

Gabriel Valerio Pereira Manfredi

Aplicação de resíduo de palma como fonte de carbono em briquetes
autoredutores de minério de ferro

São Paulo

2022

Gabriel Valerio Pereira Manfredi

Aplicação de resíduo de palma como fonte de carbono em briquetes
autorredutores de minério de ferro

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

São Paulo

2022

Gabriel Valerio Pereira Manfredi

Aplicação de resíduo de palma como fonte de carbono em briquetes
autorredutores de minério de ferro

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 01 de julho de 2022

Assinatura do autor: Gabriel V. P. Manfredi

Assinatura do orientador: _____

Catologação-na-publicação

Manfredi, Gabriel

Aplicação de resíduo de palma como fonte de carbono em briquetes autorredutores de minério de ferro / G. Manfredi – versão corr. -- São Paulo, 2022.

147 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Poli-Integra.

1.Siderurgia 2.Sustentabilidade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Poli-Integra II.t.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Fernanda e Edilson, meus irmãos, Caio e Leonardo, minha madrinha, Josefa, e às pessoas de minha família que me ajudaram, me incentivaram e estiveram sempre ao meu lado.

A minha namorada, Renata, pela sua compreensão, apoio, contribuição e paciência com meus estudos. Demonstrando muita empatia, amor e dedicação, os quais serei sempre grato.

Aos meus colegas de laboratório, Dennys, Franco, João, Lívia, Lucas, Luigi, Larissa, Mariana, Natália e Bárbara, por toda amizade, convívio e auxílio durante todo o período de mestrado.

Um agradecimento especial ao Paulo, Luigi e Miguel que demonstraram imenso interesse, dedicação e altruísmo ao me ajudar com experimentos, solução de problemas e ideias para melhorar o projeto.

Aos Prof. Dr. Jorge Tenório e ao Prof. Dr. Jorge Coleti, pela orientação, dicas, auxílio e fornecimento da oportunidade de realizar o mestrado.

À USP e todos seus funcionários pela recepção e ajuda em tudo que foi necessário.

À CAPES por conceder a bolsa de estudos.

A todos que contribuíram, incentivaram e me acompanharam durante o período de realização desse trabalho.

RESUMO

O efeito estufa é um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade contemporânea. Havendo indústrias que contribuem de forma significativa com esse fenômeno. Destacando-se a siderurgia, que gera 1,85t CO₂/t de aço produzido. Paralelamente, existe outro problema em relação ao descarte inadequado e queima ao ar livre de resíduos agroindustriais, como o resíduo de palma, pode gerar gases poluentes. O carvão produzido a partir dos resíduos da agroindústria pode ser utilizado como fonte de carbono na siderurgia, constituindo briquetes autorredutores. Pelo fato de a biomassa ser uma fonte neutra de CO₂, essa rota de redução do minério de ferro contribui para a redução de emissão de dióxido de carbono. Além de realizar a valorização de resíduos agroindustriais. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a redutibilidade e a resistência dos briquetes, estudar a cinética e determinar os mecanismos controladores das reações que ocorrem durante a redução do minério de ferro. Para isso, as matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de Raios X, análise elementar de carbono e enxofre, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de Raios X, perda ao fogo e análise granulométrica por difração a laser. Para o resíduo de palma, foram determinados os teores de umidade, voláteis, cinzas e o carbono fixo. Além disso, foram utilizados briquetes com 3 relações de C/O (carbono disponível para a redução/óxidos a ser removido dos óxidos de ferro), sendo de 0,8, 1,2 e 1,6. Esses briquetes foram caracterizados por difração de Raios X, análise de carbono e enxofre, determinação de densidade e porosidade. Posteriormente, os briquetes passaram por testes de resistência mecânica, por meio de teste de queda, compressão e tamboramento. Para o estudo cinético, o briquete foi reduzido em termobalança a 10, 20 e 30°C/min da temperatura ambiente até 1100°C. Por fim, para a determinação da redutibilidade, foram feitos ensaios em forno de redução em patamares de 30min em temperatura de 600, 800 e 1000°C. Os produtos desses ensaios foram caracterizados por difratometria de Raios X, microscopia eletrônica de varredura e titulação de ferro metálico. O briquete com C/O de 0,8 suportou a maior força de compressão (617N). Enquanto o briquete de relação C/O de 1,6 foi o que gerou menos finos (partículas menores que 500µm) no teste de tamboramento (8%) e no teste de queda (4,4%). O estudo cinético mostrou que, para a primeira etapa, entre 217 a 347°C, o mecanismo controlador foi D3, sendo a difusão de gás H₂O produzida pela decomposição da goethita, tendo E_a no intervalo de 17 a 31kJ/mol. Quanto a segunda etapa, 447-853°C, a reação passou a ser controlada por difusão unidimensional (D1) e E_a variou entre 33 e 37kJ/mol. A terceira etapa, 845-945°C, manteve-se com mecanismo D1 e E_a entre 49 a 61kJ/mol. Por fim, a quinta etapa, 927-1097°C, apresentou mecanismo D1 e E_a na faixa de 75 até 82kJ/mol. O gás que sofre a difusão nessas 3 últimas etapas foi o CO₂, conforme demonstrado por análises de QMS. Quanto a redutibilidade do briquete, este apresentou, a 1000°C, graus de metalização de 50, 94 e 98% para relações C/O de 0,8, 1,2 e 1,6, respectivamente.

Palavras-chave: resíduo de palma; autorredução; minério de ferro; cinética; briquete; redutibilidade.

ABSTRACT

The greenhouse effect is one of the biggest challenges facing contemporary society. Some industries contribute significantly to this phenomenon. The steel industry stands out, which generates 1,85t CO₂/t of steel produced. At the same time, inadequate disposal and outdoor burning of agro-industrial residues, such as palm residue, can generate pollutant gases. These materials can constitute self-reducing briquettes as a carbon source to reduce iron ore in the steel industry. Because biomass is a neutral source of CO₂, this iron ore reduction route reduces greenhouse gas emissions. In addition to reducing and recovering agro-industrial residues. Thus, the objective of this research was determine the briquettes resistance, evaluate their reducibility, study the kinetics and determine the controlling mechanisms in self-reduction. For this purpose, raw materials were characterized by X-ray fluorescence, carbon, and sulfur elemental analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, calcination loss, and particle size analysis by laser diffraction. For palm residue, moisture, volatile, ash, and fixed carbon, were determined. In addition, the self-reducing briquettes, with a C/O ratio (carbon available for reduction/oxides to be removed from iron oxides) of 0.8, 1.2, and 1.6, were characterized by X-ray diffraction and carbon and sulfur analysis. Subsequently, the briquettes underwent mechanical resistance tests through shatter, compression, and tumbler tests. In the kinetic study, the briquette was reduced in a thermobalance at 10, 20, and 30°C/min from room temperature to 1100°C. Finally, to determine the reducibility, tests were carried out in a reduction furnace at temperature levels of 600,800, and 1000°C. The products of these tests were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and metallic iron titration. The 0.8 C/O briquettes withstood the highest compression force (617N). While the 1.6 C/O ratio briquette generated minor fines (particles smaller than 500µm) in the tumbling test (8%) and the drop test (4.4%). Finally, the kinetic study showed that, in the first stage (217 to 347°C), the controlling mechanism was D3, with the diffusion of H₂O gas produced by the decomposition of goethite, with Ea in the range of 17 to 31kJ/mol. As for the second stage, 447-853°C, the reaction was controlled by unidimensional diffusion (D1), and Ea varied between 33 and 37kj/mol. The third stage, 845-945°C, was maintained with mechanism D1 and Ea between 49 to 61kJ/mol. Finally, the fifth stage, 927-1097°C, presented mechanism D1 and Ea in the range of 75 to 82kJ/mol. The gas that undergo diffusion in these last three steps was CO₂, as demonstrated by QMS analyses. As for briquette reducibility, at 1000°C, metallization degrees of 50, 94, and 98% for C/O ratios of 0.8, 1.2, and 1.6, respectively.

Key-words: palm residue; self-reduction; iron ore; kinetics; briquette; reducibility.

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma de fabricação do ferro e aço.....	15
Figura 2. Princípio de funcionamento do alto-forno.....	16
Figura 3. Representação esquemática do forno tecnoled.....	18
Figura 4. Esquemática da prensa de rolos.....	21
Figura 5. Produção global de pellets de madeira em milhões de toneladas.....	23
Figura 6. Produção de energia a partir da biomassa projetada nos Estados Unidos de 2019 a 2050 (em quatrilhões de unidades térmicas britânicas (BTU)).....	24
Figura 7. Distribuição por tipo de combustível da demanda energética do mundo de 2018 a 2040.....	25
Figura 8. Representação esquemática da palmeira.....	33
Figura 9. Representação esquemática do mecanismo de redução de uma partícula de minério de ferro parcialmente reduzida na redução a base de carvão.....	34
Figura 10. Diagrama de Baur–Glässner para sistemas Fe–O–H ₂ e Fe–O–C incluindo a reação de Boudouard para 1bar e atividade do carbono igual a 1.....	36
Figura 11. Transformação de fase da hematita durante a redução em diferentes concentrações de H ₂ e de CO.....	38
Figura 12. Diagrama de C-O – Curva de Boudouard.....	40
Figura 13. Análise da sensibilidade do equilíbrio de Boudouard à variação de temperatura e pressão.....	42
Figura 14. Diagrama de Chaudron.....	43
Figura 15. Diagrama com a estabilidade dos óxidos de ferro com a temperatura em função da porcentagem de oxigênio.....	46
Figura 16. Esquema da redução do minério de ferro utilizando biomassa como fonte de carbono.....	49
Figura 17. Representação esquemática da redução da hematita a ferro metálico e suas respectivas etapas de reação.....	51
Figura 18. Fluxograma da metodologia.....	60
Figura 19. Aspecto do briquete autorretor. A) Vista superior. B) Vista lateral.....	65
Figura 20. Representação esquemática do aparato utilizado no teste de queda.....	67
Figura 21. a) Betoneira e tampa usada no ensaio. b) Interior da betoneira adaptada com aletas na superfície interna.....	68
Figura 22. Forno utilizado para análise de redução.....	70
Figura 23. Representação esquemática do forno de redução.....	71
Figura 24. A) Termobalança Setaram-Setsys B) Detalhe do briquete pendurado no equipamento.....	74
Figura 25. Exemplo de derivada da análise térmica em função da temperatura para determinação das etapas de redução.....	78
Figura 26. Difratoograma de Raios X do minério de ferro mostrando a presença de SiO ₂ , FeOOH e Fe ₂ O ₃	80
Figura 27. Análise granulométrica do minério de ferro por difração a laser.....	82
Figura 28. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do minério de ferro.....	83
Figura 29. Espectro de EDS da região mostrada na Figura 28.....	83
Figura 30. Difratoograma de Raios X do calcário calcítico mostrando a presença de fases de CaCO ₃ e SiO ₂	85

Figura 31. Análise granulométrica do calcário calcítico por difração a laser	86
Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do calcário calcítico	87
Figura 33. Espectros de EDS dos pontos 1,2 e 3 da microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 32, evidenciando a predominância de Ca e O nesses pontos	88
Figura 34. Espectroscopia FTIR do resíduo de palma e do carvão de resíduo de palma	91
Figura 35. Difratoformas de Raios X dos briquetes autorredutores antes do processo de redução. a) Relação C/O de 0,8. b) Relação de C/O de 1,2. c) Relação C/O de 1,6.	95
Figura 36. Força máxima de compressão suportada pelos briquetes autorredutores com relação C/O de 0,8, 1,2 e 1,6.....	97
Figura 37. Geração de finos (<500µm (35mesh)) após 15 quedas consecutivas em função da relação C/O dos briquetes	98
Figura 38. Índice de Abrasão (AI) em função da relação C/O dos briquetes de minério de ferro com resíduo de palma	99
Figura 39. Índice de tamboramento (IT) em função da relação C/O dos briquetes de minério de ferro com biomassa	100
Figura 40. Análise térmica no forno de redução com briquetes autorredutores de resíduo de palma aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C em atmosfera de argônio	101
Figura 41. Grau de metalização dos briquetes autorredutores de resíduo de palma em diferentes temperaturas.....	103
Figura 42. Difratoforma do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 0,80. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C ...	105
Figura 43. Difratoforma de Raios X do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 1,2. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C	106
Figura 44. Difratoforma de Raios X do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 1,6. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C	107
Figura 45. MEV-EDS dos briquetes autorredutores de relação C/O de 0,8 em patamares de temperatura de 600°C (A), 800°C (B) e 1000°C (C)	109
Figura 46. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N ₂ a 600°C	111
Figura 47. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N ₂ a 800°C	112
Figura 48. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N ₂ a 1000°C	113
Figura 49. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N ₂ a 1100°C	114
Figura 50. Análises térmicas dos briquetes autorredutores de resíduo de palma-minério de ferro entre as temperaturas de 30 a 1100°C em atmosfera de argônio, variando-se a relação C/O dos briquetes	115
Figura 51. Curvas DTG obtida a partir das caracterizações térmicas dos briquetes autorredutores com diferentes relações C/O em atmosfera inerte	116

Figura 52. DTG e variação da corrente iônica para o gás CO captados por termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) dos briquetes autorreduzíveis entre 30 a 1100°C em atmosfera de argônio	118
Figura 53. DTG e variação da corrente iônica do gás CO ₂ , captados por termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) dos briquetes autorreduzíveis entre 30 a 1100°C em atmosfera de argônio	119
Figura 54. DTG e variação da corrente iônica para o vapor de H ₂ O captados por termogravimetria com espectrometria de massa quadripolar (QMS) acoplada, respectivamente, dos briquetes autorreduzíveis entre as temperaturas de 30 a 1100°C em atmosfera de argônio.....	120
Figura 55. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorreduzível com relação C/O de 0,8 e taxa de aquecimento 10°C/min	122
Figura 56. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorreduzível com relação C/O de 1,2 e taxa de aquecimento 10°C/min	123
Figura 57. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorreduzível com relação C/O de 1,6 e taxa de aquecimento 10°C/min	124

Lista de tabelas

Tabela 1 Comparação da composição de diferentes redutores a partir de resultados de suas respectivas análises imediatas e de enxofre	26
Tabela 2. Característica do briquete composto por farelo de arroz e casca de palma	27
Tabela 3. Composição química em porcentagem mássica (%) do carvão mineral e do carvão vegetal	28
Tabela 4. Caracterização por análise imediata e densidades aparente e energética de diferentes tipos de resíduo de palma	31
Tabela 5. Composição química das cinzas de cacho vazio de palma.....	32
Tabela 6. Modelos cinéticos diferenciais e integrais para reações heterogêneas do tipo gás-sólido	56
Tabela 7. Porcentagem das matérias-primas utilizadas na formulação de cada tipo de briquete autorredutor utilizado no presente estudo	64
Tabela 8. Modelos cinéticos integrais para reações heterogêneas do tipo gás-sólido.	77
Tabela 9. Composição do minério de ferro por fluorescência de Raios X e análise química por espectrometria de infravermelho de C e S	80
Tabela 10. Composição do minério de ferro obtida pela quantificação de fases pelo método de Rietveld.	81
Tabela 11. Composição do calcário calcítico por fluorescência de Raios X e espectrometria de infravermelho de S.....	84
Tabela 12. Composição química do resíduo de palma e do carvão de resíduo de palma	89
Tabela 13. Análise de cinzas de resíduo de palma	90
Tabela 14. Resultado do cálculo da relação C/O dos briquetes.....	93
Tabela 15. Análise de C e S dos briquetes autorredutores com relações C/O de 0,8, 1,2 e 1,6	93
Tabela 16. Densidade real, densidade aparente e porosidade dos briquetes autorredutores	96
Tabela 17. Parâmetros cinéticos em diferentes estágios do briquete de resíduo de palma-minério de ferro com C/O de 0,8, 1,2 e 1,6, variando-se a taxa de aquecimento em 10,20 e 30°C/min.	125

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE AÇO	14
2.1.1	Alto-forno	15
2.1.2	Processo TecnoRed.....	17
2.2	BRIQUETE AUTORREDUTOR.....	19
2.2.1	Briquetagem	20
2.3	BIOMASSA	23
2.3.1	Rotas de produção de biocarvão	29
2.3.2	Carvão de resíduo de palma	30
2.4	REDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	33
2.4.1	Reação de Boudouard.....	39
2.4.2	Diagrama de fases Fe-O	44
2.5	AUTORREDUÇÃO.....	46
2.5.1	Estudo cinético	48
2.5.2	Equações cinéticas.....	52
2.5.3	Método de Coats-Redfern	56
3	OBJETIVO	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMA	61
4.1.1	Caracterização do minério de ferro e do calcário calcítico	61
4.1.2	Caracterização do resíduo de palma	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES.....	62
4.3	TESTES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	65
4.3.1	Teste de compressão	65
4.3.2	Teste de queda.....	66
4.3.3	Tamboramento	67
4.4	REDUÇÃO EM FORNO	69
4.4.1	Caracterização dos produtos reduzidos	72
4.5	REDUÇÃO EM MUFLA COM RESFRIAMENTO EM N ₂ líquido.....	73
4.6	REDUÇÃO EM TERMOBALANÇA	74
4.6.1	Estudo cinético em termobalança.....	75

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO	79
5.1.1	Análise química	79
5.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	80
5.1.3	Análise granulométrica	81
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva acoplada (MEV-EDS)	82
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO CALCÍTICO.....	84
5.2.1	Análise química	84
5.2.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	85
5.2.3	Análise granulométrica	86
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva acoplada (MEV-EDS)	86
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE PALMA	89
5.4	CÁLCULO DA RELAÇÃO C/O DOS BRIQUETES.....	92
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES.....	93
5.5.1	Análise de C e S	93
5.5.2	Difratometria de Raios X.....	94
5.5.3	Análise de densidade e porosidade.....	95
5.6	TESTES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	96
5.6.1	Ensaio de resistência à compressão	96
5.6.2	Teste de queda.....	98
5.6.3	Teste de tamboramento.....	99
5.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM FORNO DE REDUÇÃO	100
5.7.1	Caracterização dos produtos reduzidos	102
5.8	ENSAIO DE REDUÇÃO EM MUFLA COM RESFRIAMENTO EM N ₂ líquido 110	
5.9	REDUÇÃO EM TERMOBALANÇA	115
5.9.1	Análise de termogravimetria com espectrômetro de massa acoplado (QMS) 117	
5.9.2	Estudo cinético	121
6	CONCLUSÕES.....	130
	REFERÊNCIAS.....	132

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produção industrial, impulsionado pelo crescimento populacional, tem contribuído no agravamento de um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade contemporânea, o aquecimento global. Fenômeno causado pela produção de gases do efeito estufa – dióxido de carbono, ozônio, óxido nitroso e metano – pelas indústrias (COLETI et al., 2020; GAUR et al., 2020). Dentre os setores com contribuição na emissão desses gases, destaca-se a siderurgia (TANG et al., 2021). Segundo uma estimativa realizada em 2018, cerca de 1,85t CO₂ é produzido para cada tonelada de aço produzido (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020). Suer, Traverso e Ahrenhold (2021) afirmam que a siderurgia é responsável por 7% da emissão mundial de CO₂. Além disso, a produção de aço também é responsável pela geração de resíduos sólidos e líquidos, diretamente (processamento e mineração) ou indiretamente, em relação ao consumo de matérias-primas e demanda de energia (NORGATE; JAHANSHAH; RANKIN, 2007). Quanto aos resíduos sólidos, estima-se que 600kg são gerados por tonelada de aço produzido (BAGATINI et al., 2020).

Em vista disso, o cenário atual exige fontes sustentáveis de energia e redução na emissão de gases do efeito estufa (MICCIO; BARLETTA; POLETTA, 2013). Logo, é fundamental o uso de fontes alternativas, como a biomassa lignocelulósica, um recurso renovável com potencial para substituir os combustíveis fósseis (AFRA; ABYAZ; SARAHEYAN, 2021; YUAN et al., 2017). Resíduos agroindustriais e de processamento de alimentos são exemplos de biomassas lignocelulósicas (EL MAY et al., 2012; GAUR et al., 2020). Tais resíduos representam um desafio para o meio ambiente, uma vez que sua combustão direta pode gerar gases poluentes (CH₄, SO₂ e N₂O), além de não ser viável devido ao seu baixo valor energético decorrente da sua alta umidade e baixa densidade aparente (AFRA; ABYAZ; SARAHEYAN, 2021).

Cerca de 5 bilhões de toneladas de biomassa são produzidas, globalmente, na agricultura por ano. Como exemplos de tais biomassas, há farelo e palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de frutas e vegetais, farelo de trigo, restos de folha de algodão, resíduo de palma e casca de eucalipto. A utilização de

tais resíduos tem sido amplamente pesquisada (AFRA; ABYAZ; SARAHEYAN, 2021; BHARATHIRAJA et al., 2017; COLETI et al., 2020; COLETI, 2019). Dentre essas pesquisas, há o uso dos resíduos agroindustriais no lugar do carvão, como solução para o reaproveitamento desses resíduos (COLETI et al., 2020; COLETI, 2019). Trata-se de uma solução promissora devido ao fato da biomassa ser uma fonte neutra de CO₂ e possuir menores quantidades de S, N e cinzas do que o carvão mineral, gerando, conseqüentemente, emissões menores de SO_x e NO_x durante sua utilização (YUAN et al., 2017). Sendo assim a biomassa pode ser aplicada na siderurgia, como alternativa ao carvão, já que o carvão mineral é utilizado em diversas etapas de produção do aço, uma vez que é utilizado como fonte de carbono para as reações de redução dos óxidos de ferro e como fonte de energia térmica (COLETI, 2019).

Uma das possíveis rotas que possibilitam o uso de resíduos agroindustriais na siderurgia consiste no uso de briquetes autorredutores – aglomerados compostos por minério de ferro e fonte de carbono (NOLDIN; COX; D'ABREU, 2008). Sendo as biomassas vantajosas nessa aplicação devido as suas características inerentes. Tais como sua composição rica em carbono, área superficial elevada, capacidade de troca iônica e estrutura estável (WANG; WANG, 2019).

Em vista do contexto apresentado, torna-se evidente a necessidade de se realizar um estudo que envolva a substituição do carvão mineral utilizado na siderurgia, juntamente com o reaproveitamento de resíduos agroindustriais por meio da utilização de briquetes autorredutores compostos de carvões de biomassa e minério de ferro, visando a produção de ferro gusa.

Dentre os resíduos agroindustriais que podem ser utilizados na siderurgia, destaca-se o resíduo de palma, que apresenta propriedades favoráveis a sua aplicação em briquetes, tais como densidade energética de 11,4GJ/m³, teor de cinzas de 1,2% e carbono fixo de 17,5%(EL MAY et al., 2012).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE AÇO

O processo de produção do aço possui diversas etapas e diferentes rotas possíveis. Tais rotas variam de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada, podendo ser utilizado o ferro gusa gerado pelo alto-forno (HASHIMOTO et al., 2019) ou o ferro gusa gerado por redução direta (VALLURI; CLAREMBOUX; KAWATRA, 2022). Na rota de produção do aço que utiliza o conversor a oxigênio, ou *Basic Oxygen Furnace* (BOF), aproximadamente 75% do ferro utilizado como matéria-prima vem do ferro gusa gerado no alto-forno, os outros 25% consistem em sucata de aço. Quanto ao forno elétrico a arco (FEA), sua matéria-prima geralmente consiste em 100% de sucata de aço, porém em certos casos utiliza-se misturas de sucata e ferro-esponja, também conhecido como DRI (*Direct Reduced Iron*)(JUNCA et al., 2019; YANG; RAIPALA; HOLAPPA, 2014). Também utiliza o ferro gusa sólido como fonte “pura” de matéria-prima, além de ser uma fonte de carbono no FEA. Quanto à participação na produção total de aço bruto, 66% pertencem a rota alto-forno – BOF, 31% a rota que utiliza o FEA e os 3% restantes pertencem a rota de fornos de soleira aberta, amplamente utilizada na primeira metade do século 20. (YANG; RAIPALA; HOLAPPA, 2014)

Na Figura 1 observa-se o fluxograma das diferentes rotas descritas acima, sendo possível observar também os produtos gerados no processo. Tais como placas, barras e tarugos de aço. Além disso, há as matérias-primas utilizadas em forno de redução direta e alto-forno, como minério de ferro, carvão e calcário.

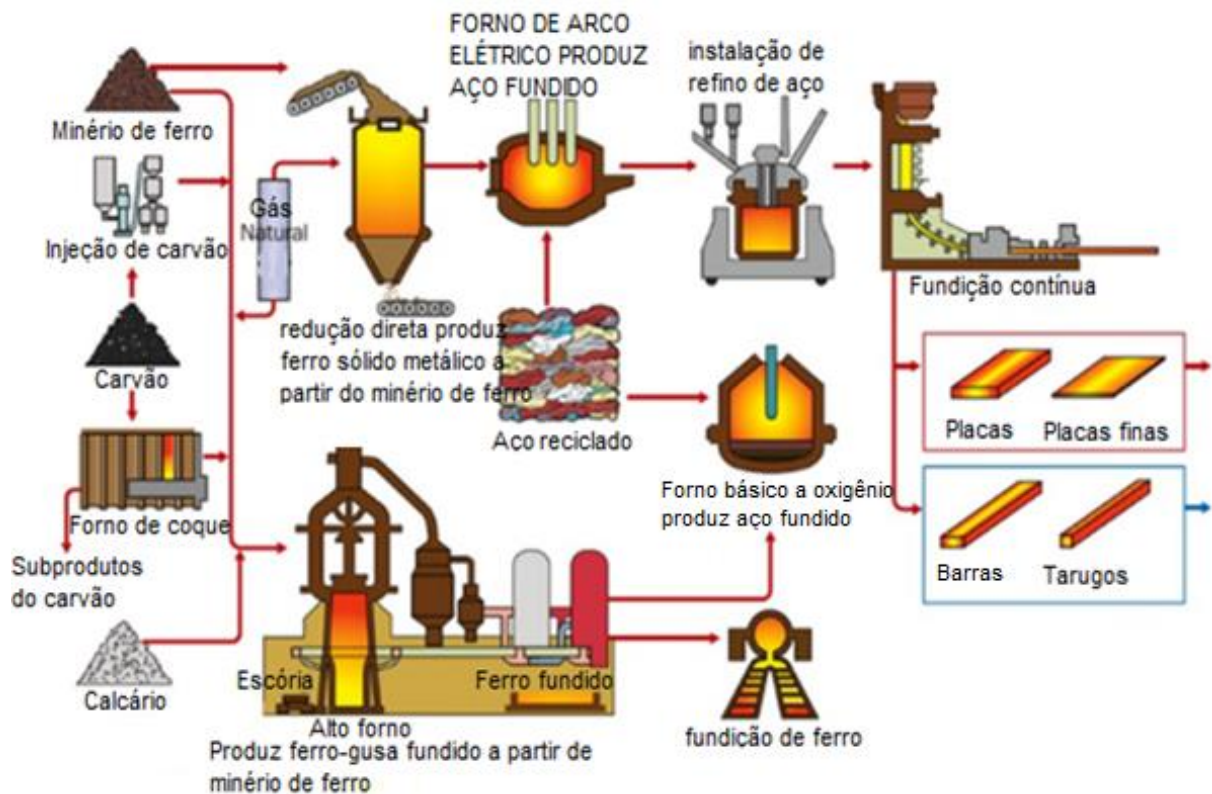


Figura 1. Fluxograma de fabricação do ferro e aço. Adaptado de Yang, Raipala e Holappa (2014, p. 6)

2.1.1 Alto-forno

O processo de redução do minério de ferro no alto-forno foi o tipo de processo que mais atraiu atenção dos cientistas e engenheiros no passado. Esse processo consiste basicamente em um método pirometalúrgico em que o alto-forno é carregado com minério de ferro, combustível e aditivos (calcário, dolomita e quartzo) para a produção de ferro a partir do minério sólido desse metal, convertendo-o para ferro metálico líquido, chamado ferro gusa. Além disso, é feita a injeção de ar e coque metalúrgico em contracorrente no alto-forno (ALMPANIS-LEKKAS; WEISS; WUKOVITS, 2016; HARVEY; GHERIBI, 2014). Na Figura 2 pode ser observado o princípio de funcionamento do alto-forno.

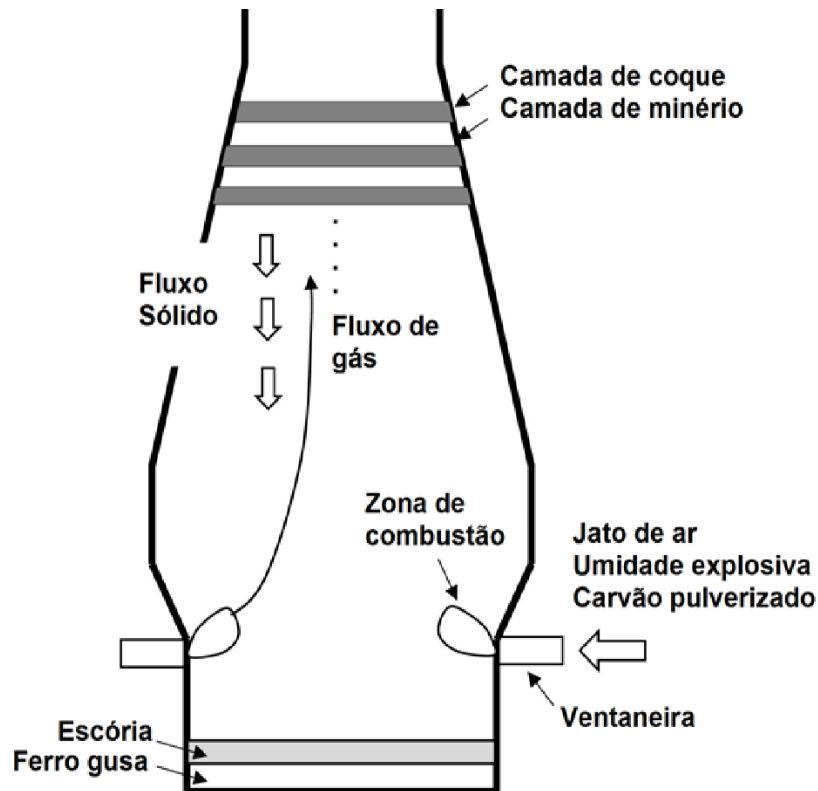


Figura 2. Princípio de funcionamento do alto-forno. Adaptado de Hashinmoto *et al.* (2019)

Como poder ser observado na Figura 2, há uma corrente sólida composta de camadas de coque e de minério de ferro, na forma de briquetes, sinter ou pelotas, descendo pelo alto-forno, enquanto a corrente gasosa está subindo por ele. Além disso, destaca-se na região inferior do forno as camadas de ferro gusa e de escória.

Em relação ao coque utilizado como combustível para o alto-forno, conforme destaca Varon Cardona (2017), o uso do carvão fóssil para fabricá-lo está associado a geração de gases do efeito estufa, como o CO₂. Sendo essa a principal preocupação da indústria siderúrgica global.

Além disso, segundo Takano (2017), a redução do minério de ferro em alto-forno consiste em uma rota de produção intensiva em energia, sendo de 21GJ/ton de aço no Brasil e que necessita de qualidade específica e elaborada de matérias-primas, tais como coque e sinter granular, permitindo maior eficiência da etapa de redução devido à alta utilização do gás redutor, comparando-se ao uso de outro tipo de matéria-prima (MP) nesse processo.

Desvantagens como as que foram apresentadas acima resultaram na busca de novas rotas para produção de ferro metálico, como o processo tecnored que será detalhado no subtópico 2.1.2.

2.1.2 Processo Tecnored

Como alternativa à redução de minério de ferro em alto-forno, surgiu o processo Tecnored. De acordo com Noldin Jr. (2002), trata-se de um processo que utiliza como matéria prima aglomerados autorredutores (pellets ou briquetes), curados a frio. Esses são produzidos a partir misturas de resíduos ferrosos ou finos de minério de ferro e um material carbonáceo, como agente redutor, podendo ser composto por finos de carvão mineral, vegetal, coque, ou mesmo resíduos siderúrgicos ricos em carbono. Tais materiais são misturados com ligantes e fluxantes e, posteriormente, aglomerados em briquetadoras ou discos de pelotização. Por fim, os aglomerados passam por processo de cura em secadores/curadores especiais, proporcionando-lhes propriedades mecânicas necessárias para manuseio e processo.

Esses aglomerados são quimicamente autossuficientes, uma vez que em sua própria composição encontra-se os óxidos de ferro e carbono. Logo a redução dos óxidos de ferro é feita pelo CO gerado pela gaseificação do carbono presente no aglomerado, as reações são devidamente detalhadas no tópico 2.4. Os óxidos de ferro podem ser oriundos de matérias-primas não convencionais, tais como resíduos de ferro e aço, finos peneirados e minérios de baixo teor (D'ABREU; KOHLER; NOLDIN, 2008).

Essa tecnologia já foi testada em forno modular, planta piloto e forno piloto. Além disso, possui sua primeira planta em escala industrial em fase de engenharia

Trata-se de um processo caracterizado por sua capacidade de redução do minério sem a necessidade do coque metalúrgico, tornando o processo ambientalmente amigável, além de reduzir custos de operação e instalação (NOLDIN; COX; D'ABREU, 2008).

A Figura 3 evidencia o funcionamento do forno Tecnored por meio da sua representação esquemática.

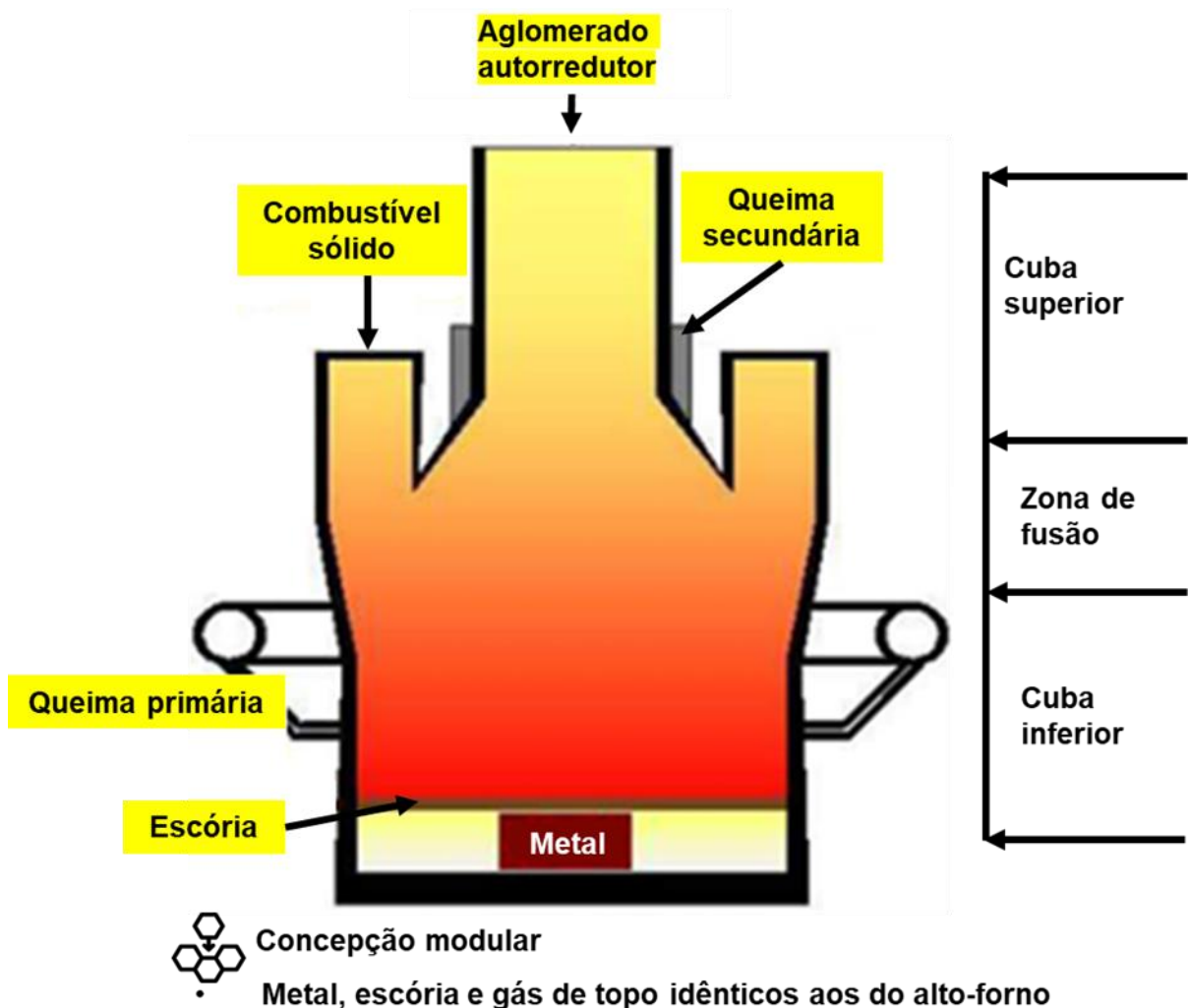


Figura 3. Representação esquemática do forno tecnored. Adaptado de Noldin Jr. (2002)

Observa-se as zonas do forno tecnored, como a cuba inferior, a zona de fusão, localizada na região intermediária, e a cuba superior. Segundo Noldin Jr. (2002), na cuba superior ocorre o pré-aquecimento e a redução da carga aglomerada utilizando a energia da queima secundária do CO. Na região intermediária do forno ocorre a fusão dos briquetes e a atmosfera interna da carga evita sua reoxidação. Nessa região também ocorre a escorificação da ganga e das cinzas no estado líquido. Na cuba inferior ocorre o acúmulo e superaquecimento das

gotas de metal e escória. Nessas regiões ocorre, respectivamente, o carregamento do combustível sólido e aglomerados autorredutores, a fusão dos pellets ou briquetes e a separação do ferro gusa e da escória gerados.

Segundo Noldin, Cox e D'Abreu (2008), essa tecnologia apresenta duas inovações que são o uso de alimentadores laterais de combustível sólido e a rápida redução (20 a 30min) dos aglomerados autorredutores causada pela energia adicional fornecida pela pós-combustão do gás CO na zona superior.

Outra vantagem dessa rota tecnológica, consiste na possibilidade de se utilizar biomassa como fonte de carbono na composição dos aglomerados autorredutores, como é destacado por Rocha (2019). São detalhados no subtópico 2.3 os diferentes tipos de biomassa que podem ser utilizados nesse processo e no subtópico 2.2 serão abordados aspectos do briquete autorredutor – tipo de aglomerado autorredutor.

2.2 BRIQUETE AUTORREDUTOR

De acordo com Mourão (1988), a mistura de um minério oxidado com uma fonte de carbono consiste em um dos processos mais antigos utilizados na produção de metais. Podendo ser a fonte de carbono o carvão vegetal ou fóssil, havendo o aquecimento dessa mistura durante o processo. Devido às limitações econômicas e estratégicas surgiu a necessidade de se buscar processos alternativos para os altos-fornos, dentre as limitações há: altos investimentos na construção de altos fornos; reservas limitadas de carvões coqueificáveis; e localização de reservas com distribuição desigual entre as nações.

A necessidade de processos alternativos resultou na criação de aglomerados autorredutores, como, por exemplo, os briquetes, utilizados na redução direta com carbono sólido como redutor.

Os briquetes autorredutores da siderurgia consistem em um aglomerado compactado composto de uma fonte de carbono e outra de óxidos de ferro, assim como foi comentado anteriormente (D'ABREU; KOHLER; NOLDIN, 2008). Utilizando

uma atmosfera controlada e um determinado gradiente térmico é possível realizar a redução do metal. Além disso, os briquetes podem ter em sua composição substâncias adicionais como escorificantes e um ligante, para manter a coesão da mistura (BUZIN, 2009). Os briquetes autorredutores de minério de ferro se diferenciam dos briquetes convencionais de minério de ferro por conter essa fonte de carbono em sua composição, podendo essa fonte ser carvão mineral ou vegetal.

Noldin (2005), cita que os aglomerados autorredutores podem ser compostos por finos de qualquer material rico em carbono, uma vez que, em processos como o tecnored, há duas entradas diferentes para as unidades de carbono, uma para o autorredutor e outra para o combustível sólido. Algo que otimiza a flexibilidade do processo em relação as matérias-primas que podem ser utilizadas. Outro fator importante consiste em haver uma razão de carbono por óxidos de ferro na sua composição que garante a redução total dos óxidos de ferro em uma determinada temperatura, sem haver influência relevante do CO adicionado externamente. Diferenciando-se assim do que ocorre no alto-forno.

Em vista disso, existem diversas pesquisas que apontam os efeitos das matérias-primas utilizadas no rendimento da redução do briquete, tais como o estudo do efeito do tipo de minério de ferro no comportamento térmico e cinética do briquete de carvão-minério de ferro durante a redução (XU et al., 2018a), e o estudo de Zheng et al. (2018) sobre o efeito do tamanho da partícula do minério de ferro no comportamento cinético durante a pirólise dos briquetes.

Além da importância da composição do briquete, deve-se destacar a importância da sua resistência mecânica, pois, como afirma Flores (2017a), sua resistência é responsável pelo manuseio e transporte dos aglomerados com geração mínima de finos.

2.2.1 Briquetagem

De acordo com Noldin Jr.(2002), as duas principais tecnologias que se destacam na produção de aglomerados autorredutores são pelotização e briquetagem. A pelotização consiste em um processo em que a mistura é dosada de

forma contínua em tambores ou discos com inclinação, tamanho e rotação variados. Enquanto ocorre a rotação do equipamento, a mistura vai se nucleando e formando as pelotas que, posteriormente, é extraída automaticamente ao se atingir certo diâmetro ou após um determinado tempo de residência.

Quanto a briquetagem, trata-se do processo responsável pela produção dos aglomerados denominados briquetes, onde a pressão elevada é um dos fatores essenciais para garantir a aglutinação das partículas, uma vez que a força de Van der Waals começa a ter influência na união das partículas finas apenas quando elas estão muito próximas. Existem diferentes métodos para se realizar a briquetagem, porém o mais utilizado é a briquetagem a frio em prensa de rolos. Neste tipo de prensa, basicamente o material particulado passa entre dois rolos paralelos que estão girando em sentidos contrários e com a mesma velocidade. Como os rolos possuem cavidades com o formato desejado do briquete, os particulados já saem na forma de briquete após passar pelos rolos, como é esquematizado na Figura 4 (CARVALHO, 2010).

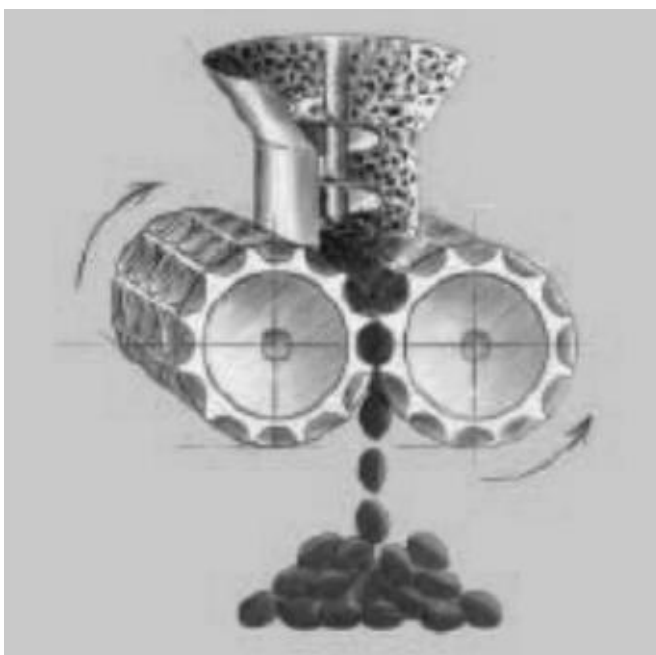


Figura 4. Esquematização da prensa de rolos (CARVALHO et al., 2010)

O processo de briquetagem é constituído por quatro etapas principais que consistem na preparação, mistura, compactação e tratamento térmico.

Segundo Carvalho et al. (2010), os parâmetros da briquetagem, tais como a pressão máxima que a prensa pode aplicar ou mesmo a taxa de briquetagem, dependem do equipamento que está sendo utilizado e do material que está sendo briquetado. Fato justificado pelas propriedades do material influenciarem no processo, como a superfície específica e a sua granulometria. Já que quanto maior for a quantidade de partículas finas ($<500\mu\text{m}$), maior será a quantidade de aglutinante necessária para garantir a resistência mecânica do briquete.

De acordo com Guo et al. (2022), os principais fatores que influenciam na briquetagem consistem no tamanho das partículas do material (carvão ou minério de ferro), na umidade e pressão de briquetagem, no tempo de secagem e no tipo de aglutinante.

Em relação a mistura dos componentes do briquetes, Carvalho et al. (2010) também afirma que é uma etapa fundamental para o garantir a qualidade do briquete. Deve-se garantir que o aglutinante esteja espalhado por todas a superfície do material. Feito isso, o material parte para a etapa de compactação, onde os rolos com cavidade comprimem e moldam os briquetes. Posteriormente, os briquetes vão para etapa de aquecimento até 600°C , evitando fratura devido a choques térmicos e auxiliando no manuseamento dos briquetes. Além disso, o tratamento térmico reduz a quantidade de materiais voláteis no briquete, permitindo que o mesmo possa ser utilizado como agente redutor na autorredução do minério de ferro.

Além disso, é importante ressaltar que também existe a briquetagem em prensa de rolos a quente, onde a mistura é aquecida antes de passar pela prensa. Anyashiki, Fukada e Fujimoto (2009), desenvolveram um método em um dispositivo de aquecimento de leito móvel, entre $110\text{-}130^{\circ}\text{C}$, sendo a mistura aquecida de carvão mineral (60%) e minério de ferro (40%) posteriormente encaminhada para a prensa de rolos com pressão de $3,5\text{t/cm}$. Dentre as vantagens do método os autores destacaram a questão de ser possível a produção do briquete sem a necessidade de se usar ligante.

2.3 BIOMASSA

No decorrer dos anos (2000-2018), nota-se uma tendência no aumento do uso de biomassa como fonte de energia. Algo que é evidenciado no caso do aumento da produção de aglomerados de madeira no mundo. Como consta na Figura 5.

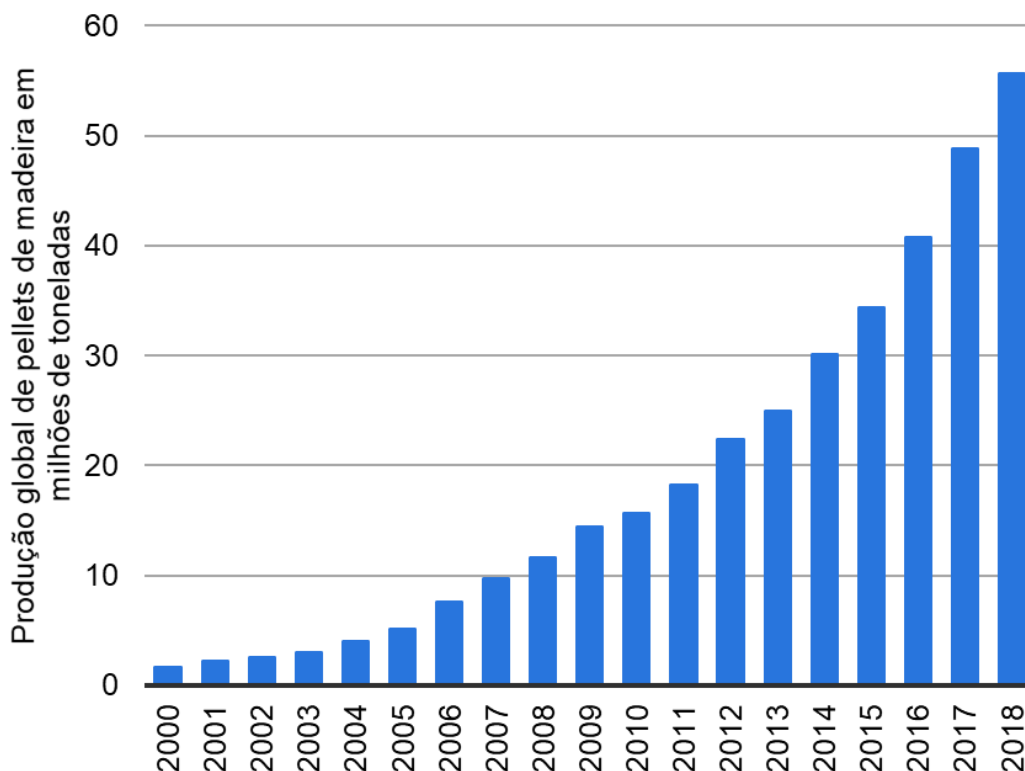


Figura 5. Produção global de pellets de madeira em milhões de toneladas. Adaptado de Bioenergy Europe (2019)

A Figura 5 mostra a produção dos pellets de madeira entre 2000 e 2018, evidenciando que houve um aumento de cerca de 2 milhões de toneladas em 2000 para cerca de 55,7 milhões de toneladas em 2018. Crescimento equivalente a 2.685% nos últimos 18 anos. Tais pellets têm como principais aplicações a produção de calor em áreas residenciais e geração de energia na indústria. Também é importante destacar que, dentre suas matérias-primas, encontra-se a madeira residual e biomassa agrícola. (BIOENERGY EUROPE, 2019)

Paralelamente, nota-se que haverá um crescimento no uso de biomassa para fins energéticos nos próximos anos, evidenciado nas projeções da EIA (2020) (*Energy Information Administration*) para a produção de energia proveniente da biomassa até 2050 nos EUA, como consta na Figura 6. Como exemplo de aplicação da biomassa como fonte de energia, há a injeção de biomassa em alto-forno siderúrgico, como alternativa aos combustíveis fósseis (LIU; SHEN, 2021).

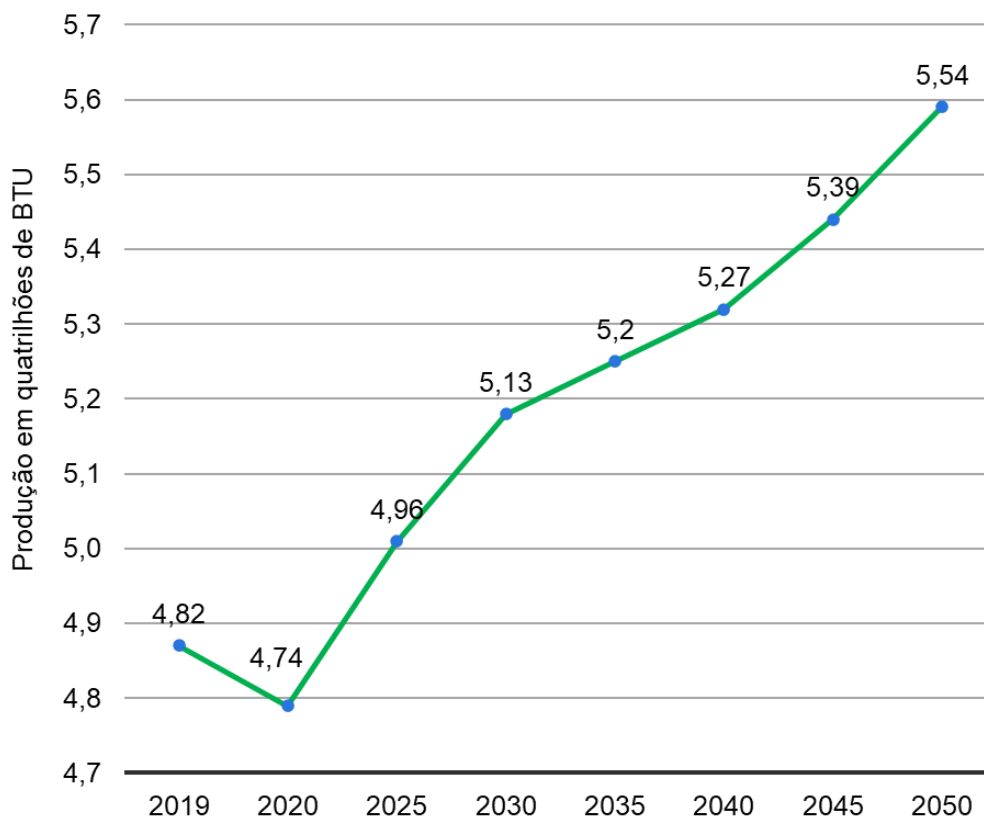


Figura 6. Produção de energia a partir da biomassa projetada nos Estados Unidos de 2019 a 2050 (em quadrilhões de unidades térmicas britânicas (BTU)). Adaptado de EIA (2020)

As projeções mostram que, até 2050 haverá um aumento no uso de biomassa para a produção de energia. Sendo esse aumento de 0,72 quadrilhões BTU (759,64 PJ) ou de 14,94% em relação à produção de 2019.

Por outro lado, quando se compara a demanda energética primária de diferentes fontes, depreende-se que o uso da biomassa ainda é consideravelmente

inferior aos outros tipos utilizados. Como pode ser visualizado na Figura 7 com a demanda de energia primária no mundo de 2018 a 2040, por tipo de combustível.

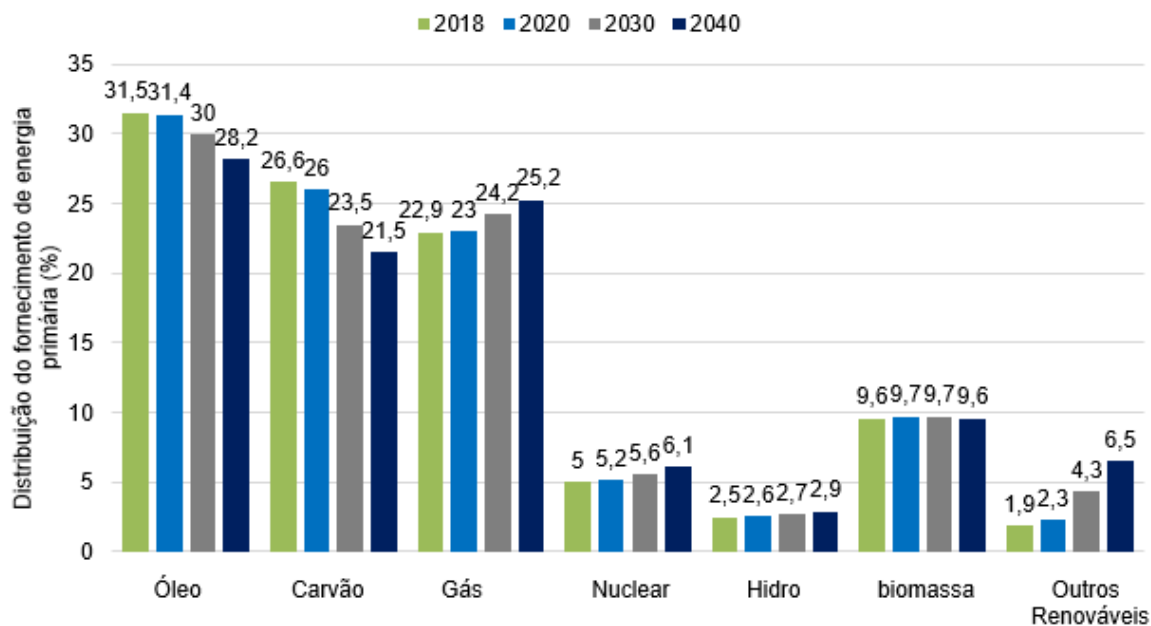


Figura 7. Distribuição por tipo de combustível da demanda energética do mundo de 2018 a 2040. Adaptado de EIA (2020)

A distribuição deixa evidente que o uso de biomassa como fonte de energia primária (9,7%) é menor que o do carvão (26%) em 2020. Além disso, as projeções preveem que o uso de biomassa abaixo da metade do que é usado de carvão, se manterá até 2040, apesar da queda de 5,1% no uso de carvão no período de 2019 a 2040. Nesse contexto, se destaca a importância de desenvolver novas rotas tecnológicas que envolvam o uso da biomassa no lugar do carvão, seja ela utilizada como fonte de energia primária ou como fonte de carbono em um processo de autorredução do minério de ferro.

Segundo Yuan (2017), Afra, Abyaz e Saraeyan (2021), o uso de biomassa no lugar do carvão consiste em uma das fontes alternativas de energia renovável mais promissoras, pois, além de ser uma fonte neutra de CO₂ (VASSILEV et al., 2017), tem quantidades menores de S, N e cinzas em relação ao carvão. Em decorrência disso, apresenta menores emissões de SO_x, NO_x e poeira durante sua utilização. Na Tabela 1 pode-se notar a composição de diferentes tipos de biomassas e de

redutores convencionais, obtida por análise imediata (cinza, material volátil e carbono fixo) e análise de enxofre.

Tabela 1 Comparação da composição de diferentes redutores a partir de resultados de suas respectivas análises imediatas e de enxofre. Adaptado de Yuan et al. (2017, p. 473) e Coleti et al. (2020)

	Carbono fixo (%)	Material volátil (%)	Cinza (%)	Enxofre (%)
Grafite	99,50	0,50	–	–
Antracito	82,37	6,75	10,38	0,50
fibra de palha	20,89	75,93	3,14	0,04
Carvão de bambu	87,90	10,05	2,05	–
Carvão vegetal de galhos de poda	61,45	21,82	16,52	0,21
Carvão de resíduo de palma	72,6	12,1	15,3	–

Como evidenciado na Tabela 1, a quantidade de cinzas e de enxofre no antracito e no carvão são maiores do que a presente na biomassa. Quanto ao carbono fixo, observa-se as maiores quantidades para grafite, carvão de bambu e antracito (tipo de carvão), sendo 99,5%, 87,90% e 82,37%, respectivamente. Em relação ao carvão de resíduo de palma, esse apresentou carbono fixo (72,6%) maior que o carvão de galhos de poda (61,45%).

Também é possível utilizar misturas de diferentes tipos de biomassas para se obter as propriedades desejadas para o combustível sólido. Como consta no estudo de Mohammed e Olugbade (2015) sobre as propriedades de briquetes feitos a partir da mistura de farelo de arroz e casca de palma. Na tabela 2 observa-se as suas propriedades analisadas.

Tabela 2. Característica do briquete composto por farelo de arroz e casca de palma. Adaptado de Mohammed e Olugbade (2015)

Parâmetros	Briquete (%)
Carbono	45,68
Hidrogênio	5,7
Enxofre	0,04
Nitrogênio	1,77
Oxigênio	46,69
Material volátil	64,2
Cinzas	13,97
Carbono fixo	21,83

Nota-se na Tabela 2 que esse tipo de briquete tem a porcentagem de cinzas (13,97%) maior que a do antracito (10,38%). Por outro lado, possui como vantagem a quantidade de material volátil (64,2%) superior a praticamente todos os tipos de carvões da Tabela 1. Algo que é vantajoso porque o percentual de voláteis que não é utilizado na reação fica disponível para a queima, contribuindo na demanda energética do processo. (BUZIN, 2009)

Outro tipo de biomassa que pode constituir um briquete é a serragem de castanheira e de pinheiro. Tendo como vantagem o baixo teor de enxofre (0,01% para serragem da castanheira e 0% para a do pinheiro) e cinzas (1,3% para serragem de castanheira e 0,3% para a de pinheiro). (MONTIANO; DÍAZ-FAES; BARRIOCANAL, 2016)

Em relação as cinzas, Vassilev et al.(2017) afirma que a composição das cinzas – geralmente compostas por Fe, K, Mg, P, Ti, Al, Cl, Ca, S, Mn, Si e Na – podem ocasionar diferentes implicações tecnológicas e ambientais para o processamento da biomassa e suas cinzas. Uma vez que, determinados minerais ou elementos que compõem as cinzas podem causar: aumento nos efeitos danosos em materiais de construção que incorporam cinzas; baixas temperaturas de fusão das cinzas; aumentar a formação e volatilização de componentes perigosos; aumentar a fração solúvel em água; aumentar a incrustação, escória, aglomeração, corrosão, sinterização, abrasão e formação de depósitos; aumento na quantidade de fundidos

ativos, possuindo baixa temperatura e baixa viscosidade e aumento de emissões de partículas finas (VASSILEV et al., 2013; VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015).

Na Tabela 3 consta a análise química de cinzas de carvão mineral (carvão de coque médio volátil rico em vitrinita dos EUA) e carvão vegetal (madeira de eucalipto carbonizada do Brasil), evidenciando a presença dos elementos citados no parágrafo anterior. Nota-se que as composições dos carvões são semelhantes, diferenciando-se no teor de determinados compostos. No carvão mineral nota-se maiores quantidades de Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 (cerca de 1,8 vezes maior) e P_2O_5 (mais que o quádruplo). Por outro lado, o carvão vegetal tem teores superiores de CaO (aproximadamente 1,7 vezes maior) e MgO (em torno de 35% maior). Flores et al. (2017b) comenta que a composição do carvão vegetal geralmente possui majoritariamente óxidos de ferro e cálcio, diferenciando-se da composição da Tabela 3. O autor explica que o carvão vegetal que analisou é oriundo de material remanescente de ajuste granulométrico industrial, havendo a possibilidade de haver contaminação durante o manuseio e, conseqüentemente, aumento na quantidade de aluminossilicatos.

Tabela 3. Composição química em porcentagem mássica (%) do carvão mineral e do carvão vegetal. Adaptado de Flores et al. (2017b)

Cinzas		
	Carvão mineral (%)	Carvão vegetal (%)
SiO₂	50,07	52,5
Al₂O₃	31,27	23,7
Fe₂O₃	7,29	8,02
CaO	2,47	4,97
K₂O	2,71	1,32
Na₂O	0,57	0,68
TiO₂	1,7	0,92
MgO	0,94	1,26
P₂O₅	1,04	0,24
SO₃	1,75	2,73

Além disso, nota-se na Tabela 3 que o teor de SiO_2 encontra-se por volta de 50%. Segundo Vassilev et al. (2017) a concentração de SiO_2 em cinzas de turfa e carvão está na faixa de 32 a 68,4%.

Por outro lado, Chen, Yu e Wei (2015) afirmam que combustíveis de biomassa possuem minerais em proporções fortemente diferente que a do carvão mineral. Os autores também comentam que espécies inorgânicas nos combustíveis constituídos por biomassa, como sais e óxidos alcalinos, podem aumentar os problemas de corrosão, aglomeração e deposição em superfícies de transferência de calor nas caldeiras. Quanto as características de fusão das cinzas de biomassa, dependem do material fundido em alta temperatura composto de silicatos, quartzo e ferrato de potássio (NIU et al., 2013).

No subtópico 2.3.2 serão detalhados os aspectos do carvão composto por resíduo de palma.

2.3.1 Rotas de produção de biocarvão

Segundo Mugaronji et al. (2022a) os biocarvões – biocombustíveis sólidos com características semelhantes aos combustíveis fósseis – podem ser produzidos por processos como pirólise, torrefação ou carbonização hidrotérmica. Tais processos são responsáveis pela remoção de umidade, açúcares de celulose e outros componentes orgânicos.

Segundo os autores, durante a pirólise a biomassa passa por uma pré-secagem e aquecimento na ausência de oxigênio, ocorrendo a decomposição da biomassa em 3 produtos: gases, líquidos e o biocarvão. Nesse processo os voláteis são queimados e o gás de combustão é usado para fornecer energia ao sistema. Os principais parâmetros do processo de pirólise que influenciam nas propriedades e rendimento do biocarvão consistem no tempo de residência, taxa de aquecimento e temperatura de pico. Mian et al.(2019) realizou a pirólise de biomassa em atmosfera inerte de nitrogênio, com aquecimento de 25 a 900°C e taxas de 3, 5 e 10°C/min.

Em relação a torrefação, esse processo também é conhecido como pirólise branda, já que ocorre em temperaturas baixas, entre 200 e 300°C, e em atmosfera anóxica, praticamente sem oxigênio (CASTELLS et al., 2021; MUGORONJI et al., 2022b).

Quanto a carbonização hidrotérmica, trata-se de um pré-tratamento termoquímico em que a biomassa é inserida em água quente para a produção do biocarvão. Nesse procedimento há a remoção de impurezas mecânicas, elementos indesejados, homogeneização, trituração e imersão da biomassa. Feito isso, a biomassa imersa é bombeada para um reator e pressurizada a 25bar por meio de vapor e é aquecida até 220°C. Posteriormente, é adicionado um catalizador para iniciar o processo de decomposição, desidratação e carbonização da biomassa. Por fim, forma-se uma pasta de biocarvão que é seca, umidade entre 5 e 25%, usando o calor residual do processo (MUGORONJI et al., 2022b).

2.3.2 Carvão de resíduo de palma

Chin *et al.*(2019) afirma que são denominados como resíduos de palma os troncos de dendzeiros, as folhas, cachos de frutos vazios, fibras de mesocarpo, efluente de moinho de óleo de palma e cascas de sementes. Certas fábricas de óleo de palma utilizam os resíduos para gerar vapor e energia elétrica. Porém, os troncos e folhas são deixados nas plantações para sua decomposição e cobertura do solo, aplicação sem nenhum valor agregado. Além disso, em certos casos são queimados ao ar livre gerando poeira e gases de chuvas ácidas, como o dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio (LAHIJANI; ZAINAL, 2011).

Outra aplicação que deve ser destacada é a utilização de resíduo de dendê para gerar energia térmica. Segundo Elmay *et al.*(2014), esse resíduo é uma alternativa tecnicamente viável ao uso do carvão mineral em instalações que geram energia térmica. Essa afirmação foi embasada em um experimento em que ambos ficaram nas mesmas condições para conversão dos mesmos em energia térmica. Mostrando que a taxa de transferência de calor por unidade de massa do resíduo apresentou valores na mesma ordem de magnitude do que a do carvão, utilizando-se quantidades suficientemente altas de ar.

Em relação a composição dos resíduos de palma, pode-se observar na Tabela 4 os dados obtidos a partir da caracterização de diferentes tipos de resíduos de palmeira.

Tabela 4. Caracterização por análise imediata e densidades aparente e energética de diferentes tipos de resíduo de palma. Adaptado de El may et al. (2012)

Resíduos de palma	Análise imediata (%), base úmida				Densidade aparente (kg/m ³)	Densidade energética (GJ/m ³)
	Umidade	Material volátil	Carbono fixo	Cinzas		
Folhas	7,1	68,0	9,7	15,2	312	5,9
Ráquis	12,1	73,6	8,3	6,0	173	2,6
Tronco	10,0	71,8	11,5	4,2	213	3,3
Casca de semente	6,4	74,1	17,5	1,2	656	11,4
Poda de caule de fruta	9,8	66,8	16,8	2,8	140	2,1

Conforme consta na Tabela 4, a maior densidade energética dos resíduos de palma encontra-se na casca de semente (11,4 GJ/m³). Além disso, nota-se maior teor de cinza para as folhas da palma (15,2%) e o menor teor para a casca da semente (1,2%). A casca de semente também apresentou o maior valor de carbono fixo (17,5%), indicando que é o resíduo de palma mais viável para aplicações como fonte de carbono para o briquete autorredutor. A Tabela 5 mostra a análise química de cinzas de cacho vazio de palma. Nota-se a presença predominante de SiO₂ (27%) e K₂O (44%). Segundo Asadieraghi e Wan Daud (2014) a presença de espécies metálicas alcalinas e alcalino-terrosas (K, Na, Mg e Ca) pode influenciar na qualidade e quantidade de produtos da gaseificação e da carbonização da biomassa. Geralmente as espécies inorgânicas são mantidas na superfície do carvão vegetal durante a pirólise, em vez de serem volatilizadas. Tais espécies podem catalisar a conversão da biomassa em carvão.

Tabela 5. Composição química das cinzas de cacho vazio de palma. Adaptado de Lahijani e Zainal (2011)

Cacho vazio de palma	%mássica
Na ₂ O	0,55
MgO	4,8
Al ₂ O ₃	0,97
SiO ₂	27
P ₂ O ₅	3,6
SO ₃	2,7
Cl	5,3
K ₂ O	44
CaO	8
TiO ₂	0,08
MnO	0,11
Fe ₂ O ₃	3
NiO	0,01
CuO	0,039
ZnO	0,092
Br	0,018
Rb ₂ O	0,12
SrO	0,03

Para melhor compreensão da estrutura da palmeira e de seus respectivos elementos constituintes, observa-se a Figura 8 com sua representação esquemática e a denominação de suas partes indicadas por setas.

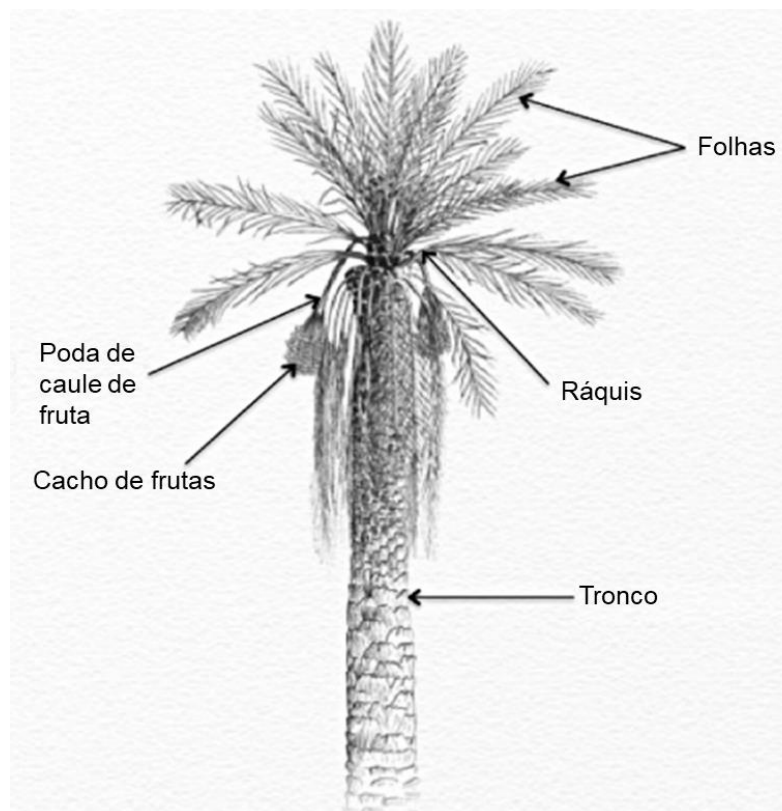


Figura 8. Representação esquemática da palmeira. Adaptado de Elmay *et al.* (2014)

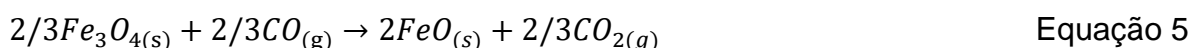
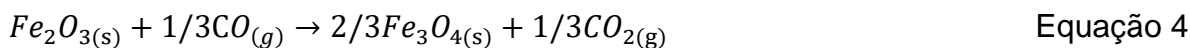
2.4 REDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Na redução de óxidos de ferro utilizando-se carvão, segundo Sem e Pandel (2020), inicialmente uma pequena parcela da redução ocorre pelo contato direto de carbono e as partículas do minério de ferro (Equação 1, Equação 2 e Equação 3). A maior parte da redução ocorre por meio da redução indireta, por monóxido de carbono, gerado por meio de intermediários gasosos liberados no processo de redução.



Em relação à redução dos óxidos de ferro com CO, como é citado por Oh e Noh (2017), ocorre por meio de etapas que envolvem a conversão de Fe_2O_3 para

Fe_3O_4 , de Fe_3O_4 para FeO e, por fim, de FeO para Fe . Chen et al. (2017) afirmam que a primeira etapa, Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , trata-se de uma reação de primeira ordem e que as outras duas etapas ocorrem simultaneamente. Tais etapas são descritas pela Equação 4, Equação 5 e Equação 6.



A Figura 9 mostra uma representação do mecanismo de reação em uma partícula parcialmente reduzida, no processo de redução a base de carvão.

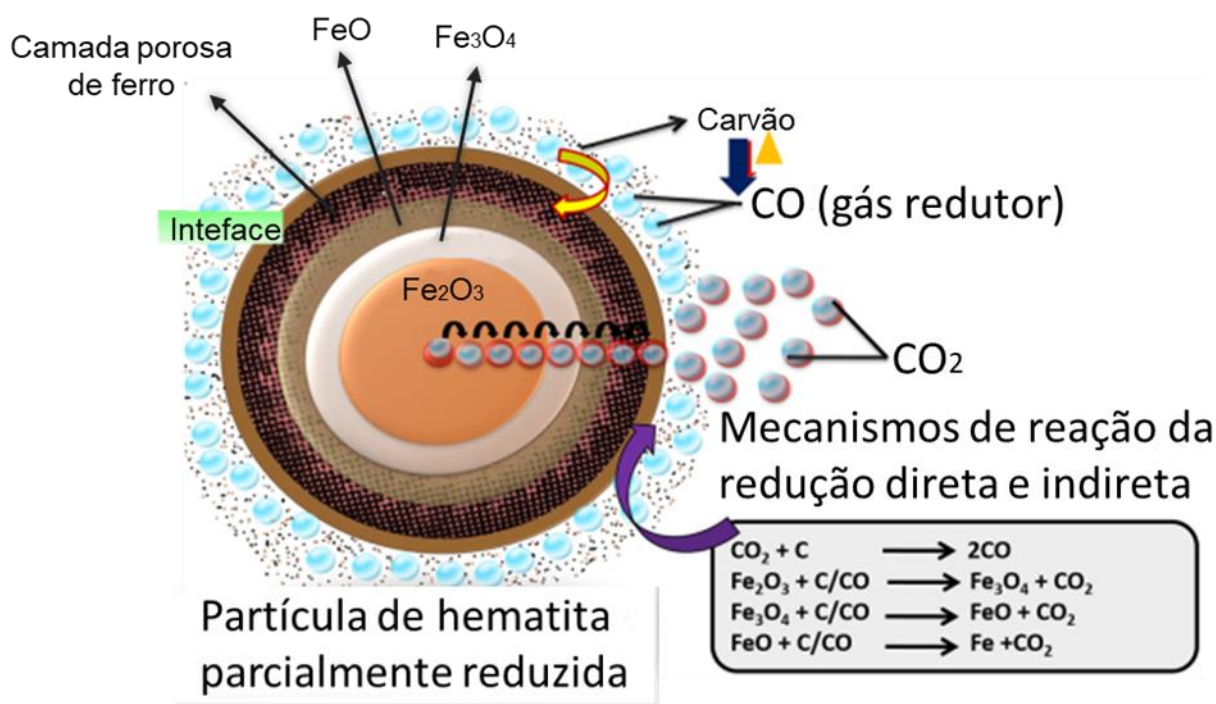


Figura 9. Representação esquemática do mecanismo de redução de uma partícula de minério de ferro parcialmente reduzida na redução a base de carvão. Adaptado de Sen e Pandel (2020)

Nota-se pela Figura 9 que, durante o processo de redução, o aumento da temperatura resulta na geração de CO e CO₂, pela reação de Boudouard e redução dos óxidos de ferro. O carbono e o monóxido de carbono são utilizados como agentes redutores. Entretanto, o monóxido de carbono é responsável pela taxa máxima de redução, uma vez que possui maior fluidez e natureza difusiva,

comparando-se ao carbono sólido. Os agentes redutores são adsorvidos na interface da partícula semi-reduzida, posteriormente os redutores difundem pelas demais camadas de óxidos de ferro. Durante o processo, a hematita é reduzida a formas menos oxidadas de óxidos de ferro, conforme equações mostradas anteriormente (Equação 1 a Equação 6), e, por fim, ao ferro metálico. Todo o processo ilustrado na Figura 9 ocorre acima de 570°C (SEN; PANDEL, 2020).

A redução dos óxidos de ferro também pode ser feita utilizando-se H₂ como gás redutor, sendo as reações de redução representadas na Equação 7, Equação 8 e Equação 9 (COLETI, 2019).



Em relação a termodinâmica do processo de redução, segundo Noldin Jr (2002) a termodinâmica dos óxidos de ferro define se uma reação ocorrerá ou não, a partir do equilíbrio entre as fases dos óxidos e os agentes redutores utilizados no processo.

Para compreensão da termodinâmica envolvida nesse processo, e simultânea comparação com a redução de óxidos de ferro feita com hidrogênio, será apresentada na Figura 10 o diagrama de Baur–Glässner, que mostra as áreas estáveis de diferentes fases dos óxidos de ferro conforme é feita a variação de temperatura e do grau de oxidação do gás. Sendo esse último definido como os componentes do gás oxidados divididos pela soma dos componentes oxidáveis e oxidados do gás, em outras palavras, trata-se da razão entre as frações molares dos gases dos produtos e a mistura total de gases que reagem. (KINACI; LICHTENEGGER; SCHNEIDERBAUER, 2020; LIU et al., 2021). Essa razão indica a força de redução do gás, uma vez que, quanto menor for o grau de oxidação do gás ou mistura gasosa, maior será sua força de redução (SPREITZER; SCHENK, 2019).

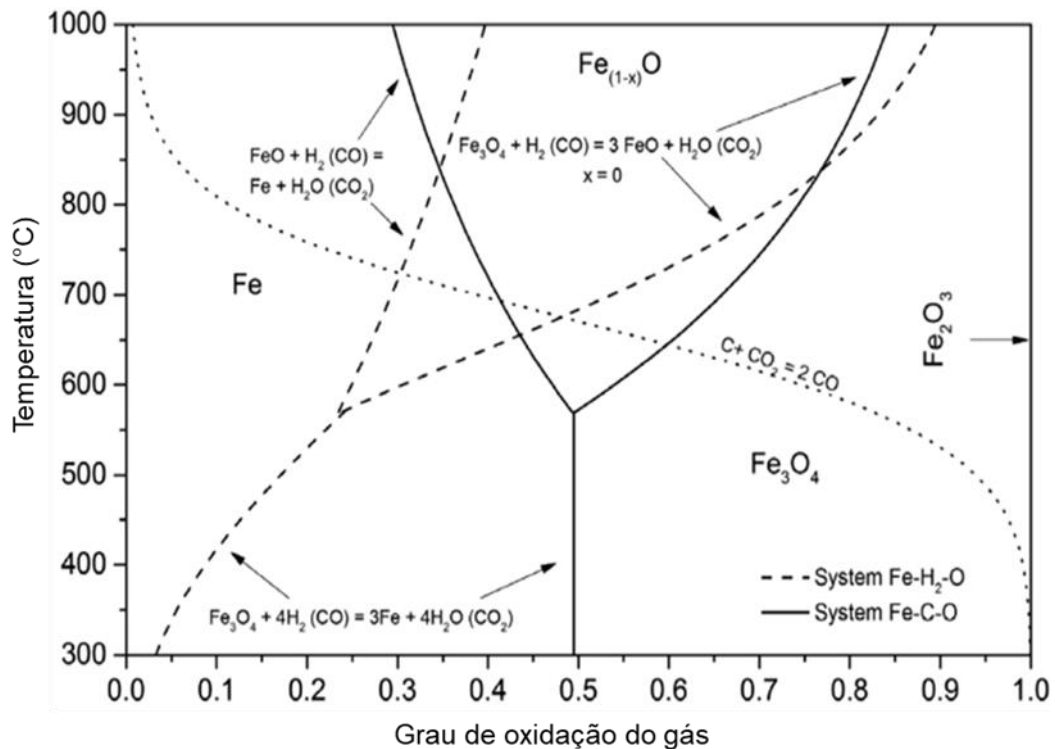
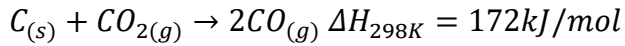


Figura 10. Diagrama de Baur–Glössner para sistemas Fe–O–H₂ e Fe–O–C incluindo a reação de Boudouard para 1bar e atividade do carbono igual a 1. Adaptado de Spreitzer e Schenk (2019)

Na Figura 10 é possível observar que, no tocante ao sistema Fe–O–H₂, quanto maior é a temperatura, maior é a área de estabilidade do ferro metálico. Indicando que a redução com H₂ deve ocorrer nas maiores temperaturas possíveis, do ponto de vista termodinâmico. Logo, teoricamente, o aumento de temperatura resulta em um aumento na utilização do gás e na capacidade de redução. Em decorrência disso, Abu Tahari *et al.* (2020) afirma que o CO é um redutor melhor para iniciar o processo de redução que o H₂.

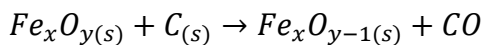
A Figura 10 também evidencia a linha de equilíbrio da reação de Boudouard, Equação 10 (KONG *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2020), também chamada de reação de gaseificação do carbono. Sendo essa uma etapa fundamental na redução dos óxidos de ferro (VIEGAS *et al.*, 2020). Van Deventer e Visser (1987) demonstraram que a reação de Boudouard desempenha um papel predominante no controle da taxa de redução dos óxidos de ferro.



Equação 10

Segundo Spreitzer e Schenk (2019), essa linha de equilíbrio separa o diagrama em duas áreas. Caso uma mistura gasosa composta por CO e CO₂ tenha uma composição e temperatura abaixo da linha de equilíbrio, vai ocorrer a precipitação do carbono. Algo que pode impedir a redução dos óxidos de ferro. Por outro lado, no caso de a mistura gasosa estar acima dessa linha, não impedirá a redução de ocorrer. Outro importante aspecto citado pelo autor sobre essa linha é que ela depende da pressão e da atividade do carbono. Outros aspectos da reação de Boudouard serão especificados no subtópico 2.4.1.

A representação da reação global de redução carbotérmica, levando em conta as etapas descritas pela Equação 4 a Equação 6, descreve a redução dos óxidos de ferro pelo carbono e consta na Equação 11. (BUZIN, 2009)



Equação 11

Seguindo com a análise da Figura 10, observa-se que a área da fase de ferro metálico se expande no sistema de Fe-C-O conforme a temperatura diminui, porém apenas é viável realizar a redução em certas temperaturas, geralmente acima de 900°C, por questões cinéticas, uma vez que o processo seria muito lento para temperaturas menores (LIU et al., 2021; SPREITZER; SCHENK, 2019). Segundo Abu Tahari *et al.* (2020), a redução utilizando CO se completa em temperatura ligeiramente maior do que a usando H₂, uma vez que ocorre, adicionalmente, a reação de cementação, transformação da wustita (FeO) em carboneto de ferro (Fe₃C). Logo o carboneto de ferro é responsável pelo retardamento da reação.

Para melhor compreensão da proporção das fases formadas ao longo do processo de redução com gás CO e com H₂ como agentes redutores, será apresentada na Figura 11.

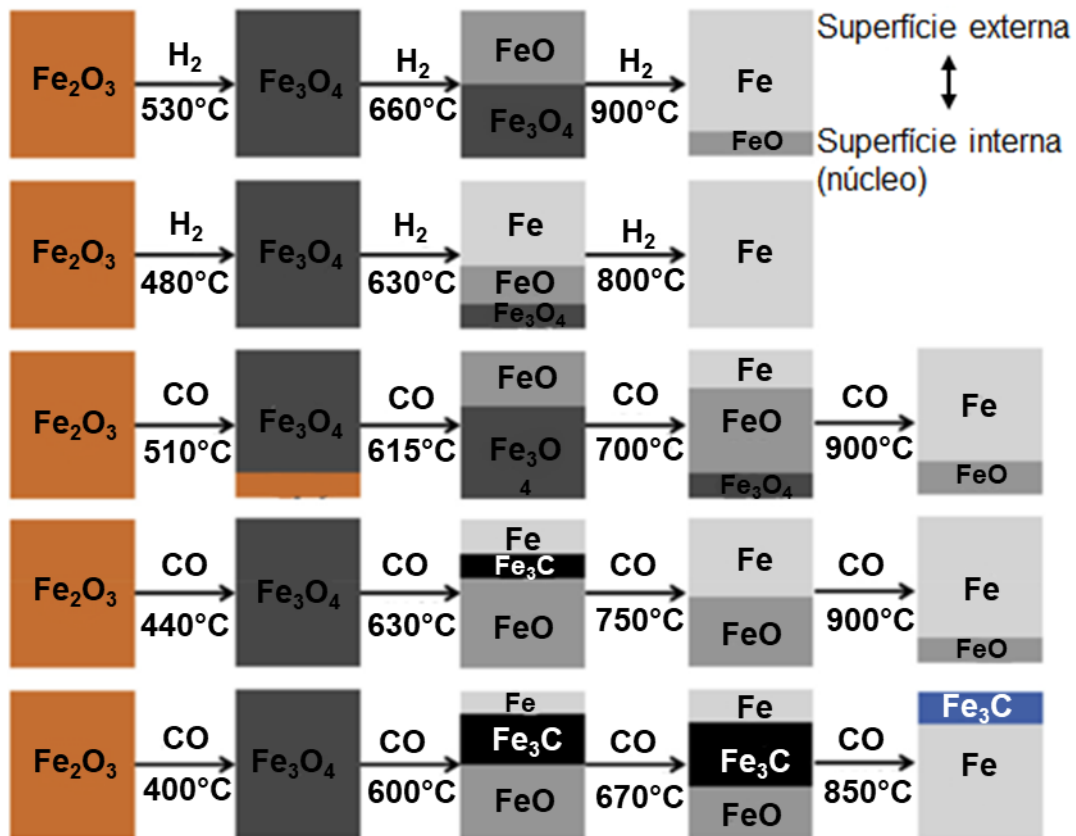


Figura 11. Transformação de fase da hematita durante a redução em diferentes concentrações de H₂ e de CO. Adaptado de Abu Tahari et al.(2020)

A Figura 11 mostra que, nas condições avaliadas, a hematita é completamente reduzida a magnetita, em temperaturas na faixa de 400 a 530°C, com exceção da condição de 10%CO a 510°C, que possui resquícios de hematita no núcleo. Nota-se também que, a conversão de magnetita para wustita só se inicia após a completa conversão de hematita para magnetita. Na faixa de temperatura de 600-660°C, há a conversão de magnetita para wustita a partir da superfície externa da magnetita. Determinadas condições, 20%H₂, 20%CO e 40%CO, já apresentam ferro metálico e Fe₃C nessa faixa de temperatura. Por fim, nota-se que, com 20% de H₂, é possível se obter redução completa a 800°C. Para 10%H₂ nota-se a presença de wustita no núcleo que ainda não reagiu com os gases redutores. Quanto às atmosferas de CO, na faixa de 700-750°C, observa-se que está ocorrendo a última etapa de redução com 20%CO, uma vez que há wustita e magnetita presentes. Para 10%CO, há fases de Fe₃O₄, FeO e Fe, indicando que o núcleo ainda não foi

completamente convertido em wustita. Aumentando-se a temperatura para 900°C nas condições de 10 e 20%CO, nota-se que houve a redução parcial da wustita a ferro metálico, uma vez que há remanescentes de wustita no núcleo. Para 40%CO na atmosfera redutora a 670°C, há a presença de Fe₃C na camada intermediária entre FeO e Fe na superfície externa. Aumentando-se a temperatura para 850°C, observa-se a redução completa dos óxidos de ferro e a formação de austenita (Fe,C ou γ-Fe) (ABU TAHARI et al., 2020).

2.4.1 Reação de Boudouard

Segundo Yang et al. (2020) a reação de Boudouard consiste na reação de dióxido de carbono com carbono para produzir monóxido de carbono (Equação 10) e sua entalpia de formação é 172kJ/mol, indicando que é endotérmica. O uso do CO₂ em processos de gaseificação consiste em uma alternativa confiável e de longo prazo para reduzir o acúmulo de CO₂ na atmosfera. Em relação a outras formas de se utilizar esse gás, a qualidade do gás de ventilação gerado por qualquer tipo de indústria, pode ser otimizada utilizando a gaseificação do carvão como um tipo de pós-tratamento, garantindo que o CO₂ residual seja convertido majoritariamente em CO.

Em relação ao uso da gaseificação do carbono na siderurgia, Moon e Sahajwalla (2003) afirmam que, apesar de haver poucas dúvidas sobre a forte influência da reação de Boudouard na redução carbotérmica de minérios de ferro, o grau de controle dessa reação ainda não é muito claro. Segundo Zi Zhao et al. (2021), ainda é necessária uma compreensão completa do mecanismo de gaseificação durante os processos siderúrgicos. Algo que pode ser justificado pelo uso inadequado de modelos cinéticos que descrevem o processo de redução carbotérmica. Por outro lado, Zi Zhao et al. (2021) promoveu uma visão teórica sobre a compreensão clássica da reação de Boudouard na gaseificação do coque acompanhada da grafitação de camadas de carbono enrugadas. Conseguindo estabelecer uma relação essencial entre a resistência física da fonte de carbono e a reação de gaseificação. Fornecendo uma base teórica para a melhor utilização de

carvões em alto-forno. Seus resultados evidenciaram que a etapa controladora da taxa de reação de Boudouard é a reação elementar, em que CO_2 oxida átomos de carbono na camada de carbono livre de defeitos.

De acordo com Buzin (2009), no estudo do termodinâmico do processo de redução carbotérmica do minério de ferro, o sistema binário C-O encontra-se entre os mais importantes. Consistindo em um equilíbrio, entre misturas gasosas de CO e CO_2 e o carbono. Na Figura 12, observa-se uma representação da curva de Boudouard com atividade do carbono igual a 1, com referência na grafita, pressão total do sistema igual a 1 atm e desconsiderando a existência de qualquer outra fase no sistema.

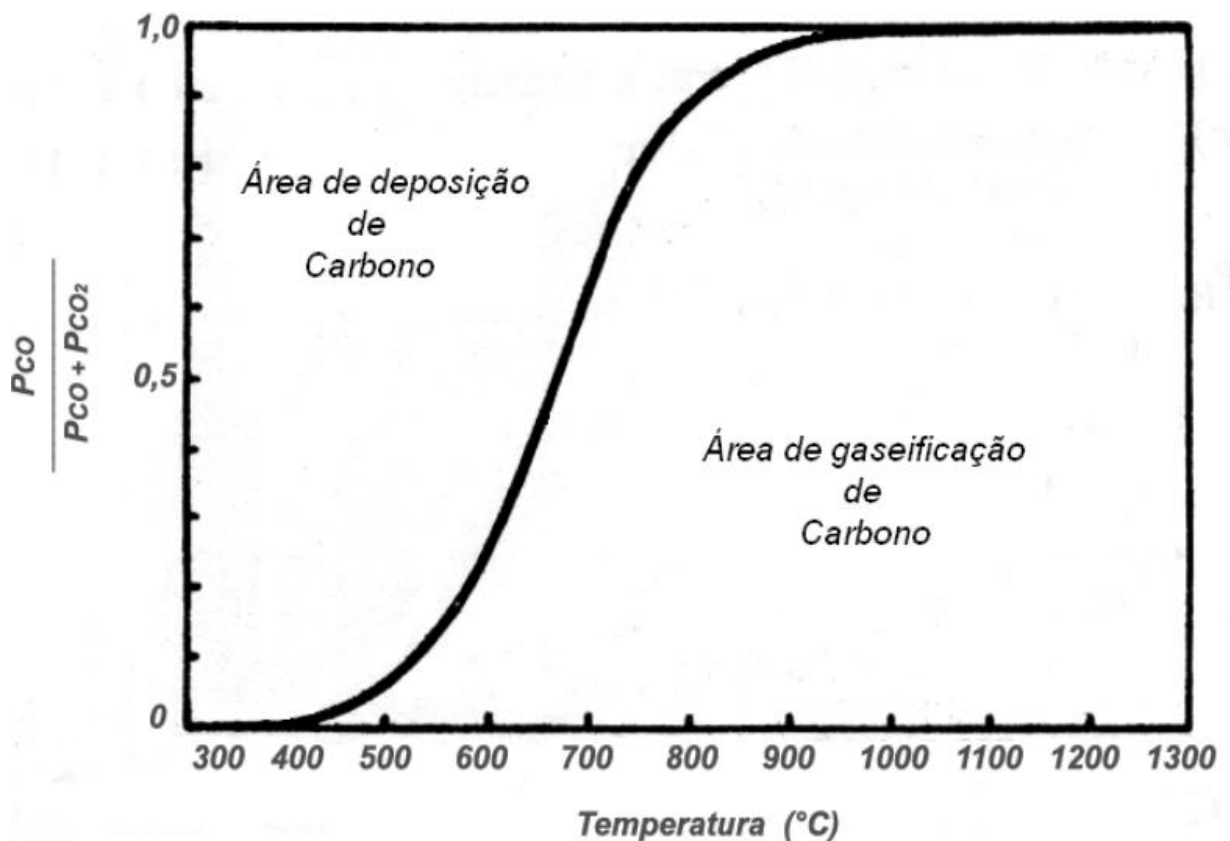


Figura 12. Diagrama de C-O – Curva de Boudouard (BUZIN, 2009)

De acordo com o que é observado na Figura 12, nas temperaturas mais baixas, região esquerda do diagrama, ocorre a deposição do carbono. Segundo o autor, nessa região o CO_2 é mais estável, ou seja, a reação tende a ocorrer na ordem inversa, ocorrendo a decomposição do CO em C e CO_2 . Resultando na

deposição de fuligem ou cementação do ferro – deposição de carbono. Sendo essa, a origem do carbono presente no ferro dos processos industriais que utilizam o CO como gás redutor. No entanto, essa decomposição não atinge o equilíbrio de forma completa por causa de questões cinéticas, logo permanece em uma região de mistura metaestável de gases.

Quanto a temperaturas maiores, região direita do diagrama de C-O, nota-se a predominância da gaseificação do carbono, ou seja, ocorre a reação de Boudouard na ordem direta, uma vez que, como é afirmado por Li *et al.* (2020), trata-se de uma reação endotérmica com entalpia de 173kJ/mol sob condições padrão de temperatura e pressão.

Buzin (2009), ressalta que certos fatores modificam a curva de Boudouard, tais como temperatura, composição do gases, pressão total e atividade do carbono que se deposita. Há como exemplo o deslocamento da curva para a direita quando se aumenta a pressão, conforme é demonstrado por Almpanis-Lekkas, Weiss e Wukovits (2016), que fizeram uma análise da sensibilidade do equilíbrio de Boudouard conforme se aumenta a pressão no sistema. A análise foi feita por meio de simulações de 1mol de CO como alimentação e submetido a diferentes temperaturas e pressões. Os autores obtiveram resultados compatíveis com a literatura (REED, 1971) nas faixas de temperatura de 400 – 1500K e pressões de 1, 5 e 10atm, como pode ser observado na Figura 13. Onde constam dados simulados por meio da combinação de Gproms – software de modelagem e simulação de processos – e ChemApp – ferramenta de programação de termoquímica computacional.

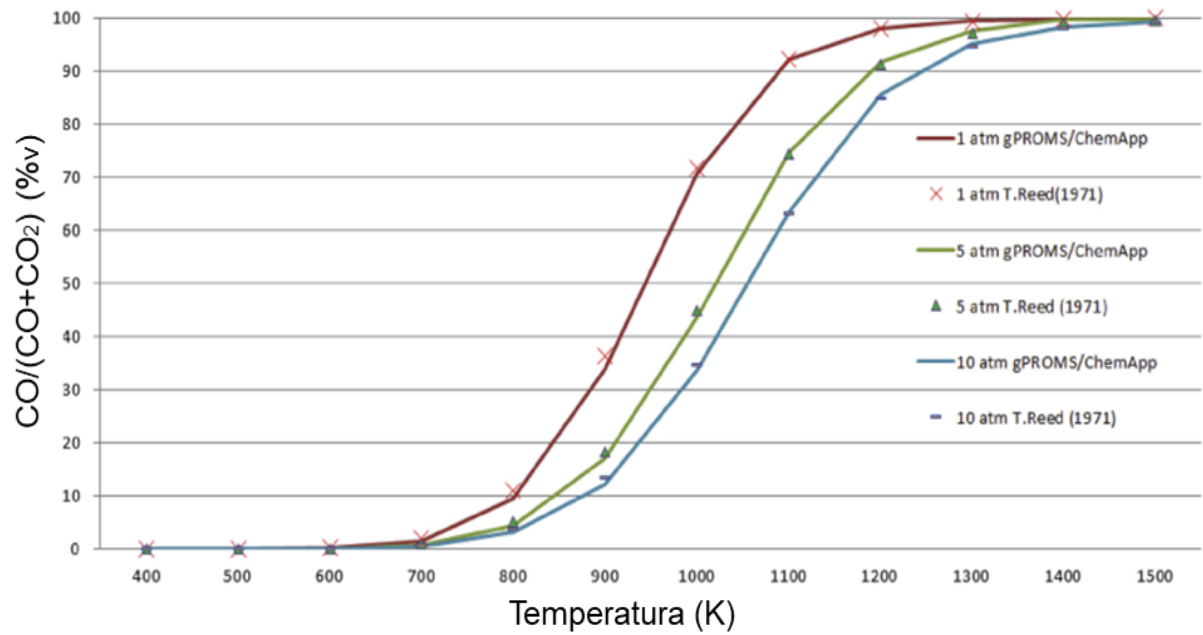


Figura 13. Análise da sensibilidade do equilíbrio de Boudouard à variação de temperatura e pressão. Adaptado de Almpanis-Lekkas, Weiss e Wukovits (2016)

Como foi dito anteriormente, a reação de Boudouard é fundamental para o processo de redução carbotérmica dos óxidos de ferro e sua influência é evidenciada no diagrama de chaudião da Figura 14.

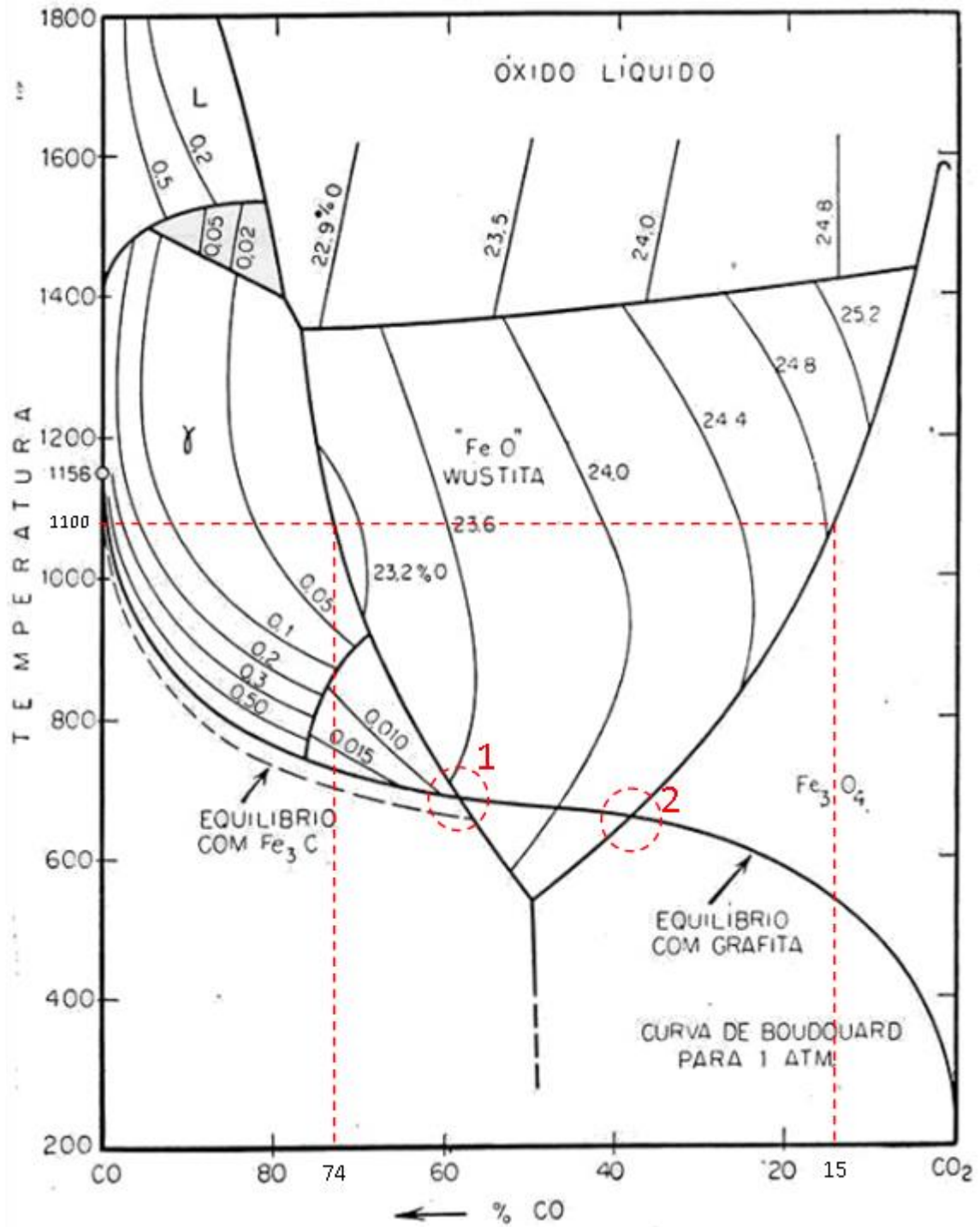


Figura 14. Diagrama de Chaudron (NOLDIN JR., 2002)

No diagrama de Chaudron, observa-se as fases estáveis em diferentes valores de temperatura e composições de gases CO e CO₂ no sistema. Pode-se notar também a curva de Boudouard cruzando o diagrama.

Segundo Buzin (2009), o ponto 1, onde há a intersecção da curva de equilíbrio wustita-ferro com a curva de Boudouard, indica a temperatura e composição gasosa mínima para ocorrer a redução de FeO para Fe, cerca de 58%CO e 670°C. Em relação ao ponto 2, observa-se que, apenas para temperaturas acima de 650°C, a magnetita pode reduzir para wustita em determinadas composições gasosas. Além disso, o autor destaca uma questão não prevista termodinamicamente no diagrama de Chaudron que é a redução direta de magnetita para ferro metálico ocorrendo em temperaturas abaixo de 570°C em certas composições de atmosfera redutora. Algo que ocorre em decorrência da diferença cinética entre a reação de decomposição do monóxido de carbono e da reação de redução da magnetita.

Outro destaque que consta na Figura 14 consiste na suposição de uma redução ocorrendo isotermicamente a 1100°C, observa-se que cada fase estável dos óxidos de ferro necessita de uma certa porcentagem de CO. Portanto, para redução de Fe₃O₄ para FeO é necessária uma porcentagem maior que 15% de CO e para redução de FeO para Fe, deve-se ter mais que 74% de CO na atmosfera redutora.

2.4.2 Diagrama de fases Fe-O

Hidayat *et al.*(2015) afirma que o sistema Fe-O é fundamental para modelagem termodinâmica de espinélio multicomponente, wustita e escória. Sendo esses modelos úteis para metalurgia e petrologia.

Segundo Reis (2008), os óxidos de ferro existem em 3 diferentes formas, que são Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeO, os dois últimos não possuem estequiometria exata, ou seja, a sua fórmula química consiste em uma aproximação da sua composição. Quanto ao Fe₂O₃, sua composição é fixa (60% de átomos de oxigênio e 40% de átomos de ferro trivalente). Trata-se de um óxido com cristalização em duas diferentes formas, denominadas α-Fe₂O₃ – hematita e γ-Fe₂O₃ – maguemita.

As fases sólidas estáveis em um sistema Fe-O a 0,1Mpa são, de acordo com Wriedt (1991), as seguintes:

- solução sólida terminal tem uma faixa estreita de composição designada como ferrita (αFe) ou (δFe), sendo utilizada a primeira denominação para temperaturas abaixo de 912°C e a segunda para temperaturas acima de 1392°C ;

- na faixa de temperatura de 912 a 1392°C , solução sólida terminal CFC (Cúbico de Face Centrada) chamada de austenita (γFe), Abu Tahari et al. (2020) observou a presença de austenita a 850°C na redução da hematita em atmosfera de CO/N_2 , com 40%CO;

- óxido CFC denominado como FeO , Fe_xO , Fe_{1-x}O , FeO_{1+x} , FeO_x (algumas vezes com valores de x específicos), pode ser subdivido em regiões com diferentes graus de ordem e tipos, uma vez que possui várias composições;

- o Fe_3O_4 que é monoclinico e quase estequiométrico para temperaturas abaixo de -149°C e é fcc acima dessa temperatura, também possui diversas composições para altas temperaturas;

- óxido romboédrico, com fórmula química Fe_2O_3 , é quase estequiométrico em baixas temperaturas e possui diferentes formas em altas temperaturas.

Para melhor compreensão de como funciona do sistema Fe-O, observa-se a Figura 15 com o diagrama Fe-O, evidenciando as fases mais estáveis dos óxidos de ferro conforme se varia a temperatura e a porcentagem de oxigênio.

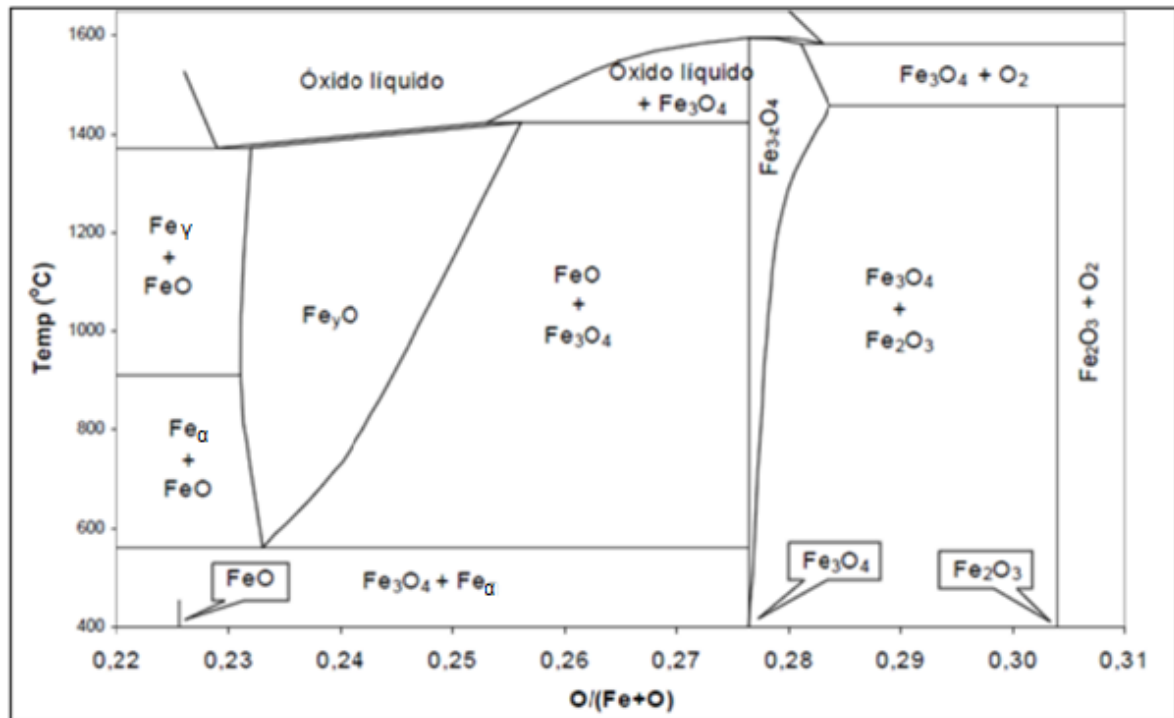


Figura 15. Diagrama com a estabilidade dos óxidos de ferro com a temperatura em função da porcentagem de oxigênio (REIS, 2008, p. 9)

A Figura 15 evidencia a questão de o FeO ser instável para temperaturas abaixo de 560°C, ponto em que ela se decompõe em Fe α e magnetita, mas pode ser com facilidade resfriada e mantida em um estado metaestável (NOLDIN Jr., 2002).

Noldin Jr. (2002) também comenta sobre as estruturas das fases presentes no diagrama Fe-O, tais como a da hematita com estrutura HC (hexagonal compacta), a da magnetita com estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido e os tipos de reticulado cristalino do ferro metálico. Sendo esses últimos o reticulado cúbico de corpo centrado, para o α -Fe e δ -Fe, e o reticulado cúbico de corpo centrado, para o γ -Fe.

2.5 AUTORREDUÇÃO

O processo de autorredução pode ser descrito como a redução dos óxidos de ferro presentes no minério de ferro, ou em alguma outra fonte de ferro, por meio de

intermediários gasosos (MOURÃO, 1988) (CO e CO₂), gerados a partir da gaseificação do carbono e da redução dos óxidos de ferro presentes no aglomerado autorredutor (BAGATINI et al., 2020). Como fonte de carbono, pode-se utilizar carvões de resíduos agroindustriais ou carvão vegetal, substituindo o uso do carvão mineral (COLETI et al., 2020; KOWITWARANGKUL; BABICH; SENK, 2014). Buzin (2009) comenta que o conceito principal da autorredução se encontra no fato do agente responsável pela redução, fonte de carbono, estar intimamente misturado com a fonte de ferro. Havendo também a adição de outras substâncias, como escorificantes.

Diversas pesquisas têm sido feitas no âmbito da autorredução, tais como o estudo de Bagatini et al.(2021), referente à redução de minério de ferro por meio de voláteis de biomassa, o estudo de Higuchi, Kunitomo e Nomura (2021), sobre o comportamento reativo de aglomerados autorredutores em alto-forno, o estudo da cinética de autorredução de misturas de minério de ferro e biomassa por Rocha et al.(2016) e a pesquisa sobre a produção de ferro-gusa utilizando biomassa como agente redutor feita por Srivastava, Kawatra e Eisele. (2013).

Dentre os fatos que incentivam a pesquisa acerca da autorredução, encontram-se as suas vantagens, como: reduzir a demanda por coque na produção de ferro metálico, devido a versatilidade dessa rota de redução de óxidos de ferro, permitindo o uso de fontes alternativas de materiais carbonáceos; a redução da temperatura de processo, reduzindo, conseqüentemente, custos com energia; e também a sua versatilidade quanto ao tipo de fonte de óxido de ferro, uma vez que é possível utilizar finos de resíduo siderúrgicos, como poeira de forno básico a oxigênio e de forno de arco elétrico (COLETI et al., 2020; NOLDIN; COX; D'ABREU, 2008; ROCHA et al., 2016).

Outras vantagens incluem: tratar-se de um processo ambientalmente amigável; ter uma taxa de consumo de carbono comparável ou melhor que a do alto-forno e emissões de CO₂ menores ou comparáveis; viabilidade econômica devido a capacidade de se utilizar infraestruturas e instalações já existentes, servindo de alternativa aos alto-fornos (NOLDIN; COX; D'ABREU, 2008; NOLDIN JR.; CONTRUCCI; D'ABREU, 2005; ROCHA et al., 2019).

Quanto ao mecanismo e reações que envolvem o processo de autorredução, cabe ressaltar que se assemelham com o que foi apresentado sobre redução de óxidos de ferro a base de carvão (Figura 9) . Uma vez que a hematita é reduzida até ferro metálico em 3 etapas (Equação 4, Equação 5 e Equação 6), por outro lado a reação de Boudouard passa a ser a fonte de gás redutor, monóxido de carbono, através da gaseificação do carbono presente no carvão contido no aglomerado autorredutor (SUN et al., 2016). Sendo a reação de Boudouard a etapa controladora da cinética global da autorredução (MOURÃO, 1988; OH; NOH, 2017; VIEGAS et al., 2020). Os demais pormenores acerca da cinética e mecanismos de reação encontram-se no subtópico 2.5.1.

2.5.1 Estudo cinético

O estudo cinético consiste em uma importante forma de se determinar os parâmetros cinéticos, velocidade e mecanismos controladores das reações. Como exemplo de parâmetros cinéticos há a energia de ativação, o coeficiente pré-exponencial e a ordem e reação (CHEN et al., 2017; COLETI, 2019; JUNCA, 2014).

Wei et al. (2016) estudou a cinética envolvida na redução de óxidos de ferro com biomassa e concluiu que pode ser dividida em dois estágios. Consistindo na redução por carbono volátil e na redução por carbono não volátil. Os dois estágios apresentam diminuição do tempo de redução conforme se aumenta a temperatura. Outra questão levantada pelo autor foi que a primeira redução é controlada pela difusão gasosa e a segunda é controlada pela gaseificação do carbono. A Figura 16 ilustra o processo de redução com a biomassa e os principais mecanismos que o envolvem.

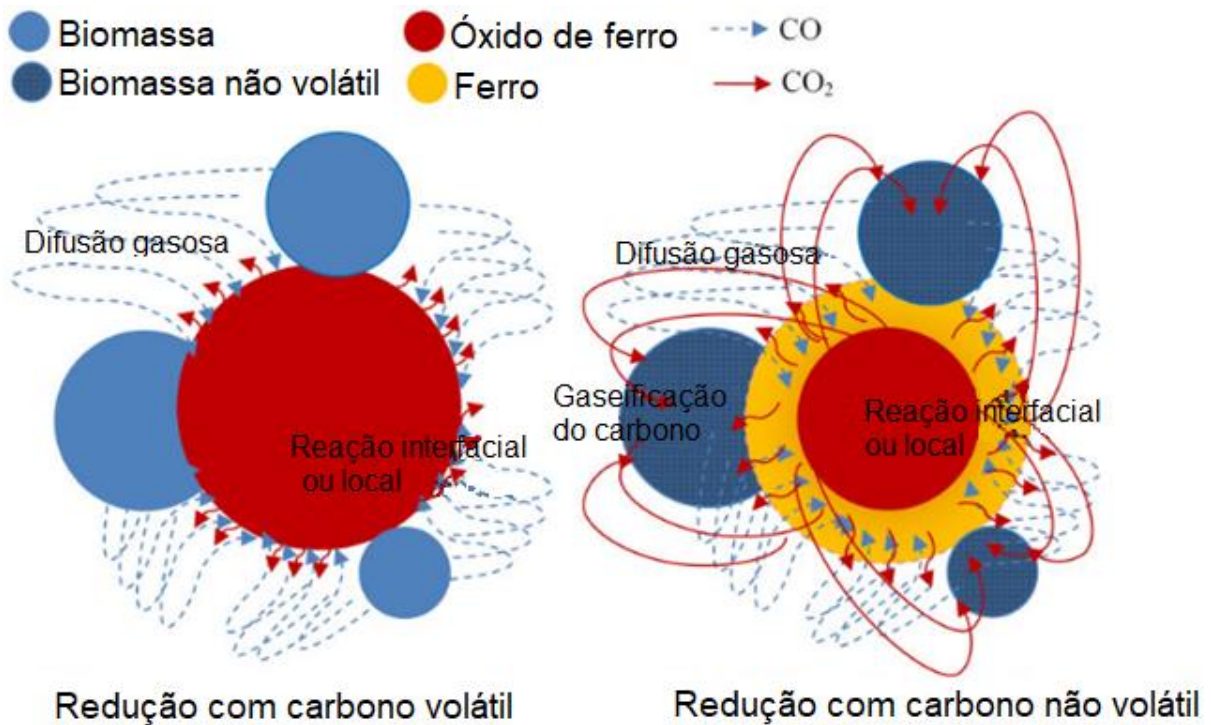


Figura 16. Esquema da redução do minério de ferro utilizando biomassa como fonte de carbono. Adaptado de Wei et al. (2016)

Pode-se notar os dois estágios de redução do minério de ferro pelo carbono da biomassa. Observa-se que a etapa de redução com carbono volátil consiste em uma reação gás-sólido causada pela difusão do CO gerado pela biomassa na superfície do minério de ferro. Logo após essa etapa, está evidenciada na Figura 16 a etapa principal da redução do minério, que é a redução com carbono não volátil. Onde o gás gerado pela gaseificação do carbono se difunde pela camada porosa de ferro até alcançar a camada limite de Fe_xO_y .

Além disso, Wei et al.(2016) também comentam sobre a principal etapa de redução, que o CO reage com o Fe_xO_y e o CO_2 é gerado na interface da reação. Também pode ocorrer a reoxidação do Fe_xO_y e o CO_2 é liberado percorrendo a camada de ferro sólido poroso até alcançar a superfície.

Segundo Sun e Lu (1999), que fizeram uma ampla investigação teórica da cinética e mecanismos de redução do minério de ferro em aglomerados autorredutores, a cinética de autorredução é um processo complexo, envolvendo a simultânea transferência de calor, transferência de massa e reações químicas

heterogêneas (reação gás-sólido). Uma das conclusões dos autores foi que a transferência de calor por meio da camada de produto e dentro da mistura de reagentes sólidos é a etapa controladora da taxa de redução. Uma vez que o meio poroso tem baixa condutividade térmica e a reação de gaseificação do carbono é endotérmica.

Em decorrência da complexidade que envolve a autorredução, diversos autores (BAGATINI et al., 2020, 2021; COLETI et al., 2020; SUN et al., 2016; TANG et al., 2021; XU et al., 2018a, 2018b) pesquisaram acerca dos fatores que influenciam nesse tipo de reação. Sun et al. (2016) estudaram a cinética, o grau de redução e a taxa de redução de misturas de minério de ferro e carvão mineral com diferentes relações molares de C/O (Carbono disponível para a redução/oxigênio a ser removido dos óxidos de ferro). Concluindo que a temperatura influencia de forma diretamente proporcional o grau de redução, levando em conta que a taxa de redução aumenta inicialmente, se estabiliza e, por fim, decresce. Também concluíram que a taxa de aquecimento e a relação C/O tem um impacto relevante na taxa e grau de redução. Sendo que, o aumento da taxa de aquecimento resulta na diminuição do grau de redução e no aumento da taxa de redução. Para temperaturas acima de 880°C, o aumento da relação C/O resulta no aumento da taxa e grau de redução. Os autores também afirmaram que a taxa de aquecimento tem um efeito mais significativo do que a relação C/O na redução do minério de ferro.

Xu et al. (2018b) avaliaram a influência dos tipos de minério de ferro na resistência física, gaseificação por CO₂ e volume dos aglomerados autorreductores. Chegando à conclusão de que o tipo de minério de ferro tem pouco efeito sobre a dilatação do briquete durante o processo de autorredução. A quantidade de minério adicionada tem uma influência maior que o tipo de minério na variação de volume do briquete. Os autores também concluíram que a adição de minério de ferro ocasiona um forte decréscimo na resistência do briquete. Além disso, determinaram que a quantidade e o tipo de minério de ferro não influenciam no mecanismo de gaseificação. No entanto, a quantidade de minério de ferro no briquete influencia na temperatura inicial de gaseificação do carbono.

De acordo com Xu *et al.* (2018a), a adição de minério de ferro ao briquete de carvão resulta em uma redução da taxa máxima de reação de 0,52 para 0,32min⁻¹ em uma temperatura de 450°C e há um novo estágio de reação violenta que ocorre a 1030°C. Além disso, o autor obteve em seu estudo taxas máximas de reação semelhantes para 3 diferentes tipos de minério de ferro no briquete a 1030°C, os tipos utilizados foram limonita, hematita e hematita oolítica. As taxas obtidas ficaram na faixa de 0,21 a 0,27min⁻¹. Algo que indica que o tipo de minério de ferro dificilmente afeta a taxa desvolatilização do briquete de carvão-minério de ferro. Por outro lado, ele influencia na taxa de redução e de gaseificação do carvão. Adicionalmente, o autor afirma que quanto maior for a capacidade de redução do minério de ferro, pior serão as propriedades de coqueificação do briquete.

Para se compreender mais detalhadamente as etapas de redução do Fe₂O₃ e visualizar a localização de cada fase dos óxidos de ferro durante o processo, observa-se a Figura 17. Onde nota-se o estado inicial do minério de ferro (a), a redução de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (b), ocorrendo primeiro na região mais externa do minério e prosseguindo para o centro até que só haja Fe₃O₄ (c). Posteriormente, ocorre simultaneamente duas etapas de reação, uma em que o Fe₃O₄ é reduzido a FeO e outra em que o FeO é reduzido a ferro metálico (d). Essas reações ocorrem da região externa para a interna do minério e, ao término do processo de redução, há somente ferro metálico (Fe).

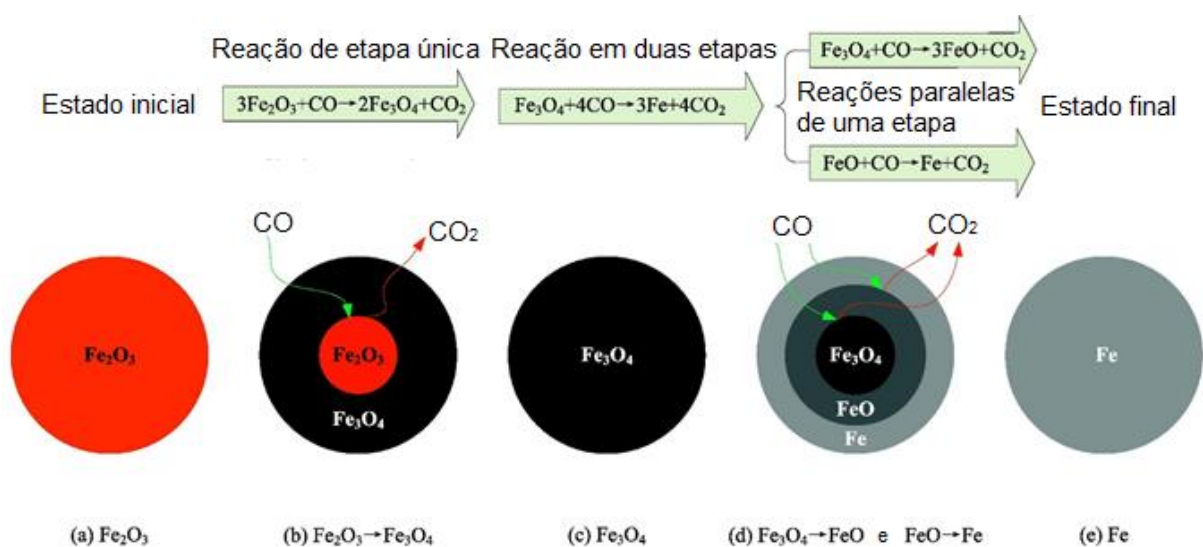


Figura 17. Representação esquemática da redução da hematita a ferro metálico e suas respectivas etapas de reação. Adaptado de Chen *et al.* (2017)

Bagatini et al. (2020) afirmam que a autorredução possui vantagens cinéticas, uma vez que os reagentes estão misturados no briquete e a pressão parcial do gás redutor dentro do aglomerado é alta. O uso de biomassa no briquete oferece outras vantagens, como a redução parcial dos óxidos de ferro por meio dos voláteis que compõem de 70 a 75% da biomassa. Além disso, os óxidos de ferro têm um efeito catalítico no craqueamento do alcatrão gerado pela gaseificação da biomassa, aumentando o valor calorífico do gás ou do óleo (BAGATINI et al., 2021). Coleti et al. (2020) ressalta outras vantagens de se utilizar biomassa na autorredução, como produção mais barata de energia, redução do impacto ambiental causada por resíduos agroindustriais e sua destinação final, e o uso de madeira de reflorestamento ou resíduos carbonáceos (TANG et al., 2021). Buzin (2009) também comenta a vantagem da maior área superficial disponível para as reações de redução na mistura dos reagentes no aglomerado autorredutor.

Nota-se que a cinética da autorredução e os fatores que a influenciam foram amplamente estudados pelos autores citados anteriormente. No subtópico 2.5.2 serão detalhadas as equações cinéticas que descrevem os mecanismos de reação de redução dos óxidos de ferro e fornecem parâmetros cinéticos, como a ordem de reação, velocidade de reação, energia de ativação, coeficiente pré-exponencial (COLETI, 2019; JUNCA, 2014; RESTIVO, 2003).

2.5.2 Equações cinéticas

Segundo Wang et al. (2017), os modelos cinéticos e mecanismos envolvidos nas reações gás-sólido da redução dos óxidos de ferro estão bem estabelecidos. Sendo geralmente concluído que as taxas de redução podem ser afetadas por fatores cinéticos químicos ou por transferência de massa ou calor. Por outro lado, os autores afirmam que as etapas intermediárias de redução apresentam discordância na literatura quanto aos dados cinéticos apresentados.

Diversos autores (JUNCA et al., 2015; PINEAU; KANARI; GABALLAH, 2007; QU et al., 2019; SANTOS et al., 2021; XU et al., 2018a; ZHENG et al., 2018) observaram como mecanismo controlador de reação de redução dos óxidos de ferro

a difusão. Por outro lado, outros autores (BAGATINI et al., 2020; BAI et al., 2018; DILMAÇ, 2021) também observaram mecanismos de reação química ou controle misto por reação química interfacial e difusão interna

Para se analisar a cinética de uma reação, existem métodos isotérmicos (DILMAÇ, 2021; HU et al., 2018a; QU et al., 2019) , quase-isotérmicos (COLETI et al., 2020; JUNCA, 2014; JUNCA et al., 2015; RESTIVO, 2003; SANTOS et al., 2021) e não isotérmicos (BAGATINI et al., 2020, 2021; BAI et al., 2018; DILMAÇ, 2021; KHASRAW et al., 2021; TIERNAN; BARNES; PARKES, 2001; XU et al., 2018a). No método isotérmico a análise é feita a partir do aquecimento do óxido de ferro em atmosfera inerte até a temperatura de interesse, ao se alcançar essa temperatura o gás inerte é trocado por gás redutor, como o gás CO, e a temperatura é mantida no patamar por um determinado tempo (DILMAÇ, 2021).

Em relação aos métodos quase-isotérmicos, destaca-se o método chamado Forced Stepwise Isothermal Analysis (FSIA), em que é feita a programação da temperatura em etapas isotérmicas e não isotérmicas. Assim como foi feito por Coleti et al. (2020), que investigou a autorredução de óxidos de ferro na faixa de 700-1100°C com isotermas de 25 minutos a cada 50°C. Junca (2014) utilizou o mesmo método na faixa de 500-1100°C com isotermas de 15 minutos a cada 50°C, no estudo da redução de poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco.

Quanto aos métodos não isotérmicos, esses têm sido amplamente utilizados no estudo da autorredução (BAGATINI et al., 2020, 2021; XU et al., 2018a, 2018b), uma vez que permite o acompanhamento de todas as reações que ocorrem durante as etapas de redução dos óxidos de ferro e gaseificação da fonte de carbono.

Esses métodos de investigação cinética fornecem os dados necessários para o cálculo dos parâmetros cinéticos das reações de redução ou autorredução. Iniciando-se pelo cálculo da fração reagida (α), que consta na Equação 12 (JUNCA, 2014; PIOTROWSKI et al., 2005; SANTOS et al., 2021).

$$A = (m_0 - m_T)/(m_0 - m_f)$$

Equação 12

Sendo que:

m_0 é a massa inicial;

Mt é a massa da amostra na temperatura T;

mf é a massa final da amostra.

A partir da fração reagida é possível calcular a taxa de perda de massa ao longo do tempo de redução, expressa pelo método diferencial que consta na Equação 13 (JUNCA, 2014).

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

Nessa equação k obedece a lei de Arrhenius e $f(\alpha)$ são funções utilizadas em modelos cinéticos que descrevem a reação gás-sólido (JUNCA et al., 2015). A lei de Arrhenius é definida pela Equação 14.

$$k = A \times \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{Equação 14}$$

Nessa equação, A é o coeficiente pré-exponencial (min^{-1}), Ea (kJ/mol) é a energia de ativação aparente da amostra, T a temperatura e R a constante universal dos gases.

Substituindo o k pela sua expressão equivalente, evidenciada na Equação 14, obtém-se a Equação 15 (XU et al., 2018a). Onde β é a taxa de aquecimento empregada no método não isotérmico.

$$\frac{D\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Equação 15}$$

O método integral aplicado a Equação 15 é representado na Equação 16 (KHASRAW et al., 2021).

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) dT \quad \text{Equação 16}$$

Por meio da integração de Coats-Redfern na Equação 16, obtém-se a Equação 17 (DILMAÇ, 2021; XU et al., 2018a; ZHENG et al., 2018).

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) - \frac{E}{RT} \quad \text{Equação 17}$$

A Equação 17 é utilizada para traçar curvas experimentais de acordo com os dados fornecidos pela análise não isotérmica. Sendo que o eixo Y é o lado esquerdo da equação $\left(\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right)\right)$ e o eixo X é o $1/T$ no lado direito da equação. A partir da curva, é obtida a equação de reta e assim pode-se determinar a energia de ativação, a partir do seu coeficiente angular (Equação 18), e o coeficiente pré-exponencial (Equação 19), a partir do coeficiente linear (XU et al., 2018a).

$$E = -axR \quad \text{Equação 18}$$

$$A = \frac{e^{bx} \beta Ea}{R} \quad \text{Equação 19}$$

Onde “a” é o coeficiente angular na Equação 18 e “b” é o coeficiente linear na Equação 19.

Na Tabela 6, observa-se diferentes modelos cinéticos diferenciais e integrais utilizados para determinação do mecanismo cinético para reações heterogêneas do tipo gás-sólido.

Tabela 6. Modelos cinéticos diferenciais e integrais para reações heterogêneas do tipo gás-sólido. Adaptado de Xu et al. (2018a), Junca et al. (2016) e Junca (2014)

Mecanismo		Sigla	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reação química	n=1	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
	n=2	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
	n=3	F3	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-1} - 1]/2$
Difusão	Difusão unidimensional	D1	$1/\alpha$	$\alpha^2/2$
	Difusão bidimensional	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
	Difusão tridimensional (função Jander)	D3	$1,5(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
	Difusão tridimensional função Ginstling-Brounshten)	D4	$1,5[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Nucleação aleatória e crescimento de núcleo	Duas dimensões	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
	Três dimensões	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$

2.5.3 Método de Coats-Redfern

A integral de Coats-Redfern vem sendo amplamente utilizada para estudos cinéticos referentes a reações como: a redução do minério de ferro por CO; a pirólise não isotérmica de carvão mineral e resíduo agrícolas; pirólise de fibras superficiais de palmeira; avaliação do comportamento da fusão de cinzas de misturas de casca de eucalipto e lignito; decomposição térmica de casca de arroz; a combustão não isotérmica da biomassa; a autorredução de briquetes de minério de ferro e carvão mineral; a decomposição do minério de goethita em diferentes taxas de aquecimento (ASHRAF; SATTAR; MUNIR, 2019; CHEN; YU; WEI, 2015; DILMAÇ, 2021; HU et al., 2018b; RAZA et al., 2022; SAKHIYA et al., 2021; XU et al., 2018a).

Trata-se de um método que, foi testado e comparado com outros tipos de estudos cinéticos, sendo assim consolidada a sua confiabilidade. Dilmaç et al. (2021) comparou métodos isotérmicos e não isotérmicos para estudar a redução de minério de ferro por CO. Para tanto, os autores utilizaram modelos modelísticos e sem modelo, tais como as integrais de Coats-Redfern, de Flynn-Wall-Ozawa, de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e a diferencial de Friedman. Concluindo-se que foi possível confirmar, a partir do método não isotérmico de Coats-Redfern, os modelos cinéticos fornecidos por métodos isotérmicos.

Mian et al. (2019) realizou um estudo cinético da pirólise de pellets de biomassa usando o modelo de energia de ativação distribuída e o método de Coats-Redfern. Demonstrando que as energias de ativação obtidas por ambos os métodos foram semelhantes, confirmando a precisão desses estudos cinéticos.

Castells et al. (2021) investigou a cinética de combustão de resíduo de palma utilizando o método de Coats-Redfern e o de Freeman-Carroll. Os autores concluíram que o método de Coats-Redfern apresenta melhores correlações a cinética de reação estudada quando comparado ao método de Freeman-Carroll.

3 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência mecânica, determinar a redutibilidade e estudar a cinética da redução de briquetes com resíduo de palma como agente redutor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da presente pesquisa, a metodologia foi dividida em 6 partes. Na primeira parte, as matérias-primas passaram inicialmente por uma etapa de homogeneização e quarteamento em quarteador tipo Jones. Feito isso, as amostras foram armazenadas em alíquotas menores para as caracterizações físicas e químicas. Para o resíduo de palma foi necessário moer o material em um moinho de facas com grelhas de 9, 6 e 3mm, antes de se realizar sua homogeneização e quarteamento.

Na segunda parte, foram caracterizadas as matérias-primas e os briquetes autorredutores, enviados por uma empresa siderúrgica. Na terceira parte, foram feitos testes de resistência mecânica nos briquetes autorredutores. Na quarta parte, foram feitas reduções dos briquetes em termobalança, em forno de redução e em mufla. A quinta parte consistiu na caracterização dos produtos reduzidos em forno. A sexta parte consistiu no estudo cinético da redução dos briquetes autorredutores. O fluxograma presente na Figura 18 esquematiza resumidamente a sequência e as análises feitas ao longo do trabalho.

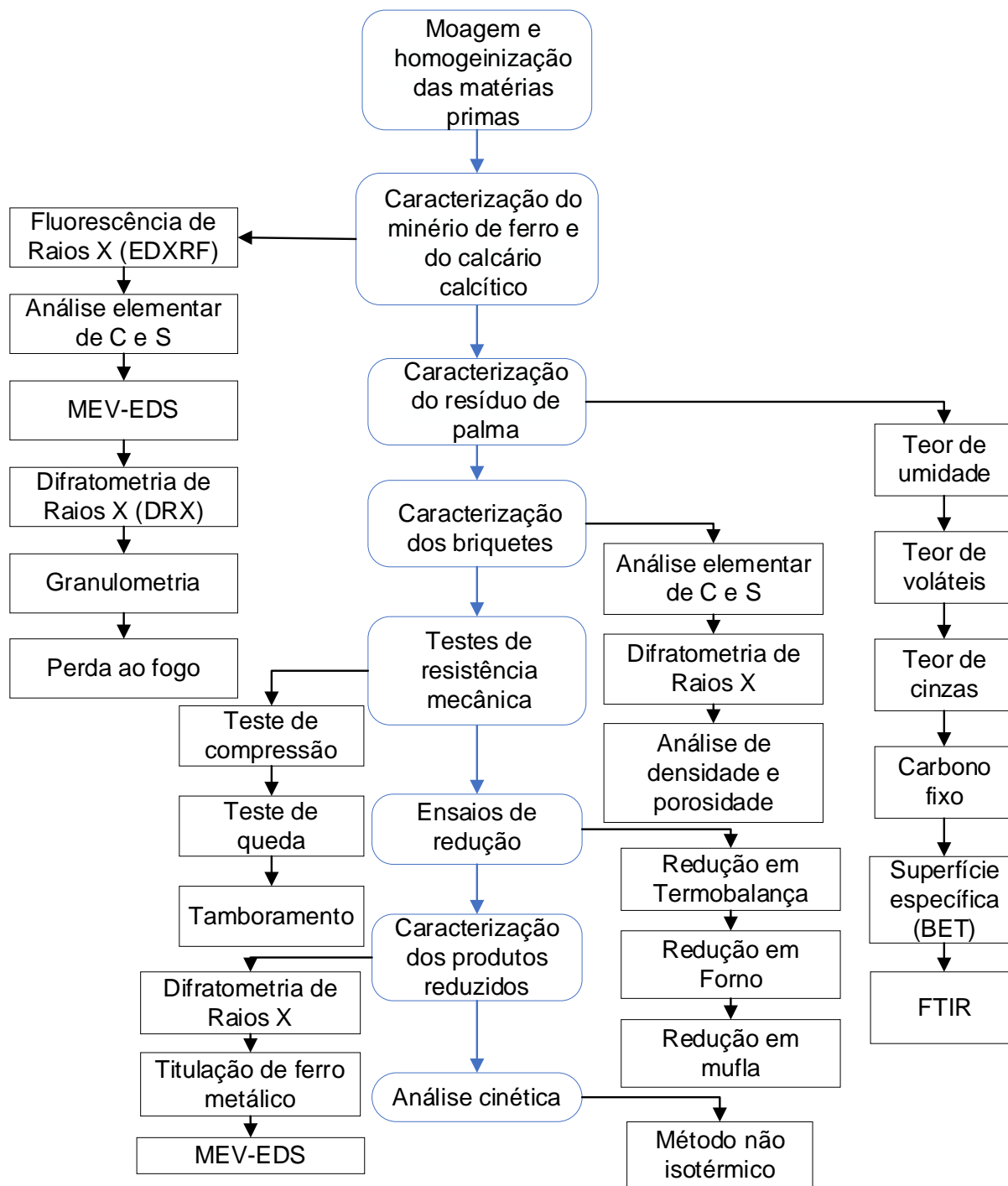


Figura 18. Fluxograma da metodologia

Na Figura 18, a sigla MEV-EDS significa microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada e FTIR significa que foi feita análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMA

As matérias-primas caracterizadas foram minério de ferro, calcário calcítico e resíduo de palma. Os métodos e instrumentos de análise utilizados descritos nos subtópicos 4.1.1 e 4.1.2.

4.1.1 Caracterização do minério de ferro e do calcário calcítico

Para a determinação da composição do minério de ferro e do calcário calcítico foram feitas análises de fluorescência de Raios X (EDXRF) em um equipamento PANalytical Epsilon 3XL e análise química por espectrometria de infravermelho de C e S (ELTRA CS-2000).

Também foi realizado a observação do minério em microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado (Phenom ProX). Foi utilizado um detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15kV.

As fases do calcário foram caracterizadas por difração de Raios X. O equipamento (Miniflex 300 – Rigaku) utilizado possui radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), potência de 30kv e 10Ma. As análises foram realizadas entre 3 a 100°, com passos de 0,02° e velocidade de 1,5°/min. Também foi utilizado o método de Rietveld para quantificar as fases presentes no minério de ferro, com passos de 0,02 e tempo de passos de 4 segundos.

A perda ao fogo do minério de ferro e perda por calcinação do calcário calcítico foram realizadas a 1000°C, em atmosfera ambiente, por 60min em uma mufla Jung modelo LF612.

Por fim, foi realizada a análise granulométrica do minério de ferro por difração a laser (Malvern Panalytical – Mastersizer 2000), utilizando-se água como meio dispersante.

4.1.2 Caracterização do resíduo de palma

O resíduo de palma foi caracterizado antes do processo de carbonização, feito pela empresa siderúrgica que forneceu a biomassa. Isso foi feito visando sua comparação ao biocarvão feito a partir dela. O processo de carbonização consistiu em aquecer o resíduo de palma até 600°C e mantê-lo nessa temperatura por 12h. A quantificação da umidade presente no resíduo de palma foi feita por meio de um medidor de umidade por infravermelho (GEHAKA IV2000), o modo de medição foi o automático (auto-dry) a 60°C. A determinação dos voláteis foi feita por meio da biomassa seca colocada em cadinhos de alumina com tampa e deixada por 10 minutos em uma mufla a 900°C. Sendo a massa perdida durante esse período considerada o teor de voláteis. Em relação ao teor de cinzas, sua determinação foi feita utilizando a biomassa desvolatilizada. A biomassa foi colocada em cadinho sem tampa e aquecida até 550°C, ficando nessa temperatura por 4h. O cálculo do carbono fixo foi feito por meio da subtração do teor de voláteis e o teor de cinzas da amostra. Considerando os testes feitos em base seca.

Também foi feito o ensaio de análise de área superficial por meio do método das isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Antes da medição a amostra foi degaseificada em vácuo a 120°C por 12h e foi utilizado nitrogênio como gás de adsorção.

Além disso, foi realizada a análise em Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR Tensor 27) do resíduo de palma e do biocarvão. Utilizando-se pastilhas de KBr e o intervalo do número de onda foi de 400 a 4000cm⁻¹. O resíduo de palma e o biocarvão foram moídos e secos por 24h antes de ser feita a análise no equipamento.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES

Os briquetes autorredutores foram analisados por difratometria de Raios X entre 20 a 100°, com passos de 0,02° e velocidade de 1,5°/min

A análise de carbono e enxofre foi feita em espectrômetro de infravermelho (ELTRA CS-2000), com 200mg de briquete moído manualmente em almofariz.

Além disso, também foi determinada a porosidade, densidade real e aparente dos briquetes. A densidade aparente foi feita utilizando uma seção do briquete com formato próximo a de um cubo, medindo-se suas dimensões com um paquímetro e pesando o cubo em balança analítica. A densidade real foi feita por picnometria, utilizando-se o pó do briquete moído manualmente em almofariz. Método também utilizado por Junca (2014) para determinação da porosidade. As etapas do procedimento de picnômetro são as seguintes:

- Pesou-se massa do picnômetro vazio (A_1);
- Adicionou-se água destilada no picnômetro;
- Encaminhou-se para banho de ultrassom, mantido por 2min, para remoção de bolhas de ar;
- Tampou-se o picnômetro e foi feita a secagem da parede externa do mesmo;
- Posteriormente, o picnômetro com água foi pesado (A_4);
- Pesou-se a massa do briquete moído, cerca de 0,3g;
- Transferiu-se a amostra para o picnômetro e foi adicionado água destilada;
- O picnômetro foi levado para um banho ultrassom e mantido nele por 2min;
- Tampou-se o picnômetro e secou-se as paredes do mesmo;
- Pesagem do conjunto picnômetro, água e amostra (A_3).

A densidade real foi calculada a partir da Equação 20 (SAMPAIO; SILVA, 2007).

$$D_r = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)}$$

Equação 20

Onde:

D_r – Densidade real;

A_1 – Massa do picnômetro;

A_2 – Massa do picnômetro + amostra;

A_3 – Massa do picnômetro + amostra + água;

A_4 – Massa do picnômetro + água.

A partir dos dados de densidade real e densidade aparente, foi possível calcular a porosidade dos briquetes utilizando a Equação 21 (JUNCA, 2014).

$$\varepsilon = \left[1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right] \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

ε é a porosidade;

ρ_{ap} é a densidade aparente

ρ_r é a densidade real

Na Tabela 7, observa-se as porcentagens de cada matéria-prima utilizada na confecção dos briquetes fornecidos pela empresa siderúrgica. Os resíduos de palma utilizados consistem em fibra, tronco e majoritariamente cacho vazio. O fluxante utilizado foi o calcário calcítico (CaCO_3) e o ligante não foi informado pela empresa que confeccionou os briquetes.

Tabela 7. Porcentagem das matérias-primas utilizadas na formulação de cada tipo de briquete autorredutor utilizado no presente estudo

Matérias-primas	% em massa		
Minério de ferro pellet feed	66,75	62,05	57,95
Carvão de resíduo de palma	12,2	17	21,3
Fluxante	13,5	13,4	13,2
Ligantes	7,5	7,5	7,5

Na Figura 19, observa-se o aspecto do briquete autorredutor.

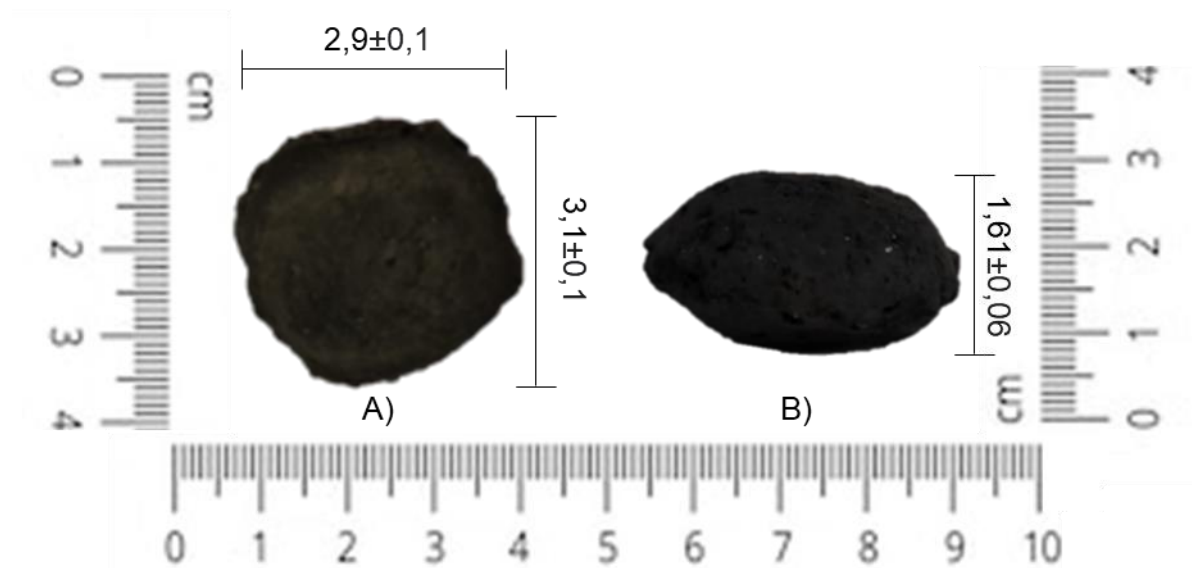


Figura 19. Aspecto do briquete autorredutor. A) Vista superior. B) Vista lateral.

4.3 TESTES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Para determinar a resistência mecânica dos briquetes autorredutores foram feitos testes de tamboramento, compressão e teste de queda. Cada teste será detalhado nos subtópicos 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3. A resistência do briquete é uma propriedade importante, uma vez que evita a geração de finos, durante transporte, carregamento do forno e manuseio, e garante a manutenção da permeabilidade do forno.

4.3.1 Teste de compressão

A compressão dos briquetes foi realizada para determinação de sua resistência mecânica a uma tensão de compressão vertical, simulando condições em que os briquetes são submetidos durante o processo de transporte, armazenamento e quando estão no forno de redução.

O teste de resistência a compressão foi feito seguindo o procedimento realizado por Varon Cardona (2017) em seu estudo que envolveu a caracterização do briquetes de biocarvão como uma alternativa sustentável para produção de ferro gusa. Foi feito o posicionamento de um briquete dentro de uma máquina universal de ensaios mecânicos (Emic, DL10.000) e a compressão feita na direção vertical, utilizando-se uma célula de força de 1000kgf. O teste foi realizado até a ruptura do briquete, utilizando-se uma velocidade de $3\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A força máxima de compressão que o briquete suportou foi registrada para determinação e comparação da resistência física dos diferentes tipos de briquetes. Além disso, o ensaio foi feito 3 vezes para determinação do erro inerente a análise.

4.3.2 Teste de queda

Assim como o teste de compressão, o teste de queda, também conhecido como *shatter test*, foi feito com o objetivo simular determinadas condições a que o briquete é submetido, tais como manuseio e transporte, para avaliar a tendência do briquete de gerar finos. Segundo Sávio (2019), as normas referentes aos testes de queda geralmente são referentes a investigação da degradação do sinter de minério de ferro causada pela sua queda quando transportado da planta de sinterização para o alto-forno. Sendo necessária a adaptação das normas para outros tipos de aglomerados e aplicações.

Sendo assim o ensaio utilizado no presente estudo uma adaptação a norma NBR10633 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011).

O teste de queda foi feito utilizando o aparato observado na representação esquemática da Figura 20.

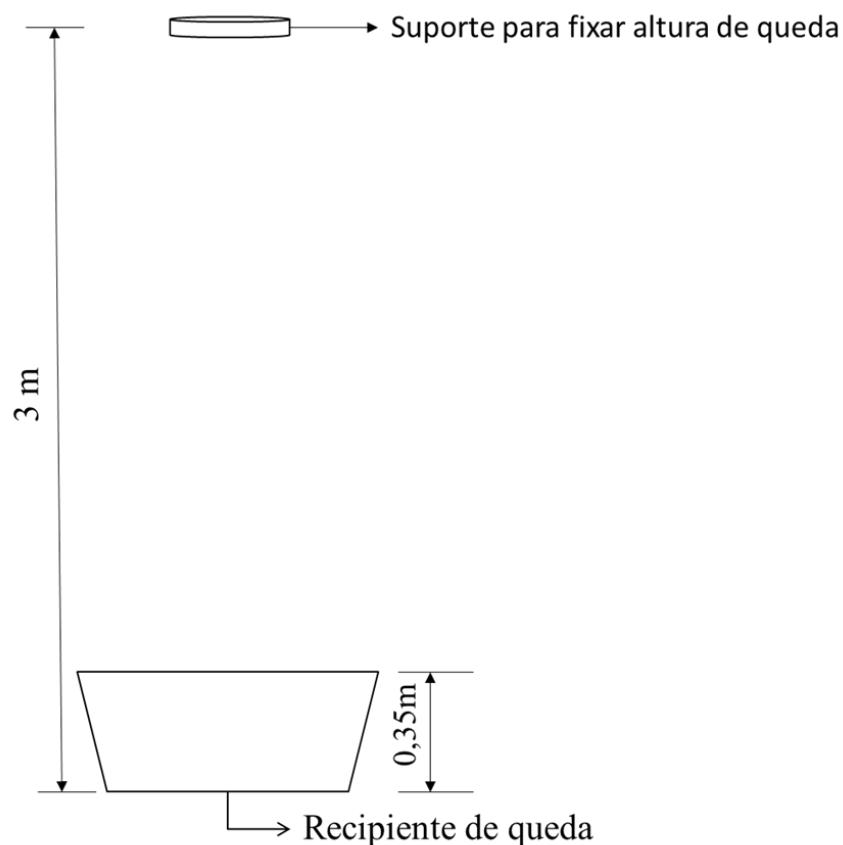


Figura 20. Representação esquemática do aparato utilizado no teste de queda

A metodologia empregada consistiu em 15 quedas consecutivas de 3m de altura em um recipiente de aço com uma porção de 3 briquetes. Posteriormente a queda, o material foi peneirado manualmente em peneira 0,5mm para determinação da porcentagem de finos menores que 0,5mm gerados após as quedas (SÁVIO, 2019). O aparato utilizado para fixar a altura e colher os finos gerados durante a queda consta na Figura 20. O ensaio foi repetido 3 vezes para determinação do erro de análise.

4.3.3 Tamboramento

O teste de tamboramento é feito visando a determinação da geração de finos causada por abrasão do briquete quando está em contato com as paredes do forno

e com a carga (TELLES, 2015). Além disso, esse processo mede a friabilidade do material, tendência do mesmo a gerar pó quando passa por processos de manuseio ou durante o transporte e armazenamento (ZANELLA, 2018)

Nesse procedimento foram colocados 10 briquetes (m_0) dos briquetes no tambor adaptado em betoneira, conforme na Figura 21, que foi tampado para evitar a perda de material. Feito isso, o tambor girou por 7min com uma velocidade de 28rpm/min \pm 1rpm/min. Resultando em aproximadamente 200 revoluções no total. Após as revoluções, aguardou-se 2min antes de abrir a tampa colocada na betoneira, para que a poeira se assentasse. Posteriormente, o material foi retirado do tambor, sua massa foi registrada e foi levado para o processo de peneiramento. Esse processo foi feito manualmente e utilizou-se de peneiras de 6,35mm, 500 μ m. Sendo a massa em cada peneira também medida e registrada. Em relação ao registro da peneira de 500 μ m, foi acrescentada no mesmo a massa do material que foi perdida durante o tamboramento e peneiramento. Todo esse procedimento segue o que é indicado pela NBRISO3271 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), norma desenvolvida para determinar os índices de tamboramento e abrasão do minério de ferro.

Na Figura 21 pode-se observar o misturador utilizado para o teste de tamboramento, trata-se de uma betoneira com uma tampa para garantir que os briquetes não caíam durante o ensaio.

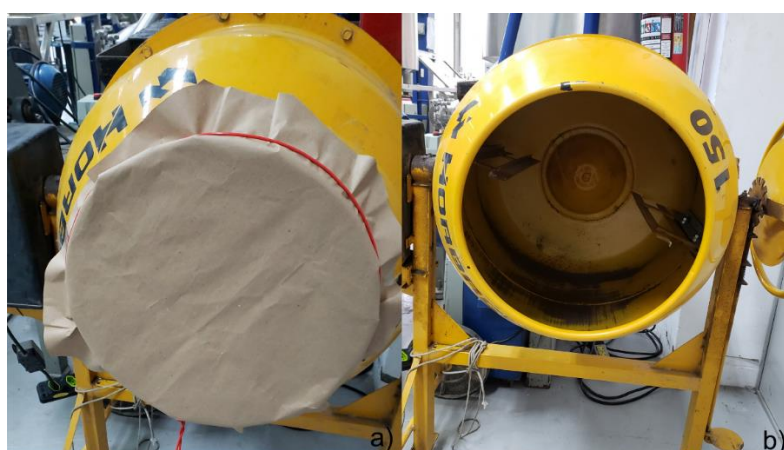


Figura 21. a) Betoneira e tampa usada no ensaio. b) Interior da betoneira adaptada com aletas na superfície interna

Após realizar o teste de tamboramento e registrar as massas do ensaio, foi determinado se os briquetes foram aprovados ou não no teste de acordo com índice de tamboramento (IT) e o índice de abrasão (AI) calculado pela Equação 22 e Equação 23, respectivamente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018). Nessa equação, P_f consiste na massa retida na peneira de 6,30mm e P_i é a massa inicial de ensaio. A aprovação ocorre quando IT é maior ou igual a 60%, caso seja menor deverá ser repetido o teste.(DUARTE, 2016)

Além disso, o teste foi feito 3 vezes com cada tipo de briquete para determinação do desvio padrão da análise.

$$IT = \frac{P_f}{P_i} \quad \text{Equação 22}$$

$$AI = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 23}$$

4.4 REDUÇÃO EM FORNO

A análise termogravimétrica foi realizada em um forno de análise de redução com uma balança acoplada acima do forno, como pode ser observado na Figura 22. A análise foi feita visando a avaliação do comportamento térmico ao longo do processo de redução. O uso do forno de redução permite aumentar a quantidade de amostra e o tamanho do briquete autorredutor. Algo que possibilita a obtenção de resultados mais próximos aos obtidos em processos de escala industrial quando comparado ao ensaio de redução em termobalança. O briquete utilizado possui dimensões de cerca de 15cm³ foi utilizada uma porção de briquetes com massa equivalente a 250g.

Foram realizados ensaios com patamares de 30min em temperaturas de 600, 800 e 1000°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 7°C/min e o fluxo de argônio utilizado foi de 1L/min. Após o ensaio de redução foram feitas análises de difratometria de Raios X e titulação de ferro metálico, descritas no subtópico 4.4.1. O

tempo de patamar de 30min foi escolhido por ser o tempo convencionalmente empregado no processo de redução de briquetes autorredutores em forno Tecnoired.



Figura 22. Forno utilizado para análise de redução

A Figura 22 mostra o aspecto do forno de redução utilizado nos ensaios e na Figura 23 observa-se a representação esquemática desse forno, incluindo o seu interior com elementos como o termopar, suporte metálico para amostra, resistência de aquecimento e material isolante térmico.

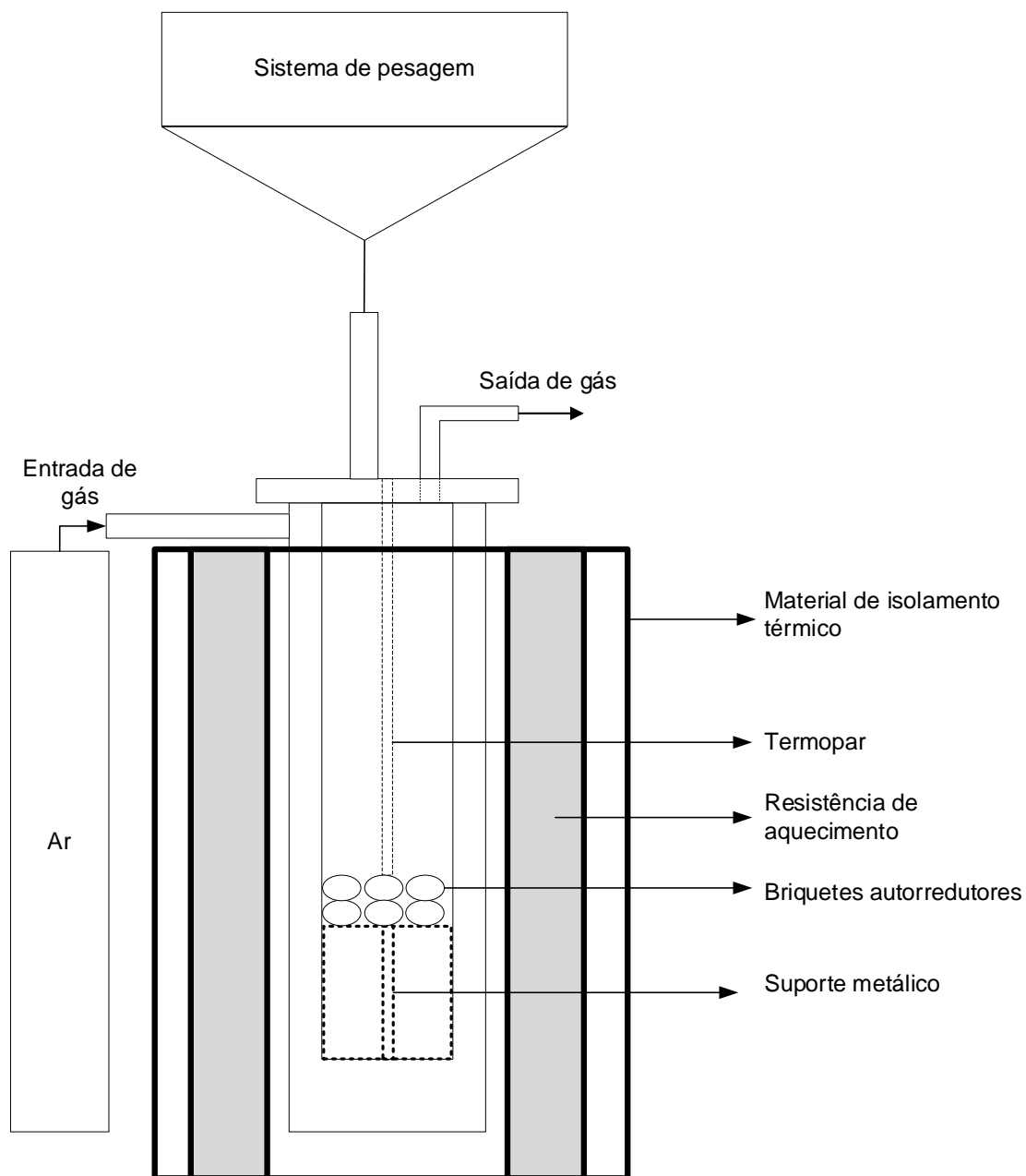


Figura 23. Representação esquemática do forno de redução

A Figura 23 mostra que o termopar está inserido no interior do forno, juntamente com as amostras, para acompanhar a temperatura exata dos briquetes durante o ensaio. Além disso, é importante salientar que o gás inerte é inserido pelo topo da retorta externa e percorre um caminho descendente até alcançar a região inferior da retorta interna, onde há uma abertura para a entrada do gás.

4.4.1 Caracterização dos produtos reduzidos

Após o ensaio de redução, dentre os 250g de briquetes, foi selecionado o que se encontrava no centro geométrico da porção. Esse briquete foi armazenado em dissecador a vácuo para posterior análise de DRX e titulação de ferro metálico. Visando a determinação das fases presentes ao longo do ensaio e da redutibilidade de cada relação C/O variada.

Difratometria de Raios X

Uma das técnicas utilizada foi a difratometria de Raios X, para essa análise o briquete reduzido foi moído utilizando um almofariz. Posteriormente, foi levado ao difratômetro de Raios X (Rigaku-MiniFlex). Foi utilizada como fonte de Raios X a radiação de cobre $K\alpha$ (30kV, 10mA) e varredura em uma faixa angular (2θ) de 20 a 100° com uma velocidade de 2°/min.

MEV-EDS

Os briquetes autorredutores de resíduo de palma foram observados em microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado. Utilizando-se detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15kv.

Para essa análise o briquete foi cortado ao meio, embutido a quente em baquelite e lixado antes da leitura no equipamento.

Essa análise foi feita com o objetivo de avaliar a diferença na morfologia dos briquetes após redução em diferentes patamares de temperatura.

Determinação do ferro metálico

A determinação da porcentagem mássica de ferro metálico foi feita por meio do método volumétrico de titulação com permanganato de potássio (COLETI, 2019; JUNCA, 2009, 2014). Utilizando-se 0,5g de amostra para realização do ensaio.

Nesse procedimento a amostra foi misturada com 200mL de água quente (cerca de 80°C) e 30mL de solução de sulfato de cobre 10%. Feito isso a solução foi levada para chapa de aquecimento e mantida a cerca de 90°C até o volume ser

reduzido a 70mL. Posteriormente a solução foi filtrada utilizando papel de filtragem lenta, recebendo o filtrado em um béquer de 400ml.

Foi adicionado o filtrado em temperatura ambiente, devagar, 10ml de H₂SO₄ (1:1) [P.A] e cerca de 2g de alumínio metálico em pó. A mistura foi levada a chapa de aquecimento (cerca de 90°C) e mantida até perda da coloração azul, indicando que houve separação total do cobre por hidrólise.

Por fim a solução foi filtrada e titulada com permanganato de potássio 0,25N até o ponto de viragem para a coloração levemente rósea. A partir do teor de ferro metálico foi possível calcular o grau de metalização do briquete, que consiste na massa de ferro metálico (Fe⁰) dividida pela massa de ferro total no briquete, conforme demonstrado na Equação 24.

$$\text{Grau de metalização} = \frac{Fe^0}{Fe_T} \times 100 \quad \text{Equação 24}$$

4.5 REDUÇÃO EM MUFLA COM RESFRIAMENTO EM N₂ líquido

O ensaio de redução em mufla (JUNG-9612) foi realizado com o objetivo de analisar o comportamento térmico dos briquetes autorredutores. Sendo assim os briquetes foram submetidos a redução em patamares de temperatura de 600, 800, 1000 e 1100°C, em tempos de 10, 15, 20 e 30 minutos.

Inicialmente, a mufla foi aquecida até a temperatura de interesse, mantendo-se esse na temperatura por 5min. Posteriormente, os briquetes foram pesados e inseridos na mufla, sendo mantidos durante o tempo desejado. Feito isso, os produtos reduzidos foram resfriados em um recipiente com nitrogênio líquido. Por fim, os briquetes foram pesados novamente e foram moídos para a análise de ferro metálico por titulação, visando a determinação do grau de metalização dos produtos do ensaio. Essa análise foi feita em triplicata para determinações do seu desvio padrão.

Os ensaios foram feitos em atmosfera e pressão ambientes. O procedimento aplicado nesse ensaio foi baseado no que foi feito por Buzin (2009) em seu estudo referente a briquetes autorredutores de carepas de processamento siderúrgico.

4.6 REDUÇÃO EM TERMOBALANÇA

Foram feitos ensaios de redução em uma termobalança (Setaram-Setsys) para avaliar a influência da relação C/O do briquete em sua cinética de redução e comportamento térmico. No equipamento o briquete foi pendurado na balança com o auxílio de uma cesta e um arame, permitindo que o fluxo de gás inerte utilizado tenha acesso a todo o briquete homogeneamente. Conforme ilustrado na Figura 24B. Na Figura 24A observa-se a termobalança utilizada.

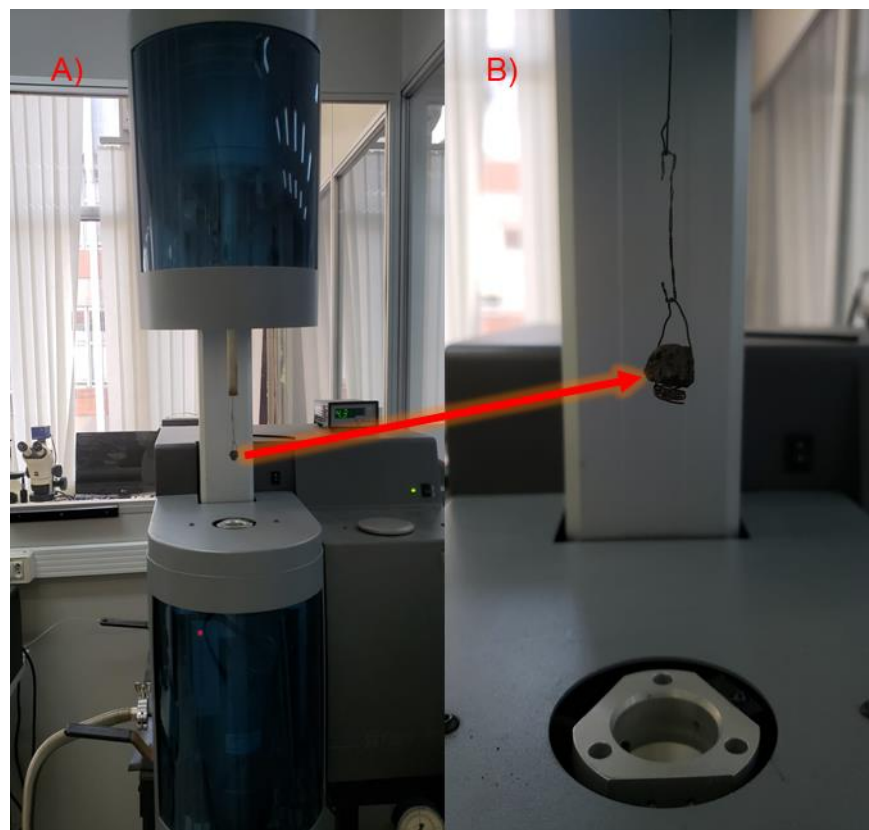


Figura 24. A) Termobalança Setaram-Setsys B) Detalhe do briquete pendurado no equipamento

Para a análise térmica foi utilizado um briquete com cerca de 1cm de altura, largura e profundidade, um fluxo de 30mL/min de argônio e as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/min. Aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente (cerca de 25°C) até uma temperatura de 1100°C. Também foram realizados ensaios nas mesmas condições de temperatura e atmosfera em uma termobalança Netzsch, modelo STA449 F1 Júpiter, com espectrômetro de massa (Netzsch QMS aëlos 403C) acoplado para acompanhamento da evolução dos gases durante a redução.

Diversos estudos optam pelo uso de métodos isotérmicos para análise cinética da redução de minério de ferro (GUO et al., 2015; LIU et al., 2018; PANG; GUO; ZHAO, 2015). Porém, optou-se por utilizar o método não-isotérmico, pois, quando se trata de autorredução, a gaseificação pode se iniciar antes da temperatura de isoterma escolhida, como 600°C por exemplo. Ao se utilizar o método não-isotérmico, é possível acompanhar todas as reações que ocorrem no briquete em diferentes temperaturas. Dentre os autores que utilizaram métodos não-isotérmicos para determinar a cinética de autorredução do minério de ferro pode-se citar Xu et al.(2018a), Zheng et al. (2018) e Mourão, Nascimento e Takano(2006).

Além disso, as reações simultâneas que ocorrem envolvem a absorção ou liberação de calor e, conseqüentemente, afetam a temperatura do sistema (PIMENTEL; ARBILLA, 1998). Logo, optou-se pelo uso do método não-isotérmico para os cálculos cinéticos da redução dos briquetes.

4.6.1 Estudo cinético em termobalança

Foram realizados cálculos cinéticos utilizando os dados de perda de massa dos briquetes registrados durante o ensaio de redução. A partir desses dados foi possível calcular a fração reagida (α), Equação 12 (PIOTROWSKI et al., 2005), e plotar curvas experimentais com base na equação resultante da integração de Coats-Redfern (Equação 17).

Reescrevendo a Equação 12 citada anteriormente:

$$\alpha = (m_0 - m_T)/(m_0 - m_f)$$

Equação 12

Sendo que:

m_0 é a massa inicial;

m_T é a massa na temperatura T;

m_f é a massa final

Reescrevendo a Equação 17 citada anteriormente:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) - \frac{Ea}{RT}$$

Equação 17

A Equação 17 foi utilizada para traçar curvas experimentais de acordo com os resultados obtidos nas análises térmicas. Sendo que o eixo Y é o lado esquerdo da equação $\left(\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right)\right)$ e o eixo X é o $1/T$ no lado direito da equação. A partir da curva, foi obtida equação de reta e utilizando essa equação pode-se determinar a energia de ativação (Equação 18), a partir do seu coeficiente linear, e o coeficiente pré-exponencial (A), a partir do coeficiente angular (Equação 19) (XU et al., 2018a) .

Reescrevendo a Equação 18 e a Equação 19 citadas anteriormente:

$$E = -axR$$

Equação 18

$$A = \frac{e^{bx} \beta Ea}{R}$$

Equação 19

Sendo que “a” é o coeficiente angular na Equação 18 e “b” é o coeficiente linear na Equação 19.

Na

Tabela 8 observa-se modelos cinéticos integrais utilizados para determinação do mecanismo cinéticos para reações heterogêneas do tipo gás-sólido.

Tabela 8. Modelos cinéticos integrais para reações heterogêneas do tipo gás-sólido. Adaptado de Xu et al. (2018a), Junca et al. (2016) e Junca (2014)

Mecanismo		Sigla	$g(\alpha)$
Reação química	n=1	F1	$-\ln(1 - \alpha)$
	n=2	F2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
	n=3	F3	$[(1 - \alpha)^{-1} - 1]/2$
Difusão unidimensional		D1	$\alpha^2/2$
Difusão bidimensional		D2	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
Difusão	Difusão tridimensional (função Jander)	D3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
	função Ginstling-Brounshten)	D4	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Nucleação aleatória e crescimento de núcleo	Duas dimensões	A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
	Três dimensões	A3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$

Os modelos cinéticos da

Tabela 8 foram testados para cada etapa da autorredução. Essas etapas ocorrem em uma certa faixa de temperatura, logo, por meios dos picos da DTG (Temogravimetria Derivada), contidos na Figura 25, foram determinadas as faixas de temperatura de cada etapa e plotadas as curvas experimentais nessas faixas para cada modelo cinético.

Sendo determinado o mecanismo controlador a partir da curva experimental com maior R^2 . Para o caso de haver duas ou mais funções com o mesmo R^2 , foi escolhido o mecanismo com maior energia de ativação para ser o controlador do processo. Critério também adotado por Junca (2014).

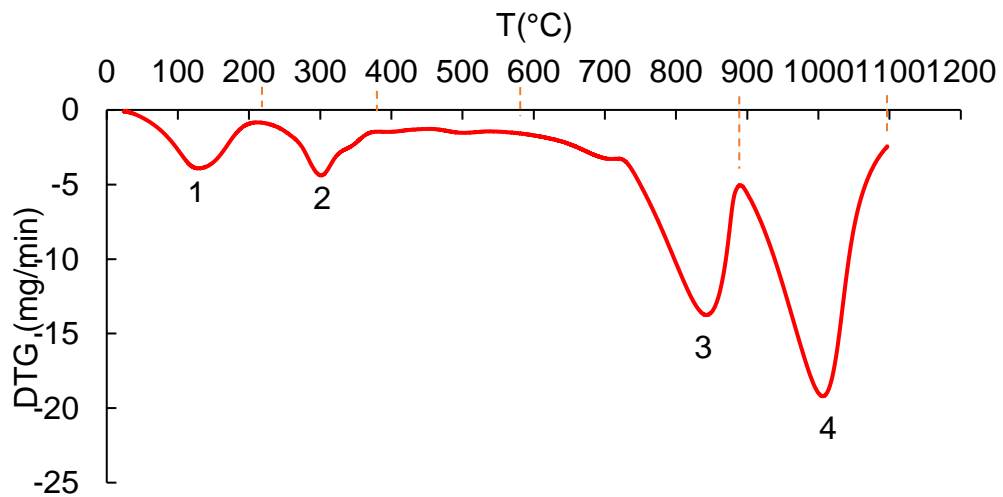


Figura 25. Exemplo de derivada da análise térmica em função da temperatura para determinação das etapas de redução

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de começar os ensaios de redução, ensaios físicos e análise cinética, foram feitas as caracterizações do minério de ferro, do calcário calcítico e dos briquetes autorredutores. Etapa importante para se conhecer os materiais com o qual irá se trabalhar.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO

5.1.1 Análise química

A Tabela 9 apresenta a composição do minério de ferro obtida por fluorescência de Raios X e análise química por espectrometria de infravermelho de S. Nota-se que o minério de ferro é composto principalmente por ferro (52,2%). Semelhante a quantidade de ferro total obtida por Xu et al. (2018a), na faixa de 55,15 a 63,56%, em seu estudo sobre o efeito do tipo de minério de ferro no comportamento térmico e cinética de briquetes autorredutores de coque-minério de ferro durante o processo de redução. Além disso, o minério de ferro é constituído por Si (16,7%), Al (6,1%), Mg (3,1%), Mn (0,3%), P (2,6%), C (0,2%) e S (0,01%). A perda ao fogo obtida foi de 2,2%.

Tabela 9. Composição do minério de ferro por fluorescência de Raios X e análise química por espectrometria de infravermelho de C e S

Elemento	Concentração mássica (%)
Fe	52,2
Si	16,7
Al	6,1
Mg	3,3
P	2,6
Mn	0,3
C	0,2
S	0,01
Perda ao fogo	2,2

5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 26 apresenta o resultado da análise de difratometria de Raios X do minério de ferro utilizado na confecção dos briquetes autorredutores.

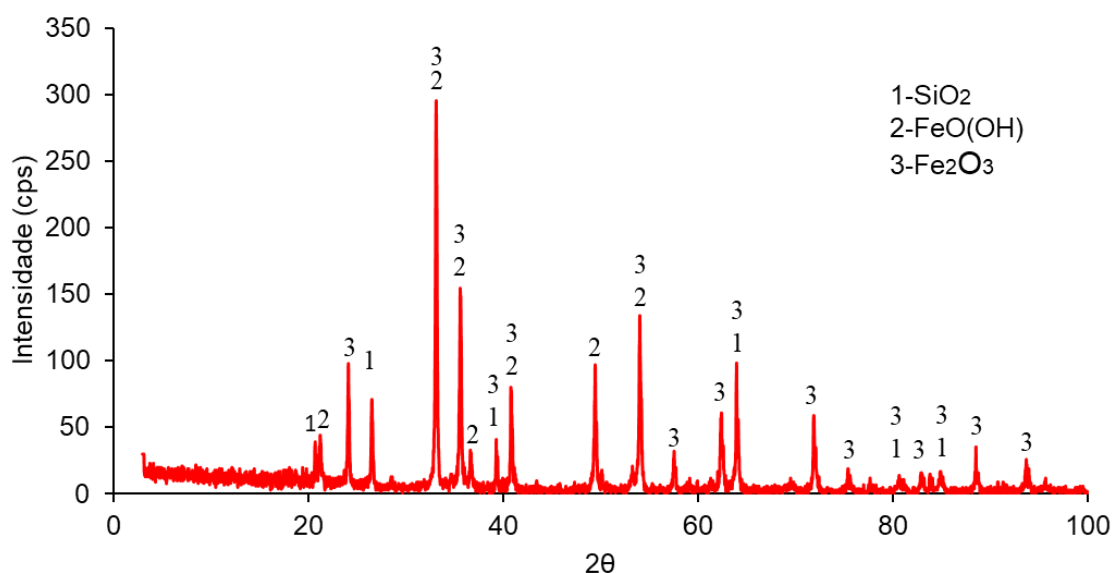


Figura 26. Difrátograma de Raios X do minério de ferro mostrando a presença de SiO₂, FeOOH e Fe₂O₃

Segundo os resultados apresentados na Figura 26, as fases presentes no minério de ferro consistem em quartzo (SiO_2), goethita (FeO(OH)) e hematita (Fe_2O_3). A goethita presente no minério provavelmente não influencia na autorredução, uma vez que, de acordo Bagatini et al.(2021) e Ammasi (2020), a decomposição térmica da goethita ocorre entre 250°C e 400°C , tendo como produto hematita e água, ou seja, ocorre antes do início das reações de redução. Xu et al.(2018a) encontraram fases de goethita e hematita em limonita. Além disso, os autores obtiveram fases de Fe_2O_3 e SiO_2 para minério de hematita oolítica.

A Tabela 10 evidencia a composição das fases do minério de ferro identificadas pelo difratômetro de Raios X.

Tabela 10. Composição do minério de ferro obtida pela quantificação de fases pelo método de Rietveld.

Fase	Porcentagem (%)
FeOOH	4,0
Fe₂O₃	52,3
SiO₂	43,7

Segundo o que consta na Tabela 10, as fases contendo ferro são a hematita (52,3%) e a goethita (4,0%). Além disso, observa-se a presença de SiO_2 (43,7%). Yi et al. (2022) obtiveram 41,83% de SiO_2 em minério de ferro. Mhonde, Wiese e Mcfadzean (2017) demonstraram teores de SiO_2 de 37,5 e 35% para minério de ferro da África do Sul e do Brasil, respectivamente.

5.1.3 Análise granulométrica

Na Figura 27 observa-se o resultado da análise granulométrica do minério de ferro em termos de porcentagem do volume de partículas e do passante acumulado em função do diâmetro das partículas.

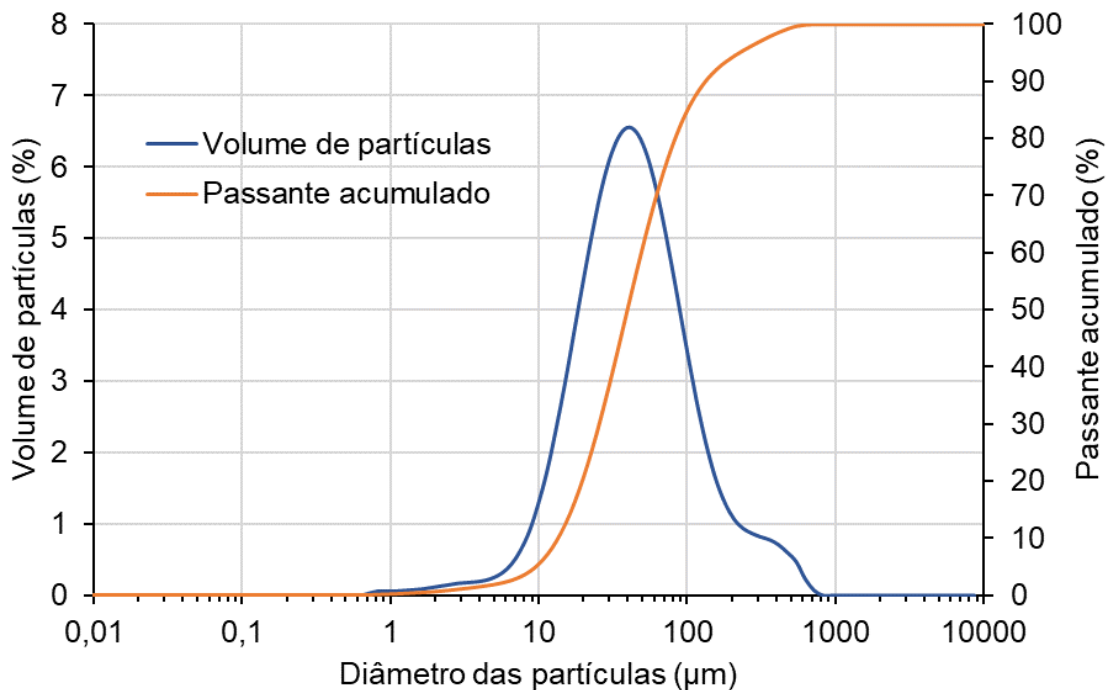


Figura 27. Análise granulométrica do minério de ferro por difração a laser

A Figura 27 mostra que o minério de ferro possui um d_{10} de $15,4\mu\text{m}$ (10% das partículas são menores que $15,4\mu\text{m}$), d_{50} de $45,4\mu\text{m}$ e d_{90} de $152,2\mu\text{m}$. A distribuição granulométrica ficou entre $0,724$ e $724,4\mu\text{m}$.

Zhang et al. (2020) obteve d_{50} de $86,9\mu\text{m}$ e faixa de $20-200\mu\text{m}$ analisando finos de minério de ferro brasileiro com o mesmo método de análise granulométrica a laser.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva acoplada (MEV-EDS)

Na Figura 28 pode-se observar uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do minério de ferro, notando-se que há a predominância de partículas menores que $100\mu\text{m}$. Assim como é demonstrado pela análise granulométrica que consta na Figura 27. Além disso, nota-se as partículas com formatos irregulares,

típicas da hematita. Apaza Apaza et al. (2021) obtiveram resultado semelhante em imagens de MEV de minério de ferro.

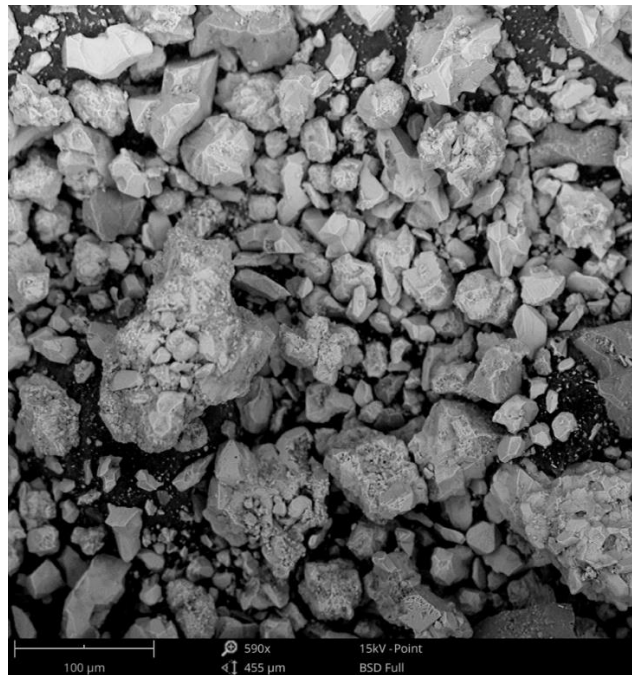


Figura 28. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do minério de ferro

A Figura 29 mostra o espectro de EDS da região observada na Figura 28.

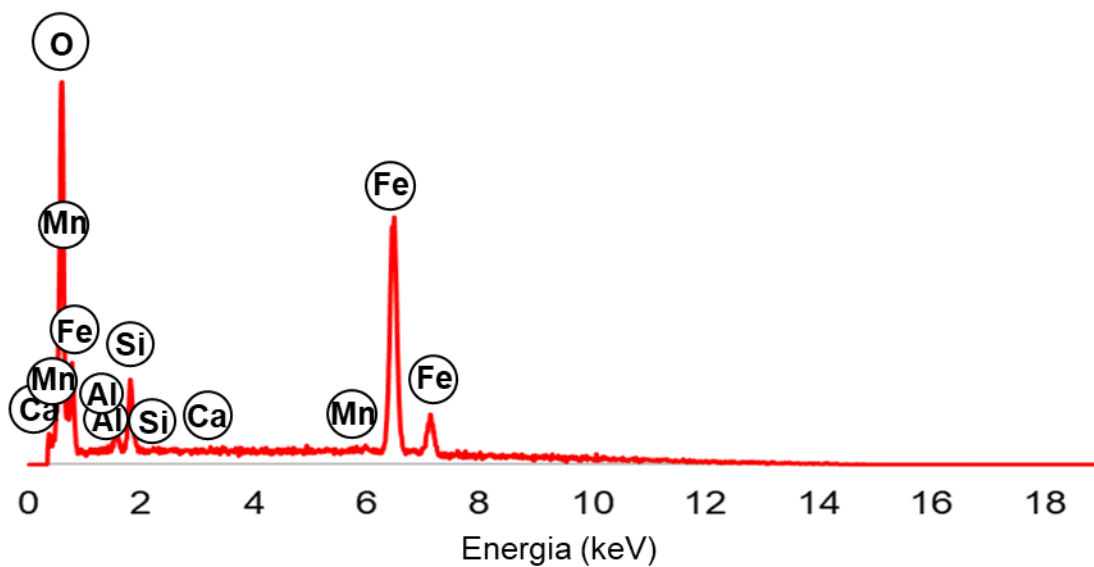


Figura 29. Espectro de EDS da região mostrada na Figura 28

Assim como demonstrado pelas estruturas presentes na microscopia de varredura, o espectro de EDS (Figura 29) mostra a presença predominante de Fe e O, indicando a presença de óxido de ferro. Também se nota a presença de picos de silício, alumínio, manganês e cálcio. Compostos também observados na análise de fluorescência de Raios X que consta na Tabela 9.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO CALCÍTICO

5.2.1 Análise química

Na Tabela 11 observam-se os resultados das análises de fluorescência de Raios X e análise por espectrometria de infravermelho de S.

Tabela 11. Composição do calcário calcítico por fluorescência de Raios X e espectrometria de infravermelho de S

Elemento	Concentração mássica (%)
Ca	39,44
Si	0,33
P	0,13
Mg	0,12
Al	0,04
Fe	0,04
S	0,02
K	0,02
Mn	0,01
Ti	0,01
PPC	42,62

Nota-se que a composição do calcário possui majoritariamente Ca (39,44%). Outros elementos estão presentes em concentrações menores, tais como Mg (0,12%), Al (0,04%), Si (0,33%), P (0,13%), K (0,02%), Ti (0,01%), Mn (0,01%) e Fe

(0,04%). Além disso, a perda por calcinação (PPC) foi de 42,62%. Valor semelhante à perda por calcinação obtida por Praes et al. (2019) de 40,77%.

Llorente et al. (2008), obteve 51% de CaO (cerca de 36,4% de Ca), 0,11% de Fe_2O_3 e 0,22% de Al_2O_3 em amostras de calcário.

5.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 30 mostra o difratograma de Raios X do calcário calcítico com a presença das fases calcita (CaCO_3) e quartzo (SiO_2), havendo a predominância da fase de CaCO_3 , corroborando com o resultado evidenciado pelo espectro de EDS na Figura 33.

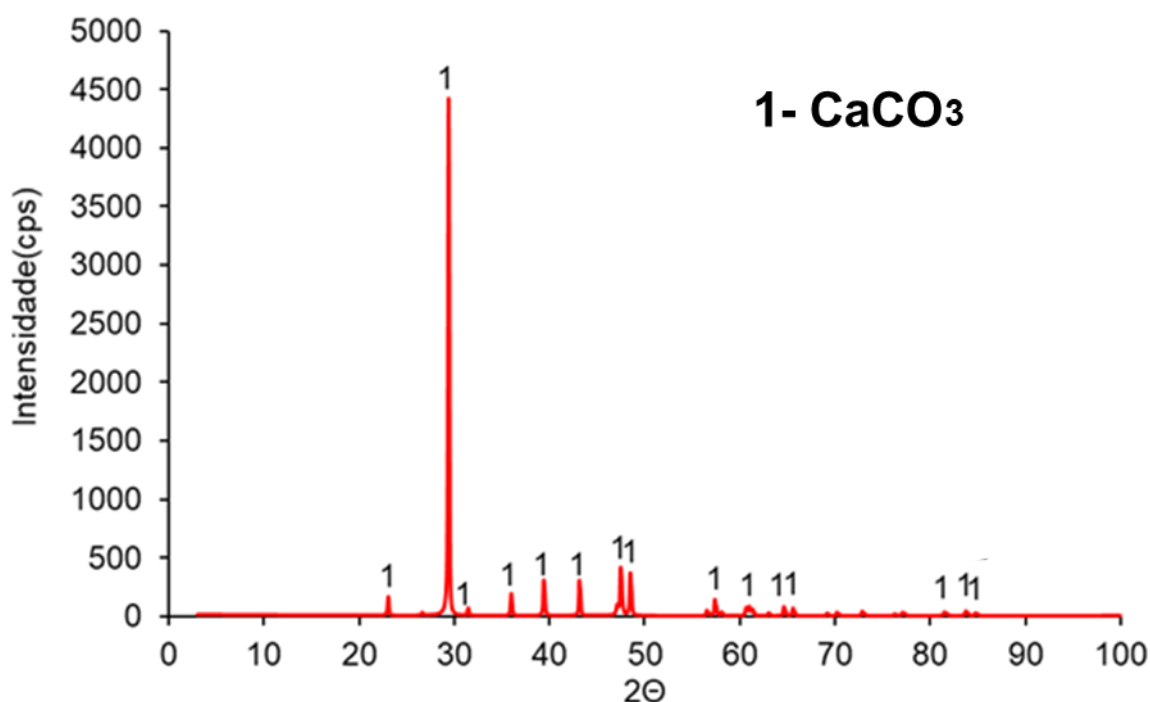


Figura 30. Difrátograma de Raios X do calcário calcítico mostrando a presença de fases de CaCO_3 e SiO_2

5.2.3 Análise granulométrica

Na Figura 31 consta o resultado da análise granulométrica por difração a laser do calcário calcítico.

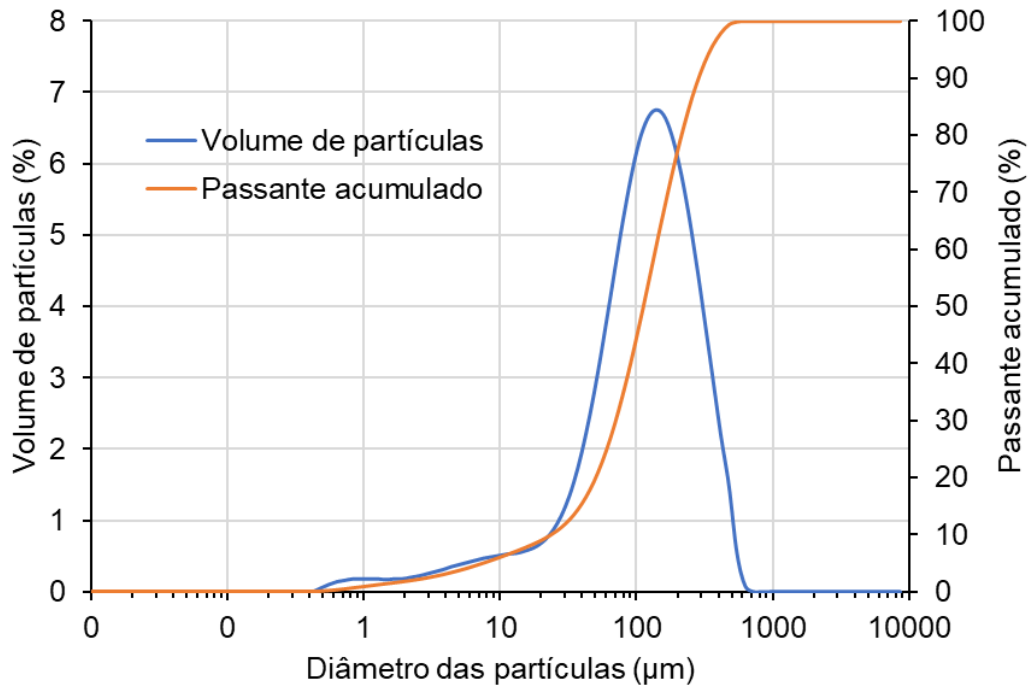


Figura 31. Análise granulométrica do calcário calcítico por difração a laser

Observa-se que a granulometria do calcário apresenta um d10 de 27,4µm, d50 de 129,4µm e d90 de 328,6µm. Sua granulometria ficou na faixa de 0,48 a 630,96µm.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva acoplada (MEV-EDS)

A Figura 32 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura do calcário calcítico, evidenciando a predominância de partículas menores que 200µm. Segundo a análise granulométrica (Figura 31), o d50 do calcário é de 129,4 µm.

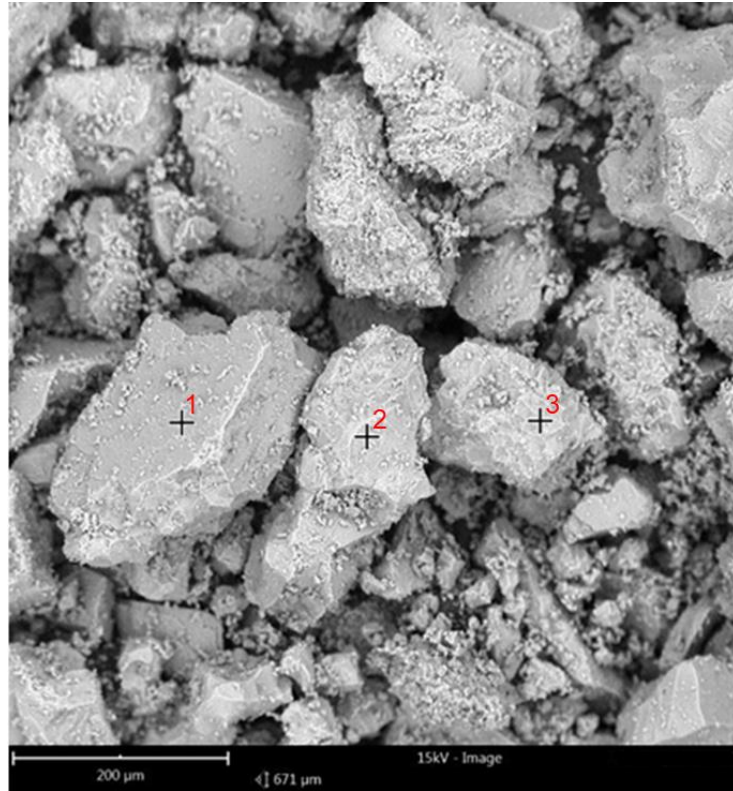


Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do calcário calcítico

A Figura 33 mostra os espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3 destacados na Figura 32, indicando a presença predominante de Ca e O nas amostras de calcário.

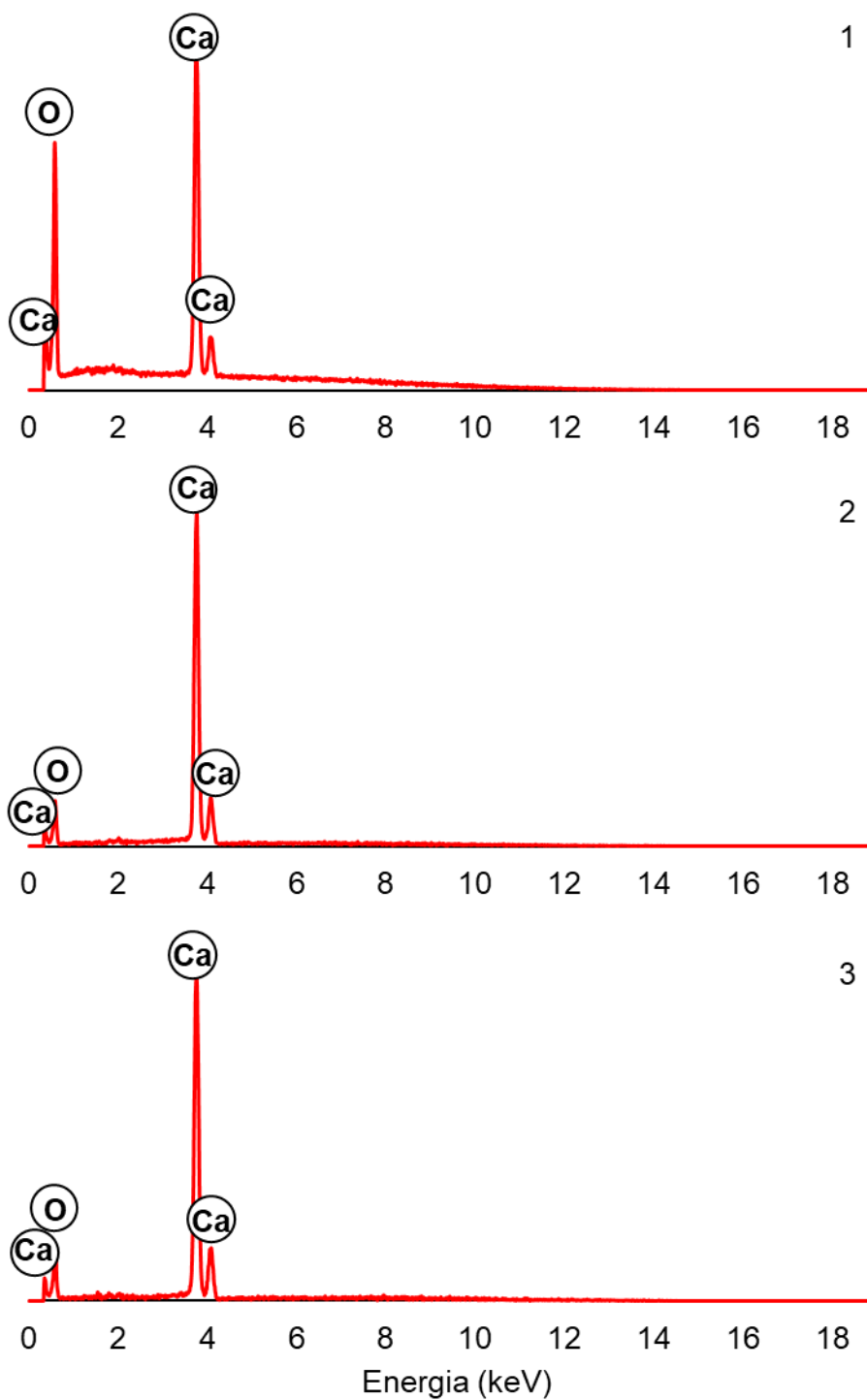


Figura 33. Espectros de EDS dos pontos 1,2 e 3 da microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 32, evidenciando a predominância de Ca e O nesses pontos

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE PALMA

A Tabela 12 evidencia a análise imediata (umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo), a análise de área superficial do resíduo de palma e as caracterizações do carvão produzido a partir do mesmo resíduo de palma fornecido pela empresa siderúrgica, realizadas por Coleti (2019). Os resultados mostraram, para o resíduo antes da carbonização, valores de 10,6% de umidade, 84,8% de voláteis, 2,9% de cinzas e 12,3% de carbono fixo. El may et al. (2012) menciona composição semelhante para o tronco de palma. Sendo de 10% de umidade, 71.8% de material volátil, 11.5% de carbono fixo e 4.2% de cinzas. O resíduo de palma utilizado no presente estudo consiste em uma mistura de fibra, tronco e, majoritariamente, cacho vazio.

Tabela 12. Composição química do resíduo de palma e do carvão de resíduo de palma

Matéria-Prima	Umidade (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	Área superficial (m ² /g)
Resíduo de palma	10,6	84,8	2,9	12,3	0,12
Carvão de resíduo de palma (COLETI, 2019)	-	12,1	15,3	72,6	155,0

Além disso, a Tabela 12 mostra, após a carbonização, o teor de cinza passa a ser de 15,3% (COLETI, 2019). Nota-se também que, há a queda no teor de voláteis, de 84,8% para 12,1%, o aumento na quantidade de carbono fixo, de 12,3% para 72,6%, e o aumento na área superficial, de 0,12 para 155 m²/g. Sendo essas características importantes para a autorredução, uma vez que o carbono fixo é responsável pela geração de CO redutor e a maior área superficial permite que o carvão seja mais reativo no processo de gaseificação.

Na Tabela 13 observa-se os teores dos compostos presentes nas cinzas de resíduo de palma.

Tabela 13. Análise de cinzas de resíduo de palma

% Mássica	
Si	25,4
K	5,3
P	3,0
S	2,5
Mg	1,4
Ca	0,9
Al	0,5
Fe	0,3
Cl	0,2

Segundo os resultados apresentados na Tabela 13, os compostos principais são K (5,3%), Si (25,4%), P (3,0%) e S (2,5%).

A composição do cacho de fruta vazio de palma obtida na literatura (LAHIJANI; ZAINAL, 2011) apresentou, principalmente, 36,5% de K, 12,6% Si, 1,1% S e 1,6% de P. As diferenças na composição podem ser atribuídas ao fato do resíduo de palma que foi utilizado no presente estudo consistir em uma mistura de diferentes tipos de resíduos da planta, além do seu cacho de fruta vazio.

De acordo com Vassilev et al. (2017), a concentração de SO_3 varia no intervalo de 0,01 – 41,8% em cinzas de biomassas, a exemplo disso, temos 14,02% de SO_3 em cinzas pellets de girassol.

De acordo com Lahijani e Zainal (2011), o K_2O nas cinzas é responsável por fenômenos de aglutinação. Vassilev et al. (2017) afirmam que o teor de K_2O em cinzas de biomassas pode variar entre 0,2 e 63,9%. Esses autores também comentam que o aumento no teor de K_2O , juntamente com Cl e S, pode ocasionar: queda na temperatura de fusão das cinzas, havendo como consequência aumento na quantidade de escória e incrustação; aumento nas emissões de partículas finas e aerossóis; e aumento na corrosão. Em relação ao SiO_2 , Vassilev et al. (2017) comentam que altas concentrações (acima de 40%) são obtidas em cascas de coco, palmeiras e arroz.

Segundo Chen, Yu e Wei (2015), a interação entre Si e K tem influência no comportamento térmico das cinzas, uma vez que é responsável pela redução da temperatura de sinterização do carvão.

Na Figura 34 observa-se os resultados das análises de FTIR do carvão de resíduo de palma e do resíduo de palma.

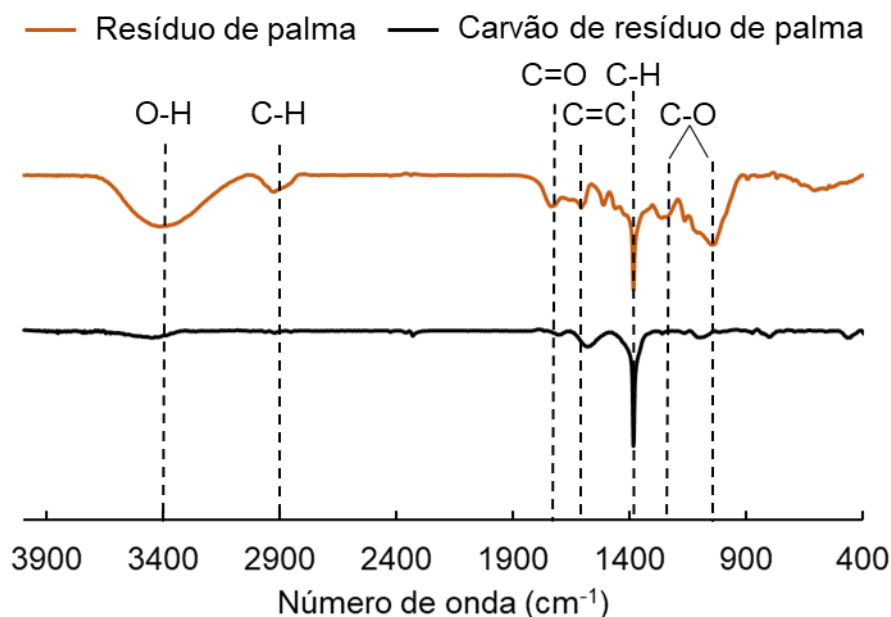


Figura 34. Espectroscopia FTIR do resíduo de palma e do carvão de resíduo de palma

A Figura 34 evidencia que o processo de carbonização resulta na decomposição térmica de ligações químicas, uma vez que o espectro do carvão apresentou apenas 3 picos diante dos 7 evidenciados pelo resíduo de palma *in natura*. No carvão, nota-se no número de onda 1570cm^{-1} , a ligação C=C característica de vibrações de anel aromático de lignina. No comprimento de onda 1384cm^{-1} há a deformação C-H na celulose e hemicelulose (POHLMANN, 2014).

Quanto ao resíduo de palma, também se observa a deformação C-H (2900cm^{-1} , 1384cm^{-1}), estiramento C=O (1728cm^{-1}) e vibrações C=C (1610cm^{-1}). Além disso, há o estiramento O-H (3400cm^{-1}) de grupos hidroxilas e estiramento C-O (1240cm^{-1} , 1033cm^{-1}) podendo ser oriundo de polissacarídeos.

Os picos de vibrações de estiramento C=O, podem ser atribuídos a funções oxigenadas de sistemas conjugados e não conjugados (grupos carbonila/carboxila), ligação presente na hemicelulose (BAGATINI et al., 2021; POHLMANN, 2014).

Em suma, a Figura 34 evidencia que a carbonização resultou na decomposição de compostos que possuem ligação C-O, O-H e C=O. Sendo mantidos compostos com ligação C-H e C=C.

5.4 CÁLCULO DA RELAÇÃO C/O DOS BRIQUETES

Feita as caracterizações dos briquetes, foi calculada a relação de C/O de cada briquete, levando em consideração as proporções utilizadas de biomassa, minério de ferro (Tabela 7) e suas respectivas composições químicas.

A relação C/O consiste na divisão da quantidade de carbono disponível para redução pela quantidade de oxigênio a ser removido dos óxidos de ferro, conforme detalhado pela Equação 25.

$$\frac{C}{O} = \frac{C_{fixo} \times Carvão_{mistura}}{(\%Fe_2O_3_{min} \cdot x_{O_{Fe_2O_3}} + \%FeO(OH)_{min} \cdot x_{O_{FeO(OH)}}) \times minério_{mist.}} \quad \text{Equação 25}$$

Sendo que:

C_{fixo} é a porcentagem de carbono fixo no carvão;

$Carvão_{mistura}$ é a porcentagem de carvão utilizado no briquete;

$\%Fe_2O_3_{min}$ é a porcentagem de hematita no minério;

$O_{Fe_2O_3}$ é a fração de oxigênio na hematita;

$\%FeO(OH)_{min}$ é a porcentagem de goethita no minério;

$O_{FeO(OH)}$ é a fração de oxigênio na goetita;

$minério_{mist.}$ é a porcentagem de minério na mistura.

Na Tabela 14 consta o resultado da relação C/O calculada a partir dos dados de caracterização das matérias primas.

Tabela 14. Resultado do cálculo da relação C/O dos briquetes

C/O	0,8	1,2	1,6
Minério de ferro pellet feed (%)	66,75	62,05	57,95
Carvão de resíduo de palma (%)	12,2	17	21,3

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES AUTORREDUTORES

5.5.1 Análise de C e S

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de C e S dos briquetes autorredutores.

Tabela 15. Análise de C e S dos briquetes autorredutores com relações C/O de 0,8, 1,2 e 1,6

C/O	0,8	1,2	1,6
C	12	17,8	20,2
S	0,03	0,03	0,03

Nota-se na Tabela 15 que a quantidade de carbono aumenta conforme se aumenta a relação C/O, sendo de 12, 17,8 e 20,2% para C/O de 0,8, 1,2 e 1,6, respectivamente.

Moon e Sahajwalla (2003) obtiveram resultado semelhante de carbono em briquetes autorredutores, sendo de 20,40%. Bagatini et al. (2020) utilizaram briquetes autorredutores de carepa e poeira de combustão de alto-forno com 12,26% de carbono. Evidenciando-se, portanto, que os briquetes autorredutores utilizados no presente estudo possuem a porcentagem semelhante a outros autorredutores encontrados na literatura (12 a 20,2%).

Além disso, segundo a Tabela 15, o teor de enxofre não varia conforme se altera relação C/O, mantendo-se em torno de 0,03%. Xu et al. (2021), obtiveram porcentagem de enxofre de 0,19% para carvão pulverizado utilizado em briquetes autorredutores de minério de ferro, evidenciando-se assim a menor quantidade de enxofre nos briquetes autorredutores compostos por resíduo de palma-minério de ferro.

Logo, nota-se que os briquetes utilizados no presente estudo apresenta viabilidade técnica e ambiental, uma vez que possui porcentagem de carbono semelhante aos briquetes testados na literatura e que possui menor porcentagem de enxofre, além do resíduo de palma ser uma fonte de energia neutra em CO₂, ou seja, o consumo de carbono da palma durante o seu crescimento anula o carbono liberado durante o processo de redução do minério de ferro (AFRA; ABYAZ; SARAHEYAN, 2021; YUAN et al., 2017).

5.5.2 Difratomia de Raios X

A Figura 35 mostra o difratograma de Raios X dos briquetes autorredutores de relações C/O de 0,8, 1,2 e 1,6.

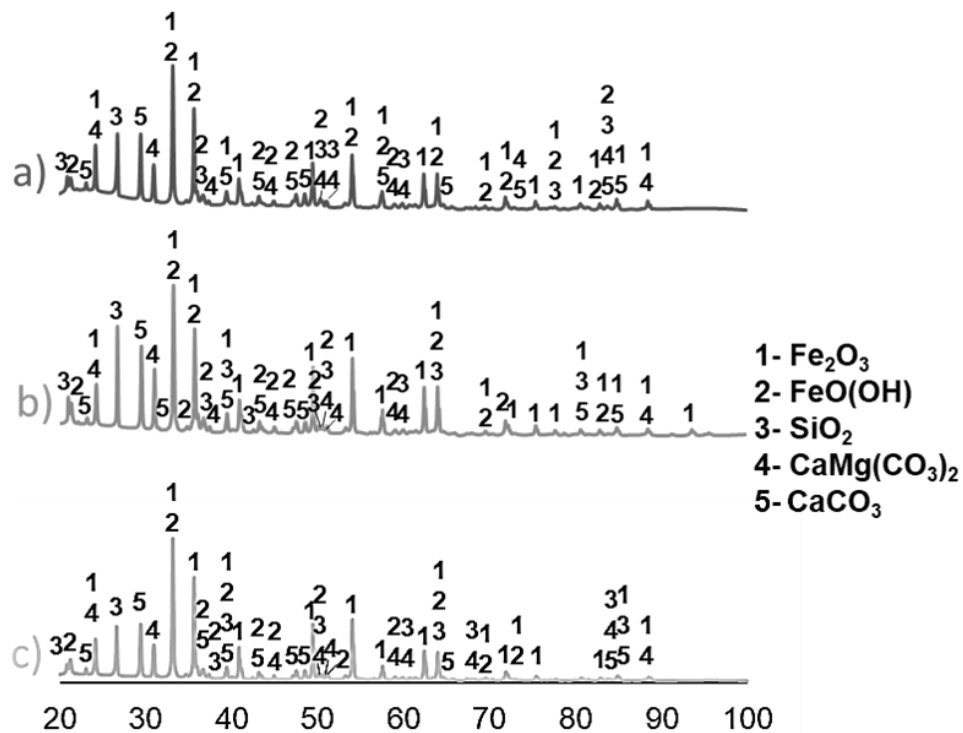


Figura 35. Difratogramas de Raios X dos briquetes autorredutores antes do processo de redução. a) Relação C/O de 0,8. b) Relação de C/O de 1,2. c) Relação C/O de 1,6.

Nota-se na Figura 35 a presença de fases de óxidos de ferro, Fe_2O_3 e $\text{FeO}(\text{OH})$, de SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e CaCO_3 . Corroborando com os resultados obtidos nas caracterizações das matérias primas (Figura 26 e Figura 30).

5.5.3 Análise de densidade e porosidade

Conforme mencionado nos materiais e métodos (tópico 4), as densidades foram analisadas por picnometria e medições com auxílio de balança e paquímetro. Sendo a porosidade calculada a partir das densidades real e aparente.

A Tabela 16 mostra os resultados das análises de densidade feitas por picnometria e por medição do briquete com paquímetro, juntamente com a pesagem deste. Além disso, também há os resultados de porosidade obtidos e os desvios padrões das análises.

Tabela 16. Densidade real, densidade aparente e porosidade dos briquetes autorredutores

C/O	Densidade Real (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)	Porosidade do briquete (%)
0,8	3,3±0,1	2,0±0,1	40,0±0,2
1,2	2,9±0,1	1,74±0,03	39,1±0,1
1,6	2,57±0,04	1,66±0,08	35,31±0,09

A partir da análise da Tabela 16, nota-se que o aumento da relação C/O, de 0,8 a 1,6, resulta na diminuição da densidade real e aparente. Variando de 3,3 a 2,57g/cm³ para densidade real e 2,0 a 1,66g/cm³ para densidade aparente. Quanto à porosidade, também se nota sua diminuição ao se aumentar a relação C/O, variando de 40,0 a 35,31%. De acordo com Buzin (2009) a porosidade acima de 25% evita a ocorrência de crepitação nos briquetes, melhorando, portanto, as condições de ensaio. Por outro lado, Narita (2015) comenta que a diminuição da porosidade resulta em briquete com maior resistência à compressão. Segundo Oliveira (2010) a porosidade influencia no fenômeno de inchamento durante a redução, uma vez que os poros agem como sítios para o crescimento e nucleação do ferro fibroso, que é o principal agente causador do inchamento.

Xu et al. (2020) obtiveram porosidades entre 74,26 e 69,69% para briquetes autorredutores de minério de ferro e carvão mineral. Já Narita (2015) obteve porosidade de 21,5% em briquetes autorredutores de carvão fóssil e minério de ferro e densidade aparente de 2,39g/cm³.

5.6 TESTES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

5.6.1 Ensaio de resistência à compressão

Na Figura 36 observa-se os resultados dos ensaios de resistência a compressão em termos de força máxima suportada em função da relação C/O variada nos briquetes autorredutores.

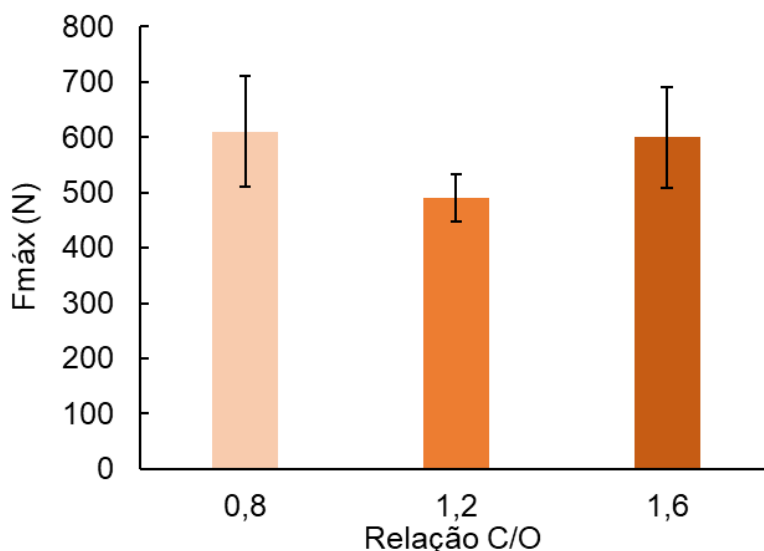


Figura 36. Força máxima de compressão suportada pelos briquetes autorredutores com relação C/O de 0,8, 1,2 e 1,6

Pode-se notar na Figura 36 que o briquete com 1,2 de C/O apresenta a menor resistência a compressão, sendo de 491N. Varon Cardona et al. (2017) fizeram um estudo sobre as caracterizações de biocoque de eucalipto, obtendo resistência máxima de 500N e composição ideal de 15% de carvão vegetal de eucalipto. Os autores afirmam que quanto maior for a densidade aparente do aglomerado, maior será sua resistência a compressão. Entretanto, para o caso dos briquetes autorredutores de minério de ferro-resíduo de palma, a densidade não apresentou efeito sobre a resistência a compressão, uma vez que, segundo a Tabela 16, a densidade diminui conforme se aumenta a relação C/O, algo que não resultou em uma queda na resistência a compressão, como no estudo de Varon Cardona et al. (2017).

Além disso, os briquetes utilizados no estudo também apresentaram resistência maior a compressão do que briquetes de minério de ferro e carvão mineral, que suportou a força máxima de 200N no estudo de Flores et al. (2017a).

5.6.2 Teste de queda

A Figura 37 mostra os finos (partículas menores que 0,500mm – 35mesh) gerados no ensaio de queda em função da relação C/O dos briquetes. Nota-se a tendência de se gerar menos finos conforme se aumenta a quantidade de biomassa no briqueite autorredutor. Sua menor porcentagem de finos foi de 4,4% para a relação C/O de 1,6. Isso ocorre devido ao aumento no teor de resíduo de palma no briqueite, uma vez que, de acordo com Karade (2010), o resíduo de palma pode aumentar a resistência e propriedades ligantes de uma mistura.

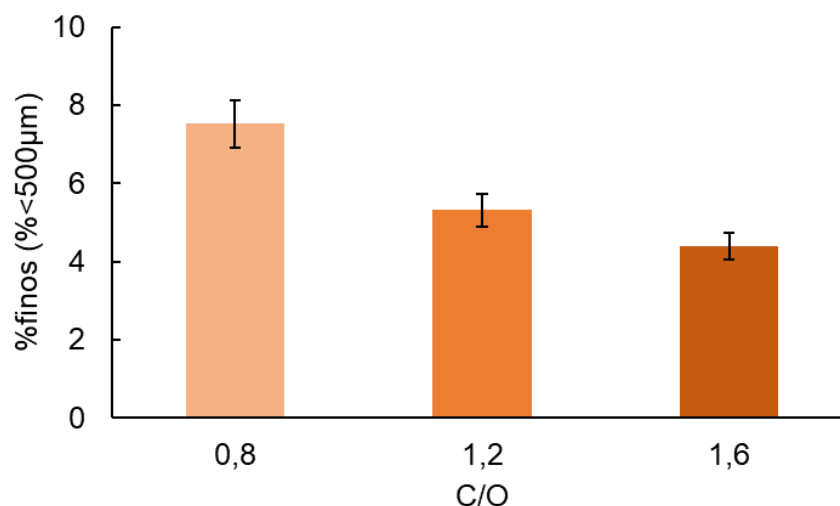


Figura 37. Geração de finos (<500µm (35mesh)) após 15 quedas consecutivas em função da relação C/O dos briquetes

Segundo Sávio (2019), diversos fatores podem influenciar na resistência dos briquetes, tais como densidade, quantidade de aglomerante, pressão de compactação, umidade e a quantidades dos componentes no briqueite. O autor obteve geração de finos em torno de 10% para 15 quedas consecutivas de pastilhas compostas por pellet feed e rejeito de mineração. Sendo, portanto, os briquetes autorredutores de resíduo de palma mais resistentes ao ensaio de quedas.

5.6.3 Teste de tamboramento

A Figura 38 mostra os resultados do teste de tamboramento por meio do Índice de Abrasão (IA), partículas menores de 0,5mm, em função das relações C/O variadas nos briquetes de minério de ferro e resíduo de palma.

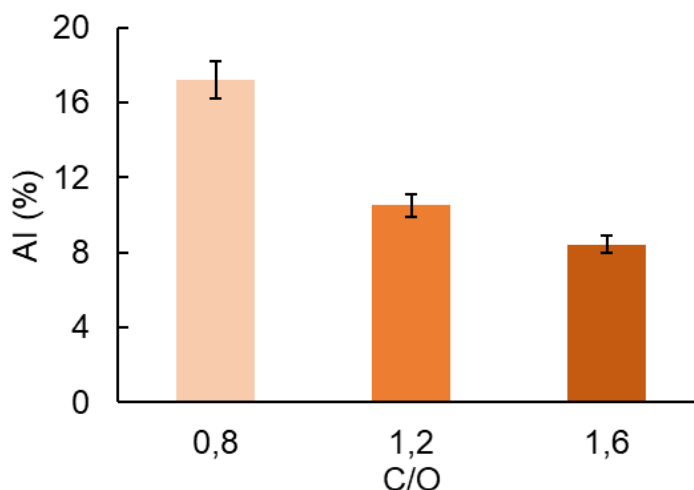


Figura 38. Índice de Abrasão (AI) em função da relação C/O dos briquetes de minério de ferro com resíduo de palma

Como pode ser visto na Figura 38, há uma tendência de aumento na resistência ao teste de tamboramento, conforme se aumenta a quantidade de biomassa no briquete de minério de ferro. A menor geração de finos foi de 8% na relação C/O de 1,6. Sávio (2019) obteve AI de 17,6% para briquetes compostos por 75% de finos de minério de ferro e 25% de rejeito de mineração.

Em relação a Figura 39, essa mostra o Índice de Tamboramento (IT), porcentagem de partículas maior que 6,5mm, para as relações C/O de 0,8, 1,2 e 1,6.

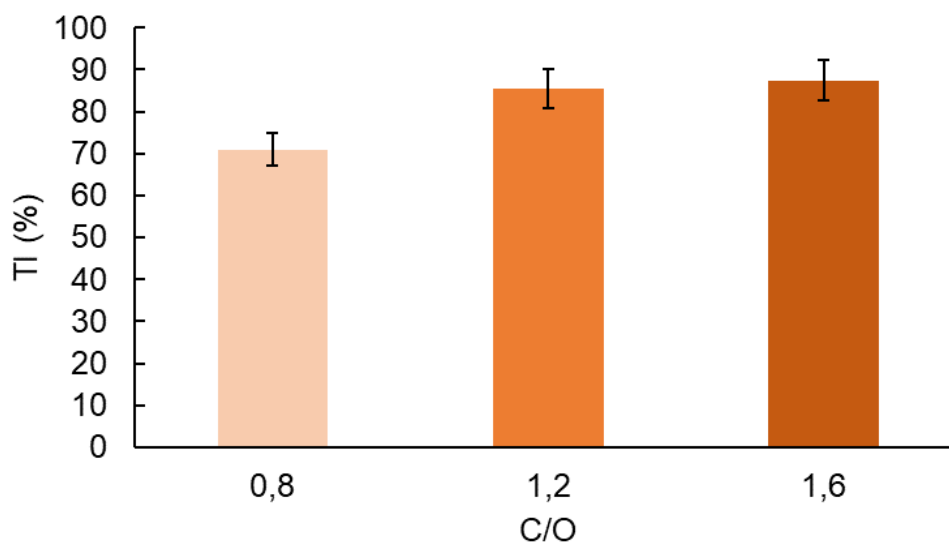


Figura 39. Índice de tamboramento (IT) em função da relação C/O dos briquetes de minério de ferro com biomassa

A Figura 39 mostra mesma tendência de variação da resistência em termos de IT, ou seja, o briquete de resíduo de palma é mais resistente ao se aumentar a relação C/O. Os valores variaram de 72 a 87% de partículas maiores que 6,5mm obtidas no ensaio. Sávio (2019) apresentou resultados com 24,1% de IT utilizando briquetes com 75% de finos de minério de ferro e 25% rejeito de mineração calcinado. Dias Júnior, Andrade e Costa Júnior (2014) obtiveram cerca de 66% de partículas acima de 5mm em briquetes de resíduo agroflorestal. Logo pode-se observar novamente a superioridade na resistência mecânica dos briquetes compostos por resíduo de palma e minério de ferro.

5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA EM FORNO DE REDUÇÃO

A Figura 40 mostra as curvas de perda de massa dos briquetes autorredutores em forno de redução. Sendo os briquetes de relações C/O 0,8, 1,2 e 1,6 designados por BR0,8F, BR1,2F e BR1,6F, respectivamente.

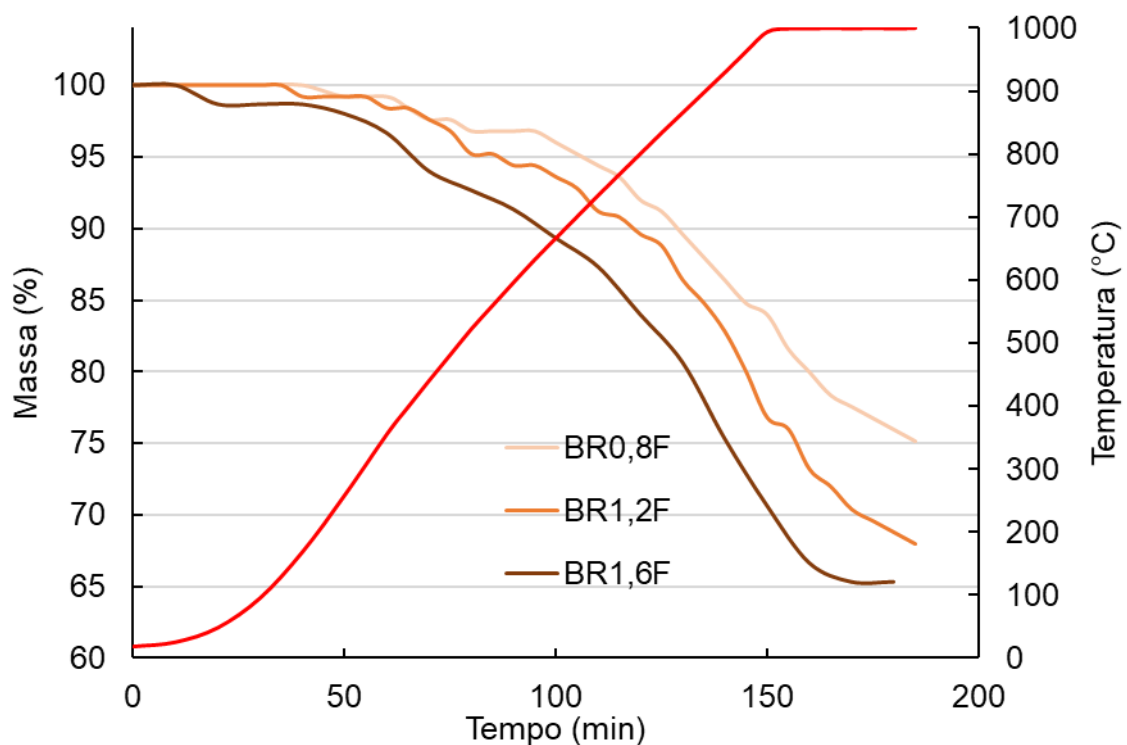


Figura 40. Análise térmica no forno de redução com briquetes autorredutores de resíduo de palma aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C em atmosfera de argônio

Segundo as curvas termogravimétricas representadas na Figura 40, o briquete com relação C/O de 1,6 tem maior perda de massa (35%) e taxa de redução que os briquetes com menos resíduo de palma na composição, de relação C/O de 0,8 e 1,2.

A perda de massa até 100°C pode ser atribuída a perda de umidade, uma vez que, segundo Xu et al. (2018a), abaixo de 100°C ocorre a perda de umidade livre dos briquetes autorredutores. Entre 280 e 425°C, a perda de massa pode ser da decomposição da goethita, pois Bagatini et al. (2021) afirmam que essa reação ocorre nessa faixa de temperatura. Entre cerca de 490 e 700°C as perdas de massa podem ser atribuídas a decomposição do CaCO_3 (JUNCA, 2014). Além disso, as perdas de massa também são atribuídas às reações de redução dos óxidos de ferro e gaseificação do carbono que, segundo Sen e Pandel (2020), ocorrem acima de 570°C no processo de autorredução.

Mourão (1988) também obteve resultados semelhantes aumentando a quantidade de agente redutor na composição de pelotas autorredutoras. Segundo o autor o aumento na velocidade de reação ocorre devido aos seguintes fatores:

- Aumento da área superficial do redutor;
- Menor redução da área superficial do redutor conforme o progresso da reação, já que haverá mais partículas reagindo com a mesma quantidade de hematita no minério de ferro;
- Pressões parciais maiores de gases de CO e CO₂, uma vez que a maior geração desses gases dificulta a penetração do gás inerte no aglomerado autorredutor.

Além disso, as análises de porosidade (Tabela 16) demonstram que o aumento na relação de C/O resulta em uma diminuição da porosidade. Segundo Coradini et al.(2020), a porosidade influencia na taxa de redução do briquete autorredutor. Algo que pode ser explicado pelo fato de uma maior porosidade resultar em uma maior facilidade na entrada de gás inerte e saída de CO e CO₂. Em vista disso, pode-se afirmar que, a diminuição na porosidade dos briquetes conforme se aumentou a relação C/O (Tabela 16), contribuiu com o aumento na taxa de reação evidenciado na Figura 40.

5.7.1 Caracterização dos produtos reduzidos

Grau de metalização

A Figura 41 evidencia o grau de metalização dos briquetes de relação C/O de 0,8, 1,2 e 1,6, nos patamares de 30min em temperatura de 600, 800 e 1000°C.

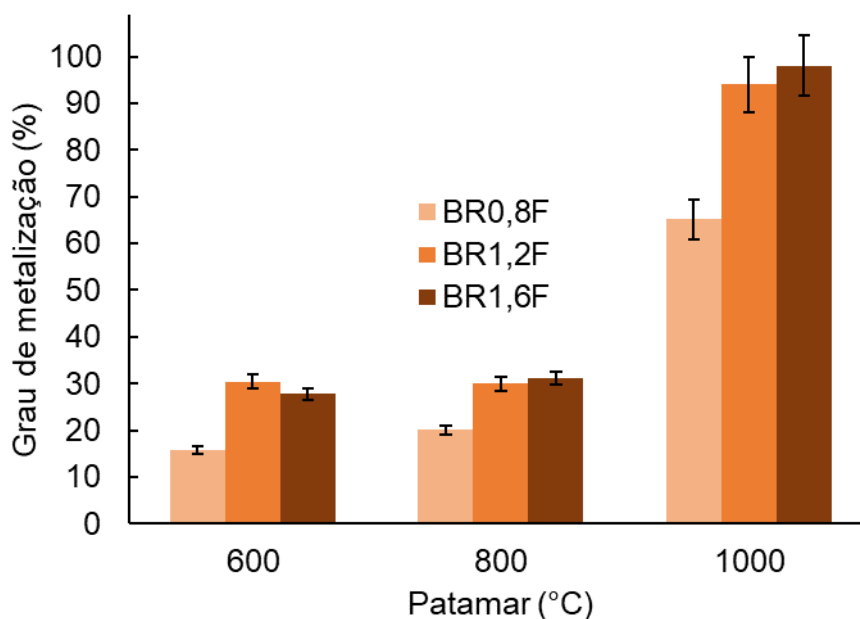


Figura 41. Grau de metalização dos briquetes autorredutores de resíduo de palma em diferentes temperaturas

A partir da Figura 41, infere-se que os briquetes reduzidos nas isotermas de 600 e 800°C apresentam baixo grau de metalização, na faixa de 28 a 34%. Abu Tahari et al.(2020) mostraram que a partir de 600°C é possível se obter ferro metálico em atmosferas redutoras de H₂ e de CO. Por outro lado, Bagatini et al. (2020), não obtiveram metalização nos briquetes autorredutores abaixo de 900°C. Isso ocorre porque quanto maior for a temperatura, maior será a metalização do briquete, uma vez que as últimas etapas de redução e a reação de boudouard necessitam de altas temperaturas (acima de 900°C) para ocorrer completamente, algo evidenciado na Figura 11. Quanto aos briquetes reduzidos a 1000°C, a relação C/O de 0,8 apresentou valor (65%) significativamente menor do que as demais relações, sendo de 94% e 98% de metalização para C/O de 1,2 e 1,6, respectivamente. O aumento da metalização conforme se aumenta a relação C/O ocorre devido a: maior área superficial de redutor disponível para reação; maior geração de gases CO e CO₂, tendo como consequência a maior pressão parcial desses gases e menor penetração de gás inerte; menor redução da área superficial de redutor ao longo da reação (MOURÃO, 1988). Assim como foi observado na taxa de reação (Figura 40), esses fatores podem beneficiar a metalização do briquete. De

acordo com Passos (2009), o processo Tecnored, que também utiliza briquetes autorredutores, pode obter altas metalizações, cerca de 99%, assim como foi observado para BR1,6F.

O valor inferior de metalização obtido usando relação C/O de 0,8 corroboram com a perda de massa (25%) inferior às demais relações C/O. Além disso, as análises de DRX, Figura 42, mostram picos mais intensos de wustita, a 1000°C, para a relação C/O de 0,8 do que as outras variações de biomassa usadas no estudo, indicando que a última etapa de redução, de wustita para ferro metálico, não ocorreu completamente e, conseqüentemente, houve menor metalização. Isso ocorreu porque a relação C/O de 0,8 tem menor quantidade de carbono disponível e maior porosidade, fatores que podem diminuir a taxa de reação e redutibilidade.

Flores et al. (2017a) em um estudo com briquetes autorredutores compostos de minério de ferro e carvões de alta volatilidade, média volatilidade e carvão australiano, obtiveram, respectivamente, 87,5, 93,3 e 94,4% de grau de metalização. A taxa de aquecimento que o autor utilizou foi de 6,5°C/min e a temperatura foi mantida a 1000°C por 60min. Portanto, o briquete autorredutor composto por resíduo de palma apresentou um resultado similar em um tempo menor de isoterma (30min). Ye et al.(2020) também chegaram a alta metalização com biomassa, sendo de 94,7% utilizando briquetes autorredutores de poeira de aciaria-biocarvão.

Difratometria de Raios X

A Figura 42 mostra os difratogramas dos briquetes autorredutores constituídos de resíduo de palma, com relação C/O de 0,8, após os ensaios de redução em patamares de 600, 800 e 1000°C, por 30min.

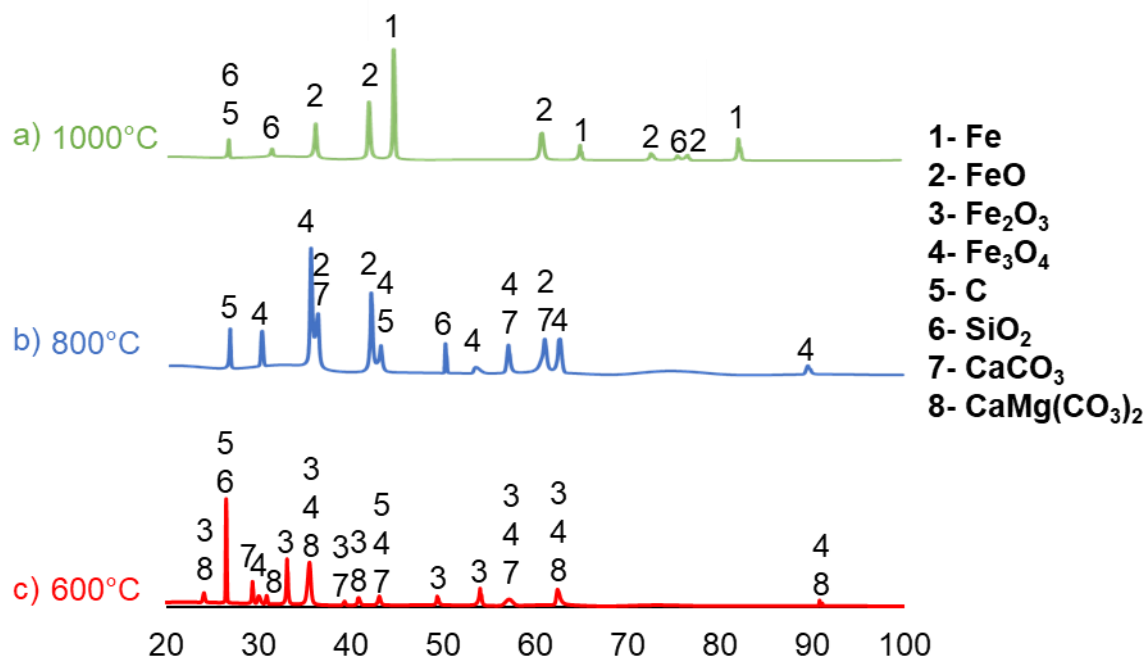


Figura 42. Difratoograma do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 0,80. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C

Nota-se pela Figura 42 que, a 600°C (Figura 42a), as principais fases de óxidos de ferro presentes são hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), indicando que, nessa temperatura, a goethita presente no minério de ferro já foi convertida para hematita e a hematita foi parcialmente reduzida a magnetita, ou seja, a primeira etapa de redução está ocorrendo nessa temperatura. Também observa-se a presença de carbono, SiO_2 , CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), cabe ressaltar que a dolomita possivelmente faz parte da composição do ligante do briquete, uma vez que, segundo Shaaban (2021), a dolomita pode ser utilizada como ligante. A 800°C (Figura 42b), nota-se que a magnetita e wustita (FeO) estão presentes nessa temperatura, indicando que o segundo estágio de redução, magnetita para wustita, está ocorrendo. Coleti (2019) também observou a redução de magnetita para wustita, a 800°C, em briquetes autorredutores de poeira de aciaria LD. Em relação ao $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, infere-se que foi decomposto termicamente em MgO devido a sua

ausência nessa temperatura, adicionalmente, o aumento no teor de ferro pode ser responsável pelo fato de fase de MgO não constarem no difratograma.

Quanto ao patamar de 1000°C (Figura 42c), há picos de FeO e o aumento na intensidade do pico de ferro, juntamente com o desaparecimento dos picos de magnetita. Evidenciando o fim da segunda etapa de redução e a conversão de wustita para ferro metálico no terceiro estágio de redução.

Os difratogramas na Figura 43 contém as fases presentes nos briquetes autorredutores de resíduo de palma com C/O igual a 1,2, a 600°C, 800°C e 1000°C.

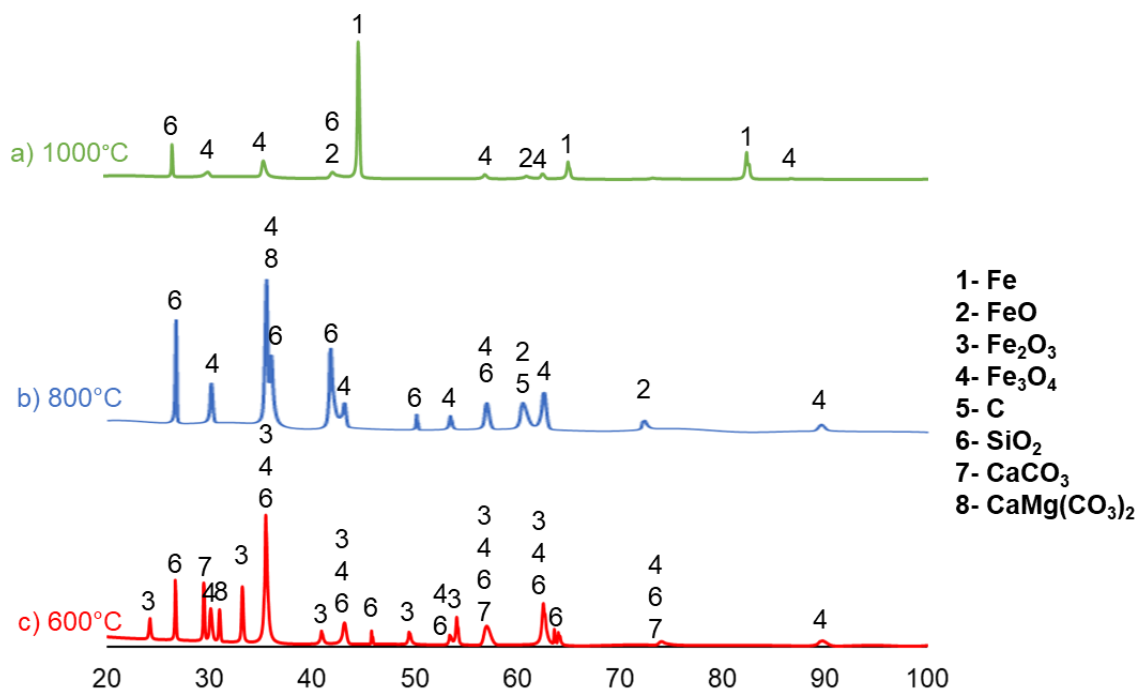


Figura 43. Difratograma de Raios X do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 1,2. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C

Segundo a Figura 43, a 600°C, há os óxidos de ferro hematita e magnetita, indicando que está ocorrendo a primeira etapa de redução nessa temperatura. No patamar de 30min em 800°C observa-se a presença de magnetita e wustita, evidenciando a ocorrência da segunda etapa de redução e corroborando com a afirmação de Abu Tahari et al. (2020), referente ao fato de toda hematita ter que ser

convertida em magnetita para se iniciar a redução da magnetita. Xu et al. (2018a) obteve apenas fases de magnetita a 800°C, mostrando que os briquetes autorredutores de biomassa alcançam a segunda etapa de redução mais rapidamente que os briquetes compostos por carvão mineral e minério de ferro. Em relação às fases presentes a 1000°C, nota-se o aumento na intensidade do pico de ferro, juntamente com a queda na intensidade dos picos de wustita e magnetita. Paralelamente, nota-se a menor intensidade dos picos de óxido de ferro remanescentes, em relação a C/O igual a 0,8, algo que indica uma maior conversão para a relação C/O de 1,2.

A Figura 44 apresenta os resultados de difratometria de Raios X dos briquetes de razão C/O de 1,6 reduzidos em patamares de 30min em temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C

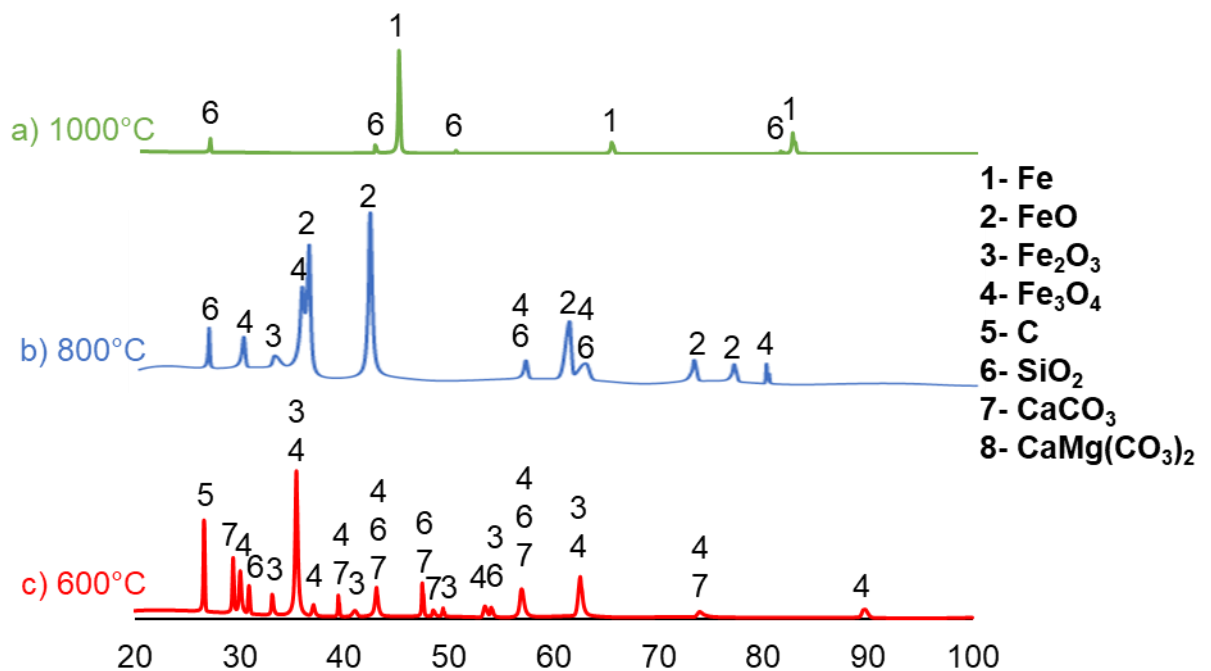


Figura 44. Difratoograma de Raios X do briquete autorredutor de resíduo de palma com relação C/O de 1,6. A) Reduzido a 1000°C; B) reduzido a 800°C; C) reduzido a 600°C

A partir dos difratogramas da Figura 44 infere-se que esses briquetes possuem maior taxa de reação e metalização que os de relação C/O 0,8 e 1,2. Uma vez que, a 600°C há predomínio de fases de magnetita, indicando que a primeira

etapa de redução está completa. A 800°C, há o predomínio da wustita, indicando que a segunda etapa de redução está praticamente completa. Por fim, nota-se o predomínio das fases do ferro metálico, evidenciando o fim do processo de redução.

Esses resultados corroboram com a Figura 40, evidenciando a maior taxa de reação, e com a Figura 41, evidenciando maior metalização para a maior relação de C/O. Algo que ocorre devido a maior quantidade de redutor e aos outros fatores já mencionados na discussão acerca da Figura 41.

MEV-EDS

Os briquetes autorredutores de resíduo de palma foram observados em microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado. Utilizando-se detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15kv. Essa análise foi feita com o objetivo de avaliar a diferença na morfologia dos briquetes após redução em diferentes patamares de temperatura.

Na Figura 45, observa-se os espectros EDS juntamente com a imagem de microscopia eletrônica de varredura do briquete de relação de C/O igual a 0,8, nos patamares de 600, 800 e 1000°C.

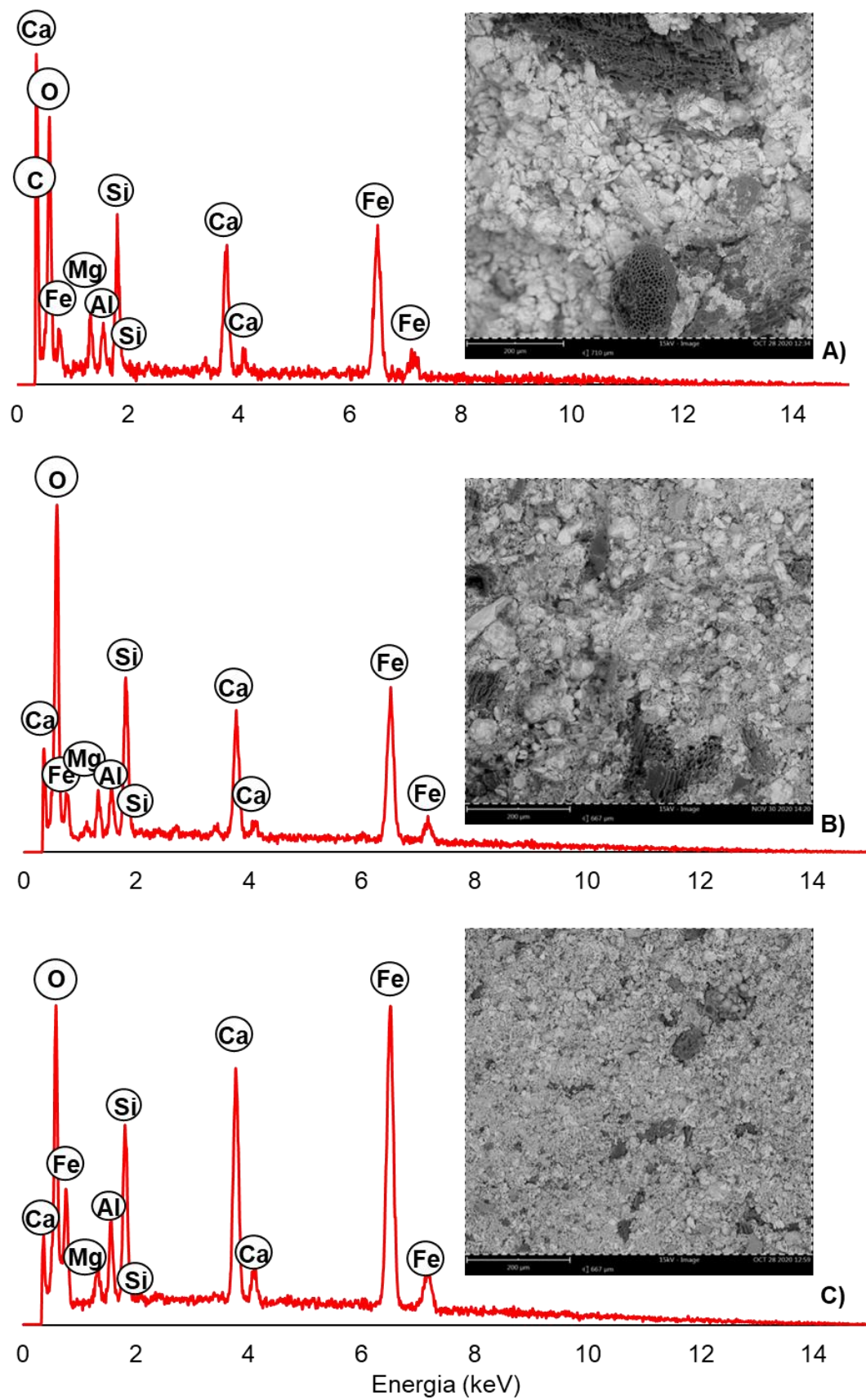


Figura 45. MEV-EDS dos briquetes autorredutores de relação C/O de 0,8 em patamares de temperatura de 600°C (A), 800°C (B) e 1000°C (C)

Como pode ser observado na Figura 45, os MEVS de 600 (Figura 45A)), 800 (Figura 45B) e 1000°C (Figura 45C) apresentam diferenças na morfologia do briquete enquanto se aumenta a temperatura. Indicando a formação do ferro metálico, uma vez que a estrutura que é predominante a 1000°C é característica do ferro metálico, aspecto fibroso. Os espectros de EDS também evidenciam o aumento da intensidade do pico de ferro, principalmente entre 800 e 1000°C. Entre 600 e 800°C a intensidade desses picos é semelhante, corroborando com o resultado de metalização (Figura 41).

5.8 ENSAIO DE REDUÇÃO EM MUFLA COM RESFRIAMENTO EM N₂ líquido

Posteriormente foram feitos os ensaios de redução em mufla visando analisar o comportamento térmico dos briquetes autorredutores durante um determinado tempo de residência e temperatura de patamar. Para isso foi feito o “congelamento” das fases com o N₂ líquido, evitando também a oxidação do briquete durante o resfriamento.

Na Figura 46 observa-se os resultados do ensaio de redução em mufla a 600°C com posterior resfriamento em N₂. A sigla BR0,8M significa briquete autorredutor de relação C/O de 0,8 reduzido em mufla e as demais siglas (BR1,2M e BR1,6M) seguem a mesma lógica.

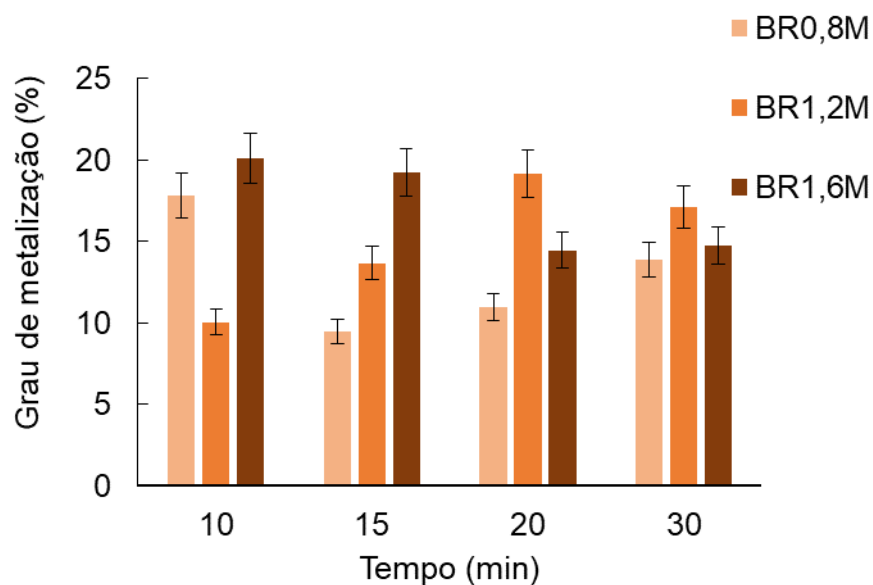


Figura 46. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N₂ a 600°C

A Figura 46 mostra que no patamar de 600°C o grau de metalização fica acima de 15% para a maioria dos briquetes e tempos de residência testados. Sendo o maior grau de metalização (20,1%) obtido para BR1,6M a 10min de tempo de residência. Além disso, observa-se que BR1,6M tem metalização em cerca de 19% para 15min de patamar, reduzindo para cerca de 15% em 20 e 30min, algo evidencia a oxidação do briquete para um tempo maior de residência nessa temperatura, uma vez que o ensaio foi realizado em atmosfera ambiente. Abu tahari et al. (2020) obteve 39% de metalização a 600°C utilizando atmosfera com 20%CO/N₂ na redução de hematita. Provavelmente essa metalização superior foi obtida devido ao fato de o autor utilizar uma atmosfera redutora de CO e gás inerte, garantindo assim que não houvesse oxidação do ferro reduzido.

A Figura 47 contém os valores de grau de metalização em função do tempo de residência, obtidos nos ensaios de redução em mufla a 800°C com posterior resfriamento em N₂ líquido.

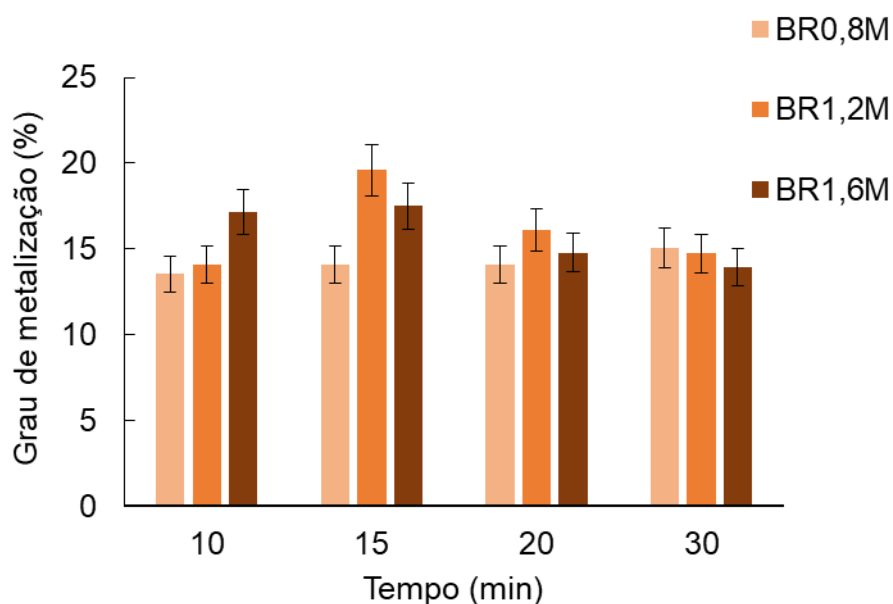


Figura 47. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N₂ a 800°C

Conforme evidenciado na Figura 47, no patamar de 800°C, todos os graus de metalização ficam próximos ou acima de 15%. O maior grau obtido (19,6%) foi com 15min de tempo de residência para BR01,2M, sendo esse valor reduzido para 16 e 15% a 20 e 30min, respectivamente. Podendo ser a oxidação do briquete o fenômeno responsável pela queda na metalização. Algo que também foi observado para BR1,6M, reduzindo-se de cerca de 17% entre 10 e 15 min para aproximadamente 15% entre 20 e 30min. Quanto a BR0,8M, esse briquete manteve o grau de metalização em torno de 14% para todos os tempos de residência avaliados.

Bagatini et al. (2020) alcançaram metalização de cerca de 60% para 800°C com briquetes autorredutores sendo reduzidos em atmosfera redutora com 40%CO-CO₂ e 60%N₂. Evidenciando assim que nessa temperatura a atmosfera redutora misturada com gás inerte proporciona maior metalização.

Na Figura 48 há os resultados de grau de metalização em função do tempo para cada relação de C/O dos briquetes submetidos ao ensaio de redução em mufla no patamar de 1000°C com resfriamento em N₂.

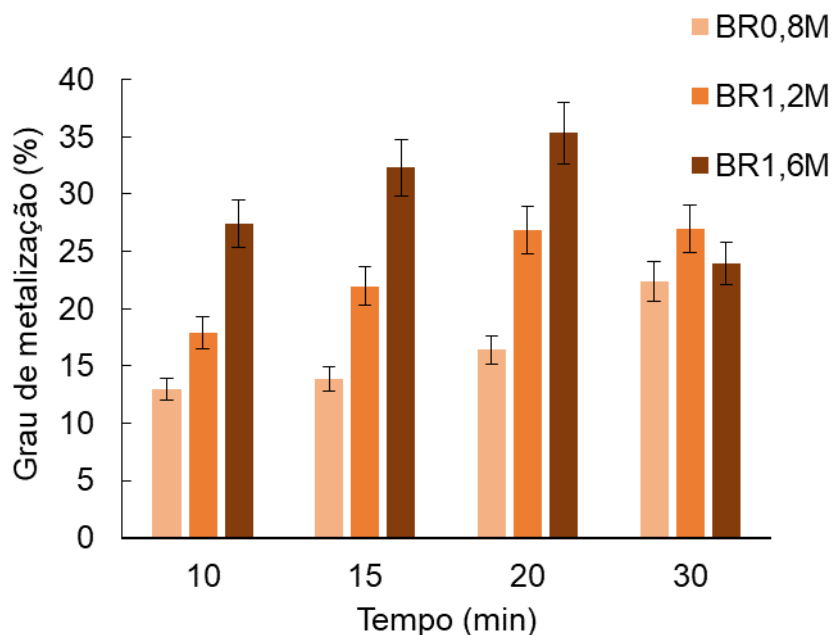


Figura 48. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N₂ a 1000°C

Segundo a Figura 48, o aumento da relação de C/O resulta em maiores graus de metalização no patamar de 1000°C, variando de cerca de 17% para 35%, e tempos de residência de 10, 15 e 20min.

A maior metalização a 20min, 1000°C e C/O de 1,6, pode ser explicada pelo fato de, nessas condições, a reação de boudouard estar deslocada para a formação de CO, como visto na Figura 12 (BUZIN, 2009). Tal fato aumenta o CO disponível no interior dos briquetes, favorecendo a reação de redução dos óxidos de ferro, fenômeno evidenciado na Figura 14 (NOLDIN JR., 2002).

Possivelmente, tal efeito não foi observado nos patamares de 600 e 800°C pelo fato de a gaseificação ocorrer em menor intensidade para essas temperaturas, conforme evidenciado na Figura 12, logo a quantidade de carbono no briquete abaixo de 800°C não influenciou da maneira observada em 1000°C (BUZIN, 2009).

BR1,6M apresentou crescimento na metalização de 27, 32 e 35% para 10, 15 e 20min, respectivamente. Seguido de uma queda na metalização para 24%, em 30min de patamar, que pode ter sido causada pela oxidação dos briquetes.

Esses resultados foram próximos aos obtidos por El-hussiny e Shalabi (2011), que alcançaram cerca de 33% de grau de metalização com aglomerados autorredutores reduzidos a 1000°C em 30 minutos de isoterma.

A Figura 49 mostra grau de metalização dos briquetes autorredutores em tempos de residência de 10, 15, 20 e 30min na mufla em temperatura de 1100°C, com posterior resfriamento em N₂.

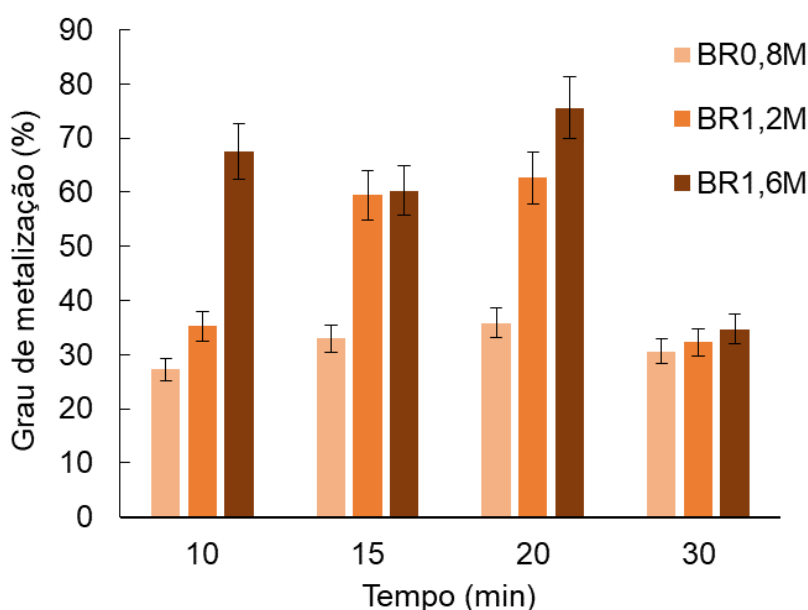


Figura 49. Grau de metalização em função do tempo de residência em mufla após ensaio de redução com resfriamento em N₂ a 1100°C

De acordo com a Figura 49 o grau de metalização no patamar de 1100°C se eleva para cerca de 60%, principalmente nos tempos de residência de 10 a 20min de BR1,2M e BR1,6M. Já BR0,8M, nota-se que se manteve em cerca de 30% de metalização. Fica evidente que, a máxima metalização obtida nesse ensaio (76%), foi inferior ao máximo obtido no ensaio com atmosfera de argônio (98%) que consta na Figura 41. Algo que pode ser explicado pelo fato de a atmosfera ambiente ter causado a oxidação do ferro reduzido durante o procedimento, outro fator que pode ter contribuído com a diferença de metalização é a questão de ter sido utilizada uma porção de briquetes no ensaio em forno de redução, uma vez que a atmosfera redutora de toda a porção de briquetes pode ter contribuído com o processo de redução.

Os resultados foram semelhantes aos obtidos por Bagatini et al. (2020), que alcançaram cerca de 60% de metalização com briquetes autorredutores reduzidos a 1100°C.

5.9 REDUÇÃO EM TERMOBALANÇA

Foi realizada também a redução dos briquetes de resíduo de palma-minério de ferro em termobalança, conforme observado na Figura 50.

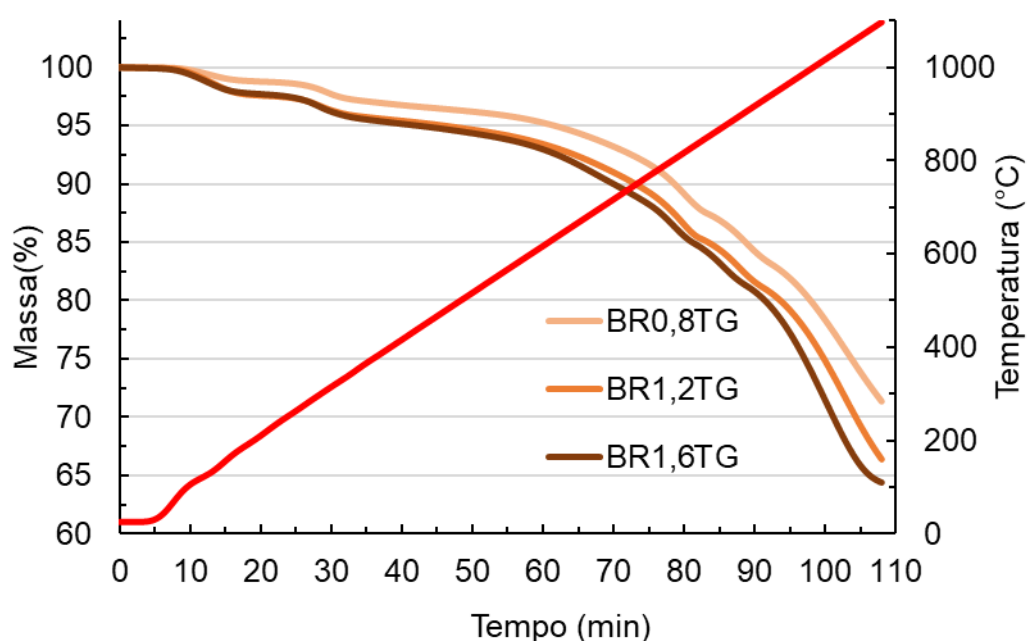


Figura 50. Análises térmicas dos briquetes autorredutores de resíduo de palma-minério de ferro entre as temperaturas de 30 a 1100°C em atmosfera de argônio, variando-se a relação C/O dos briquetes

As siglas BR0,8TG, BR1,2TG e BR1,6TG, indicadas na Figura 50, significam que os briquetes autorredutores foram reduzidos em termobalança e as relações C/O variaram entre 0,8, 1,2 e 1,6, respectivamente.

As perdas de massas apresentadas pelos briquetes foram de 28, 32 e 36% para o BR0,8TG, BR1,2TG e BR1,6TG, respectivamente. Nota-se que o aumento na quantidade de agente redutor no briquete resulta em uma maior taxa de reação e

perda de massa. Algo que pode ser atribuído ao maior teor de carbono, que passará pelo processo de gaseificação e, conseqüentemente, contribuirá com a perda de massa, ou à maior redutibilidade do briquete com maior relação de C/O.

Adicionalmente, cabe ressaltar que os experimentos feitos em forno (tópico 4.4) demonstraram que o aumento da relação C/O resulta em maior redutibilidade, segundo o grau de metalização e difratogramas. Coleti et al. (2020) também demonstrou o efeito positivo na taxa de reação ocasionado pelo aumento da quantidade de agente redutor.

Para se observar de forma mais detalhada a diferença na taxa de redução dos briquetes ao se variar a relação C/O, na Figura 51 constam as curvas DTG feitas a partir da perda de massa x tempo, apresentada na Figura 50.

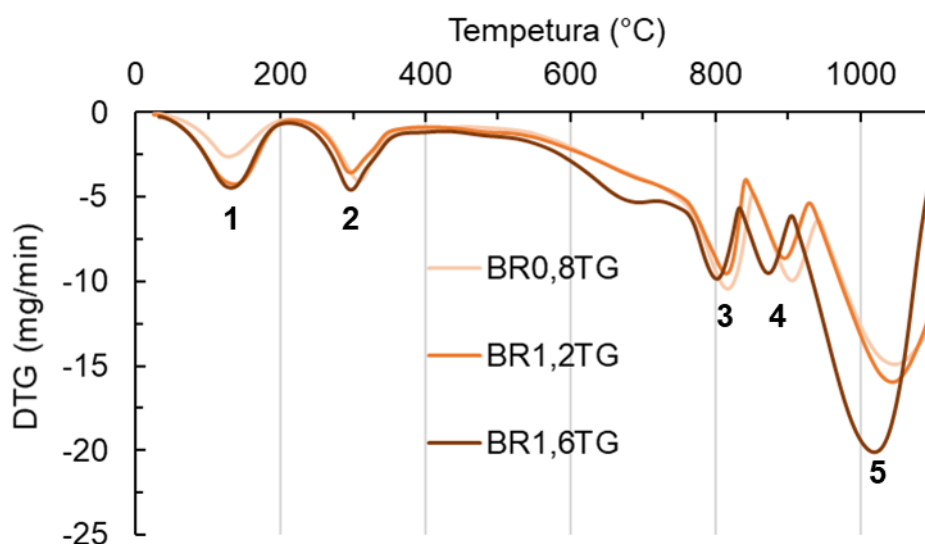


Figura 51. Curvas DTG obtida a partir das caracterizações térmicas dos briquetes autorredutores com diferentes relações C/O em atmosfera inerte

Nota-se na Figura 51 que as curvas de DTG apresentaram 5 eventos térmicos nas faixas de temperatura, sendo aproximadamente: 30 a 220°C; 220 a 380°C; 500 a 840°C; 840 a 930°C; 930 a 1100°C. As possíveis reações e mecanismos de reação controladores de cada evento térmico são detalhados no estudo cinético do subtópico 5.9.2.

Em relação ao terceiro estágio, nota-se uma faixa de temperatura maior, algo que pode ser explicado pela ocorrência simultânea da decomposição térmica do

carbonato de cálcio (CaCO_3) do fluxante, que ocorre entre cerca de 490 e 700°C (JUNCA, 2014), e da primeira etapa de redução de hematita para magnetita. Algo também evidenciado pelas fases presentes nos difratogramas de Raios X a 600 e 800°C no subtópico 5.7.1.

Os difratogramas também evidenciam que o último estágio de reação, entre 930 e 1100°C, está associado a redução da wustita para ferro metálico. A diferença na intensidade dos picos demonstra que a relação C/O influencia, principalmente, na taxa de reação nessa faixa de temperatura, uma vez que fica evidente que quanto maior a relação C/O, maior será a taxa.

Apesar de a última etapa de redução ser a que ocorre em menores taxas, vemos que a DTG apresentou os maiores picos entre 930 e 1100°C. Isso ocorre devido a necessidade de uma atmosfera redutora com maior concentração de CO para ocorrência da redução da wustita para ferro metálico (NOLDIN JR., 2002), fenômeno observado na Figura 52, juntamente com o fato de a reação de boudouard ocorrer em maior intensidade nessa faixa de temperatura, demonstrado pela Figura 12 (BUZIN, 2009). Logo, pode-se atribuir a maior taxa de reação à gaseificação do carvão do briquete.

Além disso, os resultados da Figura 41, Figura 48 e Figura 49, também evidenciaram que, entre 1000 e 1100°C, o efeito positivo do aumento da relação C/O na gaseificação do carbono tem como consequência o aumento na metalização dos briquetes.

5.9.1 Análise de termogravimetria com espectrômetro de massa acoplado (QMS)

A Figura 52 mostra o resultado da análise de termogravimetria com espectrômetro de massa Netzsch QMS aëlos 403C acoplado para acompanhamento da evolução dos gases durante a autorredução dos briquetes. A legenda DTG0,8 refere-se a curva DTG do briquete de razão C/O de 0,8, enquanto que a legenda 0,8

se refere à variação da corrente iônica de gás CO conforme se aumenta a temperatura do briquete de relação C/O de 0,8.

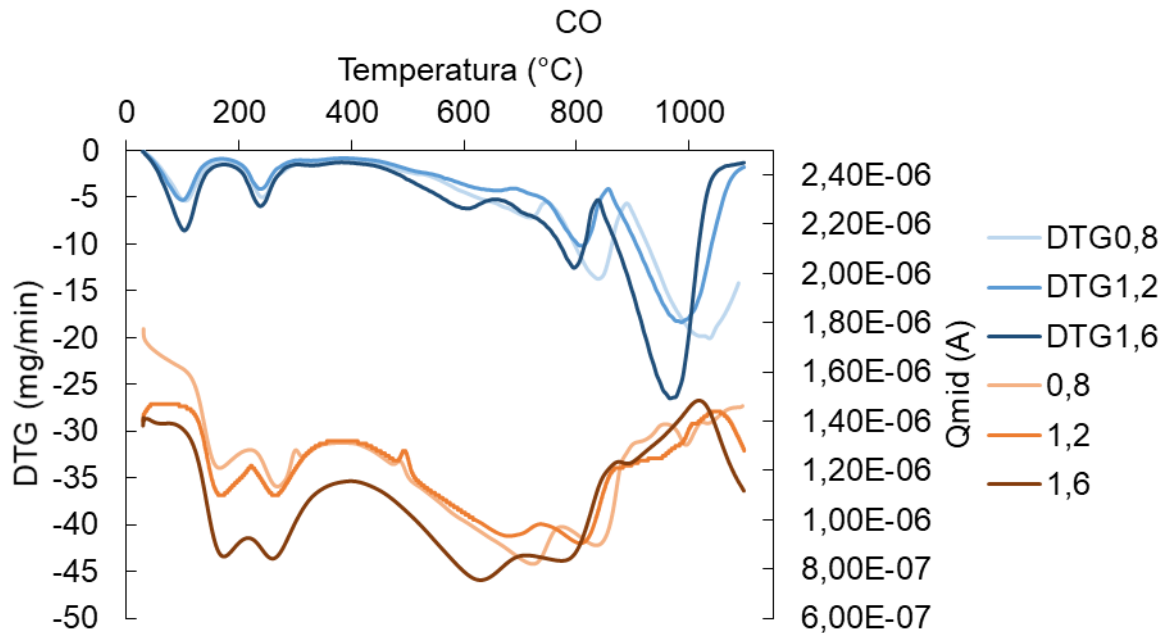


Figura 52. DTG e variação da corrente iônica para o gás CO captados por termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) dos briquetes autorredutores entre 30 a 1100°C em atmosfera de argônio

A Figura 52 evidencia a presença de monóxido de carbono liberado durante a gaseificação do carvão para as 3 relações de C/O nos briquetes autorredutores. Além disso, nota-se que, até cerca de 700°C, há uma intensidade menor da corrente iônica captada pela liberação de gás CO do briquete 1,6, algo que pode ser atribuído a possibilidade das relações C/O 0,8 e 1,2 terem gerado mais CO por gaseificação até essa temperatura. Por outro lado, em cerca de 1000°C, nota-se maior perda de massa por meio da DTG1,6 e também maior concentração de CO, o que pode ser atribuído a maior porcentagem de carvão (22%) que compõe esse briquete, havendo assim maior gaseificação do carbono e redução do briquete nessa temperatura. Corroborando com resultados apresentados na Figura 41 e na Figura 48.

Outro importante fator observado na Figura 52 consiste no aumento da intensidade de corrente iônica de CO conforme a temperatura se eleva a partir de 600°C. Isso ocorre devido a reação de boudouard e ao início das reações de

redução, demonstrado pelos difratogramas, Figura 42, Figura 43 e Figura 44. De acordo com o diagrama de Chaudron (Figura 14), cada etapa de redução exige uma atmosfera redutora com maior pressão parcial de CO que a anterior. Sendo necessária uma porcentagem maior que 15% de CO para a redução de Fe_3O_4 para FeO e para redução de FeO para Fe, deve-se ter mais que 74% de CO na atmosfera redutora (NOLDIN JR., 2002). Em suma, a necessidade de uma atmosfera redutora com mais CO conforme se avança no processo de redução é demonstrada pela Figura 52. Algo também afirmado por Buzin (2009).

A Figura 53 contém o resultado da análise de termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) do gás CO_2 gerado pelos briquetes durante o processo de redução.

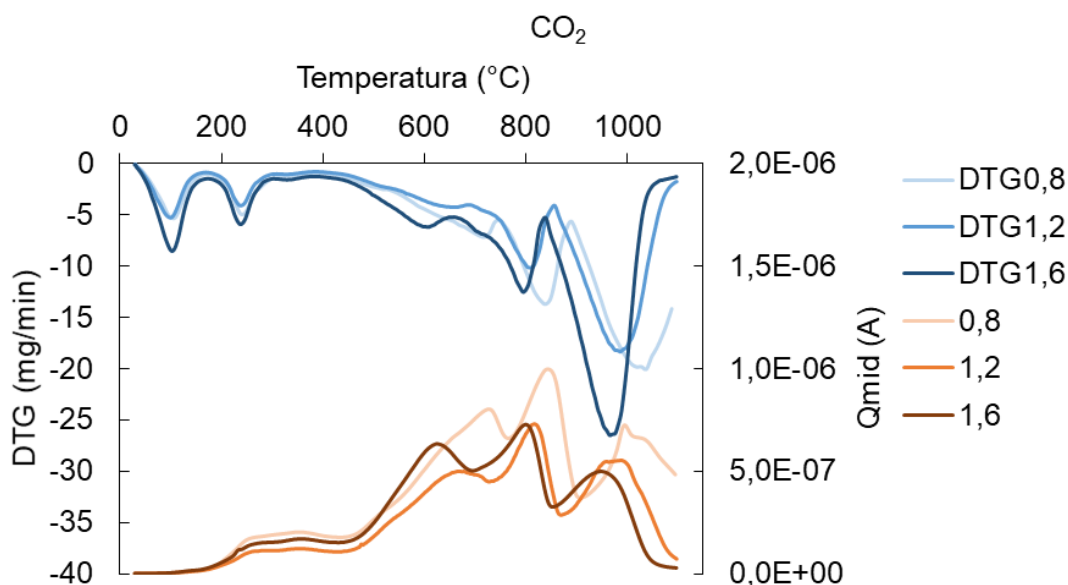


Figura 53. DTG e variação da corrente iônica do gás CO_2 , captados por termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) dos briquetes autorredutores entre 30 a 1100°C em atmosfera de argônio

De acordo com o que é apresentado na Figura 53, a geração de gás CO_2 tem 3 picos de intensidade por volta de 600°C, 800°C e 1000°C para todas as relações C/O dos briquetes testados, corroborando com os 3 eventos térmicos evidenciados na Figura 51, logo, tais eventos térmicos podem ser atribuídos às 3 etapas de redução da hematita para magnetita, magnetita para wustita e wustita para ferro

metálico, uma vez que cada etapa libera CO_2 como produto. Os difratogramas (Figura 42, Figura 43 e Figura 44), também demonstram que tais reduções ocorrem por volta das temperaturas de 600°C , 800°C e 1000°C .

Além disso, nota-se que, para C/O de 0,8, há a maior liberação de CO_2 , isso significa que esse gás liberado não reagiu com o carbono do briquete, algo que pode ser atribuído a menor área superficial reagente desse aglomerado autorredutor com menor quantidade de biomassa que os demais utilizados no estudo.

Outro fator importante de se salientar é a temperatura dos picos de CO_2 da relação de C/O de 1,6, uma vez que estão em temperaturas menores que o de C/O igual a 0,8, como, por exemplo, o primeiro pico a cerca de 600°C para C/O de 1,6 e em cerca de 730°C para C/O igual a 0,8. Isso pode ser atribuído ao favorecimento da reação de redução em temperaturas menores conforme se aumenta a quantidade de CO na atmosfera redutora, algo ocasionado pela maior relação de C/O. Corroborando com o que foi apresentado pelos picos de DTG (DTG0,8 e DTG1,6) e nos difratogramas da Figura 42, Figura 43 e Figura 44, além de também ter sido demonstrado por Coleti et al.(2020).

Na Figura 54 pode-se observar o resultado da análise de termogravimetria e espectrometria de massa quadripolar (QMS) do vapor de água liberado pelos briquetes autorredutores.

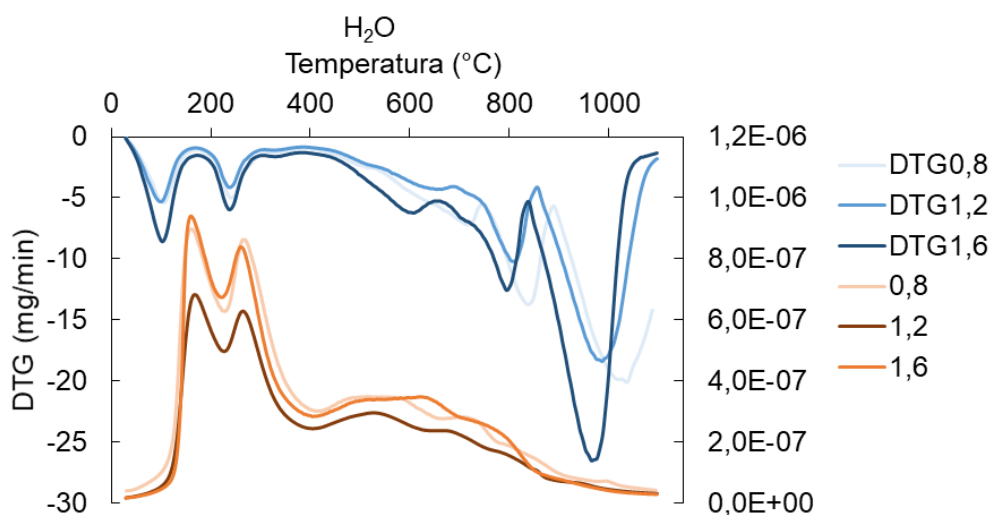


Figura 54. DTG e variação da corrente iônica para o vapor de H_2O captados por termogravimetria com espectrometria de massa quadripolar (QMS) acoplada,

respectivamente, dos briquetes autorredutores entre as temperaturas de 30 a 1100°C em atmosfera de argônio

Ao se observar a Figura 54, nota-se que dois picos de corrente iônica do vapor de água se destacam, o primeiro em cerca de 170°C e o segundo em cerca de 260°C. Próximos aos 2 primeiros picos de DTG, algo indica a possibilidade do primeiro pico ser atribuído a perda de umidade do briquete e o segundo pico pode ser atribuído a decomposição da goethita, uma vez que a reação tem como produto hematita e água. Algo que também corrobora com o fato de não haver mais goethita no briquete a 600°C, como demonstrado pelas análises de DRX (Figura 42, Figura 43 e Figura 44). De acordo com Bagatini et al.(2021), a decomposição da goethita ocorre entre 280 e 425°C.

5.9.2 Estudo cinético

A Figura 55 até a Figura 57 mostram as curvas experimentais da equação de Coats-Redfern (Equação 17) para as funções mencionadas na literatura obtidas a partir do estudo cinético dos briquetes autorredutores de relação C/O 0,8, 1,2 e 1,6.

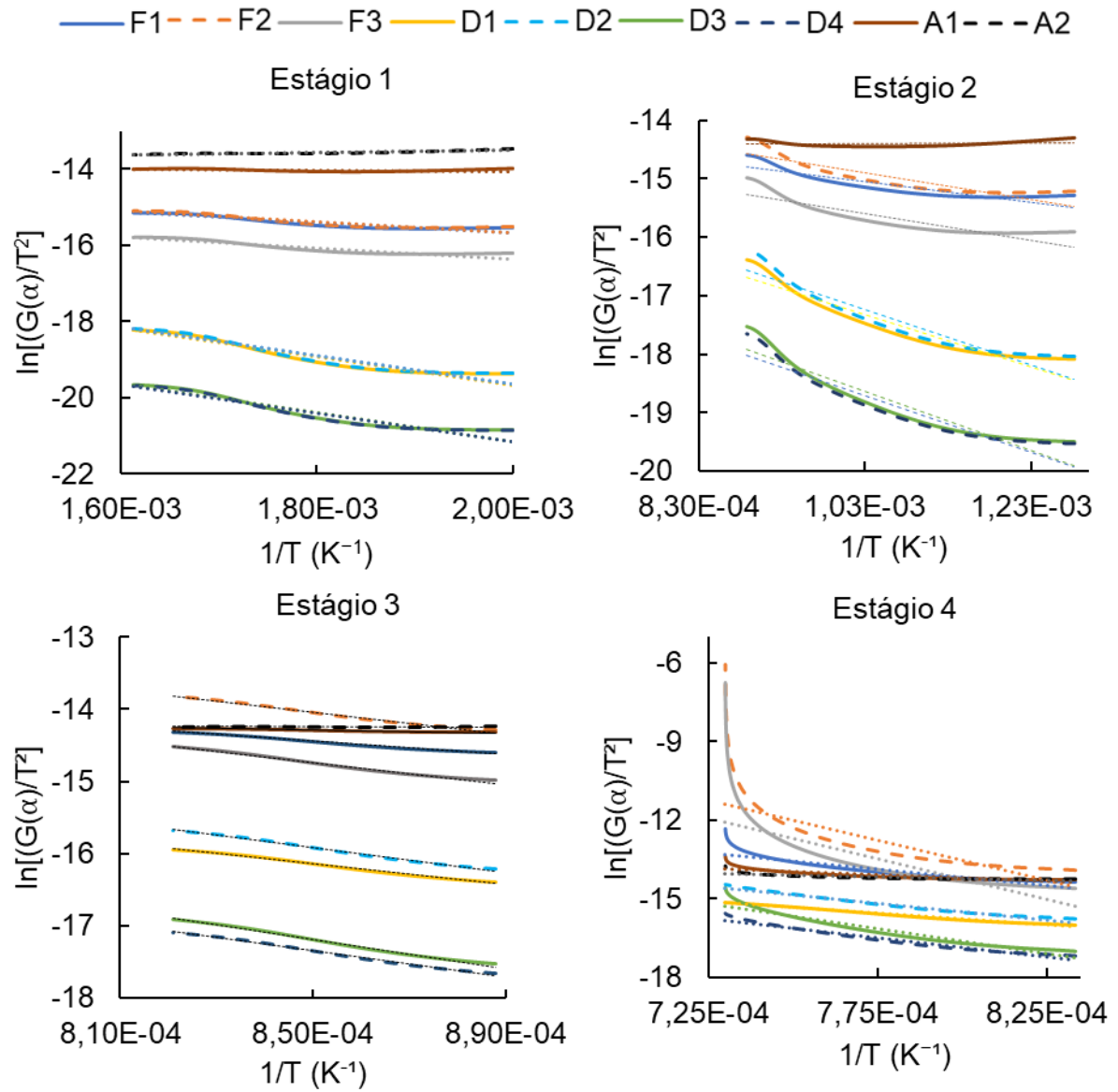


Figura 55. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorredutor com relação C/O de 0,8 e taxa de aquecimento 10°C/min

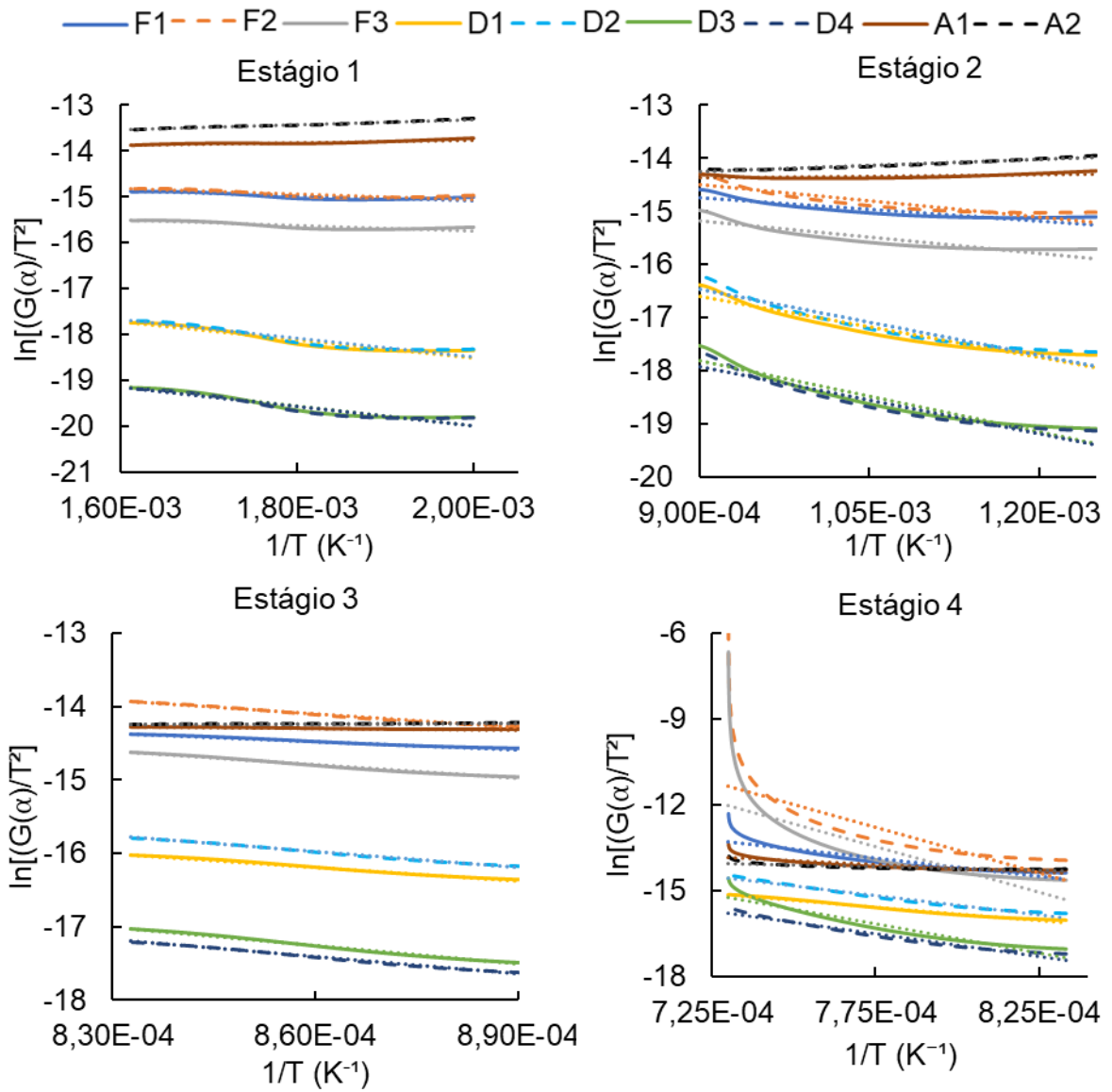


Figura 56. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorredutor com relação C/O de 1,2 e taxa de aquecimento $10^{\circ}C/min$

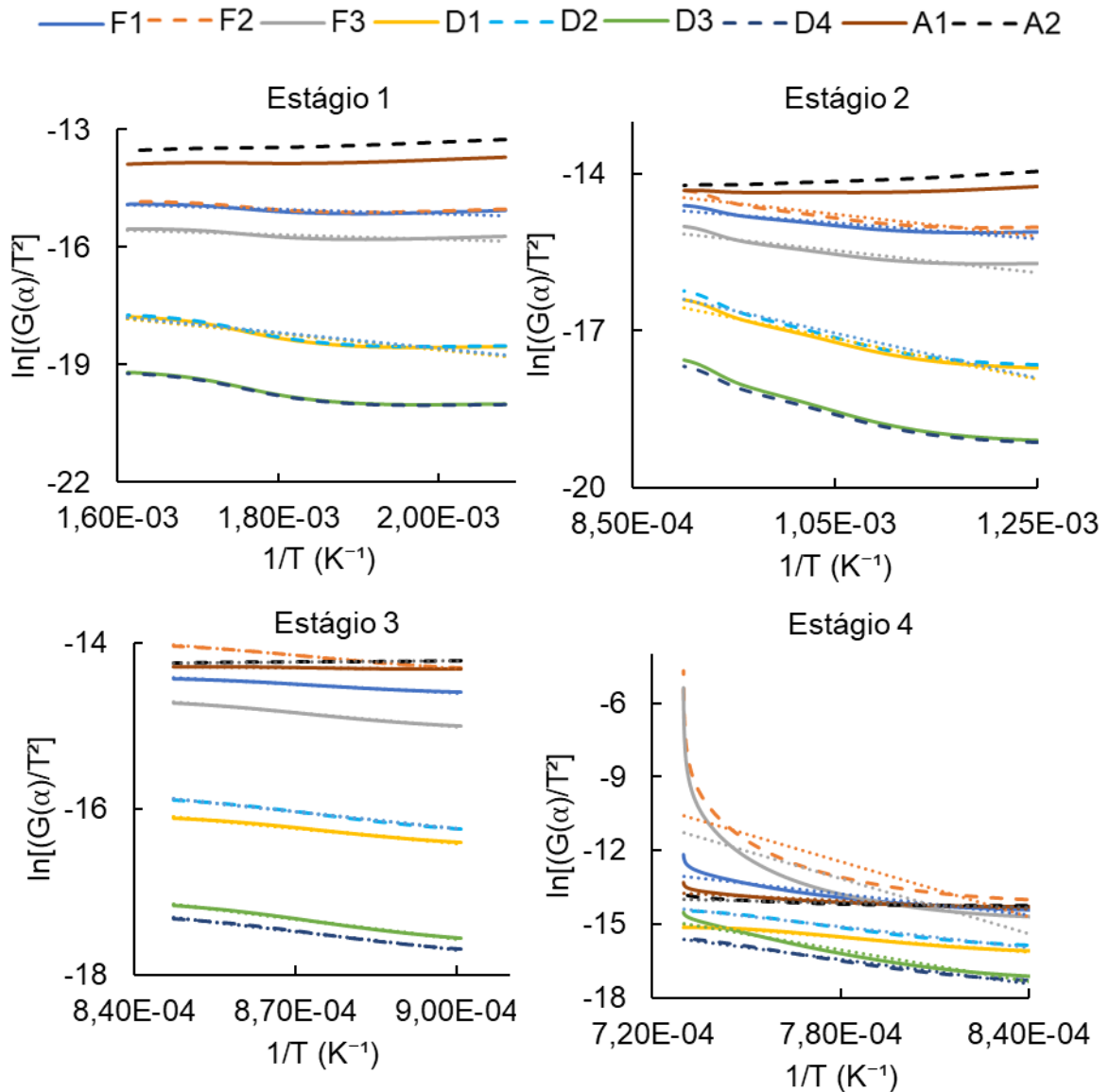


Figura 57. Curvas experimentais dos mecanismos de reação do briquete autorredutor com relação C/O de 1,6 e taxa de aquecimento $10^{\circ}C/min$

A Figura 55, Figura 56 e Figura 57 evidenciam as curvas experimentais para cada tipo de mecanismo de reação testado, onde o lado esquerdo da equação de Coats-Redfern (Equação 17), $\ln[(G(\alpha)/T^2)]$, é o eixo y e o $1/T$ é o eixo X.

Conforme explicado no subtópico 4.6.1, o tipo de mecanismo controlador da reação foi escolhido a partir do maior R^2 , ou seja, maior correlação linear com a curva experimental do mecanismo, e a sua energia de ativação e coeficiente pré-

exponencial foram calculados a partir da Equação 18 e Equação 19, respectivamente.

Nota-se a partir da Figura 55 até a Figura 57, juntamente com a Tabela 17, que os mecanismos de difusão são predominantes em todos os estágios de redução dos briquetes, uma vez que estão mais próximos da linearidade que os demais mecanismos. Junca et al.(2015), Santos et al.(2021), Pineau, Kanari e Gaballah (2007), Xu et al. (2018a) e Zheng et al.(2018) também observaram a predominância de mecanismos de difusão durante a redução dos óxidos de ferro. Zheng et al.(2018) demonstrou que todos os estágios de reação do briquete mudam para difusão após adicionar minério de ferro ao briquete de carvão.

A Tabela 17 mostra os parâmetros cinéticos obtidos a partir desse estudo, assim como as faixas de temperatura de cada etapa de reação. É importante salientar novamente que, para mecanismos que apresentaram o mesmo R², foi escolhido como mecanismo controlador o que apresentou maior energia de ativação.

Tabela 17. Parâmetros cinéticos em diferentes estágios do briquete de resíduo de palma-minério de ferro com C/O de 0,8, 1,2 e 1,6, variando-se a taxa de aquecimento em 10,20 e 30°C/min.

10°C/min					
Sigla	Estágio (°C)	Mecanismo	E (kJ/mol)	A (1/min)	R ²
BR0,8TG10	227-347	D3	31,47	4,81E-05	0,932
	507-853	D1	36,90	1,28E-04	0,966
	853-945	D1	60,76	3,58E-03	0,995
	945-1100	D1	74,73	1,67E-02	0,990
BR1,2TG10	207-347	D3	17,73	3,17E-06	0,924
	527-845	D1	32,11	7,66E-05	0,926
	845-927	D1	50,49	1,05E-03	0,993
	927-1100	D1	79,43	2,71E-02	0,989
BR1,6TG10	207-347	D3	17,85	3,00E-06	0,880
	527-837	D1	33,03	9,22E-05	0,955
	845-927	D1	49,07	8,91E-04	0,996
	927-1100	D1	82,09	3,92E-02	0,988
20°C/min					
Sigla	Estágio (°C)	Mecanismo	E (kJ/mol)	A (1/min)	R ²

20°C/min					
Sigla	Estágio (°C)	Mecanismo	E (kJ/mol)	A (1/min)	R ²
BR0,8TG20	247-387	D3	27,10	4,50E-05	0,940
	527-887	D1	36,34	2,99E-04	0,923
	887-967	D1	59,49	6,90E-03	0,998
	967-1100	D1	67,89	1,67E-02	0,986
BR1,2TG20	247-407	D3	23,21	1,97E-05	0,973
	527-877	D1	31,98	7,81E-05	0,917
	877-947	D4	74,77	6,65E-03	0,998
	947-1100	D1	80,49	2,97E-02	0,985
BR1,6TG20	247-387	D3	21,34	1,37E-05	0,968
	527-877	D1	32,47	1,61E-04	0,922
	877-937	D3	65,35	4,14E-03	0,991
	937-1100	D1	86,32	5,36E-02	0,987
30°C/min					
Sigla	Estágio (°C)	Mecanismo	E (kJ/mol)	A (1/min)	R ²
BR0,8TG30	237-387	D3	32,23	2,43E-04	0,846
	527-907	D1	34,54	3,86E-04	0,911
	907-997	D1	56,76	7,92E-03	0,998
	997-1100	D1	67,88	2,58E-02	0,992
BR1,2TG30	267-387	D3	40,33	9,38E-04	0,870
	527-897	D1	37,39	5,05E-04	0,928
	897-967	D3	82,95	5,31E-02	0,998
	967-1100	D1	80,47	9,05E-02	0,984
BR1,6TG30	237-397	D3	31,85	2,18E-04	0,895
	527-897	D1	32,92	2,82E-04	0,912
	897-957	D3	69,35	1,12E-02	0,996
	957-1100	D1	81,62	1,01E-01	0,984

Na Tabela 17 observa-se que o processo que ocorre durante o aquecimento do briquete tem sua primeira etapa, por volta de 210 a 400°C, sendo uma reação controlada pelo mecanismo de difusão tridimensional – função Jander (D3). Quanto ao primeiro evento térmico, entre cerca de 30 a 220°C, segundo Xu et al. (2018a), abaixo de 200°C, ocorre a remoção de umidade presente no briquete, assim como também foi evidenciado pela análise de QMS (Figura 54). Logo, está etapa, não foi considerada para o estudo cinético.

Rocha et al. (2016) afirmam que até 300°C ocorre a perda de umidade nos aglomerados autorredutores de biomassa e que de 300 a 380°C ocorre a desvolatilização da fonte de carbono. Além disso, segundo Bagatini et al.(2021) e Ammasi (2020), a decomposição térmica da goethita ocorre entre 250°C e 400°C, tendo como produto hematita e água. Sendo essa outra possibilidade para o primeiro estágio de reação. Algo que corrobora com o resultado apresentado na Figura 54, uma vez que, o pico correspondente a vapor de água está próximo do intervalo de temperatura (210-400°C) em que a goethita pode ter sofrido decomposição térmica.

Os valores de energia de ativação do presente estudo para o primeiro estágio estão na faixa 18-40kJ/mol.

Além disso, observa-se a transição de mecanismo controlador de D3 para D1 (difusão unidimensional), entre o primeiro e o segundo estágio de reação, que está na faixa de 500 a 850°C. A mudança de mecanismo ocorre devido ao início das reações de redução, de hematita (Fe_2O_3) para magnetita (Fe_3O_4), por volta de 600°C. Conforme demonstrado pelos difratogramas que constam no subtópico 5.7.1 e pelos picos de CO_2 (Figura 53), gerados durante a redução dos óxidos de ferro, compatíveis com a faixa de temperatura em que o mecanismo foi D1. O valor de E_a obtido para o segundo estágio no presente estudo ficou na faixa de 32 - 37kJ/kmol.

Quanto à redução de Fe_3O_4 , essa etapa é controlada pelo mecanismo D1, segundo afirma Junca et al. (2015). De acordo com o autor, a redução de Fe_3O_4 ocorre entre 800 e 1000°C com energia de ativação na faixa de 62,7-146,3kJ/kmol. Assim como demonstrado no presente estudo, em que no terceiro estágio, entre cerca de 850 e 950°C, apresentou mecanismo de controle D1 e energia de ativação entre 49 e 83kJ/mol. Além disso os difratogramas (Figura 42, Figura 43, Figura 44) e análise de qms (Figura 53) corroboram com a possibilidade de estar ocorrendo a redução da magnetita.

Por outro lado, houveram exceções como BR1,6TG20, BR1,2TG30 e BR1,6TG30 que apresentaram mecanismo de difusão D3. Jeong et al. (2017) também obtiveram esse mecanismo de reação durante a redução de óxidos de ferro.

O último estágio de reação, entre cerca de 950 e 1100°C, apresentou mecanismo difusão unidimensional como controlador de reação e energia de ativação entre 68 e 86kJ/mol.

Xu et al. (2018a) obtiveram mecanismo controlador D2 para a autorredução de minério de ferro na faixa de temperatura em cerca 930 e 1100°C. Além disso, a compatibilidade entre os picos de DTG e os picos de corrente iônica do CO₂ (Figura 53) nos 3 últimos eventos térmicos, indicam que a difusão gasosa de CO₂ é predominante durante as reações de redução.

De acordo com Sen e Pandel (2020), durante a redução, o carbono e o monóxido de carbono são utilizados como redutores, sendo o CO responsável pela taxa máxima de redução, já que possui maior natureza difusiva e fluidez que o carbono sólido. Os agentes redutores são adsorvidos na interface da partícula de minério de ferro semi-reduzida e se difundem pelas demais camadas de óxido de ferro. Paralelamente, o CO₂ gerado no interior da partícula de minério sofre difusão pelas camadas menos oxidadas de óxido de ferro e gaseifica o carvão. Processo ilustrado na Figura 9 e que ocorre acima de 570°C, segundo o autor.

A Tabela 17 também mostra que a energia de ativação tende a aumentar entre o segundo, terceiro, quarto estágio. Algo que provavelmente é ocasionado pelo fato de que cada etapa de redução dos óxidos de ferro necessita de uma atmosfera com maior quantidade de CO que a anterior, além disso a redução da wustita para ferro metálico é a mais lenta, entre as demais reduções, causando o aumento na Ea. Logo, durante o processo de redução, há a predominância da reação de bourdoudard, para que seja produzido cada vez mais CO conversão dos óxidos de ferro em fases menos oxidadas (NOLDIN JR., 2002).

Além disso, Noldin Jr. (2002), Mourão, Nascimento e Takano (2006) afirmam que atmosfera inerte externa afeta a concentração gasosa no interior do aglomerado autorredutor, algo que influencia na velocidade de reação. Quando a autorredução da mistura de minério de ferro-material carbonáceo ocorre em atmosfera inerte, esse gás inerte se difunde na mistura, diminuindo a pressão parcial dos gases redutores e, conseqüentemente, retarda a reação. Efeito que é mais pronunciado quando a

redução está praticamente completa, uma vez que a taxa de reação é menor nessa etapa.

Esse efeito também corrobora com o fato de o aumento da relação de C/O apresentar maiores taxas de reação (Figura 51), uma vez que a maior relação de C/O (1,6) também apresentou menor porosidade (35,31%), conforme consta na Tabela 16, algo que dificulta a penetração de gás inerte no interior do briquete e, conseqüentemente, favorece a velocidade de reação.

Noldin Jr. (2002) afirma que a queda na velocidade de reação nos últimos estágios de redução, representada pelo aumento da energia de ativação, possui diversas explicações. Como a formação de uma camada de ferro em volta das partículas de óxidos de ferro restantes (CHEN et al., 2017; SANTOS et al., 2021), impedindo a difusão dos gases redutores, ocorrendo nesse caso uma difusão iônica do carbono pela camada de ferro para redução dos óxidos restantes no minério. Algo que também pode ter ocasionado os maiores níveis de CO liberado, uma vez que não reagiu com o óxido de ferro (Figura 52).

Vemos a mudança na morfologia do briquete autorredutor nos diferentes patamares de temperatura nos resultados de MEV-EDS da Figura 45. Evidenciando a formação de ferro metálico ao longo do processo.

Em suma, a variação da taxa de aquecimento e relação C/O não apresentaram efeitos expressivos nos mecanismos de reação, uma vez que os estágios apresentaram os mesmos mecanismos predominantes, com exceção do terceiro estágio, que apresentou mecanismos D3, D4 e D1, conforme se modificou a taxa de aquecimento. Segundo Xu et al.(2018b), a quantidade de minério de ferro não tem influência no mecanismo de gaseificação do briquete.

Por fim, cabe ressaltar que diferentes metodologias cinéticas que envolvem a variação da taxa de aquecimento também foram testados, tais como a integral Flynn-Wall-Ozawa (FWO), a integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e a diferencial de Friedman (DILMAÇ, 2021), porém esses métodos não apresentaram linearidade (R^2 maior que 0,9) para autorredução dos briquetes. Sendo assim escolhido o método da integral de Coats-Redfern (CR) para a comparação das taxas de aquecimento.

6 CONCLUSÕES

A caracterização do briquete autorredutor permitiu a seguinte conclusão:

1. O briquete possui viabilidade técnica e ambiental para utilização na redução de minério de ferro, devido ao baixo teor de enxofre (0,03%), porosidade de cerca de 38% e carbono na faixa de 12 a 20,2%.

Os testes de compressão, queda e tamboramento dos briquetes autorredutores estudados permitiram concluir que:

2. As maiores resistências a força de compressão podem ser obtidas utilizando a relação C/O de 0,8 e 1,6 na formulação de briquetes autorredutores, sendo a força máxima suportada de 617 e 600N, respectivamente. Além disso, a densidade não apresentou efeito sobre a resistência a compressão. Para o teste de queda e tamboramento, notou-se uma menor geração de finos conforme se aumenta a relação C/O, obtendo-se 4,4% para C/O igual a 1,6 no teste de queda e 8% para a mesma relação de C/O no tamboramento.

As análises térmicas em forno de redução e forno mufla, com posterior determinação do grau de metalização, resultaram nas conclusões que:

3. Os briquetes autorredutores apresentaram alta metalização (98%) ao se utilizar relação C/O de 1,6 e temperatura em forno de 1000°C.
4. Ensaio em mufla apresentaram metalizações menores do que foi obtido em forno, sendo o maior valor de metalização em mufla de 76%, quando se utiliza relação de C/O de 1,6, temperatura de 1100°C e tempo de residência de 20min.
5. O aumento da relação C/O resulta na maior metalização do briquete a partir de 1000°C. Além disso, a atmosfera inerte e a porção de briquetes utilizadas no forno podem ter contribuído para a maior metalização em relação aos ensaios em mufla.

As análises térmicas e cinética dos briquetes autorredutores em balança termogravimétrica possibilitaram a conclusão que:

6. Os ensaios térmicos apresentaram 4 etapas de reação, na primeira etapa (210-400°C) apresentou o mecanismo D3, possivelmente oriundo da difusão gasosa de H₂O, gerada durante a decomposição da goethita, com E_a entre 18 e 40kJ/mol. Quanto a segunda etapa (447-853°C), redução de hematita para magnetita, nota-se a transição do mecanismo controlador de D3 para D1. A E_a nessa etapa ficou entre 32 e 37kJ/mol. A terceira etapa (845-945°C), redução da magnetita para wustita, apresentou mecanismo controlador D1. Nessa etapa a E_a variou de 49 a 83kJ/mol. A quarta etapa (927-1100°C), onde ocorre redução da wustita para ferro metálico, apresentou mecanismo controlador D1 e energia de ativação entre 68 e 86kJ/mol. Nessas 3 últimas etapas o gás que sofre difusão é o CO₂, que pode ter sido gerados pelas reações de redução dos óxidos de ferro. Além disso, conclui-se que o aumento da energia de ativação entre o terceiro, quarto e quinto estágio pode ter sido ocasionado pela necessidade de maior concentração de CO na atmosfera conforme se avança nas etapas de redução da hematita.
7. A variação da taxa de aquecimento não afeta os mecanismos de reação predominantes durante a autorredução, com exceção da quarta etapa do processo que demonstrou mecanismos D3, D4 e D1.

REFERÊNCIAS

ABU TAHARI, M. N.; SALLEH, F.; TENGGU SAHARUDDIN, T. S.; SAMSURI, A.; SAMIDIN, S.; YARMO, M. A.. Influence of hydrogen and carbon monoxide on reduction behavior of iron oxide at high temperature: Effect on reduction gas concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 48, p. 24791–24805, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.250. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.250>.

AFRA, E.; ABYAZ, A.; SARAAYAN, A. The production of bagasse biofuel briquettes and the evaluation of natural binders (LNFC, NFC, and lignin) effects on their technical parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123543, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123543. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123543>.

ALMPANIS-LEKKAS, O.; WEISS, B.; WUKOVITS, W. Modelling of an ironmaking melter gasifier unit operation with multicomponent/multiphase equilibrium calculations. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 161–171, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.08.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.050>.

AMMASI, A. Effect of Heating Rate on Decomposition Temperature of Goethite Ore. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 73, n. 1, p. 93–98, 2020. DOI: 10.1007/s12666-019-01806-w. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12666-019-01806-w>.

ANYASHIKI, T.; FUKADA, K.; FUJIMOTO, H. Development of carbon iron composite process. **JFE Technical Report**, v. 13, n. 13, p. 1–6, 2009.

APAZA APAZA, F. R.; RODRIGUES GUIMARÃES, A. C.; MARCOS VIVONI, A.; SCHRODER, R. Evaluation of the performance of iron ore waste as potential recycled aggregate for micro-surfacing type cold asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 266, p. 121020, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121020>.

ASADIERAGHI, M.; WAN DAUD, W. M. A. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 71–82, 2014. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.03.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>.

ASHRAF, A.; SATTAR, H.; MUNIR, S. A comparative applicability study of model-fitting and model-free kinetic analysis approaches to non-isothermal pyrolysis of coal and agricultural residues. **Fuel**, v. 240, n. December 2018, p. 326–333, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.149. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.149>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT ISO10633: Sínter de minério de ferro - Determinação da resistência à queda**, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT ISO3271: Minérios de ferro como insumo para alto-forno e redução direta - Determinação dos índices de tamboramento e abrasão**, 2018.

BAGATINI, M.C.; FERNANDES, T.; SILVA, R.; GALVÃO, D. F.; FLORES, I.V. Mill scale and flue dust briquettes as alternative burden to low height blast furnaces. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 124332, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124332. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620343778>.

BAGATINI, M. C.; KAN, T.; EVANS, T. J.; STREZOV, V. Iron Ore Reduction by Biomass Volatiles. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, n. 1, p. 215–226, 2021. DOI: 10.1007/s40831-021-00337-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00337-3>.

BAI, M.; L., H.; LI, L.; LIU, D.; REN, S. B.; ZHAO, C. F.; CHENG, J. Kinetics of iron ore pellets reduced by H₂–N₂ under non-isothermal condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15586–15592, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.116. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.116>.

BHARATHIRAJA, S.; SURIYA, J.; KRISHNAN, M.; MANIVASAGAN, P.; KIM, S. K. Production of Enzymes From Agricultural Wastes and Their Potential Industrial

Applications. *In: Advances in Food and Nutrition Research*. 1. ed.: Elsevier Inc., 2017. v. 80p. 125–148. DOI: 10.1016/bs.afnr.2016.11.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.afnr.2016.11.003>.

BIOENERGY EUROPE. Wood pellet production worldwide from 2000 to 2018 (in million metric tons). **Statista**. 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/509075/global-wood-pellet-production/>. Acesso em: 21 jul. 2020.

BUZIN, P. J.W.K.De. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco**. 2009. Dissertação (mestre em Engenharia) - Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CARVALHO, E. A. De; BRINCK, V.; CAMPOS, A. R. De; FONSECA, V.Oliveira. Aglomeração - Parte I: Briquetagem e Parte II: Pelotização. *In: Tratamento de Minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro, 2010. p. 71.

CASTELLS, B.; AMEZ, I.; MEDIC, L.; GARCÍA-TORRENT, J. Torrefaction influence on combustion kinetics of Malaysian oil palm wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 218, n. April, p. 106843, 2021. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106843. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106843>.

CASTRO, J. A. De; TAKANO, C.; YAGI, J. A theoretical study using the multiphase numerical simulation technique for effective use of H₂ as blast furnaces fuel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 3, p. 258–270, 2017. DOI: 10.1016/j.jmrt.2017.05.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.007>.

CHEN, H.; ZHENG, Z.; CHEN, Z.; BI, X. T. Reduction of hematite (Fe₂O₃) to metallic iron (Fe) by CO in a micro fluidized bed reaction analyzer: A multistep kinetics study. **Powder Technology**, v. 316, p. 410–420, 2017. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.02.067. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.067>.

CHEN, M.; YU, D.; WEI, Y. Evaluation on ash fusion behavior of eucalyptus bark/lignite blends. **Powder Technology**, v. 286, p. 39–47, 2015. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.07.043. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.043>.

CHIN, H. C.; CHOONG, W. W.; WAN ALWI, S. R.; MOHAMMED, A. H. A. PLS-MGA analysis of farming characteristics on the intentions of smallholder oil palm planters to collect palm residues for biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 404–416, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.11.012.

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

COLETI, J.; MANFREDI, G. V. P.; TENÓRIO, J.; JUNCA, E.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Kinetic investigation of self-reduction basic oxygen furnace dust briquettes using charcoals from different biomass. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 13282–13293, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.061. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.061>.

D'ABREU, J. C.; KOHLER, H. M.; NOLDIN, J. H. Mathematical model for descending self-reducing agglomerates in lumpy zone of Tecomered furnace. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 35, n. 7, p. 484–490, 2008. DOI: 10.1179/174328108X358514.

DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, A. M. De; COSTA JÚNIOR, D. S. Da. Caracterização de briquetes produzidos com resíduos agroflorestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 34, n. 79, p. 225, 2014. DOI: 10.4336/2014.pfb.34.79.613.

DILMAÇ, N.. Isothermal and non-isothermal reduction kinetics of iron ore oxygen carrier by CO: Modelistic and model-free approaches. **Fuel**, v. 296, p. 120707, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120707. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120707>.

DUARTE, A. DA S. **Utilizando resíduos siderúrgicos com foco na resistência mecânica**. 2016. Dissertação (mestre em materiais) - Centro Universitário de Volta Redonda, UniFOA, 2016.

EIA. **Projected biomass energy production in the United States from 2019 to 2050 (in quadrillion British thermal units)**. Statista. 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/264029/us-biomass-energy-production/>. Acesso

em: 21 jul. 2020.

EL MAY, Y.; JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; TROUVÉ, G.; SAID, R. Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 702–709, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2012.05.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.05.022>.

ELMAY, Y.; JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; TROUVÉ, G.; SAID, R. Evaluation of date palm residues combustion in fixed bed laboratory reactor: A comparison with sawdust behaviour. **Renewable Energy**, v. 62, p. 209–215, 2014. DOI: 10.1016/j.renene.2013.07.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.007>.

FLORES, B. D.; GUERRERO, A.; FLORES, I. V.; BORREGO, A. G.; DÍEZ, M. A.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 238–245, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.07.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.07.004>.

FLORES, B.D.; FLORES, I. V.; GUERRERO, A.; ORELLANA, D. R.; POHLMANN, J. G.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G.; OSÓRIO, E.; VILELA, A.C. F. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97–105, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.04.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.012>.

GAUR, V. K.; SHARMA, P.; SIROHI, R.; AWASTHI, M. K.; DUSSAP, C. G.; PANDEY, A. Assessing the impact of industrial waste on environment and mitigation strategies: A comprehensive review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. April, p. 123019, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123019>.

GUO, D.; HU, M.; PU, C.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; WANG, X.; ZHU, X. Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 14, p. 4733–4740, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.065. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.065>.

GUO, Z.; MIAO, Z.; GUO, F.; GUO, Y.; FENG, Y.; WU, J.; ZHANG, Y. Parameter optimization of waste coal briquetting and particulate matter emissions test during combustion: A case study. **Environmental Pollution**, v. 294, n. December 2021, p. 118621, 2022. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118621. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118621>.

HARVEY, J. P.; GHERIBI, A. E. Process simulation and control optimization of a blast furnace using classical thermodynamics combined to a direct search algorithm. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 45, n. 1, p. 307–327, 2014. DOI: 10.1007/s11663-013-0004-9.

HASHIMOTO, Y.; KITAMURA, Y.; OHASHI, T.; SAWA, Y.; KANO, M. Transient model-based operation guidance on blast furnace. **Control Engineering Practice**, v. 82, p. 130–141, 2019. DOI: 10.1016/j.conengprac.2018.10.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2018.10.009>.

HIDAYAT, T.; SHISHIN, D.; JAK, E.; DECTEROV, S. A. Thermodynamic reevaluation of the Fe-O system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 48, p. 131–144, 2015. DOI: 10.1016/j.calphad.2014.12.005.

HIGUCHI, K.; KUNITOMO, K.; NOMURA, S. Reaction Behaviors of Various Agglomerates in Reducing the Temperature of the Thermal Reserve Zone of the Blast Furnace. **Journal of the Iron and Steel Institute of Japan Tetsu-to-Hagané**, v.107, n.5, p.325-335, 2021. DOI: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-119>

HU, Q.; YAO, D.; XIE, Y.; ZHU, Y.; YANG, H.; CHEN, Y.; CHEN, H. Study on intrinsic reaction behavior and kinetics during reduction of iron ore pellets by utilization of biochar. **Energy Conversion and Management**, v. 158, n. November 2017, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.12.037.

HU, Y.; WANG, Z.; CHENG, X.; MA, C. Non-isothermal TGA study on the combustion reaction kinetics and mechanism of low-rank coal char. **RSC Advances**, v. 8, n. 41, p. 22909–22916, 2018. DOI: 10.1039/C8RA02618A.

JEONG, M. H.; LEE, D. H.; HAN, G. Y.; SHIN, C. H.; SHIN, M. K.; KO, C. K.; BAE, J. W. Reduction-oxidation kinetics of three different iron oxide phases for CO₂ activation to CO. **Fuel**, v. 202, p. 547–555, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.076.

JING, R.; YASIR, M. W.; QIAN, J.; ZHANG, Z. Assessments of greenhouse gas (GHG) emissions from stainless steel production in China using two evaluation approaches. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 1, p. 47–55, 2019. DOI: 10.1002/ep.13125.

JUNCA, E. **Estudo da separação e aproveitamento da parte metálica e dos óxidos presentes no resíduo gerado no corte de rochas ornamentais**. 2009. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2009.

JUNCA, E. **Reciclagem de poeira de aciaria: estudo da redução da poeira de aciaria LD, elétrica e ferrita de zinco**. 2014. Tese (doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2014.

JUNCA, E.; GRILLO, F.F.; ALVES, J.O.; OLIVEIRA, J.R.; RESTIVO, T.A.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Reduction of electric arc furnace dust pellets by mixture containing hydrogen. **Revista Escola de Minas**, v. 72, n. 1, p. 55–61, 2019. DOI: 10.1590/0370-44672017720174.

JUNCA, E.; RESTIVO, T. A. G.; DE OLIVEIRA, J.R.; ESPINOSA, D.C. R.; TENÓRIO, J.A.S. Reduction of electric arc furnace dust pellets by simulated reformed natural gas. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 3, p. 1889–1897, 2016. DOI: 10.1007/s10973-016-5629-x.

JUNCA, E.; RESTIVO, T.A.G.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Application of stepwise isothermal analysis method in the kinetic study of reduction of basic oxygen furnace dust. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 3, p. 1913–1919, 2015. DOI: 10.1007/s10973-015-4491-6.

KARADE, S. R. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1323–1330, 2010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.003.

KHASRAW, D.; SPOONER, S.; HAGE, H.; MEIJER, K.; LI, Z.. Devolatilisation

characteristics of coal and biomass with respect to temperature and heating rate for Hlsarna alternative ironmaking process. **Fuel**,v. 284,Sep. 2020, p. 119101, 2021.

DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119101. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119101>.

KINACI, M. E.; LICHTENEGGER, T.; SCHNEIDERBAUER, S.A. CFD-DEM Model for The Simulation of Direct Reduction of Iron-Ore in Fluidized Beds. **Chemical Engineering Science**,v.227, p. 115858, 2020. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115858.

KONG, W.; HAN, Z.; LU, S.; NI, M. A simple but effective design to enhance the performance and durability of direct carbon solid oxide fuel cells. **Applied Energy**,v. 287, 2020, p. 116586, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116586.

KOWITWARANGKUL, P.; BABICH, A.; SENK, D. Reduction behavior of self-reducing pellet (SRP) for low height blast furnace. **Steel Research International**, v. 85, n. 11, p. 1501–1509, 2014.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z.A. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 2068–2076, 2011.

LI, Z.; YANG, T.; YUAN, S.; YIN, Y.; DEVID, E.J.; HUANG, Q.; AUERBACH, D.; KLEYN, A.W. Boudouard reaction driven by thermal plasma for efficient CO₂ conversion and energy storage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 45, p. 128–134, 2020.

LIU, W.; ZUO, H.; WANG, J.; XUE, Q.; REN, B.; YANG, F. The production and application of hydrogen in steel industry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 17, p. 10548–10569, 2021.

LIU, Y.; SHEN, Y.. Modelling and optimisation of biomass injection in ironmaking blast furnaces. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 87, p. 100952, 2021. DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100952.

LIU, Z.; BI, X.; GAO, Z.; LIU, W.Carbothermal Reduction of Iron Ore in Its Concentrate-Agricultural Waste Pellets. **Advances in Materials Science and Engineering**,v. 2018,p.6, 2018.

LLORENTE, M. J. F.; AROCAS, P. D.; NEBOT, L. G.; GARCÍA, J. E. C. The effect of the addition of chemical materials on the sintering of biomass ash. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2651–2658, 2008. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.02.019.

MANSOR, A.M.; THEO, W.L.; LIM, J.S.; ANI, F.N.; HASHIM, H.; HO, W.S. Potential commercialisation of biocoke production in Malaysia-A best evidence review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 636–649, 2018.

MIAN, I.; LI, X.; JIAN, Y.; DACRES, O. D.; ZHONG, M.; LIU, J.; MA, F.; RAHMAN, N. Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison. **Bioresource Technology**, v. 294, n. July, p. 122099, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122099.

MICCIO, F.; BARLETTA, D.; POLETO, M. Flow properties and arching behavior of biomass particulate solids. **Powder Technology**, v. 235, p. 312–321, 2013.

MOHAMMED, T.I., OLUGBADE, T. O. Characterization of Briquettes from Rice Bran and Palm Kernel Shell. **International Journal of Material Science Innovations**, v. 03, n. 02, p. 60–67, 2015.

MONTIANO, M. G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 155–162, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.02.039.

MOON, J.; SAHAJWALLA, V. Kinetic Model for the Uniform Conversion of Self Reducing Iron Oxide and Carbon Briquettes. **ISIJ International**, v. 43, n. 8, p. 1136–1142, 2003. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1136.

MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. Tese (doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1988.

MUGORONJI, M.; MANYUCHI, M. M.; SUKDEO, N.; STINNER, W. Techno-economic assessment for bio coal production from brewers spent grain. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 40, n. February 2021, p. 1–9, 2022. DOI: 10.1016/j.sajce.2022.01.001.

NIU, Y.; DU, W.; TAN, H.; XU, W.; LIU, Y.; XIONG, Y.; HUI, S. Further study on

biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: The evolution of K, Cl, S and the ash fusion characteristics. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 642–645, 2013.

NOLDIN Jr., J.H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**. 2002. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Engenharia Metalúrgica, PUC-Rio, 2002.

NOLDIN Jr., J. H.; CONTRUCCI, M.A.; D'ABREU, J.C. Tecno-red process - High potential in using different kinds of solid fuels. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 447–451, 2005.

NOLDIN Jr., J.H.; COX, I. J.; D'ABREU, J.C. The Tecno-red ironmaking process part 1 - Competitiveness and pilot development work. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 35, n. 4, p. 245–250, 2008.

NORGATE, T. E.; JAHANSHAHI, S.; RANKIN, W. J. Assessing the environmental impact of metal production processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 8–9, p. 838–848, 2007.

OH, J.; NOH, D. The reduction kinetics of hematite particles in H₂ and CO atmospheres. **Fuel**, v. 196, p. 144–153, 2017.

PANG, J.M.; GUO, P.M.; ZHAO, P. Reduction Kinetics of Fine Iron Ore Powder in Mixtures of H₂-N₂ and H₂-H₂O-N₂ of Fluidized Bed. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 22, n. 5, p. 391–395, 2015.

PRAES, G. E.; ARRUDA, J. D. De; LEMOS, L. R.; TAVARES, R. P. Assessment of iron ore pellets production using two charcoals with different content of materials volatile replacing partially anthracite fines. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1150–1160, 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.09.003.

PIMENTEL, A.S.; ARBILLA, G. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 263–266, 1998.

PIOTROWSKI, K.; WILTOWSKI, T.; MONDAL, K.; STONAWSKI, L.; SZYMAŃSKI, T.; DASGUPTA, D. Simultaneous influence of gas mixture composition and process temperature on Fe₂O₃→FeO reduction kinetics - Neural network modeling. **Brazilian**

Journal of Chemical Engineering, v. 22, n. 3, p. 419–432, 2005.

QU, Y.; XING, L.; SHAO, L.; LUO, Y.; ZOU, Z. Microstructural characterization and gas-solid reduction kinetics of iron ore fines at high temperature. **Powder Technology**, v. 355, p. 26–36, 2019. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.06.048.

RAZA, M.; ABU-JDAYIL, B.; AL-MARZOUQI, Ali H.; INAYAT, A. Kinetic and thermodynamic analyses of date palm surface fibers pyrolysis using Coats-Redfern method. **Renewable Energy**, v. 183, p. 67–77, 2022. DOI: 10.1016/j.renene.2021.10.065.

REED, T.B. **Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations**. Cambridge, Mass: MIT Press, 1971.

REIS, W. L. C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. 2008. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

RESTIVO, T.A.G. **Redução carbotérmica de óxidos de urânio assistida por banho solvente**. 2003. Tese (doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.

ROCHA, E. P.; CASTRO, J.A.; SILVA, L.; CALDAS, R.S. Computational Analysis of The Performance of Shaft Furnaces with Partial Replacement of The Burden with Self-Reducing Pellets Containing Biomass. **Materials Research**, v. 22, n. 6, 2019.

ROCHA, E. P.; CASTRO, J. A.; VITORETTI, F. P.; JUNIOR, F. V. Kinetic of self-reducing mixtures of iron ore and biomass of elephant grass. **Materials Science Forum**, v. 869, n. March, p. 1007–1012, 2016.

SAKHIYA, A. K.; ANAND, A.; VIJAY, V. K.; KAUSHAL, P. Thermal decomposition of rice straw from rice basin of India to improve energy-pollution nexus: Kinetic modeling and thermodynamic analysis. **Energy Nexus**, v. 4, n. August, p. 100026, 2021. DOI: 10.1016/j.nexus.2021.100026.

SANTOS, F.E.; BORGERT, C.H.; NETO, L.N.; DE OLIVEIRA, J.R.; FILHO, H.J.; ALVES, J.O.; MACHADO, J.P.; GRILLO, F.F.; TELLES, V.B.; JUNCA, E. Physical Characterization and Kinetic Analysis of the Iron Ore Pellets Produced with Marble

Waste. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 52, n. 3, p. 1664–1680, 2021.

SÁVIO, J.O. **Avaliação de briquetes de misturas de finos de minérios de ferro e rejeito de mineração para uso em altos-fornos**. 2019. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT, UFOP – UEMG, Minas Gerais, 2019.

SEN, R.; PANDEL, Upender. Closed crucible reduction of lump powdered mill scale or iron ore by coal : The sequential methodology and mechanism for optimization of process parameters. **Advanced Powder Technology**, v.39, n.9, p. 3760-3773, 2020.

SHAABAN, M. Properties of concrete with binary binder system of calcined dolomite powder and rice husk ash. **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. e06311, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06311. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06311>.

SPREITZER, Daniel; SCHENK, Johannes. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. **Steel Research International**, v. 90, n. 10, p.17, 2019.

SRIVASTAVA, U.; KAWATRA, S. K.; EISELE, T.C. Production of pig iron by utilizing biomass as a reducing agent. **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, p. 51–57, 2013.

SUER, J.; TRAVERSO, M.; AHRENHOLD, F. Carbon footprint of scenarios towards climate-neutral steel according to ISO 14067. **Journal of Cleaner Production**, p. 128588, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128588. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128588>.

SUN, S.; LU, W. K. Theoretical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite. **ISIJ International**, v. 39, n. 2, p. 123–129, 1999.

SUN, Y.; HAN, Y.; WEI, X.; GAO, P. Non-isothermal reduction kinetics of oolitic iron ore in ore/coal mixture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 703–715, 2016.

TANG, H.; SUN, Y.; RONG, T.; GUO, Z. Reaction model and reaction behavior of carbon composite briquette in blast furnace. **Powder Technology**, v. 377, p. 832–

842, 2021.

TELLES, V.B. **Estudo da Influência da Sinterização de Minérios de Ferro na Redução por Hidrogênio**.2015. Tese (doutorado em ciências) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

TIERNAN, M. J.; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B. Reduction of iron oxide catalysts: The investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 1, p. 220–228, 2001.

VALLURI, S.; CLAREMBOUX, V.; KAWATRA, S. Opportunities and challenges in CO₂ utilization. **Journal of Environmental Sciences**,v. 113, p. 322–344, 2022.

VAN DEVENTER, J. S. J.; VISSER, P. R. On the role of the boudouard reaction in the isothermal reduction of iron ore by char and graphite. **Thermochimica Acta**,v. 111, n. C, p. 89–102, 1987. DOI: 10.1016/0040-6031(87)88037-1.

VARON CARDONA, L. M.; NARITA, C.Y.; TAKANO, C.; MOURAO, M.B. Characterisation of coal–charcoal composite biocoke as a sustainable alternative for ironmaking. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 56, n. 2, p. 190–198, 2017.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. **Fuel**, v. 105, p. 19–39, 2013.

VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G.; SONG, Y.C.; LI, W.Y.; FENG, J. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. **Fuel**,v. 208, p. 377–409, 2017.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C.G.; VASSILEV, V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, 2015.

VIEGAS, B. M.; MAGALHÃES, E. M.; SOUZA, J.A.S.; MACÊDO, E. N. The influence of temperature on phase transformations of the minerals present in the red mud: Reduction of hematite to magnetite. **Revista Materia**, v. 25, n. 1,p. 12, 2020.

WANG, H.; ZHAO, W.; CHU, M.; FENG, C.; LIU, Z.; TANG, J. Current status and development trends of innovative blast furnace ironmaking technologies aimed to environmental harmony and operation intellectualization. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, n. 8, p. 751–769, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002–1022, 2019.

WEI, R.; CANG, D.; BAI, Y.; HUANG, D.; LIU, X. Reduction characteristics and kinetics of iron oxide by carbon in biomass. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 43, n. 2, p. 144–152, 2016. DOI: 10.1179/1743281215Y.0000000061.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies**. 2020

WRIEDT, H. A. The Fe-O (Iron-Oxygen) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 2, p. 170–200, 1991.

WU, S.; LI, Z.; SUN, T.; KOU, J.; XU, C. The mechanism of CaCO₃ in the gas-based direct reduction of a high-phosphorus oolitic iron ore. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 57, n. 4, p. 117–124, 2021.

XU, R.; AI, B.; WANG, W.; SCHENK, J.; XUE, Z. Effect of iron ore type on the thermal behaviour and kinetics of coal-iron ore briquettes during coking. **Fuel Processing Technology**, v. 173, January, p. 11–20, 2018. a.

XU, R.; DENG, S.; WANG, W.; ZHENG, H.; CHEN, S.; HUANG, X.; WANG, Fangfang. Effect of Binders on the Crushing Strength of Ferro-Coke. **Materials**, , v. 14, n. 4, p. 850, 2021. DOI: 10.3390/ma14040850.

XU, R.; ZHENG, H.; WANG, W.; SCHENK, J.; XUE, Z. Influence of Iron Minerals on the Volume, Strength, and CO₂ Gasification of Ferro-coke. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12118–12127, 2018. b.

YANG, Y.; RAIPALA, K.; HOLAPPA, L. Ironmaking. *In: Treatise on Process Metallurgy*: Elsevier Ltd., 2014. v. 3, p. 2–88.

YANG, Y.; HU, M.; LI, Y.; WEN, L.; HU, M.; HU, L. Research on the reduction of iron ore in the process of closed recycle of vent gas. **Journal of Cleaner Production**, v.

268, p. 121951, 2020.

YE, Q.; LI, G.; PENG, Z.; AUGUSTINE, R.; PÉREZ, M.D.; LIU, M.; RAO, M.; ZHANG, Y.; JIANG, T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron. **Powder Technology**, v. 362, p. 781–789, 2020.

YI, L.; ZHANG, N.; LIANG, Z.; WANG, L.; XIAO, H.; HUANG, Z. Coal ash induced ring formation in a pilot scale rotary kiln for low-grade iron ore direct reduction process: Characterization and mechanism. **Fuel**, v. 310, n. PB, p. 122342, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122342. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122342>.

YU, D.; CHEN, M.; WEI, Y.; NIU, S.; XUE, F. An assessment on co-combustion characteristics of Chinese lignite and eucalyptus bark with TG-MS technique. **Powder Technology**, v. 294, p. 463–471, 2016.

YUAN, P.; SHEN, B.; DUAN, D.; ADWEK, G.; MEI, X.; LU, F. Study on the formation of direct reduced iron by using biomass as reductants of carbon containing pellets in RHF process. **Energy**, v. 141, p. 472–482, 2017.

ZANELLA, K. **Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do bagaço da laranja (Citrus sinensis)**. 2018. Tese (doutorado em Engenharia Química) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2018.

ZHANG, X.; HE, S.; SUN, H.; ZHU, Q.; LI, J.; LI, H. Mechanism of surface morphology evolution in the reduction of fine iron ore in a conical fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 220, p. 115468, 2020.

ZHAO, H.; CHEN, Y.; DUAN, X. Study on the factors affecting the deep reduction of coal gangue containing high contents of iron and sulfur. **Fuel**, v. 288, p. 119571, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119571. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119571>.

ZHENG, H.; WANG, W. XU, R.; ZAN, R.; SCHENK, J.; XUE, Z. Effect of the particle size of iron ore on the pyrolysis kinetic behaviour of coal-iron ore briquettes. **Energies**, v. 11, n. 10, p. 1–16, 2018.

ZHOU, M.; ZHOU, H. Experimental investigation and numerical modeling of strength properties of iron ore sinter based on pilot-scale pot ot tests and X-ray computed tomography.Zhejiang. **Journal of Materials Research and Technology**,v. 9, n. 6, p. 13106–13117, 2020.

ZI-ZHAO, D.; ZHANG, S.; QIANG, L.; MING-HUI, D.; RUI, G.; JIE-PING, W.; GUANG-YUE, L.; YING-HUA, L. Boudouard reaction accompanied by graphitization of wrinkled carbon layers in coke gasification: A theoretical insight into the classical understanding. **Fuel**, v. 297, p. 120747, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120747. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120747>.