

AVALIAÇÃO DE COQUE PRODUZIDO COM A ADIÇÃO DE CARVÃO VEGETAL IMPREGNADO POR ALCATRÃO *

Matheus Teixeira Fraga¹
Bruno Deves Flores²
Alessandro Gums³
Ismael Vemdrame Flores⁴
Eduardo Osório⁵
Antônio Cezar Faria Vilela⁶

Resumo

Estudos laboratoriais anteriores realizados em termobalança mostram que a utilização de carvão vegetal impregnado por alcatrão resulta em diminuição de reatividade ao CO₂. O presente estudo teve como objetivo dar início a avaliação da qualidade de coques produzidos em laboratório a partir da inserção de carvão vegetal impregnado com alcatrão. Para isto, utilizaram-se amostras de finos de carvão vegetal, que passaram por ajuste granulométrico atingindo tamanho entre 0,5 e 1 mm e alcatrão proveniente do processo de coqueificação. A amostra de carvão vegetal foi misturada com o alcatrão dando origem a amostra de carvão vegetal impregnado. Os coques foram produzidos a partir da inserção de carvão vegetal e carvão vegetal impregnado, os quais foram caracterizados através de ensaios de queda, tambor I, CRI e CSR. Os coques produzidos neste estudo mostraram que a adição de carvão vegetal gera um aumento de reatividade ao CO₂ e diminuição de resistência mecânica, enquanto que a utilização de carvão vegetal impregnado resulta em uma manutenção da qualidade do coque. Isto está relacionado ao efeito protetor contra o gás CO₂ causado pela impregnação do alcatrão sobre as partículas de carvão vegetal.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Alcatrão; Reatividade; Coque.

EVALUATION OF COKE PRODUCED WITH THE ADDITION OF IMPREGNATED CHARCOAL BY COAL TAR

Abstract

Previous laboratory studies carried out in thermobalance show that the use of tar impregnated charcoal results in decreased reactivity to CO₂. The present study aimed to initiate the evaluation of the quality of coke produced in the laboratory from the insertion of charcoal impregnated with tar. For this, samples of fine charcoal with size between 0.5 and 1 were used and tar from the cokemaking process. The charcoal sample was mixed with coal tar giving rise to the impregnated charcoal sample. The cokes were produced from the insertion of charcoal and impregnated-charcoal, which were characterized by drop tests, drum I, CRI and CSR. The coke produced in this study showed that the addition of charcoal generates an increase in reactivity to CO₂ and a decrease in mechanical resistance, while the use of charcoal impregnated with tar results in maintaining the quality of the coke. This is related to the protective effect against CO₂ gas caused by the impregnation of coal tar on the charcoal particles.

Keywords: Charcoal; Coal tar; Reactivity, Coke.

¹ Engenheiro metalúrgico/Mestre, Laboratório de Siderurgia (LaSid)/Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Engenheiro metalúrgico/Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid)/Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

- ³ *Engenheiro metalúrgico, Laboratório de Siderurgia (LaSid)/Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.*
- ⁴ *Engenheiro metalúrgico/Professor Doutor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁵ *Engenheiro metalúrgico/Professor Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid)/Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.*
- ⁶ *Engenheiro metalúrgico/Professor Dr-Ing., Laboratório de Siderurgia (LaSid)/Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O uso de carvão vegetal como aditivo para a produção de coque metalúrgico vem sendo altamente estudada no meio acadêmico e industrial nos últimos anos. O uso deste tipo de material tem grande potencial devido ao seu nível reduzido de emissões de gases de efeitos estufa, quando associado ao reflorestamento, bem como seus baixos teores de cinzas e enxofre em relação aos carvões minerais [1,2]. Nesse cenário, o Brasil se destaca mundialmente por possuir uma grande disponibilidade de biomassa, em especial o carvão vegetal, com potencial de aplicação na fabricação de coques em usinas integradas. Uma destas fontes de disponibilidade, vem do fato do Brasil ser o principal país a possuir uma rota de produção de ferro primário através de altos-fornos a carvão vegetal [3]. Em 2020, 22,2% da produção de aço bruto foi obtida através da rota de carvão vegetal [4]. Nesta rota é comum a geração em excesso de finos de carvão vegetal (também chamados de moinha de carvão vegetal), durante a carbonização da biomassa, e etapas posteriores como o peneiramento e transporte do carvão vegetal. Estes finos geralmente são compostos por um maior teor de cinzas devido a contaminações durante operações de manuseio. Em consequência disso, existe uma dificuldade no aproveitamento deste material, o qual pode ser considerado como passivo de baixo valor agregado, muitas vezes destinado a produtores independentes de gusa. Ainda assim, o emprego da moinha de carvão vegetal continua sendo foco de muitos estudos, principalmente devido ao seu potencial ambiental frente aos combustíveis fósseis. Desta maneira, no Brasil, a utilização deste material na produção de coque tem sido cogitada como uma alternativa promissora. No entanto, o uso de carvão vegetal na produção de coque tem se mostrado tecnicamente desafiador, devido às suas diferenças químicas e físicas em relação aos combustíveis tradicionais [5-7].

A adição de carvão vegetal em misturas de carvões coqueificáveis altera de forma importante as características reológicas, levando a uma piora das propriedades aglutinantes dos carvões [8-10]. Além disso, a presença do carvão vegetal no coque resulta em menor resistência mecânica (a frio e a quente) e maior reatividade [11-13]. A utilização de carvão vegetal atua negativamente sobre os principais mecanismos de reatividade de coque: estrutura cristalina do carbono fixo [14], área superficial [15,16] e ação catalítica das cinzas [17,18]. A utilização de carvão vegetal em misturas para coqueificação é um tema considerado relativamente novo e atualmente está em bastante evidencia. Entretanto, até o presente momento, não se chegou em uma solução quanto ao aumento de reatividade de coques produzidos a partir da inserção de carvão vegetal. MacPhee *et al.* [19] estudaram principalmente a influência do tamanho das partículas de carvão vegetal na qualidade de coques. O coque feito com a adição de carvão vegetal fino (-150 µm) resultou em uma depreciação significativa sobre a reatividade, aumentando o índice de CRI. Já tamanhos maiores de partícula do carvão vegetal, resultaram em um aumento de reatividade menos acentuado do coque e um impacto negativo maior sobre a resistência mecânica a frio do coque (DI). Corroborando com isto, estudos mostram que devido ao consumo preferencial do carvão vegetal em relação a matriz do coque, o uso de partículas grosseiras leva a geração de grandes vazios na estrutura do material, fato que pode gerar problemas de resistência mecânica a quente (CSR) [20,21].

Em estudos anteriores o grupo de pesquisa do LaSid apontou a utilização de carvão vegetal impregnado por líquidos orgânicos, como por exemplo o alcatrão, como uma possibilidade tangível para sua efetiva utilização em misturas para coqueificação

[22,23]. A utilização do alcatrão tende a atuar positivamente na diminuição de área superficial e na contenção da ação catalítica das cinzas do carvão vegetal. A partir deste cenário, o presente estudo visou avaliar de maneira inicial a influência da adição de carvão vegetal impregnado por alcatrão sobre a qualidade de coque produzido em escala laboratorial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-primas

Para este estudo utilizou-se um carvão coqueificável americano médio volátil, como carvão base (CM), além dos aditivos: finos de carvão vegetal de origem remanescente do ajuste do tamanho de partícula industrial, também chamado moinha de carvão vegetal (CV) e alcatrão (AL), coproduto líquido (fração condensável) obtido durante a fabricação de coque em coquearias convencionais. A Tabela 1 apresenta a caracterização química dos carvões composta pela análise imediata e elementar. O alto teor de cinzas da moinha de carvão vegetal, possivelmente está associado a contaminação do material durante operações de manuseio na fabricação de carvão vegetal. O alcatrão utilizado apresenta teor de cinzas menor do que 1%.

Tabela 1. Caracterização química dos carvões mineral e vegetal

Carvões	Imediata (bs %)				Elementar (bsic %)				
	MV (bsic)	CFixo	Cinzas	C	H	O	N	S	
CM	24,8	(27,3)	66,1	9,1	80,0	4,4	12,8	1,8	1,0
CV	21,2	(22,6)	72,8	6,0	78,5	2,6	18,0	0,3	0,6

MV = matéria volátil, CFixo = carbono fixo, C = carbono, H = hidrogênio, O = oxigênio, N = nitrogênio
S = enxofre, bs = base seca e bsic = base seca isenta de cinza

2.2 Impregnação do carvão vegetal com alcatrão

A impregnação do carvão vegetal foi realizada pela agitação manual dos materiais em temperatura ambiente, dentro de um recipiente metálico por 3 minutos. Utilizou-se 350 g de carvão vegetal com granulometria de 1-0,5 mm e 350 g de alcatrão, mantendo-se a proporção da mistura em 1:1. Após isto, a amostra de carvão vegetal impregnado foi diretamente adicionada na mistura para coqueificação laboratorial.

2.3 Ensaios de coqueificação em escala laboratorial

Confecção das misturas para coqueificação

Três ensaios de coqueificação foram realizados em busca de compreender tanto o efeito depreciativo da adição de carvão vegetal, quanto as alterações provenientes da utilização de carvão vegetal impregnado sobre a qualidade do coque. O primeiro coque foi produzido apenas com carvão coqueificável, servindo este de referência para o estudo. O coque contendo apenas adição de carvão vegetal foi produzido pela inserção de 5 % em massa de carvão vegetal com granulometria entre 1 e 0,5 mm. Por fim, o coque contendo carvão vegetal impregnado foi produzido a partir da inserção de 10 % em massa de aditivos, sendo 5% proveniente do carvão vegetal e

5 % do alcatrão. Desse modo, foi possível manter uma referência de adição de 5 % de carvão vegetal para ambos os coques, possibilitando a comparação entre os mesmos. A Tabela 2 apresenta a composição mássica de cada mistura e sua nomenclatura.

Tabela 2. Composição das misturas e nomenclatura dos coques produzidos

Material utilizado	Composição (%)		
CM	100	95	90
CV	0	5	0
CV1-1AL	0	0	10
Nomenclatura utilizada	C-CM	C-CV	C-CV/AL

CM = carvão mineral, CV = carvão vegetal e AL = alcatrão

Ensaio de coqueificação

Os ensaios de coqueificação foram realizados a partir da introdução de uma carga de carvão/mistura de 7 kg (base seca) em uma retorta metálica, conforme esquematizado na Figura 1. Tanto a umidade quanto a densidade de carga foram mantidas constantes em 5 % (em massa) e 800 kg/m³, respectivamente, para todos os ensaios. O conjunto retorta/carga foi introduzido no forno pré-aquecido a 250 °C por uma série de resistências elétricas distribuídas ao longo de duas zonas independentes de aquecimento. A temperatura no interior da carga de carvões foi verificada por meio de dois termopares, localizados no centro da carga e próximo à parede da retorta. A pirólise das amostras ocorreu a partir do aquecimento do carvão/mistura a uma taxa média de 3-5 °C/min até atingir 1000 °C. Após o centro da carga atingir temperatura de 1000 °C (± 10 °C), o ensaio foi mantido nessa condição por mais 60 minutos. No término do teste a retorta metálica foi removida do forno e o coque resfriado sob um fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente. O rendimento dos coques foi calculado logo após sua retirada da retorta.

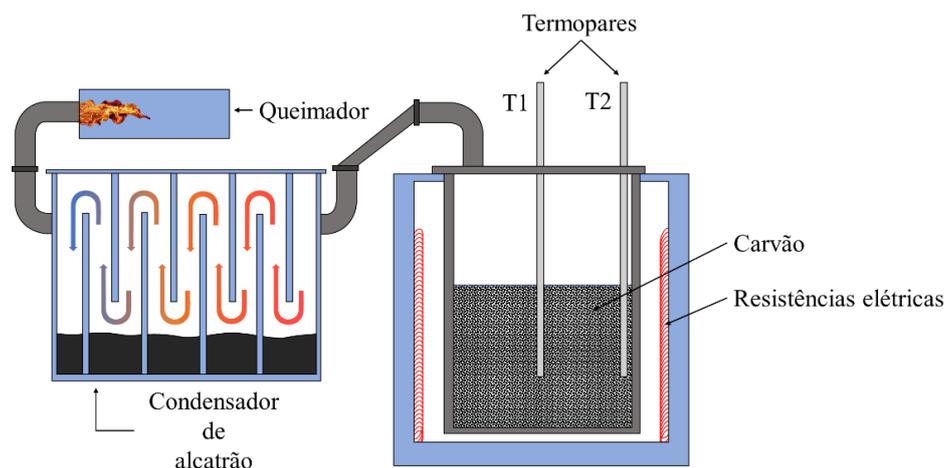


Figura 1. Esquema do ensaio de coqueificação em escala laboratorial

2.4 Caracterização do coque

A caracterização do coque produzido foi realizada a partir das análises imediata (ASTM D 3176), enxofre total (ASTM D 4239), tamanho médio, resistência mecânica

ao tamboramento (antes e após reação com CO₂) e reatividade ao CO₂. A seguir é apresentado um breve descritivo destes ensaios.

Tamanho médio e formação de finos

Após os ensaios de coqueificação as amostras de coque foram estabilizadas a partir de uma série de três quedas de uma altura de 1,8 m sobre uma chapa de aço. O tamanho médio (TM) do coque estabilizado foi determinado a partir do peneiramento do coque (Equação 1).

$$TM = (B(a-c)+C(b-d)+\dots+J(h-k) +100j)/200 \quad (1)$$

onde, a, b, c...j são as aberturas das sucessivas peneiras e A, B, C...J são os valores percentuais acumulados da massa retida nas peneiras.

Após a estabilização do coque, o percentual mássico de coque com granulometria inferior a 9,5 mm foi considerado e utilizado como índice de formação de finos.

Ensaio de resistência mecânica em tambor tipo "I"

Para realização do teste utilizou-se um tambor tipo "I" com as mesmas características do tambor utilizado para a realização do teste padrão de CSR – Coke Strength after Reaction (ASTM D 5341). Utilizou-se uma amostra de 200 g de coque com granulometria entre 19 e 22,4 mm, a qual foi submetida a 600 revoluções em 20 minutos. Após passar pelo teste no tambor, o coque foi peneirado em malha de seção quadrada, com dimensão de 9,5 mm. O índice, denominado nesse trabalho como $I_{600/9,5}$, foi determinado como o percentual de material retido na peneira de 9,5 mm, após tamboramento, em relação a massa inicial.

Reatividade ao CO₂ (CRI)

O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. De forma sucinta, uma amostra de 200 g de coque, com granulometria entre 19 e 22,4 mm, foi submetida durante 2 horas a um fluxo de 5 L/min de CO₂ em temperatura de 1100°C. O material foi então resfriado sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se ao final a perda de massa da amostra devido à reação de Boudouard. O índice de reatividade (CRI) foi determinado como o percentual de perda de massa da amostra em relação a sua massa inicial.

Ensaio de resistência mecânica após a reação (CSR)

O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. Para determinar o CSR do coque, a amostra remanescente do teste de reatividade foi submetida a 600 revoluções em um tambor tipo "I", durante 30 minutos. Após o teste o coque foi peneirado em malha de seção quadrada com dimensão de 9,5 mm. O índice de resistência mecânica após a reação (CSR) foi obtido como o percentual de material retido na peneira de 9,5 mm após tamboramento em relação a massa inicial do teste.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da qualidade dos coques

Rendimento e composição química dos coques

A Tabela 3 apresenta os resultados de rendimento, cinza e enxofre dos coques produzidos em laboratório. Nota-se que o valor de rendimento do coque contendo adição de carvão vegetal (C-CM:CV) foi praticamente o mesmo do coque referência (C-CM). Já a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão resultou em uma pequena diminuição, de 2,8 % no rendimento, em relação ao coque referência (em % bsic). Esta diminuição era esperada pelo fato de o alcatrão apresentar um baixo rendimento quando aquecido a temperaturas elevadas [24,25]. O conteúdo de cinzas e enxofre dos coques ficou na faixa usualmente empregada pelas usinas, isto é, abaixo de 12 e 1%, respectivamente [26,27]. Estes resultados são reflexo dos teores individuais observados para os materiais utilizados (Tabela 1).

Tabela 3. – Rendimento e composição química dos coques produzidos em escala laboratorial

	C-CM	C-CM:CV	C-CM:CV/AL
Rendimento (% bs)	72,7	73,0	70,7
Rendimento (% bsic)	81,9	82,0	79,1
Cinzas (% bs)	11,2	11,0	10,6
Enxofre total (% bsic)	0,93	0,88	0,93

bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas

É possível notar uma diminuição gradual para os teores de cinzas dos coques na ordem decrescente C-CM > C-CM:CV > C-CM:CV/AL. Esta diminuição está diretamente relacionada a quantidade de cinzas presente nas amostras de carvão vegetal e alcatrão. A diminuição no teor de cinzas do coque contendo carvão vegetal, apesar de pequena, já era esperada, devido ao fato deste material apresentar menores quantidades em relação ao carvão mineral. Vale lembrar que a moinha de carvão vegetal utilizada tem um valor relativamente alto de cinzas, possivelmente devido a sua contaminação durante o seu manuseio. Deste modo, possivelmente a utilização de um carvão vegetal produzido sem contaminações traria um impacto mais significativo na diminuição de cinzas do coque produzido. O teor de enxofre dos coques produzidos variou entre 0,93% para os coques C-CM e C-CM:CV/AL e 0,88% para o coque C-CM:CV. A diminuição no teor de enxofre do coque contendo carvão vegetal segue o mesmo comportamento observado para as cinzas, tendo sua diminuição, apesar de pequena, devido ao fato deste material apresentar menor quantidade deste elemento (Tabela 1). Este resultado ressalta a possibilidade de utilização de carvão vegetal na produção de coque, apontada na literatura, como uma ferramenta visando a diminuição do teor de enxofre e consequentemente a diminuição de emissões de SO₂ [27-29].

Avaliação dos índices tecnológicos dos coques

A Tabela 4 apresenta os índices tecnológico para os coques produzidos em laboratório a partir dos materiais de estudo (CM, CV e AL).

Tabela 4. Índices tecnológicos para os coques produzidos em escala laboratorial

		C-CM	C-CM:CV	C-CM:CV/AL
Tamanho médio de partícula	(mm)	37,7	39,2	38,6
Índice formação de finos (<9,5 mm)		3,9	4,3	2,8
Resistência ao tamboramento ($I_{600/9,5}$)	(%)	84,1	84,0	82,1
Índice de reatividade ao CO ₂ (CRI)		21,9	27,0	23,5
Resistência após reação (CSR)		63,9	55,7	59,8

i) Resistência mecânica a frio

É possível observar na Tabela 4 que o tamanho médio das partículas do coque variou entre 37,3 mm para o coque referência (C-CM) e 39,2 mm para o coque contendo carvão vegetal (C-CM:CV). O coque contendo carvão vegetal impregnado por alcatrão (C-CM:CV/AL) apresentou um tamanho médio de partículas intermediário igual a 38,6 mm. Mesmo com maior tamanho médio das partículas, o coque contendo carvão vegetal apresentou maior formação de finos (4,3%). Já o coque contendo carvão vegetal impregnado por alcatrão mostrou uma melhora significativa neste índice com a diminuição para 2,8%.

De modo geral a utilização de inertes na coqueificação gera um aumento no tamanho médio de partícula do coque. Neste caso, a variação de 1,5 mm observada para o coque contendo carvão vegetal, possivelmente deve-se ao fato de que a adição de biomassa lenhosa diminui a aglutinação durante o estágio plástico causando “vazios” nas interfaces entre o carvão vegetal e a matriz de coque produzida. Estes vazios culminam em menor resistência, devido a concentração de tensões localizadas e a maior facilidade de separação dos materiais por solicitações mecânicas [30,31]. Por outro lado, a adição de alcatrão tende a aumentar a plasticidade da mistura, melhorando a interface entre os materiais, diminuindo os espaços vazios e, conseqüentemente, sobre esta perspectiva, melhorando a resistência do coque. A maior formação de finos do coque contendo carvão vegetal também pode ser explicada pela falta de aglutinação na mistura. Esta propriedade, por sua vez, é compensada com a adição de alcatrão fazendo com que a formação de finos passe de 4,3% do coque C-CM:CV para 2,8% para o coque C-CM:CV/AL, valor este ainda menor do que o coque de referência C-CM (3,9%).

Os valores $I_{600/9,5}$ variaram entre 84,1% para o coque C-CM e 82,1% para o coque C-CM:CV/AL (Tabela 4). Neste caso, para o índice de tamboramento, a utilização de alcatrão resultou em diminuição de resistência. Apesar do alcatrão melhorar a plasticidade das misturas, possivelmente a interface criada pelo alcatrão carbonizado, que liga as partículas de CV e coque, não apresenta bons valores de resistência. Flores *et al.* e Agra *et al.* [20,32] observaram comportamento semelhante em testes realizados com carvão brasileiro de fluidez atípica, extremamente elevada. Nos estudos o coque produzido a partir destes carvões de elevada fluidez apresentam baixa resistência mecânica devido a fragilidade da estrutura carbonosa formada.

Importante salientar que a produção de coques para este estudo foi realizada com controle de densidade constante. Na prática industrial, sabe-se que a utilização de carvão vegetal causa diminuição de densidade de carga, resultando em diminuição de resistência mecânica [6,33] e que de maneira oposta, a utilização de alcatrão gera aumento de densidade. Neste caso, a utilização conjunta do carvão vegetal com alcatrão pode ser uma alternativa para manutenção de densidade de carga e conseqüentemente de resistência mecânica do coque.

ii) Reatividade ao CO₂ (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR)

Nota-se na Tabela 4 um aumento expressivo de reatividade do coque contendo carvão vegetal (C-CM:CV) em relação ao coque referência (C-CM). As consequências disto se refletem diretamente sobre a diminuição de resistência mecânica após reação (CSR). O fenômeno de diminuição do índice de CSR pode ser visto na Tabela 4 na comparação entre o coque referência (C-CM) e o coque contendo carvão vegetal (C-CM:CV). Por outro lado, a fabricação de coque com adição de carvão vegetal impregnado por alcatrão (C-CM:CV/AL) apresentou índices de qualidade melhores do que o coque contendo apenas carvão vegetal (C-CM:CV), inclusive com valores próximos ao coque referência (C-CM), mostrando uma capacidade de manutenção da qualidade.

O aumento de reatividade de coques produzidos a partir da inserção de carvão vegetal é um comportamento conhecido e relatado na literatura. Isto tem como principal causa

o consumo preferencial do carvão vegetal, devido a sua alta reatividade ao CO₂ ser significativamente maior do que a da matriz do coque, levando a formação de vazios/buracos na microestrutura e conseqüentemente a fragilização da estrutura [19]. Este comportamento acaba por ser a principal barreira da utilização de carvão vegetal para fabricação de coque. Atualmente a literatura aborda alguns métodos para diminuir o impacto negativo do carvão vegetal, como por exemplo, mudança de granulometria. Porém, os métodos apontados não surtem efeitos suficientemente relevantes, visto que não conseguem solucionar o problema por completo de maneira satisfatório, geralmente solucionando o impacto negativo ora do CRI, ora do CSR. Além disto, em escala piloto, Ng *et al.* [33] aponta que, diferente da adição de 5%, adições em menor escala de carvão vegetal, na ordem de até 3%, não apresentam alterações na reatividade do coque. Isto sugere que, afim de possibilitar a avaliação do impacto da adição de carvão vegetal no coque, busque-se uma substituição mínima de 5%.

Para o coque produzido com carvão vegetal impregnado, os resultados apontam que a utilização de alcatrão como barreira contra a gaseificação acentuada do carvão vegetal se apresentou inicialmente como uma alternativa positiva, visto que houve uma aproximação, tanto no índice de reatividade quanto no de resistência mecânica, aos valores encontrados para o coque referência. Esse comportamento está possivelmente associado a diminuição de área superficial gerada pelo preenchimento e sobreposição do alcatrão pirolisado sobre as partículas de carvão vegetal. De modo geral, mesmo não atingindo os valores de CRI e CSR iguais ao coque referência, a melhora significativa nos índices do coque contendo a adição conjunta de carvão vegetal e alcatrão revela um potencial promissor em relação ao coque contendo apenas carvão vegetal. Novos estudos estão sendo realizados com o objetivo de aprimorar a técnica de recobrimento do carvão vegetal.

3 CONCLUSÃO

O presente estudo buscou avaliar o impacto da utilização combinada de carvão vegetal e alcatrão, através de uma pré-mistura, nos índices de qualidade de coques, visando sua utilização em alto-forno. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o coque produzido a partir da adição de carvão vegetal (C-CM:CV)

apresentou diminuição significativa em seus índices de qualidade, enquanto o coque produzido a partir da adição de carvão vegetal impregnado com alcatrão (C-CM:CV/AL) apresentou valores de CRI e CSR próximos ao coque de referência (C-CM). O presente trabalho mostrou que a produção de coque com adição de carvão vegetal impregnado com alcatrão mostrou melhora significativa em relação ao coque produzido com apenas a adição de carvão vegetal. Este resultado se apresenta promissor em escala laboratorial mostrando ser um caminho com grande potencial para as indústrias siderúrgicas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Energy Technology Perspectives 2020. Energy Technology Perspectives. 2020;400.
- 2 Scarpinella, C. A. *et al.* Charcoal ironmaking: a contribution for CO₂ mitigation. v. 2, n. Metals and materials processing in a clean environment, p. 15, 2011.
- 3 Anuário estatístico 2020. SINDIFER. 2020;26.
- 4 Instituto aço Brasil – Relatório de sustentabilidade, p. 62, 2020.
- 5 Machado JGMS. Estudo de reatividade e combustão de carvões minerais, Carvão vegetal e misturas. Porto Alegre. Tese [Doutorado em Metalurgia Extrativa]. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul; p. 212, 2009.
- 6 Matsumura T, Ichida M, Nagasaka T, Kato K. Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties. ISIJ International. 2008;48(5):572-577.
- 7 Xing X, Rogers H, Zhang G, Hockings K, Zulli P, Deev A et al. Effect of charcoal addition on the properties of a coke subjected to simulated blast furnace conditions. Fuel Processing Technology. 2017; 157:42-51
- 8 Castro Díaz M, Zhao H, Kokonya S, Dufour A, Snape C. The Effect of Biomass on Fluidity Development in Coking Blends Using High-Temperature SAOS Rheometry. Energy & Fuels. 2012;26(3):1767-1775.
- 9 Guerrero A, Diez M, Borrego A. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. International Journal of Coal Geology. 2015;147-148:105-114.
- 10 Diez M, Alvarez R, Fernández M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. Fuel. 2012; 96:306-313
- 11 Díaz C, et al. Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonisation. ICCS&T - Extended Abstract, p. 8, 2011
- 12 Montiano M. G et al. Influence of biomass on metallurgical coke quality. Fuel. 2014; 116:175–182
- 13 Montiano M. G, Barriocanal C, Alvarez, R. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. Fuel. 2013; 106:537–543
- 14 Duval B, et al. Coke properties and their microtexture. Part III. First results about relationship between microtexture and reactivity of some cokes. Fuel Processing Technology. 1988; 20:163–175
- 15 Vogt D. et al. Coke Reactivity: Influence of Texture Importance of Weight Loss on Mechanical Strength. AIME 50th Ironmaking Conf. Proc. 1991; 225–231

- 16 Zamalloa M, Utigard T. A. Characterization of Industrial Coke. *ISIJ International*. 1995; 35:449–457
- 17 Karimi A, Semagina N, Gray M. R. Kinetics of catalytic steam gasification of bitumen coke. *Fuel*. 2011; 90:1285–1291
- 18 Turkdog E. T, Vinters J. V. Catalytic oxidation of carbon. *Carbon*. 1972; 10:18
- 19 Macphee J. A et al. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. *Fuel Processing Technology*. 2009; 90:16–20
- 20 Flores, B. D. et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. *Fuel Processing Technology*. 2017; 155:97–105
- 21 Silva, G. L. R. et al. Utilização de finos de carvão vegetal para produção de biocoque metalúrgico. 46^o Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas. 2016.
- 22 Flores, B. D. et al. Alternativas para diminuir a reatividade do carvão vegetal visando a produção de biocoque. 49^o Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas. 2019; 49:404-415
- 23 Fraga M. T. et al. Evaluation of the thermoplastic behavior of charcoal, coal tar and coking coal blends. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020; 9:3406-3410
- 24 Makomaski, G. and J. Zieliński. Thermal properties of group components of the pitch–PET compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 130 (2017): 329-334.
- 25 Liu S, et al. Pitch derived graphene oxides: Characterization and effect on pyrolysis and carbonization of coal tar pitch. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020;145
- 26 Mizuho Information, Research Institute. Project for Promoting the Spread of Technologies to Counter Global Warming. 2015
- 27 Adrados A, De Marco I, López-Uriónabarrenechea A, Solar J, Caballero B, Gastelu N. Biomass Pyrolysis Solids as Reducing Agents: Comparison with Commercial Reducing Agents. *Materials*. 2015 Dec 23;9(1):3.
- 28 Diez, M. A, Borrego, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel*. 2013; 113:59–68
- 29 Silva, G. L. R. Utilização de moinha de biorredutores e pneu inservível na produção de coque metalúrgico. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Redemat, Universidade Federal de Ouro Preto, p. 188, 2016.
- 30 Matsumura, T. et al. Carbonization Behaviour of Woody Biomass and Resulting Metallurgical Coke Properties. *ISIJ International*. 2008; 48:572–577.
- 31 Pearson, D. E. Quality of western canadian coking coal. *CIMM Bull*. 1980; 73:70–84
- 32 Agra, A. A. et al. Avaliação da adição de coque de petróleo em misturas de carvões para coqueificação contendo carvão nacional. 49^o Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas. 2017; 47:300-311
- 33 Mathieson, J. G. et al. Utilization of biomass as an alternative fuel in ironmaking. *Iron Ore*. Elsevier. 2015: 581-613.
- 34 Ng K. W. et al. Reactivity of bio-coke with CO₂. *Fuel Processing Technology*. Elsevier. 2011: 801-804.