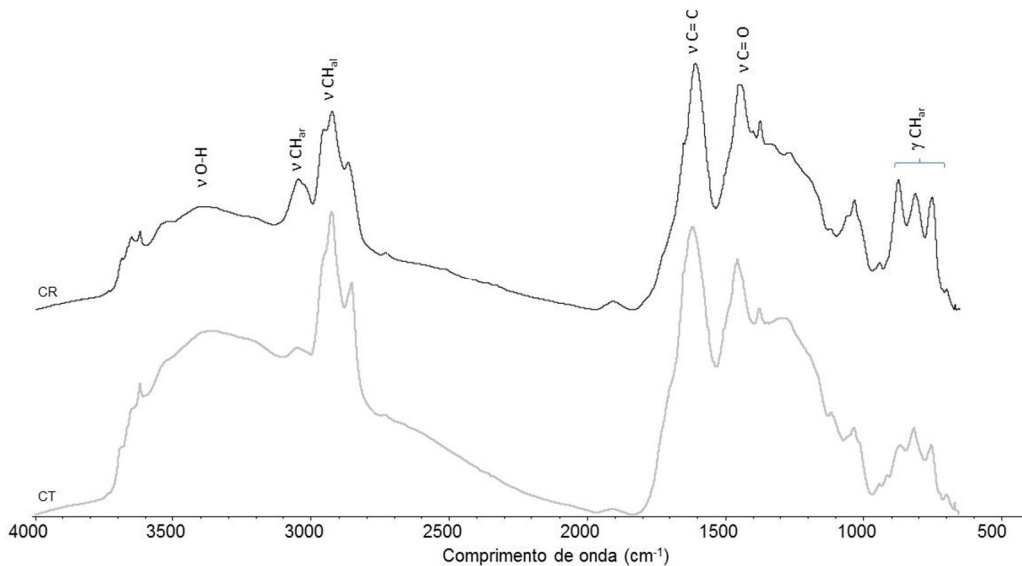


Figura 5.5 Espectros FTIR dos eucaliptos obtidos a diferentes temperaturas.

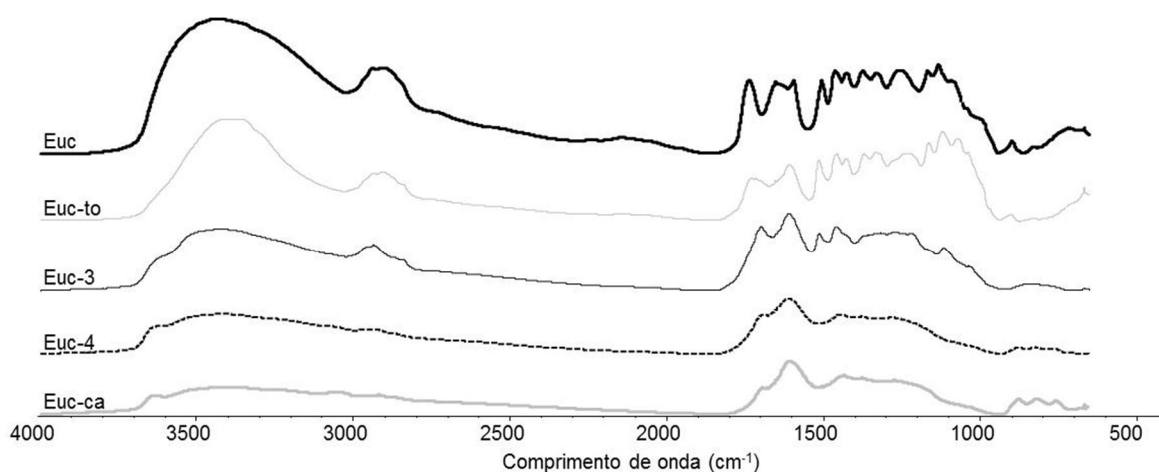
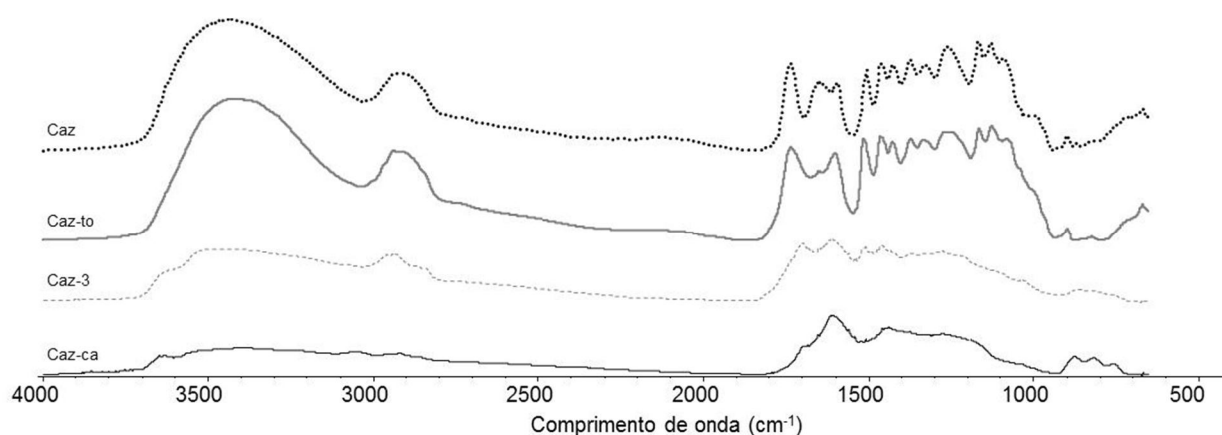


Figura 5.6 Espectros FTIR dos caroços de azeitona obtidos em diferentes temperaturas.



Todos os espectros das biomassas cruas (Figura 5.1) são caracterizados por grupos funcionais típicos tais como uma banda forte e larga referente às vibrações de estiramento O – H próximo a 3400 cm^{-1} ($\nu\text{O} - \text{H}$) e vibrações de estiramento alifáticas entre 2880 e 2950 cm^{-1} (νCH_{al}). Pode-se identificar também uma região conhecida como impressão digital (*fingerprint*), constituída principalmente por: uma banda a 1735 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento C = O atribuídas às funções oxigenadas em sistemas conjugados e não-conjugados (grupos carbonila/carboxila), típica da hemicelulose, e cuja intensidade é utilizada para estimar a relação lignina/carboidratos em biomassas de madeira (PANDEY; PITMAN, 2003); a 1650 cm^{-1} uma banda atribuída ao O – H absorvido em ligações C – O conjugadas (GIVEN *et al.*, 1984), a qual juntamente com a banda da hemicelulose (1735 cm^{-1}) foi levemente mais intensa no caroço de azeitona quando comparada às biomassas *hardwood* (Aca e Euc), além disso, o pinus (*softwood*) apresentou próximo a esse comprimento de onda uma única banda, sem distinguir-se da banda aromática $\nu\text{C}=\text{C}$, a 1596 cm^{-1} , bem definida em todas as outras biomassas e também identificada a 1506 cm^{-1} ,

cuja intensidade relativa variou de acordo com a biomassa; bandas típicas de carboidratos da celulose e hemicelulose a 1375 cm^{-1} ($\delta\text{C} - \text{H}$), 1158 cm^{-1} ($\nu\text{C} - \text{O} - \text{C}$), 1048 cm^{-1} ($\nu\text{C} - \text{O}$) e 898 cm^{-1} ($\delta\text{C} - \text{H}$ em polissacarídeos); bandas típicas de carboidratos da lignina a 1456 e 1426 cm^{-1} ; bandas de absorção atribuídas à lignina na região de 1000 a 1400 cm^{-1} , as quais foram levemente diferentes entre as biomassas dos tipos *hardwood* (Aca e Euc) e *softwood* (Pin). Somente a amostra de pinus apresentou em seu espectro duas bandas distintas a 1271 cm^{-1} e 1232 cm^{-1} , atribuídas à lignina guaiacila (PANDEY 1999). Já as amostras de *hardwood* têm apenas uma banda observável a 1250 cm^{-1} , a qual se refere ao anel siringuila (PANDEY; PITMAN 2003), típica da lignina de madeiras tipo *hardwood* e o caroço e azeitona também apresentou uma única banda, porém, deslocada para um comprimento de onda um pouco maior (1264 cm^{-1}).

Tabela 5.4 Principais atribuições das bandas dos espectros FTIR das amostras deste trabalho.

| Comprimento de onda (cm ⁻¹) | Amostras em que aparecem | Atribuição | Referências |
|---|---|--|---|
| 3400 | Cruas e torrefeitas (intensa); Carbonizadas e carvões (fraca) | Estiramento O-H (ν O – H). Hidroxila. | Diez <i>et al.</i> , (2012), Pandey (1999), Pandey e Pitman (2003), Guo e Bustin (1998), Yang <i>et al.</i> (2007) |
| 3050 | Carbonizadas e carvões | Estiramento C-H dos anéis aromáticos (ν CH _{ar}) | Gentzis <i>et al.</i> (1992), Riesser <i>et al.</i> (1984) |
| 2905-37 | Cruas, torrefeitas e carvões (intensa); Carbonizadas (fraca) | Estiramento C-H dos grupos metil e metileno (ν CH _{al}) | Diez <i>et al.</i> , (2012), Guo e Bustin (1998), Yang <i>et al.</i> (2007), Riesser <i>et al.</i> (1984), Evans (1997) |
| 1735-39 | Cruas e torrefeitas | Estiramento C=O (ν C=O) atribuído a funcionalidades oxigenadas em sistemas conjugados e não-conjugados (grupos carbonila/carboxila) | Diez <i>et al.</i> , (2012), Pandey e Pitman (2003), Guo e Bustin (1998), Yang <i>et al.</i> , (2007) |
| 1647-1653 | Cruas | O–H absorvido e C–O conjugado | Pandey e Pitman (2003), Given (1984) |
| 1596 e 1506-1510 | Cruas e torrefeitas (fraca); Carbonizadas (intensa) | Vibrações do anel aromático da lignina (ν C=C). Deslocada a maiores números de onda após tratamento térmico. | Diez <i>et al.</i> , (2012), Pandey e Pitman (2003), Guo e Bustin (1998) Evans (1997), Rodrigues <i>et al.</i> (1998), Painter (1985) |
| 1456-65 e 1426-28 | Cruas e torrefeitas | Deformações C-H na lignina e carboidratos (δ CH _{al}) | Diez <i>et al.</i> (2012), Pandey (1999), Pandey e Pitman (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 1376 | Cruas e torrefeitas | Deformações C-H na celulose e hemicelulose (δ CH _{chy}) | Pandey e Pitman. (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 1320-33 | Cruas e torrefeitas | Vibrações C–H na cellulose e vibrações C–O nos derivados da siringuila. | Pandey e Pitman (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 1271 | Pinus cru (softwood) | Atribuída a uma associação do anel guaiacila, vibrações C–O na lignina | Pandey (1999), Pandey e Pitman (2003), Evans (1997) |
| 1232 | Pinus cru (softwood) | Combinação da deformação do anel e deformação da celulose | Pandey (1999), Evans (1997) |
| 1246-57 | Hardwood cruas | Anéis siringuila | Pandey (1999), Pandey e Pitman (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 1167-70 | Cruas e torrefeitas | Ponte antissimétrica de tensão do oxigênio (ν C-O-C) | Pandey e Pitman (2003) |
| 1128-34 e 1086-93 | Cruas e torrefeitas | Estiramento C-O (ν C-O) | Pandey e Pitman (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 899 | Cruas e torrefeitas | Deformações C-H na celulose (γ CH _{chy}) | Pandey (1999), Pandey e Pitman (2003), Rodrigues <i>et al.</i> (1998) |
| 700-900 | Carbonizadas e carvões | Três bandas correspondentes a deformações fora do plano 1, 2-3 e 4 C-H adjacentes nos anéis aromáticos (γ CH _{ar}) | Guo e Bustin (1998), Yang <i>et al.</i> (2007), Gentzis <i>et al.</i> (1992), Riesser <i>et al.</i> (1984) Borrego <i>et al.</i> (1996) |

Comparando os espectros das biomassas cruas e torrefeitas (Figura 5.1 e Figura 5.2), é possível observar uma leve diminuição na intensidade das ligações do hidrogênio dos grupos hidroxila e alifático (bandas ν O-H e ν CH_{al}), diminuição de funções oxigenadas

(O–H absorvido e C–O conjugado) próximas a 1650 e 1250 cm^{-1} com uma intensificação da banda C=C (1596 cm^{-1}), além de uma suavização geral nas intensidades das bandas da região *fingerprint*, consequente da decomposição da hemicelulose da madeira.

A Tabela 5.5 apresenta a definição de alguns índices, os quais representam a relação entre bandas características dos espectros FTIR, dando informações a respeito da estrutura química, maturidade e transformações sofridas devido ao tratamento térmico. Os valores calculados para estes índices são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.5 Definição dos índices calculados a partir das intensidades máximas de bandas características dos espectros FTIR das biomassas.

| Índice | Definição | Bandas de absorção | Significado |
|---|---|---|---|
| $I_{\text{LIG}}/I_{\text{CHY}}$ | I_{1506}/I_{1736} | $\nu\text{C}=\text{C}$ 1506 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}$ 1735 cm^{-1} | Abundância relativa de lignina e carboidratos |
| $I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}=\text{O}}$ | I_{1596}/I_{1736} (cruas) I_{1608}/I_{1716} (to) I_{1608}/I_{1696} (ca) | $\nu\text{C}=\text{C}$ 1596 ou 1608 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}$ 1736 ou 1716 ou 1696 cm^{-1} | Abundância relativa de funcionalidades oxigenadas |
| $I_{\text{ar}}/I_{\text{al}}$ | I_{1596}/I_{2936} | $\nu\text{C}=\text{C}$ (1596-1608 cm^{-1}) (1620 cm^{-1} carvões) νCH_{al} (2936- cm^{-1}) (2924 cm^{-1} carvões) | Aromaticidade |

Tabela 5.6 Índices calculados a partir das intensidades máximas de bandas características dos espectros FTIR das biomassas.

| Amostras | $I_{\text{LIG}}/I_{\text{CHY}}$ | $I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}=\text{O}}$ | $I_{\text{ar}}/I_{\text{al}}$ |
|---------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|
| <i>Cruas</i> | | | |
| Aca | 0,91 | 0,91 | 0,88 |
| Euc | 0,95 | 0,97 | 0,95 |
| Pin | 1,66 | 1,28 | 1,25 |
| Caz | 0,89 | 0,76 | 1,32 |
| <i>Torrefeitas</i> | | | |
| Aca-to | 1,26 | 1,09 | 1,02 |
| Euc-to | 1,44 | 1,15 | 1,32 |
| Pin-to | 1,65 | 1,12 | 1,43 |
| Caz-to | 0,91 | 0,77 | 1,33 |
| <i>Carbonizadas</i> | | | |
| Aca-ca | - | 2,11 | 11,13 |
| Euc-ca | - | 2,12 | 12,18 |
| Pin-ca | - | 2,02 | 9,10 |
| Caz-ca | - | 2,21 | 8,45 |
| <i>Carvões</i> | | | |
| CT | - | - | 1,60 |
| CR | - | - | 1,91 |

Conforme a Tabela 5.6, o índice I_{LIG}/I_{CHY} calculado para as amostras cruas foi abaixo da unidade para as biomassas *hardwood* e acima da unidade para o pinus (*softwood*), indicando o maior teor de lignina desta última (SHAFIZADEH, 1982). Com a torrefação, percebe-se um aumento nesta relação, principalmente para as madeiras *hardwood*, conseqüente da decomposição da hemicelulose e concentração da lignina. À exceção está o caroço de azeitona (Caz), cuja relação é praticamente de igualdade entre as bandas da lignina e da hemicelulose. Com a carbonização, houve completa decomposição dos carboidratos, não havendo bandas características para o cálculo deste índice. A razão $I_{C=C}/I_{C=O}$ dá, além de um indicativo da proporção de lignina e carboidratos, uma relação entre as funcionalidades oxigenadas e os anéis aromáticos. Dentre as amostras cruas, o pinus apresentou maior intensidade da banda C=C, conseqüente do seu maior teor de lignina. Por esta razão, o índice $I_{C=C}/I_{C=O}$ está acima da unidade para o pinus e é o mais alto entre as biomassas.

Os espectros das amostras carbonizadas (Figura 5.3), comparados aos das amostras cruas (Figura 5.1), evidenciam mudanças muito significativas na estrutura das biomassas resultantes do tratamento a temperatura moderada (450°). O espectro da moinha de carvão vegetal (Mcv, Figura 5.3) apresentou-se muito semelhante aos espectros das amostras carbonizadas, indicando que a carbonização em laboratório foi realizada a temperatura semelhante daquela alcançada industrialmente para produção de carvão vegetal (T~400-450°C). A carbonização levou ao consumo praticamente total dos grupos funcionais hidrogenados e oxigenados. Percebe-se um deslocamento da banda C=C, nas cruas localizada a 1596 e 1506 cm^{-1} , como uma única e intensa banda centrada em 1606 cm^{-1} . Além disso, é possível observar a formação de anéis condensados aromáticos pelo surgimento de novas bandas referentes às tensões aromáticas C-H a 3050 cm^{-1} e deformações C-H entre 760 e 900 cm^{-1} .

Uma medida quantitativa da aromaticidade da estrutura pode ser tomada a partir da relação entre as intensidades das bandas 1506-1510 e 2905-2937 cm^{-1} para as amostras cruas e torrefeitas e das bandas 3051-3054 e 2919 cm^{-1} para as amostras carbonizadas (índice I_{ar}/I_{al}) (Tabela 5.6). Dentre as amostras cruas, o pinus e o caroço de azeitona apresentaram a maior aromaticidade, a qual está relacionada às quantidades relativas dos diferentes tipos de lignina predominantes na estrutura, siringuila (S) ou guaiacila (G). Com a torrefação, houve um suave aumento na aromaticidade, no entanto, a estrutura tornou-se significativamente aromática devido à carbonização (Tabela 5.6). O drástico aumento na

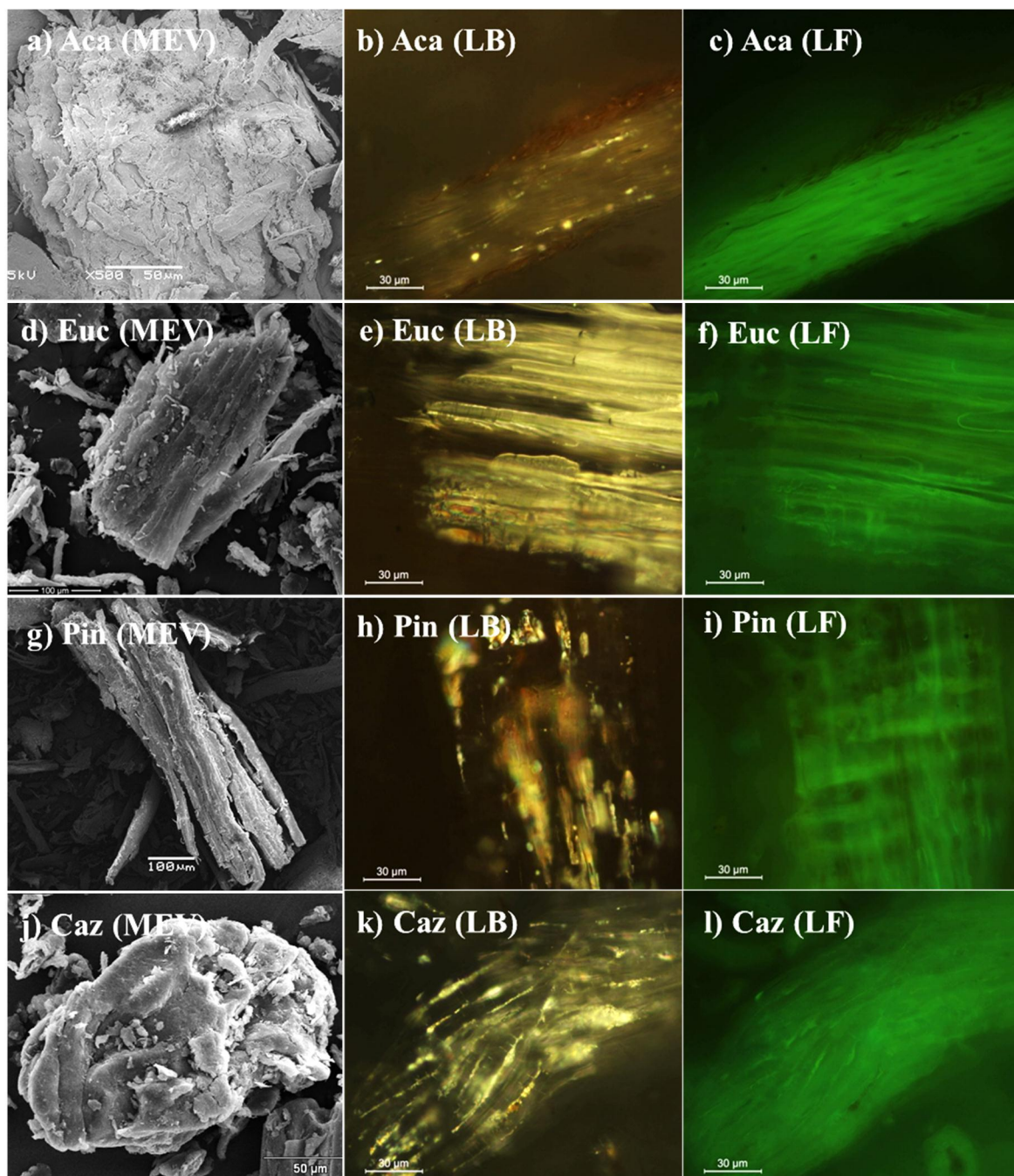
aromaticidade juntamente com o aumento no índice $I_{C=C}/I_{C=O}$ evidenciam o desaparecimento da hemicelulose e celulose nas amostras carbonizadas. O aparecimento 3 bandas bem determinadas correspondentes a deformações C-H fora do plano entre 760 e 900 cm^{-1} também evidencia o aumento na aromaticidade. Tais bandas são tipicamente observadas nos espectros FTIR de carvões de médio a alto *rank* (GUO; BUSTIN, 1998; YANG *et al.*, 2007; BORREGO *et al.*, 1996), bem como também observado nos espectros dos carvões CT e CR estudados neste trabalho (Figura 5.4). Ainda, os espectros dos carvões CT e CR apresentam bandas típicas (GENTZIS *et al.*, 1992, GUO; BUSTIN, 1998) tais como: estiramento O-H (hidroxila) a 3400 cm^{-1} , estiramento C-H dos anéis aromáticos a 2343, estiramento C-H alifático a 3435, estiramento aromático C=C a 4433 e estiramento C=O a 3425 cm^{-1} . Pela observação dos espectros dos carvões, é possível identificar as diferenças devido ao *rank*, tendo o carvão CT, de menor grau de carbonificação, apresentado maior intensidade das bandas da hidroxila e estiramento alifático, enquanto que o carvão CR, de alto grau de carbonificação, apresentou as bandas de estiramento e deformações aromáticas mais intensas (Figura 5.4). De fato, na Tabela 5.6 o índice I_{ar}/I_{al} indica que a relação aromáticos/alifáticos foi maior quanto maior o *rank* do carvão. Comparados aos espectros das biomassas carbonizadas, a intensidade das bandas correspondentes a deformações (γCHar) e a alta intensidade da banda C=C indicam que a estrutura dos carvões é de fato muito mais aromática do que a estrutura química dos carvões.

Além das temperaturas de torrefação (250°C) e carbonização (450°C), as amostras de eucalipto e caroço de azeitona foram termicamente tratadas em outras temperaturas intermediárias. Os espectros de todas as variações da cada uma delas estão apresentados nas Figura 5.5 e Figura 5.6. Identifica-se claramente o efeito da temperatura de maneira proporcional com o desaparecimento de bandas características de funcionalidades oxigenadas e de caráter alifático e a intensificação e surgimento de bandas correspondentes às ligações aromáticas.

5.1.4. Estrutura ao microscópio das biomassas

A Figura 5.7 apresenta imagens das biomassas cruas tomadas em MEV e em microscópio ótico sob luz branca e luz fluorescente.

Figura 5.7 Aparência das biomassas cruas em MEV e em microscópio ótico sob luz branca (LB) e luz fluorescente (LF). Imersão em óleo. Aumento: 500x.

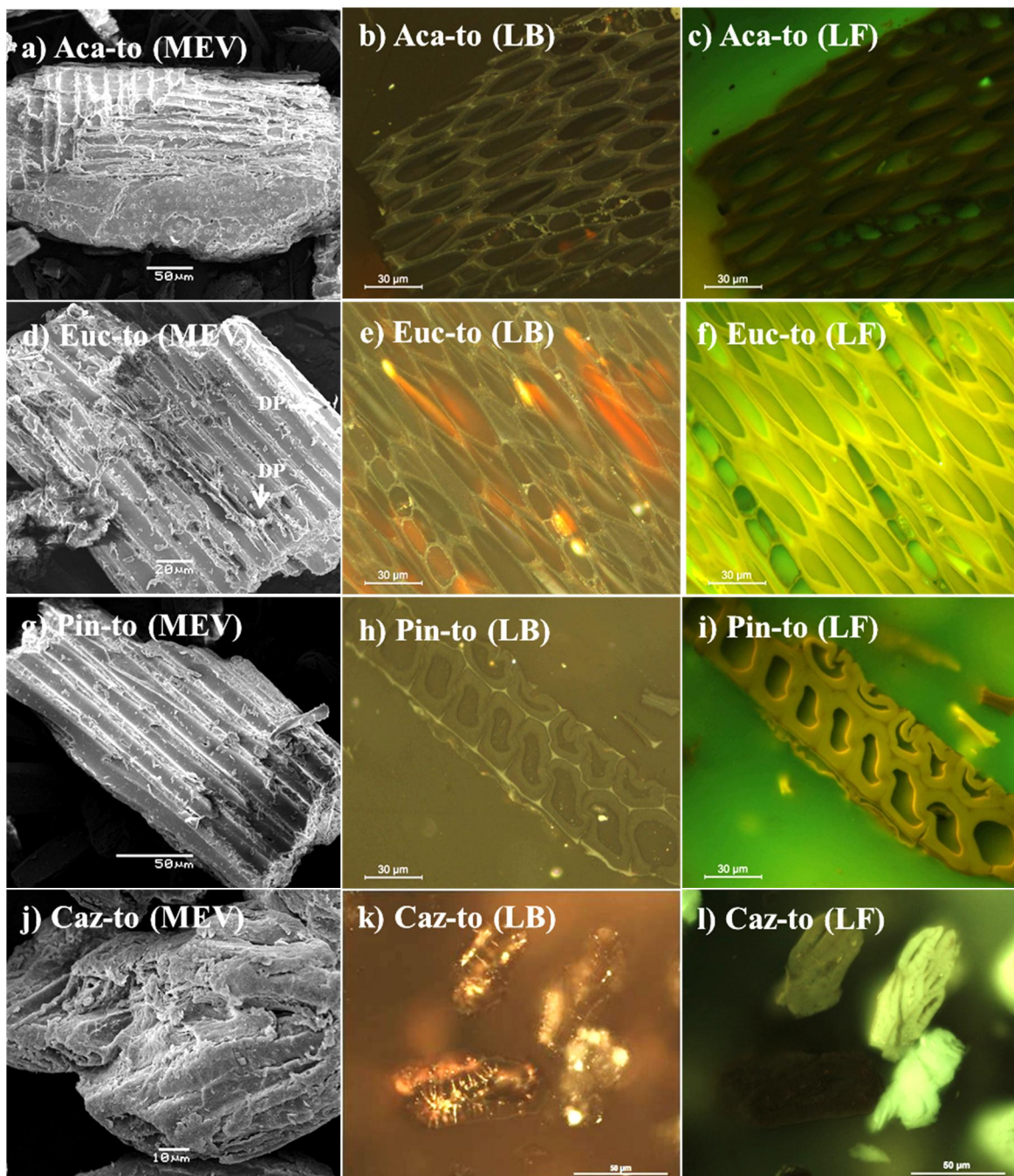


De maneira geral, todas as biomassas apresentaram estruturas bastante semelhantes com partículas fibrosas de formas irregulares e sem uma porosidade aparente significativa em MEV (Figura 5.7 a-d-g-j). As biomassas cruas apresentaram-se transparentes sob luz branca refletida (Figura 5.7 b-e-h-k) e com uma fluorescência verde intensa (Figura 5.7 c-f-i-l) sob luz fluorescente azul-violeta quando observadas em microscópio ótico.

As amostras torrefeitas (Figura 5.8) exibiram uma aparência semelhante àquela da textinita (pertencente ao grupo da vitrinita em carvões) com paredes escuras nas quais a

estrutura é preservada. As imagens de MEV (Figura 5.8 a-d-g-j) das amostras torrefeitas indicam que com a decomposição parcial da hemicelulose e celulose, a estrutura vegetal tornou-se mais aparente, na qual paredes e canais vazios ficaram bem definidos e claramente distinguíveis. A aparência ao microscópio ótico permitiu a distinção de um fino contorno mais claro dentro da parede celular, como ilustrado nas paredes das biomassas de madeira (Figura 5.8 b-e-h). Devido ao fato de a biomassa ser má condutora de calor, o processo de torrefação foi heterogêneo dentro da retorta, e algumas partículas ainda permaneceram com pouca transformação, apresentando regiões transparentes e com reflexões internas avermelhadas/alaranjadas (como na imagem do Euc-to - Figura 5.8e), já outras partículas sofreram maior transformação e sua aparência foi mais homogênea (como as imagens da Aca-to e Pin-to na Figura 5.8 b-h). Sob luz fluorescente (Figura 5.8 c-f-i-l) as paredes das amostras torrefeitas exibiram fluorescência alaranjada, variando de tonalidade de acordo com o nível de transformação sofrido pelo efeito da temperatura.

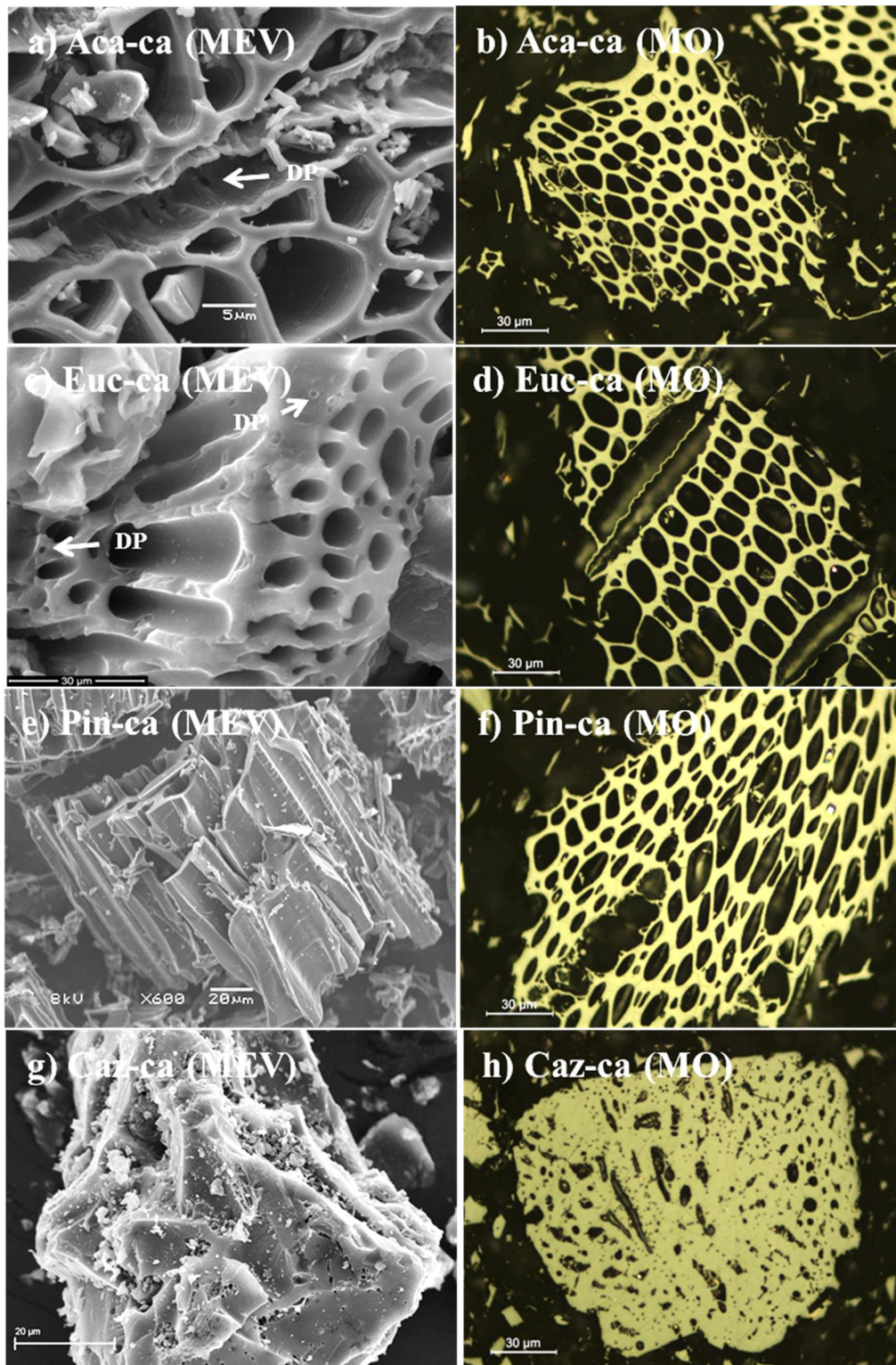
Figura 5.8 Aparência das biomassas torrefeitas em MEV e em microscópio ótico sob luz branca (LB) e luz fluorescente (LF). Imersão em óleo. Aumento: 500x.



As imagens das amostras carbonizadas mostram a aparência de carvão vegetal das amostras de madeira, tanto em MEV quanto em MO (Figura 5.9). Observa-se a textura ótica isotrópica de todas as biomassas carbonizadas em MO, consistente com as estruturas homogêneas observada em MEV. É possível identificar pequenos poros de desvolatilização nas paredes das madeiras (Figura 5.9 a-e), os quais surgem pelo desprendimento dos voláteis que seguem pelos canais da estrutura celular durante a pirólise. Já a estrutura do caroço de azeitona foi mais massiva e compacta (Figura 5.9 g-h),

apresentando em MO uma distribuição da porosidade estrutural mais heterogênea do que as biomassas de madeira e difícil de distinguir dos poros de desvolatilização.

Figura 5.9 Aparência das amostras carbonizadas em MEV (a-c-e-g) e microscópio óptico (b-d-f-h).



A Figura 5.10 apresenta imagens em MO das amostras de eucalipto obtidas a 330°C (Figura 5.10a) e 430°C (Figura 5.10b) e do caroço de azeitona obtido a 300°C (Figura 5.10c) (tratamentos intermediários à torrefação e à carbonização) além da moinha de carvão vegetal (Figura 5.10d). A amostra Euc-3 apresentou-se bastante heterogênea, com estruturas de diferentes refletâncias (as mais escuras foram expostas a menor temperatura e as mais claras chegaram a temperaturas mais próximas da nominal). Já a amostra Euc-4 apresentou-se mais homogênea, semelhante às estruturas das amostras carbonizadas a 450°C. O caroço de azeitona (Figura 5.10c) apresentou-se massivo e homogêneo, se comparado à amostra torrefeita a 250°C, com estrutura já próxima à estrutura da amostra carbonizada, porém com menor porosidade. Ainda, na Figura 5.10 é possível identificar a heterogeneidade das partículas da moinha de carvão vegetal, com diferentes tipos de partículas (massivas e com estrutura vegetal bem definida) e com diferentes refletâncias. Nesta amostra foram ainda encontradas diversas partículas de contaminantes (Figura 5.11).

Figura 5.10 Aparência ao microscópio óptico das amostras obtidas em temperaturas intermediárias entre a torrefação e a carbonização e da moinha.

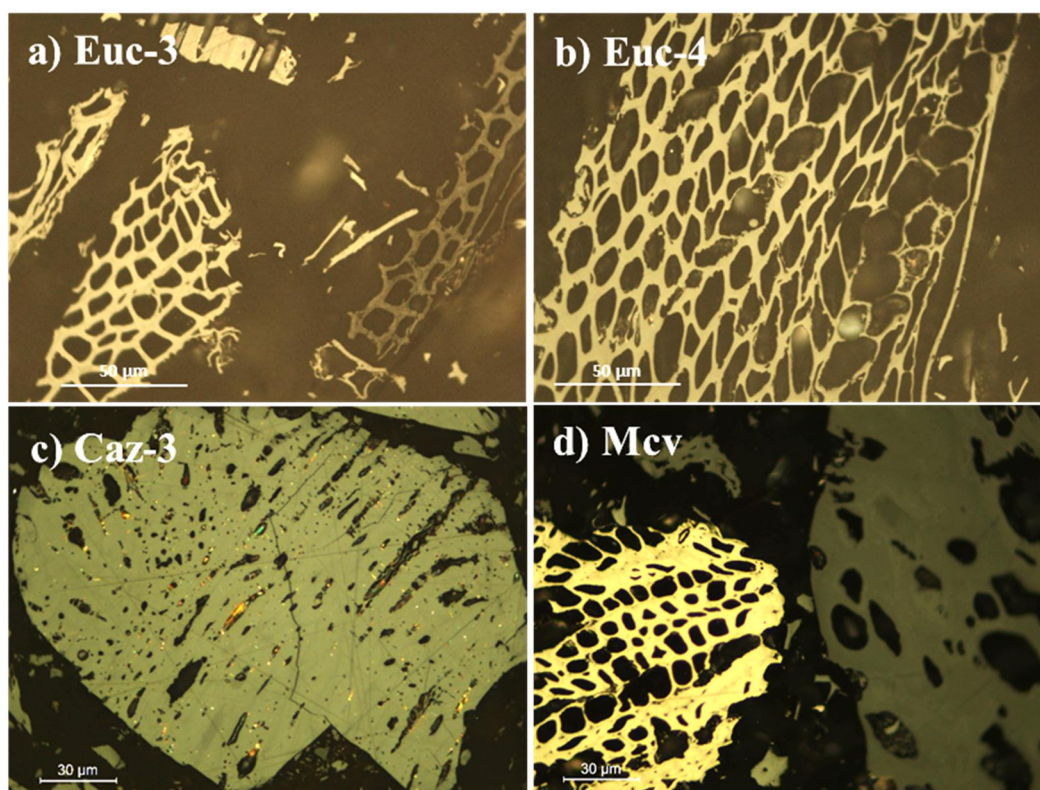
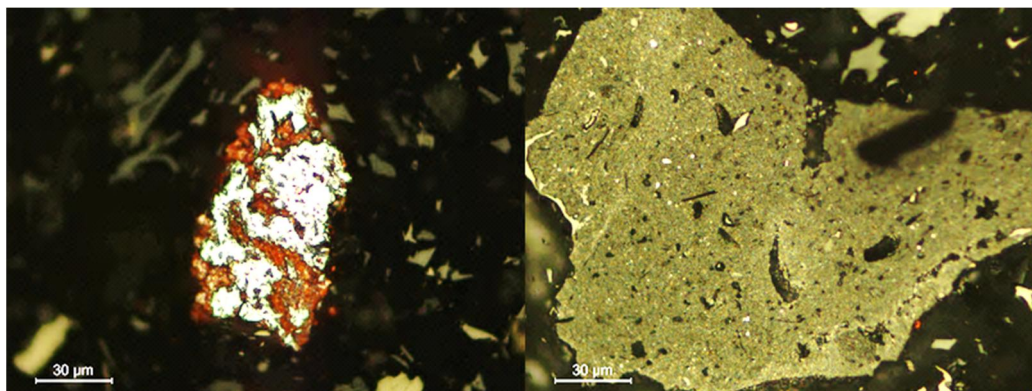


Figura 5.11 Exemplos de partículas de contaminantes dispersas na amostra Mcv. Imersão em óleo. Aumento: 500x.



Devido à espessura extremamente fina das paredes, nas amostras torrefeitas a refletância pôde ser medida apenas como uma média, tomada nas partículas que sofreram maior transformação, sem distinguir as partes de distintas refletâncias. As medidas de refletância foram tomadas em tantas partículas quanto foi possível, procurando respeitar um número mínimo de 50 e máximo de 100 medidas. Os valores medidos de refletância estão mostrados na Tabela 5.7 juntamente com o coeficiente de variação das refletâncias, que é o quociente entre o desvio padrão e a média.

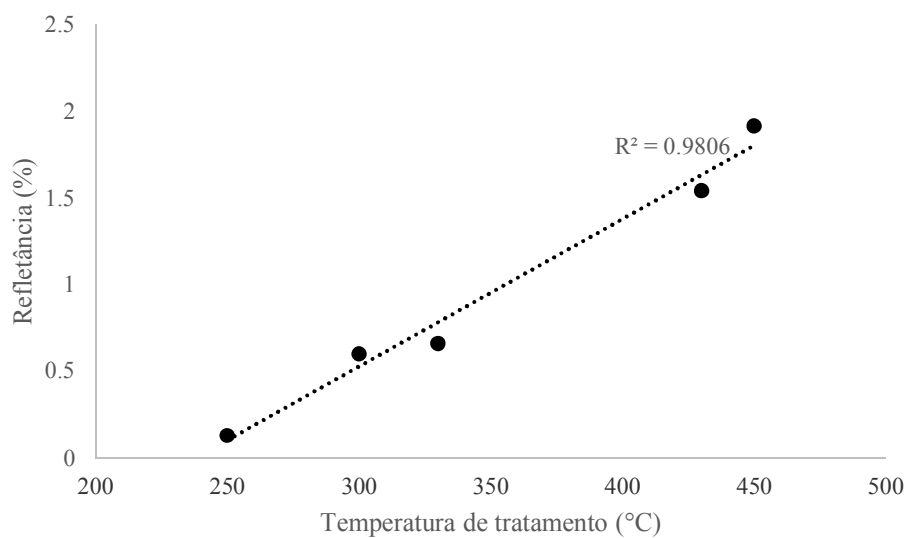
Tabela 5.7 Médias das medidas de refletância (R_r) tomadas para as biomassas tratadas a diferentes temperaturas e o coeficiente de variação do desvio padrão das medidas.

| Amostra | Temperatura de tratamento (°C) | R_r (%) | CV_{R_r} (%) |
|---------|--------------------------------|-----------|----------------|
| Aca-to | 250 | 0.18 | 44 |
| Euc-to | | 0.12 | 50 |
| Pin-to | | 0.10 | 60 |
| Caz-to | | 0.10 | 30 |
| Aca-ca | 450 | 1.88 | 16 |
| Euc-ca | | 1.95 | 14 |
| Pin-ca | | 1.75 | 14 |
| Caz-ca | | 1.96 | 9 |
| Caz-3 | 300 | 0.60 | 10 |
| Euc-3 | 330 | 0.66 | 21 |
| Euc-4 | 430 | 1.54 | 19 |
| Mcv | - | 2.27 | 59 |

O aumento na refletância a partir de 0% (equivalente às amostras transparentes) nas biomassas cruas para valores entre 0.10 e 0.18% nas biomassas torrefeitas (Tabela 5.7) é consistente com o enriquecimento em carbono observado na análise elementar (Tabela 5.1) e o leve aumento de aromaticidade observado na análise da estrutura por FTIR (Tabela

5.6). A alta variabilidade do desvio em relação à média das refletâncias comprova a elevada heterogeneidade das amostras torrefeitas. A amostra *softwood* (pinus) foi a que mais variou em relação média, possivelmente porque foi a amostra com paredes mais finas e de mais dificuldade de medida enquanto que a amostra de caroço de azeitona torrefeita apresentou a menor variabilidade nas medidas refletância – apesar da heterogeneidade mostrada nas imagens de MO (Figura 5.8l) as medidas foram feitas sem dificuldade pela espessura da parede não ser demasiado fina. A refletância medida nas amostras carbonizadas variou de 1.75 a 1.96%, próximo aos valores de refletância da inertinita nos carvões, correspondendo a um material de mais alta aromaticidade, conforme visto nas análises de FTIR (Tabela 5.6). A variabilidade das medidas foi bem menor comparada a variabilidade das torrefeitas, em consequência de uma estrutura isotrópica e mais homogênea. A amostra de pinus apresentou a menor refletância dentre as carbonizadas, consistente com o maior teor de voláteis (Tabela 5.1) e a mais baixa aromaticidade (Tabela 5.6). As amostras obtidas em temperaturas intermediárias Euc-3, Euc-4 e Caz-3 apresentaram também valores de refletância intermediários entre os valores das amostras torrefeitas e carbonizadas, como mais bem visto na Figura 5.12 que representa os valores de refletância das amostras de eucalipto tratadas a diferentes temperaturas. É possível observar que existe uma boa relação do aumento da refletância com a temperatura de tratamento, como também observado para chars de carvões (ALONSO *et al.*, 2001b). A moinha apresentou a mais alta refletância dentre as amostras com uma elevada variabilidade nas medidas (vista na Figura 5.10d), provavelmente devido a heterogeneidade na sua produção e devido a contaminações (Figura 5.11).

Figura 5.12 Influência da temperatura de tratamento na refletância dos eucaliptos obtidos a diferentes temperaturas.



5.1.5. Área superficial

A Tabela 5.8 apresenta a área superficial específica e o volume de poros referentes a meso- (S_{BET}) e microporosidade (S_{D-R}) das biomassas tratadas a diferentes temperaturas, moinha e carvões.

Tabela 5.8 Volume de poros e área superficial específica referentes a meso- (S_{BET}) e microporosidade (S_{D-R}) das biomassas tratadas a diferentes temperaturas e carvões.

| <i>Amostras</i> | $S_{BET} (m^2 g^{-1})$ | $S_{D-R} (m^2 g^{-1})$ | <i>Vol poros $N_2 (cm^3 g^{-1})$</i> | <i>Vol poros $CO_2 (cm^3 g^{-1})$</i> |
|-----------------|------------------------|------------------------|---|--|
| Aca-to | 0,2 | 51,9 | 0,002 | 0,011 |
| Euc-to | 3,2 | 85,0 | 0,006 | 0,016 |
| Pin-to | 4,3 | 85,9 | 0,006 | 0,017 |
| Caz-to | 0,5 | 78,6 | 0,003 | 0,015 |
| Aca-ca | 251,8 | 368,9 | 0,110 | 0,089 |
| Euc-ca | 223,3 | 374,9 | 0,128 | 0,091 |
| Pin-ca | 198,1 | 371,8 | 0,096 | 0,088 |
| Caz-ca | 24,5 | 339,7 | 0,023 | 0,073 |
| Mcv | 61,5 | 339,7 | 0,038 | 0,078 |
| Caz-3 | 1,5 | 173,6 | 0,002 | 0,038 |
| Euc-3 | 2,2 | 198,7 | 0,004 | 0,043 |
| Euc-4 | 12,5 | 336,3 | 0,010 | 0,081 |
| CR | 2,5 | 165,2 | 0,004 | 0,031 |
| BW | 4,2 | 153,3 | 0,011 | 0,031 |
| JB | 3,6 | 176,8 | 0,010 | 0,034 |

Os valores de área superficial das biomassas torrefeitas (Tabela 5.8) foram negligíveis e estão de acordo com o que tem sido reportado por outros autores (IBRAHIM *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2012; SEVILLA *et al.*, 2001). Segundo Jones (2013) a estrutura de biomassas tratadas a baixa temperatura (torrefeitas) pode contrair-se quando submetida a tão baixa temperatura quanto a do N_2 líquido, e a área superficial medida pode não corresponder à realidade. O autor afirma que esta dificuldade de medida em N_2 líquido é particular ao produto sólido de tratamentos a baixa temperatura e que materiais carbonizados a mais alta temperatura respondem bem à análise de área com N_2 líquido. Já o CO_2 a $0^\circ C$ difunde mais facilmente, penetrando inclusive em poros menores que 2 nm (microporos) e a análise a esta temperatura evita a contração dos poros (UNSWORTH *et al.*, 1991; GARRIDO *et al.*, 1987). Tanto a área S_{D-R} quanto o volume de poros medido em CO_2 (Tabela 5.8) são maiores do que os valores medidos com N_2 , indicando que a maior parte da porosidade está no intervalo de microporos (Garrido *et al.*, 1987). Essa afirmação é válida tanto para as biomassas tratadas quanto para os carvões.

O processo de carbonização rendeu um material sólido com valores relativamente altos de área superficial para as biomassas de madeira, tanto de meso- ($S_{BET} > 190 m^2 g^{-1}$,

Tabela 5.8) quanto de microporos ($S_{D-R} > 360\text{m}^2\text{g}^{-1}$, Tabela 5.8). Tais poros foram gerados a partir da decomposição da estrutura e liberação de voláteis. Apesar da S_{D-R} ser maior que a S_{BET} , o volume de mesoporos foi levemente superior ao volume de microporos, indicando um provável alargamento dos poros (microporos podem ter-se tornado mesoporos). No caso do caroço de azeitona carbonizado (Caz-ca), a S_{BET} e o volume de poros no N_2 foram pequenos, mas a S_{D-R} e o volume de poros no CO_2 foram da ordem dos valores verificados para as biomassas de madeira carbonizadas. A microporosidade está relacionada ao arranjo da estrutura carbonosa (nível de organização), enquanto que a mesoporosidade está relacionada com a porosidade deixada pela desvolatilização (DUBER *et al.*, 2002). Os valores semelhantes de área e volume de poros medidos em CO_2 indicam que a microestrutura das biomassas de madeira carbonizadas pode ser a mesma que a microestrutura do caroço de azeitona carbonizado. Apesar disso, a mesoporosidade deixada pela liberação dos voláteis foi significativamente menor, o que pôde ser qualitativamente deduzido nas imagens do Caz-ca ao microscópio ótico (Figura 5.9h).

Os valores de área medidos para as amostras intermediárias indicam que, enquanto que há um aumento progressivo na microporosidade com a temperatura, a estrutura ainda pode custar a se abrir e tornar-se acessível ao acesso do N_2 , pois praticamente não se vê aumento na mesoporosidade. Tipicamente, os carvões não apresentam mesoporosidade e sua microporosidade também é pequena se comparada às biomassas carbonizadas, estando na ordem de grandeza das biomassas obtidas em temperaturas intermediárias à torrefação e carbonização.

5.1.6. Combustibilidade das biomassas em termobalança

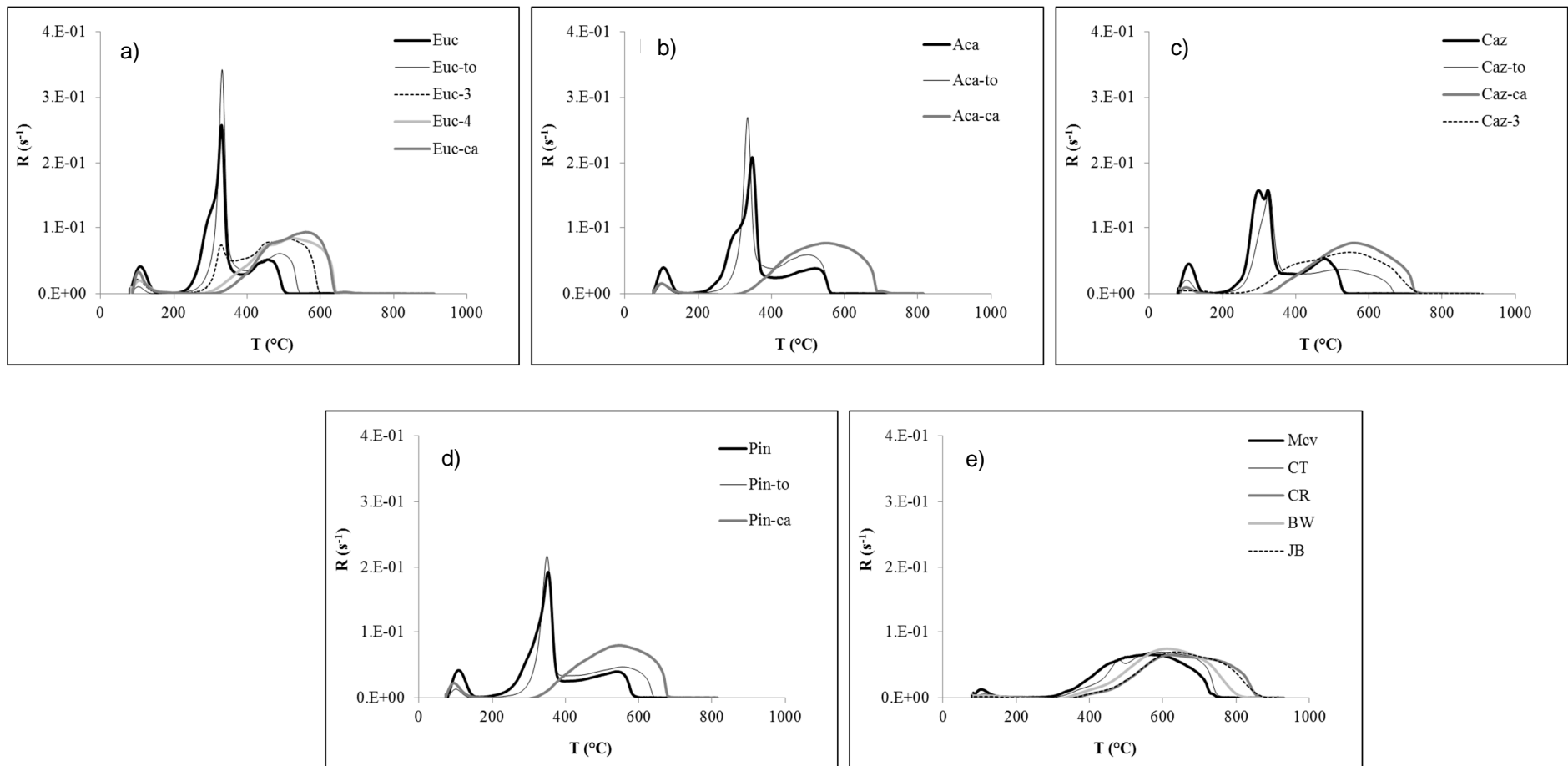
Os perfis de combustão obtidos em testes não-isotérmicos na termobalança das biomassas cruas, torrefeitas, carbonizadas e dos carvões estão mostrados na Figura 5.13 e os valores de reatividade e temperaturas características na Tabela 5.9. De um ponto de vista qualitativo, os perfis das biomassas cruas apresentam três picos típicos distintos. O primeiro pico, entre 100 e 150°C, corresponde à perda de umidade. O segundo é um pico agudo com a mais alta taxa de reação e corresponde à sobreposição dos picos de queima da hemicelulose e celulose, sendo que a hemicelulose inicia a queimar em temperaturas levemente inferiores às de queima da celulose (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999, GRONLI *et al.*, 2002). As amostras *hardwood* (Euc e Aca Figura 5.13 a-b-d, respectivamente) exibiram um “ombro” antes de alcançar o máximo deste pico, o qual está associado à decomposição/combustão da hemicelulose (ARIAS *et al.*, 2008), enquanto que

o pico de máxima reatividade corresponde à combustão da celulose (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999, GRONLI *et al.*, 2002). A amostra Pin (Figura 5.13e) não apresentou este ombro, provavelmente devido ao menor teor de hemicelulose em *softwoods*, referenciado na literatura (SHAFIZADEH, 1982) e evidenciado nas análises de FTIR no item 5.1.3. Já a amostra Caz (Figura 5.13c) apresentou dois picos máximos de igual intensidade com os menores valores de máxima reatividade (Tabela 5.9). O maior teor de hemicelulose no caroço de azeitona comparado às outras biomassas também foi identificado nas análises de FTIR (item 5.1.3) pela maior intensidade de sua banda característica. O terceiro pico, dentro da faixa de temperatura entre 400 e 600°C, é atribuído à combustão da lignina e do char residual formado pela re-solidificação do material carbonáceo (YANG *et al.*, 2007; ÓRFÃO, ANTUNES E FIGUEIREDO 1999). A decomposição da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperaturas (YANG *et al.*, 2007), sendo o último componente a se decompor totalmente. O pinus apresentou as maiores temperaturas características (Tabela 5.9) dentre as biomassas cruas indicando maior estabilidade térmica pelo maior teor de lignina (GRONLI *et al.*, 2002).

Tabela 5.9 Temperaturas características e taxas máximas de reação (reatividade ao ar) obtidos a partir dos perfis de combustão das matérias-primas utilizados. T_i corresponde à temperatura inicial, $T_{max(1)}$ e $R_{max(1)}$ correspondem à temperatura de máxima reatividade e máxima reatividade do pico hemicelulose/celulose e $T_{max(2)}$ e $R_{max(2)}$ correspondem ao pico da lignina e T_f corresponde à temperatura final de reação.

| Amostra | T_i | R_{max} | $T_{max(1)}$ | $T_{max(2)}$ | T_f | $R_{max(1)}$ | $R_{max(2)}$ |
|---------|-------|-----------|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|
| | °C | | | | $mg\ mg^{-1}\ s^{-1}$ | | |
| Aca | 272 | | 338 | 488 | 534 | 0,209 | 0,038 |
| Euc | 271 | | 330 | 457 | 515 | 0,258 | 0,052 |
| Pin | 279 | | 352 | 538 | 600 | 0,193 | 0,040 |
| Caz | 256 | | 299/324 | 476 | 539 | 0,157/0,157 | 0,053 |
| Aca-to | 305 | | 335 | 500 | 567 | 0,270 | 0,059 |
| Euc-to | 307 | | 332 | 488 | 551 | 0,343 | 0,061 |
| Pin-to | 313 | | 350 | 556 | 644 | 0,217 | 0,047 |
| Caz-to | 272 | | 327 | 525 | 670 | 0,157 | 0,037 |
| Aca-ca | 364 | - | - | 547 | 690 | - | 0,077 |
| Euc-ca | 373 | - | - | 560 | 642 | - | 0,094 |
| Pin-ca | 362 | - | - | 546 | 680 | - | 0,080 |
| Caz-ca | 366 | - | - | 559 | 757 | - | 0,077 |
| Mcv | 355 | - | - | 556 | 752 | - | 0,066 |
| Caz-3 | 308 | - | - | 543 | 824 | - | 0,063 |
| Euc-3 | 300 | | 329 | 515 | 600 | 0,074 | 0,082 |
| Euc-4 | 339 | | - | 524 | 645 | - | 0,084 |
| CT | 380 | | 575 | - | 815 | 0,070 | - |
| BW | 417 | | 612 | - | 827 | 0,075 | - |
| CR | 460 | | 623 | - | 866 | 0,065 | - |
| JB | 457 | | 633 | - | 882 | 0,070 | - |

Figura 5.13 Perfis de combustão das biomassas cruas e termicamente tratadas e dos carvões. a) Euc; b) Aca; c) Pin; d) Caz; e) Mcv; f) CT, CR, BW e JB.



As amostras torrefeitas apresentaram perfis de combustão semelhantes aos das biomassas cruas, porém levemente deslocados para maiores temperaturas inicial e final, enquanto que a temperatura de máxima reatividade (queima da celulose) permaneceu a mesma (Figura 5.13, Tabela 5.9). O aumento na temperatura inicial é devido à ausência da hemicelulose, o que ainda levou a um estreitamento do pico máximo e leve aumento na taxa máxima de reação. O Pinus (*softwood*) apresentou as mais altas temperaturas características dentre as biomassas, superado apenas na temperatura final, mais alta para o caroço de azeitona torrefeito (Caz-to).

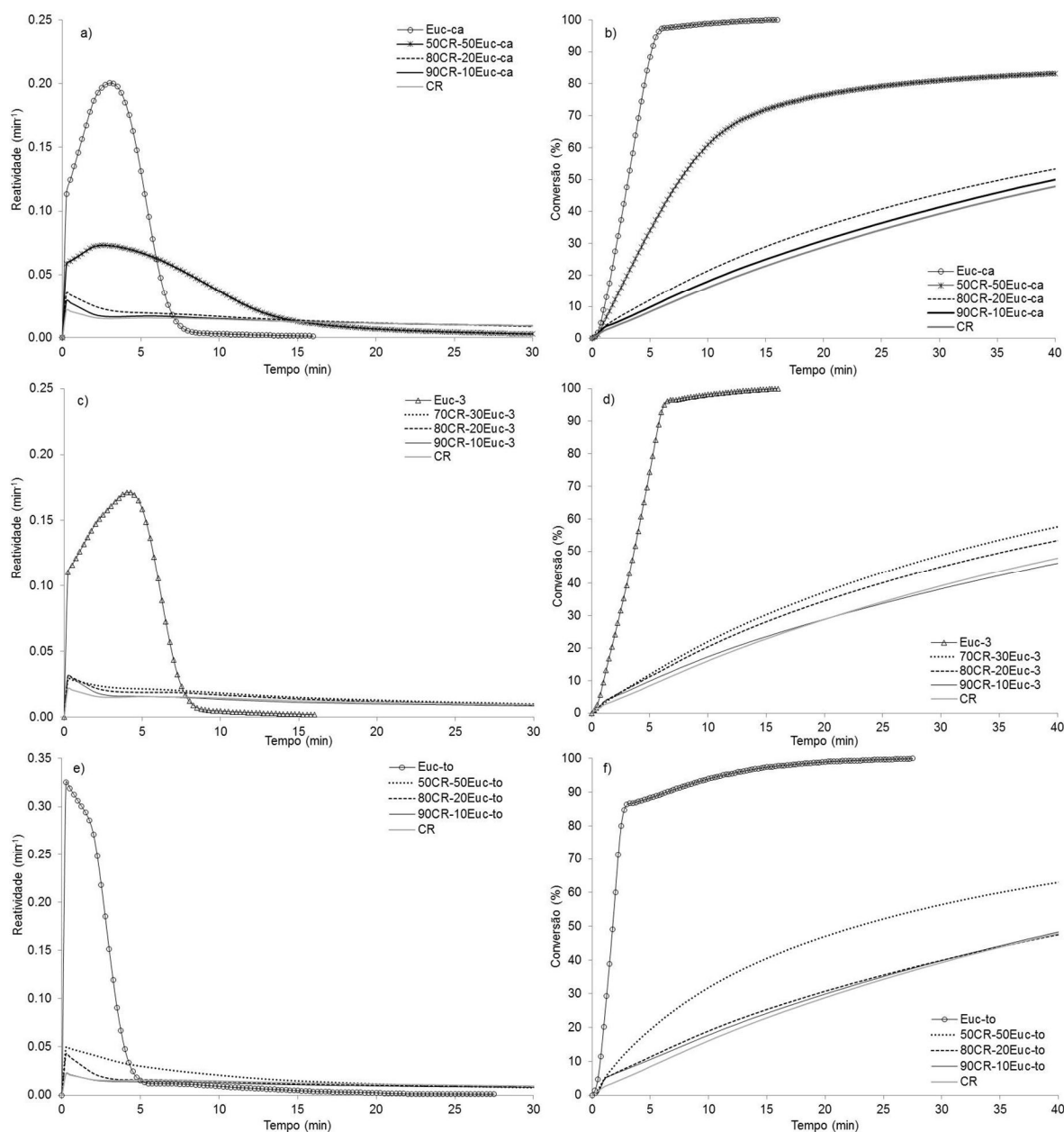
As amostras carbonizadas apresentaram em seu perfil de combustão apenas um único pico mais largo, referente à decomposição/queima da lignina, pois a hemicelulose e a celulose, as quais decompõem entre 200 e 400°C, após a carbonização já foram totalmente decompostas. É possível identificar um aumento nas temperaturas características das amostras carbonizadas frente às cruas e torrefeitas, além de uma mais alta reatividade (Figura 5.13 Tabela 5.9). As diferenças entre o pinus (*soft*) e as biomassas *hardwood*, observadas nas fases crua e torrefeita, já não foram significativas após a carbonização. Apesar das temperaturas inicial e de pico e a taxa máxima de reação terem sido da mesma ordem das biomassas de madeira carbonizadas, a amostra Caz-ca apresentou uma elevada temperatura final de reação frente às demais, provavelmente em consequência de uma combustão prolongada pela sua estrutura mais massiva e menor mesoporosidade (Figura 5.9 Tabela 5.8).

As amostras obtidas em temperaturas intermediárias apresentaram, como esperado, comportamentos intermediários de temperaturas características e reatividade, tendo a amostra Euc-3, produzida a 330°C, apresentado ainda um pequeno pico referente à decomposição/queima da celulose (Figura 5.13 Tabela 5.9). Os carvões apresentaram temperaturas características mais elevadas que as biomassas, obedecendo a ordem de elevação nas temperaturas características e reatividade à medida que aumenta o *rank* (OSÓRIO *et al.*, 2008).

5.2. Estudo da reatividade ao CO₂ de misturas de carvões e biomassas termicamente tratadas

A Figura 5.14 apresenta as curvas de taxa de reação em função do tempo e de conversão em função do tempo obtidas para as misturas de 10, 20 e 50% de Euc-ca com CR, 10, 20 e 30% de Euc-3 com CR e 10, 20 e 50% de Euc-to com CR.

Figura 5.14 Curvas de reatividade (taxa de reação) e conversão em função do tempo para as misturas com o carvão CR. (a-b) misturas de 10, 20 e 50% de Euc-ca com CR; (c-d) misturas de 10, 20 e 30% de Euc-3 com CR; (e-f) misturas de 10, 20 e 50% de Euc-to com CR.

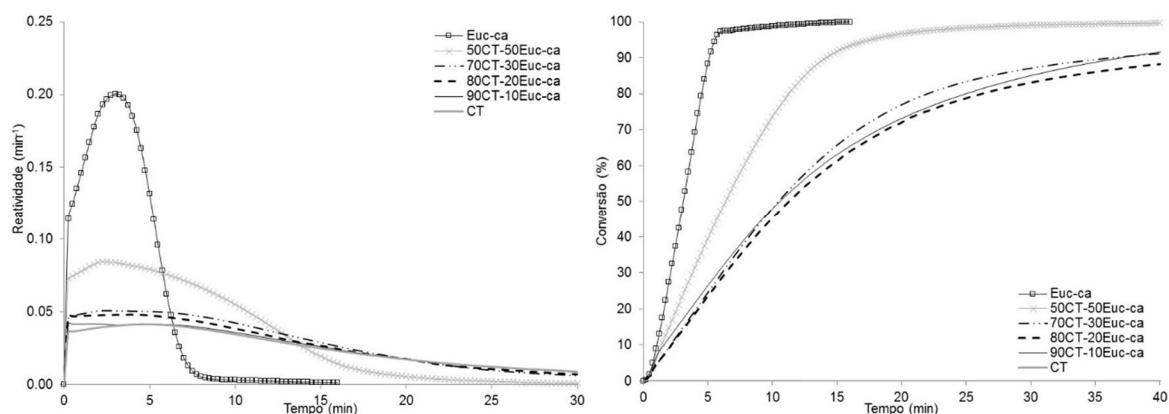


Dois formas de expressar a reatividade foram utilizadas a fim de identificar que tipo de influência a incorporação de biomassa teve nas misturas com carvão: a taxa da reação a 50% de conversão (R_{CO_2}) e o tempo para atingir 50% da conversão ($t_{50\%}$). Valores de taxa de reação e tempo de conversão foram tomados também para 20, 40 e 60% de conversão, porém, as tendências se mostraram as mesmas que para 50%, por esta razão, apenas os valores de 50% de conversão serão apresentados nos gráficos a seguir. Todos os valores de taxa de reação e tempo para 20, 40, 50 e 60% de conversão são apresentados na Tabela 2 - Apêndice. É necessário salientar que quando da troca do gás na termobalança, a

curva de perda de massa sofre uma queda brusca devido à diferença de densidade dos gases N_2 e CO_2 . Por esta razão, algumas curvas da taxa de reação apresentam um pico no primeiro minuto após a troca do gás. Por não ser um efeito referente à amostra, e sim, físico pela troca do gás, este foi ignorado e considerou-se que as curvas representam melhor o comportamento das amostras a partir dos 3 primeiros minutos de isoterma no CO_2 . Ao comparar a reatividade do carvão CR com biomassas de eucalipto tratadas a diferentes temperaturas (Figura 5.14), observa-se a alta reatividade das biomassas termicamente tratadas frente à reatividade do carvão CR individual, tanto quanto à taxa de reação como pela conversão em função do tempo. A alta reatividade das biomassas comparadas aos carvões pode ser explicada pela sua estrutura com grandes vacúolos homogeneamente distribuídos nas partículas (como visto no item 4.3.4), comparada à estrutura massiva típica dos carvões (ALONSO *et al.*, 2001). A amostra Euc-to apresentou a maior reatividade ao CO_2 dentre as biomassas. A liberação dos voláteis durante o aquecimento na termobalança, relativamente mais rápida do que no processo de tratamento térmico, e o alto teor de voláteis desta biomassa podem ter gerado alta área e superfícies mais reativas à gaseificação. As amostras Euc-3 e Euc-ca já possuíam uma estrutura mais homogênea e estável antes dos testes em termobalança (item 5.1.4), além de apresentarem maior aromaticidade (item 5.1.3) e por isso foram menos reativas do que o Euc-to. No entanto, elas ainda apresentaram elevada reatividade, sendo a amostra Euc-3 menos reativa por sua menor área superficial (Tabela 5.8). Outros autores afirmam que a razão para o decréscimo de reatividade com o aumento da temperatura de carbonização é devido a um maior ordenamento da matriz carbonosa quanto maior a temperatura de carbonização (KUMAR; GUPTA; SHARMA, 1992).

A Figura 5.15 apresenta as curvas de taxa de reação em função do tempo (a) e conversão em função do tempo (b) do carvão CT e suas misturas de com o Euc-ca (10, 20, 30 e 50% de biomassa com carvão). Ao comparar as curvas de reatividade dos dois carvões (Figura 5.14 e Figura 5.15) é possível verificar que, como esperado, o carvão CT, de mais baixo *rank*, apresentou uma reatividade maior do que o carvão CR. A taxa da reação a 50% de conversão do carvão CR foi $0,007 \text{ min}^{-1}$ enquanto que para carvão CT foi $0,029 \text{ min}^{-1}$ e o tempo para atingir 50% de conversão do CR foi 45,2 min, enquanto que para o carvão CT foi 12,9 min. Pode-se dizer que o carvão CT foi 3 vezes mais reativo do que o carvão CR.

Figura 5.15 Curvas de reatividade (taxa de reação) e conversão em função do tempo para as misturas de 10, 20, 30 e 50% de Euc-ca com o carvão CT.



A incorporação de biomassa em misturas com carvão elevou a reatividade frente aos carvões individuais de diferentes formas nas misturas. Uma análise estatística simples (levando em consideração que nem todos os testes foram repetidos) nem sempre indicou haver diferenças significativas de reatividade quando da comparação entre os testes dos carvões individuais e a adição de 10 ou 20% de biomassa. Apesar disso, observa-se nas Figura 5.14 e 5.15 uma tendência de que a adição de biomassa na mistura com carvão levou a um aumento de reatividade, e que a reatividade foi maior quanto maior o teor de biomassa na mistura.

Pelas curvas de taxa de reação e conversão das misturas, tanto com o carvão CR quanto com o carvão CT (Figura 5.14 e 5.15Figura 5.15), pode-se visualizar que as misturas com até 30% de biomassa seguiram muito próximas das curvas dos carvões individuais. Desta forma, a adição de até 30% de biomassa praticamente não influenciou na reatividade dos carvões. Outros autores reportaram que a adição de até 20% de serragem de pinus em misturas com carvão sub-betuminoso não influenciou significativamente na reatividade nos testes não-isotérmicos com CO₂ das misturas e ainda sugeriram que uma maior proporção de biomassa na mistura seria necessária para indicar possíveis efeitos sinérgicos ente o carvão e a biomassa (Wang *et al.*, 2012). Observou-se também para as misturas com o CR que o tipo de biomassa fez diferença no comportamento de reatividade. Este comportamento será discutido na sequência.

As Figura 5.16 e 5.17 apresentam gráficos de R_{CO_2} e $t_{50\%}$ em função dos teores de biomassa adicionados aos carvões. Na Figura 5.16 são apresentadas as misturas do carvão CR com o Euc-ca, Euc-3 e Euc-to e na Figura 5.17 são apresentadas as misturas do carvão CT com o Euc-ca. A partir dos testes com os componentes individuais e dos teores de

biomassa adicionados nas misturas, calculou-se a taxa de reação (R_{CO_2} cal) e o tempo ($t_{50\%}$ cal) esperados para as misturas e estes foram comparados com os valores obtidos experimentalmente (R_{CO_2} exp e $t_{50\%}$ exp).

Figura 5.16 Influência da quantidade de biomassa adicionada na reatividade (esquerda) e no tempo para alcançar 50% de conversão (direita) nas misturas com o carvão CR nos testes a 1000°C. Símbolos pretos: valores calculados a partir dos componentes individuais da mistura; símbolos cinza: valores obtidos experimentalmente nos ensaios das misturas.

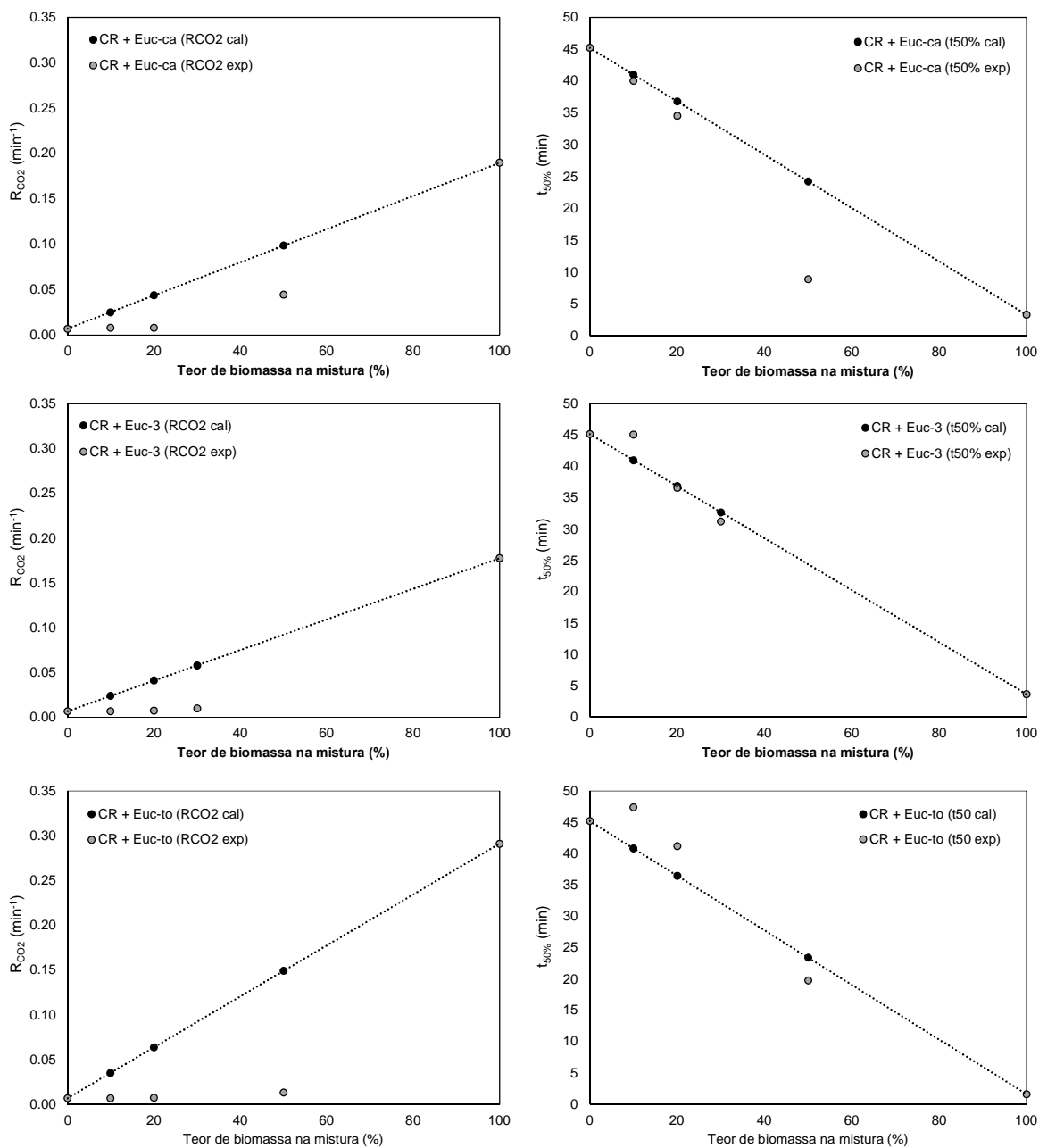
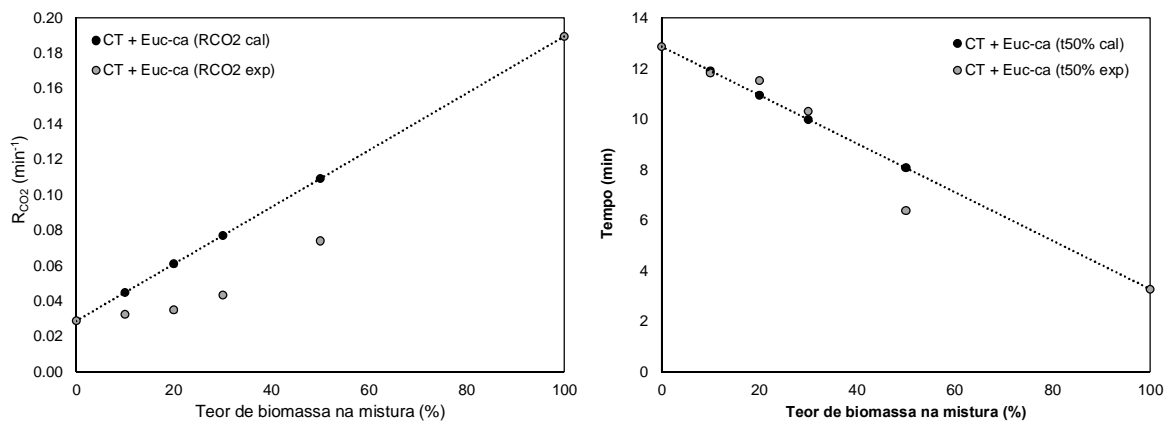


Figura 5.17 Influência da quantidade de Euc-ca na reatividade (esquerda) e no tempo para alcançar 50% de conversão (direita) nas misturas com o carvão CT nos testes a 1000°C. Símbolos pretos: valores calculados a partir dos componentes individuais; símbolos cinza: valores obtidos experimentalmente nos ensaios das misturas.



Quando da comparação entre os valores experimentais e calculados de taxa de reação, observa-se em todos os casos, ou seja, em todas as misturas, independentemente do tipo de carvão ou biomassa ou da proporção de biomassa que as taxas de reação a 50% de conversão (R_{CO_2}) experimentais foram menores do que os valores teóricos calculados (Figura 5.16 e 5.17, à esquerda). A diferença entre o valor calculado e o experimental para um mesmo teor de biomassa foi menor quanto maior a temperatura de tratamento térmico do eucalipto (Figura 5.16). Além disso, pode-se considerar que os desvios foram menores nas misturas com o carvão CT do que nas misturas com o carvão CR.

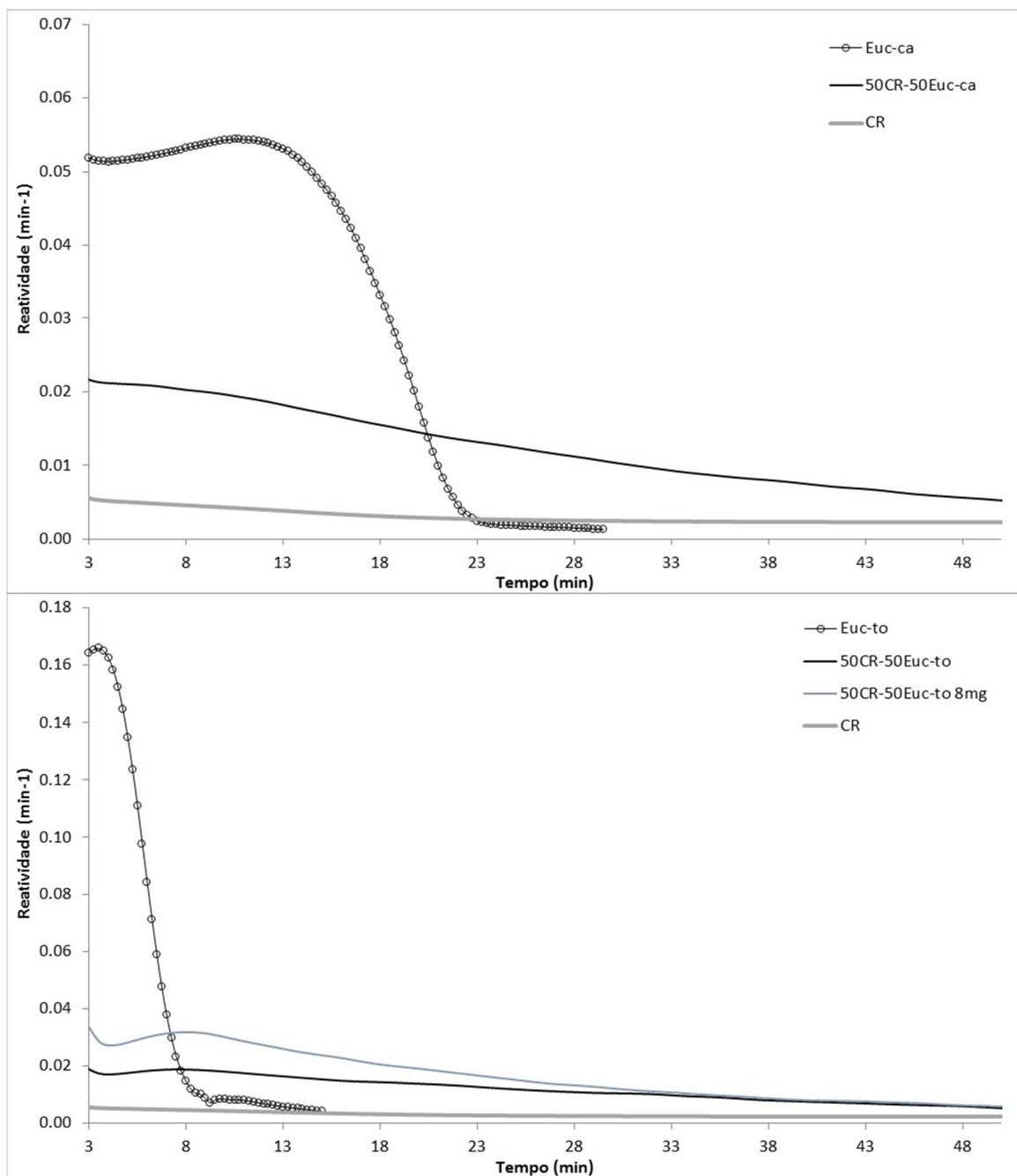
Considerando o tempo de conversão como parâmetro de comparação de reatividade (gráficos à direita nas Figura 5.16 e 5.17), novamente observa-se que a temperatura de tratamento prévio da biomassa foi determinante. Misturas com até 20% de Euc-to com o carvão CR apresentaram um $t_{50\%}$ maior do que o esperado, e pouca influência tiveram sobre o tempo de conversão do carvão individual. No entanto, a adição de 50% de Euc-to no CR de fato aumentou a reatividade da mistura, apresentando um $t_{50\%}$ levemente menor do que o calculado. A adição de 10% de Euc-3 ao carvão CR não influenciou no tempo de conversão, mas 20 e 30% de Euc-3 com o carvão apresentaram $t_{50\%}$ semelhantes aos esperados de acordo com o teor de biomassa na mistura. Já com a amostra Euc-ca, o $t_{50\%}$ para 10 e 20% de biomassa na mistura foi dentro do esperado e a adição de 50% de Euc-ca com CR fez com que o esse tempo fosse praticamente três vezes menor do que o calculado. Quanto às misturas do Euc-ca com o CT, para 10, 20 e 30% de adição de biomassa os $t_{50\%}$ foram semelhantes aos tempos esperados, enquanto que com a adição de 50% de Euc-ca na mistura, este foi menor do que o calculado. Novamente, os desvios observados no tempo

de conversão foram menores nas misturas do Euc-ca com o CT do que nas misturas do Euc-ca com o CR. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a diferença de reatividade entre o carvão CT e as biomassas é menor do que a diferença de reatividade entre o carvão CR com as biomassas.

A provável causa da menor taxa de reação (comparada à calculada) e da biomassa tratada a menor temperatura apresentar as menores reatividades quando misturada, apesar de mais reativa quando sozinha, pode estar relacionada à difusão nos testes de reatividade em termobalança. Sabe-se que à temperatura de 1000°C os testes de reatividade ao CO₂ de chars de carvões ocorrem sob um regime misto de reação química e difusão (POHLMANN, 2010). A amostra Euc-to tem 73,8% de voláteis (Tabela 5.1), os quais são eliminados durante a pirólise antes da gaseificação. Com isso, para a gaseificação sobram poucas partículas dispersas num leito com muito mais partículas pouco reativas de char de carvão. Pelo teor de voláteis do Euc-ca (16%), mais próximo do teor de voláteis do carvão (22%), a pirólise ocorre de uma maneira mais uniforme e, proporcionalmente, resta maior quantidade de partículas carbonosas do Euc-ca dispersas no leito com carvão para reagir com o CO₂. Porém, por estar sob regime difusivo e nem todas as partículas da biomassa terem acesso direto ao gás reagente, ainda as taxas das misturas com Euc-ca permaneceram mais baixas do que as esperadas.

Foram feitos testes de reatividade ao CO₂ com o carvão CR, Euc-ca e Euc-to e misturas 50-50 do CR com as biomassas a 900°C a fim de identificar a influência do controle por difusão no comportamento de reatividade das misturas. Também foi feito um teste a 900°C com 8 mg da mistura 50CR-50Euc-to. As curvas de perda de massa obtidas nos testes a 900°C são mostradas na Figura 5.18.

Figura 5.18 Curvas de reatividade em função do tempo dos testes feitos a 900°C com o carvão CR, Euc-ca, Euc-to e misturas 50-50 do carvão com as biomassas.

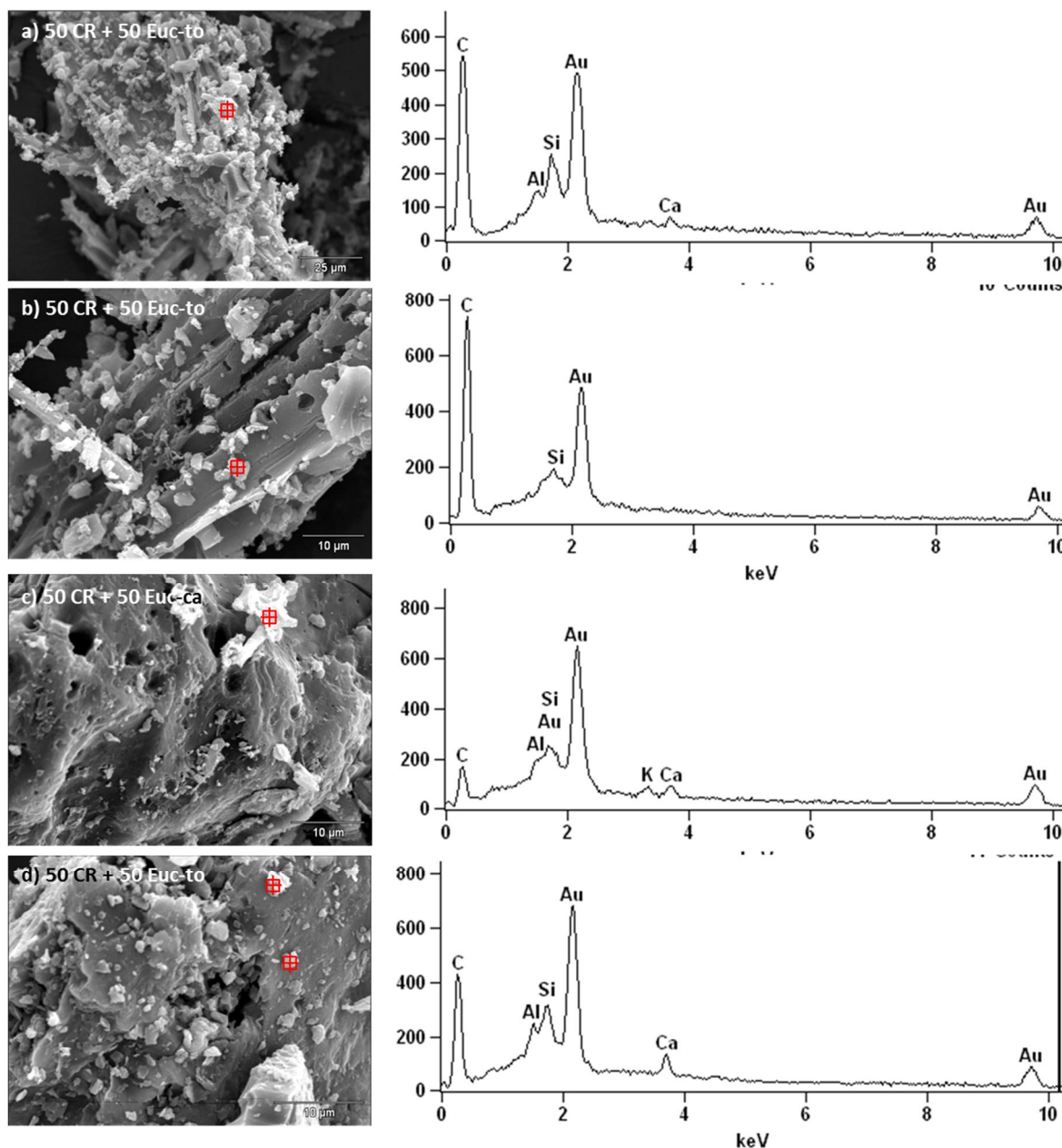


Novamente percebe-se que apesar da maior reatividade do Euc-to, a mistura do CR com esta biomassa foi proporcionalmente muito menos reativa do que a mistura do Euc-ca com CR, sendo a ordem da taxa da reação a mesma para ambas misturas 50-50. Além disso, o $t_{50\%}$ para ambas as misturas foi praticamente o mesmo (CR+Euc-ca: 28 min e CR+Euc-to: 30min). Para o teste feito com 8 mg, percebe-se um aumento na taxa da reação, comprovando o efeito da difusão nos testes a 1000°C. Além disso, a 1000°C o $t_{50\%}$ experimental da mistura CR+Euc-to era 1,2 vezes menor que o calculado e a 900°C passou

para 3,4 vezes menor que o calculado. Para a mistura CR+Euc-ca o $t_{50\%}$ que antes era 3,2 vezes menor passou para 3,7 vezes menor que o calculado. O que provavelmente ocorreu é que a biomassa foi preferencialmente consumida na mistura, restando para reagir mais ao final do teste, muito mais partículas de carvão. Isto fica claro na curva de conversão da mistura 50-50 do CR com Euc-ca. A conversão segue intermediária entre a do Euc-ca e do carvão até 60-70%, quando esta muda de inclinação e segue crescendo na mesma velocidade que a curva de conversão do carvão sozinho.

Foram produzidos chars das misturas 50-50 em termobalança, seguindo as mesmas condições de aquecimento até 2 min de isoterma com CO_2 a 1000°C . Após 2 min no CO_2 , a termobalança foi resfriada com N_2 para manter a integridade das partículas e estas foram analisadas em MEV/EDS. A Figura 5.19 apresenta imagens de partículas de biomassa e carvão CR, bem como o espectro tomado por EDS para uma análise semi-quantitativa da composição química elementar de alguns particulados depositados sob a biomassa e o carvão. Tais imagens são representativas do que foi visto em geral nas amostras analisadas. Observa-se que sob ambas as partículas de carvão e biomassa existem pequenos particulados, em maior ou menor quantidade, cuja análise de EDS apontou a presença de carbono, silício, alumínio, cálcio e eventualmente potássio. A presença de ouro é devido à metalização do corpo de prova.

Figura 5.19 Aparência em MEV dos chars pirolizados em termobalança e submetidos a 2 minutos no CO₂.
Espectros de EDS dos particulados depositados sob as partículas de char de biomassa e carvão.



Na Figura 5.19, observa-se que as partículas de biomassa e carvão após 2 minutos na isoterma já começam a apresentar certa porosidade e decomposição das paredes devido ao consumo da matéria carbonosa pelo CO₂. Especialmente sob algumas partículas de biomassa, foi observada uma quantidade considerável de particulados, e estes, pela análise de EDS, parecem ser pedaços de carvão. A presença de cálcio e potássio em algumas destas partículas pode indicar a formação de algum composto cálcio-alumino-silicato, por exemplo, ou potássio-alumino-silicato. Até o nível de profundidade deste trabalho, no entanto, nenhuma afirmação neste sentido de formação de compostos inorgânicos pode ser feita. Sabe-se pela literatura descrita no item 3.7 que este tipo de particulado pode tanto

agir como um centro de ativação (HUANG *et al.*, 2009), catalisando a reação de gaseificação pela presença de metais alcalinos, como pode também agir como uma barreira física, dificultando a reação (RADOVIC *et al.*, 1983; DING *et al.*; 2014; BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010). No caso deste trabalho, pode-se dizer que eles podem ter feito uma barreira física ao acesso do CO₂ à totalidade da superfície, agindo principalmente sob a redução da reatividade da biomassa e fazendo com que a taxa de reação não chegasse ao valor esperado.

Diante dos resultados encontrados neste trabalho e daqueles observados na literatura, as seguintes considerações podem ser feitas:

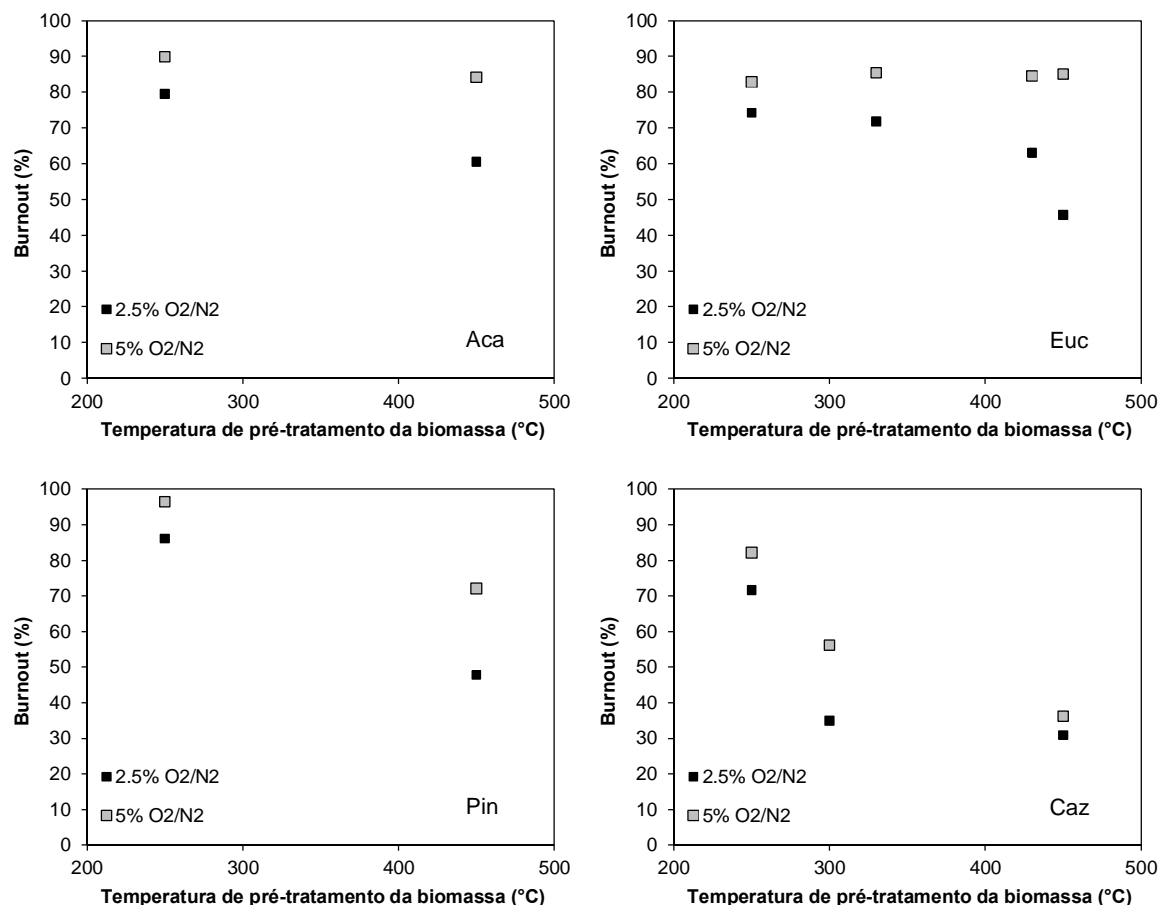
- A incorporação de biomassa em misturas com carvão contribuiu no aumento da reatividade das misturas, mas este aumento de reatividade foi dependente da quantidade adicionada e da temperatura de tratamento prévio da biomassa.
- Quanto menor a diferença de reatividade entre o carvão e a biomassa, mais próximo o resultado de reatividade da mistura foi do esperado.
- O aumento na taxa de reação das misturas só foi efetivo a partir de 30% de incorporação de biomassa nas misturas com carvão.
- O aumento na reatividade das misturas foi visto muito mais facilmente pela redução no tempo para alcançar 50% de conversão do que na taxa de reação.
- À exceção da biomassa torrefeita a 250°C, a incorporação de 10% de biomassa na mistura já contribuiu na redução do tempo da reação devido ao consumo preferencial da biomassa na mistura.
- A adição de biomassa em misturas com carvão pode ser eficiente no sentido de aumentar a reatividade. Porém, a mistura de uma biomassa muito reativa e com alto teor de voláteis com um carvão de mais alto *rank* de alto teor de inertinita e pouco reativo foi menos eficiente do que a mistura de um carvão de menor *rank* mais reativo com uma biomassa de baixo teor de voláteis.

5.3. Combustibilidade das biomassas termicamente tratadas e dos carvões em forno de queda livre

Os testes de combustibilidade em forno de queda livre foram realizados em diferentes proporções O₂/N₂ (atmosfera convencional) e O₂/CO₂ (atmosfera de oxidação). Os *burnouts* calculados da maneira convencional, conforme a Equação 4.1, considerando o teor de cinzas que entra no DTF (coeficiente $C_{z,carvão}$) apenas em base seca dão um resultado de conversão referente a toda parte combustível do material (voláteis +

carbono fixo). Calculados desta forma, os *burnouts* das amostras torrefeitas foram acima de 90% para os chars das biomassas de madeira e acima de 80% para os chars do caroço de azeitona devido à pirólise/queima do seu alto teor de voláteis (Tabela 1 - Apêndice). No entanto, este método não é o mais adequado para comparar a combustibilidade de materiais com muitas diferenças de voláteis, pois está claro que quanto maior o teor de voláteis, maior é a conversão. Isto pode “mascarar” as diferenças de reatividade da matéria carbonosa. Para uma melhor comparação entre o comportamento de combustão dos chars especificamente, ou seja, da matéria carbonosa do char, o *burnout* foi calculado de forma que o teor de voláteis do combustível não contasse para a conversão (*burnout*). Assim, as diferenças de *burnout* correspondem somente às diferenças de reatividade relativas ao teor de carbono fixo. Na Equação 4.1 isso significou considerar o teor de cinzas que entrou no DTF (coeficiente $C_{z_{carvão}}$) em base isenta de voláteis. Os *burnouts* calculados desta forma são apresentados na Figura 5.20, que apresenta os *burnouts* das biomassas Aca, Euc, Pin e Caz em função da temperatura de tratamento térmico e do teor de oxigênio no DTF (2,5 e 5% O_2/N_2).

Figura 5.20 Efeito da temperatura de tratamento térmico das biomassas no *burnout* em atmosferas de 2,5 e 5% O_2/N_2 .



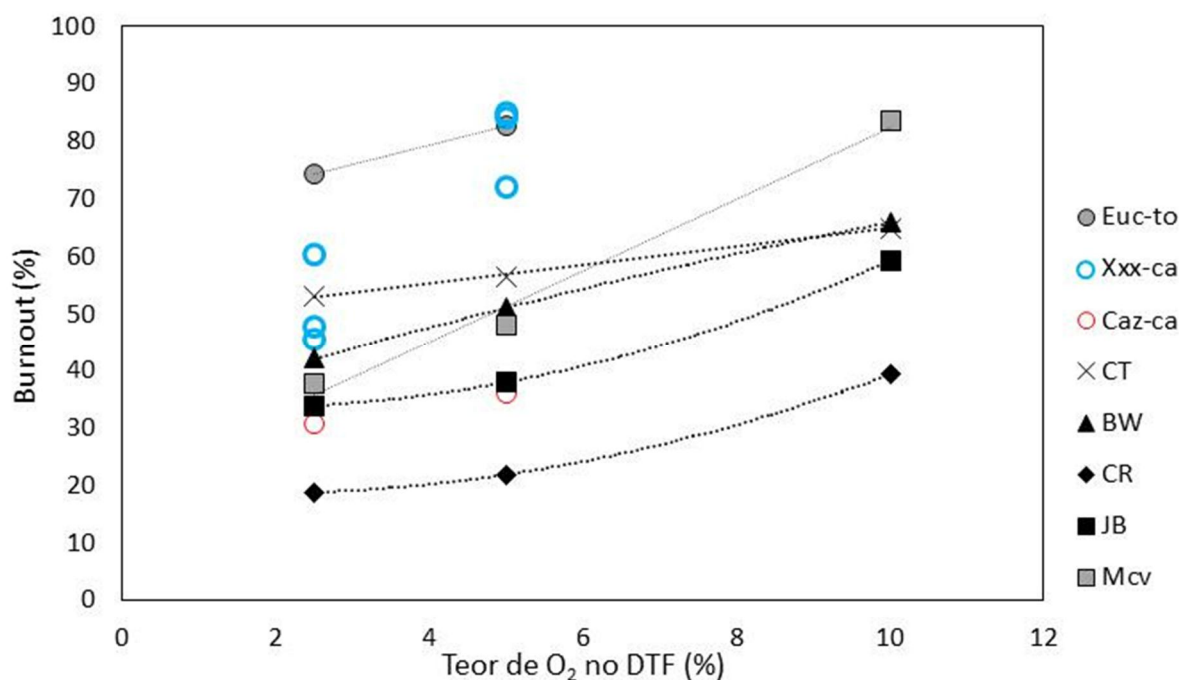
De uma maneira geral, para chars obtidos com o mesmo teor de O₂ no DTF, quanto maior a temperatura de tratamento prévio das biomassas menor foi o *burnout* (Figura 5.20). Em todos os casos, como esperado, o aumento do teor de oxigênio no DTF para um char do mesmo material rendeu mais altos *burnouts* e para as biomassas de madeira carbonizadas, a diferença de *burnout* devido ao teor de O₂ foi maior do que para as torrefeitas. O caroço de azeitona apresentou os *burnouts* mais baixos, especialmente para as biomassas obtidas a mais alta temperatura, o qual pode ser resultado de sua estrutura massiva comparada às demais biomassas (Figura 5.9). Dentre as biomassas de madeira, o efeito da temperatura de tratamento no *burnout* para os chars de 5% O₂ foi menos pronunciado para aqueles provenientes das madeiras *hardwood* (Aca e Euc).

Enquanto que para o caroço de azeitona o tratamento a uma temperatura intermediária levou a uma redução grande de *burnout*, no caso do eucalipto a diferença entre os *burnouts* das torrefeitas e o Euc-3 não foram tão significativas considerando a heterogeneidade das partículas observada em microscópio (Figura 5.10).

As diferenças de *burnout* devido à temperatura de tratamento indicaram que as características observadas nas estruturas das biomassas como elevada heterogeneidade e baixa aromaticidade para as torrefeitas e maior homogeneidade e elevada aromaticidade para as carbonizadas foram importantes na reatividade da matéria carbonosa quando submetida a alta taxa de aquecimento. Sobretudo para o caso do caroço de azeitona que como visto na Figura 5.8, quando torrefeita ainda apresentava algumas características semelhantes às outras biomassas, mas quando carbonizada apresentou uma estrutura muito mais massiva e densa do que as biomassas de madeira (Figura 5.9). Quando da maior disponibilidade de oxigênio na atmosfera o efeito destas diferenças de estrutura tornou-se menor para as biomassas de madeira.

A Figura 5.21 apresenta os *burnouts* dos chars dos carvões e, por motivos de comparação, são apresentados os *burnouts* das amostras Euc-to (representando as torrefeitas) e das carbonizadas sem especificar a madeira (Xxx-ca), obtidos a diferentes proporções O₂/N₂. Os chars do caroço de azeitona carbonizado são apresentados separadamente, pois apresentaram comportamento distinto dos chars das biomassas de madeira carbonizadas.

Figura 5.21 *Burnouts* dos chars dos carvões e biomassas em função do teor de oxigênio no DTF.



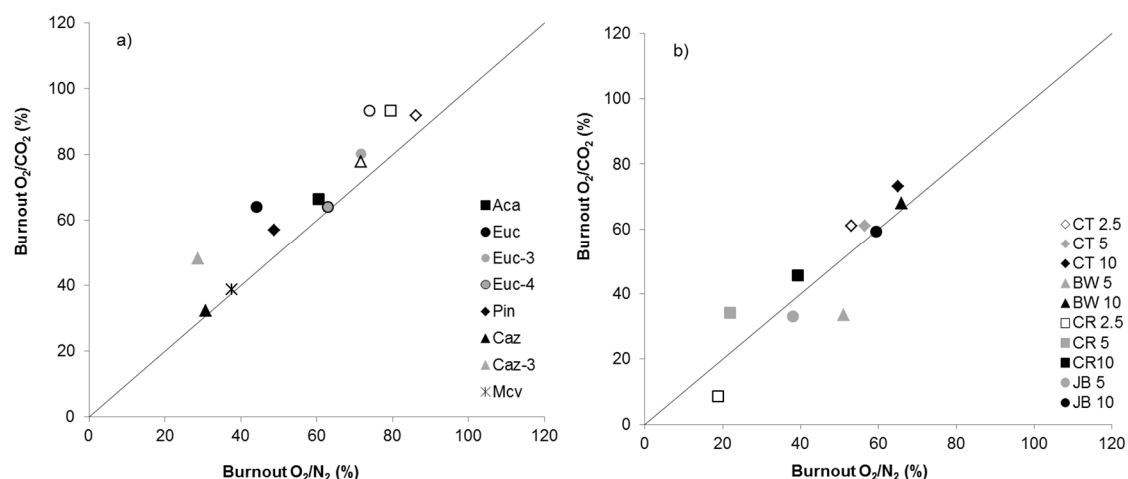
Também para os carvões, como esperado, quanto maior o teor de oxigênio no DTF, maior foi o *burnout* (Figura 5.21). A biomassa Euc-to (bem como todas as outras torrefeitas) apresentou dentre todas as amostras deste trabalho os *burnouts* mais elevados a 2.5% O₂. Já a 2.5% O₂/N₂ as biomassas carbonizadas apresentaram *burnouts* da ordem do *burnout* do carvão CT, e maior que os outros carvões e que a moinha. Mas o aumento no teor de O₂ de 2.5 para 5% foi suficiente para elevar os *burnouts* das biomassas carbonizadas muito mais do que os *burnouts* dos carvões. Desta forma, os *burnouts* das biomassas de madeira carbonizadas para 5 e 10% O₂ foram sempre maiores que os *burnouts* dos carvões, correspondendo à alta combustibilidade que se espera de um material com estrutura isotrópica e celular alta e uniformemente vesiculada. O caroço de azeitona carbonizado apresentou uma combustibilidade ao nível do carvão de mais alto *rank* (JB) para 2.5 e 5% O₂/N₂. O teor de voláteis do Caz-ca foi semelhante ao teor de voláteis deste carvão. Porém, as biomassas de madeira carbonizadas também apresentaram teores de voláteis próximos ao teor de voláteis dos carvões de mais alto *rank* e sua combustibilidade foi cerca de duas vezes maior que a combustibilidade dos carvões. Com isso, percebe-se que a estrutura celular observada nas biomassas de madeira carbonizadas, diferente da estrutura massiva do caroço (Figura 5.9), foi fundamental para alcançar uma alta combustibilidade no DTF. A moinha apresentou *burnouts* mais baixos do que as biomassas carbonizadas em laboratório devido à sua mais alta refletância (Tabela 5.7) e

também pela presença de contaminantes neste tipo de insumo. Devido à presença de partículas de estrutura celular aberta (tal como das biomassas de madeira carbonizadas), o *burnout* da moinha foi mais alto que o *burnout* do caroço carbonizado. A combustibilidade da moinha foi comparável à combustibilidade dos carvões a baixos teores de O₂ do DTF, porém a um mais alto teor de O₂ (10%) esta alcançou maior combustibilidade que os carvões.

Em geral, quanto mais baixo o *rank*, mais alto é o *burnout* dos carvões. No entanto, o carvão CR não seguiu esta tendência, pois apesar de seu *rank* ser de médio a baixo volátil betuminoso (m_{vb}-l_{vb}), apresentou *burnouts* bastante inferiores ao JB (l_{vb}). A explicação pode estar no seu alto teor de inertinita (51,6%) uma vez que, conforme Alonso *et al.* (2001), “altos teores de inertinita aumentam a aromaticidade do carvão”, podendo, tanto sob regime difusivo ou químico, diminuir sua combustibilidade/reatividade.

O efeito da atmosfera de oxi-combustão no *burnout* dos chars das biomassas termicamente tratadas e dos carvões é apresentado na Figura 5.22.

Figura 5.22 Comparação dos *burnouts* das (a) biomassas termicamente tratadas e dos (b) carvões em atmosferas O₂/N₂ e O₂/CO₂, ambos com 2,5% O₂ no DTF. Símbolos pretos: biomassas carbonizadas; símbolos brancos: biomassas torrefeitas.



Comparando as atmosferas convencional e de oxi-combustão e chars obtidos com o mesmo teor de oxigênio no DTF, para as biomassas (Figura 5.22a), os *burnouts* dos oxichars (de oxi-combustão) foram levemente maiores que os *burnouts* dos chars (de atmosfera convencional). A maior conversão para todas as biomassas em condições de oxi-combustão pode ser atribuída ao consumo do material carbonoso pela gaseificação do char com o CO₂, muito provável de ocorrer com materiais de alta reatividade na alta

temperatura em que os testes em DTF foram realizados (WANG *et al.*, 2012). Para os carvões (Figura 5.22b), o efeito da atmosfera de oxi-combustão foi leve, apresentando o carvão de menor *rank* (CT) a mesma tendência das biomassas, e os carvões de mais alto *rank* apresentaram em geral, para um mesmo teor de oxigênio no DTF, *burnouts* semelhantes nas atmosferas convencional e de oxi-combustão. Apesar da literatura sobre estudos com carvões e biomassas em atmosferas de oxi-combustão apresentar diferentes metodologias e resultados divergentes, outros autores reportaram que mesmo a altas temperaturas não foram observadas diferenças de *burnout* em carvões devido à presença de CO₂ na atmosfera (RATHNAM *et al.*, 2009a, 2009b; BORREGO *et al.*, 2007).

5.4. Caracterização dos chars obtidos em forno de queda livre

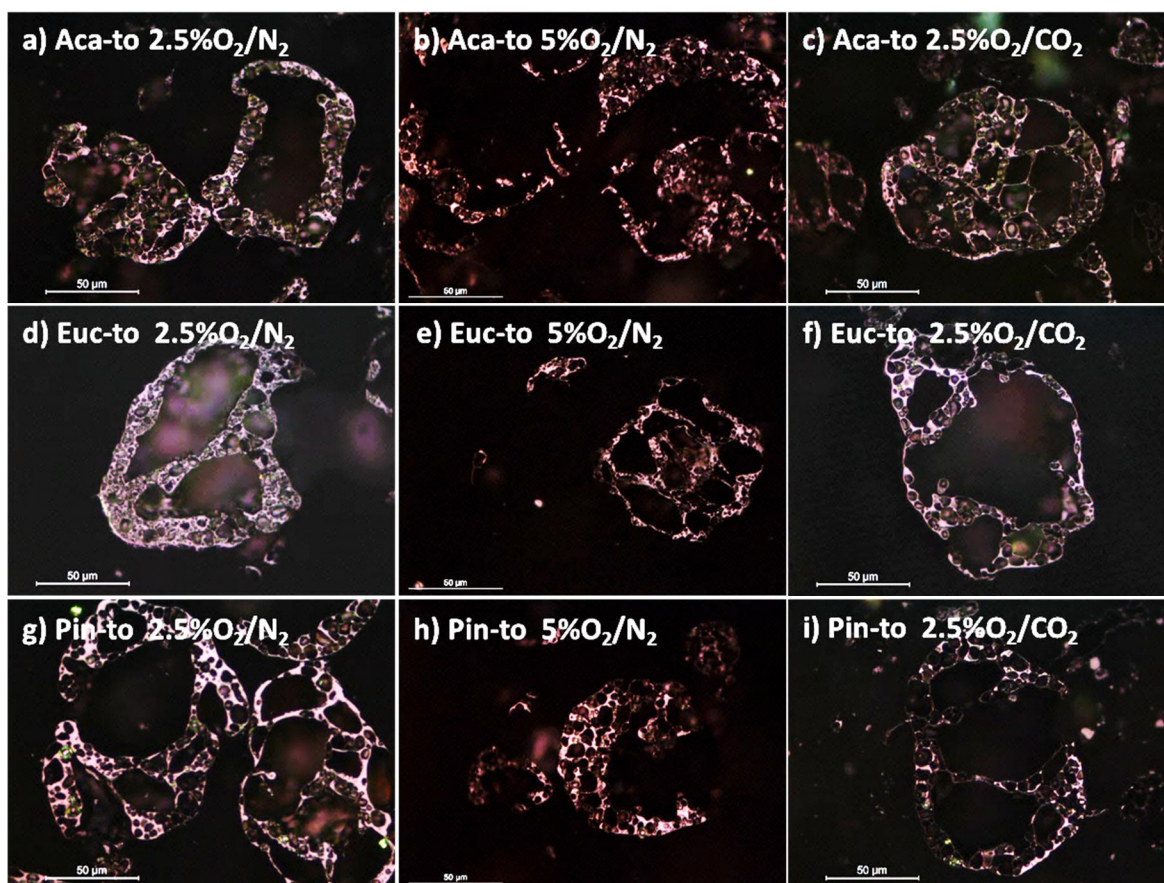
Os chars obtidos no DTF foram caracterizados quanto à estrutura e morfologia em microscópio (MO e MEV), área superficial e combustibilidade e reatividade ao CO₂ em termobalança. Todos os resultados de *burnout*, área superficial e dos testes em termobalança estão apresentados na Tabela 1 do Apêndice.

5.4.1. Análise das estruturas dos chars em MO e MEV

Neste item serão discutidas as características dos chars observadas em microscópio ótico e MEV, tais como aparência, estrutura e morfologia. A Figura 5.23 apresenta as micrografias dos chars das biomassas de madeira torrefeitas (Aca-to, Euc-to e Pin-to) obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂ e 2,5% O₂/CO₂. De uma maneira geral, as biomassas de madeira torrefeitas sofreram grande inchamento ao passar pelo DTF, resultando em chars de estruturas isotrópicas em rede ou cenosféricas, ora com paredes relativamente grossas de elevada porosidade, ora com paredes finas formando uma ou mais cavidades centrais. Tal morfologia é típica de altas taxas de aquecimento (MARSH, 1997) e assemelha-se àquela observada em chars de carvões (BORREGO; ALVAREZ, 2007, POHLMANN *et al.*, 2010) e apresenta alta reatividade (CETIN *et al.*, 2004). Assim como não foram observadas diferenças estruturais entre as diferentes biomassas de madeira termicamente tratadas, não se observou diferenças entre os chars destas madeiras. Os chars do caroço de azeitona foram distintos dos chars das madeiras e serão apresentados separadamente na sequência. Nos chars das madeiras, as diferenças mais marcantes se deram por conta do teor de oxigênio no DTF. Os chars obtidos em 5% O₂ (Figura 5.23 b-e-h) apresentaram em geral paredes mais finas e evidências de degradação das paredes que formavam a porosidade secundária, além disso, observam-se pequenos fragmentos de parede. Os chars obtidos a partir das mesmas matérias-primas em atmosfera de oxi-combustão (Figura 5.23

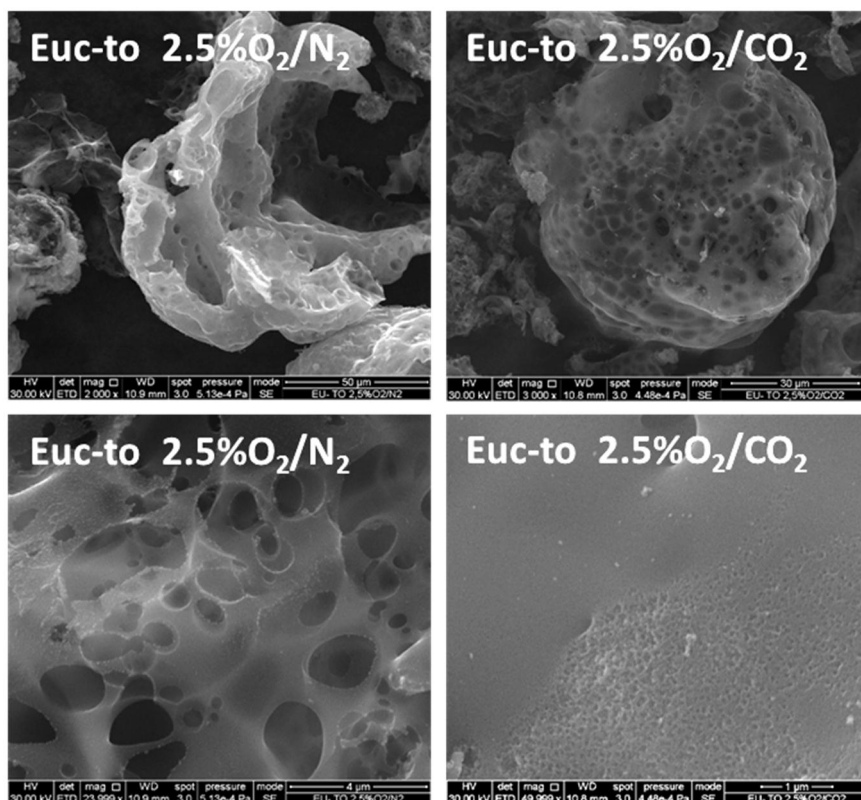
c-f-i) apresentaram morfologia e estruturas qualitativamente semelhantes às dos chars de atmosfera convencional. Outros autores também não verificaram tais diferenças ao comparar chars de biomassa ou carvão obtidos em atmosferas convencional e de oxidação (BORREGO; GARAVAGLIA; KALKREUTH, 2009, BRIX *et al.*, 2010, GUIZANI *et al.*, 2014).

Figura 5.23 Micrografias dos chars das biomassas de madeira torrefeitas obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂ e 2,5% O₂/CO₂ sob luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).



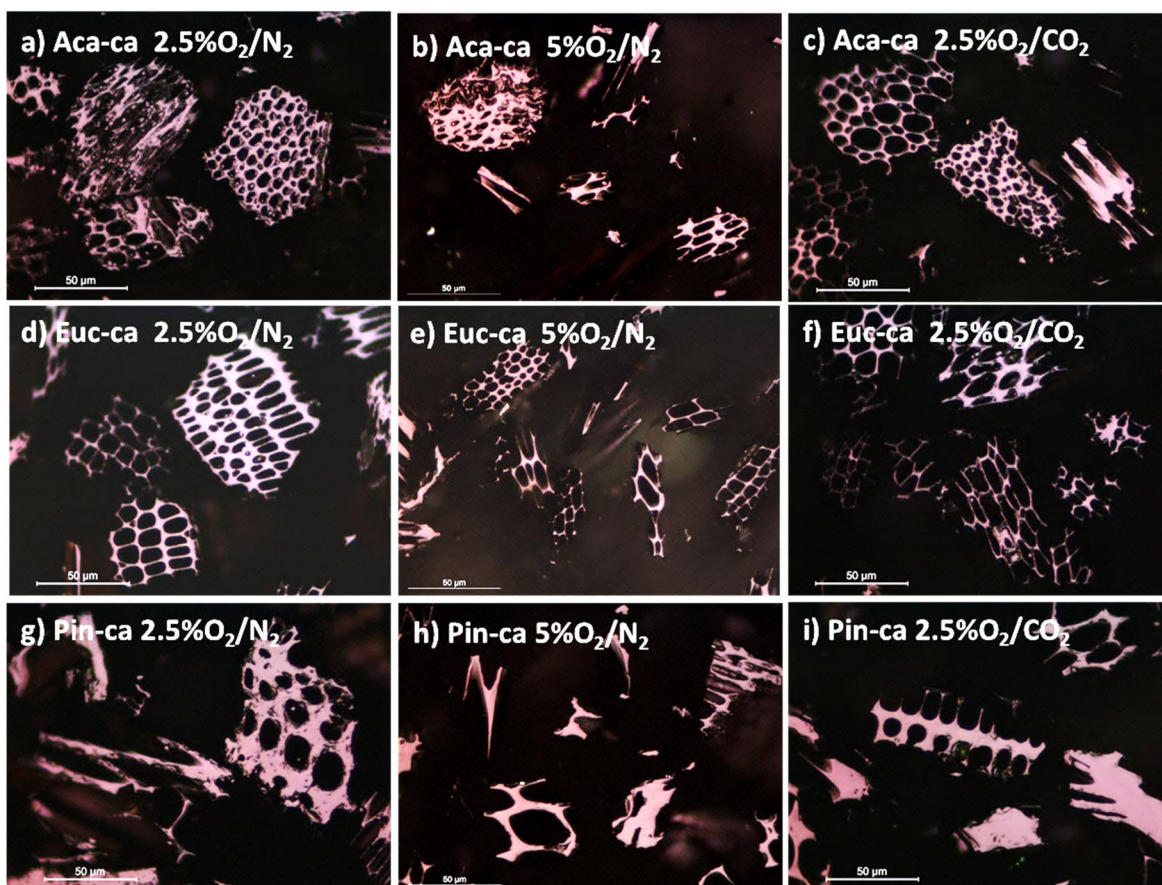
Os chars provenientes do eucalipto são apresentados na Figura 5.24 para exemplificar as estruturas observadas nos chars das biomassas de madeira em MEV. As micrografias tomadas em MEV para os chars de 2.5% O₂ em condições convencional e de oxidação a partir do Euc-to (Figura 5.24) apresentam as estruturas cenosféricas com sua elevada porosidade nas paredes a relativamente baixos aumentos, enquanto que a altos aumentos fica evidente para ambas as atmosferas (O₂/N₂ e O₂/CO₂) a heterogeneidade nas paredes, com a ocorrência de partes lisas e partes mais rugosas.

Figura 5.24 Aparência em MEV dos chars do Euc-to obtidos sob 2,5% O₂ em N₂ e em CO₂. Fotos superiores: pequenos aumentos (2000-3000X). Fotos inferiores: maiores aumentos (25000-50000X).



As imagens em MO dos chars provenientes das biomassas de madeira carbonizadas submetidas às atmosferas de 2.5 e 5% O₂/N₂ no DTF são apresentadas na Figura 5.25.

Figura 5.25 Micrografias dos chars das biomassas de madeira carbonizadas obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂ e 2,5% O₂/CO₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).

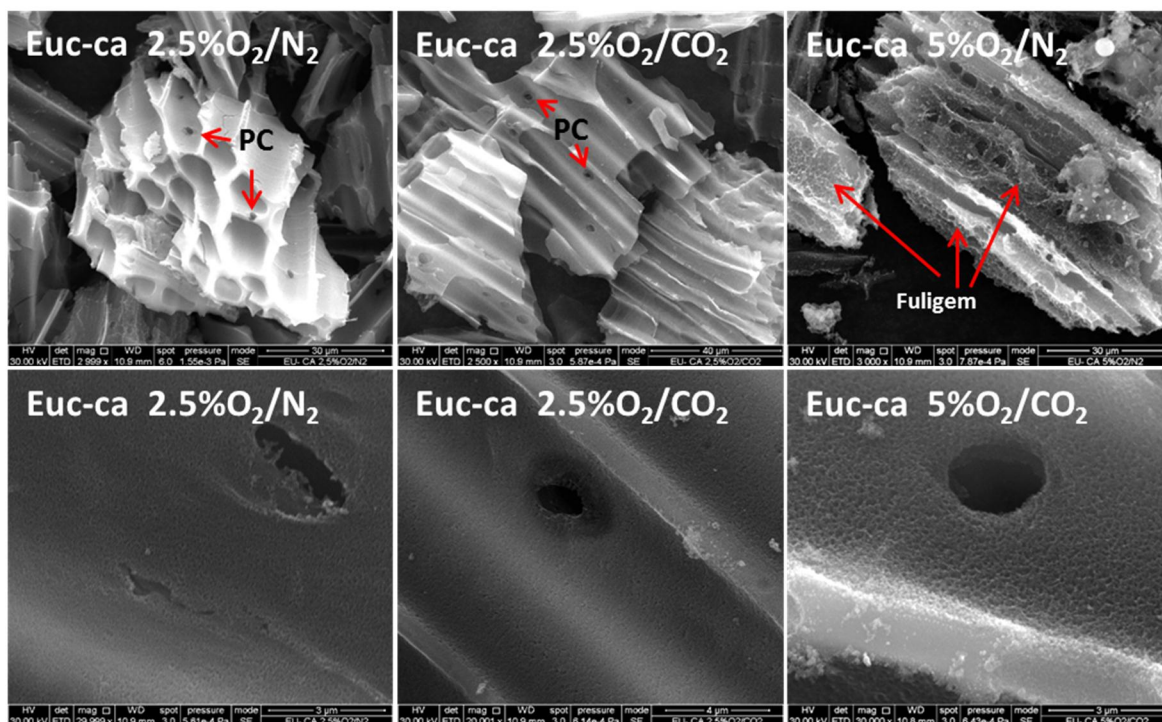


Os chars das amostras carbonizadas preservaram a morfologia apresentada nas amostras que os gerou (Figura 5.9). Como já discutido ao longo da caracterização das biomassas termicamente tratadas, o tratamento de carbonização gerou um material homogêneo com baixo teor de voláteis, enriquecido em carbono e com certo grau de aromaticidade, tornando sua estrutura estável a ponto de que estas não incharam ou sofreram transformações morfológicas bruscas quando submetidas à alta taxa de aquecimento do DTF (Figura 5.25). Novamente, não foi possível observar diferenças devido à atmosfera de oxi-combustão (Figura 5.25 c), f) e i)) e é possível observar que o aumento no teor de oxigênio do DTF, o qual levou a mais altos burnouts, queimou parte das partículas e levou as partículas mais delicadas ao colapso, originando um grande número de fragmentos pequenos e dispersos (Figura 5.25 b), e) e h)). As imagens tomadas em MEV da amostra Euc-ca (Figura 5.26) mostram os poros de combustão gerados nas paredes da estrutura celular e certo grau de rugosidade nas paredes quando em maiores aumentos. Tal rugosidade foi maior para os chars obtidos a mais alto teor de O₂, além de

eventualmente terem sido observados depósitos de fuligem sobre as partículas de char como visto na partícula da amostra Eu-ca 5%O₂/N₂ (Figura 5.26) (UNSWORTH, 1991).

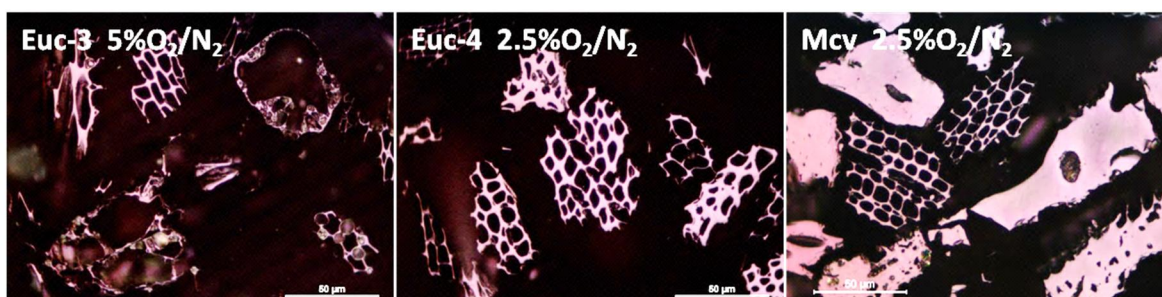
Figura 5.26 Aparência em MEV dos chars do Euc-ca obtidos sob 2,5% O₂ em N₂ e em CO₂ e em 5% O₂/N₂. Fotos superiores: pequenos aumentos (2500-3000X). Fotos inferiores: maiores aumentos (20000-30000X).

PC = poros de combustão.



Os chars das amostras de eucalipto obtidas a temperaturas intermediárias e da moinha (Mcv) são mostrados na Figura 5.27.

Figura 5.27 Micrografias dos chars do eucalipto tratados a 330°C (Euc-3), 430°C (Euc-4) e da moinha (Mcv) obtidos em 2,5% O₂/N₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).

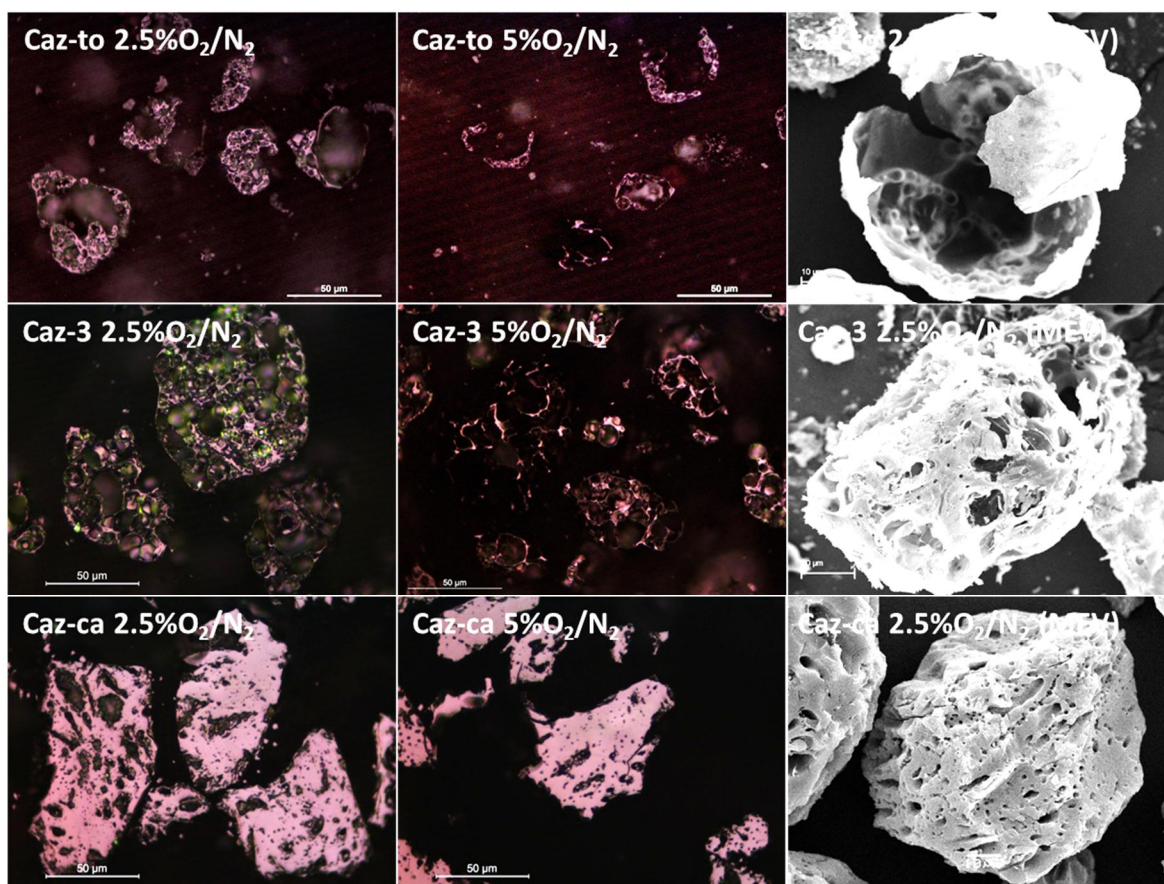


Os chars obtidos a partir do Euc-3 apresentam uma variedade de morfologias, tanto cenosferas, geradas a partir das partículas que ficaram a mais baixa temperatura, quanto partículas de estrutura celular mais estável, mas com indícios de formação de bolhas pelo desprendimento dos voláteis. Já os chars obtidos a partir do Euc-4 apresentaram uma

estrutura homogênea tal como das amostras carbonizadas, pois foram obtidos em temperatura próxima à do tratamento de carbonização e seu teor de voláteis não é elevado (22%). Os chars gerados a partir da amostra Mcv confirmam a heterogeneidade do material, pois a amostra apresentou partículas de estrutura celular bem definida, mas também uma quantidade moderada de partículas massivas com pouca ou nenhuma porosidade.

Os chars gerados a partir das amostras de caroço de azeitona previamente tratadas em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 5.28.

Figura 5.28 Micrografias dos chars do caroço de azeitona tratado a 250°C (Caz-to), 300°C (Caz-3) e 450°C (Caz-ca) obtidos em 2,5 e 5% O₂/N₂. Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X). À esquerda, aparência em MEV dos chars a 2,5% O₂/N₂.

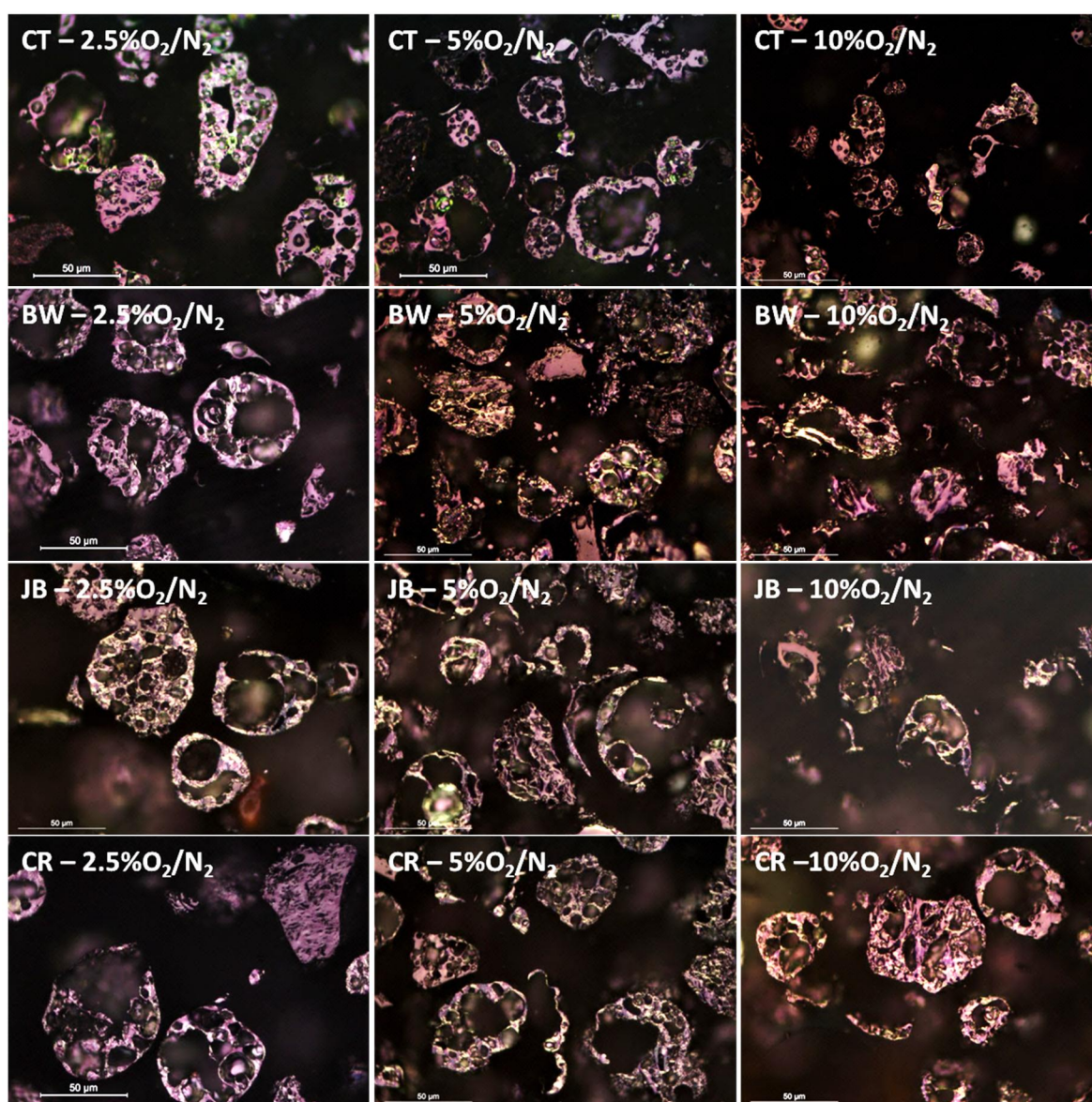


Tal como os chars das outras biomassas, apresentam textura isotrópica e sua estrutura e morfologia foi fortemente influenciada pela temperatura do tratamento térmico anterior ao DTF. Tal como para as biomassas de madeira, os chars obtidos a partir da amostra torrefeita (Caz-to) apresentaram formas cenosféricas e paredes grossas de elevada porosidade devido ao desprendimento dos voláteis sob alta taxa de aquecimento. Os chars provenientes da amostra Caz-3 parecem ter inchado menos do que aos chars das amostras

torrefeitas, como indicado pela estrutura de rede das partículas (MO) e forma menos arredondada (MEV). Já os chars obtidos a partir da amostra carbonizada (Caz-ca), tal como para os chars provenientes das madeiras carbonizadas indicam a estabilidade das estruturas termicamente tratadas à moderada temperatura ($> 400^{\circ}\text{C}$). Pode-se dizer que estes chars não desenvolveram nenhuma plasticidade e permaneceram com uma forma mais angular, também observada no material original, além de grande porosidade de variados tamanhos nas paredes. Também para os chars do caroço de azeitona, aqueles obtidos a mais alto teor de oxigênio, e principalmente para os obtidos a partir das amostras Caz-to e Caz-3, percebem-se paredes mais finas e pequenos fragmentos dispersos.

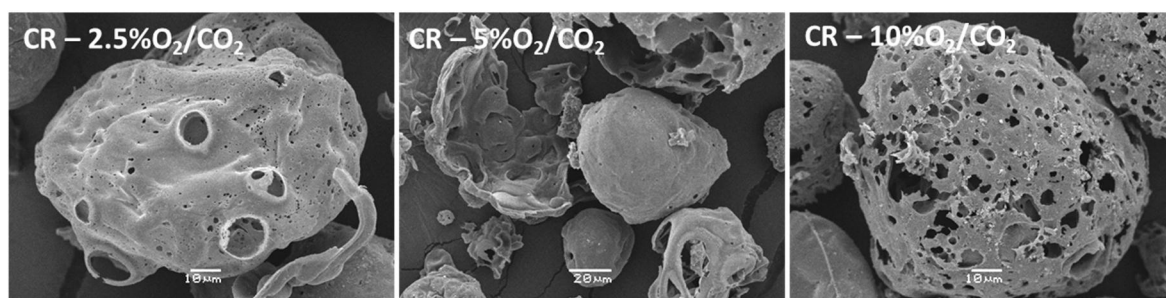
Os chars dos carvões são apresentados na Figura 5.29.

Figura 5.29 Micrografias dos chars dos carvões obtidos em 2,5, 5 e 10% O_2/N_2 . Luz polarizada incidente e placa de retardo de 1λ (Aumento 500X).



Todos os carvões, de alto a baixo volátil, geraram partículas cenosféricas com certa porosidade nas paredes e estrutura heterogênea. O alto grau de associação entre a vitrinita e a inertinita nos carvões resultou em partículas mistas, contendo material derivado de ambos os componentes. O carvão com maior teor de voláteis, CT, apresentou uma dominância de partículas derivadas de vitrinita e algumas partículas isotrópicas não-fundidas provenientes da inertinita. É possível identificar certa anisotropia desenvolvida nas paredes dos chars deste carvão, maior do que se poderia esperar para um carvão de baixo grau de carbonificação, a qual pode ter sido originada a partir das tensões causadas pela liberação dos voláteis da liptinita presentes na matriz do carvão (ALONSO *et al.*, 2001c). O carvão BW gerou chars de estrutura principalmente anisotrópica, pequenas regiões isotrópicas e paredes grossas. Os chars gerados pelo carvão JB apresentaram estrutura anisotrópica de grandes domínios, indicando maior ordenamento comparado aos chars do carvão BW, o que é lógico devido ao seu mais alto *rank* (ALONSO *et al.*, 2001c). Tais chars apresentam dominância de partículas cenosféricas derivadas da vitrinita, enquanto que o carvão CR, além destas cenosferas anisotrópicas, apresentou algumas partículas não-fundidas derivadas da inertinita. Outras informações a respeito da estrutura e morfologia dos chars JB e BW foram previamente publicadas por Borrego *et al.* (2008) e Pohlmann *et al.* (2010). Da mesma forma que para as biomassas, chars de mais alto *burnout* (obtidos em maior teor de O₂) apresentaram poucas partículas intactas, mas grande quantidade de fragmentos. A combustão progrediu através dos contornos dos domínios anisotrópicos e maiores conversões levaram a paredes mais finas. As imagens de MEV da amostra CR obtidas em 2.5, 5 e 10% O₂/CO₂ (Figura 5.30) exemplificam o progresso da combustão nos chars dos carvões, identificando a elevada porosidade nas cenosferas obtidas com alto teor de oxigênio no DTF.

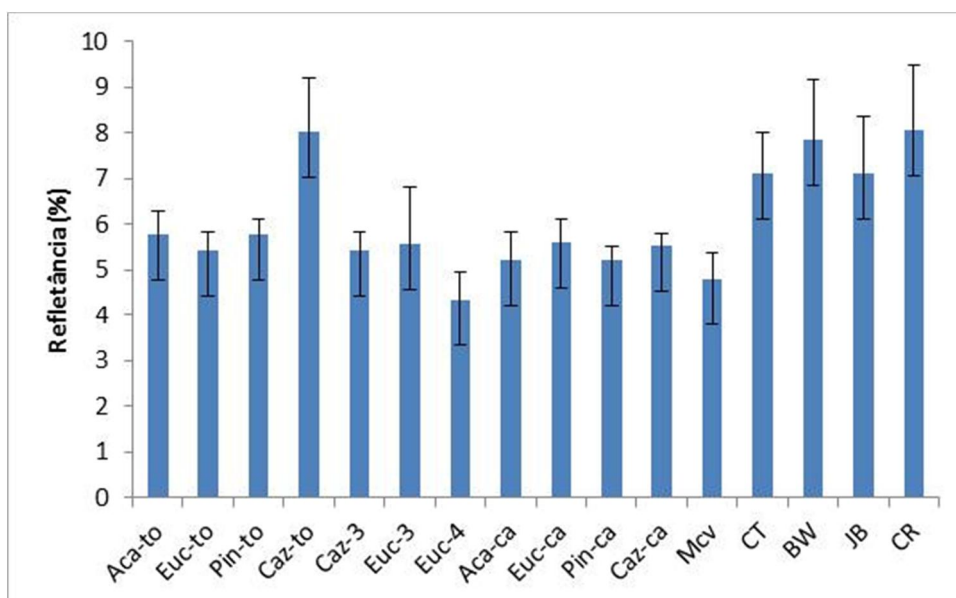
Figura 5.30 Aparência em MEV dos chars do carvão CR obtidos em 2,5, 5 e 10% O₂/CO₂.



A Figura 5.31 apresenta os valores de refletância média e seus respectivos desvios medidos nos chars obtidos a 2.5% O₂/N₂ no DTF. Os chars de uma maneira geral,

apresentaram um aumento significativo na refletância após passar pelo DTF, pois as refletâncias médias que antes do DTF eram 0.15 (torrefeitas) a 1.9% (carbonizadas) passaram a valores acima de 5% para os chars devido ao enriquecimento de carbono e perda de voláteis. A alta variabilidade nas medidas se deu pela dificuldade em realizar as medidas em paredes extremamente finas e com alta porosidade. A amostra Caz-to antes do DTF já se mostrou bastante heterogênea (Tabela 5.7) e esta heterogeneidade seguiu gerando chars heterogêneos, além disso, as paredes em que foi possível a medida de refletância foram as mais brilhantes. Uma tendência clara, no entanto, é a mais alta refletância média dos chars dos carvões comparados aos chars das biomassas, esperado por estes terem sido gerados a partir de um material que levou milhares de anos para se organizar e apresentar estruturas anisotrópicas.

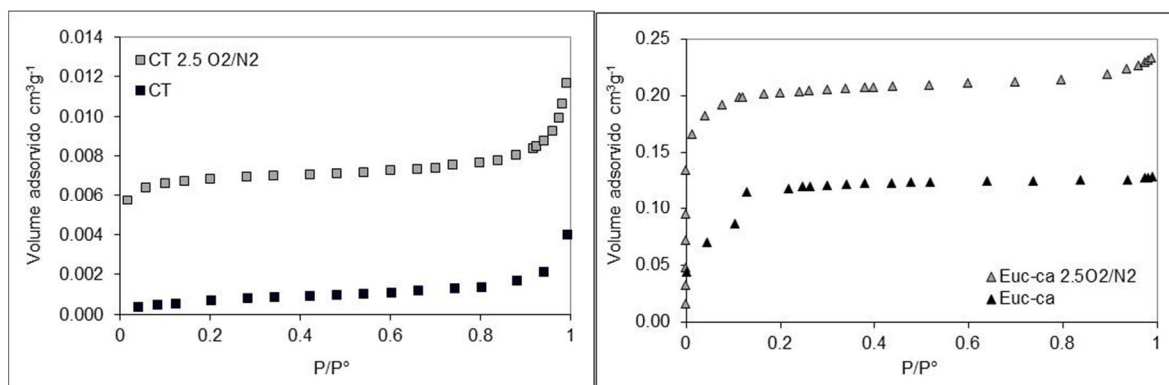
Figura 5.31 Refletâncias médias dos chars 2,5 O₂/N₂ obtidos no DTF



5.4.2. Área superficial dos chars

A Figura 5.32 apresenta as isotermas de adsorção obtidas nas análises com N₂ a -196°C para o carvão CT e o Euc-ca e seus respectivos chars de 2,5%O₂/N₂ a fim de exemplificar o comportamento geral dos carvões e das biomassas.

Figura 5.32 Isotermas de adsorção em N_2 a $-196^\circ C$ do carvão CT e seu char obtido a $2,5\% O_2/N_2$ (esquerda) e do Euc-ca e seu char obtido a $2,5\% O_2/N_2$ (direita).

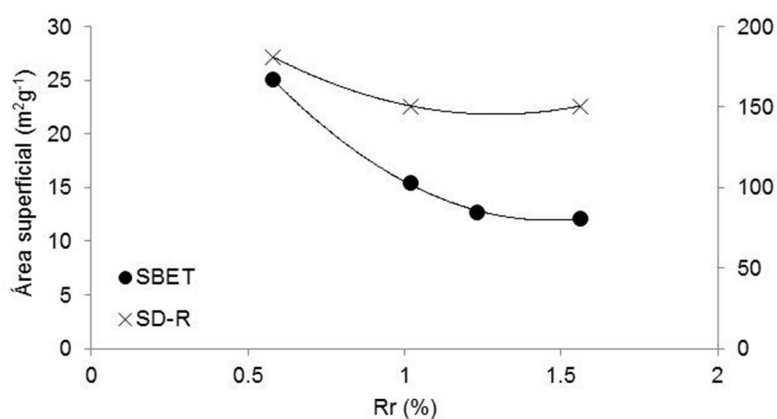


Todas as isotermas são do Tipo II, conforme a classificação BET (GREG; SING, 1982), indicando sólidos com meso e microporosidade. O despreendimento de voláteis sob as altas taxas de aquecimento do DTF resultou em estruturas altamente porosas se comparadas àquelas que as originaram, como pode ser visto pelo aumento considerável no volume de N_2 adsorvido pelos chars (Figura 5.32), o qual indica principalmente o aumento na área de mesoporos. Outro importante dado que a isoterma de adsorção revela é que para os carvões, muito pouca adsorção na região de baixas pressões foi observada e esta baixa adsorção também ocorreu para o seu respectivo char. A adsorção a P/P° próximas a 1, além do volume adsorvido ao longo da isoterma, está relacionada com a mesoporosidade e a adsorção a extremamente baixas pressões está relacionada com a microporosidade do material. De fato, as áreas S_{BET} dos carvões originais foram da ordem de 1 a $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e aumentaram para valores entre 12 e $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a microporosidade (S_{D-R}) praticamente não alterou, sendo $118\text{-}176 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ antes do DTF e permanecendo entre $78\text{-}230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após o DTF. O inchamento comum nos carvões quando submetidos a altas taxas de aquecimento e sua estrutura estável, resultado do longo processo de carbonificação podem ser responsáveis pela pouca variação na microporosidade dos chars. No caso das biomassas, também ocorreu pouca adsorção nas regiões de baixas pressões para as amostras originais, como sugerido pela curva do Euc-ca, porém, após passar pelo DTF percebe-se um aumento considerável de pontos de adsorção numa região de extremamente baixas pressões. Esta elevada adsorção a baixas relações P/P° indica que este é um material altamente microporoso (GREG; SING, 1982). Os valores da S_{BET} que nas biomassas torrefeitas eram próximos a zero, nos chars obtidos a $2.5 O_2/N_2$ aumentou para $271 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (para o char do caroço de azeitona que apresentou a menor área) até $324\text{-}477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os

chars das madeiras. Já S_{D-R} , antes do $DTF < 100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ para as torrefeitas e entre 315 e 370 m^2g^{-1} para as carbonizadas, chegou a valores próximos a $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ para alguns chars.

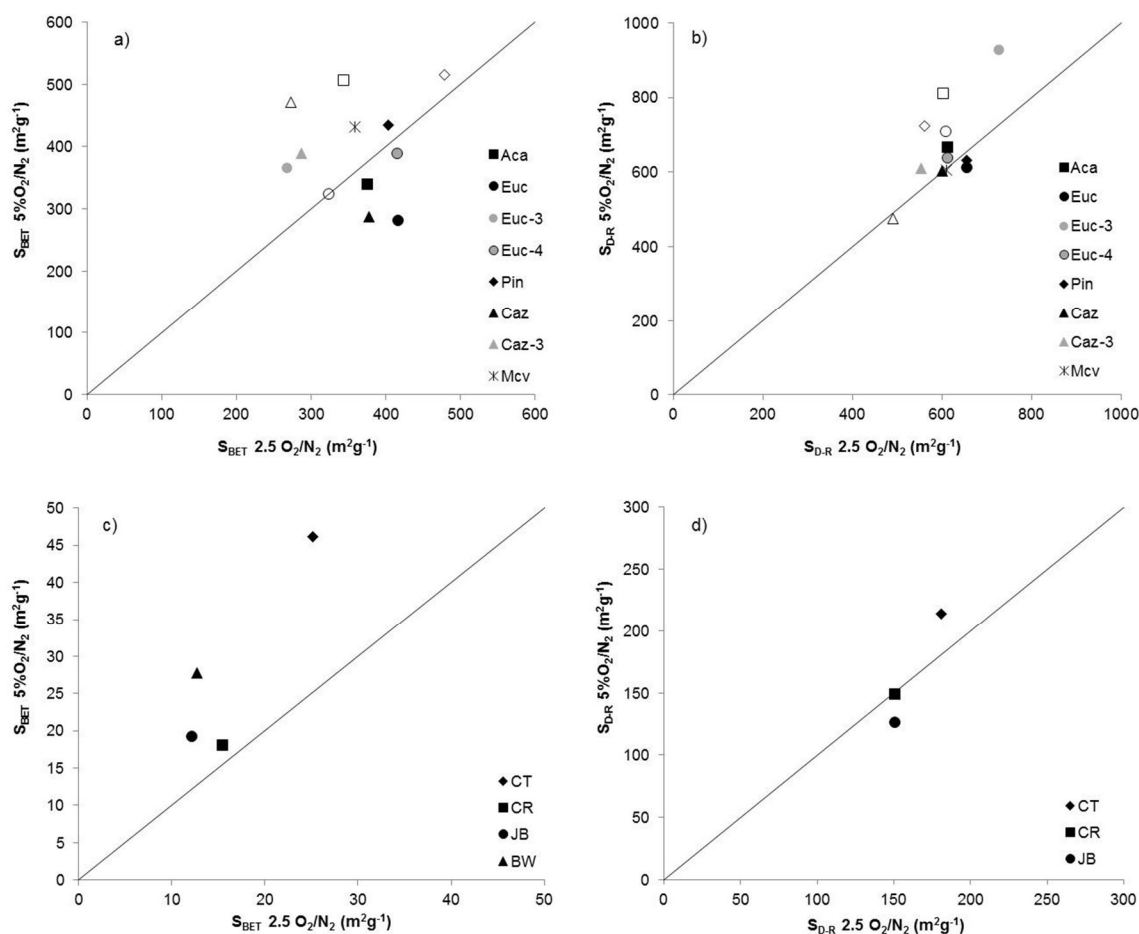
Para carvões, sabe-se que a porosidade dos chars é uma propriedade dependente do *rank* (BEND *et al.*, 1992; ÁLVAREZ; BORREGO, 2007). Como esperado, para os chars dos carvões estudados neste trabalho, observa-se que quanto mais alto o *rank* dos carvões, menor foi a área de meso e de microporos (Figura 5.33).

Figura 5.33 Área superficial de meso e microporos dos chars dos carvões obtidos em 2,5% O_2/N_2 em função do *rank*. Símbolos pretos: S_{BET} ; símbolos brancos: S_{D-R} .



A Figura 5.34 apresenta a influência do teor de oxigênio na S_{BET} e na S_{D-R} dos chars das biomassas e carvões.

Figura 5.34 Áreas superficiais de meso e microporos para os chars das biomassas (a e b) e dos carvões (c e d). Efeito do aumento do teor de oxigênio no DTF. Comparação entre chars obtidos em 2,5 e 5% O_2/N_2 . Símbolos pretos gráficos a e b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos: biomassas torrefeitas.



Em relação ao efeito do teor de oxigênio na área superficial dos chars, a Figura 5.34 mostra uma tendência geral que diferencia as biomassas que foram tratadas abaixo de 400°C (torrefeitas, Euc-3 e Caz-3) das que foram carbonizadas acima de 400°C. As biomassas carbonizadas apresentaram em geral S_{BET} maior quando em menor teor de O_2 no DTF. Ao contrário, as torrefeitas apresentaram maior S_{BET} quando em maior teor de O_2 no DTF (Figura 5.34a).

Apesar desta tendência e das grandes diferenças de morfologia e estrutura observadas ao microscópio para os chars das biomassas torrefeitas e carbonizadas, não foi possível estabelecer uma relação de área superficial com a temperatura de tratamento das biomassas. De fato, há relatos de que nem sempre a análise via métodos de adsorção da porosidade de chars de biomassa de elevado *burnout*, (como no caso das biomassas torrefeitas) apresenta boas correlações devido ao elevado teor de cinzas e pouco rendimento em carbono no char (GUIZANI *et al.*, 2006). Apenas o que se pode afirmar é

que o intervalo de variação tanto da S_{BET} quanto da $S_{\text{D-R}}$ das biomassas carbonizadas é menor comparado ao intervalo de variação nas áreas das torrefeitas (Figura 5.34a,b), como resultado da estrutura mais estável e homogênea destas primeiras. Ainda, como observado nas isotermas, os chars das biomassas apresentam-se de fato bastante microporosos (Figura 5.34b), com valores de $S_{\text{D-R}}$ entre 400 e 900 m^2g^{-1} , sendo os chars do caroço de azeitona, em geral, os de menor área (400-600 m^2g^{-1}). As áreas S_{BET} variaram entre 250 e 500 m^2g^{-1} para os chars das biomassas em geral, muito maior do que as áreas S_{BET} dos chars dos carvões (15-45 m^2g^{-1} Figura 5.34c). A microporosidade dos chars dos carvões variou de 100 a 150 m^2g^{-1} para os chars provenientes dos carvões de mais alto *rank* e de 150 a 250 m^2g^{-1} para os chars dos carvões de mais baixo *rank*. Desta forma, os chars das biomassas apresentaram áreas de mesoporos em média 15 vezes maior que os chars dos carvões enquanto que a área de microporos foi em média 5 vezes maior. Com isso, destaca-se a elevada porosidade dos chars das biomassas frente aos chars dos carvões.

Sabe-se que a evolução da área superficial de materiais carbonosos quando estes são submetidos à pirólise e combustão se dá em geral com o aumento da mesoporosidade em função do alargamento de microporos, com posterior redução da mesoporosidade pela coalescência dos poros (GALE; FLETCHER; BARTOLOMEW, 1995). Este fato foi principalmente observado em carvões e é mais pronunciado quanto menor o *rank* (ÁLVAREZ; BORREGO, 2007). Para os carvões de mais alto *rank* (CR e JB), pouca variação houve na S_{BET} pelo maior teor de O_2 no DTF enquanto que os chars dos carvões de mais baixo *rank* (CT e BW) a influência do teor de O_2 foi maior no sentido de aumentar a área S_{BET} (Figura 5.34c).

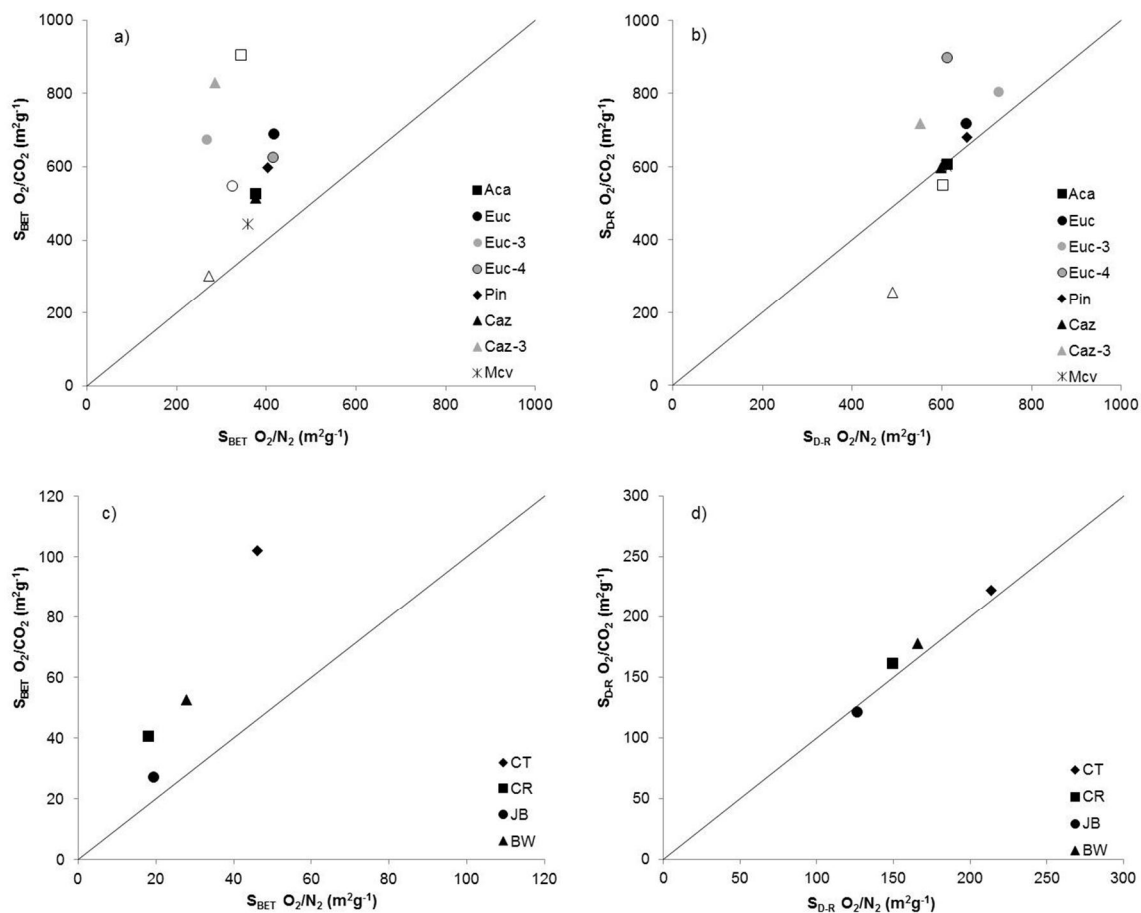
No caso dos chars das biomassas torrefeitas, a alta área de microporos também pode ter contribuído para que com o progresso da combustão (aumento de O_2 no DTF) houvesse um aumento na mesoporosidade (devido ao alargamento dos microporos). No caso dos chars das carbonizadas a combustão a maior teor de O_2 pode ter levado ao consumo excessivo das paredes com conseqüente redução na mesoporosidade.

A área de microporos ($S_{\text{D-R}}$) é uma porosidade estrutural conseqüente da reorganização da estrutura carbonácea (FENG; BATHIA, 2003), reportada por não variar devido à atmosfera (BORREGO; ALVAREZ, 2007), mas como sendo mais provavelmente efeito das condições de aquecimento sofridas pelo material. Nota-se que para os chars das biomassas carbonizadas praticamente não houve variação nos valores da $S_{\text{D-R}}$, nem tampouco influência do teor de O_2 no DTF (Figura 5.34b). No caso das torrefeitas, assim

como para a S_{BET} , apresentaram uma leve tendência de maior área alcançada sob maior teor de O_2 , além de uma maior intervalo de variação, por sua origem a partir de uma estrutura mais heterogênea a menos estável. Os valores de $S_{\text{D-R}}$ dos chars do caroço foram sempre mais baixos que das outras biomassas, indicando um menor espaçamento estrutural frente aos chars das biomassas de madeira (FENG; BATHIA, 2003). Os valores da S_{BET} do caroço foram, com algumas exceções, também menores diante das áreas dos chars das biomassas de madeira.

Quanto à influência da atmosfera de oxi-combustão na área superficial dos chars, a Figura 5.35 apresenta a comparação das S_{BET} e $S_{\text{D-R}}$ dos chars das biomassas e dos carvões, comparando chars obtidos no mesmo teor de oxigênio no DTF. Para todos os chars, provenientes das biomassas (Figura 5.35a) e dos carvões (Figura 5.35c), as áreas S_{BET} foram maiores quando submetidas à atmosfera de oxi-combustão do que sob atmosfera convencional. Uma maior área BET para chars obtidos em altas taxas de aquecimento sob atmosfera de CO_2 também foi observada por outros autores (BORREGO; ÁLVAREZ, 2007; TANCREDI *et al.* 1996). Quanto à área $S_{\text{D-R}}$, para os chars das biomassas carbonizadas e dos carvões não houve efeito da atmosfera de oxi-combustão, enquanto que áreas levemente maiores para aos chars das biomassas torrefeitas foram observadas. As maiores áreas obtidas em atmosfera de oxi-combustão podem estar no fato de que as altas taxas de aquecimento do DTF proporcionam um alto número de sítios ativos reativos ao CO_2 , o qual reagindo, pode desenvolver também a microporosidade nos chars (GUIZANI *et al.* 2014).

Figura 5.35 Áreas superficiais de meso e microporos para os chars das biomassas (a e b) e dos carvões (c e d). Efeito da atmosfera no DTF. Biomassas: comparação entre chars 2,5% O₂. Carvões: comparação entre chars 5% O₂. Símbolos pretos gráficos a e b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos: biomassas torrefeitas.



5.4.3. Reatividade dos chars ao ar e ao CO₂ em termobalança

O comportamento de combustibilidade em termobalança dos chars é explicado a partir das Figura 5.36 e Figura 5.37, tomando como exemplos os chars das biomassas Euc, Pin e Caz.

Figura 5.36 Efeito da temperatura de tratamento nos parâmetros relevantes dos perfis de combustão dos chars de eucalipto e pinus obtidos em diferentes atmosferas no DTF.

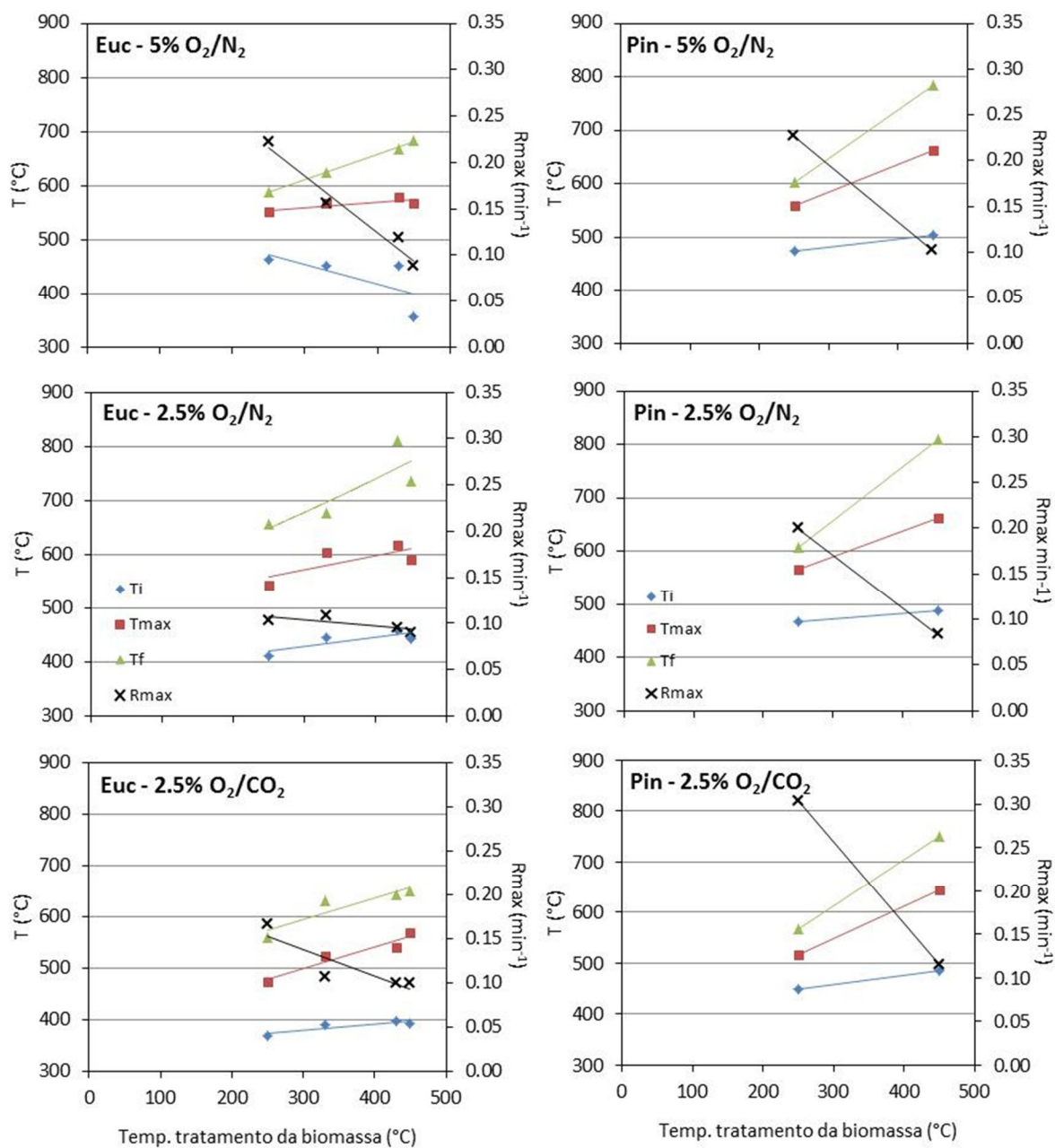
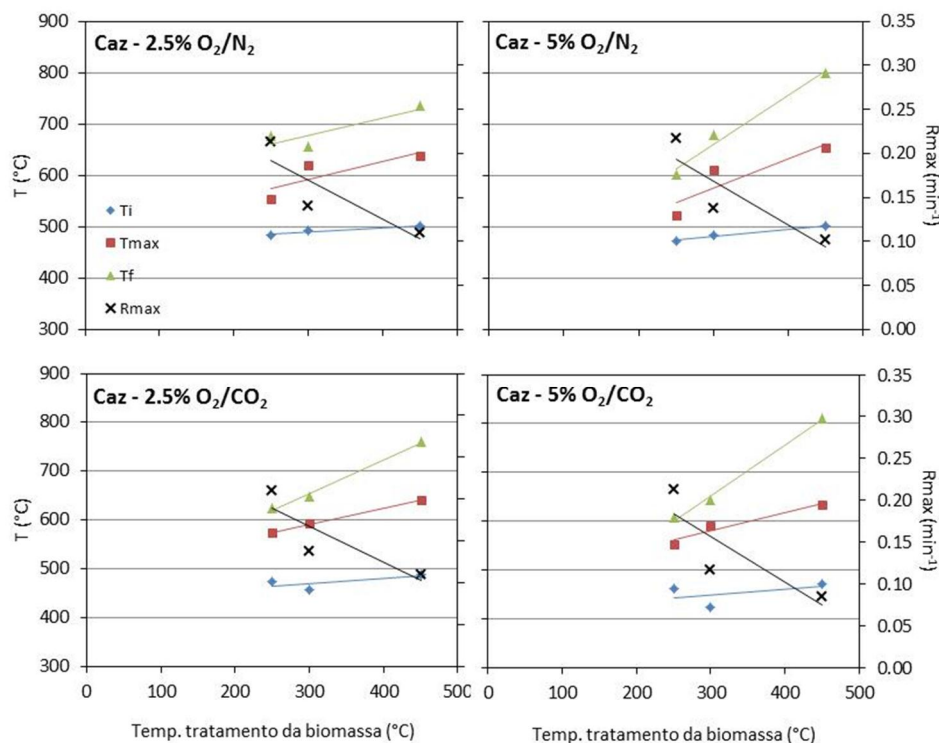


Figura 5.37 Efeito da temperatura de tratamento nos parâmetros relevantes dos perfis de combustão dos chars do caroço de azeitona obtidos em diferentes atmosferas no DTF.

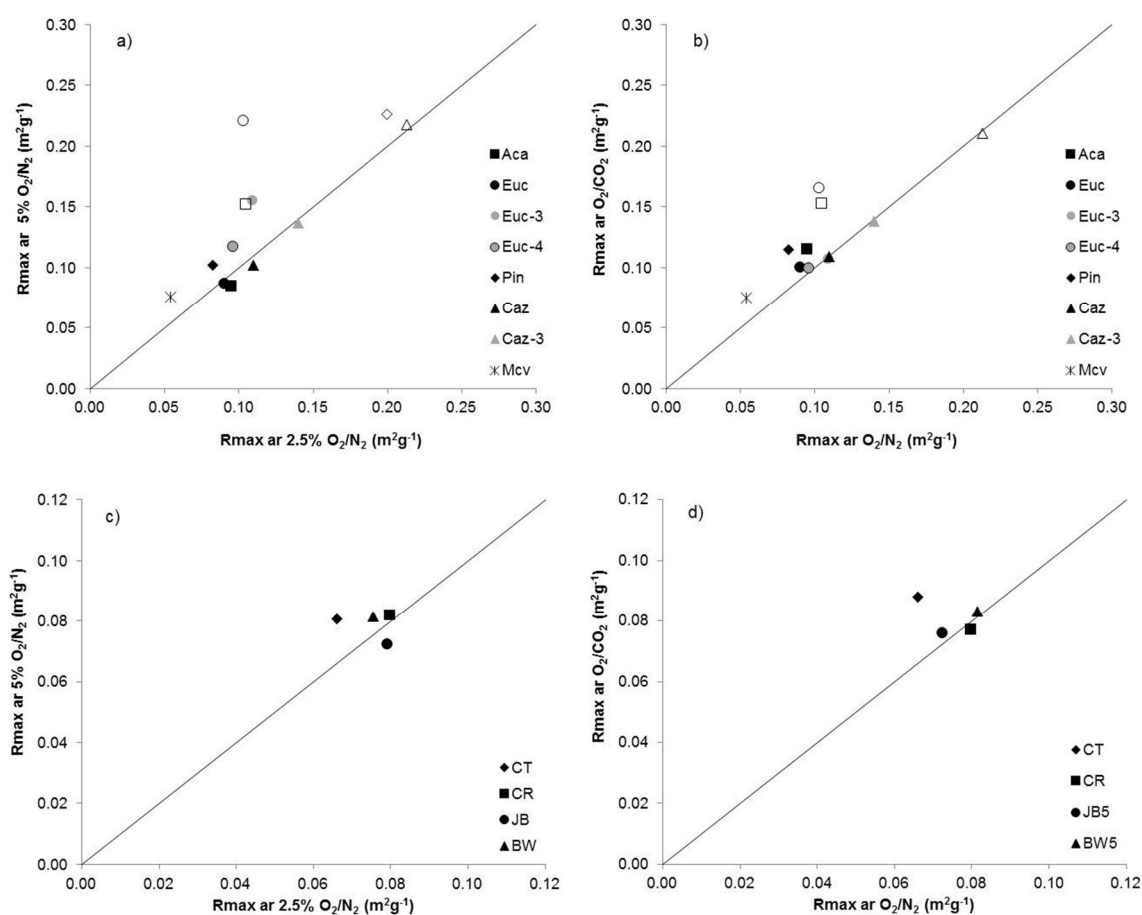


A partir das tendências gerais observadas nas Figura 5.36 e Figura 5.37, pode-se dizer que quanto maior a temperatura de tratamento prévio das biomassas mais altas foram as temperaturas características e menor a taxa máxima de reação ao ar, portanto, menor a reatividade dos chars. Ainda, que para um mesmo teor de oxigênio (2,5% O₂), as temperaturas características dos oxi-chars foram levemente mais baixas do que as dos chars de atmosfera convencional.

A influência do teor de oxigênio no DTF na reatividade máxima ao ar dos chars pode ser visualizada na Figura 5.38a. Diante da escala que compreende a reatividade dos chars das biomassas torrefeitas, pouca influência o teor de O₂ no DTF teve sobre a reatividade máxima ao ar dos chars das biomassas carbonizadas. Para as torrefeitas, a reatividade ao ar dos chars tendeu a ser levemente maior para aqueles obtidos em maior teor de O₂ no DTF. O comportamento da reatividade foi semelhante ao comparar chars obtidos em atmosfera convencional e de oxi-combustão (Figura 5.38b), sendo que a reatividade tendeu a ser levemente maior para os oxi-chars e o efeito foi mais pronunciado para aqueles provenientes das biomassas torrefeitas. A influência do teor de oxigênio e da atmosfera de oxi-combustão sobre a reatividade foi muito mais sutil para os chars dos carvões, de forma que o único char que apresentou reatividade levemente superior para os

casos de maior teor de O_2 e atmosfera de oxi-combustão, foi o char proveniente do carvão de mais baixo *rank* (Figura 5.38 c-d). Para os chars do caroço de azeitona, nem a variação de O_2 no DTF, nem a atmosfera de oxi-combustão e nem mesmo uma grande variação na S_{BET} influenciaram na reatividade (Figura 5.38 a-b). Da mesma forma que o burnout em baixo teor de O_2 , quanto à reatividade ao ar em termobalança, os carvões apresentaram reatividades praticamente da mesma ordem que os chars das biomassas carbonizadas, e praticamente não apresentaram diferenças devido ao *rank*.

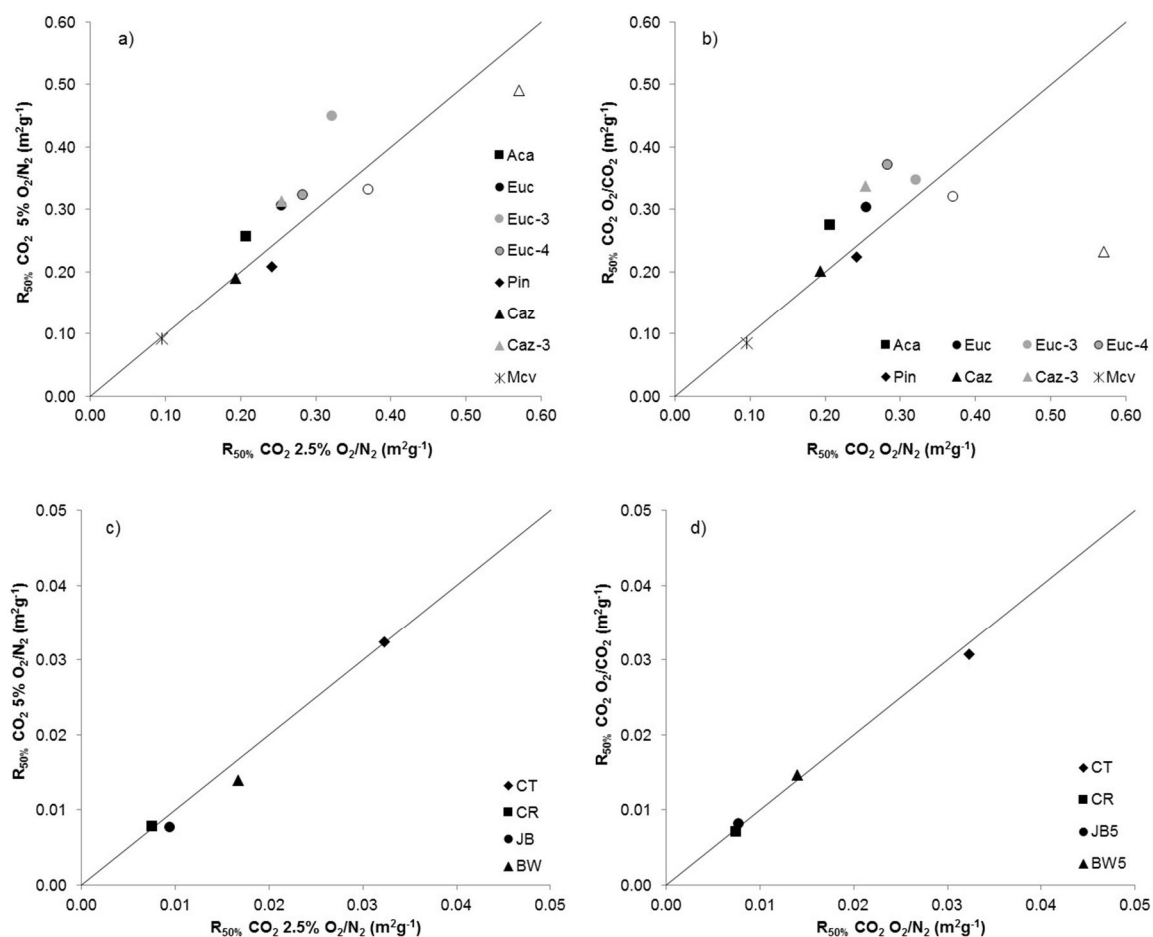
Figura 5.38 Reatividade máxima dos perfis de combustão dos chars das biomassas (a-b) e carvões (c-d). Influência do teor de O_2 no DTF (a-c) e influência da atmosfera de oxi-combustão (b-d). Símbolos pretos gráficos a-b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos gráficos a-b: biomassas torrefeitas.



No caso da reatividade dos chars ao CO_2 na termobalança via método isotérmico a $1000^\circ C$, pode-se dizer que em geral, a reatividade ao CO_2 foi levemente influenciada pelo teor de O_2 no DTF, sendo mais alta para um maior teor de O_2 . Além disso, a reatividade ao CO_2 dos chars das biomassas torrefeitas e carbonizadas foi levemente maior para aqueles obtidos em atmosfera de oxi-combustão. O maior desvio no sentido contrário foi para o

char do Caz-to que apresentou reatividade do char de atmosfera convencional muito maior do que do char de atmosfera de oxí-combustão (Figura 5.39b). O char de atmosfera de oxí-combustão apresentou uma área S_{D-R} bastante inferior à do char obtido com o mesmo teor de O_2 em N_2 (Figura 5.35b), sendo o único a apresentar este grande desvio de área. Logo, a área de microporos pode ter apresentado influência nesta reatividade. Quanto aos carvões, não houve diferença na reatividade ao CO_2 dos chars pela diferença no teor de O_2 no DTF nem tampouco pela atmosfera de oxí-combustão (Figura 5.39 c-d), mas as e as diferenças de reatividade devido ao *rank* dos carvões foram bastante significativas, sendo o char mais reativo quanto mais baixo o *rank* do carvão que o gerou.

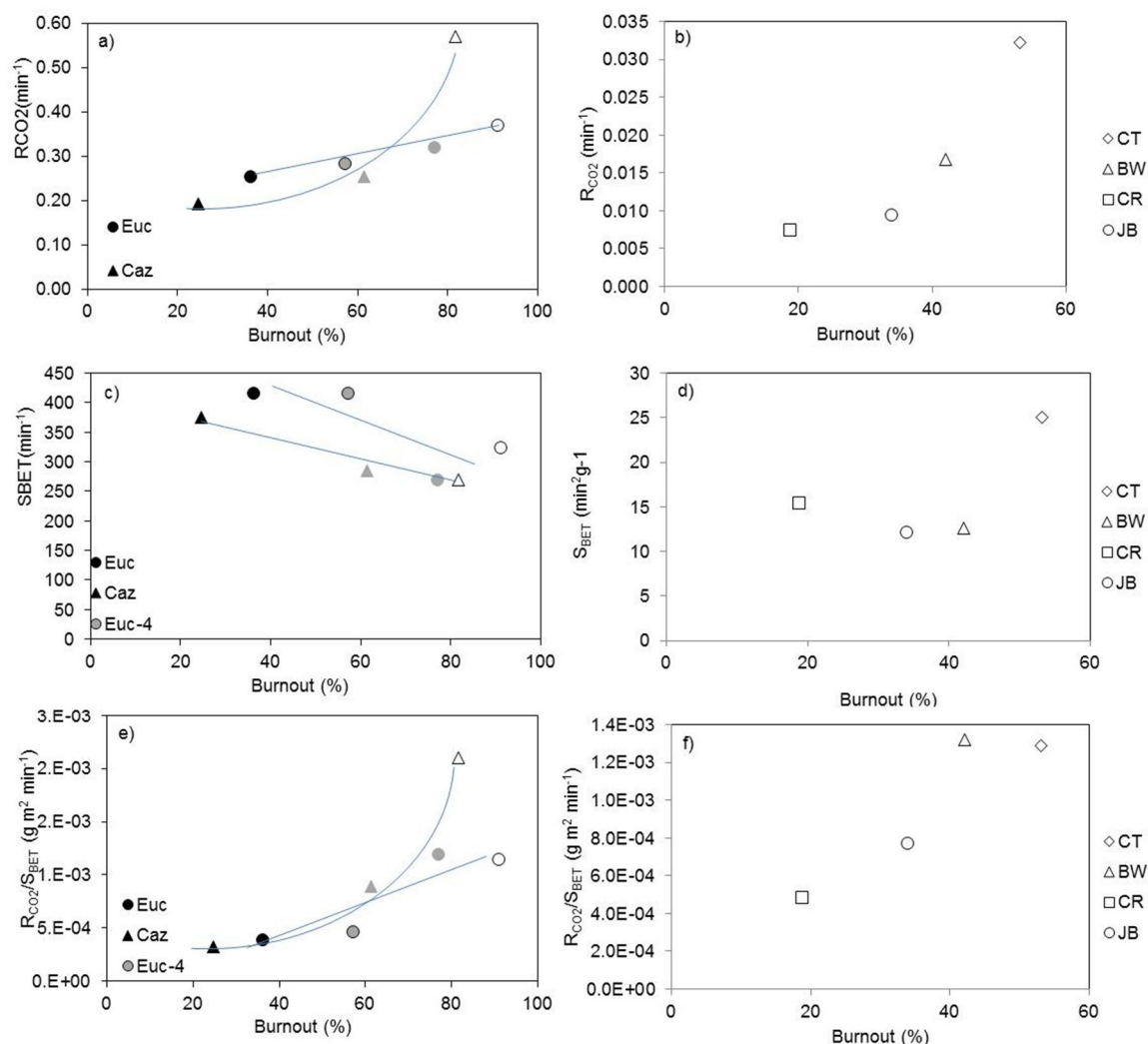
Figura 5.39 Reatividade ao CO_2 a $1000^\circ C$ dos chars das biomassas (a-b) e carvões (c-d). Influência do teor de O_2 no DTF (a-c) e influência da atmosfera de oxí-combustão (b-d). Símbolos pretos gráficos a-b: biomassas carbonizadas. Símbolos brancos gráficos a-b: biomassas torrefeitas.



A partir das Figura 5.38 Figura 5.39 pode-se ainda afirmar que tanto ao ar quanto ao CO₂, os chars da moinha foram os menos reativos dentre as biomassas, provavelmente pela quantidade de partículas massivas e contaminantes inertes observados no material.

A relação do *burnout* com a reatividade pode indicar a influência da combustibilidade na gaseificação do char resultante com o CO₂. Algumas relações entre a combustibilidade e a área superficial com a reatividade ao CO₂ são interessantes no sentido de que as características estruturais dos materiais carbonosos podem estar relacionadas à reatividade (ARENILLAS *et al.*, 2004). Tais relações foram feitas de maneira a comparar o efeito do tratamento térmico na reatividade ao CO₂ das biomassas e identificar as influências das características estruturais como a área superficial (S_{BET}) na reatividade. Para tanto, foram escolhidos os chars obtidos a 2,5% O₂/N₂ das biomassas Caz-to/Caz-3/Caz-ca e Euc-to/Euc-3/Euc-4/Euc-ca. Por fins de comparação, as mesmas relações foram feitas para os chars 2.5 O₂/N₂ dos carvões de diferentes graus de carbonificação CT/BW/CR/JB. A relação do *burnout* e da área superficial com a reatividade ao CO₂ dos chars das biomassas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento são apresentadas na Figura 5.40 a-c-e comparando com a relação do *burnout* e da área superficial com a reatividade dos chars dos carvões de diferentes *ranks* (Figura 5.40 b-d-f).

Figura 5.40 Reatividade ao CO_2 dos chars das biomassas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento e dos carvões de diferentes *ranks* em função do *burnout* (a-b). Relação da S_{BET} com o *burnout* para os chars das biomassas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento (c) e dos carvões de diferentes *ranks* (d). Reatividade específica calculada dividindo a R_{CO_2} pela S_{BET} dos chars das biomassas obtidas em diferentes tratamentos (e) e dos carvões de diferentes *ranks* (f).



A reatividade ao CO_2 dos chars das biomassas aumentou com o *burnout* (Figura 5.40a), ou seja, quanto menor foi a temperatura de tratamento térmico da biomassa, maior foi o *burnout* e maior foi a reatividade do char resultante. No caso dos carvões, como esperado, quanto mais baixo o *rank*, maior foi a reatividade (Figura 5.40b). Uma vez que os testes de reatividade ao CO_2 tenham sido realizados a 1000°C, temperatura em que a reatividade de chars ocorre numa situação de controle por regime misto de reação química e difusão (anteriormente verificado para os chars dos carvões BW e JB por Pohlmann 2010), espera-se que a área superficial tenha alguma influência sob a reatividade. Para os carvões, chars provenientes do carvão de mais baixo *rank* (que alcançou mais alto *burnout*) apresentaram, como esperado, maior área superficial (Figura 5.40d). Com isso, uma das

razões para os chars dos carvões de mais baixo *rank* serem mais reativos que os chars dos carvões de mais alto *rank* é devido à maior área superficial. Já para os chars das biomassas do eucalipto e do caroço a tendência foi inversa, de que quanto menor foi a temperatura de tratamento prévio da biomassa, menor foi a área superficial (Figura 5.40c), provavelmente devido à coalescência de poros (GALE; FLETCHER; BARTOLOMEW, 1995) e consumo da matéria carbonosa. Logo, a maior reatividade ao CO₂ alcançada para os chars das torrefeitas frente aos chars das carbonizadas não foi influenciada por uma maior área superficial de mesoporos, mas provavelmente devido à sua estrutura mais reativa.

O efeito da área superficial pode ser descontado para os chars através do cálculo da reatividade específica, a qual se dá dividindo a reatividade aparente ao CO₂ pela área superficial do char. Esta reatividade específica pode ser considerada como o comportamento intrínseco de reatividade da matéria carbonosa (ADSCHIRI; FURUSAWA, 1986). Adschiri e Furusawa (1986), Al-Omari (2004) e Gupta *et al.*, (2006), por exemplo, utilizaram resultados de área superficial BET para normalizar a taxa da reação de diferentes carvões, tendo boa normalização e resultados consistentes. Como observado anteriormente, a área superficial de microporos (S_{CO2}) apresentou valores dispersos para as biomassas carbonizadas e torrefeitas e pouco variou para os chars dos carvões (Figura 5.34 b-d). Assim, a área BET foi considerada para o cálculo da reatividade específica.

A reatividade específica calculada para os chars dos carvões indica que quanto mais baixo o *rank*, maior a reatividade específica da estrutura carbonosa (Figura 5.40f). De fato, a comparação entre as bandas de alifáticos e aromáticos dos carvões indicou que previamente ao DTF a estrutura de um carvão de mais alto *rank* é mais aromática (Tabela 5.6), ou seja, apresenta maior ordenamento na estrutura carbonosa e com isso é menos reativa (LU *et al.*, 2002). Da mesma forma, os chars das biomassas torrefeitas apresentaram maior reatividade específica que os chars das biomassas tratadas a mais alta temperatura (Figura 5.40e), sendo que, de fato, a estrutura química das biomassas torrefeitas prévia ao DTF era de menor organização da matéria carbonosa do que as biomassas carbonizadas observados na menor aromaticidade e menor refletância (itens 5.1.3 e 5.1.4). Por esta razão, as biomassas carbonizadas apresentaram uma reatividade ao CO₂ menor do que os chars das biomassas torrefeitas. Além disso, as paredes mais finas e elevada porosidade secundária nas paredes observadas nos chars das biomassas torrefeitas (Figura 5.24), comparadas às paredes de maior espessura com menor porosidade aparente dos chars das biomassas carbonizadas (Figura 5.25) também podem ter influenciado na

maior reatividade dos chars das torrefeitas. Com isso, pode-se dizer que independente da área superficial, a alta reatividade das biomassas esta relacionada com o ordenamento da sua estrutura carbonosa e a estrutura morfológica das partículas.

Uma observação interessante a respeito das diferenças de reatividade ao CO₂ entre biomassas e carvões e que pode ser observada na Figura 5.40 é que, enquanto os chars dos carvões alcançaram reatividades entre 0,005 e 0,03 min⁻¹ (Figura 5.40b), mesmo os chars menos reativos das biomassas carbonizadas foram muito mais reativos, alcançando taxas de reação entre 0,2 e 0,3 min⁻¹. Por exemplo, considerando apenas a reatividade do char do carvão de mais baixo *rank* (o mais reativo com 0,03 min⁻¹) e a reatividade do char do eucalipto carbonizado (0,3 min⁻¹), a diferença de reatividade fica na ordem de 10 vezes. Ou seja, após passar por uma condição de alta taxa de aquecimento e baixo tempo de residência no DTF o char de uma biomassa carbonizada ainda seria pelo menos 10 vezes mais reativo ao CO₂ do que o char de um carvão de menor *rank*. Esta tão mais baixa reatividade dos chars dos carvões comparada à reatividade dos chars das biomassas está relacionada às diversas diferenças estruturais observadas para carvões e biomassas antes e depois da passagem pelo DTF. Além das maiores áreas superficiais observadas nos chars das biomassas, o ordenamento da estrutura carbonosa e a morfologia foram fundamentais nas diferenças de reatividade ao CO₂ com os carvões. Apesar dos chars dos carvões apresentarem formas cenosféricas e porosidade nas paredes, a anisotropia das paredes indicou o maior ordenamento estrutural da materia carbonosa se comparado com os chars essencialmente isotrópicos das biomassas, visto também nas maiores refletâncias medidas nas paredes dos chars dos carvões, resultando na menor reatividade dos chars carvões comparada a reatividade dos chars das biomassas.

5.5. Considerações com relação ao alto-forno

Em relação às características químicas, comparadas aos carvões, as biomassas torrefeitas apresentaram um elevado teor de voláteis (70-75%) enquanto que a carbonização levou a teores de voláteis e poder calorífico semelhantes aos do carvão de maior *rank* (15-25%), pouco menor do que de um carvão vegetal utilizado em pequenos altos-fornos a carvão vegetal (20-30%). Um alto teor de voláteis (>40%) nas misturas para injeção pode levar a problemas de pressão nas ventaneiras. Já o baixo teor de voláteis das biomassas carbonizadas associado ao alto poder calorífico pode ser positivo no sentido de proporcionar uma alta taxa de substituição do coque.

O baixíssimo teor de enxofre (<0,09%) observado nas biomassas, além dos teores de cinzas menores que dos carvões, são positivos ao seu uso no AF. No entanto, os teores de álcalis (K e Na) e fósforo nas cinzas do eucalipto foram elevados e estes elementos são prejudiciais ao processo de fabricação e à qualidade do ferro-gusa. Estes fatores devem ser levados em conta quando do tratamento térmico das biomassas e da composição de misturas para PCI, uma vez que quanto maior a temperatura de tratamento, maior a concentração de cinzas e destes elementos indesejáveis no combustível.

Com relação à reatividade ao CO₂ de misturas de biomassas termicamente tratadas e carvões em termobalança, a adição de biomassa em misturas pode ser eficiente no sentido de aumentar a reatividade. Nas misturas com o carvão de mais alto *rank*, um aumento consistente na reatividade, em termos de taxa e tempo de reação, só foi observado quando da adição de mais de 30% de biomassa. Nas condições de termobalança, foram observados problemas de difusão nestas misturas, mais acentuados quanto menor a temperatura de tratamento prévio da biomassa. Além disso, levando em consideração o alto teor de voláteis da biomassa torrefeita, misturas com mais de 30% desta biomassa com um carvão de maior *rank* já apresentariam teores de voláteis em torno de 40%, além dos limites superiores praticados para PCI.

As misturas do carvão de menor *rank* com a biomassa carbonizada apresentaram os melhores resultados em termos de aditividade na reatividade em consequência do baixo teor de voláteis da biomassa e da menor diferença de reatividade entre os componentes da mistura. Apesar de ainda ter apresentado menor taxa de reação do que a esperada por problemas difusionais na termobalança, misturar 50% da biomassa carbonizada com o carvão de mais baixo *rank* elevou a taxa de reação e o tempo para alcançar 50% de conversão foi menor do que o esperado. Além desta vantagem, pela propriedade aditiva dos componentes da mistura, esta apresentaria em torno de 29-30% de voláteis, de acordo com os teores praticados em misturas para PCI.

Diante dos problemas de difusão encontrados nos testes de reatividade em termobalança, considera-se importante que o estudo de misturas para PCI seja realizado em condições mais próximas das reais na zona de combustão. Testes em um simulador da zona de combustão em um regime dinâmico, livre de barreiras difusionais, podem indicar uma melhor efetividade em misturar carvões e biomassas para uso em PCI. Pensando em AF, deve-se considerar ainda, com relação ao uso de misturas de carvão vegetal com carvão mineral, a complexidade do comportamento fluidodinâmico, e a problemática que pode

haver em injetar uma mistura com componentes de diferentes densidades. O que também deveria ser estudado a fim de indicar uma viabilidade técnica do uso de biomassas termicamente tratadas em PCI.

Com relação aos testes no DTF, quanto menor a temperatura de tratamento térmico, maior foi a combustibilidade das biomassas. As biomassas de madeira carbonizadas, mesmo com teor de voláteis entre 15 e 25%, apresentaram elevada combustibilidade comparadas aos carvões com maior teor de voláteis, provavelmente devido à morfologia da estrutura celular com vacúolos homogeneamente distribuídos e menor ordenamento da estrutura carbonosa. O caroço de azeitona carbonizado, no entanto, apresentou combustibilidade equivalente à do carvão de mais alto *rank*, atribuído principalmente a sua estrutura massiva. Nos testes de reatividade em termobalança também foi verificado que os chars das biomassas torrefeitas foram, em geral, mais reativos do que os chars das biomassas carbonizadas e que o caroço de azeitona carbonizado e a moinha apresentaram as menores reatividades ao CO₂.

Apesar da maior combustibilidade e reatividade das biomassas torrefeitas, o uso deste tipo de biomassa pode não ser vantajoso em misturas para PCI devido ao alto teor de voláteis e baixo poder calorífico. As biomassas carbonizadas de madeira apresentaram teor de voláteis e poder calorífico equivalentes aos teores dos carvões de menor *rank* e apresentaram maior combustibilidade do que os carvões no DTF. Destaca-se a elevada porosidade dos chars das biomassas frente aos chars dos carvões, garantindo maior acessibilidade de gases devido a elevada mesoporosidade. Com isso, os chars das biomassas carbonizadas apresentaram reatividade ao CO₂ cerca de 10 vezes maior que os chars do carvão de menor *rank*. Estes aspectos são positivos ao uso deste tipo de biomassa em misturas para PCI, uma vez que associa características desejáveis de carvões de mais alto *rank*, os quais proporcionam uma alta taxa de substituição ao mesmo tempo que apresenta uma das características mais desejáveis de um carvão de mais baixo *rank*, sua elevada reatividade. Neste sentido, as amostras de eucalipto preparadas em temperaturas intermediárias são também bastante atrativas para o uso em PCI, pois com pouco aumento de temperatura frente às biomassas torrefeitas já apresentaram uma boa redução em voláteis e ganho em poder calorífico, com teor de carbono elementar acima de 70%.

Comparada às biomassas carbonizadas em laboratório, a moinha de carvão vegetal (utilizada comercialmente em PCI de AFs a carvão vegetal) apresentou menor combustibilidade e seus chars apresentaram as menores áreas superficiais e reatividades

em termobalança. Contudo, esta ainda apresentou maior combustibilidade e reatividade que os carvões, e o seu uso é competitivo com o uso de uma biomassa mais limpa (como a produzida em laboratório) ou com o carvão vegetal utilizado comercialmente, pois é um resíduo disponível e barato que apresenta poder calorífico adequado para o AF associado a uma alta reatividade.

6. CONCLUSÕES

- Com relação ao efeito do tratamento térmico nas características químicas das biomassas pode-se concluir que:

Os tratamentos térmicos realizados nas biomassas desde as temperaturas de torrefação (250°C) até temperaturas de carbonização (450°) levaram principalmente à redução nos teores de voláteis de em média 82% nas cruas para 72% nas torrefeitas e entre 16-25% nas carbonizadas, à medida que aumentou o teor de carbono de 49% para 55 e 84%, respectivamente. Além disso, comparado às biomassas cruas, houve em média um aumento de 10 a 60% no poder calorífico com a torrefação e carbonização, respectivamente. Desta forma, o teor de carbono e o poder calorífico das biomassas carbonizadas ficaram semelhantes aos valores encontrados para os carvões de maior *rank*.

O baixíssimo teor de enxofre (<0,09%) observado nas biomassas, além dos teores de cinzas menores que dos carvões, são positivos ao seu uso no alto-forno. No entanto, os teores de álcalis (K e Na, 0,32%) e fósforo (0,17%) nas cinzas do eucalipto foram elevados.

O tratamento térmico das biomassas levou a gradual decomposição da hemicelulose e celulose da madeira, sendo que as biomassas carbonizadas permaneceram compostas apenas de lignina. Houve uma progressiva homogeneização da estrutura celular, associada a um aumento da refletância das paredes, resultando em uma melhor definição da estrutura vegetal e um aumento na aromaticidade da estrutura das biomassas. Estas transformações foram proporcionais às temperaturas dos tratamentos térmicos.

Os processos de tratamento térmico de biomassas podem ser vantajosos no sentido de que, a partir da variação de temperatura, é possível produzir combustíveis com características de voláteis, carbono e poder calorífico apropriados em função dos requisitos de cada alto-forno.

Dentre as diferentes biomassas estudadas neste trabalho, as diferenças entre as biomassas de madeira foram pequenas. A maior diferença foi que o caroço de azeitona apresentou estrutura mais massiva quando tratado a mais altas temperaturas (300 e 450°C), diferente das estruturas das biomassas de madeira que apresentaram estrutura celular

homogênea. A moinha apresentou maior poder refletor do que as biomassas carbonizadas (2,27%) e foi mais heterogênea do que as biomassas preparadas em laboratório.

- Com relação aos testes de reatividade ao CO₂ de misturas em termobalança pode-se concluir que:

A adição de biomassa em misturas com carvão pode ser eficiente no sentido de aumentar a reatividade da mistura frente ao carvão individual, além de diminuir o tempo de reação.

Pequenos particulados (provavelmente provenientes dos carvões) depositados sob as partículas de biomassa podem ter agido no sentido de diminuir a taxa da reação das misturas em relação à taxa esperada, devido ao bloqueio parcial do acesso do CO₂ à superfície das biomassas.

As misturas do carvão de menor *rank* com a biomassa carbonizada apresentaram os melhores resultados em termos de aditividade na reatividade provavelmente associada à menor diferença de reatividade entre os componentes da mistura.

- Com relação aos testes de combustibilidade em DTF e reatividade em termobalança pode-se concluir que:

De uma maneira geral, quanto menor foi a temperatura de tratamento térmico das biomassas, maior foi o *burnout* no DTF, indicando que as características observadas nas estruturas das biomassas relacionadas à heterogeneidade e aromaticidade foram importantes na combustibilidade da matéria carbonosa quando submetida a alta de aquecimento.

As biomassas de madeira carbonizadas apresentaram uma combustibilidade cerca de duas vezes maior que a combustibilidade dos carvões, porém, o caroço de azeitona carbonizado apresentou uma combustibilidade equivalente à do carvão de maior *rank* (JB).

Nos testes em DTF realizados com 2.5% O₂/N₂, as biomassas carbonizadas apresentaram *burnouts* da mesma ordem do carvão de mais baixo *rank* (CT) e maiores que os *burnouts* da moinha. O aumento no teor de O₂ de 2.5 para 5% levou a um maior aumento de *burnout* para as biomassas carbonizadas do que para os carvões. Desta forma, os *burnouts* das biomassas carbonizadas para 5 e 10% O₂ foram sempre maiores que os *burnouts* dos carvões.

Para todas as biomassas e carvões, a atmosfera de oxi-combustão (O_2/CO_2) levou a maiores *burnouts* que a atmosfera convencional (O_2/N_2), gerando também maior mesoporosidade devido ao consumo do material carbonoso pela gaseificação com o CO_2 .

A estrutura e morfologia dos chars das biomassas foram fortemente influenciadas pela temperatura do tratamento térmico anterior ao DTF. Os chars das biomassas de madeira torrefeitas sofreram grande inchamento ao passar pelo DTF, resultando em estruturas de elevada porosidade enquanto que os chars das carbonizadas preservaram a morfologia apresentada nas amostras que os gerou devido à estabilidade da estrutura antes do DTF.

Ambas as biomassas torrefeitas e carbonizadas geraram chars altamente meso e microporosos sendo que as áreas de mesoporos foram em média 15 vezes maior que os chars dos carvões enquanto que as áreas de microporos foram em média 5 vezes maiores. Os chars do caroço de azeitona apresentaram em geral as menores áreas dentre as biomassas.

A moinha apresentou a menor combustibilidade no DTF comparada às amostras carbonizadas devido à alta refletância e menor área superficial de mesoporos. Os chars da moinha apresentaram baixas áreas superficiais e as menores reatividades em termobalança dentre os chars das biomassas. A combustibilidade da moinha foi comparável à combustibilidade dos carvões a 2.5 e 5% O_2 no DTF, porém a 10% O_2 , esta alcançou maior combustibilidade que os carvões.

Em geral, a reatividade ao CO_2 dos chars das biomassas torrefeitas foi maior do que a reatividade dos chars das biomassas carbonizadas. Além disso, em geral, as reatividades dos chars das biomassas obtidos em condições O_2/CO_2 foram levemente superiores que para os chars de atmosfera O_2/N_2 e para os chars dos carvões, não foram observadas diferenças de reatividade ao CO_2 devido à atmosfera.

A alta reatividade ao CO_2 das biomassas foi relacionada principalmente com o ordenamento da estrutura carbonosa e com a estrutura morfológica das partículas e estas diferenças justificam tanto as diferenças de reatividade entre as biomassas torrefeitas e carbonizadas quanto entre os chars de biomassa e de carvões.

Após passar por uma condição de alta taxa de aquecimento e baixo tempo de residência no DTF os chars das biomassas carbonizadas foram pelo menos 10 vezes mais reativos ao CO_2 do que o chars do carvão de mais baixo *rank*.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar as diferenças de densidade devido ao tratamento térmico das biomassas, além das diferenças de densidade entre as biomassas de madeira e do caroço de azeitona. Apesar do caroço carbonizado ter apresentado menor combustibilidade comparado às madeiras carbonizadas, sua estrutura massiva e provável maior densidade podem ser positivas para outros usos que exijam elevada resistência mecânica do combustível no alto-forno.

Estudo de combustibilidade das biomassas individuais e misturas de biomassas com carvões em um simulador da zona de combustão do alto-forno. Testes em um simulador da zona de combustão em um regime dinâmico, livre de barreiras difusionais, podem indicar a real efetividade em misturar carvões e biomassas para uso em PCI.

REFERÊNCIAS

ADSCHIRI, T.; FURUSAWA, T. Relation between CO₂ reactivity of coal char and BET surface area. **Fuel**, 65, 927-931, 1986.

AKIYAMA, T.; KAJIWARA, Y.; Generation of fine in blast furnace at high rate PCI. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 8, 169-21.

AL-OMARI, Y. **Influence of coal ash and process conditions on coal/char reactivity for PCI into blast-furnace**. Dissertação. School of Materials Science and Engineering: The University of New South Wales, Sydney, Australia, 2004.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ÁLVAREZ, D.; KALKREUTH, W.; MENÉNDEZ, R. Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. **Fuel**, 80, 1857-1870, 2001a.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ÁLVAREZ, D.; MENÉNDEZ, R. A reactivity study of chars obtained at different temperatures in relation to their petrographic characteristics. **Fuel Processing Technology**, 69, 257–272, 2001b.

ALONSO, M. J. G.; BORREGO, A. G.; ÁLVAREZ, D.; PARRA, J. B.; MENÉNDEZ, R. Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 58-59, 887–909, 2001c.

ÁLVAREZ, D.; BORREGO, A. G. The evolution of char surface area along pulverized coal combustion. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1085-1091, 2007.

ÁLVAREZ, D.; BORREGO, A. G.; MENÉNDEZ, R. An unexpected trend in the combustion behaviour of hvBb coals as shown by the study of their chars. **Energy & Fuels**, 12, 849-855, 1998.

ANTAL Jr., M. J.; MOK, W. S. L.; VARHEGYI, G.; SZEKELY, T. Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass. **Energy & Fuels**, 4, 3, 221-225, 1990.

ANTAL. Jr., M. J.; GRONLI., M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42, 1619-1640, 2003.

ARENILLAS, A. *et al.* Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 76, p. 593-602, 2004.

ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSE, J.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, 89, 169-175, 2008.

ARIYAMA, T. Combustion behavior of pulverized coal particle group. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 3, 37-62.

ARIYAMA, T.; MURAI, R.; ISHII, J; SATO, M. Reduction of CO₂ Emissions from Integrated Steel Works and Its Subjects for a Future Study. **ISIJ International**, 45, 10, 1371-1378, 2005.

ARIYAMA, T.; SATO, M. Optimization of ironmaking process for reducing CO₂ emissions in the integrated steel works. **ISIJ International**, 46, 12, 1736-1744, 2006.

ARTOS, V.; SCARONI, A. W. T.g.a. and drop-tube reactor studies of the combustion of coal blends. **Fuel**, 72, 7, 927-933, 1993.

ASANUMA, M.; ARIYAMA, T.; SATO, M.; MURAI, R.; NONAKA, T.; OKOCHI, I.; TSUKIJI, H.; NEMOTO, K. Development of waste plastics injection process in blast furnace. **ISIJ International**, 40, 3, 244-251, 2000.

Atlas Sócio Econômico do RS. Economia, Carvão Vegetal. Disponível em: <<http://www.scp.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=608>>. Acesso em 01 de dezembro de 2011.

BABICH, A.; GUDENAU, H. W.; SENK, D. Optimisation of energy consumption in ironmaking processes by combined use of coal, dust and waste. In: Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking - ICSTI, 3., 2003. Düsseldorf, **Proceedings** p. 89, 2003.

BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W.; MAVROMMATIS, K. Th. **Ironmaking Textbook**. 1. ed. Aachen: RWTH Aachen University, Department of Ferrous Metallurgy, p. 402, 2008.

BABICH, A.; SENK, D.; FERNANDEZ, M. Charcoal behaviour by its injection into the modern blast furnace. **ISIJ International**, 50, 1, 81-88, 2010.

BAGATINI, M. C. **Estudo de reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. 2011, 215 f. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011.

BARBIERI, C. C. T. **Estudos de misturas de carvões e biomassa visando a combustão em alto-forno**. 2013, 120 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2013.

BASU, P. Pyrolysis and Torrefaction. In: **Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory**. Burlington: Elsevier, 2010.

BEND, S. L.; IAN, A. S.; MARSH, E.; MARSH, H. The influence of rank upon char morphology and combustion. **Fuel**, 71, 493-505, 1992.

BIAGINI, E.; SIMONE, M.; TOGNOTTI L. Characterization of high heating rate chars of biomass fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, 32, 2043–2050, 2009.

BERGMAN, P. C. A.; KIEL, J. H. A. Torrefaction for biomass upgrading. In.: **European Biomass Conference & Exhibition**, 14, 2005. Paris: 2005.

BERGMAN, P. C. A. Combined torrefaction and pelletisation: the TOP process. **Report ECN-C-05-073**. Petten, The Netherlands: ECN; 2005.

BIRAT, J. P.; HANROT, F. ULCOS: The European Steel Industry's Effort To Find Breakthrough Technologies To Cut Its CO₂ Emissions Significantly. In: EU/Asia Workshop on Clean production and nanotechnologies, Seoul, **Proceedings**, 2006.

BISIO, G.; RUBATTO, G. Energy saving and some environment improvements in coke-oven plants. **Energy**, 25, 3, 247-265, 2000.

BORLÉE, J. Low CO₂ steels - ULCOS project (Ultra Low CO₂ Steelmaking). IEA Deployment workshop. Arcelor, 2007. Disponível em: <http://www.iea.org/work/2007/demand_side/borlee.pdf>. Acesso em 01 de dezembro de 2011.

BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D. Comparison of chars obtained under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustion atmospheres. **Energy & Fuels**, 21, 3171-3179, 2007.

BORREGO, A. G.; BLANCO, C. G.; PRADO, J. G.; DÍAZ, C.; GUILLÉN, M. D. H NMR AND FTIR spectroscopic studies of bitumen and shale oil from selected Spanish oil shales. **Energy & Fuels**, 10:77-84, 1996.

BORREGO, A. G.; GARAVAGLIA, L.; KALKREUTH, W. D. Characteristics of high heating rate biomass chars prepared under N₂ and CO₂ atmospheres. **International Journal of Coal Geology**, 77, 409-415, 2009.

BORREGO, A. G.; OSORIO, E.; CASAL, M. D.; VILELA, A. C. F. Coal char combustion under a CO₂-rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace. **Fuel Processing Technology**, 89, 11, 1017-1024, 2008.

BOURKE J.; MANLEY-HARRIS M.; FUSHIMI C, DOWAKI K, NUNOURA T, ANTAL, Jr. MJ. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46, 5954-5967, 2007.

BRIX, J.; JENSEN, P. A.; JENSEN, A. D. Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. **Fuel**, 89, 11, 3373-3380, 2010.

BROEK, R. van den.; FAAIJ, A.; WIJK, A. van. Biomass combustion for power generation. **Biomass & Bioenergy**, 11, 4, 271-281, 1996.

BRUNAUER S.; EMMETT P.; TELLER EJ. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Am Chem Soc.** 60, 309-315, 1938.

BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling and high temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, 22, 29-120, 1996.

BUHRE, B. J. P.; ELLIOT, L. K.; SHENG, C. D.; GUPTA, R. P.; WALL, T. F. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. **Progress in Energy and Combustion Science**, 31, 283-307, 2005.

CAI, H.Y. *et al.* Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure. **Fuel**, 75, 15-24, 1996.

CARPENTER, A. M. **Use of PCI in blast furnaces**. CCC/116, London, UK, IEA Clean Coal Centre, 66 p, 2006.

CASTRO, L. F. A.; FIGUEIRA, R. M; TAVARES, R. P. **Princípios básicos e processos de fabricação do gusa ao aço líquido**. Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Belo Horizonte, 1997.

CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P. Efeitos da injeção de carvão pulverizado nas condições operacionais do alto-forno. In: Congresso Anual da ABM, 53., 1998, Belo Horizonte. **Anaisí** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1998. p. 2004-2017.

CASTRO, J. A.; ARAÚJO, G. M.; MOTA, I. O.; SASAKI, Y.; YAGI, J. Analysis of the combined injection of pulverized coal and charcoal into large blast furnaces. **Journal of Materials Research and Technology**, 2, 4, 309-314, 2013.

CASTRO, L. F. A.; TAVARES, R. P. Charcoal blast furnaces process control. In: Iron and Steel Technology Conference, **Proceedingsí** Nashville: Association for Iron & Steel Technology, 459-467, 2004.

CASTRO-DÍAZ, M.; DUFOUR, A.; BROSSE, N.; OLCESE, C. SNAPE. Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonization. In: International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), **Proceedingsí** Oviedo, 2011.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). **Roadmap tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional 2012 a 2035**; Série Documentos Técnicos, novembro de 2012, nº14.; Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI). 92p., 2012.

CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T.F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. **Fuel**, 83, 2139–2150, 2004.

CHEN W.-H.; WU, J.-S. An evaluation on rice husks and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyser for application to a blast furnace. **Energy**, 34, 1458-1466, 2009.

CHEN, W.; KUO, P. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, 35, 2580-2586, 2010.

CHEN, W-H.; DU, S-W.; YANG, T-H. Volatile release and particle formation characteristics of injected pulverized coal in blast furnaces. **Energy Conversion and Management**, 48, 2025–2033, 2007.

CHEN, W.-H.; DU, S.-W.; TSAI, C.-H.; WANG, Z.-Y. Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces. **Bioresource Technology**, 111, 433–438, 2012.

COLOMBO, S. F. O.; PIMENTA, A. S.; HATAKEYAMA, K. Produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos verticais: um modelo sustentável. In: XIII SIMPEP, Bauru, 2006.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. R. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. Cap. 1, 15-29.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, 30, 2, 219–30, 2004.

DENO, T.; OKUNO, Y. Introduction – High rate PCI operation in Japan. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 1, 1-14.

DING, L.; ZHANG, Y.; WANG, Z.; HUANG, J.; FANG, Y. Interaction and its induced inhibiting or synergistic effects during co-gasification of coal char and biomass char. **Bioresource Technology**, 173, 11–20, 204.

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, 96, 306–13, 2012.

DÍEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, 113, 59-68, 2013.

DU, S.-W.; CHEN, W.-H.; LUCAS, J. A. Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection. **Bioresource Technology**, 161, 2014, 333-339, 2014.

DUBER, S.; ROUZAUD, J.-N.; CLINARD, C.; PUSZ, S. Microporosity and optical properties of some activated chars. **Fuel Processing Technology**, 77–78, 221–227, 2002.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proc Acad Sci URSS**, 55, 331–335, 1947.

DUTTA, S.; WEN, C. Y.; BELT, R. J. Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 16, 1, 20-30, 1977.

EMAMI-TABA, L.; IRFAN, M. F.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review. **Biomass & Bioenergy**, 57, 249-263, 2013.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass & Bioenergy**, 10, 1, 41-44, 1996.

EVANS, P. A. Differentiating “hard” from “soft” woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, 47A, 1441-1447, 1991.

FELFLI, F. F.; LUENGO, C. A.; SUÁREZ, J. A.; BEATÓN, P. A. Wood briquette torrefaction. **Energy for Sustainable Development**, 9, 3, 19-22, 2005.

FELICIANO-BRUZUAL, C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects. **Journal of Materials Research and Technology**, 3, 3, 233-243, 2014.

FENG, B.; BHATIA, S. K. Variation of the pore structure of coal chars during gasification. **Carbon**, 41, 507-523, 2003.

FERNANDO, R. **Fuels for biomass cofiring**. CCC/102, London, UK, IEA Clean Coal Centre, 2005, 37 p.

FOELKEL, C. Os eucaliptos e as leguminosas. Parte 01: *Acacia mearnsii*. Eucalyptus online book and newsletter. 2008. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT08_leguminosas.pdf>. Acesso em: 01 de dezembro de 2011.

FRANÇA, A. B.; PEREIRA, J. L. G.; D'ABREU, J. C.; SILVAS, F. R. F.; LINS, J. F. C.; ROCHA, E. P.; DE CASTRO, J. A. 25% substitution of coke for elephant grass, (*Pennisetum Purpureum Schum*) charcoal on iron ore sintering process. In.: International Congresso n the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI, 6., 2012, Rio de Janeiro, RJ. **Anaisí São Paulo: ABM**, 2012. P. 313-324.

GALE, T. K.; FLETCHER, T. H.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of pyrolysis conditions on internal surface areas and densities of coal chars prepared at high heating rates in reactive and nonreactive atmospheres. **Energy & Fuels**, 9, 513-524, 1995.

GARRIDO, J.; LINARES-SOLANO A.; MARTIN-MARTINEZ, J. M.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOZO F, TORREGROSA R. Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons. **Langmuir**, 3, 76–81, 1987.

GENTIZ, T.; GOORDARZI, F.; MCFARLANE, R. A. Molecular structure of reactive coals during oxidation, carbonization and hydrogenation an infrared photoacoustic spectroscopic and optical microscopic study. **Organic Geochemistry**, 18, 249-258, 1992.

GHIGGI, M. L. F. **Comportamento de Cinzas de misturas de carvões para PCI de alto-forno em teste de fusibilidade e de viscosidade ó relação com a composição química e mineralógica**, 2013, 127 p., Dissertação, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

GIL, M. D.; CASAL, D.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, 101, 5601–5608, 2010.

GIVEN, P. H.; SPACKMAN, W.; PAINTER, P. C.; RHOAD, C. A.; RYAN, N. J.; ALEMANY, R. J. et al. The fate of cellulose and lignin in peats: an exploratory study of the input to coalification. **Organic Geochemistry**, 6, 399-407, 1984.

GREG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area, & Porosity. 2nd ed. London: **Academic Press Inc**, 1982.

GRONLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 41, 4201–4208, 2002.

GUDENAU, H. W. *et al.* Kohlenstaubeinblasen in den Hochofen: Steigerung der Einblasrate durch den Einsatz von Kohlemischungen. **Stahl und Eisen**, 10, 110, 35-40, 1990.

GUO, .Y; BUSTIN, R.M. FTIR. Spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. **International Journal of Coal Geology**, 37:29–53, 1998.

GUPTA, S. K. *et al.* Atomic structure of coke fines in blast furnace dust and their origin in operating blast furnaces. In: ISS Tech Conference. 2003. Proceedings... **Iron and Steel Society**, p. 841-853, 2003.

GUPTA, S.; AL-OMARI, Y.; SAHAJWALLA, V.; FRENCH, D. Influence of carbon structure and mineral association of coals on their combustion characteristics for pulverized coal injection (PCI) application. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 37B, 457-473, 2006.

HABERMANN, A.; SCHUSTER, E. F.; VARNBÜLER, C. B. Coal injection system for 2 blast furnaces – novel concept and operational practice. In: International Meeting on Ironmaking, 3., 2008, São Luiz, MA, Brasil. **Anaisí São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, p. 864-873, 2008.

HAMPARTSOUMIAN, E. *et al.* The reactivity of coal chars gasified in a carbon dioxide environment. **Combustion Science and Technology**, 92, 105-121, 1993.

HELLE, H.; HELLE, M.; SAXÉN, H.; PETTERSSON, F. Mathematical optimization of ironmaking with biomass as auxiliary reductant in the blast furnace. **ISIJ International**, 49, 9, 1316-1324, 2009.

HELLE, H.; HELLE, M.; SAXÉN, H.; PETTERSSON, F. Optimization of top gas recycling conditions under high oxygen enrichment in the blast furnace. **ISIJ International**, 50, 7, 931-938, 2010.

HUANG, Y.; Yin, X.; WU, C.; WANG, C.; XIE, J.; ZHOU, Z.; MA, L.; LI, H. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. **Biotechnology Advances**, 27, 568–572, 2009.

HUTNY, W. P.; GIROUX, L.; MACPHEE J. A.; PRICE, J. T. Quality of Coal for Blast Furnace Injection. In: Blast Furnace Injection Symposium. Cleveland, OH, 1996. **Proceedingsí** 10-12 November, 1-31.

IBRAHIM, R, H, H.; DARVELL, L, I.; JONES, J. M. Physicochemical characterization of torrefied biomass. **Elsevier**, 103, 21-27, 2012.

International Committee for Coal and Organic Petrology. **ICCP handbook on coal petrology**. 3. ed. Paris: Ed. Technip; 1993.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Energy technology transitions for industry. Strategies for the next industrial revolution. Paris, 2009. Disponível em: <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2009/industry2009.pdf>>. Acesso em 01 de dezembro de 2011.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate Changes 2014: Synthesis Report. Approved Summary for Policymakers. In.: IPCC's Fifth Assessment Report (AR5), 40 p. Disponível em <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_SPM.pdf>. Acesso em 27 de novembro de 2014.

JAFFARULLAH, R.; GHOSH, B. Alternate fuel in blast furnace to reduce coke consumption. **IE (I) Journal-MM**, 86, 16–23, 2005.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES Jr.; T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, 54, 17–46, 1998.

JEONG, H. J.; PARK, S. S.; HWANG, J. Co-gasification of coal-biomass blended char with CO₂ at temperatures of 900-1100°C. **Fuel**, 116, 465-470, 2014.

JONES JC. The BET surface areas of carbonized biomass [letter]. **Fuel Processing Technology**, 106, 784, 2013.

KALKREUTH, W.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; MENENDEZ, R.; OSORIO, E.; RIBAS, M.; VILELA, A.; ALVES, T. C. Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. **Fuel**, 84, 6, 765-772, 2005.

KAMIJOU, T.; SHIMIZU, M. Pulverized coal combustion in blast furnace. In: **Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation**. 1. ed. Oxford, UK: Pergamon – Elsevier Science, 2000. cap. 4, 63-82.

KASTANAKI, E.; VAMVUKA, D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. **Fuel**, 85, 1186–1193, 2006.

KAWAGUCHI, T.; HARA, M. Utilization of Biomass for Iron Ore Sintering. **ISIJ International**, 53, 9, 1599-1606, 2013.

KUMAR, M.; GUPTA, R. C.; SHARMA, T. Influence of carbonization temperature on the gasification of Acacia wood chars by carbon dioxide. **Fuel Processing Technology**, 32, 69-76, 1992.

LESTER, E.; GONG, M.; THOMPSON, A. A method for source apportionment in biomass/coal blends using thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 80, 111–117, 2007.

LI, X.; RATHNAM, R. K.; YU, J.; WANG, Q.; WALL, T.; MEESRI, C. Pyrolysis and Combustion Characteristics of an Indonesian Low-Rank Coal under O₂/N₂ and O₂/CO₂ Conditions. **Energy & Fuels**, 24, 160-164, 2010a.

LI, Q.; ZHAO, C.; CHEN, X.; WU, W.; LIN, B. Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments. **Chemical Engineering and Processing**, 49, 5. 449-459, 2010b.

LIU, H.; ZAILANI, R.; GIBBS, B. M. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂. **Fuel**, 84, 833-840, 2005.

LÓPEZ, M. C. B.; BLANCO, C. G.; MARTTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Composition of gases released during olive stones pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65, 313-322, 2002.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; HARRIS, D. Coal char reactivity and structure - effects affecting PCI operation in blast furnace. In.: Ironmaking Conference, 2000, Pittsburg. **Proceedings** , Warrendale: ISS, 295-303, 2000.

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; MCLEAN, A. Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation. **ISIJ International**, 42, 8, 816-825, 2002.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L. A. B, LORA, E. E. S. e GÓMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. Cap. 10, 333-352.

MACHADO, J. G. M. S. **Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais, carvão vegetal e misturas**. 2009, 198 f. Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2009.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-X**. 2011. 120 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011.

MARQUES, M. B.; ASSIS, A. R.; DIAS, S. M. B.; ARAÚJO, F. H.; ANDRADE, F. C.; SANTOS, R. J. Co-injeção de gás natural, moinha de carvão vegetal e carvão mineral no alto-forno “A” da ArcelorMittal Monlevade. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 41., 2010, Belo Horizonte. Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, **Anais...** São Paulo: ABM, 2011. 544-554.

MARQUES, M. B.; PIMENTA, F. V. Injeção de moinha de carvão vegetal no alto-forno A. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 40., 2010, Belo Horizonte. Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral, **Anais...** São Paulo: ABM, 2010. 516-526.

MARSH, H. Carbon materials: An overview of carbon artifacts. In.: MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUES-REINOSO, F. **Introduction to carbon technologies**. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Spain, 1997. cap. 1, 1-33.

MATSUMURA, T.; ICHIDA, M.; NAGASAKA, T.; KATO, K. Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties. **ISIJ International**, 48, 5, 572-577, 2008

MILENKOVA, K. S.; BORREGO, A. G.; ALVAREZ, D.; XIBERTA, J.; MENÉNDEZ, R. Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverized fuel combustion conditions. **Fuel**, 82, 1883-1891, 2003.

MITSUOKA, K.; HAYASHI, S.; AMANO, H.; KAYAHARA, K.; SASAOAKA, E.; UDDIN, M. A. Gasification of woody biomass char with CO₂: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. **Fuel Processing Technology**, 92, 26-31, 2011.

MOGHTADERI, B.; MEESRI C.; WALL, T. F. Pyrolytic characteristics of blended coal and woody biomass. **Fuel**, 83, 745-750, 2004.

MONSÔRES, A. J. S. *et al.* Operation of the blast furnace n. 3 CSN with high rates of coal injection. In: International Meeting on Ironmaking, 3., 2008, São Luiz, MA, Brasil. **Anaisí São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 2008, p. 1346-1356.

MURAI, R.; SATO, M.; ARIYAMA, T. Design of innovative blast furnace for minimizing CO₂ emission based on optimization of solid fuel injection and top gas recycling. **ISIJ International**, 44, 12, 2168-2177, 2004.

NARITA, C. Y.; CARDONA, L. M. V.; MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 41, Belo Horizonte-MG. Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral. **Anais...** São Paulo: ABM, 2011, 224-233.

NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Reduction-swelling behavior of pellets bearing iron ore and charcoal. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 37, 5, 1998, 441-448.

NG, K. W.; GIROUX, L.; MACPHEE, T.; TODOSCHUK, T. Combustibility of Charcoal for Direct Injection in Blast Furnace Ironmaking. **AISTech Proceedings 2011**, v. 1, p. 87, 2011.

NOGAMI, H.; YAGI, J; SAMPAIO, R. S. Exergy analysis of charcoal charging operation of blast furnace. **ISIJ International**, 44, 10, 1646-1652, 2004.

NOMURA, S.; CALLCOTT, T. G. Maximum rates of pulverized coal injection in ironmaking blast furnaces. **ISIJ International**, 51, 7, 1033-1043, 2011.

NORGATE, T.; LANGBERG, D. Environmental and Economic Aspects of Charcoal Use in Steelmaking. **ISIJ International**, 49, 4, 2009, 587-595.

OOI, T. C.; THOMPSON, D.; ANDERSON, D. R.; FISHER, R.; FRAY, T.; ZANDI, M. The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants. **Combustion and Flame**, 158, 2001, 979-987.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass & Bioenergy**, 30, 973-982, 2006.

OFFICE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES, ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY - U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Pulverized coal injection (PCI) coal combustion behavior and residual coal char carryover in the blast furnace during PCI at high rates. Steel, Washington, D.C., jan. 2002. Disponível em: <<http://www.eere.energy.gov/industry/steel/pdfs/pci.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

OLIVEIRA, V. M.; BORGES, M. L. M.; BRITO, C. F.; AMERICANO, R.; VIEIRA, G. N.; CARVALHO, H. C.; RIBEIRO, G. E. S.; MARTINS, M. A.; SILVA, M. G.; GONÇALVES, L. J. Utilização de dupla lança de injeção de finos no alto-forno 2 da ArcelorMittal Inox Brasil S. A. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 40., 2010, Belo Horizonte. Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral. **Anais...** São Paulo: ABM, 2010. 792-802.

OLLERO, P.; SERRERA, A.; ARJONA, R.; ALCANTARILLA, S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. **Fuel**, 81, 1989-2000, 2002.

ÓRFÃO, J. J.; ANTUNES, M. J.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials: three independent reactions model. **Fuel**, 78, 349-358, 1999.

OSORIO, E.; GHIGGI, M. L. F.; VILELA, A. C. F.; KALKREUTH, W.; BORREGO, A. G. Non-isothermal combustion behaviour of coal blends in a thermobalance as seen by optical microscopy. **Thermochimica Acta**, 475, 1-7, 2008.

PARK, S-W.; JANG C-H.; BAEK, K-R.; YANG, J-K. Torrefaction and low-temperature carbonization of wood biomass: evaluation of fuel characteristics of the products. **Energy**, 45, 676-85, 2012.

PAINTER, P.; STARSINIC, M.; COLEMAN, M. Determination of functional groups in coal by Fourier Transform interferometry. In: Ferraro JR, Basile LJ, editors. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Applications to Chemical Systems**, v. 4, London: Academic Press Inc, p. 169-240, 1985.

PANDEY K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, 71, 12, 1969-1975, 1999.

PANDEY K. K.; PITMAN, A. J. Studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 152, 151-160, 2003.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M., CORTEZ, L.B., ROSILLO-CALLE, F. E MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 12, 1063-1086, 2008.

PENG, J.H.; BI, X. T.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C, J. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. **Elsevier**, 111, 411-421, 2013.

PIMCHUAI, A.; DUTTA, A. A.; BASU, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. **Energy & Fuels**, 24, 4638-4645, 2010.

POHLMANN, J. G. **Aviação da reatividade ao CO₂ de chars obtidos em atmosferas convencional (O₂/N₂) e de oxi-combustão(O₂/CO₂) com vistas à aplicação no alto-forno.** 2010. 99 f. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2010.

POHLMANN, J. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; BORREGO, A. G. Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics. **International Journal of Coal Geology**, 84, 3-4, 293-300, 2010.

RADOVIC, L. R.; WALKER Jr.; P. L.; JENKINS, R. G. Importance of Catalyst Dispersion in the Gasification of Lignite Chars. **Journal of Catalysis**, 82, 382-394, 1983.

RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, 23, 11, 973-978, 1998.

RATHNAM, R. K.; ELLIOT, L. K.; WALL, T. F.; LIU, Y.; MOGHTADERI, B. Differences in reactivity of pulverized coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions. **Fuel Processing Technology**, 90, 797-802, 2009a.

RATHNAM, R. K.; WALL, T. F.; ELLIOT, L. K.; LIU, Y.; MOGHTADERI, B. Pulverized coal pyrolysis and char combustion characteristics in simulated air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions. In: Oxy-fuel Combustion Conference, 1., Cottbus. Electronic Proceedings... Cottbus: IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2009b. Disponível em: <http://www.co2captureandstorage.info/OCC1/OCC1_Programme.htm>. Acesso em: 21 jan. 2010.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. **Fuel**, 75, 15, 1715-1720, 1996.

RECH R. L.; MACHADO, A.S.; BARBIERI, C. C. T.; MACHADO, J. G. M. S.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Desenvolvimento de equipamento de laboratório para simular PCI em altos-fornos. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 44., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 15., SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGLOMERAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, 2., 2014, Belo Horizonte. Anais eletrônicos... **Anais...** São Paulo: ABM, 2014. Disponível em: <http://www.abmbrasil.com.br/anais>. Acesso em: 22/11/2014.

RIESSER, B.; STARSNIC, M.; SQUIRES, E; DAVIS, A.; PAINTER P. C. Determination of aromatic and aliphatic CH groups in coal by FT-I.R. 2. Studies of coals and vitrinite concentrates. **Fuel** ,63, 1253-1261, 1984.

RIZKIANA, J.; GUAN, G.; WIDAYATNO, W. B.; WAO, X.; HUANG, W.; TSUTSUMI, A.; ABUDULA, A. Effect of biomass type on the performance of co-gasification of low rank coal with biomass at relatively low temperatures. **Fuel**, 134, 414-419, 2014.

RODRIGUES, T. O. **Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos**. Dissertação. PPGEFL: UnB, 2009.

RODRIGUES, J.; FAIX, O.; PEREIRA, H. Determination of lignin content of *Eucalyptus globules* wood using FTIR spectroscopy. **Holzforsch**, 52, 46-50, 1998.

SAHU S. G.; MUKHERJEE, A.; KUMA, M.; ADAK, A. K.; SARKAR, P.; BISWAS, S.; TIWARI, H. P.; DAS, A.; BANERJEE, P. K. Evaluation of combustion behaviour of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI). **Applied Thermal Engineering**, 73, 1014-1021, 2014.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S.A Review on Biomass as a Fuel for Boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, 2262-2289, 2011.

SAMI, M.; ANNAMALAI, K.; WOOLDRIDGE, M. Co-firing of coal and biomass fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science**, 27, 2001, 171–214.

SENK, H. W.; GUDENAU, S.; GEIMER, S.; GORBUNOVA, E. Dust Injection in Iron and Steel Metallurgy. **ISIJ International**, 46, 12, 1745-1751, 2006.

SEVILLA M.; MACIÁ-AGULLÓ J. A.; FUERTES A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products. **Biomass & Bioenergy**, 35, 3152–3159, 2011.

SHAFIZADEH F. Review: introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 3, 283–305, 1982.

SILVEIRA, M. L.; BRZUSZEK, R. K.; ANDRIONI, R. R.; SAMPAIO, R. S. Benefícios metalúrgicos e ambientais do uso de biomassa na fabricação de ferro primário em altos-fornos. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 12., Vila Velha. **Anais** São Paulo: ABM, 2002, 79-86.

SOLOMON, P. R.; SERIO, M. A.; DESPANDE, G. V.; KROO, E. Cross-Linking Reactions during Coal Conversion. **Energy & Fuels**, 4, 42-54, 1990.

STELT, M. J. C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass & Bioenergy**, 35, 3748-3762, 2011.

STREZOV, V.; PATTERSON, M.; ZYMLA, V.; FISHER, K.; EVANS, T. J.; NELSON, P. F. Fundamental aspects of biomass carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 79, 91-100, 2007.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons Ltd, 203 p, 2007.

SUOPAJÄRVI, H.; PONGRÁCZ, E.; FABRITIUS, T. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies

and assessments related to sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 25, 511-528, 2013.

UEDA, S.; WATANABE, K.; YANAGIYA, K.; INOUE, R.; ARIYAMA, T. Optimization of biomass utilization for reducing CO₂ in ironmaking process. **Journal of Iron and Steel Research International**, 16, 593–599, 2009.

UEDA, S.; WATANABE, K.; YANAGIYA, K.; INOUE, R.; ARIYAMA, T. Improvement of reactivity of carbon iron ore composite with biomass char for blast furnace. **ISIJ International**, 49, 10, 1505-1512, 2009b.

UNSWORTH, J.; BARRAT, D.; ROBERTS, P. **Coal quality and combustion performance. An international perspective**. Amsterdam: Elsevier Science publishers B. V., 1991, 638 p.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, 1781-1788, 2007.

YUAN, S.; DAI, Z.; ZHOU, Z.; CHEN, X.; YU, G.; WANG, F. Rapid co-pyrolysis of rice straw and a bituminous coal in a high-frequency furnace and gasification of the residual char. **Bioresource Technology**, 109, 188–197, 2012.

WALL, T. F.; LIU, G.; WU, H.; ROBERTS, D. G.; BENFELL, K. E.; GUPTA, S.; LUCAS, J. A.; HARRIS, D. J. The effects of pressure on coal reactions during pulverized coal combustion and gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, 28, 405–433, 2002.

WALL, T. F. Combustion processes for carbon capture. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 31-47, 2007.

WANG, P.; HEDGES, S. W.; CASLETON, K.; GUENTHER, C. Thermal behavior of coal and biomass blends in inert and oxidizing gaseous environments. **International Journal of Clean Coal and Energy**, 1, 35-42, 2012.

WANG, G.; SILVA, R. B.; AZEVEDO, J. L. T.; MARTINS-DIAS, S.; COSTA, M. Evaluation of the combustion behaviour and ash characteristics of biomass waste derived fuels, pine and coal in a drop tube furnace. **Fuel**, 117, 809-824, 2014.

WATAKABE, S.; TAKEDA, K.; NISHIMURA, H.; GOTO, S.; NISHIMURA, N.; UCHIDA, T. e KIGUCHI, M. Development of high ratio coke mixed charging technique to the blast furnace. **ISIJ International**, 46, 4, 513-522, 2006.

WIJAYANTA, A. T.; ALAM, M. S.; NAKASO, K.; FUKAI, J.; KUNITOMO, K.; SHIMIZI, M. Numerical Study on Pulverized Biochar Injection in Blast Furnace. **ISIJ International**, 54, 7, 1521-1529, 2014.

VASSILEV, S. V.; KITANO, K.; TAKEDA, S.; TSURUE, T. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. **Fuel Processing Technology**, 45, 1, 27-51, 1955.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, 89, 913-933, 2010.

XU, C.; HU, S.; XIANG, J.; ZHANG, L.; SUN, L.; SHUAI, C.; CHEN, Q.; HE, L.; EDREIS, E. M. A. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG-FTIR. **Bioresource Technology**, 154, 313-321, 2014.

ZHAO, Z.; YAN, H. Assessment of the biomass power generation industry in China. **Renewable Energy**, 37, 53-60, 2012.

ZHOU, S. Y. Inquiry on coke quality indexes. **Ironmaking**, 21, 22-25, 2002.

ZHU, W.; SONG, W.; LIN, W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. **Fuel Processing Technology**, 89, 890-896, 2008.

ZOU, C.; WEN, L.; ZHANG, S.; BAI, C.; YIN, G. Evaluation of catalytic combustion of pulverized coal for use in pulverized coal injection (PCI) and its influence on properties of unburnt chars. **Fuel Processing Technology**, 119, 136-145, 2014.

APÊNDICE A ó Resultados experimentais

Tabela 1. Parâmetros obtidos nos testes de caracterização dos chars das biomassas e carvões.

| Amostra | Burnout (%) | Ash (%) | %Rr/Desvio | S _{BET} Tash-free | S _{CO} 2ash-free | T _i | T _{max} | T _f | R _{max} |
|---|-------------|---------|------------|----------------------------|---------------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| Aca-to 2.5 O ₂ /N ₂ | 79.43 | 30.41 | 5.78 | 343.49 | 601.75 | 418 | 559 | 690 | 0.10 |
| Aca-to 5 O ₂ /N ₂ | 89.88 | 47.04 | 0.491 | 505.86 | 811.55 | 428 | 541 | 630 | 0.15 |
| Aca-to 2.5 O ₂ /CO ₂ | 93.42 | 57.76 | | 904.73 | 550.67 | 405 | 508 | 596 | 0.15 |
| Euc-to 2.5 O ₂ /N ₂ | 74.00 | 11.90 | 5.44 | 324.02 | 607.95 | 412 | 544 | 655 | 0.10 |
| Euc-to 5 O ₂ /N ₂ | 81.54 | 15.98 | 0.396 | 324.24 | 709.87 | 463 | 551 | 587 | 0.22 |
| Euc-to 2.5 O ₂ /CO ₂ | 93.39 | 34.71 | | 547.26 | 700.84 | 370 | 473 | 560 | 0.17 |
| Euc-330 2.5 O ₂ /N ₂ | 71.79 | 9.80 | 5.58 | 268.41 | 727.00 | 444 | 604 | 677 | 0.11 |
| Euc-330 5 O ₂ /N ₂ | 85.46 | 17.41 | 1.23 | 365.78 | 926.42 | 452 | 568 | 625 | 0.16 |
| Euc-330 2.5 O ₂ /CO ₂ | 80.22 | 13.42 | | 673.98 | 802.26 | 390 | 524 | 630 | 0.11 |
| Euc-330 5 O ₂ /CO ₂ | 98.93 | 74.03 | | 355.27 | 1057.65 | 390 | 497 | 600 | 0.09 |
| Pin-to 2.5 O ₂ /N ₂ | 86.13 | 19.35 | 5.78 | 477.22 | 560.93 | 468 | 565 | 607 | 0.20 |
| Pin-to 5 O ₂ /N ₂ | 96.39 | 47.99 | 0.342 | 516.65 | 723.66 | 473 | 559 | 602 | 0.23 |
| Pin-to 2.5 O ₂ /CO ₂ | 91.90 | 29.10 | | - | - | 448 | 517 | 566 | 0.30 |
| Caz-3 2.5 O ₂ /N ₂ | 28.75 | 2.01 | 5.42 | 285.50 | 552.15 | 493 | 619 | 688 | 0.14 |
| Caz-3 5 O ₂ /N ₂ | 56.07 | 3.22 | 0.411 | 390.10 | 610.86 | 484 | 610 | 679 | 0.14 |
| Caz-3 2.5 O ₂ /CO ₂ | 48.25 | 2.74 | | 830.43 | 717.51 | 457 | 592 | 647 | 0.14 |
| Caz-3 5 O ₂ /CO ₂ | 69.58 | 4.58 | | 936.79 | 785.42 | 424 | 590 | 642 | 0.12 |
| Caz-to 2.5 O ₂ /N ₂ | 71.65 | 6.66 | 8.02 | 271.30 | 490.18 | 483 | 553 | 610 | 0.21 |
| Caz-to 5 O ₂ /N ₂ | 82.13 | 10.16 | 1.163 | 472.76 | 475.77 | 472 | 523 | 601 | 0.22 |
| Caz-to 2.5 O ₂ /CO ₂ | 77.83 | 8.36 | | 302.37 | 256.89 | 474 | 573 | 624 | 0.21 |
| Caz-to 5 O ₂ /CO ₂ | 87.37 | 13.80 | | 306.08 | 342.81 | 463 | 553 | 608 | 0.21 |
| Aca-ca 2.5 O ₂ /N ₂ | 60.46 | 13.71 | 5.23 | 375.38 | 612.20 | 476 | 633 | 768 | 0.09 |
| Aca-ca 5 O ₂ /N ₂ | 84.17 | 28.42 | 0.604 | 339.77 | 666.29 | 469 | 629 | 790 | 0.08 |
| Aca-ca 2.5 O ₂ /CO ₂ | 66.55 | 15.82 | | 527.11 | 605.91 | 451 | 599 | 678 | 0.12 |
| Aca-ca 5 O ₂ /CO ₂ | 90.71 | 40.34 | | 709.73 | 772.37 | 460 | 598 | 640 | 0.15 |
| Euc-ca 2.5 O ₂ /N ₂ | 44.15 | 5.11 | 5.59 | 415.95 | 653.95 | 443 | 590 | 723 | 0.09 |
| Euc-ca 5 O ₂ /N ₂ | 85.24 | 16.94 | 0.533 | 281.47 | 611.44 | 357 | 567 | 683 | 0.09 |
| Euc-ca 2.5 O ₂ /CO ₂ | 64.12 | 7.74 | | 688.83 | 717.36 | 394 | 570 | 644 | 0.10 |
| Euc-ca 5 O ₂ /CO ₂ | 82.11 | 14.41 | | 722.43 | 728.29 | 356 | 528 | 605 | 0.10 |
| Euc-4 2.5 O ₂ /N ₂ | 62.97 | 6.46 | 4.33 | 415.15 | 612.00 | 459 | 618 | 735 | 0.10 |
| Euc-430 5 O ₂ /N ₂ | 84.52 | 14.18 | 0.602 | 388.69 | 638.47 | 453 | 578 | 667 | 0.12 |
| Euc-4 10 O ₂ /N ₂ | 97.47 | 50.24 | | 337.15 | 586.95 | 453 | 537 | 608 | 0.15 |
| Euc-4 2.5 O ₂ /CO ₂ | 64.15 | 6.66 | | 625.18 | 896.75 | 398 | 540 | 650 | 0.10 |
| Euc-4 5 O ₂ /CO ₂ | 93.49 | 28.20 | | 373.81 | 190.34 | 380 | 472 | 610 | 0.13 |
| Euc-4 10 O ₂ /CO ₂ | 96.93 | 45.44 | | - | - | 392 | 474 | 587 | 0.13 |
| Pin-ca 2.5 O ₂ /N ₂ | 48.77 | 4.42 | 5.22 | 402.35 | 655.37 | 487 | 663 | 810 | 0.08 |
| Pin-ca 5 O ₂ /N ₂ | 70.00 | 7.32 | 0.293 | 436.14 | 631.50 | 504 | 661 | 785 | 0.10 |
| Pin-ca 2.5 O ₂ /CO ₂ | 57.07 | 5.23 | | 598.12 | 679.50 | 484 | 644 | 750 | 0.11 |
| Pin-ca 5 O ₂ /CO ₂ | 77.87 | 9.68 | | 550.18 | 677.08 | 483 | 650 | 785 | 0.10 |
| Caz-ca 2.5 O ₂ /N ₂ | 30.86 | 2.19 | 5.55 | 376.53 | 598.90 | 501 | 638 | 800 | 0.11 |
| Caz-ca 5 O ₂ /N ₂ | 36.14 | 2.37 | 0.255 | 288.40 | 602.75 | 502 | 653 | 800 | 0.10 |
| Caz-ca 2.5 O ₂ /CO ₂ | 32.33 | 2.23 | | 515.96 | 596.43 | 489 | 641 | 760 | 0.11 |
| Caz-ca 5 O ₂ /CO ₂ | 36.61 | 2.38 | | 608.38 | 612.66 | 472 | 634 | 810 | 0.08 |
| Mcv 2.5 O ₂ /N ₂ | 37.73 | 5.91 | 4.78 | 358.14 | 609.81 | 494 | 719 | 949 | 0.05 |
| Mcv 5 O ₂ /N ₂ | 48.15 | 7.01 | 0.572 | 432.48 | 605.78 | 502 | 670 | 850 | 0.08 |
| Mcv 10 O ₂ /N ₂ | 83.63 | 19.28 | | 425.34 | 579.14 | 523 | 715 | 908 | 0.07 |
| Mcv 2.5 O ₂ /CO ₂ | 38.79 | 6.01 | | 443.76 | 602.05 | 488 | 658 | 842 | 0.08 |
| Mcv 5 O ₂ /CO ₂ | 51.19 | 7.42 | | 482.80 | 621.17 | 497 | 662 | 840 | 0.08 |
| Mcv 10 O ₂ /CO ₂ | 89.80 | 27.71 | | 430.78 | 539.08 | 511 | 774 | 908 | 0.07 |
| CR 2.5 O ₂ /N ₂ | 18.80 | 17.61 | 8.06 | 15.46 | 150.62 | 603 | 778 | 925 | 0.08 |
| CR 5 O ₂ /N ₂ | 21.89 | 18.18 | 1.411 | 18.06 | 149.25 | 605 | 775 | 920 | 0.08 |
| CR 10 O ₂ /N ₂ | 39.34 | 22.25 | | 30.58 | 147.59 | 616 | 774 | 920 | 0.09 |
| CR 2.5 O ₂ /CO ₂ | 8.57 | 15.96 | | 24.56 | 166.44 | 597 | 756 | 935 | 0.08 |
| CR 5 O ₂ /CO ₂ | 34.10 | 20.85 | | 40.49 | 161.54 | 601 | 774 | 933 | 0.08 |
| CR 10 O ₂ /CO ₂ | 45.62 | 24.20 | | 50.34 | 143.90 | 613 | 786 | 928 | 0.08 |
| CT 2.5 O ₂ /N ₂ | 53.15 | 12.74 | 7.1 | 25.03 | 181.10 | 545 | 764.16 | 960 | 0.07 |
| CT 5 O ₂ /N ₂ | 56.59 | 13.61 | 0.887 | 46.09 | 213.94 | 533 | 714.46 | 940 | 0.08 |
| CT 10 O ₂ /N ₂ | 64.97 | 16.33 | | 79.08 | 236.70 | 519 | 686.46 | 940 | 0.08 |
| CT 2.5 O ₂ /CO ₂ | 61.02 | 14.93 | | 79.88 | 231.18 | 526 | 690.31 | 940 | 0.09 |
| CT 5 O ₂ /CO ₂ | 59.33 | 14.39 | | 102.11 | 221.95 | 512 | 679.7 | 950 | 0.08 |
| CT 10 O ₂ /CO ₂ | 73.17 | 20.31 | | 108.05 | 220.47 | 525 | 705.2 | 970 | 0.08 |
| JB 2.5 O ₂ /N ₂ | 33.92 | 14.36 | 7.12 | 12.16 | 150.50 | 564 | 749 | 908 | 0.08 |
| JB 5 O ₂ /N ₂ | 37.99 | 17.61 | 1.24 | 19.29 | 126.44 | 572 | 782 | 931 | 0.07 |
| JB 10 O ₂ /N ₂ | 59.36 | 17.54 | | 23.59 | 77.91 | 589 | 802 | 922 | 0.08 |
| JB 5 O ₂ /CO ₂ | 33.03 | 16.52 | | 27.03 | 121.11 | 571 | 768 | 925 | 0.08 |
| JB 10 O ₂ /CO ₂ | 59.38 | 18.34 | | 22.70 | 109.12 | 582 | 804 | 922 | 0.08 |
| BW 2.5 O ₂ /N ₂ | 42.06 | 13.20 | 7.84 | 12.65 | | 547 | 757 | 885 | 0.08 |
| BW 5 O ₂ /N ₂ | 51.10 | 21.10 | 1.31 | 27.77 | 165.84 | 550 | 757 | 875 | 0.08 |
| BW 10 O ₂ /N ₂ | 65.94 | 21.11 | | 51.54 | 146.13 | 563 | 774 | 888 | 0.08 |
| BW 5 O ₂ /CO ₂ | 33.48 | 16.43 | | 52.45 | 177.71 | 545 | 741 | 870 | 0.08 |
| BW 10 O ₂ /CO ₂ | 68.00 | 20.64 | | | 152.46 | 563 | 743 | 888 | 0.08 |

Tabela 2. Parâmetros obtidos nos testes de reatividade ao CO₂ dos chars das misturas das biomassas e carvões.

| | | R20 | | R40 | | R50 | | R60 | | t20 | | t40 | | t50 | | t60 | |
|-----|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc |
| 0 | CR | 1.2E-02 | | 8.7E-03 | | 6.8E-03 | | 4.8E-03 | | 12.4 | | 32.1 | | 45.2 | | 62.3 | |
| 10 | 90% CR + 10% Euc-ca | 1.5E-02 | 2.7E-02 | 9.7E-03 | 2.6E-02 | 7.8E-03 | 2.5E-02 | 5.6E-03 | 2.3E-02 | 11.3 | 11.3 | 28.6 | 29.2 | 40.0 | 41.0 | 55.1 | 56.5 |
| 20 | 80% CR + 20% Euc-ca | 1.8E-02 | 4.2E-02 | 1.1E-02 | 4.4E-02 | 7.7E-03 | 4.3E-02 | 5.3E-03 | 4.1E-02 | 8.8 | 10.2 | 23.4 | 26.3 | 34.5 | 36.8 | 50.2 | 50.6 |
| 50 | 50% CR + 50% Euc-ca | 6.4E-02 | 8.7E-02 | 5.4E-02 | 9.7E-02 | 4.4E-02 | 9.8E-02 | 3.0E-02 | 9.6E-02 | 3.3 | 7.0 | 6.8 | 17.5 | 8.9 | 24.2 | 11.7 | 33.1 |
| 100 | Euc-ca | 1.6E-01 | | 1.9E-01 | | 1.9E-01 | | 1.9E-01 | | 1.7 | | 2.8 | | 3.3 | | 3.8 | |
| 0 | CR | 1.2E-02 | | 8.7E-03 | | 6.8E-03 | | 4.8E-03 | | 12.4 | | 32.1 | | 45.2 | | 62.3 | |
| 10 | 90% CR + 10% Euc-3 | 1.3E-02 | 2.6E-02 | 8.3E-03 | 2.5E-02 | 6.8E-03 | 2.4E-02 | 5.3E-03 | 2.2E-02 | 12.0 | 11.3 | 32.0 | 29.2 | 45.1 | 41.0 | 61.7 | 56.5 |
| 20 | 80% CR + 20% Euc-3 | 1.7E-02 | 3.9E-02 | 1.0E-02 | 4.1E-02 | 7.7E-03 | 4.1E-02 | 5.3E-03 | 4.0E-02 | 9.8 | 10.2 | 25.3 | 26.3 | 36.6 | 36.9 | 52.5 | 50.7 |
| 30 | 70% CR + 30% Euc-3 | 1.9E-02 | 5.2E-02 | 1.2E-02 | 5.7E-02 | 9.7E-03 | 5.8E-02 | 7.0E-03 | 5.8E-02 | 8.9 | 9.2 | 22.1 | 23.4 | 31.2 | 32.7 | 43.3 | 44.9 |
| 100 | Euc-3 | 1.4E-01 | | 1.7E-01 | | 1.8E-01 | | 1.8E-01 | | 1.7 | | 3.0 | | 3.6 | | 4.2 | |
| 0 | CR | 1.2E-02 | | 8.7E-03 | | 6.8E-03 | | 4.8E-03 | | 12.4 | | 32.1 | | 45.2 | | 62.3 | |
| 10 | 90% CR + 10% Euc-to | 1.2E-02 | 4.2E-02 | 8.1E-03 | 3.8E-02 | 6.7E-03 | 3.5E-02 | 5.0E-03 | 3.2E-02 | 13.0 | 11.2 | 33.7 | 29.1 | 47.4 | 40.8 | 64.9 | 56.3 |
| 20 | 80% CR + 20% Euc-to | 1.4E-02 | 7.1E-02 | 9.1E-03 | 6.7E-02 | 7.4E-03 | 6.4E-02 | 5.5E-03 | 6.0E-02 | 10.8 | 10.1 | 28.9 | 26.0 | 41.2 | 36.5 | 56.9 | 50.2 |
| 50 | 50% CR + 50% Euc-to | 3.2E-02 | 1.6E-01 | 1.8E-02 | 1.5E-01 | 1.3E-02 | 1.5E-01 | 9.3E-03 | 1.4E-01 | 4.5 | 6.6 | 13.0 | 16.7 | 19.7 | 23.4 | 29.4 | 32.1 |
| 100 | Euc-to | 3.0E-01 | | 3.0E-01 | | 2.9E-01 | | 2.8E-01 | | 0.9 | | 1.4 | | 1.6 | | 1.8 | |
| 0 | CT | 4.4E-02 | | 3.6E-02 | | 2.9E-02 | | 2.2E-02 | | 4.8 | | 9.7 | | 12.9 | | 16.9 | |
| 10 | 90% CT + 10% Euc-ca | 4.5E-02 | 5.6E-02 | 3.9E-02 | 5.1E-02 | 3.2E-02 | 4.5E-02 | 2.5E-02 | 3.8E-02 | 4.3 | 4.4 | 9.0 | 9.0 | 11.8 | 11.9 | 15.4 | 15.6 |
| 20 | 80% CT + 20% Euc-ca | 4.7E-02 | 6.8E-02 | 4.1E-02 | 6.6E-02 | 3.5E-02 | 6.1E-02 | 2.8E-02 | 5.5E-02 | 4.5 | 4.1 | 8.9 | 8.3 | 11.5 | 10.9 | 14.7 | 14.3 |
| 30 | 70% CT + 30% Euc-ca | 5.0E-02 | 7.9E-02 | 4.7E-02 | 8.1E-02 | 4.3E-02 | 7.7E-02 | 3.6E-02 | 7.1E-02 | 4.1 | 3.8 | 8.2 | 7.6 | 10.3 | 10.0 | 12.7 | 13.0 |
| 50 | 50% CT + 50% Euc-ca | 8.4E-02 | 1.0E-01 | 7.9E-02 | 1.1E-01 | 7.4E-02 | 1.1E-01 | 6.8E-02 | 1.0E-01 | 2.6 | 3.2 | 5.1 | 6.2 | 6.4 | 8.1 | 7.8 | 10.3 |
| 100 | Euc-ca | 1.6E-01 | | 1.9E-01 | | 1.9E-01 | | 1.9E-01 | | 1.7 | | 2.8 | | 3.3 | | 3.8 | |