

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**LUCIANO JUNQUEIRA COSTA**

**RELAÇÃO ÁGUA-CARVÃO VEGETAL DE EUCALIPTO PRODUZIDO EM  
DIFERENTES TEMPERATURAS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS**

**2020**

**LUCIANO JUNQUEIRA COSTA**

**RELAÇÃO ÁGUA-CARVÃO VEGETAL DE EUCALIPTO PRODUZIDO EM  
DIFERENTES TEMPERATURAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Ciência Florestal, para a obtenção do  
título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Marcos Oliveira de Paula

Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS**

**2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C837r  
2020 Costa, Luciano Junqueira, 1992-  
Relação água-carvão vegetal de eucalipto produzido em  
diferentes temperaturas / Luciano Junqueira Costa. – Viçosa,  
MG, 2020.

105 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Marcos Oliveira de Paula.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 92-104.

1. Carvão vegetal. 2. Higroscopicidade . 3. Siderurgia .  
4. Resistência de materiais. 5. Raios-X - Difração.  
6. Espectroscopia de raio X. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.98675

**LUCIANO JUNQUEIRA COSTA**

**RELAÇÃO ÁGUA-CARVÃO VEGETAL DE EUCALIPTO PRODUZIDO EM  
DIFERENTES TEMPERATURAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Ciência Florestal, para a obtenção do  
título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de dezembro de 2020.

Assentimento:



---

Luciano Junqueira Costa  
Autor



---

Marcos Oliveira de Paula  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela disponibilização dos laboratórios, equipamentos e aprendizado.

Ao programa de pós-graduação em Ciência Florestal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro.

Ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) e Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM), pela disponibilização de equipamentos e recursos para a realização desta tese. Ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP) pela realização de análises.

Ao meu orientador, Marcos Oliveira de Paula, pela orientação, ensinamentos, confiança, compreensão e amizade.

À Professora Cássia, pelo apoio, dedicação e atenção na coorientação do trabalho.

Aos Professores Benedito, Vinicius e Ana Marcia, pelos conselhos e ajuda.

Ao professor Paulo Trugilho, pela ajuda, compreensão, ensinamentos e amizade.

Aos professores Luciano de Moura Guimarães, Renê Chagas da Silva e Sukarno Olavo Ferreira do Departamento de Física, pela ajuda na realização de análises.

Aos laboratoristas e funcionários Leila, Fernanda, Eder, Lawrence, Francisco Bezerra, Sálvio (Moiado), Edna, Bráulio, Wellington, Osvaldo e Fernando, pelo auxílio e disponibilidade quando precisei.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Florestal (DEF), em especial, ao Alexandre e Dilson, que sempre prestaram auxílio com muita atenção.

À Associação das Siderúrgicas para Fomento Florestal (ASIFLOR) e ao seu diretor João Cancio pela disponibilização de tempo para a realização das atividades do doutorado sempre que solicitado.

Aos meus amigos, pela ajuda nos momentos difíceis, amizade, companheirismo e por fazerem a rotina diária de trabalho mais divertida.

À minha família, pelo apoio e incentivo para a realização do trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, muito obrigado!

## RESUMO

COSTA, Luciano Junqueira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2020. **Relação água-carvão vegetal de eucalipto produzido em diferentes temperaturas.** Orientador: Marcos Oliveira de Paula. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Desde a retirada do carvão do forno, passando pelas etapas de carregamento, transporte, descarga e armazenamento até a sua utilização final, o material é exposto a diferentes condições atmosféricas que variam pela ocorrência de chuvas e variação nas condições de umidade relativa do ambiente. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi analisar como a variação da temperatura de carbonização afeta a capacidade higroscópica do carvão vegetal. A madeira do gênero *Eucalyptus*, com sete anos de idade foi utilizada, para a produção de carvões em fornos de alvenaria, com temperaturas finais de 340, 380, 420 e 460 °C. Para caracterização e identificação de modificações estruturais no carvão vegetal, foram realizadas análises de espectroscopia Raman, Difração de raio-X, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e área superficial. Para a determinação da capacidade de adsorção de umidade relativa do ambiente, as amostras foram expostas a seis diferentes soluções salinas, a fim de se obter umidades relativas do ambiente variando de 33% a 98%. Para a análise da higroscopicidade do carvão vegetal, foi utilizada uma câmara de ensaio que simula as condições às quais o carvão é exposto quando em contato com a água em estado líquido. Em relação aos resultados, o teor de carbono aumentou 13,7% entre as temperaturas de 340 e 460 °C. Foi observada a redução das bandas referentes aos grupos carboxílicos e hidroxílicos com o aumento da temperatura de 340 a 460 °C, simultaneamente, houve tendência de reestruturação da matriz elementar do carvão. Os valores da área superficial variaram de 7,9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à temperatura de 340 °C e 12,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para o carvão vegetal produzido a 460 °C, já a porosidade do carvão aumentou 14,4% com o acréscimo da temperatura. A capacidade de adsorção foi significativamente afetada pela temperatura final de carbonização; independente da condição de umidade relativa do ambiente, foi observada redução relativa média de 9,9% entre a umidade adsorvida pelos carvões produzidos a 340 °C e os obtidos à temperatura de 460 °C. Não foi constatado efeito significativo da condição do ambiente na resistência à compressão paralela, perpendicular e friabilidade, mas houve ligeira tendência de redução na resistência mecânica do carvão vegetal quando o seu teor de umidade foi superior a 7%. Para o ensaio de aspersão de água, o teor de umidade foi de 26,9% e 43,8%

para as temperaturas de 340 a 460 °C, respectivamente. Em relação à secagem, houve uma perda abrupta de água nas primeiras 48 horas com taxa de remoção de 0,83, 1,1, 1,2 e 1,34 %/hora, respectivamente para as temperaturas de 340, 380, 420 e 460 °C. Após oito dias, o carvão possuía teor de umidade inferior a 7%, sendo considerado apto para expedição. Para teores de umidade superiores a 7%, foi observada maior geração de finos. A temperatura final de carbonização afeta diretamente as propriedades físicas, químicas, mecânicas e anatômicas do carvão vegetal. Tais alterações afetam diretamente a capacidade higroscópica do carvão vegetal, independente da condição ambiental em que o material é exposto.

Palavras-chave: Higroscopicidade. Siderurgia. Resistência mecânica. Difração de raio-X e espectroscopia.

## ABSTRACT

COSTA, Luciano Junqueira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2020. **Relationship of water - eucalyptus charcoal produced at different temperatures.** Adviser: Marcos Oliveira de Paula. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

From the removal of coal from the oven, through the stages of loading, transport, unloading, and storage until its final use, the material is exposed to different atmospheric conditions that vary due to rain and variation in the relative humidity conditions of the environment. Given the above, this study's objective was to analyze how the variation in carbonization temperature affects the hygroscopic capacity of charcoal. Wood from the *Eucalyptus* genus, with seven years of age, was used to produce coals in masonry furnaces with final temperatures of 340 °C, 380 °C, 420 °C, and 460 °C. Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Infrared spectroscopy in the Fourier Transform Infrared (FTIR) region, scanning electron microscopy, and surface area were analyzed to characterize and identify structural changes in charcoal. The relative humidity adsorption capacity of the environment was determined by exposing the samples to six different saline solutions, ranging from 33% to 98%. A test chamber that simulates the conditions to which the coal is exposed when in contact with liquid water was used to analyze the charcoal's hygroscopicity. The results showed that the carbon content increased 13.7% between 340 °C and 460 °C. The bands referring to the carboxylic and hydroxy groups reduced with the increase of the temperature from 340 °C to 460 °C, also presenting a tendency to restructure the elemental matrix of the coal. The surface area values ranged from 7.9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> at 340 °C and 12.3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> for charcoal produced at 460 °C. The porosity of the coal increased 14.4% with the increase in temperature. The adsorption capacity was significantly affected by the final carbonization temperature, regardless of the environment's relative humidity. An average relative reduction of 9.9% was observed between the humidity adsorbed by the coals produced at 340 °C and those obtained at 460 °C. There was no significant effect of the environment on resistance to parallel and perpendicular compression and friability. However, there was a slight tendency to reduce the charcoal's mechanical resistance when its moisture content was superior to 7%. For the water spray test, the moisture content was 26.9% and 43.8% for temperatures of 340 to 460 °C, respectively. There was an abrupt loss of water in the first 48 hours of drying, with a removal rate of 0.83%, 1.1%, 1.2%, and 1.34%/hour, respectively, for temperatures of 340 °C, 380 °C, 420 °C, and 460 °C. After eight days, the coal showed a moisture content inferior to 7% and

was considered fit for shipping. A higher generation of fines was observed for moisture contents superior to 7%. The final carbonization temperature directly affects the physical, chemical, mechanical, and anatomical properties of charcoal. Such changes directly affect charcoal's hygroscopic capacity, regardless of the environmental condition to which the material is exposed.

Keywords: Hygroscopicity. Steel. Mechanical resistance. X-ray diffraction and spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de aço utilizando o carvão vegetal como termorreduzidor de minério de ferro.....	21
Figura 2 - Diagrama de causa e efeito da geração de finos do carvão vegetal.....	34
Figura 3 - Carvão vegetal exposto à chuva durante o armazenamento no pátio da Unidade de Produção de Carvão (UPC).....	38
Figura 4 - Deconvolução do espectro Raman.....	44
Figura 5 - Condicionamentos das amostras de carvão vegetal.....	47
Figura 6 - Etapas do condicionamento higroscópico do carvão vegetal .....	48
Figura 7 - Detalhes do equipamento utilizado para a realização do ensaio de friabilidade do carvão vegetal à compressão .....	50
Figura 8 - Aspersão de água na amostra de carvão vegetal.....	51
Figura 9 - Razão entre o teor de nitrogênio e carbono dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização .....	55
Figura 10 - Razão entre os teores de oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização .....	56
Figura 11 - Espectros obtidos por difração de raio-X dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	57
Figura 12 - Espectros obtidos pela microespectrometria Raman dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	59
Figura 13 - Razão entre os valores de pico observados para as bandas D e G dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	60
Figura 14 - Espectros de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier dos carvões em função da temperatura final de carbonização.....	62
Figura 15 - <i>Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal</i> dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	64
Figura 16 - <i>Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal tangencial</i> dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	65
Figura 17 - <i>Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal radial</i> dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	66
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	69

Figura 19 - Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	71
Figura 20 - Termogramas de perda de massa dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	73
Figura 21 - Curvas de adsorção e dessorção dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização .....	76
Figura 22 - Relação de adsorção/dessorção (A/D) dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização .....	78
Figura 23 - Resistência à compressão paralela dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	80
Figura 24 - Resistência à compressão perpendicular dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	81
Figura 25 - Geração de finos (< 9,5 mm), em ensaios de compressão dos carvões, em função da temperatura final de carbonização .....	82
Figura 26 - Curva de secagem dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização .....	86
Figura 27 - Geração de finos, em ensaios de compressão dos carvões, em função da temperatura final de carbonização .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do carvão vegetal e coque mineral.....	19
Tabela 2 - Principais características dos ensaios de resistência à compressão em peças individuais e em leito de carvão vegetal.....	36
Tabela 3 - Características químicas, físicas e anatômicas da madeira de Eucalyptus sp.....	41
Tabela 4 - Faixas de temperatura utilizadas para a carbonização da madeira .....	42
Tabela 5 - Soluções salinas e umidade relativa do ambiente estabilizada para a temperatura de 20 °C .....	47
Tabela 6 - Teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	53
Tabela 7 - Valores médios dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	54
Tabela 8 - Atribuições de bandas encontradas na deconvolução dos picos observados no espectro Raman para o carvão vegetal.....	60
Tabela 9 - Valores médios do diâmetro e frequência de poros dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	67
Tabela 10 - Valores médios de área superficial específica (BET) dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	70
Tabela 11 - Densidade relativa aparente, densidade relativa verdadeira e porosidade dos carvões em função da temperatura final de carbonização .....	72
Tabela 12 - Valores médios de umidade de equilíbrio higroscópica dos carvões vegetais em função de sua exposição a diferentes umidades relativas do ambiente .....	75
Tabela 13 - Valores médios de resistência à compressão paralela, perpendicular e friabilidade de carvões em função da temperatura final de carbonização .....	79
Tabela 14 - Correlação das características do carvão vegetal analisado .....	84

## ANEXO A

Tabela 1 - Resumo da análise de variância para o teor de umidade do carvão vegetal .....	105
Tabela 2 - Resumo da análise de variância para a resistência à compressão paralela e perpendicular do carvão vegetal .....	105
Tabela 3 - Resumo da análise de variância para a friabilidade à compressão do carvão vegetal.....	105

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Carvão vegetal.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Produção e consumo de carvão vegetal .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Siderurgia Brasileira: perspectivas, desafios e oportunidades.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4</b>	<b>Variáveis relacionadas ao processo de carbonização .....</b>	<b>23</b>
2.4.1	Temperatura.....	24
2.4.2	Taxa de aquecimento .....	26
2.4.3	Tempo de residência à temperatura máxima .....	26
2.4.4	Pressão .....	27
<b>2.5</b>	<b>Propriedades do Carvão vegetal para uso siderúrgico .....</b>	<b>28</b>
2.5.1	Composição química imediata.....	29
2.5.2	Porosidade .....	30
2.5.3	Densidade relativa aparente e densidade a granel .....	31
2.5.4	Granulometria.....	32
2.5.5	Resistência mecânica.....	32
2.5.6	Higroscopicidade .....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Material genético e caracterização da madeira .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Produção dos carvões vegetais.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>Amostragem do carvão vegetal .....</b>	<b>42</b>
<b>3.4</b>	<b>Propriedades do carvão vegetal.....</b>	<b>43</b>
3.4.1	Teor de carbono fixo e análise elementar .....	43
3.4.2	Difração de Raio X .....	43
3.4.3	Espectroscopia no Raman.....	44
3.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	44
3.4.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	45
3.4.6	Área superficial BET ( $S_{BET}$ ) .....	45
3.4.7	Densidade e porosidade .....	45

3.4.8	Análise termogravimétrica .....	46
3.4.9	Higroscopicidade do carvão vegetal .....	46
3.4.10	Curvas de adsorção e dessorção .....	48
3.4.11	Resistência do carvão vegetal à compressão paralela e perpendicular .....	48
3.4.12	Friabilidade do carvão vegetal à compressão .....	49
3.4.13	Secagem e friabilidade do carvão vegetal .....	50
<b>3.5</b>	<b>Delineamento experimental e análise estatística dos dados .....</b>	<b>52</b>
3.5.1	Efeito da temperatura de carbonização nas propriedades dos carvões .....	52
3.5.2	Efeito do teor de umidade e da temperatura de carbonização na resistência à compressão e friabilidade do carvão vegetal .....	52
3.5.3	Análise de correlação .....	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Composição química imediata .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>Composição química elementar .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3</b>	<b>Difração de raio X .....</b>	<b>57</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>58</b>
<b>4.5</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>63</b>
<b>4.7</b>	<b>Área superficial e distribuição de poros .....</b>	<b>68</b>
<b>4.8</b>	<b>Densidade do carvão vegetal .....</b>	<b>71</b>
<b>4.9</b>	<b>Análise termogravimétrica .....</b>	<b>73</b>
<b>4.10</b>	<b>Estudo da Higroscopicidade do carvão vegetal .....</b>	<b>74</b>
<b>4.11</b>	<b>Resistência à compressão e friabilidade dos carvões vegetais .....</b>	<b>79</b>
<b>4.12</b>	<b>Secagem e friabilidade do carvão vegetal .....</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>92</b>
	<b>ANEXO A - TABELAS .....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é fonte de energia importante para o Brasil pela relevância para a economia nacional e para o setor industrial, em especial o siderúrgico. A utilização do carvão vegetal na produção de ferro, aço e ligas metálicas contribui para a redução da emissão de gases que geram o efeito estufa (NORGATE *et al.*, 2012), assim como reduz a dependência de combustíveis fósseis, especialmente o carvão mineral seu principal concorrente. A indústria siderúrgica brasileira possui característica peculiar ao uso do carvão vegetal em substituição ao coque de carvão mineral (PINTO; SZKLO; RATHMANN, 2018). O setor siderúrgico é o principal consumidor de carvão vegetal no Brasil, as indústrias produtoras de ferro-gusa e aço consomem cerca de 74% e o segmento de ferro-ligas 11% (BRASIL, 2020). Cerca de 10% da produção é destinado ao setor residencial (uso doméstico e aquecimento) e o restante é utilizado pelo setor comercial e industrial (excluindo-se a indústria siderúrgica), especialmente para a produção de cimento e para as indústrias de alimentos (BRASIL, 2020; PEREIRA *et al.*, 2017).

O carvão vegetal é um dos melhores agentes termorreduzidores para a produção de ferro-gusa, principalmente em razão de seu baixo teor de cinzas, que resulta em benefícios como a maior pureza do metal. Ademais, o carvão vegetal é de origem renovável e a sua utilização mitiga um dos gargalos do setor siderúrgico, que é a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (PINTO; SZKLO; RATHMANN, 2018). Além das questões ambientais positivas, a utilização do carvão vegetal proporciona vantagens econômicas, pois o ferro obtido, utilizando esse material como termorreduzidor, possui melhor qualidade e possibilidade de maior produtividade (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019; SANTOS *et al.*, 2017).

Em contrapartida, o uso do carvão vegetal no segmento siderúrgico enfrenta inúmeros desafios, como flutuações do mercado, defasagem tecnológica nos sistemas de produção, falta de mão de obra qualificada e variação na qualidade da matéria-prima (PEREIRA *et al.*, 2017).

As propriedades do carvão vegetal podem ser afetadas tanto pelas características da madeira que o originou, quanto pelos parâmetros de carbonização (temperatura final, tempo de residência e taxa de aquecimento), sistemas de carbonização, condições de armazenamento e manipulação da carga.

Variações, sobretudo, na temperatura e tempo de carbonização, afetam significativamente as propriedades do carvão vegetal, tais como o teor de umidade, densidade relativa aparente, porosidade, reatividade, teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis, teor de cinzas, granulometria, resistência à compressão e friabilidade. Dentre as características do

carvão vegetal que interferem diretamente na operação dos altos-fornos o teor de umidade merece destaque.

O carvão vegetal é considerado um material higroscópico, variando o teor de umidade em função das condições climáticas circundantes. No período entre a produção e a utilização final, o carvão vegetal é exposto a diferentes condições atmosféricas, como variações de umidade relativa do ambiente e chuvas, que interferem no teor de umidade do material. A capacidade higroscópica está diretamente relacionada à presença de grupos funcionais, principalmente daqueles que contêm átomos de oxigênio (hidroxílicos e carboxílicos), bem como pela porosidade do material (LIU *et al.*, 2017).

A variação no teor de umidade do carvão vegetal também pode estar relacionada à exposição ao orvalho e à chuva, além da adsorção resultante do processo de resfriamento forçado com água para suprimir possíveis focos de incêndio durante a abertura do forno.

O elevado teor de umidade resulta na perda de qualidade do material e, em consequência, em prejuízos econômicos. A presença de umidade no carvão vegetal resulta em descontos que são aplicados pela indústria siderúrgica ao carvão com teores de umidade acima do permitido. Nos meses de período seco, o teor máximo aceito pela siderurgia, em média, é de 7% e esse valor aumenta para 10% no período de chuva. A presença elevada de água no carvão aumenta os custos de transporte, principalmente, quando é calculado levando em consideração a massa do material (SOMERVILLE; JAHANSHAH, 2015).

O teor de umidade do carvão vegetal pode influenciar outras características, como a resistência mecânica e geração de finos, em especial, durante o seu uso nos altos-fornos. No processo de redução do minério de ferro, o carvão vegetal é submetido ao aquecimento, durante a sua descida pelo alto forno, até atingir temperaturas em torno de 800 °C a 850 °C, sendo o teor de umidade determinante para a marcha de operação do equipamento. A expansão do vapor quando aquecido pode ocasionar a quebra do carvão levando à redução da permeabilidade da carga. A resistência do carvão vegetal, que pode ser reduzida por elevados teores de umidade, faz com que os altos-fornos que utilizam carvão tenham volume de trabalho médio de 350 m<sup>3</sup> e altura interna raramente superior a 14 metros (CHATTERJEE, 1994). Além disso, elevados teores de umidade podem ocasionar a liberação excessiva de gases e retardar a ignição do carvão vegetal (DIAS JUNIOR; BRITO; ANDRADE, 2015).

Apesar de a importância dessa característica, na qualidade do carvão vegetal, para uso siderúrgico, a capacidade higroscópica do carvão vegetal, assim como as interações entre essa característica com as suas demais propriedades, ainda não foi completamente elucidada, o que motivou a realização do presente estudo. A avaliação, portanto, das propriedades do carvão

vegetal e a inclusão de suas características no controle do processo industrial são o primeiro passo para garantir a adequada e eficiente utilização do material.

### **1.1 Objetivo Geral**

Estudar a relação água-carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas e seus impactos nas propriedades mecânicas.

### **1.2 Objetivos específicos**

- a) Caracterizar o carvão vegetal em quatro temperaturas finais de carbonização em relação à análise química imediata, composição química elementar, densidade relativa aparente, densidade relativa verdadeira e porosidade;
- b) Determinar, por meio das análises de espectroscopia Raman, Difração de raio-X, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), as modificações estruturais que ocorrem no carvão vegetal com o aumento da temperatura final de carbonização;
- c) Analisar as alterações anatômicas no carvão vegetal, resultantes do processo de carbonização, por meio de microscopia de varredura eletrônica (MEV) e área superficial (BET);
- d) Analisar como alterações nas propriedades físicas e químicas do carvão vegetal afetam a capacidade higroscópica;
- e) Analisar o efeito da temperatura final de carbonização na capacidade higroscópica do carvão vegetal exposto a diferentes condições de umidade relativa do ambiente;
- f) Obter curvas de adsorção e dessorção do carvão vegetal até atingirem o equilíbrio higroscópico com o ambiente;
- g) Analisar a capacidade de retenção de água e o tempo de secagem do carvão vegetal;
- h) Obter a resistência mecânica do carvão vegetal com diferentes teores de umidade.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Carvão vegetal

O carvão vegetal é um material carbonáceo, obtido por meio da carbonização ou pirólise lenta da madeira (máximo de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (ASSIS *et al.*, 2016), processo que ocorre na ausência ou presença controlada de oxigênio (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Durante a carbonização, a madeira é convertida em três frações com características distintas, uma composta por gases não condensáveis (dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrogênio, etc), outra formada de gases condensáveis e a terceira, a sólida, que é caracterizada por possuir elevado teor de carbono (DHYANI; BHASKAR, 2017; VOLPE *et al.*, 2017).

O processo de carbonização pode ser dividido em quatro fases (ASSIS *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2017).

- a) **Secagem da madeira:** etapa endotérmica em que há remoção de água do lenho, perda de substâncias voláteis e de extrativos. A temperatura é mantida abaixo de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- b) **Pré-carbonização:** ainda é uma fase endotérmica que ocorre entre  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  e causa liberação de voláteis. Intensifica-se o processo de pirólise da madeira, corresponde principalmente à degradação das hemiceluloses, há também a liberação de vapor de água (em menor quantidade que na fase de secagem), ácido acético, ácido fórmico, metanol, dióxido de carbono, monóxido de carbono e outros.
- c) **Carbonização:** ocorre entre  $300$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nessa fase, a reação se torna exotérmica. Há degradação térmica dos componentes da madeira (hemiceluloses, celulose e lignina). Nessa etapa, há predominância na degradação térmica da celulose, com a quebra das ligações glicosídicas seguida de grande emissão de materiais voláteis como o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogênio e vapores condensáveis. A formação de alcatrão e ácido pirolenhoso é máxima, assim como a taxa de decomposição térmica da madeira. O resíduo sólido dessa fase é o carvão vegetal.
- d) **Gaseificação:** acima de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  inicia-se a gaseificação, há a liberação principalmente de hidrogênio. Para maximizar o rendimento gravimétrico em carvão vegetal é ideal que a temperatura final de carbonização não exceda os  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O carvão vegetal pode ser utilizado no segmento industrial, residencial e comercial. Em países da África Saariana, o carvão vegetal é utilizado, sobretudo, para necessidades de subsistência, servindo como fonte primária de energia para a cocção de alimentos e aquecimento residencial (ZORRILLA-MIRAS *et al.*, 2018). Na Europa o carvão vegetal é utilizado no setor comercial, para a produção de alimentos, em especial, no mercado de churrascos, nos quais são consumidas mais de 800 mil toneladas por ano (PEREIRA *et al.*, 2017). No setor industrial, o carvão vegetal pode ser utilizado de diversas formas, a exemplo de combustão direta como combustível sólido, gaseificação para a produção de gás de síntese e também como material alternativo ao coque na redução do minério de ferro no segmento siderúrgico, a exemplo do que ocorre no Brasil (BAILIS *et al.*, 2013; MOUSA *et al.*, 2016; SUOPAJÄRVI *et al.*, 2018).

## 2.2 Produção e consumo de carvão vegetal

As indústrias produtoras de ferro e aço correspondem a 5% das emissões globais de CO<sub>2</sub> (CONEJO; BIRAT; DUTTA, 2020). Para a produção de uma tonelada de aço, fabricado a coque de carvão mineral, é gerado 1,8 tonelada de dióxido de carbono (GUIMARÃES; SZKLO; RATHMANN, 2018). A produção mundial de aço bruto, em 2019, foi de 1.869 milhões de toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020).

Os combustíveis fósseis, a exemplo do carvão mineral, são os principais insumos utilizados como fontes de calor quanto para prover o agente redutor do minério de ferro, contribuindo de forma considerável para a emissão de gases poluentes (MOUSA *et al.*, 2016). Ao longo da rota de produção do aço, são liberados gases que contribuem para o efeito estufa, com destaque para o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e metano (CH<sub>4</sub>). Durante o processo de coqueificação do carvão mineral, há também emissões consideráveis de diversos outros gases poluentes, como óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos (como o benzeno) e material particulado (PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>) (GAO *et al.*, 2019).

A redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa (GEE) é o principal desafio para o segmento siderúrgico, dependente de materiais com elevados teores de carbono (ROUSSET *et al.*, 2011). Entretanto, a partir das mudanças climáticas em âmbito global, iniciaram-se tentativas para reduzir as emissões dos GEE (SUOPAJÄRVI *et al.*, 2018). Nos últimos anos, diversas conferências globais foram realizadas acerca do assunto, em que os países participantes firmaram acordos com o objetivo de reduzir as emissões antropogênicas.

A União Europeia (UE), por exemplo, tem o objetivo de reduzir gradualmente entre os anos de 1990 e 2050 80% das emissões de gases de efeito estufa (MOUSA *et al.*, 2016). Nesse cenário, o carvão vegetal é opção viável para substituir o coque com o objetivo de mitigar as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (BRUZUAL, 2015).

O uso de carvão vegetal, oriundo de florestas plantadas no segmento siderúrgico, resulta em emissões processuais de CO<sub>2</sub>, tanto durante o processo de carbonização da madeira, quanto na fase de redução do minério de ferro nos altos-fornos. Entretanto é importante destacar que o CO<sub>2</sub> emitido é reabsorvido, durante o crescimento do plantio florestal, ocorrendo a fixação de carbono na forma de biomassa ao longo do período de crescimento vegetal (ABBASI; ABBASI, 2010). Segundo Noldin (2011), a utilização do coque como redutor resulta em 1.790 kg de dióxido de carbono, somando a remoção de 830 kg de oxigênio (O<sub>2</sub>) por tonelada de ferro-gusa produzido. Ainda, segundo o autor, na rota que utiliza exclusivamente carvão vegetal, há remoção líquida de 890 kg de CO<sub>2</sub> e a emissão de 203 kg de O<sub>2</sub> por tonelada de metal produzido. De acordo com Mathieson *et al.* (2011), a utilização de materiais oriundos da biomassa, como o carvão vegetal, no processo de redução do minério de ferro, pode reduzir as emissões de dióxido de carbono de 19 a 25%. Para Herbert e Krishnan (2016), outro aspecto positivo é que a biomassa é um recurso renovável, já que o plantio de novas árvores reabastece a oferta de madeira.

O carvão vegetal pode ser incorporado ao coque ou substituí-lo completamente no processo de produção do ferro-gusa, aço e ferro-ligas (SUOPAJÄRVI *et al.*, 2017) e também pode ser utilizado como combustível auxiliar, injetado diretamente nas ventaneiras na parte inferior do alto-forno (POHLMANN *et al.*, 2016). A injeção dos finos de carvão vegetal nas ventaneiras promove menor consumo de carvão de topo, elevando a eficiência do processo e dando destino ao material de menor granulometria.

A siderurgia a carvão vegetal tem como desafio a competição com as indústrias produtoras de aço à base de carvão mineral (ISBAEX, 2019). Altos-fornos a coque podem ter capacidade de produção superior a 1 milhão de toneladas de ferro-gusa por ano, enquanto altos-fornos que utilizam o carvão vegetal têm capacidade de produção variando de 20 a 150 mil toneladas de ferro-gusa por ano. Essa diferença, na capacidade produtiva, está relacionada ao volume de trabalho dos altos-fornos. As características intrínsecas do carvão vegetal dificultam a sua utilização no processo de redução do minério de ferro nos altos-fornos (ROUSSET *et al.*, 2011). O carvão vegetal possui propriedades físicas, químicas, anatômicas e mecânicas diferentes das encontradas no coque (Tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades do carvão vegetal e coque mineral

Parâmetros	Carvão vegetal	Coque	Referências
Volume de trabalho dos altos-fornos (m <sup>3</sup> )	30 a 568	Acima de 450	Bruzual (2014)
Teor de Umidade (%)	4 – 9	~3	Dias Junior et al. (2016); Rousset et al. (2011)
Densidade a granel (Kg.m <sup>-3</sup> )	180 – 270	400 – 500	Assis et al. (2016)
Teor de carbono fixo (%)	72 – 78	88 – 92	Assis et al. (2016)
Teor de materiais voláteis (%)	25 – 35	7 – 11	Rousset et al. (2011)
Teor de Cinzas (%)	< 1	> 9	Assis et al. (2016)
Teor de enxofre	0,06 – 0,1	~1,5	Mu et al. (2020); Babich, Senk e Fernandez (2010); Ulanovskii e Miroshnichenko (2008)
Resistência à compressão (MPa)	1 – 8	13 – 16	Bruzual, 2014; Assis et al. (2016)
Geração média de finos (%)	25 – 40	< 20	Mendes, Gomes e Oliveira (1982)
Granulometria (mm)	1 – 100	50 – 80	Assis et al. (2016)

Fonte: O autor.

As principais vantagens do carvão vegetal, em relação ao coque, são a sua alta reatividade e baixo teor de cinzas e, entre as desvantagens, estão a baixa densidade relativa aparente, resistência mecânica inferior e elevada friabilidade (MATHIESON *et al.*, 2015). A menor resistência mecânica à compressão e à alta friabilidade, quando submetido à abrasão, compressão e queda, são os principais fatores limitantes na utilização do carvão vegetal como substituto do coque (CHATTERJEE, 1994). A quebra do carvão vegetal dentro do alto-forno pode dificultar o fluxo de gases e afetar a sua performance, podendo resultar em danos estruturais no equipamento (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2014).

A dificuldade do carvão vegetal em manter a granulometria uniforme é o principal fator limitante de altura e volume de trabalho para os altos-fornos que utilizam esse material. Geralmente os altos-fornos a carvão vegetal possuem volume de trabalho variando de 30 a 568 m<sup>3</sup> e a altura da coluna de carga raramente é superior a 14 metros (CHATTERJEE, 1994). Enquanto isso, os altos-fornos que operam utilizando o coque possuem volume de trabalho superior a 450 m<sup>3</sup> (BRUZUAL, 2014), o maior alto-forno a carvão mineral do mundo, que se encontra na Coreia do Sul, pertencente à POSCO e possui capacidade de 6.000 m<sup>3</sup>. Essa

diferença na capacidade dos altos-fornos ocorre pela elevada resistência à compressão do carvão mineral ou coque, quando comparada ao carvão vegetal.

### **2.3 Siderurgia Brasileira: perspectivas, desafios e oportunidades**

O Brasil é o único país que utiliza altos-fornos a carvão vegetal para a produção de ferro-gusa, mas vale salientar que essa tecnologia está gradualmente perdendo espaço para o carvão mineral (PAULA, 2014). É o nono produtor mundial de aço (WORLD STEEL, 2020). No ano de 2019, a produção total de ferro-gusa, no Brasil, foi de 30,9 milhões de toneladas, desse total, 6,95 milhões de toneladas foram obtidas com o uso do carvão vegetal como termorreduzidor (SINDICATO DA INDÚSTRIA DE FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS, 2020). Esse valor corresponde a 22,5% da produção nacional. No geral, a participação do carvão vegetal no setor siderúrgico, nos últimos dez anos, variou de 20 a 30% da produção de ferro-gusa (SINDIFER, 2020).

Em 2019, foram produzidas 6,1 milhões de toneladas de carvão vegetal no Brasil, o setor industrial foi o maior consumidor (BRASIL, 2020). As atividades industriais que mais consumiram carvão vegetal no Brasil foram o segmento de produção de ferro-gusa e aço (4,49 milhões de toneladas), seguida pelo setor de ferro-ligas e silício metálico (0,66 milhão de toneladas) (BRASIL, 2020). Cerca de 50% das ligas metálicas produzidas no Brasil utilizam o carvão vegetal como redutor. A produção brasileira de silício metálico (Si-met.) utiliza exclusivamente o carvão vegetal como agente redutor, enquanto em outros países predomina o uso do carvão mineral (RAMOS, 2018).

O carvão vegetal tem diversas finalidades na operação do alto-forno. Ele fornece energia ao sistema, o agente redutor (carbono) para o minério de ferro e suporta a carga de minério para possibilitar o fluxo gasoso no interior do cadinho. A redução do minério de ferro consiste basicamente na remoção de oxigênio, por meio de reações diretas, que usam o carbono (C) ou reações indiretas, usando os gases como o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H<sub>2</sub>) (GEERDES; TOXOPEUS; VAN DER VLIET, 2009).

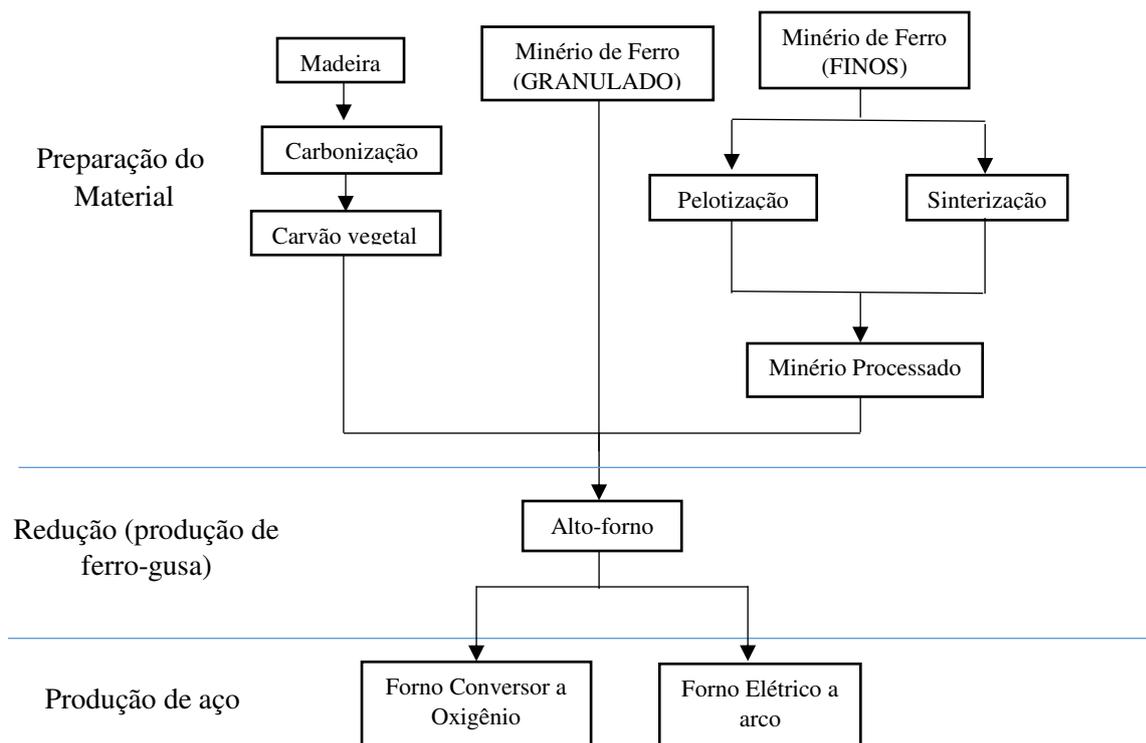
No Brasil, o carvão vegetal é utilizado por siderúrgicas integradas e, em maior quantidade, pelo segmento produtor de ferro-gusa independente, conhecido também como “Guseiro independente” (PINTO; SZKLO; RATHMANN, 2018). Siderúrgicas conhecidas como “Guseiras” participam apenas da etapa de redução do minério e, em alguns casos, da laminação. Já as usinas integradas realizam as três etapas básicas da produção de aço: redução

do minério, refino e laminação. A Figura 1 apresenta um fluxograma com as principais etapas, para a produção do aço, utilizando o carvão vegetal como termorreduzidor do minério de ferro.

O setor Independentes de produção de ferro-gusa a carvão vegetal possui capacidade total estimada em 15 milhões de toneladas anuais. Em 2019, a produção total de ferro-gusa nesse setor foi de 4,6 milhões de toneladas, representando apenas 25% da capacidade nominal do setor (SINDIFER, 2020). O recorde de produção de gusa aconteceu em 2004, quando a ocupação da capacidade produtiva foi de 70% (CGEE, 2014).

Diferente do que tem sido observado para os Guseiros Independentes, as usinas integradas que utilizam o carvão vegetal têm apresentado tendência de aumento na capacidade produtiva nos últimos anos. A produção de 2019 foi de 2,32 milhões de toneladas de ferro-gusa, o que representa aumento de 15% na produção em relação ao ano de 2007 (SINDIFER, 2020).

Figura 1 - Produção de aço utilizando o carvão vegetal como termorreduzidor de minério de ferro



Fonte: Adaptado de Pinto, Szklo e Rathmann (2018).

O carvão mineral extraído nas minas brasileiras não possui boa qualidade ao emprego no setor siderúrgico, por apresentar elevados teores de cinzas com quantidades excessivas de enxofre em sua composição, além de baixo poder calorífico (BRASIL, 2016). No Brasil, todo o coque mineral consumido pelo setor siderúrgico nacional é importado de países, como os

Estados Unidos, Austrália, Colômbia, Canadá, África do Sul, entre outros. Esse material é um dos principais itens de importação, influenciando negativamente na balança comercial do Brasil. Em 2019, o país importou 19.831 mil toneladas de carvão mineral e 1.835 mil toneladas de coque para uso siderúrgico (INSTITUTO DO AÇO BRASIL, 2020).

A escassez de carvão mineral de qualidade e as condições climáticas favoráveis para implantação de plantios florestais são alguns dos motivos para a utilização do carvão vegetal no setor siderúrgico, além disso, é um redutor renovável, com menor potencial poluidor e que produz aço de qualidade superior. Entretanto essa qualidade ambiental competitiva ainda não é devidamente explorada pelos produtores nacionais, tampouco é valorizada pelos mercados internacionais.

A cadeia produtiva de carvão vegetal, para o setor siderúrgico, é complexa, sendo influenciada por fatores externos (políticas, acordos comerciais, etc) e internos (parâmetros de desempenho, como tecnologias, insumos e gerenciamento da empresa). Os principais pontos fortes, fracos, ameaças e oportunidades são apresentados na matriz de SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats).

#### **Strengths (Pontos fortes)**

- a) Condições climáticas favoráveis e disponibilidade de terras para a implantação de plantios florestais;
- b) Força de trabalho especializada e abundante para a silvicultura;
- c) Excelência mundial em povoamentos florestais, com maior produtividade e menor ciclo;
- d) Disponibilidade de materiais genéticos desenvolvidos especificamente para a produção de carvão vegetal;
- e) Produção de aço e ligas de melhor qualidade, pelos baixos teores de cinzas presentes no carvão vegetal, quando comparado ao coque.

#### **Weaknesses (Pontos Fracos)**

- a) Baixo rendimento e nível tecnológico dos fornos utilizados para a produção de carvão vegetal no Brasil;
- b) Ausência do aproveitamento dos gases emitidos pelo processo de carbonização da madeira;
- c) Baixo nível de capitalização dos produtores, especialmente dos pequenos e médios;
- d) Ausência de políticas públicas sólidas e claras para o setor;

- e) Uso de madeira oriunda de florestas nativas para a produção de carvão, principalmente em pequenas unidades;
- f) Dificuldades de fiscalização de unidades de produção;
- g) Alto custo para manejo de florestas plantadas visando à produção de carvão vegetal;
- h) Dificuldade de encontrar no mercado mão de obra qualificada para a atividade de carbonização;
- i) Umidade variável em função das condições climáticas circundantes;
- j) Baixa resistência mecânica do carvão vegetal, associado à ausência de normas técnicas específicas, para avaliar as propriedades mecânicas.

#### **Opportunities (Oportunidade)**

- a) Abertura de mercados consumidores diferenciados, focados em sustentabilidade, em busca de aço produzido em sistemas de baixo impacto ambiental;
- b) Possibilidade de conversão total ou parcial de altos-fornos que utilizam coque para sistemas a carvão vegetal, principalmente àqueles que possuem volume de trabalho inferior a 550 m<sup>3</sup>;
- c) Aumento da capacidade produtiva do “aço verde”;
- d) Implantação de sistemas de cogeração, com o uso do gás dos altos-fornos a carvão vegetal, para a geração de energia em termoelétrica.

#### **Threats (Ameaças)**

- a) Variação na taxa cambial decorrente da redução do valor do dólar, reduzindo os custos para importação de carvão mineral;
- b) Redução da disponibilidade de madeira no mercado pela competição com outros segmentos madeireiros, principalmente o de celulose e papel;
- c) Legislação e entraves burocráticos incompatíveis com a realidade do setor de produção de carvão vegetal.

### **2.4 Variáveis relacionadas ao processo de carbonização**

As propriedades físicas, químicas, mecânicas e anatômicas do carvão vegetal são sensivelmente afetadas pelas características intrínsecas à madeira e pelos parâmetros de

carbonização utilizados (ASSIS *et al.*, 2016; COSTA *et al.*, 2017; KAN; STREZOV; EVANS, 2016). A temperatura final de carbonização, taxa de aquecimento, tempo de residência e pressão são parâmetros do processo que mais influenciam a qualidade do carvão vegetal.

#### 2.4.1 Temperatura

A temperatura é a variável de processo que mais influencia as propriedades do carvão vegetal. É responsável por diversas reações que ocorrem durante a carbonização da madeira (ZHAO *et al.*, 2018).

O aumento da temperatura final de carbonização resulta no incremento no teor de carbono fixo, rendimento em gases condensáveis e não condensáveis (TRUGILHO; SILVA, 2001), enquanto decrescem os teores de materiais voláteis e rendimento gravimétrico em carvão vegetal (DUFURNY *et al.*, 2019). A liberação da fração volátil com o incremento da temperatura de carbonização resulta no aumento relativo do teor de compostos inorgânicos, presentes no carvão vegetal, ocasionando acréscimo no teor de cinzas (AL-WABEL *et al.*, 2013).

Abaixo dos 300 °C as principais mudanças que ocorrem na estrutura do material são decorrentes da liberação de compostos alifáticos. Entre 300 °C e 500 °C, a degradação térmica dos constituintes do lenho, em especial dos carboidratos, é intensificada e há a predominância das reações secundárias. Acima de 500°C, ocorre o rearranjo da estrutura do carvão, caracterizado pela coalescência dos núcleos de carbono, o que o torna progressivamente menos reativo (VOLPE *et al.*, 2017; XIN *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2016).

A concentração de átomos de carbono é acompanhada pela redução nos teores de oxigênio e hidrogênio, resultando em diversas modificações na estrutura do carvão vegetal (MAFU *et al.*, 2017; ZHANG; LIU; LIU, 2015). De acordo com Somerville e Jahanshahi (2015), materiais com constituição básica de carbono têm características de se ligarem entre si, podendo assumir diferentes combinações, adquirindo propriedades físicas, químicas e mecânicas distintas mediante a alteração do processo de obtenção da matéria-prima. Em elevadas temperaturas de carbonização, ocorre a reestruturação das cadeias carbônicas, fazendo com que se reorganizem em estrutura semelhante às grafíticas. Mendes, Gomes e Oliveira (1982) citam que, em temperaturas mais altas, o grau de organização e de ligações entre as cadeias carbônicas é maior. Essas modificações, na estrutura do carvão vegetal, afetam significativamente características do material, como a sua capacidade de adsorção de água, resistência mecânica, friabilidade, densidade relativa aparente e reatividade.

Dias Junior *et al.* (2016), analisando a higroscopicidade do carvão vegetal obtido da madeira de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, carbonizada em temperaturas finais de 400, 550, 650 e 750 °C e exposto às condições de umidade relativa do ambiente de 33% e 98%, observaram alteração no comportamento das amostras. As amostras acondicionadas em ambiente com elevada umidade relativa tiveram aumento do teor umidade de equilíbrio, em função da temperatura final de carbonização; resultado contrário foi constatado para os corpos de prova expostos à condição de baixa umidade relativa do ambiente.

Estudo realizado por Costa *et al.* (2017) mostrou que a temperatura final de carbonização exerce influência na resistência à compressão do carvão vegetal. Os autores, analisando clones híbridos de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, carbonizados em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C e 700 °C, observaram que a resistência e a rigidez do carvão vegetal à compressão, tanto a paralela quanto a perpendicular ao sentido das fibras, reduziram com o incremento da temperatura final de carbonização até aproximadamente 550 °C e, em seguida, foi observada tendência de aumento.

A redução na resistência mecânica do carvão vegetal em temperaturas entre 350 °C e 500 °C está relacionada à degradação térmica, saída dos gases e perda de massa do lenho (MENDES; GOMES; OLIVEIRA, 1982). Ainda, de acordo com os autores, abaixo de 500 °C, as contrações que ocorrem no carvão não são significativas, permanecendo o número de fibras por unidade de área constante. O aumento da resistência, em temperaturas superiores a 500 °C, está relacionado com o acréscimo na densidade relativa aparente, pois a perda de massa tende a ser menor que a contração do material (COUTO *et al.*, 2015; KUMAR; VERMA; GUPTA, 1999), além disso, o material passa por modificações estruturais (ASSIS *et al.*, 2016).

A estrutura do carvão vegetal está diretamente relacionada ao tipo de ligação com que os átomos de carbono se combinam. Os espectros Raman dos materiais carbonáceos possuem picos característicos na região de 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para a energia de excitação no visível e infravermelho (COCCATO *et al.*, 2015; FERRARI; BASKO, 2013; LOBO *et al.*, 2005). O carvão vegetal possui picos característicos nas regiões próximas a 1580  $\text{cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$  (TSANEVA *et al.*, 2014). A banda da região de 1580  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao grafite (banda G), originada do carbono cristalino do grafite, enquanto a banda de 1350  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à desordem originada de defeitos na estrutura do carbono com ligações pendentes (banda D). A banda G é atribuída às vibrações, em qualquer ligação do tipo  $\text{sp}^2$ , seja em cadeias de ligações duplas entre átomos de carbono (C=C) ou em anéis aromáticos; a banda D é o modo de respiração do carbono  $\text{sp}^2$  apenas em anéis e não em cadeias (ROBERTSON, 2002). Manabe

*et al.* (2007) verificaram que, com o aumento da temperatura de carbonização, houve mudança na posição das bandas, sendo a G para uma banda superior e a D para inferior.

#### 2.4.2 Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento é resultado do aumento da temperatura em relação ao tempo decorrido. Para a maximização do rendimento, durante a produção do carvão vegetal, é indicada a utilização de taxas de aquecimento mais brandas (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016). Oliveira *et al.* (2013) observaram acréscimo no teor de carbono fixo à medida que a velocidade de aquecimento aumentou. Entretanto a utilização de elevadas taxas de aquecimento pode favorecer a redução na densidade relativa aparente, ocasionar perda de resistência mecânica e aumento da friabilidade do carvão vegetal (GRØNLI, 1996; SIEBENEICHLER *et al.*, 2017). Segundo Kumar e Gupta (1995), carvões vegetais produzidos com taxas de carbonização de 4 °C.min<sup>-1</sup> possuem menor porosidade que carvões produzidos em taxas de 20, 43, 80 e 174 °C.min<sup>-1</sup>). Assis *et al.* (2016) citam que a porosidade aumenta progressivamente com o acréscimo da taxa de carbonização pela saída de materiais voláteis e pela formação de fissuras e fendas internas. A porosidade está intimamente ligada à capacidade de adsorção de umidade do carvão vegetal, sendo que o aumento da porosidade pode favorecer a adsorção de umidade no carvão vegetal (DIAS JUNIOR *et al.*, 2016). Dessa forma, alterações na taxa de aquecimento afetam a capacidade higroscópica do carvão vegetal.

Siebeneichler *et al.* (2017), analisando os rendimentos, modificações estruturais e friabilidade de carvões produzidos com taxas de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, 22,5 °C.min<sup>-1</sup> e 40 °C.min<sup>-1</sup>, observaram que a utilização de maiores taxas contribui para a redução do rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Os autores mostram, também, que o aumento da taxa de aquecimento favorece as rupturas das estruturas do carvão vegetal, reduzindo a resistência mecânica e contribuindo para o aumento na geração de finos. Para a produção de carvão vegetal de melhor qualidade, em termos de resistência mecânica e densidade, é indicada a utilização de menores taxas de aquecimento, visto que o aumento lento e progressivo da temperatura suaviza a secagem e a saída de gases ao longo do processo de carbonização.

#### 2.4.3 Tempo de residência à temperatura máxima

O tempo de residência é outro fator que exerce influência nas propriedades do carvão vegetal. Silva *et al.* (2020), estudando o efeito do tempo de residência à temperatura máxima,

constataram que o acréscimo de 30 minutos no tempo de carbonização resultou no aumento de 1,5% no poder calorífico e proporcionou aumento no teor de carbono fixo de aproximadamente 1%. Quanto ao rendimento gravimétrico em carvão vegetal e teor de materiais voláteis, foi observada redução de 0,9 e 0,5%, respectivamente. Tendência similar foi observada por Oliveira *et al.* (2013) e Peng *et al.* (2011) que relataram redução do teor de materiais voláteis e rendimento gravimétrico em carvão vegetal com o aumento do tempo de residência à temperatura máxima de carbonização, enquanto em teor de carbono fixo e cinzas ocorreu tendência contrária. A variação do tempo de exposição a temperatura máxima pode afetar, também, a capacidade higroscópica do material, por variação dos teores de carbono, presença de grupos funcionais e porosidade do carvão vegetal.

#### 2.4.4 Pressão

Grande parte dos sistemas utilizados, para a carbonização da madeira, não permitem o controle da pressão, já que os principais produtores de carvão vegetal utilizam fornos de alvenaria. Entretanto, quando a carbonização é conduzida em reatores que possibilitam o controle da pressão interna, é possível perceber a influência desse parâmetro nas propriedades do carvão vegetal.

Rousset *et al.* (2011), carbonizando madeira de *Eucalyptus grandis* nas pressões de trabalho de 0,5 e 10 bars, observaram aumentos significativos no rendimento gravimétrico e na densidade a granel do carvão vegetal com o aumento da pressão. Antal *et al.* (1996) demonstram que carbonizações realizadas em sistemas de alta pressão podem produzir carvão com rendimentos de 42-62%, acompanhados de redução significativa do tempo de carbonização. Ainda, segundo os autores, esse aumento no rendimento é justificado pela degradação térmica dos biopolímeros ocorrida nos sistemas convencionais. Durante esse processo, há a liberação de estruturas monoméricas (levoglusan), oligoméricas (celubiosan) e diversos outros compostos resultantes de suas degradações térmicas, os quais entram na fase de vapor rapidamente, por serem extremamente reativos, resultando na formação de compostos condensáveis e alcatrão. Para Tran *et al.* (2017), esse fenômeno não ocorre em carbonizações realizadas sob pressão, uma vez que a pressão aumenta o tempo de residência em que a fase gasosa permanece próxima à biomassa ainda sólida. Durante esse processo, as substâncias altamente reativas se polimerizam em outras mais estáveis, na forma de cristais no interior dos poros da madeira, ocasionando assim o aumento do rendimento gravimétrico em carvão vegetal, além da densidade relativa aparente.

## 2.5 Propriedades do Carvão vegetal para uso siderúrgico

O carvão vegetal é um dos melhores agentes termorreduzidores para uso siderúrgico, por possuir maior grau de pureza em relação ao carvão mineral, o que resulta em melhoria na qualidade do metal produzido (FROEHLICH; MOURA, 2014). Outra vantagem da utilização do carvão vegetal, na redução do minério de ferro, é sua origem renovável e capacidade de mitigação de um dos principais gargalos do setor siderúrgico que é a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (BRUZUAL; MATHEWS, 2013; MACPHEE *et al.*, 2009; RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019).

O carvão vegetal representa, em média, dependendo da região em que foi produzido, de 40% a 50% do custo de produção de uma tonelada do ferro-gusa (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2015), visto que o material ocupa mais de 50% do alto-forno e possui propriedades heterogêneas (ISBAEX, 2019). A alteração das propriedades do carvão vegetal é um dos principais fatores que dificultam a rotina operacional dos altos-fornos.

As principais propriedades do carvão vegetal de interesse para o setor são os teores de carbono fixo, materiais voláteis, cinzas, porosidade, densidade, reatividade, granulometria, teor de umidade e resistência mecânica. Tais características, apesar de se relacionarem umas com as outras, em certa magnitude, são mensuradas e avaliadas isoladamente (ASSIS *et al.*, 2016). O efeito dessas características e suas interações, durante o processo de redução do minério, é complexo e não foi ainda completamente compreendido. A avaliação, portanto das propriedades do carvão vegetal, associada ao conhecimento do processo industrial, em que o material será utilizado, é o primeiro passo para garantir a adequada e eficiente utilização do carvão (RAMOS, 2018).

### 2.5.1 Composição química imediata

O carvão vegetal é composto, em sua maior parte, por carbono do tipo amorfo na forma de grafite microcristalino, sendo altamente poroso e possui três frações com características distintas: carbono fixo, materiais voláteis e cinzas.

O teor de carbono fixo está diretamente relacionado à eficiência energética do material. Para uso siderúrgico, é desejável que o carvão possua elevados teores de carbono fixo (próximo a 75%). Para Asadullah *et al.* (2010) e Wang *et al.* (2017), deve-se considerar o arranjo estrutural do carbono, na matriz carbonácea, já que o carvão aromático é menos reativo que o carbono amorfo. Entretanto é importante ressaltar que o teor de carbono possui correlação negativa com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (TRUGILHO; SILVA, 2001). A definição do teor de carbono fixo baseia-se em variáveis econômicas e exigências de qualidade do carvão vegetal. Alterações nos teores de carbono fixo resultam em variações nas propriedades mecânicas, reatividade, densidade, porosidade e modificações na matriz carbonácea do carvão vegetal (RAMOS, 2018).

O carvão vegetal utilizado como termorreduzidor deve possuir teor de materiais voláteis inferior a 25%. Gładysz e Karbowniczek (2008) assinalam que a presença desses componentes, em elevadas concentrações, pode prejudicar a permeabilidade da carga, pela possibilidade de formação de películas de carbono pirolítico as quais queimam sobre a superfície da carga, afetando a reatividade do carvão vegetal e o fluxo gasoso presente no interior do alto-forno. A presença de elevados teores de alcatrão no carvão vegetal, também, afeta a operação do alto-forno e pode ocasionar a sobrecarga do sistema de limpeza de gases.

As cinzas são os materiais inorgânicos presentes no carvão vegetal. De acordo com Lin, Hirato e Horio (1994), a presença de cinzas, em elevadas concentrações, afeta a queima e pode dificultar a gaseificação, em razão das interações entre a fração inorgânica e a matéria combustível as quais podem resultar na formação de uma camada protetora, ao redor da partícula de carvão, reduzindo ou impedindo a sua gaseificação. Ainda, de acordo com os autores, a composição das cinzas é outro fator fundamental ao processo, já que, dependendo da composição química, pode ocorrer a formação de compostos de baixo ponto de fusão. Além disso, no caso da produção de silício metálico, metais alcalinos, como o potássio, podem reagir com a sílica, mesmo em temperaturas inferiores a 900°C, quebrando as ligações Si-O-Si e formando silicatos (BACKREEDY *et al.*, 2003).

A relação entre essas variáveis afeta consideravelmente a estrutura química do carvão vegetal. O aumento no teor de carbono fixo e conseguinte redução no teor de materiais voláteis

resultam em variações, principalmente nos teores de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A concentração de carbono no carvão vegetal, com o aumento da temperatura final de carbonização, está diretamente relacionada à redução nos teores de oxigênio e hidrogênio (DELDICQUE; ROUZAUD; VELDE, 2016; QI *et al.*, 2018). A remoção de alguns grupos funcionais que contêm oxigênio (GFO) afeta algumas características do carvão vegetal, especialmente no que se refere à capacidade de adsorção de água (LIU *et al.*, 2017). Outras alterações, decorrentes da concentração de carbono no carvão vegetal, são as modificações estruturais que resultam em alterações nas estruturas amorfas e cristalinas do carvão vegetal.

### 2.5.2 Porosidade

O carvão vegetal é um sólido poroso, em torno de 75% (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Uma das modificações que ocorrem na estrutura anatômica da madeira, ao longo do processo de carbonização, é a redução da dimensão dos macroporos (KWON; KIN; CHA, 2009; PEREIRA *et al.*, 2016).

A porosidade influencia a higroscopicidade, densidade, reatividade e a área superficial do material. Yu, Ying e Kookana (2006) salientam que, mesmo que o tamanho dos poros influencie na adsorção pelo carvão vegetal de compostos solúveis, os microporos são detentores de alto poder de capilaridade e são comuns em carvões produzidos sob elevadas temperaturas de carbonização. Dias Junior *et al.* (2016) acrescentam que há correlação positiva entre a porosidade e a higroscopicidade do carvão vegetal, principalmente para condições de elevada umidade relativa do ambiente. A porosidade do carvão vegetal aumenta com o acréscimo da temperatura final de carbonização e tal fato pode favorecer a capacidade de adsorção e absorção de umidade (ANDRADE; DELLA LUCIA, 1995; DIAS JUNIOR *et al.*, 2016).

A porosidade é uma vantagem do carvão vegetal quanto ao seu concorrente, o coque Mineral. Lovel, Vining e Dell'amico (2009) esclarecem que o carvão vegetal é três vezes mais poroso que o coque. Segundo Suopajärvi *et al.* (2017), a razão para a diferença na porosidade está relacionada à microestrutura desses combustíveis, o carvão mineral é denso e compactado (BABICH; SENK; FERNANDEZ, 2010), enquanto o carvão vegetal possui baixa densidade e não possui estrutura compactada.

### 2.5.3 Densidade relativa aparente e densidade a granel

A densidade do carvão vegetal interfere no volume útil ocupado no alto-forno, tempo de residência da carga metálica, consumo do termorreductor e na eficiência de redução (BRUZUAL, 2015).

A baixa densidade relativa aparente do carvão vegetal dificulta a operação do alto-forno. A utilização de carvão de baixa densidade resulta no aumento do volume desse termorreductor no interior do equipamento de redução (PEREIRA *et al.*, 2016). O carvão vegetal de baixa densidade reduz o peso da carga, afetando a força descendente, além de diminuir a eficiência da redução indireta e o tempo de residência da carga metálica. Tal fato traz problemas na velocidade de redução do minério e reduz a possibilidade de incremento na produção pelo aumento da força de ascendente no alto-forno (GEERDES; TOXOPEUS; VAN DER VLIET, 2009). Esse fato tem como consequências a queda na produção e o aumento no consumo de carvão vegetal na reação de redução.

Para a operação de altos-fornos, é desejável que o carvão vegetal tenha densidade a granel superior a  $250 \text{ Kg.m}^{-3}$  (ASSIS *et al.*, 2016; ROUSSET *et al.*, 2011). Isbaex (2019), analisando as relações entre uso do carvão vegetal de baixa ( $190$  a  $210 \text{ kg.m}^{-3}$ ), média ( $220$  a  $250 \text{ kg.cm}^{-3}$ ) e alta densidade ( $250$  a  $280 \text{ kg.cm}^{-3}$ ), no processo de produção do ferro-gusa em altos-fornos, constatou ganho médio de  $6,2\%$  na produção de gusa entre as faixas de baixa para alta densidade do carvão. Ainda, segundo a autora, o aumento em densidade de carvão vegetal contribuiu para a melhor permeabilidade do alto forno, redução na produção de monóxido de carbono no topo do alto-forno e melhoria da eficiência operacional do processo. A densidade a granel varia, em função do teor de umidade do carvão vegetal, o aumento no teor de umidade presente no material resulta no acréscimo da densidade a granel. Tal fato ocorre pelo aumento da massa do material ocasionado pela água retida na estrutura do material. O aumento da massa do carvão vegetal com o aumento do teor de umidade leva ao acréscimo do valor do frete do produto.

A utilização de um carvão de menor densidade e, conseqüentemente, mais poroso, irá reduzir o estoque de carbono por unidade de volume desse biorreductor e elevar os custos relacionados ao seu transporte. Há correlação inversa entre a densidade relativa aparente e a porosidade do carvão vegetal (DIAS JUNIOR *et al.*, 2016). Assim, variações na densidade relativa aparente e, por conseguinte na porosidade, pode afetar a capacidade higroscópica do carvão vegetal.

#### 2.5.4 Granulometria

A granulometria é responsável pela permeabilidade da carga no interior do alto-forno e influência na velocidade de reação (MOURÃO *et al.*, 2007). Assis *et al.* (2016) asseveram que o carvão vegetal possui dificuldade, para manter a granulometria uniforme, pela sua elevada friabilidade e baixa resistência mecânica.

Quanto maior a granulometria do carvão vegetal, maior é a porcentagem de finos gerados (OLIVEIRA; MENDES; MARTIN, 1982). Para Picancio *et al.* (2018), a geração de finos, em função da faixa granulométrica, é decorrente da estabilidade e consequente resistência à abrasão, sendo que o carvão vegetal, em faixas granulométricas menores, é mais estável.

De acordo com Myrhaug (2003), quanto menor o diâmetro da partícula maior será a reatividade, pois a área superficial aumenta a velocidade de reação. A dimensão das partículas também pode afetar o consumo de carvão no processo de redução. Os carvões de baixa granulometria queimam no topo do forno e, por consequência, não participam das etapas subsequentes ao processo de redução, aumentando assim o consumo do termorreduzidor. Quanto menor a granulometria do carvão vegetal maior será a sua área superficial. Os altos-fornos brasileiros não utilizam carvão vegetal com dimensões inferiores a 9,5 mm, sendo essa fração comumente chamada de finos ou moinha.

Segundo Brito (1998), o controle granulométrico pode ser realizado, mediante o peneiramento do carvão, antes da sua entrada no alto-forno para remover os finos, resultante dos esforços mecânicos ao qual o material é exposto nas etapas anteriores, principalmente no transporte.

#### 2.5.5 Resistência mecânica

O carvão vegetal possui baixa resistência a impactos, compressão e à abrasão, sendo classificado como material friável.

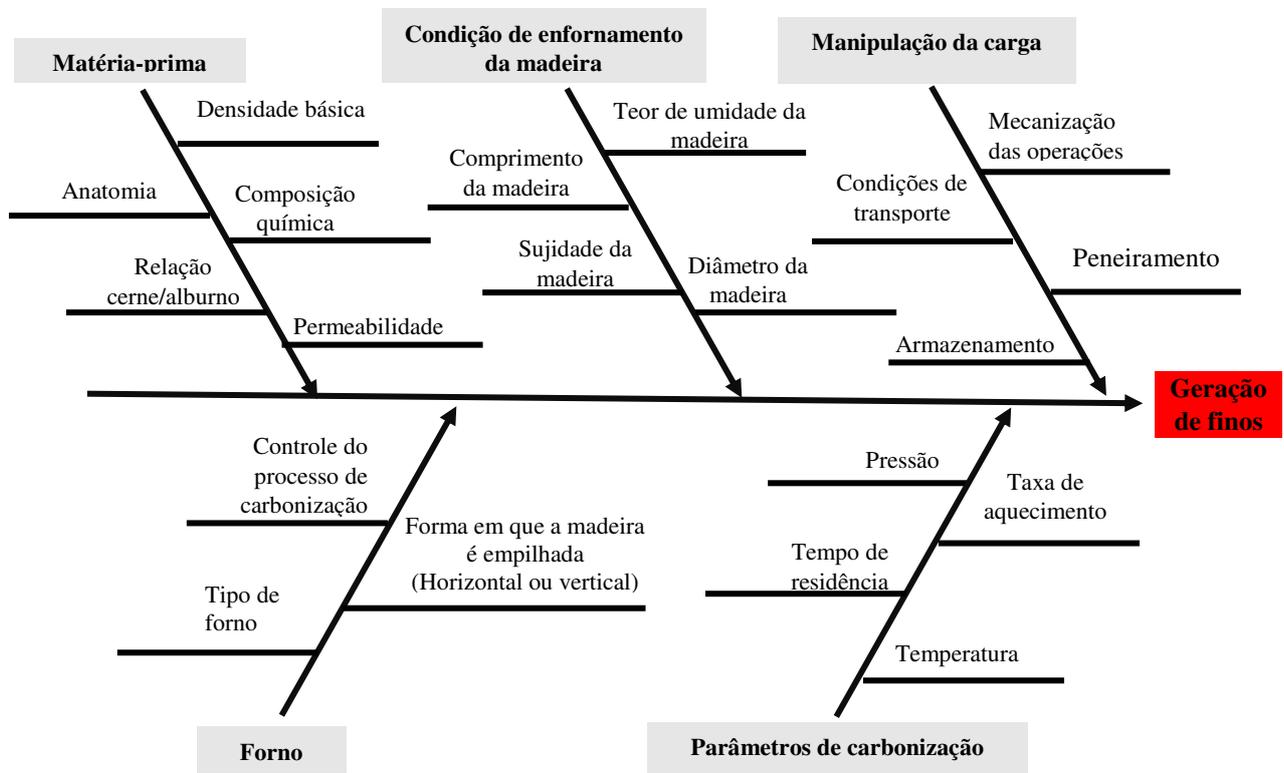
Para a termorredução do minério de ferro, a resistência mecânica do carvão vegetal torna-se importante parâmetro de qualidade e seleção. O carvão vegetal deve ser capaz de suportar as camadas de minério de ferro sem prejudicar a permeabilidade da carga, uma vez que a geração excessiva de finos no interior do alto-forno pode resultar em gradientes de temperatura que interferem no processo de redução (COSTA *et al.*, 2017; COUTO *et al.*, 2015).

A baixa resistência mecânica do carvão vegetal pode comprometer a produtividade dos altos-fornos, prejudicar a descida da carga e ocasionar danos estruturais ao cadinho (WATAKABE *et al.*, 2006). O carvão vegetal de baixa resistência mecânica forma camadas de finos durante o carregamento do alto-forno. Esses finos dificultam o contato gás/sólido, há também a queda na permeabilidade das camadas de carvão vegetal dificultando o sopro de ar e a drenagem do alto-forno. Rousset *et al.* (2011) afirmam que, para uso em altos-fornos, o carvão vegetal deve possuir resistência à compressão entre 5 a 10 MPa para não prejudicar o processo de redução. Contudo, geralmente, a resistência mecânica do carvão vegetal encontra-se na faixa de 1 a 8 MPa (ASSIS, 2016; ROUSSET *et al.*, 2011). Dentre as propriedades do carvão vegetal que se correlacionam diretamente ao seu desempenho no alto-forno, a resistência mecânica é o principal gargalo encontrado pela indústria siderúrgica (COSTA *et al.*, 2017; LANCELOTTI *et al.*, 2010).

A resistência mecânica do carvão vegetal é importante, ao longo de toda a cadeia de produção, desde a retirada do carvão do forno, carga, descarga, transporte, estocagem, peneiramento até a inserção do carvão vegetal no alto-forno. Durante o manuseio, o carvão vegetal sofre impactos e pressão que ocasionam a sua fragmentação, resultando na produção de grandes quantidades de finos (MARTINS *et al.*, 2016). A geração de finos de carvão vegetal, desde a produção até a entrada no alto-forno, é de 25%. Segundo Mendes, Gomes e Oliveira (1982), esses 25% de finos estão distribuídos nas etapas de carvoaria (3,7%), carregamento e transporte (5,3%), peneiramento (9,7%) e armazenamento (6,3%). Esse valor pode aumentar consideravelmente, chegando até a 40%, dependendo do nível de mecanização empregado no processo, das técnicas utilizadas, durante o seu transporte e dos métodos de armazenamentos nos silos de carvão vegetal.

A geração de finos, ao longo da cadeia produtiva, está relacionada aos parâmetros de carbonização, sistema de carbonização utilizado (forno), propriedades intrínsecas da matéria-prima, condições de enforamento e manipulação da carga (Figura 2).

Figura 2 - Diagrama de causa e efeito da geração de finos do carvão vegetal



Fonte: O autor.

As propriedades do carvão vegetal possuem entre si interdependência, sendo impossível alterar uma variável sem que as demais sejam afetadas. A presença de água na estrutura do carvão vegetal exerce influência sobre suas outras características qualitativas (ANDRADE; DELLA LUCIA, 1995). Todavia não foram encontrados, na literatura, trabalhos que analisem o efeito da capacidade higroscópica do carvão vegetal, em especial, em condições de elevada umidade relativa do ambiente e de exposição à chuva sobre a resistência mecânica e friabilidade.

Apesar de a importância da análise das propriedades mecânicas à determinação da qualidade do carvão vegetal, ainda são escassos os estudos nessa área. Atualmente, no Brasil, existe apenas uma norma técnica específica para a caracterização mecânica do carvão vegetal em vigor, a norma ABNT NBR 8740 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985b) que determina o índice de quebra e abrasão. Essa norma simula a movimentação do carvão vegetal e determina a quantidade de finos gerados, além disso, possibilita mensurar a redução do tamanho e a distribuição granulométrica do carvão. Até o ano de 2015 estava em vigor, também, a norma ABNT NBR 7416 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984) que discorre sobre a determinação do índice

de quebra, por meio de ensaio de queda do carvão, mas essa norma foi cancelada por cair em desuso. Para a resistência mecânica à compressão não há, até o momento, nenhuma normativa analítica que descreva e padronize a realização dos ensaios mecânicos para a análise da resistência e rigidez do carvão vegetal (COUTO *et al.*, 2015; LANCELLOTTI *et al.*, 2010; VEIGA *et al.*, 2018).

A ausência de uma metodologia específica, para a determinação da resistência à compressão, tem levado ao desenvolvimento de vários métodos de análise. Os estudos de determinação da resistência à compressão têm se concentrado na realização de ensaio, em peças individuais ou em amostra composta na forma de leito de carvão vegetal, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características dos ensaios de resistência à compressão em peças individuais e em leito de carvão vegetal

<b>Método de ensaio</b>	<b>Características metodológicas</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Pesquisas realizadas</b>
Compressão em peças individuais de carvão vegetal	Confecção de corpos de prova com dimensões bem definidas para a realização do ensaio.	Possibilita a caracterização da resistência mecânica.	Dificuldade na confecção de corpos de prova: dependendo da forma que são confeccionados, podem ocorrer danos na estrutura interna do carvão, que reduz a sua resistência mecânica.	Araújo (1952); Blankenhorn et al. (1972); Doat e Petroff (1975); Cetec (1978); Kumar e Gupta (1995); Vieira (2009); Lancelotti (2010); Couto et al. (2015); Veiga et al. (2016); Costa et al. (2017); Veiga et al. (2018); Costa et al. (2018); Abreu Neto et. (2018).
	Necessidade de identificação do plano de aplicação da carga.	Possibilita a determinação da resistência mecânica de cada plano dimensional do carvão vegetal (Transversal, Tangencial e Radial).	Presença de trincas, fissuras e defeitos internos no carvão pode afetar a resistência mecânica.	
Compressão em leito de carvão vegetal (amostra composta)	Baixa velocidade de aplicação da carga, preferencialmente próxima a 0,5 mm.minuto <sup>-1</sup> .	Possibilidade de estabelecer correlações entre a resistência à compressão do carvão vegetal com a resistência à compressão da madeira.	Posição (Radial e Longitudinal) de amostragem, interfere significativamente nos resultados.	Kurauchi (2014); Assis et al. (2016); Dornelas (2018).
	Classificação granulométrica de amostra de carvão vegetal.	Não há a necessidade de confecção dos corpos de prova.	Não é possível determinar a resistência de cada plano (Transversal, Radial e Tangencial) isoladamente.	
	Carga é aplicada em amostra de carvão depositada de forma aleatória no recipiente para ensaio.	Possibilita a determinação da resistência em amostras simulando condições reais de uso.	Carência de estudos sobre o método, para determinar os parâmetros ótimos, para a realização do ensaio.	
	Após os ensaios, a amostra de carvão é classificada por meio de peneiramento.	Método de ensaio rápido e de baixo custo.	Ausência de normas específicas para a realização do ensaio.	

Fonte: O autor.

### 2.5.6 Higroscopicidade

O carvão vegetal é dotado de capacidade de adsorção de vapor de água e gases por sua estrutura porosa e elevada área superficial. Após a produção, a umidade de equilíbrio do carvão vegetal encontra-se de 4 a 9% (ASSIS *et al.*, 2016; DIAS JUNIOR; BRITO; ANDRADE, 2015; ROUSSET *et al.*, 2011). A retenção de umidade é considerada um problema, considerando que, durante o seu manuseio, passa pelas etapas de remoção dos fornos, deposição em pátios de carvoarias, transporte e armazenamento em pátios de estocagem, onde é exposto a diferentes condições climáticas que vão desde chuva direta até diferentes umidades relativas do ar.

Segundo Liu *et al.* (2017), a higroscopicidade de materiais carbonáceos manifesta-se tanto por meio da interação entre as moléculas de água e os grupos funcionais que formam a matriz estrutural do material (principalmente aqueles que contêm átomos de oxigênio) quanto pela sua porosidade.

A higroscopicidade é um fenômeno físico/químico decorrente da aderência de moléculas de uma substância em sua fase líquida ou gasosa sobre a superfície de um material sólido. As substâncias adsorvidas são mantidas na superfície dos absorventes, por meio de vários tipos de ligações químicas, tais como: as de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações de dipolo-dipolo (LIU *et al.*, 2017). A adsorção de água em materiais carbonáceos, a exemplo do carvão vegetal, é complexa e pode ser afetada por vários fatores, como propriedades da madeira que lhe deram origem, parâmetros de carbonização, como temperatura final e taxa de aquecimento (DIAS JUNIOR; BRITO; ANDRADE, 2016), localização e distribuição dos grupos funcionais, assim como a frequência e dimensões dos poros.

Ao longo da produção do carvão vegetal, há diversas situações em que ele pode entrar em contato com a água. O carvão adsorve umidade da atmosfera, principalmente durante as chuvas, perdendo-a, ao longo do tempo, dependendo da sua exposição ao sol e umidade relativa do ar a que o material é exposto (OLIVEIRA; GOMES; ALMEIDA, 1982). Outra situação em que o carvão vegetal é exposto à água é, durante a fase de resfriamento, situação comum nas unidades de produção, caso ocorram focos de fogo durante o descarregamento do forno.

O carvão vegetal também pode ter alta umidade, quando recebe água de chuva, seja no pátio de estocagem ou durante o transporte. Vale salientar que, para evitar riscos de combustão, pela presença de brasas, o carvão vegetal é mantido no pátio da unidade de produção por pelo menos 24 horas. Durante esse período, o material fica exposto às variações das condições climáticas, tais como a variação da umidade relativa do ambiente, orvalho e chuvas, dependendo da época do ano (Figura 3).

Figura 3 - Carvão vegetal exposto à chuva durante o armazenamento no pátio da Unidade de Produção de Carvão (UPC)



Fonte: O autor.

O umedecimento do carvão vegetal pode ocorrer de forma direta, pela exposição do material à precipitação, ou de forma indireta, visto que as ocorrências de chuvas, geralmente, são acompanhadas do aumento da umidade relativa do ambiente. A magnitude desse umedecimento dependerá da duração, da intensidade da chuva e da velocidade dos ventos.

A principal consequência do aumento do teor de umidade do carvão vegetal é a redução de valor de mercado. Durante o período seco, o teor máximo de umidade aceito pela siderúrgica, em média, é de 7%, no período úmido; pelo aumento da frequência de chuvas, esse limite passa para 10%, em média. Quando o carvão vegetal chega à siderúrgica com teores de umidade acima do permitido, é descontado do produtor essa diferença, resultando em prejuízos econômicos.

Segundo Dias Junior, Brito e Andrade (2015), a higroscopicidade pode afetar significativamente diversas propriedades do carvão vegetal, como, por exemplo, retardar a ignição, diminuir a combustibilidade do material e resultar na liberação excessiva de fumaça. Somerville e Jahanshahi (2015) afirmam que a presença de elevadas quantidades de água no carvão vegetal também pode aumentar os gastos, durante o transporte, pelos limites legais de peso por eixo ou quando o valor do frete considera a massa do produto.

Para uso no setor siderúrgico, é desejável que o carvão tenha baixa umidade, o ideal é que o valor fique abaixo dos 7% (ROUSSET *et al.*, 2011). A entrada de carvão vegetal com elevados teores de umidade afeta a operação do alto-forno, visto que a vaporização da água, ocasionada pela elevada temperatura do equipamento, resulta em perdas de energia e geração de finos (BRITO, 1993). As principais consequências da utilização de carvão com elevada

umidade são o aumento do consumo de carvão, pela necessidade da intensificação das reações de combustão (BRITO, 1993) e pelo acréscimo da temperatura do ar nas ventaneiras, para compensar a redução da temperatura no interior do alto-forno. Tal fato reduz o volume que deveria ser ocupado pela carga metálica (minério de ferro), o que implica a diminuição da produtividade do aparelho de redução, afetando a eficiência do processo.

Há referências do uso de carvão vegetal em altos-fornos siderúrgicos com umidades variando entre 8 e 20%. Tais referências indicam também que, quando os valores se situam nos níveis mais elevados, chega a ter prejuízos na ordem de 10 % na produção do alto-forno (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 1975). No alto-forno, o carvão vegetal, durante a sua descida, atinge temperaturas que variam de 100 °C (zona de entrada) até 850 °C (zona de reserva térmica), e o teor de umidade exerce influência na marcha de redução do alto-forno (GEERDES; TOXOPEUS; VAN DER VLIET, 2009). Dias Junior *et al.* (2016) indicam que a resistência mecânica e geração de finos podem ser afetadas pela variação no teor de água presente no carvão vegetal. Ainda, segundo os autores, essa redução na resistência mecânica está relacionada à expansão do vapor, quando aquecido, que pode resultar na ruptura da matriz estrutural do carvão vegetal, ocasionando a formação de fissuras e, conseqüente quebra das peças, o que leva à redução do tamanho médio e a geração de finos.

Segundo Gomes e Oliveira (1980), testes preliminares realizados pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) mostraram que a friabilidade do carvão vegetal aumenta significativamente para carvões com elevados teores de umidade. Para o ensaio, utilizou-se carvão vegetal produzido em fornos de alvenaria que foram estabilizados em teores de umidade de 40%, 38%, 33%, 28%, 20%, 15%, 10% e 5%, posteriormente, essas amostras foram secas em estufa e depois inseridas em um forno cadinho vertical com temperatura estabilizada de 850 °C. Após a exposição, as amostras eram resfriadas e, logo depois, submetidas ao teste de friabilidade por tamboramento. Os autores observaram que até 10% de umidade os resultados foram praticamente iguais em termos de geração de finos. Acima de 10% de umidade, a geração de finos tende a aumentar, sendo que a friabilidade do carvão com umidade de 40% foi 43% maior que a do carvão com umidade de 5%.

Elevados teores de umidade prejudicam, também, a injeção do carvão vegetal como combustível auxiliar nas ventaneiras dos altos-fornos. A umidade do carvão vegetal deve ser considerada tanto em estado natural (bruto) quanto moído (umidade de superfície). No caso do carvão vegetal moído, elevados teores de umidade podem acarretar problemas no manuseio, afetar o tempo de queima e a temperatura do alto forno (GEERDES; TOXOPEUS; VAN DER VLIET, 2009). Além disso, o alto teor de umidade do carvão vegetal pode prejudicar a etapa

de peneiramento, ocasionando o entupimento das peneiras. Esse fato resulta no aumento do teor de finos que vão para o interior do alto-forno, o que pode comprometer a permeabilidade da carga, ocasionar desequilíbrios em níveis da eficiência e produtividade do equipamento.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material genético e caracterização da madeira

Foram utilizadas árvores de *Eucalyptus* sp., com sete anos de um plantio, localizado no município de Viçosa, região da Zona da Mata do Estado de Minas Gerais.

As propriedades físicas, químicas e anatômicas determinadas na madeira utilizada, no presente estudo, podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características químicas, físicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus* sp.

Análise	Norma de referência	Variáveis	Valor médio
Composição Química Imediata (%)	NBR 8112 (ABNT, 1986)	Materiais voláteis	84,51
		Cinzas	0,22
		Carbono fixo	15,27
Composição Química Estrutural (%)	TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996); Gomide e Demuner (1986); Goldschimid (1971)	Holocelulose	69,14
		Extrativos totais	4,28
		Lignina total	26,58
Composição Química Elementar (%)		Carbono (C)	49,85
		Hidrogênio (H)	5,54
		Nitrogênio (N)	0,11
		Oxigênio (O)	44,46
		Enxofre (S)	0,040
Anatomia	Wheeler, Baas e Gasson (1989)	Diâmetros dos vasos ( $\mu\text{m}$ )	147,30
		Frequência dos vasos ( $\text{mm}^2$ )	7,5
Relação Cerne/Alburno (%)	Evangelista (2007)	-	1,25
Densidade básica ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	NBR 11941 (ABNT, 2003)	-	0,50

Fonte: O autor.

#### 3.2 Produção dos carvões vegetais

As carbonizações foram realizadas, em fornos de alvenaria do tipo circular, de superfície com capacidade para 1 m<sup>3</sup> de lenha. O sistema piloto de carbonização foi composto por quatro fornos acoplados a uma fornalha, para a queima dos gases, construídos, conforme descrito na cartilha do Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2019), porém adaptado à capacidade volumétrica de madeira de aproximadamente 1m<sup>3</sup>.

O diâmetro da madeira enfiada variou de 12 a 15 cm e o teor de umidade médio, base seca, foi de 40%. Realizou-se o carregamento manualmente, posicionando a madeira verticalmente até a altura de 1,0 metro. Na parte superior do forno, foram colocados toretes de

madeira, com comprimento variando de 10 a 20 cm, posicionados na vertical, visando à redução dos espaços vazios e melhor aproveitamento da área.

As faixas de carbonização foram determinadas, por meio de testes preliminares, considerando a umidade e as temperaturas de degradação térmica dos constituintes químicos da madeira. O controle da carbonização foi realizado pelo monitoramento da temperatura e pelo controle da entrada de ar (oxigênio) para o interior dos fornos. Para monitorar a temperatura dos fornos, foram utilizados três poços metálicos de medição, sendo um instalado na copa e dois nas paredes laterais, além de um termopar colocado na copa do forno. Para a medição da temperatura nos poços metálicos, foi utilizado um termômetro infravermelho, pirômetro, conhecido como pirômetro. As faixas de temperatura de carbonizações estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Faixas de temperatura utilizadas para a carbonização da madeira

Carbonização	Temperatura (°C)						Duração da carbonização (horas)
	180	280	340	380	420	460	
1	15 h	24 h	12 h	-	-	-	51
2	15 h	24 h	12 h	3 h	-	-	54
3	15 h	24 h	12 h	3 h	3 h	-	57
4	15 h	24 h	12 h	3 h	3 h	3 h	60

h = Horas de carbonização.

Fonte: O autor.

Foram realizadas três repetições para cada condição de carbonização. Ao final do processo, as entradas de ar foram fechadas, e o forno foi vedado com a aplicação de uma massa composta por argila e água. Esse procedimento foi realizado visando impedir a entrada de ar e iniciar o resfriamento dos fornos.

### 3.3 Amostragem do carvão vegetal

Ao final do processo de resfriamento do forno, foi realizada a abertura da porta e o descarregamento do carvão vegetal, feito de forma manual. Inicialmente, ressalta-se que, durante a operação de descarga do forno, os carvões presentes nas regiões próximas à porta, entradas de ar (tatus), duto de saída dos gases e próximos ao chão do forno (até 20 de altura) foram coletados, separados e não foram utilizados. Esse procedimento foi realizado visando obter maior homogeneidade entre as amostras coletadas para atendimento aos tratamentos.

Durante o descarregamento, o carvão vegetal com granulometria inferior a 12,7 mm foi considerado como finos. Após a coleta, o carvão foi armazenado, em sacos plásticos, para que não ocorresse alteração no teor de umidade.

### 3.4 Propriedades do carvão vegetal

#### 3.4.1 Teor de carbono fixo e análise elementar

A análise de composição química imediata foi realizada, de acordo com norma NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1986). As amostras foram moídas e, em seguida, classificadas em peneiras de 40 e 60 *mesh*. A fração das amostras retida na malha da peneira de 60 *mesh* foi coletada e identificada, sendo, logo depois, seca em estufa a  $103 \pm 2$  °C, até atingir massa constante.

Para a análise química elementar, as amostras foram trituradas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 200 *mesh* e ficou retida na peneira de 270 *mesh*. A quantificação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), em relação à massa seca de carvão, foi realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), em triplicata. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200°C. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença.

#### 3.4.2 Difração de Raio X

A estrutura cristalográfica das amostras foi estudada, usando a análise de difração de raio-X (DRX), em um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 6000. O carvão vegetal foi moído, sendo utilizada a fração que passou pela peneira com malha de 200 *mesh* e ficou retida na peneira de 270 *mesh*. Para a realização da análise, foram utilizados 20 mg de carvão vegetal.

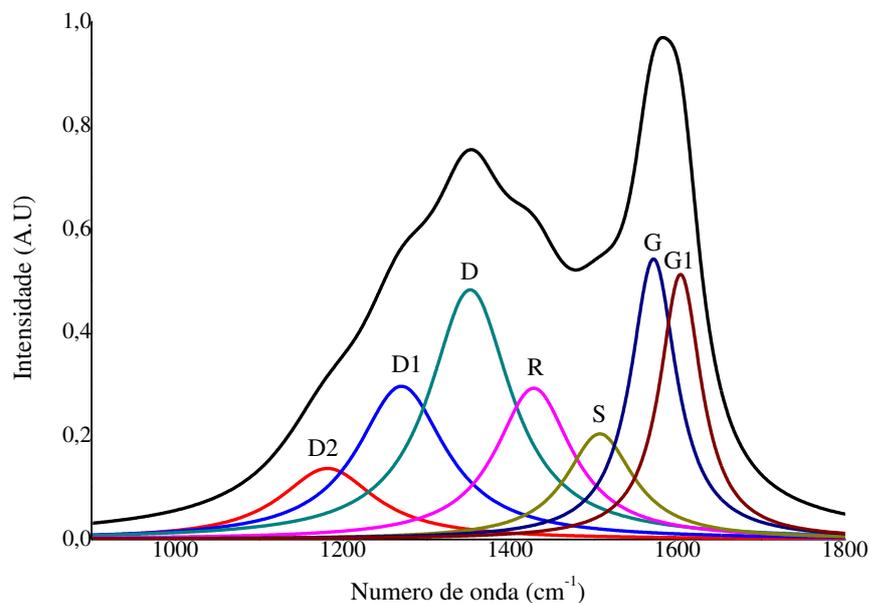
A unidade de raios X, usada neste estudo, estava na faixa angular de 0-80 ° (2 $\theta$ ) a uma velocidade de varredura de 2° .min<sup>-1</sup>.

### 3.4.3 Espectroscopia no Raman

As medidas Raman foram realizadas, utilizando um espectrômetro Renishaw micro-Raman in Via equipado com três linhas de laser: um argon laser a 514 nm; um laser de HeNe a 633 nm e um laser de diodo a 785 nm. As amostras foram trituradas (<200 *mesh*) e homogeneizadas antes da análise. Utilizaram-se 10 mg de carvão vegetal, os espectros foram obtidos usando objetiva de 50x eNA = 0,75.

Para melhor interpretação das mudanças dos espectros Raman com o incremento da temperatura final de carbonização, foi utilizado o método de deconvolução dos picos (Figura 4), conforme método descrito por Sousa *et al.* (2020). Todos os arranjos de curvas de espectros Raman foram realizados, utilizando sete bandas gaussianas, representando as características estruturais dos carvões.

Figura 4 - Deconvolução do espectro Raman



Fonte: O autor.

### 3.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os carvões vegetais foram analisados na região do infravermelho médio, na faixa de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas, utilizando-se 2 mg de carvão vegetal, que passou pela peneira de 200 *mesh* e ficou retida na peneira de 270 *mesh*. As medições espectrais foram

realizadas em um espectrofotômetro VARIAN 660 IR, com acessório de refletância atenuada total (PIK Glande ATR).

#### 3.4.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram retiradas da região de transição entre o cerne e o alburno do carvão vegetal, com seção transversal de 0,5 x 0,5 cm, conforme método proposto por Pereira *et al.* (2016). As imagens e as medições foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura convencional, com resolução de 4 nm, magnificação de 8X a 300.000X e voltagem de aceleração entre 500 e 20 kV do modelo JEOL - JSM-6010LA. O aumento utilizado foi de 80 vezes para o plano transversal e 200 vezes para os planos longitudinal radial e longitudinal tangencial.

#### 3.4.6 Área superficial BET ( $S_{BET}$ )

Para a determinação da área superficial do carvão vegetal, utilizou-se o método multiponto BET - Brunauer/Emmett/Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), por meio da adsorção física de nitrogênio ( $N_2$ g), usando o equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. Aproximadamente 10 mg de carvão vegetal, que passou pela peneira com malha de 200 *mesh* e ficou retida na malha de 270 *mesh*, foram tratados a 250 °C, sob fluxo de nitrogênio, por um período de 24 horas. O volume de poros e distribuição foram obtidos do método proposto por (DUNNE; MANOS, 2010; WEBB; ORR, 1997).

#### 3.4.7 Densidade e porosidade

A densidade relativa aparente e a densidade relativa verdadeira foram obtidas de acordo com a norma NBR 9165 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985a).

A porosidade do carvão vegetal foi calculada, a partir dos dados da densidade relativa aparente e verdadeira, por meio da Equação 1.

$$P = \left(1 - \left(\frac{DRA}{DRV}\right)\right) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

- P é a Porosidade (%);
- DRA é a Densidade Relativa Aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ );
- DRV é a Densidade Relativa Verdadeira ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

#### 3.4.8 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o auxílio do aparelho DTG-60H, Shimadzu. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio com vazão constante de  $50 \text{ ml.min}^{-1}$ , utilizando-se aproximadamente 2 mg de carvão vegetal com granulometria entre 200 e 270 *mesh*, em cápsula de alumina aberta. As curvas termogravimétricas foram obtidas, a partir de  $50^\circ\text{C}$  até temperatura máxima de  $600^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

#### 3.4.9 Higroscopicidade do carvão vegetal

Para obter o teor umidade de equilíbrio do carvão vegetal com o ambiente do carvão vegetal, inicialmente, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar a  $103\pm 2^\circ\text{C}$ . Em seguida, o ensaio de adsorção foi realizado, utilizando soluções salinas. O preparo das soluções e acompanhamento da umidade relativa do ambiente seguiram as prescrições das normas ASTM E 104-02 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2012) e ASTM G113-16 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2016).

Para a realização do ensaio, os corpos de prova de carvão vegetal foram acondicionados em caixas plásticas vedadas contendo as soluções salinas saturadas. As caixas foram mantidas em sala de climatização com temperatura do ar de  $20\pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de 65%. As soluções salinas utilizadas no condicionamento e as umidades relativas do ambiente obtidas para a temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  estão descritas nas Tabela 5.

Tabela 5 - Soluções salinas e umidade relativa do ambiente estabilizada para a temperatura de 20 °C

Solução Salina	Fórmula química	Umidade relativa do ambiente (%)
Sulfato de potássio	$K_2SO_4$	98
Cloreto de potássio	KCl	85
Cloreto de sódio	NaCl	76
Iodeto de potássio	KI	69
Carbonato de potássio	$K_2CO_3$	43
Cloreto de magnésio	$MgCl_2$	33

Fonte: O autor.

Corpos de prova de carvão vegetal, com seção transversal de 1,5 cm<sup>2</sup> e comprimento de 2,0 cm, foram fixados na parte superior da caixa, com hastes metálicas, o que possibilitou o acompanhamento da massa sem que fosse necessária a abertura dos recipientes (DIAS JUNIOR *et al.*, 2016; TAKESHITA; JANKOWSKY, 2015), conforme pode ser observado na Figura 5. Os corpos de prova para controle foram pesados diariamente, no mesmo horário, até que não houvesse diferença de 0,05% entre a pesagem por três dias consecutivos.

Figura 5 - Condicionamentos das amostras de carvão vegetal



A: Solução salina utilizada no condicionamento do carvão vegetal; B: Amostras de carvão vegetal dispostas na caixa de condicionamento; C: Carvão vegetal e hastes metálicas para fixação de corpos de prova no topo do recipiente; D: Caixas de condicionamento das amostras.

Fonte: O autor.

### 3.4.10 Curvas de adsorção e dessorção

Para a obtenção das curvas de adsorção e dessorção, corpos de prova de carvão vegetal foram acondicionados em caixas plásticas, vedadas, contendo soluções salinas em seu interior (Figura 5). As caixas foram mantidas em sala climatizada com temperatura do ar de  $20\pm 2$  °C e umidade relativa do ar de 65%.

O monitoramento do teor de umidade, base seca, foi realizado, por meio de corpos de prova denominados “controle”, que foram suspensos dentro das caixas de condicionamento e fixadas, por meio de haste metálica, o que permitiu o acompanhamento e obtenção dos dados sem necessidade de abertura das caixas.

Para a obtenção das curvas de adsorção e dessorção do carvão vegetal, corpos de prova foram expostos, em diferentes condições de umidade relativa do ambiente, gerado por seis soluções salinas (Tabela 5). Após os corpos de prova “controles” atingirem massa constante, indicando equilíbrio higroscópico com o ambiente, as amostras foram pesadas para a obtenção da massa úmida. Depois de pesadas, foi realizada a troca das soluções salinas, seguindo a sequência mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Etapas do condicionamento higroscópico do carvão vegetal



Fonte: O autor.

Ao final do condicionamento, nas diferentes soluções salinas, os corpos de prova foram secos em estufa a 103 °C ( $\pm 2$ ), para a obtenção da massa seca, para a determinação do teor de umidade, base seca.

### 3.4.11 Resistência do carvão vegetal à compressão paralela e perpendicular

Para a determinação da resistência à compressão paralela e perpendicular, foram confeccionados corpos de prova de carvão vegetal com seção transversal de 1 cm<sup>2</sup> e comprimento de 2,5 cm. Retiraram-se os corpos de prova na região externa das peças de carvão vegetal. Os corpos de prova foram confeccionados com o auxílio de uma serra dentada e, para

o ajuste das dimensões, foram utilizadas lixas de gramatura de 60, 220 e 600 grãos. Para cada tratamento, confeccionaram-se seis corpos de prova.

Após a confecção, os corpos de prova foram acondicionados em caixas plásticas, contendo seis diferentes soluções salinas (Tabela 5), mantidas em sala climatizada com temperatura do ar de  $20 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de 65%, até atingirem massa constante.

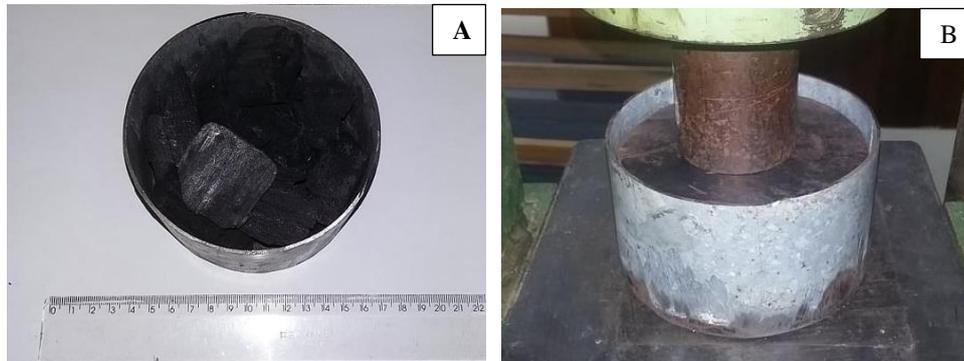
Para a realização dos testes, utilizou-se máquina universal de ensaio, modelo Contenco 10000. Durante os ensaios, utilizou-se célula de carga de 500 kg que se mostrou adequada para a realização dos testes mecânicos. A velocidade de aplicação da carga foi fixada em  $0,05 \text{ mm.minuto}^{-1}$  e o ponto de interrupção do ensaio foi estipulado em 20% de perda de resistência do material (COSTA *et al.*, 2017). No ensaio de compressão perpendicular às fibras do carvão vegetal, a força foi aplicada no plano radial dos corpos de prova.

#### 3.4.12 Friabilidade do carvão vegetal à compressão

A friabilidade dos carvões produzidos nas temperaturas de 340, 380, 420 e 460 °C de carbonização e expostos às diferentes condições de umidade relativa do ambiente (98%, 85%, 76%, 69%, 43%, 33%) foi analisada por meio de ensaios de compressão em leito.

Para a realização do ensaio, utilizaram-se 80 g de carvão vegetal que passou pela peneira de malha de 31,7 mm e ficou retido na peneira com malha de 25,4 mm. A amostra foi depositada de forma aleatória, no interior de um recipiente cilíndrico metálico, com dimensões de 25 cm de diâmetro e 15 cm de altura. Depois foi fechado por uma tampa, metálica, que exerceu a função de pistão. A carga foi transmitida à amostra por uma barra de transmissão, que empurrou o pistão comprimindo a amostra de carvão vegetal. A carga foi aplicada com velocidade constante de  $1 \text{ mm.minuto}^{-1}$ , com carga máxima definida em 25 MPa. A Figura 7 mostra o aparato utilizado no ensaio de determinação da friabilidade do carvão à compressão.

Figura 7 -Detalhes do equipamento utilizado para a realização do ensaio de friabilidade do carvão vegetal à compressão



A: Cápsula utilizada para o ensaio com a amostra de carvão vegetal utilizada no ensaio; B: Compressão da amostra de carvão vegetal.

Fonte: O autor.

Ao final do ensaio, a amostra foi retirada do recipiente e peneirada. Consideraram-se fino o carvão vegetal que passou pela peneira de malha de 9,5 mm. O cálculo da friabilidade do carvão foi realizado de acordo com a Equação (2).

$$\text{Friabilidade (\%)} = \left( \frac{M_f}{M_{cv}} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que:

- $M_f$  é a massa de finos gerados após o ensaio (g);
- $M_{cv}$  é a massa inicial de carvão vegetal antes do ensaio (g).

#### 3.4.13 Secagem e friabilidade do carvão vegetal

Para a análise da capacidade de retenção de água e tempo de secagem do carvão vegetal, foi utilizada câmara de ensaio que simula condições em que o carvão é exposto à água em estado líquido. A simulação de chuva foi realizada por meio de um equipamento especificamente desenvolvido para fazer a aspersão de água.

O equipamento é composto por sistema de microaspersão de água, recipiente para deposição do carvão vegetal, com capacidade para 5 kg de carvão vegetal e sistema para coleta de água. A vazão de aspersão de água foi fixada em  $15 \text{ mm.hora}^{-1}$ . A Figura 8 mostra a aspersão de água no carvão vegetal

Figura 8 - Aspersão de água na amostra de carvão vegetal



A: Recipiente utilizado para armazenar o carvão vegetal durante o ensaio; B: Amostra de carvão vegetal durante o ensaio de aspersão de água.

Fonte: O autor.

No teste foi pesada uma amostra de 4 kg de carvão vegetal classificada entre as peneiras de granulometrias de 25,4 e 37,5 mm, a qual foi introduzida no recipiente de armazenamento do carvão e, posteriormente, levada para a câmara de aspersão de água. A duração total do ensaio foi de 2 horas e, a cada 30 minutos, a câmara era aberta e o carvão vegetal era revolvido para que toda a amostra recebesse a mesma quantidade de água.

Ao final do ensaio, a amostra de carvão vegetal foi removida da câmara e deixada em repouso por 20 minutos, para retirada do excesso de água. Após esse período, foi retirada uma massa de aproximadamente 80-90 gramas de carvão vegetal, coletado em diferentes posições do recipiente de armazenamento. Parte do material foi destinada à determinação da umidade e outra parte foi utilizada na determinação da friabilidade à compressão.

O restante da amostra de carvão vegetal foi depositado em uma bandeja permeável e distribuído uniformemente, tomando o cuidado de evitar a sobreposição das peças de carvão. A amostra foi levada à sala climatizada com temperatura de  $20 \pm 2$  °C e umidade relativa de 65%. Diariamente e sempre no mesmo horário foram coletados 160 gramas de carvão vegetal de diferentes pontos, sendo uma parte destinada à determinação da umidade e o restante à determinação da friabilidade à compressão.

O ensaio foi realizado diariamente até que a umidade do carvão vegetal entrasse em equilíbrio higroscópico com o ambiente e não houvesse variação de massa superior a 0,5% durante três dias consecutivos de ensaio.

Ao final do ensaio, os dados foram tabulados, gerada a curva de secagem e a tendência de geração de finos, por meio dos resultados de friabilidade à compressão obtidos pelo carvão vegetal produzido nas diferentes temperaturas finais de carbonização.

### **3.5 Delineamento experimental e análise estatística dos dados**

#### **3.5.1 Efeito da temperatura de carbonização nas propriedades dos carvões**

Para as propriedades químicas, físicas e anatômica do carvão vegetal, foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (temperaturas finais de carbonização de 340, 380, 420 e 460 °C), em 3 repetições. Os dados foram submetidos aos testes de Kolmogorof-Smirnoff para testar a normalidade. Em seguida, procedeu-se à análise de variância pelo teste F. Quando observado efeito significativo, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de probabilidade.

#### **3.5.2 Efeito do teor de umidade e da temperatura de carbonização na resistência à compressão e friabilidade do carvão vegetal**

Para a análise do teor de umidade, resistência mecânica à compressão (paralela e perpendicular) e friabilidade, foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, disposto em um esquema fatorial com dois fatores, temperatura (340, 380, 420 e 460 °C) e umidade relativa do ambiente (33, 43, 69, 76, 85 e 98%). Quando observada a significância dos fatores, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de probabilidade.

#### **3.5.3 Análise de correlação**

Para correlacionar as características do carvão vegetal produzido, nas quatro temperaturas finais de carbonização, utilizou-se a correlação de Pearson, em nível de significância de 5%.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química imediata

A temperatura de carbonização afetou significativamente o teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo (Tabela 6). O teor de materiais voláteis reduziu, em média, 50,3% com acréscimo da temperatura final de carbonização. Por outro lado, os teores de carbono fixo e cinzas aumentaram 19,6% e 36,1%, respectivamente.

Tabela 6 - Teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo dos carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura (°C)	TMV (%)	TCz (%)	TCF (%)
340	28,30 ± 0,45 a	0,83 ± 0,06 c	70,87 ± 0,46 d
380	21,64 ± 1,36 b	0,85 ± 0,06 c	77,54 ± 1,18 c
420	19,27 ± 0,89 c	1,06 ± 0,14 ab	80,14 ± 1,06 b
460	14,07 ± 0,65 d	1,13 ± 0,16 a	84,75 ± 0,65 a

TMV: Teor de Materiais Voláteis; TCz: Teor de Cinzas; TCF: Teor de Carbono Fixo; (±) Desvio-padrão  
Nota: Valores médios seguidos de mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

O aumento da temperatura intensifica a degradação térmica das hemiceluloses, celulose e lignina, resultando na saída maciça de componentes voláteis e, como consequência, há concentração da fração mais resistente à variação térmica (carbono) no material sólido residual. O acréscimo de 40 °C (temperatura passando de 340 para 380 °C) aumentou o teor de carbono fixo em 8,6%, enquanto o teor de materiais voláteis reduziu 23,53%. Tal fato demonstra como a temperatura final de carbonização afeta significativamente os teores de carbono fixo e materiais voláteis do carvão vegetal.

Para uso no processo de termorredução, é desejável que o carvão tenha teor de materiais voláteis entre 22 e 25% (ASSIS *et al.*, 2016; ROUSSET *et al.*, 2011). Constatou-se que apenas o carvão vegetal obtido em carbonizações realizadas à temperatura de 340 °C teve teor de materiais voláteis superior ao aceito pelo segmento siderúrgico. A presença de elevados teores de voláteis pode afetar a permeabilidade da carga, dificultar na gaseificação e favorecer a quebra do carvão vegetal pela formação de fissuras decorrentes da pressão gerada pelos gases durante o aquecimento. Além disso, a presença excessiva de alcatrão pode sobrecarregar o sistema de limpeza de gases do alto-forno (GŁADYSZ; KARBOWNICZEK, 2008).

O teor de cinzas foi significativamente influenciado pela temperatura final de carbonização. O teor máximo de cinzas foi de 1,13% encontrado para os carvões produzidos na maior temperatura final de carbonização de (460 °C). Suliman *et al.* (2016) e Trugilho e Silva (2001) constataram, também, que o incremento da temperatura final de carbonização resulta no aumento do percentual de cinzas, corroborando com os resultados encontrados. Entretanto é importante ressaltar que esse aumento é relativo, visto que, à medida que a fração orgânica é volatilizada, ocorre a concentração dos elementos inorgânicos no resíduo sólido. Segundo Rousset *et al.* (2011), para uso siderúrgico, é desejável que o carvão vegetal tenha no máximo 1,5% de cinzas na sua composição.

Elevado teor de cinzas contribui para a redução do poder calorífico, pois a fração mineral não participa do processo de combustão, mas é contabilizada na massa do combustível (PROTÁSIO *et al.*, 2011). Lin, Hirato e Horio (1994) demonstram que alto teor de cinzas, na composição básica do carvão vegetal, pode afetar a combustão e dificultar a gaseificação do material, por interações entre a fração inorgânica e a matéria combustível. O baixo teor de cinzas do carvão vegetal é uma das principais vantagens do material quanto ao seu principal concorrente, o coque mineral que possui teor de cinzas superior a 9%.

## 4.2 Composição química elementar

A temperatura final de carbonização influenciou significativamente os teores de carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O). O teor de nitrogênio (N) não foi afetado pela temperatura e não foi constatada a presença de enxofre (S), na composição química dos carvões analisados (Tabela 7), apesar desse elemento estar presente na madeira (Tabela 3).

Tabela 7 - Valores médios dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura °C	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
340	77,3 ± 0,21 d	3,3 ± 0,09 a	0,104 ± 0,002 a	19,3 ± 0,13 a
380	82,9 ± 0,85 c	3,0 ± 0,10 b	0,105 ± 0,003 a	14,0 ± 0,60 b
420	84,9 ± 0,95 b	2,8 ± 0,11 b	0,111 ± 0,005 a	12,2 ± 0,81 c
460	87,9 ± 0,81 a	2,8 ± 0,15 b	0,115 ± 0,004 a	9,2 ± 0,67 d

C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; O: Oxigênio; (±) Desvio-padrão. Nota: Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

O teor de carbono aumentou 13,7% entre as temperaturas de 340 e 460 °C, por outro lado, os teores de oxigênio e hidrogênio reduziram 52,1% e 15,1%, respectivamente. O teor de

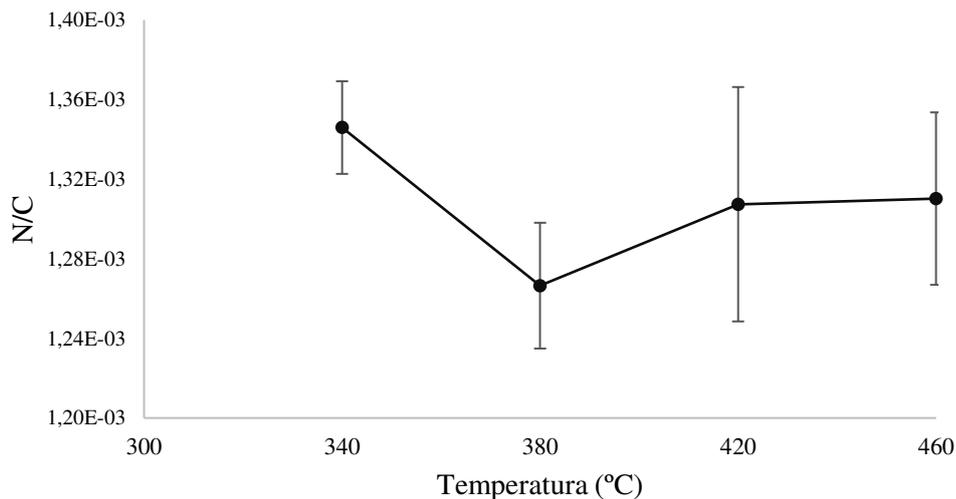
carbono elementar é inversamente proporcional aos teores de oxigênio e hidrogênio, em função da temperatura final de carbonização (DELDICQUE; ROUZAUD; VELDE, 2016; QI *et al.*, 2018; SULIMAN *et al.*, 2016).

Os resultados da análise elementar evidenciam que, para a faixa de temperatura trabalhada, as maiores variações, ao longo da carbonização, ocorrem nos teores de oxigênio, hidrogênio e carbono. Para Brito (1998), essa tendência representa a redução de massa, visto que, com o aumento da temperatura, o carvão vegetal tem reduções de massa, por meio da saída de produtos gasosos compostos por hidrogênio e, sobretudo, por oxigênio, resultando na concentração de carbono.

É importante salientar que não existe equivalência entre os teores de carbono elementar e os teores de carbono fixo, mas há correção positiva entre essas duas variáveis (PEREIRA *et al.*, 2013a; SOARES *et al.*, 2015). A diferença entre os teores de carbono elementar e carbono fixo tendem a reduzir com o aumento da temperatura final de carbonização.

Os teores de nitrogênio permaneceram estáveis entre as temperaturas de 340 e 460 °C. Para uso energético, é ideal que o carvão vegetal tenha baixa razão nitrogênio/carbono (Figura 9), pois favorece o aumento do poder calorífico e contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; HUANG; HAN; YANG, 2009).

Figura 9 - Razão entre o teor de nitrogênio e carbono dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização



C: Carbono; N: Nitrogênio.

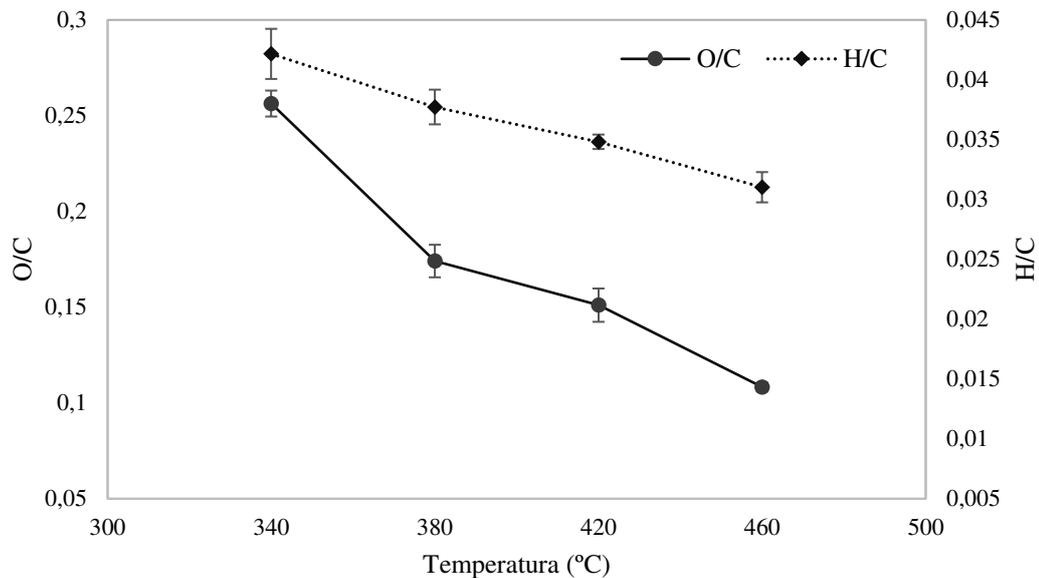
Fonte: O autor.

A baixa concentração de nitrogênio, presente no carvão vegetal, quando comparado aos combustíveis fósseis, é uma das vantagens da utilização do material nos processos siderúrgicos. De acordo com Kumar *et al.* (2010), a presença de nitrogênio, na composição do material

combustível, pode resultar na formação de gás poluente e tóxico, os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), durante o processo de combustão.

Outras correlações importantes, para uso energético do carvão vegetal, são as proporções entre oxigênio e carbono (O/C, desejável que seja menor possível) e as proporções entre hidrogênio e carbono (H/C, desejável que seja elevada) (Figura 10).

Figura 10 - Razão entre os teores de oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização



O: Oxigênio; C: Carbono; H: Hidrogênio.  
Fonte: O autor.

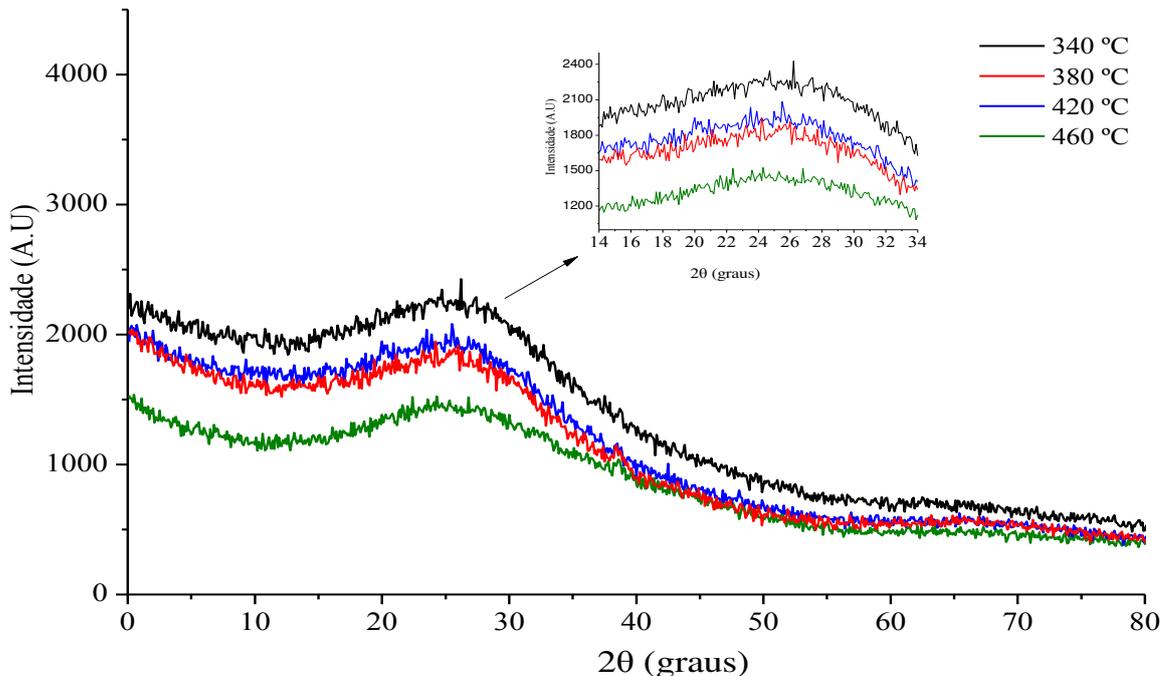
A relação O/C do carvão vegetal variou de 0,25 a 0,11, reduzindo 56% entre a faixa de temperatura analisada. À medida que a temperatura aumenta há redução da proporção O/C. A relação H/C, também, reduziu com o aumento da temperatura final de carbonização, sendo observada redução de 25% entre 340 e 460 °C. A queda nas razões O/C e H/C de 340 para 460 °C é atribuída, principalmente, à decomposição térmica da celulose e das hemiceluloses, que possuem cadeias composta de polissacarídeos ricos em oxigênio e hidrogênio.

### 4.3 Difração de raio X

Os carvões, independente da temperatura de produção, tiveram picos máximos em torno de  $25^\circ$  (Figura 11). Esses picos são associados a estruturas gráficas (LOPEZ *et al.*, 2013), característicos de material que possuem estrutura semicristalina (KLEMM *et al.*, 2005; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Picos na região  $2\theta$  de  $25^\circ$  são característicos de materiais que estão passando por mudança em sua estrutura, que estão se tornando cristalinos, mas que ainda não estão totalmente ordenados (LEE *et al.*, 2018).

Figura 11 - Espectros obtidos por difração de raio-X dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Para os carvões produzidos acima de  $340^\circ\text{C}$ , foi observada redução da intensidade e magnitude do pico na região  $25^\circ$ , isso é indicativo de que o material pode estar passando por transição de fase do carbono à medida que a temperatura aumenta. Segundo Luo *et al.* (2015), a cristalinidade da celulose da biomassa tende a desaparecer a temperaturas acima de  $350^\circ\text{C}$ , enquanto os cristalitos aromáticos aumentam acima de  $420^\circ\text{C}$ . Al-Wabel *et al.* (2013) salientam que, com o acréscimo da temperatura final de carbonização, há formação de estruturas

aromáticas ordenadas que contribuem ao desenvolvimento de micro e mesoporos, levando ao aumento da área superficial.

O pico do carvão vegetal produzido a 460 °C é mais suave e de menor intensidade comparado aos demais. Esse fato pode ser atribuído à transição estrutural do carvão, passando de carbono amorfo para cristalitas turbostráticos ordenados (CHIA *et al.*, 2014). Keiluweit *et al.* (2010), analisando a estrutura molecular da madeira de pinus e capim, por meio da difração de raios X, em temperaturas de degradação térmica variando de 100 °C a 700 °C, constataram redução dos picos na região 23°, em temperaturas acima de 400 °C, indicando desenvolvimento da ordem atômica. Tal fato foi atribuído à formação e evolução de cristalitas turbostráticos. Estudos realizados por Tushar *et al.* (2012), também, constaram que, com o acréscimo da temperatura de carbonização, há aumento da formação de cristais grafíticos resultantes de mudanças na matriz carbonácea, durante o processo de produção do carvão.

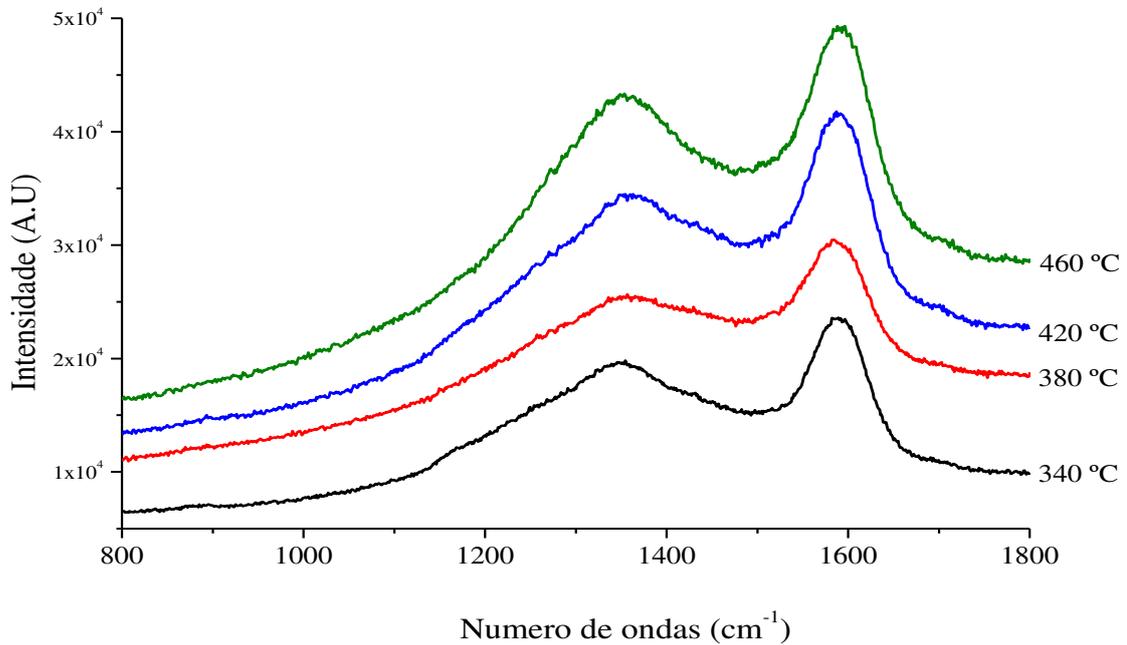
Esse fenômeno de mudança de estrutura amorfa para cristalina afeta outras características do carvão vegetal, como a higroscopicidade, densidade relativa aparente e a resistência mecânica. Como pode ser observado na Tabela 11, a densidade relativa aparente do carvão produzido a 460 °C teve ligeiro aumento, quando comparado ao carvão obtido na temperatura de 420 °C. Tal fato afeta também a resistência mecânica do carvão vegetal, contribuindo para o aumento da resistência à compressão paralela e perpendicular entre a temperatura de 420 e 460 °C (Tabela 13).

A redução na quantidade de carbono amorfo afeta a higroscopicidade do carvão vegetal, visto que a adsorção está diretamente relacionada à presença de grupos hidroxílicos e carboxílicos na estrutura do material, os quais são reduzidos com o acréscimo da temperatura final de carbonização (LIU *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018).

#### **4.4 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos no intervalo de número de onda de 800 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Todos os espectros possuem picos de intensidade habituais nas bandas G e D, por volta de 1580 e 1350  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 12).

Figura 12 - Espectros obtidos pela microespectrometria Raman dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Para materiais carbonáceos, a banda G corresponde ao modo de vibração C=C do estiramento da ligação  $sp^2$  entre os átomos de carbono no arranjo hexagonal, atribuída à presença de carbono organizado, característico de estruturas cristalinas, tal como estruturas gráficas (LIN *et al.*, 2014; LOBO *et al.*, 2005).

A banda D surge virtude dos processos Raman de dupla ressonância. A banda D é atribuída a defeitos (variação nas ligações) que ocorrem nas extremidades das estruturas aromáticas, característicos de carbono amorfo (ELMAY *et al.*, 2015; SMITH *et al.*, 2016). A origem da banda D em materiais carbonosos também tem sido comumente atribuída à característica de desordem, induzida pelo efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas.

Os espectros foram decompostos, primeiramente, nas duas bandas clássicas D e G presentes nos comprimentos de onda de 1350 e 1577  $cm^{-1}$ , respectivamente. Na sobreposição entre essas bandas, duas bandas adicionais foram consideradas, a 1507 (S) e a 1428  $cm^{-1}$  (R). As duas bandas ao lado esquerdo da banda D foram denominadas D1 (1270  $cm^{-1}$ ) e D2 (1182  $cm^{-1}$ ). O lado direito da banda G foi deconvoluído na banda G1 (1607  $cm^{-1}$ ). A atribuição das bandas Raman é resumida na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuições de bandas encontradas na deconvolução dos picos observados no espectro Raman para o carvão vegetal

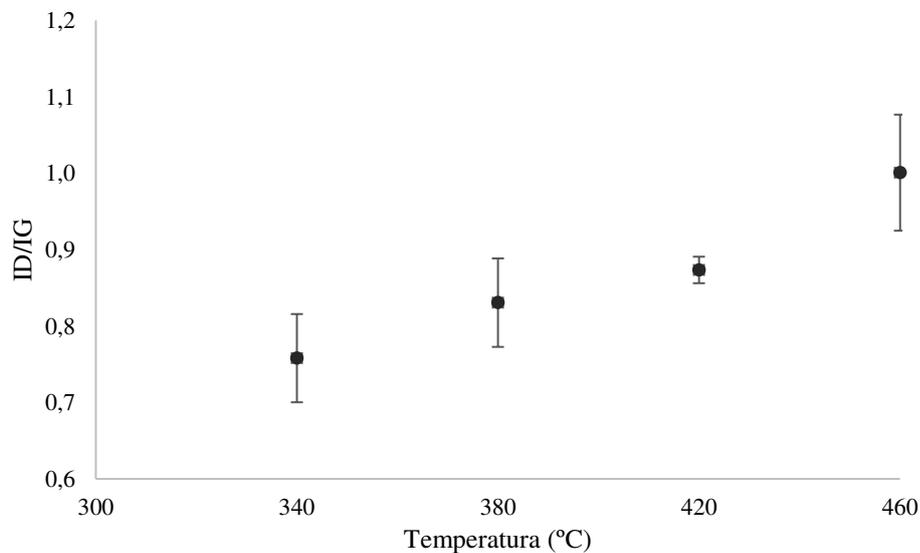
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Nome da banda	Atribuição
1182	D2	Alongamento de ligações C-O-C
1270	D1	Éter aromático
1350	D	Estrutura desordenada
1428	R	Ressonância de grupos CH <sub>2</sub>
1507	S	Alongamento assimétrico do anel aromático, ligações C=C
1577	G	Carbonos altamente ordenados de estrutura cristalina
1607	G1	Estruturas insaturadas e carboxílicas

Fonte: Dufourny *et al.* (2019) e Elmay *et al.* (2015).

Para determinar o efeito da temperatura final de carbonização no grau de desordem ou de defeitos, presentes na estrutura do carvão vegetal, estimou-se a razão entre a intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), conforme pode ser observado na Figura 13. Houve variação de 0,76 a 1,00 entre as temperaturas de 340 °C e 460 °C.

Observa-se que a razão entre as bandas  $I_D/I_G$  aumenta com o incremento da temperatura final de carbonização. Esse fato está relacionado ao aumento da banda D com o acréscimo da temperatura. Segundo Deldicque, Rouzaud e Velde (2016), esse aumento da banda D é uma característica inerente ao processo de carbonização. A redução na intensidade da banda D é característica do processo de grafitação, usualmente atribuída ao crescimento dos cristais.

Figura 13 - Razão entre os valores de pico observados para as bandas D e G dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

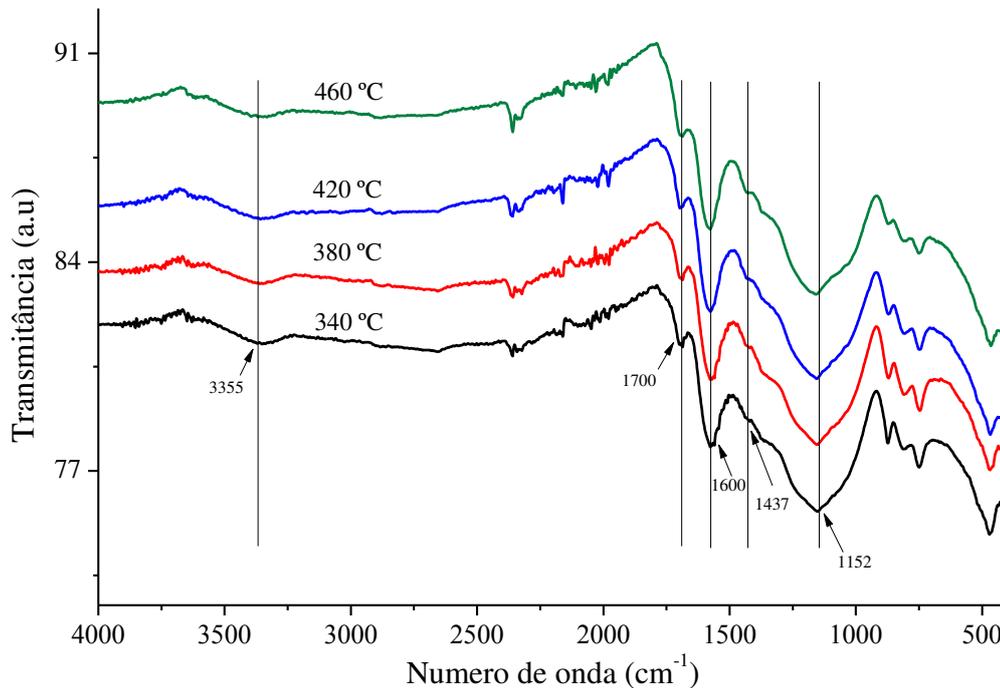
O aumento da razão  $I_D/I_G$  é característico de materiais lignocelulósicos carbonizados em temperaturas inferiores a 500 °C (DUFOURNY *et al.*, 2019). Essa tendência de aumento da razão entre as bandas com o incremento da temperatura também foi observada por McDonald-Wharry, Manley-Harris e Pickering (2013) e Smith *et al.* (2016). Segundo Elmay *et al.* (2015), carbonizações realizadas em temperaturas abaixo de 500 °C favorecem a formação de carbono amorfo. Com o aumento da temperatura de carbonização, há a intensificação da concentração de carbono no resíduo carbonífero, com isso, inicia-se a formação de estruturas aromáticas, a partir da degradação térmica das funções oxigenadas compostas por ligações simples, duplas e triplas. Como resultado, o carvão formado possui forma altamente desordenada composta por unidades estruturais policromáticas muito pequenas, correspondente à banda D (estruturas policromáticas defeituosas) (DELDICQUE; ROUZAUD; VELDE, 2016).

O aumento da temperatura final de carbonização resulta na remoção dos grupos funcionais que contêm oxigênio e hidrogênio. A redução dos grupos carboxílicos e hidroxílicos contribui para a redução da capacidade de adsorção do carvão vegetal.

#### **4.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As mudanças dos grupos funcionais do carvão vegetal, em função da temperatura final de carbonização, podem ser observadas na Figura 14. Os grupos aromáticos, alifáticos e fenólicos são os que predominam.

Figura 14 - Espectros de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Os espectros exibem banda larga próxima a  $3355\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação axial das ligações hidroxílicas (O-H) de grupos funcionais, como fenóis, ácidos carboxílicos e álcoois (XIN *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2016). Com o incremento da temperatura de carbonização, a intensidade de absorção reduziu, indicando que essas ligações foram rompidas. A degradação dos polissacarídeos, com o aumento da temperatura, resulta na volatilização da matéria orgânica com a liberação de átomos de oxigênio e hidrogênio, reduzindo a quantidade de hidroxilas presente no resíduo carbonáceo. Esse fato pode ser constatado pela redução da frequência vibracional referente a esse grupo (região  $3355\text{ cm}^{-1}$ ).

A banda de absorção na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de ligações duplas entre átomos de carbono e oxigênio (C=O) de grupos carboxílicos com alguns aldeídos, cetonas e ésteres (CHEN; ZHOU; ZHU, 2008; SHAABAN *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2018). O aumento de  $340\text{ °C}$  para  $460\text{ °C}$  reduziu a intensidade de absorção desses picos, indicando que o incremento da temperatura ocasionou o rompimento e a volatilização dos grupos carboxílicos. Segundo Zhao *et al.* (2016), essa banda tende a reduzir com o incremento da temperatura, sendo que, acima de  $700\text{ °C}$ , não é mais observada. Os autores atribuem essa redução à instabilidade carbonil/carboxil por degradação térmica que ocorre com o aumento da temperatura final de carbonização.

Os picos de absorção no comprimento de onda na região próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de ligações duplas entre carbono (C=C) de anéis aromáticos (JIAN *et al.*, 2019). Verificou-se que o aumento da temperatura não ocasionou variações, na intensidade das bandas, indicando que as ligações aromáticas são estáveis e resistentes à degradação térmica.

As bandas, para cadeias alifáticas, incluindo os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , ocorrem no comprimento de onda de  $1437\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Zhao *et al.* (2016), esses grupos funcionais não desaparecem com o incremento da temperatura, indicando que as ligações C-H são fortes e estáveis. Hajaligol, Waymack e Kellogg (2001), estudando a formação de hidrocarbonetos aromáticos, a partir da pirólise lenta de materiais celulósicos à baixa temperatura, constataram que produtos simples de hidrocarbonetos tendem a aumentar em temperaturas superiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , em que a decomposição primária da celulose é finalizada e o carvão remanescente inicia o processo de grafitização/aromatização.

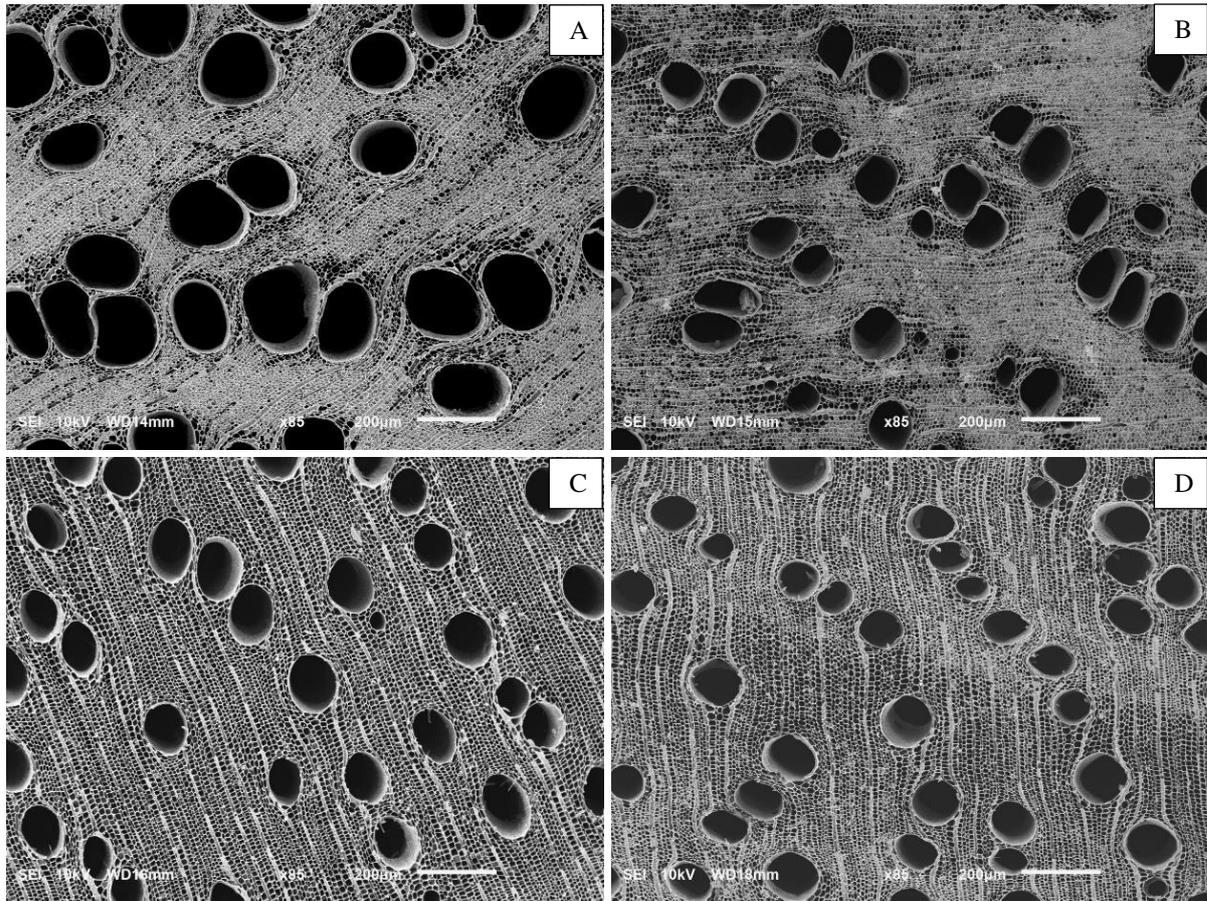
A banda no comprimento de onda de  $1152\text{ cm}^{-1}$  é referente às ligações glicosídicas dos grupos carboxílicos formados por ligações simples entre carbono e oxigênio (C-O) (LENG *et al.*, 2018; MARÉCHAL; CHANZY, 2000). Essas ligações são relativamente fracas e tendem a se romper com o incremento da temperatura final de carbonização.

As degradações das hemiceluloses e celulose foram as principais alterações químicas observadas, expressas pelo decréscimo nas intensidades dos picos nos comprimentos de  $3533\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1152\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de grupos O-H e C=O e C-O, respectivamente.

#### **4.6 Microscopia eletrônica de varredura**

As seções transversal, tangencial e radial do carvão vegetal de *Eucalyptus*, carbonizados em quatro condições de temperatura, estão mostradas nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente.

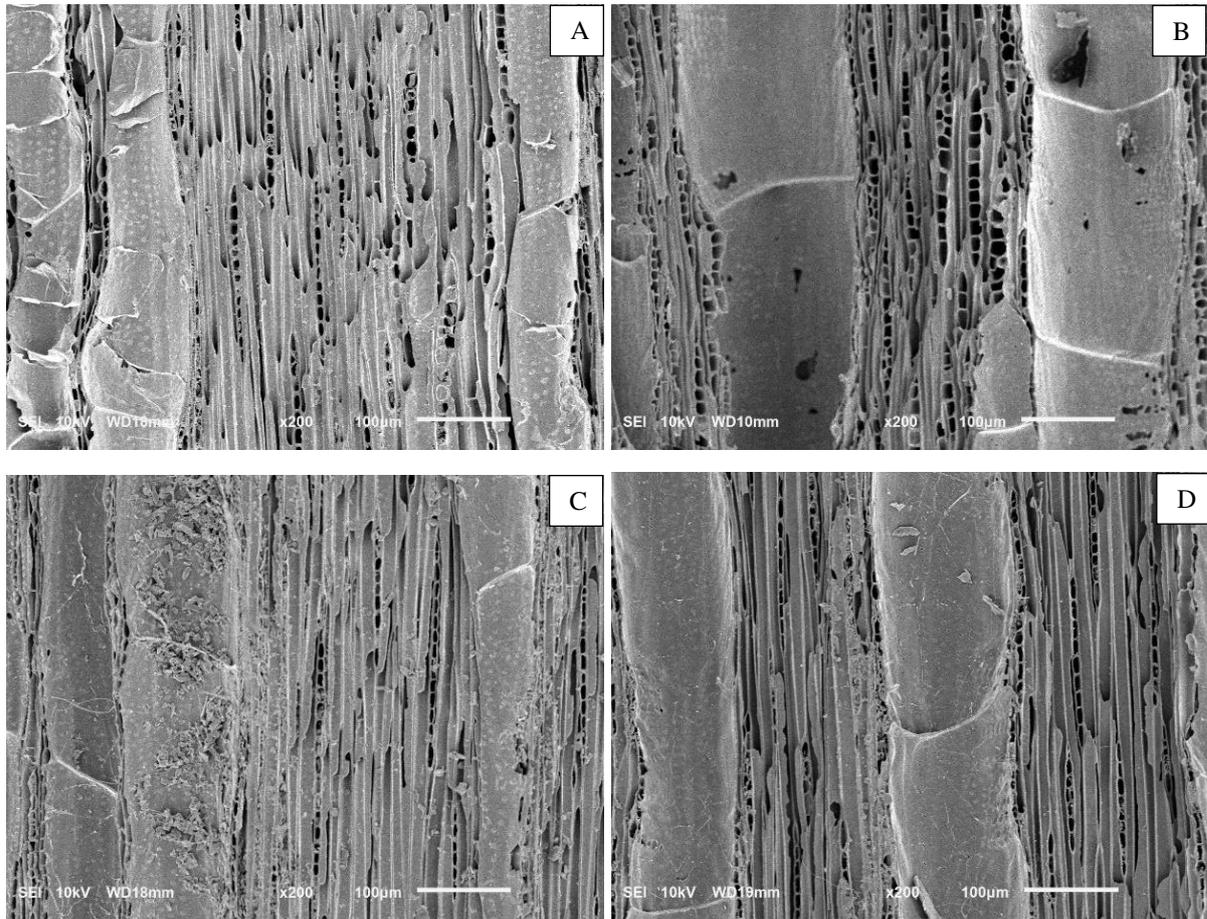
Figura 15 - *Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos carvões em função da temperatura final de carbonização*



A: Carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C; B: Carvão vegetal produzido à temperatura de 380°C; C: Carvão vegetal produzido à temperatura de 420 °C; D: Carvão vegetal produzido à temperatura de 460 °C. Imagens com aumento de 85 vezes.

Fonte: O autor.

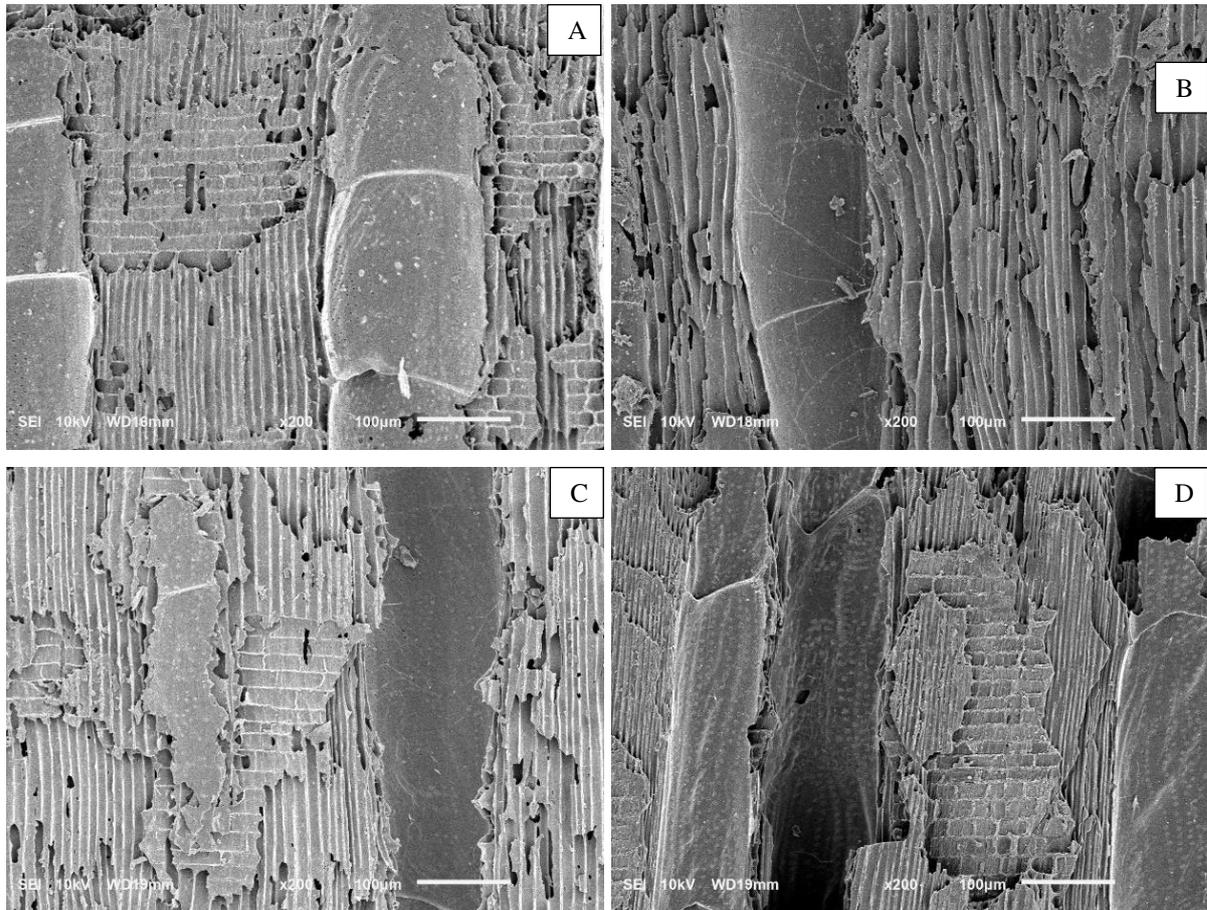
Figura 16 - *Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal tangencial dos carvões em função da temperatura final de carbonização*



A: Carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C; B: Carvão vegetal produzido à temperatura de 380 °C; C: Carvão vegetal produzido à temperatura de 420 °C; D: Carvão vegetal produzido à temperatura de 460 °C. Imagens com aumento de 200 vezes.

Fonte: O autor.

Figura 17 - *Microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal radial dos carvões em função da temperatura final de carbonização*



A: Carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C; B: Carvão vegetal produzido à temperatura de 380 °C; C: Carvão vegetal produzido à temperatura de 420 °C; D: Carvão vegetal produzido à temperatura de 460 °C. Imagens com aumento de 200 vezes.

Fonte: O autor.

As características morfológicas, como o arranjo e organização dos poros, foram mantidas após a carbonização (Figura 15, 16 e 17). De forma geral, a superfície do carvão vegetal possui estruturas bem definidas.

A presença de fendas ou cavidades, geralmente formadas em decorrência do processo de carbonização, não foi observada (Figuras 15A, 15B, 15C, 15D). Tais fendas são chamadas de *honeycomb* (favo de mel) e são espaços intracelulares formados pelo rompimento das paredes das células do raio, que são finas e delgadas, durante a contração e liberação dos gases que ocorrem, durante a degradação da madeira. A formação de *honeycomb* ocorre, principalmente, quando a carbonização é realizada, utilizando-se elevadas taxas de aquecimento e alta umidade da madeira.

Os poros são os elementos anatômicos mais facilmente visualizados e identificados na seção transversal do carvão vegetal. A forma do vaso é modificada, após a carbonização,

passando da forma circular na madeira para ovalado no carvão vegetal, conforme relatado em estudos realizados por Gonçalves, Marcati e Scheel-Ybert (2012), Kin e Hanna (2006), Kwon, Kin e Cha (2009), Nisgoski *et al.* (2014) e Pereira *et al.* (2016). Kwon, Kin e Cha (2009) destacam que, durante o processo de carbonização, ocorre maior contração no sentido tangencial em relação à radial das paredes celulares. Os autores carbonizaram blocos de madeira nas temperaturas de 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C e constataram que a redução da dimensão dos vasos, no sentido tangencial, foi 7,6 vezes maior que na direção radial para os corpos de prova obtidos na faixa de 350 a 500 °C. As variações das contrações, no sentido radial e tangencial, estão relacionadas a fatores, como a presença dos raios que atuam como limitadores à redução dimensional no sentido radial.

Segundo Kim e Hanna (2006), a redução volumétrica é maior, quando se aumenta a temperatura final de carbonização, e essa variação dimensional possui caráter anisotrópico com as maiores contrações ocorrendo no plano tangencial. Moutinho *et al.* (2017), estudando um clone híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, carbonizado à temperatura de 400 °C, observaram redução nas dimensões do corpo de prova de carvão vegetal, em relação à madeira de 19,55% no sentido tangencial, 15,96% no radial e 10,88% no sentido axial. Resultados similares foram observados por McGinnes, Kandeel e Szopa (1971), analisando o carvão vegetal de *Quercus alba*, produzido em forno comercial do tipo Missouri. Constataram redução dimensional de 26% no sentido tangencial, 15% no radial e 11% no axial do carvão, em comparação à madeira que o originou, representando coeficiente anisotrópico de 1,73 na conversão da madeira em carvão.

A temperatura influenciou significativamente tanto a dimensão quanto a frequência dos poros (Tabela 9). Entre as temperaturas de 340 e 460 °C a redução do diâmetro dos poros foi de 11%, enquanto o inverso ocorreu para a frequência dos poros que aumentou 28,5%.

Tabela 9 - Valores médios do diâmetro e frequência de poros dos carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura (°C)	Diâmetros dos poros (µm)	Frequência de poros (poros.mm <sup>-2</sup> )
340	137,4 ± 3,5 a	13,7 ± 0,76 c
380	132,8 ± 1,2 ab	14,2 ± 1,9 bc
420	126,1 ± 1,9 ab	16,5 ± 1,0 ba
460	122,3 ± 4,3 b	19,2 ± 1,1 a

(±) Desvio-padrão. Nota: Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

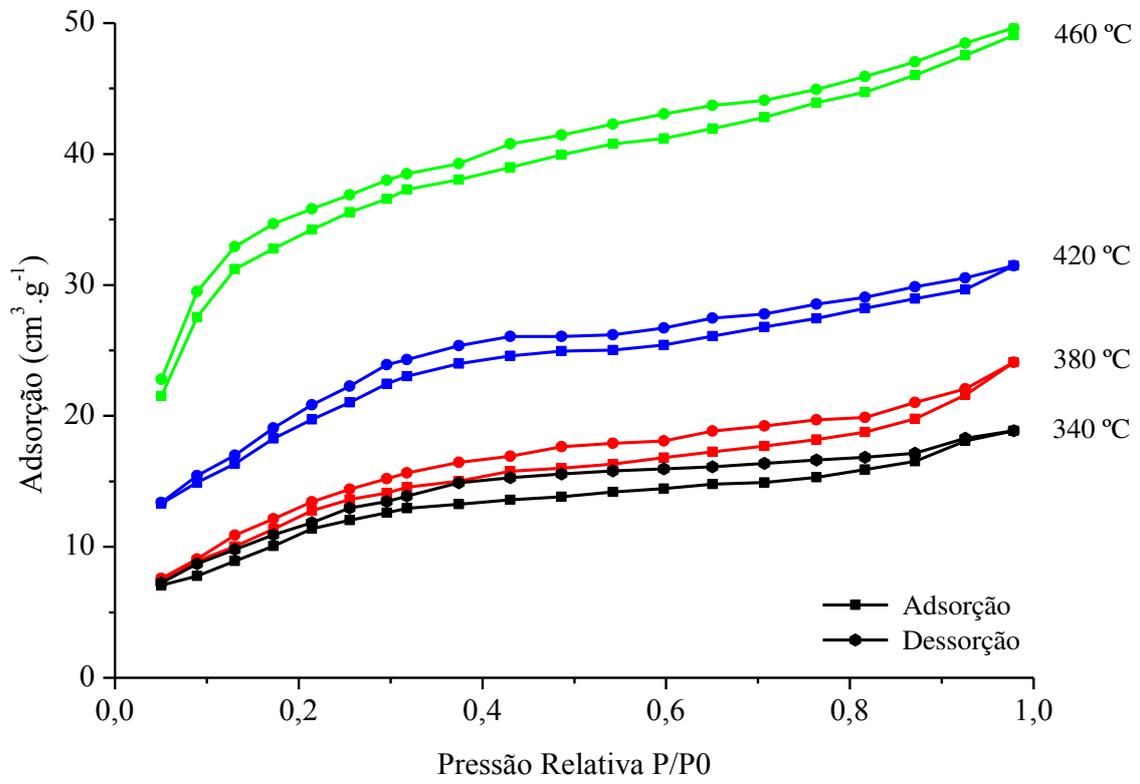
A redução do diâmetro dos poros, na transformação da madeira em carvão vegetal, foi de 6,71% para as carbonizações realizadas a 340 °C; 9,86% para 380 °C; 14,38% para 420 °C e 16,9% para 460 °C. Ramos (2018), analisando o carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* sp., carbonizados à temperatura de 460 °C, observou redução de 11%. Pereira *et al.* (2016), estudando o efeito da carbonização da madeira de clones de *Eucalyptus* sp. na estrutura anatômica do carvão vegetal, produzido à temperatura máxima de 450 °C, encontraram redução dimensional dos elementos de vasos de 18,6%. Esses valores são próximos aos encontrados para o carvão vegetal de *Eucalyptus* do presente estudo.

A frequência de poros do carvão vegetal, carbonizado às temperaturas de 340, 380, 420 e 460 °C, aumentou de 1,45, 1,49, 1,74 e 2,02 vezes, respectivamente, em comparação com a madeira (Tabela 3). Ramos (2018), analisando as características do carvão vegetal obtido, a partir da madeira de *Eucalyptus* carbonizada à temperatura de 380 °C, observou que a frequência de poros do carvão foi 2 vezes superior ao da madeira. De acordo com Stange *et al.* (2018), no processo de carbonização, os componentes químicos da parede celular são gradativamente degradados com o aumento da temperatura, em consequência, há contração volumétrica do carvão, em relação à madeira que o originou. Esse fato caracteriza a contração do material carbonizado e redução do diâmetro dos poros (PEREIRA *et al.*, 2016). De acordo com Oliveira *et al.* (2010), apesar dos poros do carvão vegetal possuírem menores dimensões que os da madeira, a alta frequência por mm<sup>2</sup> contribuirá para o aumento da porosidade, geralmente próxima a 75%.

#### **4.7 Área superficial e distribuição de poros**

Na Figura 18 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, a 77 K (-196,15°C), dos carvões vegetais produzidos com diferentes temperaturas finais de carbonização.

Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Observa-se que a capacidade de adsorção aumentou com o acréscimo na temperatura final de carbonização, provavelmente, em razão do aumento da área superficial dos carvões. Os valores de adsorção variam de  $18,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $49,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , entre as temperaturas de  $340 \text{ °C}$  e  $460 \text{ °C}$ , respectivamente. Entre as temperaturas de  $340$  e  $380 \text{ °C}$ , os valores máximos de adsorção foram relativamente próximos.

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio se mostram semelhantes, independentemente da temperatura final de carbonização. Para todas as temperaturas finais de carbonização, pode-se observar que as curvas são misturas de isotermas de adsorção do tipo IV e I. Isotermas do IV são típicas de sólidos com poros razoavelmente grandes, enquanto as curvas do tipo I indicam a presença de microporosidade na estrutura do material.

A área superficial do carvão vegetal variou de  $7,9$  a  $12,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , conforme pode ser observado na Tabela 10. Foi constatada tendência de aumento na área superficial, decorrente do incremento da temperatura final de carbonização, em que o carvão produzido a  $460 \text{ °C}$  possui o maior valor.

Tabela 10 - Valores médios de área superficial específica (BET) dos carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura °C	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
340	7,9
380	9,3
420	10,9
460	12,3

Fonte: O autor.

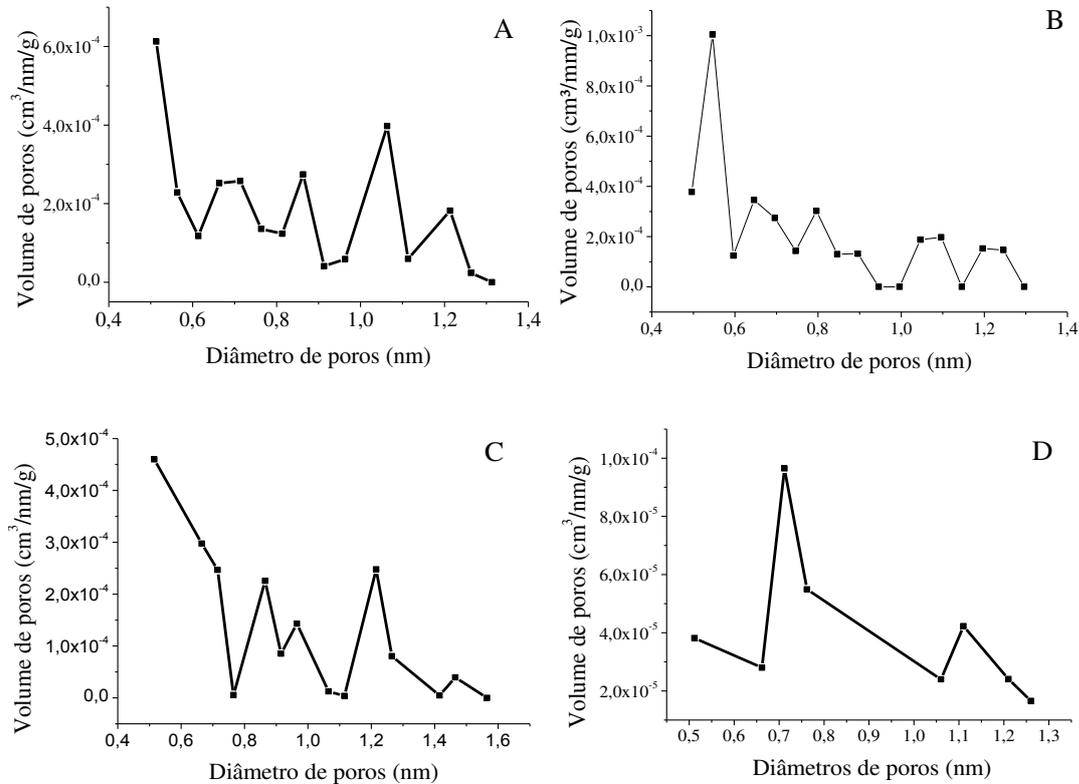
Condições de carbonização da madeira, tais como a temperatura final, o tempo de residência, a taxa de aquecimento e a pressão, influenciam significativamente na área superficial do carvão vegetal (DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014). Ramos (2018) observou valores de área superficial variando de 3,8 a 14,9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> em temperaturas de 380 e 460 °C. Relação similar entre a temperatura máxima de carbonização e a área superficial do carvão foi observada por Amutio *et al.* (2012) que, analisando carvões produzidos em temperaturas, na faixa de 400 a 600 °C, obtiveram valores de área superficial de 1,9 de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para o material obtido a 400 °C, 2,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 450 °C, 16,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 500 °C e 73,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 600 °C.

Estudos realizados por Üner e Bayrak (2018) mostram que houve aumento da área superficial, à medida que ocorreu incremento da temperatura final de carbonização, corroborando com os resultados observados no presente estudo. Chang, Chang e Tsaiy (2000) constataram que, com o acréscimo da temperatura final de carbonização, há aumento na porosidade do carvão. Os autores constataram que temperaturas mais altas favorecem o aumento da porosidade e, conseqüentemente, ocorre o aumento da área superficial do carvão.

O aumento da área superficial com o incremento da temperatura final de carbonização está relacionado a fatores, como o acréscimo da porosidade, em especial, dos microporos e mesoporos, assim como a redução na quantidade de compostos voláteis que impregnam os poros do carvão vegetal produzido em menores temperaturas de carbonização. A presença de voláteis pode obstruir os poros e bloquear a difusão de nitrogênio. Khalil (1999) afirmou que a microporosidade muito estreita ou a presença de constrições, nas entradas de microporos em materiais lignocelulósicos, restringe a difusão ativada de nitrogênio, contribuindo para a redução da área superficial.

A distribuição de tamanho de poros é mostrada na Figura 19. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros podem ser classificados em micróporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm).

Figura 19 - Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carvões em função da temperatura final de carbonização



A: Carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C; B: Carvão vegetal produzido à temperatura de 380 °C; C: Carvão vegetal produzido à temperatura de 420 °C; D: Carvão vegetal produzido à temperatura de 460 °C.

Fonte: O autor.

Pela Figura 19 observa-se que todos os carvões possuem essencialmente microporos. Segundo Yu, Ying e Kookana (2006), microporos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e diversos outros solventes, já os macroporos são importantes nos processos de adsorção de moléculas maiores e atuam como meio de transporte para as substâncias a serem adsorvidas. Além disso, Yu, Ying e Kookana (2006) ressaltam que, mesmo que a porosidade do material seja similar, o tamanho dos poros influencia na velocidade de adsorção ou absorção, os microporos são detentores de alta capacidade de absorção via capilaridade.

#### 4.8 Densidade do carvão vegetal

Houve efeito significativo da temperatura final de carbonização na densidade relativa aparente, densidade relativa verdadeira e porosidade do carvão vegetal (Tabela 11).

Tabela 11 - Densidade relativa aparente, densidade relativa verdadeira e porosidade dos carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura (°C)	DRA (g.cm <sup>-3</sup> )	DRV (g.cm <sup>-3</sup> )	P (%)
340	0,42 ± 0,02 a	1,32 ± 0,10 c	68,1 ± 0,18 c
380	0,36 ± 0,08 b	1,35 ± 0,09 c	73,2 ± 0,95 b
420	0,34 ± 0,02 b	1,47 ± 0,10 b	76,7 ± 0,41 a
460	0,35 ± 0,03 b	1,58 ± 0,03 a	77,9 ± 1,24 a

DRA: Densidade Relativa Aparente; DRV: Densidade Relativa Verdadeira; P: Porosidade; (±) Desvio-padrão. Nota: Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

A densidade relativa aparente reduziu 16,7% com o incremento da temperatura de 340 para 460 °C. Essa variável é dependente da perda de massa e da variação volumétrica que ocorre ao longo do processo de carbonização. Em temperaturas entre 300 e 450 °C, há intensificação na degradação dos constituintes químicos da madeira, conseqüentemente, a perda na massa é mais acentuada que a redução volumétrica, contribuindo para a redução da densidade relativa aparente do carvão.

A densidade relativa aparente correlaciona-se diretamente com a eficiência operacional do alto-forno, visto que a utilização de carvão de baixa densidade resulta no aumento do volume desse termorreduzidor no interior do alto-forno (PEREIRA *et al.*, 2016) e na redução do tempo de permanência da carga dentro do cadinho, contribuindo ao acréscimo no consumo específico por tonelada de ferro-gusa. Essa variável reflete diretamente em outras características do carvão vegetal, tais como a resistência mecânica, friabilidade, reatividade, porosidade e condutividade térmica do material.

Entre 340 e 380 °C, não houve diferença significativa nos valores médios de densidade relativa verdadeira, mas, acima de 380 °C, os valores aumentaram significativamente. De acordo com Somerville e Jahanshahi (2015), em temperaturas superiores a 400 °C, a densidade relativa verdadeira tende a aumentar.

Xu *et al.* (2017) esclarecem que, quando a temperatura de carbonização ultrapassa os 325 °C, a parede celular perde a diferenciação entre as camadas que a formam, o que leva ao surgimento do carbono grafítico no material. Esse fato, associado ao rearranjo estrutural dos constituintes do carvão vegetal, principalmente o carbono, origina novas estruturas aromáticas, contribuindo para o aumento da densidade relativa verdadeira.

A porosidade do carvão vegetal aumentou 14,4% com o aumento da temperatura final de carbonização. Essa variável é calculada em função da razão entre a densidade aparente e verdadeira do carvão (KIM; HANNA, 2006; SOMERVILLE; JAHANSHAH, 2015). Esse fato

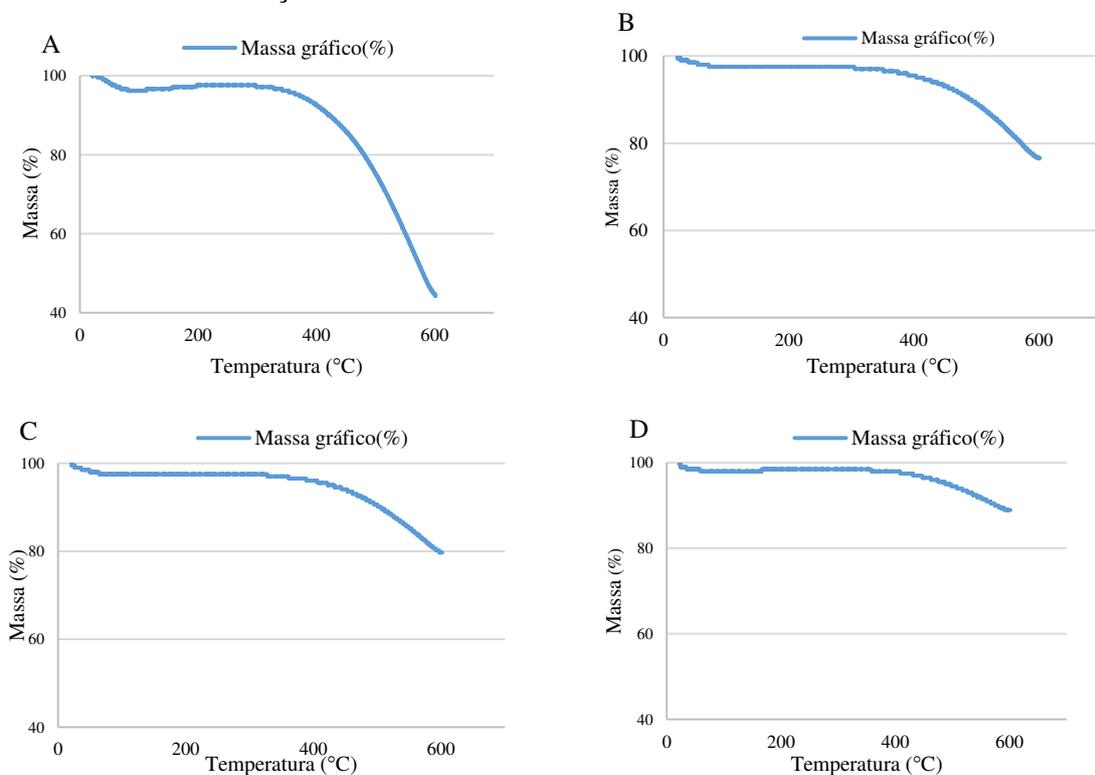
justifica os acréscimos nos valores de porosidade, visto que a densidade relativa verdadeira aumentou de forma acentuada, enquanto a densidade relativa aparente reduziu com o incremento da temperatura final de carbonização. Resultados obtidos por Chrzazvez *et al.* (2014), Oliveira *et al.* (2010), Ramos (2018) e Siebeneichler *et al.* (2017), para a porosidade do carvão vegetal, em função da temperatura final de carbonização, corroboram com os valores observados no presente estudo.

O aumento da porosidade facilita a adsorção de gases pelo carvão vegetal, pois permite que o elemento gasoso possa se difundir por toda a partícula sólida do carvão (WANG *et al.*, 2017). Vale ressaltar que não apenas o volume de poros, mas também sua distribuição na matriz sólida influencia na capacidade de adsorção do carvão vegetal.

#### 4.9 Análise termogravimétrica

A Figura 20 mostra as curvas termogravimétricas e suas derivadas para os carvões produzidos nas diferentes temperaturas finais de carbonização.

Figura 20 - Termogramas de perda de massa dos carvões em função da temperatura final de carbonização



A: Carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C; B: Carvão vegetal produzido à temperatura de 380 °C; C: Carvão vegetal produzido à temperatura de 420 °C; D: Carvão vegetal produzido à temperatura de 460 °C.

Fonte: O autor.

Para os carvões produzidos à temperatura de 340 °C, observou-se perda de massa de 55%. Essa elevada perda de massa indica que os polissacarídeos presentes na madeira não haviam sido completamente degradados à temperatura de carbonização de 340 °C. Os carvões produzidos a 380, 420 e 460 °C tiveram perdas de massa de 23%, 20% e 9%, respectivamente.

As curvas de TG mostram apenas uma faixa de degradação térmica, sendo mais acentuada para os carvões produzidos em menores temperaturas de carbonização. O patamar horizontal nas curvas de TG indica a ausência de variação de massa na curva de termogravimetria. Os carvões produzidos em temperaturas mais altas tiveram linearidade nas curvas de TG.

A variação, na perda de massa do carvão vegetal, em função da temperatura sob a qual foi produzido, é decorrente da resistência térmica da celulose, hemiceluloses e lignina. Pereira *et al.* (2013b), estudando a degradação térmica da madeira de diferentes espécies do gênero *Eucalyptus*, observaram que de 250 a 300 °C a perda de massa média foi de 17,42%. Entre as faixas de temperatura de 300 a 350 °C e 350 a 400 °C, ocorreram perdas de massa de 32,09% e 15,83%, respectivamente, totalizando 47,93%. O rendimento da carbonização está relacionado à faixa de degradação térmica e à proporção de celulose, hemiceluloses e da lignina que compõem o lenho. A fração celulósica degrada em uma estreita faixa de temperatura (reação de primeira ordem), atingindo taxa máxima de perda de massa de 335 °C (ZHAO; JIANG; CHEN, 2017). A degradação térmica das hemiceluloses começa em temperaturas pouco acima de 200 °C e termina próxima a 380 °C (ZHAO; JIANG; CHEN, 2017), mas o pico máximo de degradação ocorre em temperaturas entre 278 e 280 °C (PEREIRA *et al.*, 2016). A lignina degrada em uma ampla faixa de temperatura (YANG *et al.*, 2007), iniciando-se em 100 °C, com máxima degradação entre 400 e 700 °C e continua a degradação térmica até aproximadamente 900 °C.

#### **4.10 Estudo da Higroscopicidade do carvão vegetal**

O teor de umidade do carvão vegetal, produzido em diferentes temperaturas de carbonização, teve interação significativa, de acordo com o ambiente exposto, ou seja, em diferentes condições de umidade relativa do ambiente (URA) (Tabela 1 do Anexo A). Na Tabela 12, são apresentados os valores médios do teor de umidade do carvão vegetal. Observa-se que há incremento no teor de umidade do carvão vegetal à medida que se aumenta a umidade relativa do ambiente (URA). Para a temperatura final de carbonização, há tendência contrária,

com a redução do teor de umidade do carvão com o acréscimo da temperatura final de carbonização.

Tabela 12 - Valores médios de umidade de equilíbrio higroscópica dos carvões vegetais em função de sua exposição a diferentes umidades relativas do ambiente

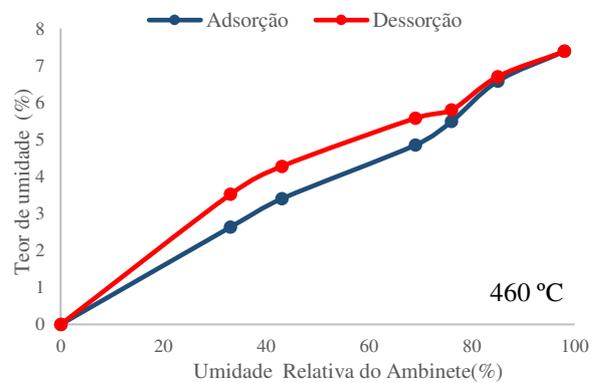
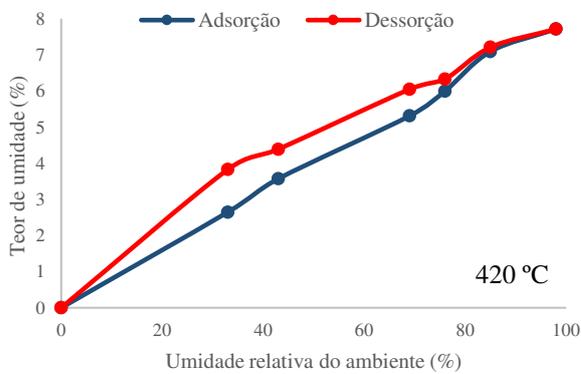
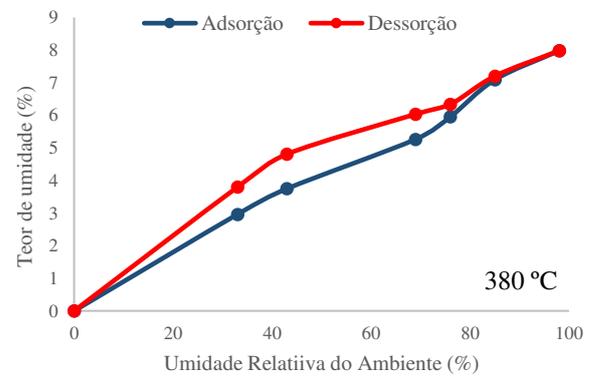
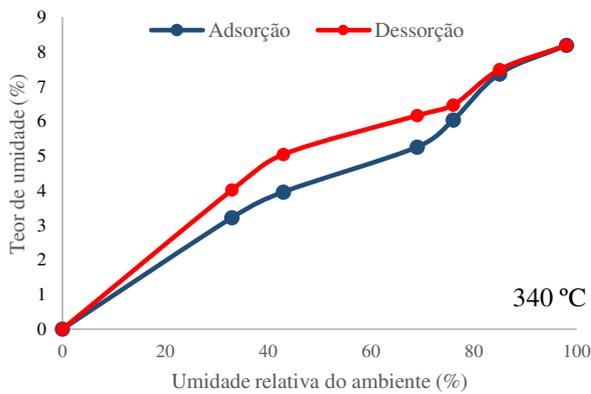
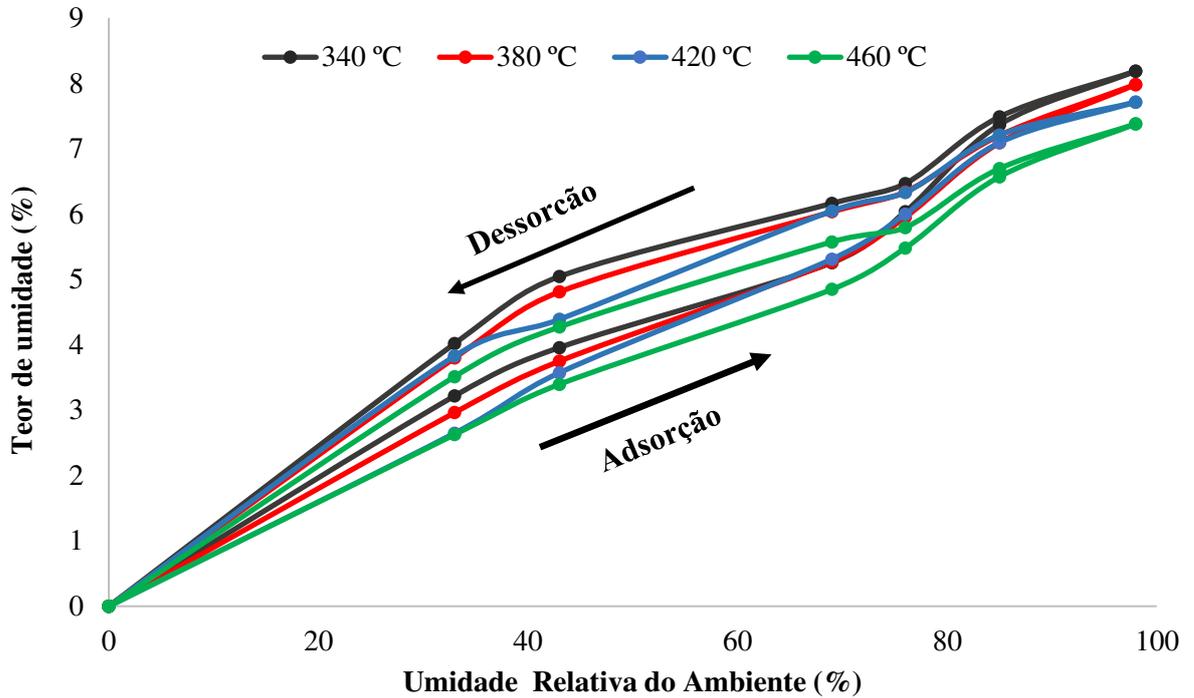
T (°C)	Umidade relativa do ambiente (%)					
	33	43	69	76	85	98
340	3,23 ± 0,08 aE	4,31 ± 0,03 aD	6,28 ± 0,05 aC	6,78 ± 0,04 aC	7,56 ± 0,08 aB	8,49 ± 0,07 aA
380	3,04 ± 0,05 bE	4,17 ± 0,06 bD	6,14 ± 0,03 bC	6,56 ± 0,03 bC	7,43 ± 0,08 bB	8,38 ± 0,03 aA
420	2,71 ± 0,07 cE	4,04 ± 0,04 bD	6,05 ± 0,04 bC	6,41 ± 0,04 bC	7,02 ± 0,07 cB	8,04 ± 0,06 bA
460	2,55 ± 0,3 dD	3,89 ± 0,03 cC	5,98 ± 0,01 cB	6,39 ± 0,01 bB	6,65 ± 0,14 dB	7,85 ± 0,0 cA

T: Temperatura em graus Celsius (°C); (±) Desvio-padrão. Nota: Letras minúsculas comparam médias nas colunas e maiúsculas médias nas linhas. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna ou mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

O incremento da temperatura final de carbonização reduziu significativamente o teor de umidade do carvão vegetal em todas as condições de umidade relativa do ambiente. Para a condição de umidade relativa de 33%, foi constatada a redução de 22,3% entre os carvões produzidos à temperatura de 340 °C com os de 460 °C. Essa diferença tende a reduzir em condições de umidade relativa do ambiente mais elevada. Luengo e Emmerich (1997 apud DIAS JUNIOR *et al.*, 2016) relatam que a capacidade de adsorção do carvão vegetal reduz com o aumento da temperatura final de carbonização. Os autores constataram que o carvão vegetal produzido a 350 °C apresentou umidade de equilíbrio higroscópica de 6% e, quando carbonizados a 450 °C, esse valor foi de 4%. Na Figura 21, são apresentadas as curvas de adsorção e dessorção para os carvões vegetais produzidos com diferentes temperaturas finais de carbonização.

Figura 21 - Curvas de adsorção e dessorção dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Observa-se que os teores de umidade de equilíbrio higroscópicos dos carvões produzidos a 340 °C foram maiores que dos demais, tanto na adsorção quanto na dessorção. Tal fato está relacionado à ocorrência, em maiores quantidades, de grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na estrutura do carvão vegetal, produzido à temperatura de 340 °C, quando comparado aos carvões produzidos nas temperaturas de 380, 420 e 460 °C, como foi constatado pela análise de espectros de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier.

O carvão vegetal possui elevada capacidade de adsorção, podendo adsorver de 4 a 9% de umidade em poucos dias, ou até mesmo horas (DIAS JUNIOR *et al.*, 2016). Andrade e Della Lucia (1995) destacam que, a princípio, a adsorção é rápida, mas tende a reduzir a intensidade, ao longo do tempo, até a sua completa saturação e equilíbrio com o ambiente. A capacidade de adsorção do carvão vegetal está diretamente relacionada com a sua porosidade e presença de grupos funcionais, principalmente os hidroxílicos e carboxílicos. Tais parâmetros são sensivelmente influenciados pela temperatura final de carbonização.

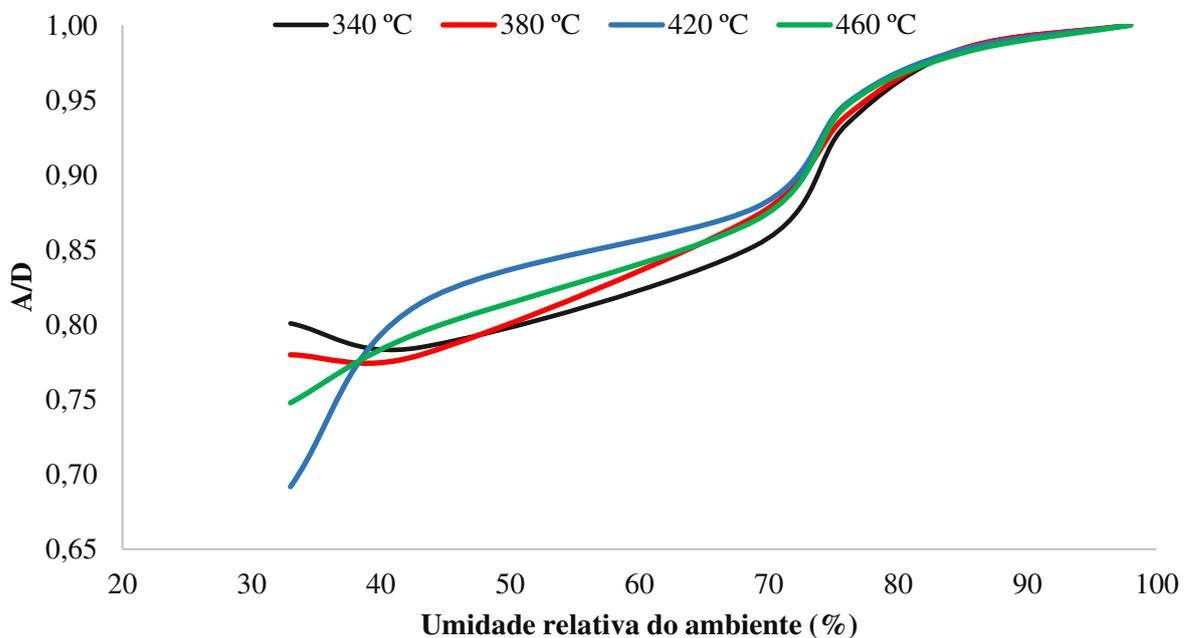
Apesar do acréscimo da temperatura de carbonização ocasionar o aumento da porosidade e área superficial do carvão vegetal, como pode ser observado nas Tabelas 11 e 10, respectivamente, foi constatada redução no teor umidade de equilíbrio entre o carvão produzido a 340 °C e 460 °C, independente da condição de umidade relativa do ambiente. Tal fato indica que a redução da capacidade de adsorção do carvão vegetal, nessa faixa de temperatura de carbonização, está relacionada à perda de grupos hidroxílicos e carboxílicos na estrutura do material. Liu *et al.* (2017) registraram que a capacidade de adsorção de água em materiais carbonáceos é drasticamente afetada pela presença de grupos funcionais que contêm oxigênio (GFO). Entretanto nem todos os grupos funcionais que contêm oxigênio possuem afinidade com a água. Fletcher, Uygur e Thomas (2007) e Xiao *et al.* (2013) concluíram que os grupos carboxílicos são os que possuem maior afinidade com a molécula de água. Tal fato ocorre pela formação de ligações de hidrogênio entre o grupo carboxílico e a molécula de água, visto que o espaçamento entre as cargas positivas e negativas na molécula de água coincide com o grupo carboxílico, o que facilita a formação da ligação (LIU *et al.*, 2017).

Os grupos funcionais que contêm oxigênio são sensivelmente afetados pela temperatura final de carbonização, pois as ligações de oxigênio são relativamente fracas e tendem a se romper, durante o processo de degradação térmica da biomassa, reduzindo a presença desses grupos no resíduo carbonáceo, conforme constatado em trabalhos realizados por Leng *et al.* (2018), Xin *et al.* (2015) e Zhao *et al.* (2016, 2018). Os estudos realizados por esses autores corroboram os resultados obtidos no presente trabalho, visto que a análise de espectroscopia de

absorção na região do Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR) mostrou que o aumento da temperatura reduziu a quantidade de grupos que contêm oxigênio. Deste modo, temperaturas finais mais elevadas podem dificultar a adsorção de vapor de água.

O coeficiente de adsorção/dessorção (A/D) pode ser observado na Figura 22. Com o acréscimo da temperatura final de carbonização, há tendência de aumento do coeficiente, principalmente acima dos 380 °C. Para todos os tratamentos os valores tenderam a aumentar com o acréscimo da umidade relativa do ambiente.

Figura 22 - Relação de adsorção/dessorção (A/D) dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização



A: Adsorção; D: Dessorção

Fonte: O autor.

O aumento coeficiente de adsorção/dessorção, com o acréscimo da temperatura final de carbonização, está relacionado à menor umidade de equilíbrio do carvão vegetal.

O acréscimo na temperatura tende a reduzir o coeficiente de A/D, indicando que existe tendência de aproximação entre a capacidade de adsorção e dessorção do carvão vegetal. Tal fato pode estar relacionado à redução de grupos funcionais responsáveis pela adsorção da molécula de água.

A capacidade higroscópica, principalmente a adsorção, é considerada um problema para a utilização do carvão vegetal. Quando a utilização final do material é no setor siderúrgico, é desejável que o termorreductor tenha teor de umidade inferior a 7% (ASSIS *et al.*, 2016). Com

base nos resultados obtidos no presente estudo, é possível constatar que, em condições de umidade relativa do ambiente de 85%, exceto para a carbonização realizada a 460 °C, o carvão vegetal tem umidade de equilíbrio higroscópica maior que a recomendada para uso em altos-fornos (7%).

#### 4.11 Resistência à compressão e friabilidade dos carvões vegetais

De acordo com a análise de variância, houve apenas efeito isolado da temperatura final de carbonização nas resistências à compressão paralela, perpendicular e friabilidade, conforme pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 do Anexo A. A Tabela 13 apresenta os valores médios para resistência à compressão paralela, perpendicular e friabilidade. As resistências à compressão paralela e perpendicular reduziram até a temperatura de 420 °C e, após essa faixa de temperatura, há ligeiro aumento nos valores. Entre 340 e 420 °C, houve redução de 32,2% e 31,2% para a resistência à compressão paralela e perpendicular, respectivamente. A friabilidade à elevação da temperatura de 340 para 460 °C ocasionou aumento de 77,3% na geração de finos do carvão vegetal.

Tabela 13 - Valores médios de resistência à compressão paralela, perpendicular e friabilidade de carvões em função da temperatura final de carbonização

Temperatura (°C)	Fc0 (MPa)	Fc90 (MPa)	Friabilidade (%)
340	11,5 ± 2,6 a	1,41 ± 0,25 a	13,2 ± 2,5 b
380	7,7 ± 2,5 b	0,89 ± 0,24 b	22,4 ± 1,9 a
420	7,8 ± 1,9 b	0,97 ± 0,27 b	23,4 ± 2,8 a
460	8,9 ± 1,8 b	1,02 ± 0,31 b	23,4 ± 1,5 a

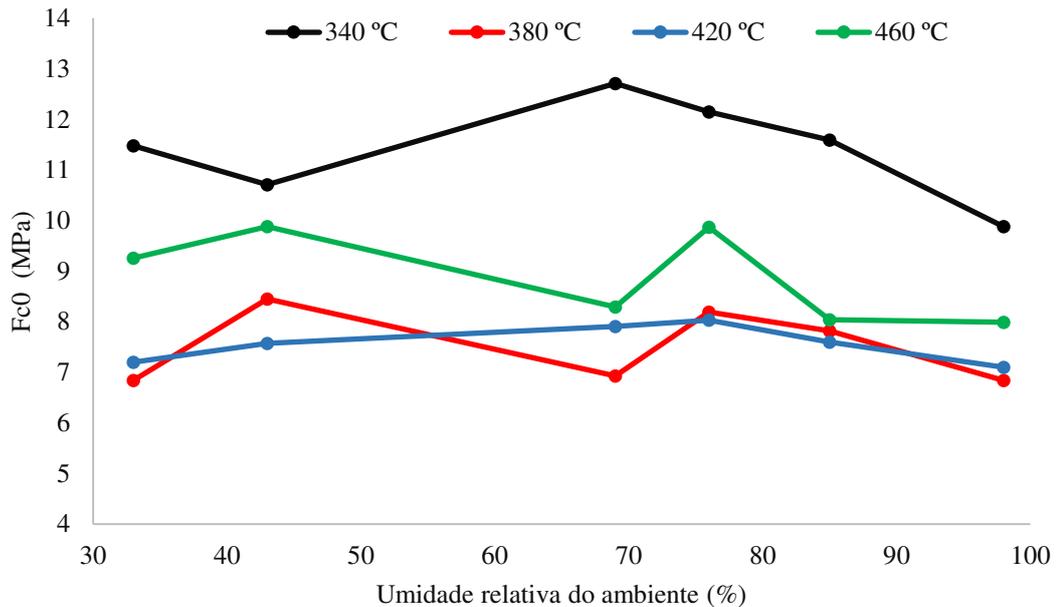
Fc0: Resistência à compressão paralela; Fc90: Resistência à compressão perpendicular; (±) Desvio-padrão. Nota: Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

Apesar de não ter sido observado efeito significativo da umidade relativa do ambiente na resistência à compressão paralela dos carvões vegetais, de modo geral, verificou-se ligeira redução, quando os teores de umidades foram superiores a 7% (gerados pela umidade relativa do ambiente de 85%), conforme mostrado pela Figura 23. Essa tendência de redução na resistência à compressão paralela do carvão vegetal com teor de umidade acima de 7 % foi observada independente da temperatura em que o carvão vegetal é produzido.

O aumento do teor de umidade pode comprometer a resistência mecânica do carvão, principalmente durante o seu uso no alto forno, visto que a relação entre a carga exercida pelo minério, associada à elevada temperatura que leva à remoção de água, pode contribuir para a perda de resistência mecânica e, conseqüentemente, resultar no aumento da geração de finos.

Figura 23 - Resistência à compressão paralela dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fc0: Resistência à compressão paralela em Mega Pascal (MPa)

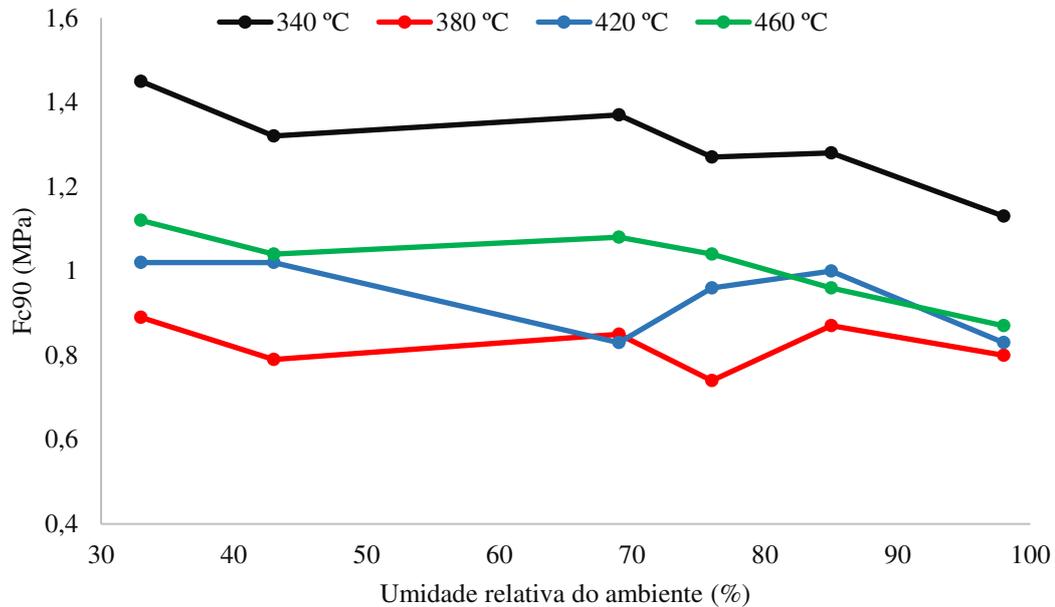
Fonte: O autor.

Durante o processo de produção de ferro-gusa, o carvão vegetal deve suportar a carga de minério, preferencialmente gerando o mínimo possível de finos, para não interferir na permeabilidade e fluxo de gases. De acordo com Rousset et al. (2011), para uso do termorreductor, é desejável que o carvão possua elevada resistência à compressão, ou seja, entre 5 e 10 MPa. Observou-se que os carvões vegetais obtidos em todas as temperaturas de carbonização possuem resistência à compressão paralela superior a 5 MPa.

Apesar de não ter efeito significativo da umidade relativa sobre a resistência perpendicular dos carvões, de modo similar a resistência à compressão paralela, observou-se ligeira redução da resistência, quando o carvão estava com valores médios de umidade superiores a 7%, os quais foram obtidos, a partir de umidade relativa do ambiente de 85% (Figura 24). Essa tendência de redução na resistência à compressão, tanto paralela quanto a perpendicular, para teores de umidade superiores a 7%, pode estar relacionada à ruptura das

paredes rígidas do carvão vegetal pela pressão que a molécula água exerce, quando o material é submetido a esforços de compressão.

Figura 24 - Resistência à compressão perpendicular dos carvões em função da temperatura final de carbonização



Fc90: Resistência à compressão perpendicular em Mega Pascal (MPa)

Fonte: O autor.

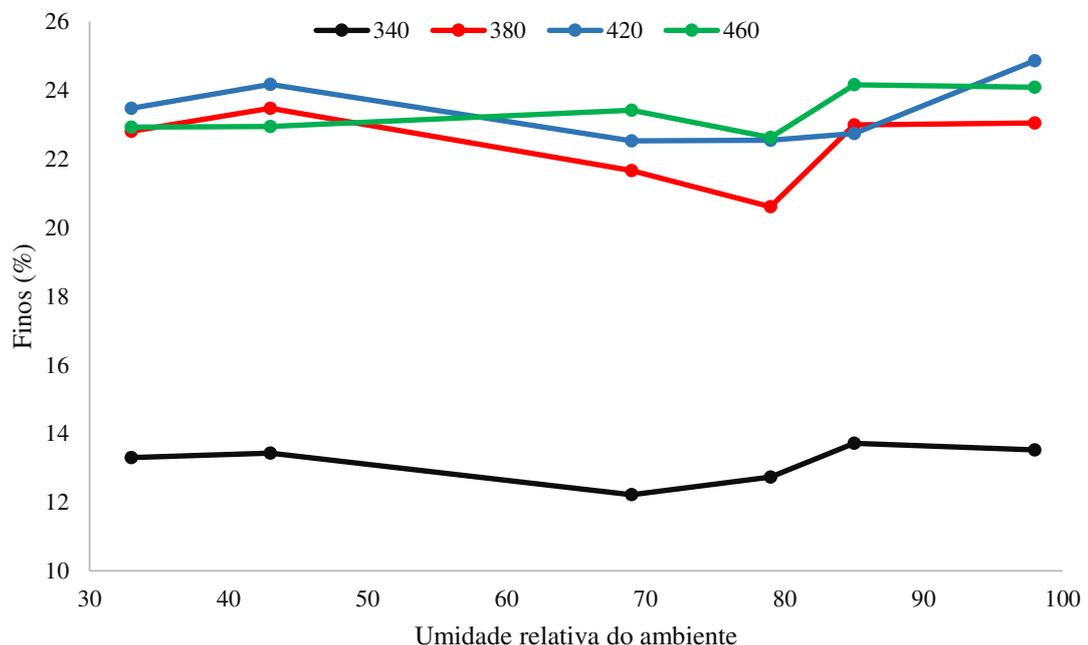
O carvão vegetal é anisotrópico, com resistência variável, em função do plano dimensional em que a carga é aplicada. Os planos longitudinais radial e tangencial possuem resistência mecânica inferior ao transversal. Ressalta-se, ainda, que a diferença entre a resistência mecânica, em função do plano dimensional em que a carga é aplicada, é significativamente afetada pela temperatura final de carbonização. Costa *et al.* (2017), estudando o efeito da temperatura final de carbonização na resistência mecânica do carvão vegetal à compressão, obtido de clores híbridos de *Corymbia* e produzidos, em diferentes temperaturas finais de carbonização, constataram que a resistência à compressão perpendicular é consideravelmente inferior à compressão paralela às fibras do carvão. A 350 °C, a resistência à compressão perpendicular foi, em média, 6,1 vezes menor que a compressão paralela, a 450 °C, a diferença foi de 7,1 vezes; a 550 °C foi de 6,3 vezes e a 700 °C a resistência à compressão perpendicular foi 5,5 vezes menor que a resistência à compressão paralela.

Estudos realizados por Assis (2016) e Costa *et al.* (2017) mostraram que a resistência mecânica do carvão vegetal tende a reduzir com o aumento da temperatura final de

carbonização até temperaturas próximas a 500 °C. A redução da resistência está relacionada à perda de massa, decorrente da degradação térmica dos constituintes do lenho (em especial, da celulose) e da desordem estrutural do material, por volatilização dos constituintes de baixa estabilidade térmica, assim como da redução da densidade relativa aparente. Pereira *et al.* (2016) perceberam que a perda de massa é intensificada na faixa de temperatura de 300 a 500 °C, isso resulta na redução da densidade relativa aparente. Entretanto não há na literatura até o momento trabalhos que relacionem o efeito do teor de umidade do carvão vegetal e a resistência mecânica, para comparação com os resultados observados neste estudo.

De forma similar a resistência à compressão paralela e perpendicular, para a friabilidade, também, não ocorreu efeito significativo da umidade relativa do ambiente, na geração de finos do carvão vegetal, quando submetido à compressão. Contudo observou-se aumento na friabilidade do carvão vegetal, quando os teores de umidades foram superiores a 7% (Figura 25), os quais foram obtidas na umidade relativa do ambiente de 85%.

Figura 25 - Geração de finos (< 9,5 mm), em ensaios de compressão dos carvões, em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Alterações no processo de carbonização resultam em carvões com diferentes propriedades mecânicas. A friabilidade do carvão vegetal é uma das características que varia, em função dos parâmetros de carbonização e está diretamente relacionada com a resistência mecânica, característica essa que é sensivelmente afetada pela temperatura final de carbonização, como foi constatado nas Figuras 23 e 24.

Apesar do carvão vegetal produzido na temperatura final de 340 °C possuir maior capacidade de adsorção de umidade, possui maior resistência mecânica à compressão tanto paralela quanto perpendicular e, conseqüentemente, menor geração de finos, quando comparado aos carvões produzidos em temperaturas mais elevadas. Esse fato indica que a temperatura, na qual o material é produzido, tem maior efeito na resistência mecânica que a capacidade de adsorção de água. A maior densidade do carvão vegetal produzido a 340 °C favorece o aumento da resistência mecânica. Xu *et al.* (2017) ressaltaram que, em temperaturas inferiores a 350 °C, ainda há a separação das camadas da parede celular, fato que confere maior elasticidade e resistência ao material.

Na Tabela 14, é possível observar as correlações entre as características avaliadas. Considerou-se que duas variáveis apresentam associação entre si, quando o coeficiente de correlação é significativo a 5% de probabilidade. Constatou-se que características, tais como teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis, densidade relativa aparente, porosidade, teor de carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentaram coeficientes de correlação elevados e significativos entre eles.

Tabela 14 - Correlação das características do carvão vegetal

	TMV	TCz	TCF	C	H	N	O	O/C	O/H	DRA	DV	P	Fc0	Fc90	Friab	T33	T43	T69	T76	T85	T98	
<b>TMV</b>	1																					
<b>TCz</b>	-,937*	1																				
<b>TCF</b>	-1,00*	,933*	1																			
<b>C</b>	-,974*	,872*	,976*	1																		
<b>H</b>	,977*	-,873*	-,979*	-,993*	1																	
<b>N</b>	-,812*	,843*	,810*	,757*	-,746*	1																
<b>O</b>	,974*	-,872*	-,975*	-1,00*	,992*	-,758*	1															
<b>O/C</b>	,966*	-,858*	-,967*	-,999*	,990*	-,744*	,999*	1														
<b>O/H</b>	,970*	-,862*	-,972*	-,998*	,997*	-,740*	,998*	,998*	1													
<b>DRA</b>	,523*	-,406 <sup>NS</sup>	-,526*	-,660*	,630*	-,333 <sup>NS</sup>	,661*	,687*	,672*	1												
<b>DV</b>	-,964*	,941*	,963*	,911*	-,922*	,817*	-,910*	-,896*	-,905*	-,358 <sup>NS</sup>	1											
<b>P</b>	-,911*	,808*	,913*	,964*	-,952*	,670*	-,964*	-,971*	-,967*	-,809*	,832*	1										
<b>Fc0</b>	,543*	-,382 <sup>NS</sup>	-,548*	-,687*	,639*	-,257 <sup>NS</sup>	,689*	,713*	,687*	,876*	-,402 <sup>NS</sup>	-,783*	1									
<b>Fc90</b>	,568*	-,374 <sup>NS</sup>	-,573*	-,710*	,695*	-,346 <sup>NS</sup>	,710*	,731*	,726*	,855*	-,420 <sup>NS</sup>	-,774*	,838*	1								
<b>Friab</b>	-,814*	,657*	,818*	,913*	-,880*	,544*	-,914*	-,927*	-,911*	-,855*	,698*	,955*	-,914*	-,851*	1							
<b>T33</b>	,974*	-,961*	-,973*	-,943*	,931*	-,843*	,943*	,935*	,931*	,543*	-,928*	-,894*	,511 <sup>NS</sup>	,517 <sup>NS</sup>	-,787*	1						
<b>T43</b>	,973*	-,898*	-,973*	-,940*	,951*	-,726*	,939*	,930*	,940*	,478 <sup>NS</sup>	-,934*	-,877*	,496 <sup>NS</sup>	,566 <sup>NS</sup>	-,773 <sup>NS</sup>	,941*	1					
<b>T69</b>	,950*	-,848*	-,951*	-,962*	,947*	-,698*	,963*	,960*	,954*	,556*	-,914*	-,915*	,644 <sup>NS</sup>	,654 <sup>NS</sup>	-,874 <sup>NS</sup>	,919*	,947*	1				
<b>T76</b>	,954*	-,926*	-,953*	-,959*	,946*	-,746*	,959*	,955*	,950*	,567 <sup>NS</sup>	-,931*	-,920*	,599 <sup>NS</sup>	,590 <sup>NS</sup>	-,839 <sup>NS</sup>	,956*	,920*	,952*	1			
<b>T85</b>	,948*	-,947*	-,946*	-,893*	,906*	-,885*	,915*	,878*	,882*	,348 <sup>NS</sup>	-,980*	-,808*	,336 <sup>NS</sup>	,384 <sup>NS</sup>	-,663 <sup>NS</sup>	,943*	,905*	,890*	,921*	1		
<b>T98</b>	,965*	-,941*	-,963*	-,905*	,909*	-,825*	,905*	,893*	,898*	,427 <sup>NS</sup>	-,961*	-,849*	,410 <sup>NS</sup>	,423 <sup>NS</sup>	-,713 <sup>NS</sup>	,960*	,956*	,914*	,904*	,962*	1	

TMV: Teor de materiais voláteis; TCz: Teor de cinzas; TCF: Teor de carbono fixo; C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio; O: Oxigênio; O/C: Oxigênio/Carbono; O/H: Oxigênio/Hidrogênio; DRA: Densidade Relativa Aparente; DV: Densidade Relativa Verdadeira; P: Porosidade; Fc0: Resistência à compressão paralela; Fc90: Resistência à compressão perpendicular; Friab: Friabilidade; T33: Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 33%; T43: Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 43%; T69: Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 69%; T76: Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 76%; T85: Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 85%; T98: : Teor de umidade do carvão vegetal à umidade relativa do ambiente de 98%. \* e <sup>NS</sup>: Significativo e não significativo a 95% de probabilidade.

Fonte: O autor.

Constatou-se valor de correlação positiva e superior a 0,9 entre os teores de oxigênio e de hidrogênio com os teores de umidade do carvão vegetal, independente da condição de umidade relativa do ambiente em que foi exposto. Tal fato indica que a capacidade de adsorção de umidade do carvão vegetal está diretamente associada aos teores de oxigênio e hidrogênio, presentes na estrutura do material, sendo que a presença de maiores teores desses elementos favorece a capacidade de adsorção de umidade pelo carvão vegetal. Todavia o aumento no teor de carbono fixo e, conseqüentemente, no teor de carbono elementar, presente no carvão vegetal, possui correção negativa com o teor de umidade do carvão. A concentração de carbono associado à redução de grupos hidroxílicos e carboxílicos afetam a capacidade de adsorção de umidade no carvão vegetal, pois a remoção de sítios de ligação entre a molécula de água e a estrutura do carvão vegetal reduz a sua capacidade de adsorção.

Observou-se correlação negativa entre a porosidade e o teor de umidade do carvão vegetal, para todas as condições de umidade relativa do ambiente. Esse fato indica que, para o carvão vegetal produzido em temperaturas mais amenas, apesar da porosidade do carvão aumentar com o acréscimo da temperatura final de carbonização, conforme pode ser constatado na Tabela 11, o teor de umidade do carvão vegetal reduziu com o aumento da temperatura final de carbonização. Tal fato é um indicativo de que a remoção de grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos, decorrentes de degradação térmica dos componentes químicos da madeira, em especial, as hemiceluloses e a celulose, afetam mais a capacidade de adsorção que o aumento da porosidade do carvão vegetal, para a faixa de temperatura estudada.

O teor de umidade adsorvida pelos carvões mostrou valores de correlação não significativos com a densidade relativa verdadeira, a exceção foi para os teores de umidade obtido nas umidades relativas do ambiente de 33% e 69%. Não foram observados, também, valores de correlação significativos entre os teores de umidade e a resistência à compressão paralela, perpendicular e friabilidade do carvão vegetal.

#### **4.12 Secagem e friabilidade do carvão vegetal**

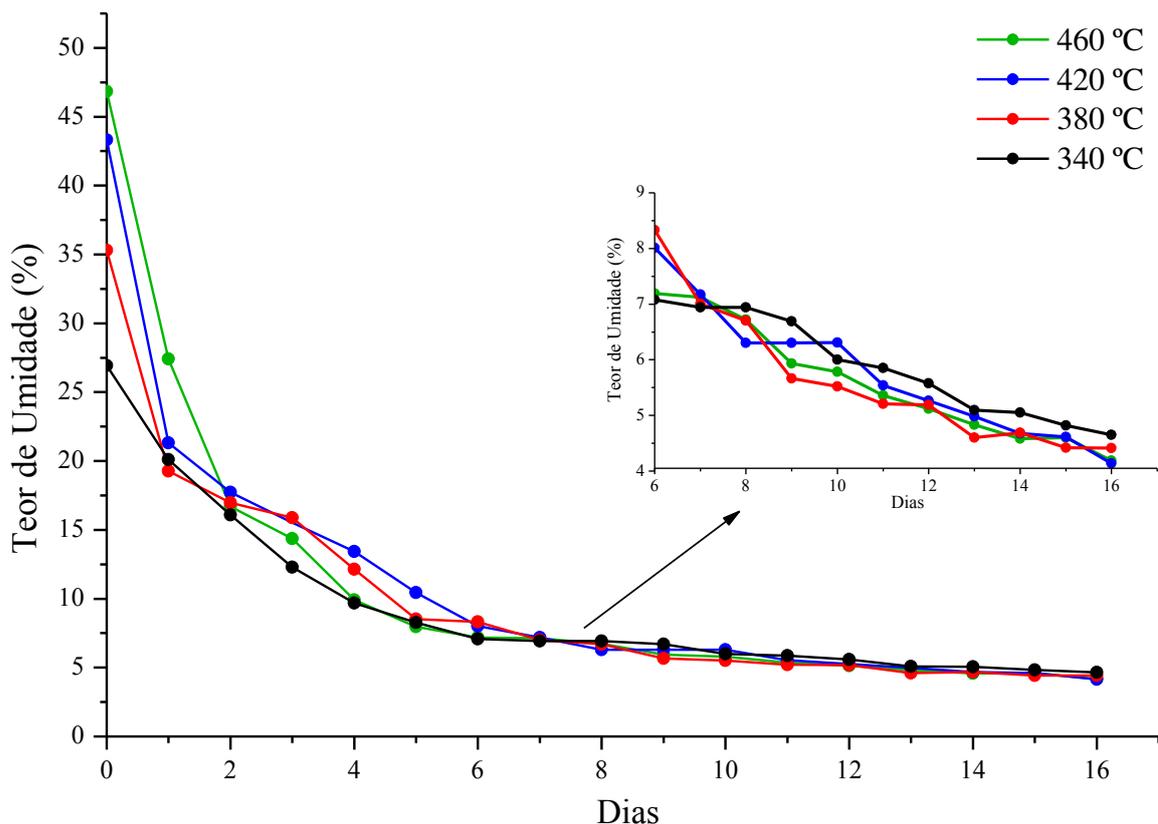
Na Figura 26 são apresentados os valores médios de teor de umidade, base seca, do carvão vegetal produzido nas diferentes temperaturas finais de carbonização ao longo do tempo, após aspersão de água, ou seja, simulando um ambiente de chuva.

Verifica-se que os teores de umidade inicial, base seca, dos carvões vegetais foram distintos, em que aqueles produzidos com as maiores temperaturas finais as maiores umidades. Tal fato está relacionado ao aumento da porosidade, aumento da área superficial e redução de

materiais voláteis condensados na estrutura do carvão vegetal, fato que favorece a capacidade de absorção, assim como de adsorção de água do carvão vegetal.

O carvão vegetal possui tendência de absorver elevados teores de umidade após a exposição à condição similar à de uma chuva. No entanto, a taxa de remoção desta água, também, é alta, principalmente nos primeiros dias de secagem que compreende ao período de evaporação da água livre absorvida por capilaridade pela estrutura extremamente porosa do carvão vegetal. Essa água é rapidamente removida do carvão vegetal por não estar quimicamente ligada a estrutura do material. Após essa etapa, a secagem processa-se mais lenta, indicando que água presente na estrutura do carvão vegetal é de difícil remoção, pois possivelmente é água adsorvida e quimicamente ligada aos grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes no carvão vegetal.

Figura 26 - Curva de secagem dos carvões vegetais em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

Nota-se que houve perda abrupta de água nas primeiras 48 horas, com taxa de remoção de 0,83; 1,1; 1,2 e 1,3%/hora para as temperaturas de 340, 380, 420 e 460 °C, respectivamente.

Após o período de 48 horas, a taxa de remoção de água foi reduzida, em média, a 0,6%/hora, tendendo à estabilização após o sétimo dia. A perda de massa, resultante da saída de água, em média, estabilizou-se próxima ao teor de umidade de 4,45% depois de 14 dias de avaliação. No entanto ressalta-se que, depois de oito dias, o teor de umidade médio dos carvões já estava abaixo dos 7%, ou seja, apto a ser expedido, independente do tratamento.

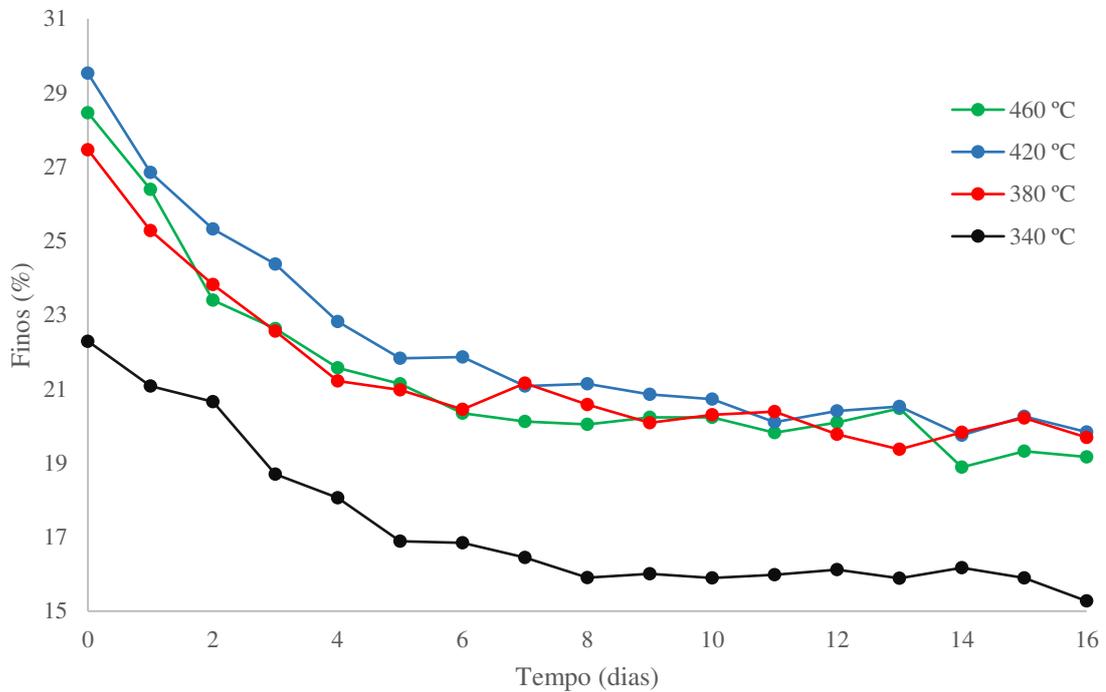
Após os 16 dias de secagem, foi constatada redução de 91,1%, no teor de umidade do carvão vegetal produzido a 460 °C e 90,4% para o material obtido a 420 °C. Para as temperaturas de 380 e 340 °C, a redução do teor de umidade foi de 87,5% e 82,2%, respectivamente.

A retenção inicial de água nos carvões mostrou tendência diferente ao observado quando o material foi exposto a diferentes condições de umidade relativa do ambiente. Foi constatado que o carvão vegetal produzido em temperaturas mais elevadas apresentou maiores teores de umidade.

O aumento da porosidade da área superficial dos carvões produzidos em temperaturas mais altas favorece a absorção de água, resultando em maiores teores de umidade. Entretanto a elevada porosidade do carvão vegetal, observada com o acréscimo da temperatura final de carbonização, favorece a saída de água. Tal fato justifica a elevada taxa de perda de umidade do carvão vegetal nos carvões produzidos nas temperaturas de 420 e 460 °C.

Na Figura 27, pode-se observar a friabilidade do carvão vegetal à compressão, em função da temperatura final de carbonização, nos diferentes teores de umidade, ao longo do período de secagem. A friabilidade aumenta consideravelmente, quando o teor de umidade do carvão vegetal encontra-se acima dos 7%, independente da temperatura em que o material foi produzido. Tal resultado indica que a manipulação do material, após o contato direto do carvão vegetal com a água, contribui muito ao aumento da quebra e conseqüente geração de finos. Dessa forma, após ser exposto à chuva ou umedecido (principalmente durante a etapa de abertura dos fornos), não é indicado que ocorra operações de carregamento e transporte do carvão vegetal até que o seu teor de umidade esteja abaixo de 7%.

Figura 27 - Geração de finos, em ensaios de compressão dos carvões, em função da temperatura final de carbonização



Fonte: O autor.

O carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C gerou menos finos em relação aos demais. A geração de finos foi maior para os carvões vegetais que estavam com os maiores teores de umidade inicial. Nota-se que, à medida que o teor de umidade do carvão vegetal reduz, há uma tendência de redução do teor de finos.

Para o carvão vegetal produzido à temperatura de 340 °C, foi observada redução na geração de finos de 37%, entre o teor de umidade inicial (27%) e a umidade final pós-secagem (4,7%). Para o carvão vegetal produzido a 380 °C, a redução foi de 33,2% entre o teor de umidade inicial de 35,5% e o teor de umidade final de 4,4%, após a estabilização higroscópica com o ambiente. A redução para o carvão vegetal obtido a 420 °C foi de 38,4% entre os teores de umidade de 43,3% e 4,1%. Para o carvão vegetal obtido a 460 °C, a redução na geração de finos foi de 37,1% entre o teor de umidade inicial de 46,8% e a umidade final após a estabilização de 4,2%.

Ressalta-se que, em temperaturas próximas a 350 °C, o carvão vegetal tende a perder o caráter fibroso, característico da madeira, pela perda da diferenciação entre as camadas da parede celular (ABREU NETO *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2017). Tal fato contribui para a perda de elasticidade da estrutura do carvão vegetal, o que pode contribuir para a ruptura estrutural do

material quando ele sofre esforços de compressão, principalmente, quando há elevados teores de água livre nas suas cavidades. A pressão da água, nas paredes do carvão vegetal, que ocorrem durante a compressão, pode resultar na ruptura das estruturas carbonáceas, levando à redução da resistência mecânica do carvão vegetal e, conseqüentemente, favorecendo a geração de fino.

## 5 CONCLUSÕES

A temperatura final de carbonização afeta diretamente as propriedades físicas, químicas, mecânicas e anatômicas do carvão vegetal. Tais alterações afetam diretamente a capacidade higroscópica do carvão vegetal, independente da condição ambiental em que o material é exposto.

O aumento na temperatura final de carbonização reduz a capacidade de adsorção do carvão vegetal. A remoção dos grupos funcionais que contêm oxigênio, principalmente os carboxílicos e hidroxílicos, favorecem a perda da capacidade de adsorção da umidade relativa do ambiente.

A estrutura anatômica do carvão foi significativamente afetada pelo aumento da temperatura. Entre a faixa de 340 e 460 °C foi constatada redução na dimensão dos poros e aumento na frequência, indicando que o carvão vegetal contrai com o aumento da temperatura. Mesmo com a redução dimensional foi observada redução na densidade relativa aparente, demonstrando que a perda de massa é mais acentuada que a contração volumétrica, na faixa de temperatura estudada.

O aumento da temperatura resulta na concentração de carbono, levando a modificações estruturais no carvão vegetal, em que é observado o aumento na formação de estruturas ordenadas. Com o aumento da temperatura de pirólise para 460°C, aumenta a formação de cristais de grafite e o carvão apresenta mudança no padrão espectral.

Para resistência à compressão e geração de finos, o carvão produzido a 340 °C foi o que teve maior resistência e, em consequência, menor geração de finos, apesar de possuir maior capacidade de adsorção de umidade, quando comparado aos carvões produzidos em temperaturas superiores de carbonização.

Para os ensaios de simulação de chuva, quanto maior a temperatura de carbonização, maior a capacidade de retenção de água e, por conseguinte, maior o teor de umidade alcançado pelo carvão vegetal. O carvão vegetal tem elevada capacidade de absorção de água, atingindo até teores de umidade superiores a 40%.

Com relação à secagem, foi observado que, apesar de possuir elevada capacidade de retenção de água, o carvão vegetal tende a reduzir o teor de umidade rapidamente. A perda é mais acentuada nos primeiros dias de secagem. Foi observado que, quando o teor de umidade do carvão é superior a 7%, a geração de finos tende a ser maior, independente do tratamento térmico aplicado.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O teor de umidade afeta a resistência mecânica do carvão vegetal, resultando no aumento da friabilidade do material. Contudo é necessário analisar como o teor de umidade do carvão vegetal afeta o processo de redução do minério, identificando como o choque térmico, decorrente das altas temperaturas do interior do alto-forno, afeta a resistência mecânica e, em consequência, a integridade e a granulometria do carvão vegetal. É necessário também analisar se a presença de teores de umidade acima do permitido interfere na reatividade e conseguinte formação dos gases.

Em relação à secagem do carvão vegetal, é importante identificar o efeito da granulometria na taxa de remoção de água. É fundamental analisar o tempo de secagem do carvão, em condições operacionais, quando é armazenado em pilhas, definindo o tempo e as condições climáticas para que o carvão vegetal possa ser expedido após o contato direto com água.

É necessário, também, que haja estudos futuros sobre a resistência mecânica do carvão, quando é exposto a altas temperaturas. Tais estudos são necessários para que a cadeia de produção de ferro-gusa, aço e ferro ligas se mantenha próspera.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 14, n. 3, p. 919-937, Apr. 2010.
- ABREU NETO, R. *et al.* Dynamic Hardness of Charcoal Varies According to the Final Temperature of Carbonization. **Energy & Fuels**, Washington, v. 32, n. 9, p. 9659-9665, Aug. 2018.
- AL-WABEL, M. I. *et al.* Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, Barking, v. 131, p. 374-379, Mar. 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **E104-02**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. Philadelphia: ASTM, 2012. 5 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **G113 – 16**: standard terminology relating to natural and artificial weathering tests of nonmetallic materials. Philadelphia: ASTM, 2016. 5 p.
- AMUTIO, M. *et al.* Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 59, p. 23-31, Feb. 2012.
- ANDRADE, A. M. de; DELLA LUCIA, R. M. Avaliação da higroscopicidade do carvão vegetal e seus efeitos na resistência ao esmagamento. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 2, p. 19-26, jan./dez. 1995.
- ANTAL, M. J. *et al.* High-yield biomass charcoal. **Energy & Fuels**, Washington, v. 10, n. 3, p. 652-658, May 1996.
- ARAÚJO, J. B. Carvão vegetal para alto forno: alguns dados nacionais e estrangeiros. **Boletim Técnico do Departamento Nacional da Produção Mineral**, Rio de Janeiro, n. 36, p. 37-49, 1952.
- ASADULLAH, M. *et al.* Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, Barking, v. 101, n. 20, p. 7935-7943, Oct. 2010.
- ASSIS, M. R. *et al.* Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. **Wood Science and Technology**, New York, v. 50, p. 519-536, Mar. 2016.
- ASSIS, M. R. **Study of the variability of mechanical and physical properties of charcoal obtained under different pyrolysis conditions**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS (ABM). **Siderurgia brasileira a carvão vegetal**. 2. ed. São Paulo: ABM, 1975. 234 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11941-02**: determinação da densidade básica em madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7416**: carvão vegetal: determinação do índice de quebra e abrasão. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8740**: carvão vegetal: determinação do índice de quebra e abrasão. Rio de Janeiro: ABNT, 1985b. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9165**: Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1985a. 8 p.

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

BACKREEDY, R. I. *et al.* Burn-out of pulverised coal and biomass chars. **Fuel**, Guildford, v. 82, n. 15/16, p. 2097-2105, Oct./Dec. 2003.

BAILIS, R. *et al.* Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, Bangalore, v. 17, n. 2, p. 189-200, Apr. 2013.

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. **Applied Energy**, London, v. 85, n. 8, p. 776-785, Aug. 2008.

BLANKENHORN, P. R.; JENKINS, G. M.; KLINE, D. E. Dynamic mechanical properties and microstructure of some carbonized hardwoods. **Wood and Fiber**, Lawrence, v. 4, n. 3, p. 212-224, Jan. 1972.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral**: ano base 2015. Brasília: DNPM, 2016. 146 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Produção Sustentável de carvão vegetal: manual de operação de sistema forno-fornalha**. Brasília: MME, 2019. 60 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário estático**: ano base 2019. Brasília: MME, 2020. 294 p.

BRITO, J. O. **Estudo das influencias da temperatura, taxa de aquecimento e densidade da madeira de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus citriodora* sobre os resíduos sólidos da pirolise**. 1998. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

BRITO, J. O. **Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**. Piracicaba: IPEF, 1993. 6 p. (Circular Técnica, 181).

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, Baltimore, v. 60, n. 2, p. 309-319, Feb. 1938.

BRUZUAL, C. F. Assessment of CO<sub>2</sub> mitigation potential, biomass use and plantation areas to sustain charcoal-ironmaking. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 325-334, out./dez. 2015.

BRUZUAL, C. F. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO<sub>2</sub> reduction potential and economic prospects. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 233-243, jul./set. 2014.

BRUZUAL, C. F.; MATHEWS, J. A. Bio-PCI, charcoal injection in blast furnaces: state of the art and economic perspectives. **Revista de Metalurgia**, Madrid, v. 49, n. 6, p.458–68, 2013.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Mapeamento de ações institucionais para sustentabilidade da produção de ferro-gusa a partir de carvão vegetal**. Brasília: CGEE, 2014. 26 p.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do Plano Siderurgia**. Brasília: CGEE, 2015. 150 p.

CHANG, C. F.; CHANG, C. Y.; TSAIY, W. T. Effects of Burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and Steam. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 232, n. 1, p. 45-49, Dec. 2000.

CHATTERJEE, A. **Beyond the Blast Furnace**. Routledge: CRC Press, 1994. 272 p.

CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 42, n. 14, p. 5137-5143, July 2008.

CHIA, C. H. *et al.* Microstructural characterization of white charcoal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 109, p. 215-221, Sept. 2014.

CHRZAZVEZ, J. *et al.* Impact of post-depositional processes on charcoal fragmentation and archaeobotanical implications: experimental approach combining charcoal analysis and biomechanics. **Journal of Archaeological Science**, New York, v. 44, p. 30-42, Apr. 2014.

COCCATO, A. *et al.* Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments. **Journal of Raman Spectroscopy**, Dordrecht, v. 46, n. 6, p. 1003-1015, June 2015.

CONEJO, A. N.; BIRAT, J. P.; DUTTA, A. A review of the current environmental challenges of the steel industry and its value chain. **Journal of Environmental Management**, London, v. 259, p. 1-9, Apr. 2020.

COSTA, L. J. *et al.* Caracterização mecânica do carvão vegetal de clones de *Corymbia*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 45, n. 116, p. 629-639, dez. 2017.

COSTA, L. J. *et al.* Correlation between compression strength parallel of wood and charcoal of Eucalyptus clones. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 46, n. 120, p. 606-613, dez. 2018.

COUTO, A. M. *et al.* Qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia* produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 817-831, dez. 2015.

DELDICQUE, D.; ROUZAUD, J. N.; VELDE, B. A Raman – HRTEM study of the carbonization of wood: a new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry. **Carbon**, Elmsford, v. 102, p. 319-329, June 2016.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A. Comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renew Energy**, Oxford, v. 129, pt. B, p. 695-716, Dec. 2017.

DIAS JÚNIOR, A. F. *et al.* Higroscopicity of charcoal produced in different temperatures. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 4, p. 423-430, out./dez. 2016.

DIAS JÚNIOR., A. F.; BRITO, J. O.; ANDRADE, C. R. Granulometric influence on the combustion of charcoal for barbecue. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1127-1133, nov./dez. 2015.

DOAT, J.; PETROF, G. La carbonization des bois tropicaux. **Bois et Forêts des Tropiques**, Paris, v. 1, n. 159, p. 55-64, Jan./Feb. 1975.

DORNELAS, J. S. **Validação dos parâmetros de ensaio para determinar a resistência mecânica de carvão vegetal em prensa hidráulica manual**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2018.

DUFOURNY, A. *et al.* Influence of pyrolysis conditions and the nature of the wood on the quality of charcoal as a reducing agent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 137, p. 1-13, Jan. 2019.

DUMAN, G.; UDDIN, M. A.; YANIK, J. The effect of char properties on gasification reactivity. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 118, p. 75-81, Feb. 2014.

DUNNE, L. J.; MANOS, G. **Adsorption and phase behaviour in nanochannels and nanotubes**. New York: Springer, 2010. 295 p.

ELMAY, Y. *et al.* Characterization of Miscanthus pyrolysis by DRIFTS, UV Raman spectroscopy and mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 113, p. 402-411, May 2015.

EVANGELISTA, W. V. **Caracterização da madeira de clones de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. E *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, oriunda de consórcio agrossilvipastoril**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D, M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, London, v. 8, n. 4, p. 235-246, Apr. 2013.

FLETCHER, A. J.; UYGUR, Y.; THOMAS, K. M. Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 111, N. 23, p. 8349-8359, May 2007.

FROEHLICH, P. L.; MOURA, A. B. D. Carvão vegetal: propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e Tendências**, Novo Hamburgo, v. 9, n. 1, p. 1-19, jan./jun. 2014.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS (CETEC). **Programa de racionalização e sustentação da produção siderúrgica a carvão vegetal**: volume 1. Belo Horizonte: CETEC, 1978. (Relatório Técnico).

GAO, C. *et al.* Spatial and temporal dynamics of air-pollutant emission inventory of steel Industry in China: A bottom-up approach. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 143, p. 184-200, Apr. 2019.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VAN DER VLIET, C. **Modern blast furnace ironmaking**: an introduction. 2th ed. The Netherlands: IOS Press, 2009. 176 p.

GLADYSZ, J.; KARBOWNICZEK, M. Carbon reducers for the processes of ferroalloy production in the electric furnace. *In*: EUROPEAN ELECTRIC STEELMAKING CONFERENCE, 9, 2008, Krakow. **Proceedings** [...]. Krakow: SITPH, 2008. p. 30-59.

GOLSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. *In*: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley & Sons, 1971. p. 241-266.

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. *In*: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS (CETEC). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. p. 27-41.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, jan. 1986.

GONÇALVES, T. A. P.; MARCATI, C. R.; SCHEEL-YBERT, R. The effect of carbonization on wood structure of *Dalbergia violaceae*, *Stryphnodendron polyphyllum*, *Tapirira guianensis*, *Vochysia tucanorum* and *Pouteriatorta* from the Brazilian Cerrado. **IAWA Journal**, Utrecht, v. 33, n. 1, p. 73-90, Jan. 2012.

GRØNLI, M. G. **A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass**. 1996. Thesis (PhD) - Faculty of Mechanical Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1996.

GUIMARÃES, R. P. D.; SZKLO, A. S.; RATHMANN, R. CO<sub>2</sub> emissions mitigation strategy in the Brazilian iron and steel sector: from structural to intensity effects. **Energy Policy**, Kidlington, v. 114, p. 380-393, Mar. 2018.

HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials. **Fuel**, Guildford, v. 80, n. 12, p. 1799-1807, Oct. 2001.

HERBERT, G. M. J.; KRISHNAN, A. U. Quantifying environmental performance of biomass energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 59, p. 292-308, June 2016.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, Elmsford, v. 29, n. 6, p. 1793–1797, June 2009.

INSTITUDO DO AÇO BRASIL (IAB). **Anuário estatístico do IAB: ano base 2019**. Rio de Janeiro: IBÁ, 2020. 89 p.

ISBAEX, C. **Influência da densidade do carvão vegetal na produção de ferro-gusa**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2019.

JIAN, J. *et al.* Effects of thermal conditions on char yield and char reactivity of woody biomass in stepwise pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 138, p. 211-217, Mar. 2019.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 57, p. 1126-1140, May 2016.

KEILUWEIT, M. *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 4, p. 1247-1253, Feb. 2010.

KHALIL, L. B. Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials. **Adsorption Science & Technology**, Brentwood, v. 17, n. 9, p. 729-739, Oct. 1999.

KIM, N.; HANNA, B. R. Morphological characteristics of *Quercusvariabilis* charcoal prepared at different temperatures. **Wood Science and Technology**, New York, v. 40, n. 5, p. 392–401, Jan. 2006.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International**, Weinheim, v. 44, n. 22, p. 3358-339, May 2005.

KUMAR, M.; GUPTA, R. Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. **Journal of Materials Science**, London, v. 30, n. 2, p. 544-551, Jan. 1995.

KUMAR, M.; VERMA, B. B.; GUPTA, R. C. Mechanical properties of Acacia and Eucalyptus wood chars. **Energy Sources**, New York, v. 21, n. 8, p. 675-685, Oct. 1999.

KUMAR, R. *et al.* Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, Heidelberg, v. 21, n. 4, p. 514-516, Nov. 2010.

KURAUCHI, M. H. N. **Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

- KWON, S.-M.; KIM, N.-H.; CHA, D.-S. An investigation on the transition characteristics of the wood cell walls during carbonization. **Wood Science and Technology**, New York, v. 43, p. 487-498, Feb. 2009.
- LANCELOTTI, C. *et al.* Temperature, compression and fragmentation: an experimental analysis to assess the impact of taphonomic processes on charcoal preservation. **Archaeological and Anthropological Sciences**, Heidelberg, v. 2, n. 4, p. 307-320, Dec. 2010.
- LEE, S. H. *et al.* X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber. **Carbon Letters**, Elmsford, v. 26, n. 1, p. 11-17, May 2018.
- LENG, E. *et al.* In situ structural changes of crystalline and amorphous cellulose during slow pyrolysis at low temperatures. **Fuel**, Guildford, v. 216, p. 313-321, Mar. 2018.
- LIN, S. Y.; HIRATO, M.; HORIO, M. The characteristics of coal char gasification at around ash melting temperature. **Energy & Fuels**, Washington, v. 8, n. 3, p. 598-606, May 1994.
- LIN, X. *et al.* Insights into the functional group transformation of a Chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments. **Fuel**, Guildford, v. 118, p. 257-264, Mar. 2014.
- LIU, L. *et al.* Water adsorption on carbon: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 250, p. 64-78, Dec. 2017.
- LOBO, A. O. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 98-103, out. 2005.
- LÓPEZ, F. A. *et al.* Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. **Pyrolysis Journal of Analytical and Applied**, Amsterdam, v. 104, p. 551-558, Nov. 2013.
- LOVEL, R. R.; VINING, K. R.; DELL'AMICO, M. The influence of fuel reactivity on iron ore sintering. **ISIJ International**, Tokio, v. 49, n. 2, p. 195-202, 2009.
- LUENGO, C. A.; EMMERICH, F. **Fabricação de carvão vegetal**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1997. 81 p.
- LUO, L. *et al.* Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. **Bioresource Technology**, Barking, v. 192, p. 83-89, Sept. 2015.
- MACPHEE, J. A. *et al.* Possible CO<sub>2</sub> mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 16-20, Jan. 2009.
- MAFU, L. D. *et al.* Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis. **Bioresource technology**, Barking, v. 243, n. 9, p. 941-948, Nov. 2017.

- MANABE, T. *et al.* Effect of carbonization temperature on the physicochemical structure of wood charcoal. **Transactions of Materials Research Society of Japan**, Yokohama, v. 32, n. 4, p. 1035-1038, Jan. 2007.
- MARÉCHAL, Y.; CHANZY, H. The hydrogen bond network in I $\beta$  cellulose as observed by infrared spectrometry. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 523, n. 1/3, p. 183-196, May 2000.
- MARTINS, M. P. *et al.* Production and evaluation of charcoal fines briquettes compressed with cellulosic waste from paper and pulp industry. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 40, n. 1, p. 173-180, jan. 2016.
- MATHIESON, J. *et al.* Use of bio-mass in the iron and steel industry: an Australian perspective. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY EFFICIENCY AND CO2 REDUCTION IN THE STEEL INDUSTRY*, 1., 2011, Düsseldorf. **Proceedings** [...]. Düsseldorf: EECR Steel, 2011. p. 1-11.
- MATHIESON, J. G. *et al.* Utilization of biomass as an alternative fuel in ironmaking. *In: LU, L. (ed.). Iron ore mineralogy, processing and environmental sustainability*. Sawston: Woodhead publishing series in Metals and Surface Engineering, 2015. p. 581-613.
- McDONALD-WHARRY, J.; MANLEY-HARRIS, M.; PICKERING, K. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy. **Carbon**, Elmsford, v. 59, p. 383-405, Aug. 2013.
- McGINNES, E. A. J.; KANDEEL, S. A.; SZOPA, P. S. Some structural changes observed in the transformation of wood into charcoal. **Wood and Fiber**, Lawrence, v. 3, n. 2, p. 77-83, Summer 1971.
- MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal. *In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS (CETEC). Produção e utilização de carvão vegetal*. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 77-89.
- MOURÃO, M. B. *et al.* **Introdução à siderurgia**. São Paulo: Ed. ABM, 2007. 428 p.
- MOUSA, E. *et al.* Biomass applications in iron and steel industry: an overview of challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 65, p. 1247-1266, Nov. 2016.
- MOUTINHO, V. H. P. *et al.* Caracterização e correlação estatística entre as propriedades físicas e mecânicas do carvão de clones de *Eucalyptus* e *Corymbia*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 3, p. 1095-1103, jul./set. 2017.
- MU, X. G. *et al.* Variation of sulfur content in coking coal as function of its particle size. **Solid Fuel Chemistry**, New York, v. 54, n. 5, p. 326-336, Oct. 2020.
- MYRHAUG, E. H. **Non-fossil reduction materials in the silicon process - properties and behaviour**. 2003. 242 Thesis (Ph.D) - Department of Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2003.

- NISGOSKI, S. *et al.* Influence of carbonization temperature on the anatomical characteristics of *Ocoteaporosa* (Nees & Mart. Ex Nees) L. Barroso. **Wood Science and Technology**, New York, v. 48, n. 2, p. 301-309, Nov. 2014.
- NOLDIN, J. H. Energy efficiency and CO<sub>2</sub> reduction in the Brazil steel industry. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY EFFICIENCY AND CO<sub>2</sub> REDUCTION IN THE STEEL INDUSTRY*, 1., 2011, Düsseldorf. **Proceedings** [...]. Düsseldorf: EECR Steel, 2011.
- NORGATE, T. *et al.* Biomass as a source of renewable carbon for iron and steelmaking. **ISIJ international**, Tokyo, v. 52, n. 8, p. 1472-1481, Jan. 2012.
- OLIVEIRA, A. C. *et al.* Optimization of charcoal production through control of carbonization temperatures. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 557-566, ago. 2013.
- OLIVEIRA, A. C. *et al.* Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.
- OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Caracterização do processo de fabricação de carvão em fornos de alvenaria. *In: PENEDO, W. R. (ed.). Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 63-102.
- PAULA, G. M. de. **Produção independente de Ferro-Gusa “Guseiros”**: relatório final. Ribeirão Preto: BNDS, 2014. 84 p. (Projeto Economia de Baixo Carbono).
- PENG, X. *et al.* Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 112, n. 2, p. 159-166, Apr. 2011.
- PEREIRA, B. L. C. *et al.* Efeito da carbonização da madeira na estrutura anatômica e densidade do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 26, n. 2, p. 545-557, abr./jun. 2016.
- PEREIRA, B. L. C. *et al.* Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 567-576, maio/jun. 2013b.
- PEREIRA, B. L. C. *et al.* Influence of chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, Okayama, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013a.
- PEREIRA, E. G. *et al.* Pyrolysis gases burners: Sustainability for integrated production of charcoal, heat and electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 75, p. 592-600, Aug. 2017.
- PICANCIO, A. C. S. *et al.* Controle do processo de produção de carvão vegetal para siderurgia. **Caderno de Administração**, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 1-17, jan./dez. 2018.

PINTO, R. G. D.; SZKLO, A. S.; RATHMANN. CO<sub>2</sub> emissions mitigation strategy in the Brazilian iron and steel sector—from structural to intensity effects. **Energy Policy**, Kidlington, v. 14, p. 380-393, Mar. 2018.

POHLMANN, J. G. *et al.* Combustion of eucalyptus charcoals and coals of similar volatile yields aiming at blast furnace injection in a CO<sub>2</sub> mitigation environment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 129, p. 1-11, Aug. 2016.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, abr./jun. 2011.

QI, J. *et al.* Segmented heating carbonization of biomass: Yields, property and estimation of heating value of chars. **Energy**, Oxford, v. 144, p. 301-311, Feb. 2018.

RAMOS, D. C. **Qualidade do carvão vegetal de clones de eucalipto para uso na produção de silício**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2018.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Lausanne, v. 37, n. 4/6, p. 129-281, May 2002.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Charcoal: a discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 143, p. 1-16, Oct. 2019.

RONSSSE, F.; NACHENIUS, R. W.; PRINS, W. Carbonization of Biomass. *In*: PANDEY, A. *et al.* **Recent advances in thermochemical conversion of biomass**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 293-323.

ROUSSET, P. *et al.* Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 10, p. 1890-1897, Oct. 2011.

SANTOS, S. F.O. M. *et al.* Life cycle analysis of charcoal production in masonry kilns with and without carbonization process generated gas combustion. **Sustainability**, Basel, v. 9, n. 9, p. 1-20, Sept. 2017.

SHAABAN, A. *et al.* Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. **Procedia Engineering**, Maryland Heights, v. 68, p. 365-371, 2013.

SIEBENEICHLER, E. A. *et al.* Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de *Eucalyptus cloeziana*. **Revista Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 8, n. 2, p. 82-94, maio 2017.

SILVA, L. F. F. *et al.* Seleção de espécie, temperatura e tempo de carbonização na produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros da Amazônia. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 40, p. 1-11, jun. 2020.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS (SINDIFER). **Anuário estático**: ano base 2019. Belo Horizonte: SINDIFER, 2020. 26 p.

SMITH, M. W. *et al.* Structural analysis of char by Raman spectroscopy: improving band assignments through computational calculations from first principles. **Carbon**, Elmsford, v. 100, p. 678-692, Apr. 2016.

SOARES, V. C. *et al.* Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 543-549, set. 2014.

SOMERVILLE, M.; JAHANSHAH, S. The effect of temperature and compression during pyrolysis on the density of charcoal made from Australian eucalypt wood. **Renewable Energy**, Oxford, v. 80, n. 8, p. 471-478, Aug. 2015.

SOUSA, D. V. D. *et al.* Dynamic of the structural alteration of biochar in ancient Anthrosol over a long timescale by Raman spectroscopy. **PLoS One**, San Francisco, v. 15, n. 3, p. 1-19, Mar. 2020.

STANGE, R. *et al.* Wood and charcoal anatomy of four *Myrtaceae* species. **Cerne**, Lavras, v. 24, n. 3, p. 190-200, jul./set. 2018.

SULIMAN, W. *et al.* Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 84, p. 37-48, Jan. 2016.

SUOPAJÄRVI, H. *et al.* Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 148, p. 709-734, Apr. 2017.

SUOPAJÄRVI, H. *et al.* Use of biomass in integrated steelmaking—Status quo, future needs and comparison to other low-CO<sub>2</sub> steel production technologies. **Applied Energy**, London, v. 213, n. 5, p. 384-407, Mar. 2018.

TAKESHITA, S.; JANKOWSKY, I. P. Redução na movimentação dimensional da madeira de Jatobá (*Hymenaea* sp.) e Muiracatiara (*Astronium* sp.) submetidas a tratamento térmico adicional. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 106, p. 345-352, jun. 2015.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods T 204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v. 1.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 595-606, Feb. 2010.

TRAN, K. Q. *et al.* Simultaneously boosting the mass and fixed-carbon yields of charcoal from forest residue via atmospheric carbonization. **Energy Procedia**, Oxford, v. 105, p. 787-792, May 2017.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 55, p. 467-481, Mar. 2016.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Hymenaea courbaril* L.). **Scientia Agrária**, Curitiba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

TSANEVA, V. N. *et al.* A. Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy. **Carbon**, Elmsford, v. 80, p. 617-628, Dec. 2014.

TUSHAR, M. S. H. K. *et al.* Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 37, p. 97-105, Feb. 2012.

ULANOVSKII, M. L.; MIROSHNICHENKO, D. V. Sulfur in coal and its influence on the quality and consumption of coke in the blast furnace. **Coke and Chemistry**, New York, v. 51, n. 1, p. 51-56, Feb. 2008.

ÜNER, O.; BAYRAK, Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundodonax*. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 268, p. 225-234, Sept. 2018.

VEIGA, T. R. L. A. *et al.* Efeito do comprimento do corpo de prova nas propriedades mecânicas do carvão de *Eucalyptus*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 36, n. 88, p. 399-406, out./dez. 2016.

VEIGA, T. R. L. A. *et al.* Propriedades mecânicas de amostras individualizadas da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 46, n. 117, p. 107-114, mar. 2018.

VIEIRA, R. S. **Propriedades mecânicas da madeira de clones de *Eucalyptus* e do carvão vegetal produzido entre 350°C e 900°C**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

VOLPE, R. *et al.* Evolution of chars during slow pyrolysis of citrus waste. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 158, p. 255-563, Apr. 2017.

WANG, L. *et al.* Study of CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biocarbon produced at different conditions. **Energy Procedia**, Oxford, v. 142, p. 991-996, Dec. 2017.

WATAKABE, S. *et al.* Development of high ratio coke mixed charging technique to the blast furnace. **ISIJ International**, Tokio, v. 46, n. 4, p. 513-522, Dec. 2006.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.

WHEELER, E.; BAAS, P.; GASSON, P. List of microscopic features for hardwood identification. **IAWA Bulletin**, Utrecht, v. 10, n. 3, p. 219-332, Jan. 1989.

WORLD STEEL ASSOCIATION (WORLDSTEEL). **Steel statistical yearbook**. China: World Steel Association, 2020. 128 p.

XIAO, J. *et al.* S/O-functionalities on modified carbon materials governing adsorption of water vapor. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 117, n. 44, p. 23057-23065, Oct. 2013.

XIN, S. *et al.* Chemical structure evolution of char during the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 116, p. 263-271, Nov. 2015.

XU, D. *et al.* Transition characteristics 476 of a carbonized wood cell wall investigated by scanning thermal microscopy (SThM). **Wood Science and Technology**, New York, v. 51, n. 4, p. 831-843, May 2017.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Guildford, v. 86, n. 12/13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

YU, X. Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 22, p. 8545-8550, Nov. 2006.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, Barking, v. 176, n. 2, p. 288-291, Jan. 2015.

ZHAO, B. *et al.* Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 174, n. 6, p. 977-987, Feb. 2018.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, Leeds, v. 90, n. 6, p. 902-913, Dec. 2017.

ZHAO, Y. *et al.* Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 141, n.1, p. 54-60, Jan. 2016.

ZORRILLA-MIRAS, P. *et al.* Environmental conservation and social benefits of charcoal production in Mozambique. **Ecological Economics**, Amsterdam, v. 144, p. 100-111, Feb. 2018.

## ANEXO A - TABELAS

Tabela 1 - Resumo da análise de variância para o teor de umidade do carvão vegetal

FV	GL	Quadrado Médio
Umidade (U)	5	46,9*
Temperatura (T)	3	1,043*
U x T	18	0,043*
Resíduo	48	0,004
Total	71	
Média		5,8
CV (%)		5

\* significativo em nível de 95% de probabilidade.

Tabela 2 - Resumo da análise de variância para a resistência à compressão paralela e perpendicular do carvão vegetal

FV	GL	Quadrado Médio	
		Fc0	Fc90
Umidade (U)	5	109,24 <sup>ns</sup>	1,90 <sup>ns</sup>
Temperatura (T)	3	6,37*	0,11*
U x T	18	4,18 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>
Resíduo	56	5,07	0,06
Total	143		
Média		8,97	1,07
CV (%)		25,09	31,29

Fc0: Resistencia à compressão paralela; Fc90: Resistencia à compressão perpendicular. \* e <sup>ns</sup>: significativo e não significativo em nível de 95% de probabilidade.

Tabela 3 - Resumo da análise de variância para a friabilidade à compressão do carvão vegetal

FV	GL	Quadrado Médio
Umidade (U)	5	6,72 <sup>ns</sup>
Temperatura (T)	3	432,10*
U x T	18	6,76 <sup>ns</sup>
Resíduo	56	7,18
Total	143	
Média		20,17
CV (%)		13,28

\* e <sup>ns</sup>: significativo e não significativo em nível de 95% de probabilidade.