

AVALIAÇÃO DO USO DE BIOMASSAS RESIDUAIS NA RECICLAGEM DE CAREPA VIA AUTORREDUÇÃO

Eduardo Kercher de Oliveira – eduardo.kercher@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Siderurgia
Av. Bento Gonçalves, 9500
90650001 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Vicente Martín Biason – vicente.biason@yahoo.com.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Siderurgia

Bruno Deves Flores – bruno.flores@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Siderurgia

Eduardo Osório – eosorio@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Siderurgia

Antônio Cezar Faria Vilela – vilela@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Siderurgia

Resumo: O setor siderúrgico é um dos maiores responsáveis por emissões de CO₂, sendo responsável por cerca de 7% das emissões de gases de efeito estufa (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018). Uma das alternativas para reduzir este impacto é a diminuição do uso de combustíveis fósseis no processo, que faz uso de grandes quantidades de carvão mineral. A reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos é outra relevante alternativa na redução das emissões de CO₂, tanto direta quanto indiretamente, ao minimizar a necessidade de recursos naturais e na economia de energia em processos e transporte. Este trabalho avalia a reciclagem de um resíduo siderúrgico (carepa) em misturas autorredutoras contendo carvões vegetais de duas biomassas (eucalipto e pelete de bagaço cana de açúcar) e compara os resultados com uma mistura contendo carvão mineral (antracito). Foram produzidos carvões vegetais das biomassas e avaliadas suas características, que se mostraram satisfatórias. Em seguida, foi estimado o teor de ferro da carepa via redução em termobalança e avaliação de diferentes misturas autorredutoras. Foi estabelecido que uma mistura contendo 15,67% de carbono fixo seria suficiente para reduzir o ferro presente na carepa. Esta medida foi replicada para os diferentes agentes redutores. A autorredução se mostrou como uma alternativa viável para a recuperação da carepa, atingindo graus de redução próximos ao esperado. Também, os métodos de redução com CO e testes de diferentes misturas de biomassa e carepa mostraram resultados convergentes. Os carvões vegetais apresentaram maior velocidade de reação e menores temperaturas de redução, como esperado devido a sua alta reatividade.

Palavras-chave: resíduos sólidos, biomassa, siderurgia.



INSTRUCTIONS EVALUATION OF THE USE OF WASTE BIOMASS IN RECYCLING MILL SCALE VIA SELF-REDUCTION

Abstract: The steel sector is one of the largest responsible for CO₂ emissions, being responsible for around 7% of greenhouse gas emissions (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018). One of the alternatives to reduce this impact is to reduce the use of fossil fuels in the process, which uses large quantities of mineral coal. Recycling solid steel waste is another relevant alternative for reducing CO₂ emissions, both directly and indirectly, by minimizing the need for natural resources and saving energy in processes and transport. This work evaluates the recycling of steel residue (mill scale) in self-reducing mixtures containing vegetable charcoal from two biomasses (eucalyptus and sugarcane bagasse pelete) and compares the results with a mixture containing mineral coal (anthracite). Vegetable charcoal from biomass was produced and its characteristics were evaluated, which were satisfactory. Then, the iron content of the scale was estimated via thermobalance reduction and evaluation of different self-reducing mixtures. It was predicted that a mixture containing 15.67% fixed carbon would be sufficient to reduce the iron present in scale. This measurement was replicated for the different reducing agents. Self-reduction was shown to be a viable alternative for recovering scale, achieving reduction levels close to those expected. Also, the CO reduction methods and tests of different mixtures of biomass and care showed convergent results. Vegetable charcoals showed a higher speed of occurrence and lower reduction temperatures, as expected due to their high reactivity.

Keywords: solid waste, biomass, steel industry.

1. INTRODUÇÃO

O setor siderúrgico é um dos maiores responsáveis por emissões de CO₂, sendo responsável por cerca de 7% das emissões de gases de efeito estufa. Para cada tonelada de aço produzida são emitidas cerca de 1,9 toneladas de gás carbônico. (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2018). Segundo Ariyama e Sato (2006), uma das alternativas para reduzir este impacto está diretamente ligada à diminuição do uso de combustíveis fósseis e agentes redutores no processo, que faz uso de grandes quantidades de carvão mineral.

Uma boa alternativa está na substituição parcial do carvão mineral por biomassa ou carvões vegetais, especialmente em países que produzam grandes quantidades destes produtos (MANDOVA, 2018). A biomassa é considerada uma fonte renovável de energia e é neutra no aspecto das emissões, tendo em vista que as plantas captam a mesma quantidade de CO₂ na sua fase de crescimento que é gerada no seu uso. Segundo Capos et al. (2018), a utilização de biomassa tem potencial de diminuir em até 40% as emissões na etapa de produção de ferro primário em altos-fornos.

O Brasil é um grande expoente quando o assunto é carvão vegetal devido ao clima favorável e grandes áreas com potencial de plantio das chamadas florestas energéticas. As principais espécies utilizadas são os eucaliptos, porém outras espécies tem sido alvo de estudos para produção de carvão vegetal. Por ter um setor agroindustrial pujante, o país gera uma grande quantidade de resíduos pós-colheita, podendo chegar a até 30% da produção em termos de peso (CAMPOS et al., 2018), sendo uma boa opção para o uso energético.

A reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos é outra relevante alternativa na redução das emissões de CO₂, tanto direta quanto indiretamente, ao minimizar a necessidade de recursos naturais e na economia de energia em processos e transporte. Segundo dados do Instituto Aço Brasil (2019) para cada tonelada de aço bruto produzido foram gerados 629,5 kg



de resíduos e co-produtos. Atualmente, estimulada pelas crescentes exigências do mercado e pela legislação ambiental, a indústria vem se modernizando e buscando cada vez mais recuperar o ferro e outros elementos de interesse (Fe, Zn, Cr, Ni, etc) contido nestes resíduos sólidos e assim obter tanto ganhos econômicos quanto ambientais (REIS, 2008).

Um dos resíduos produzidos no processo siderúrgico é a carepa. Ela é formada nas etapas de lingotamento e conformação mecânica quando o aço é exposto a uma atmosfera oxidante e gradientes térmicos, formando uma camada superficial de óxidos de ferro. Este resíduo costuma ser recuperado e utilizado como matéria-prima em plantas de sinterização nas usinas integradas. Porém no sul do Brasil, onde existem apenas usinas semi-integradas operando fornos elétricos, este resíduo não é recuperado na própria planta e grandes volumes são gerados diariamente.

Boa parte dos resíduos gerados na siderurgia apresenta baixa granulometria, o que se mostra como um desafio na sua recuperação. Com isso, desde a década de 70, o processo de aglomeração se mostra como uma boa alternativa para sua reciclagem. Neste processo, partículas de granulometria fina são transformadas em corpos coesos com tamanho e forma adequada para o uso siderúrgico através de mecanismos físicos e/ou químicos (BAGATINI, 2011). Segundo MacDougall (1973), a aglomeração traz como benefícios o aumento da densidade de carga, facilitando seu manuseio e transporte, e a intensificação das reações sólido-gás ou sólido-líquido. Os principais processos utilizados são a pelotização e a briquetagem.

A autorredução tem se mostrado como uma alternativa a obtenção de ferro primário via alto forno, dispensando o uso do coque (redutor de origem fóssil). Este consiste em proporcionar uma mistura de material carbonáceo e óxidos de ferro que contenha material suficiente para o fornecimento de carvão e para que as reações de obtenção do metal ocorram. A redução do metal ocorre devido a alta pressão parcial dos gases redutores no interior do aglomerado (BAGATINI, 2011).

Aglomerados autorredutores favorecem o aumento da velocidade de reação, podendo trazer avanços tecnológicos para diversos processos pirometalúrgicos existentes. Além disso, por utilizar produtos de baixa granulometria, são uma alternativa viável para a recuperação de resíduos siderúrgicos como os pós e lamas, além de possibilitar a utilização de materiais redutores alternativos (D'ABREU, 2008).

Este trabalho faz parte de um projeto maior no qual será estudada a autorredução de briquetes contendo diferentes resíduos siderúrgicos e biomassas visando o reaproveitamento dos rejeitos e o uso de combustíveis renováveis. O objetivo deste trabalho foi abalar misturas autorredutoras contendo um resíduo siderúrgico (carepa) e duas fontes alternativas de agente redutor (carvão de eucalipto e carvão de pelete de bagaço de cana) buscando contribuir para práticas mais sustentáveis na indústria siderúrgica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

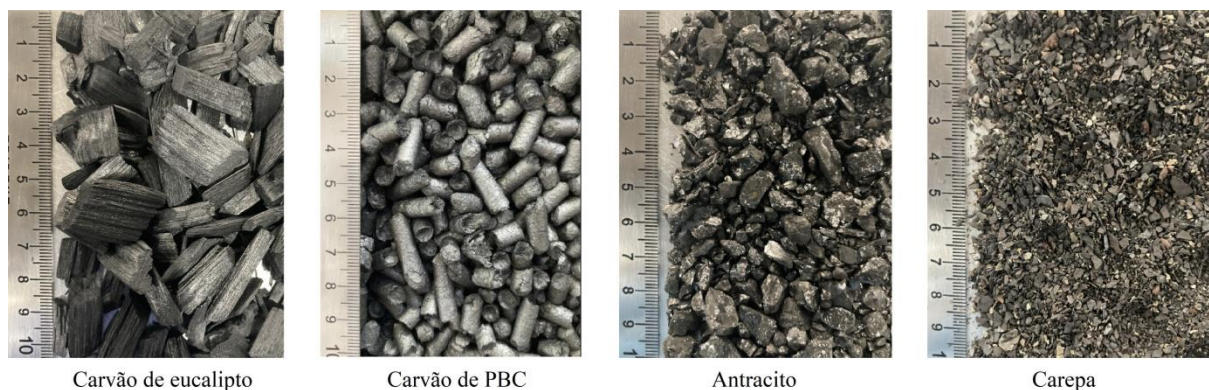
2.1. Matérias-primas

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas biomassas: cavacos de eucalipto e peletes de bagaço de cana de açúcar. Os materiais foram recebidos com alto teor de umidade, então foram secos em estufa a 35°C até que atingissem a umidade de equilíbrio. Por quarteamento foram separadas amostras de aproximadamente 200 gramas para produção do carvão vegetal via pirólise. A fim de comparação, foi utilizada uma amostra de carvão mineral tipicamente utilizado em processos siderúrgicos. Como fonte de ferro foi utilizada uma amostra de carepa de



lingotamento contínuo que também passou por secagem e quarteamento. A Figura 1 mostra os carvões e a carepa.

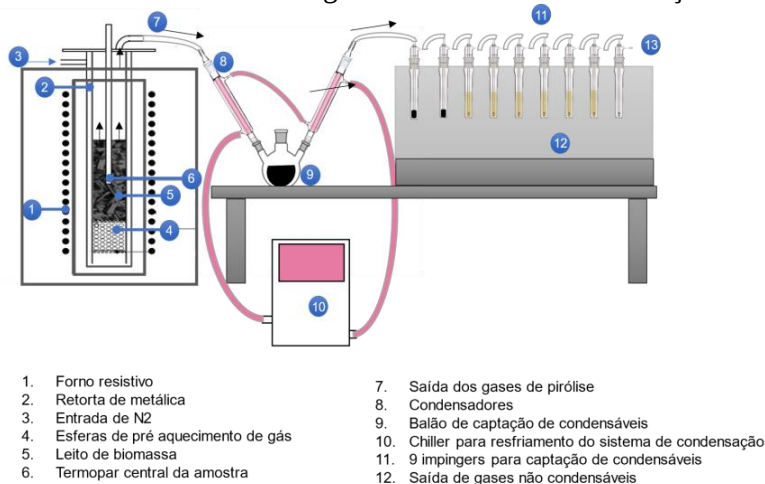
Figura 1 - Materiais



2.2. Carbonização das biomassas

As biomassas foram tratadas termicamente no LaSid/UFRGS em um forno resistivo vertical com reator de aço inoxidável de 700 mm de diâmetro conectado a um sistema de condensação de bio-óleo para que fossem calculadas os respectivos rendimentos de carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis. A Figura 2 apresenta uma representação deste sistema e uma visão real do mesmo.

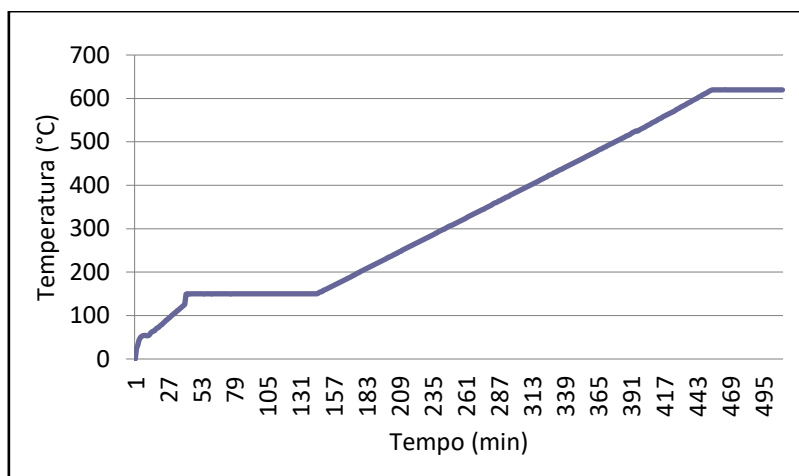
Figura 2 - Sistema de carbonização de biomassas.



Para a obtenção de carvões vegetais, as biomassas passaram por pirólise lenta. O experimento aconteceu em atmosfera inerte, com vazão de nitrogênio de 2 l/min tendo início com um aquecimento da temperatura ambiente até 150°C a 3 °C/min ficando nessa temperatura por 1 hora. Em seguida, o forno foi aquecido até 620°C na mesma taxa de aquecimento e permanecendo nessa temperatura até que a amostra atingisse 600°C. Os ensaios duraram aproximadamente 4 horas e 20 minutos. O perfil térmico típico dos ensaios obtido a partir das medições de temperatura dos termopares do forno e central da amostra é apresentado na Figura 3. Após atingir a temperatura alvo, as amostras foram resfriadas em ambiente inerte com a mesma vazão de nitrogênio.



Figura 3 - Perfil de aquecimento do forno.



2.3. Caracterização dos carvões

Os carvões vegetais e o antracito foram caracterizados visando a determinação de seus teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (por diferença) via análise imediata seguindo os procedimentos descritos na Norma ISO 17246 (2010). Além disso, foi realizado um ensaio de poder calorífico para determinar o calor produzido pela combustão completa do material a volume constante com uma bomba calorimétrica segundo a norma ISO 1928 (2020).

2.4. Determinação dos teores de oxigênio redutível e ferro total da carepa

O teor de oxigênio redutível presente na carepa foi determinado por meio de ensaios de redução utilizando CO, representando o oxigênio associado ao ferro e que deve ser eliminado pelo carbono em misturas autorredutoras. A análise para determinação do teor de oxigênio redutível na carepa foi conduzida através de termogravimetria em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 409 PC, no LaSid/UFRGS. Uma amostra de 87 mg foi submetida a um processo de aquecimento inicial em atmosfera inerte, com uma vazão constante de 80 ml/min de nitrogênio, até atingir 1100°C, seguindo uma taxa de aquecimento de XX °C/min. Posteriormente, o gás inerte foi substituído por monóxido de carbono (CO), um agente redutor, para promover a redução do ferro presente na amostra. O percentual de massa perdida nessa fase foi diretamente atribuído ao oxigênio redutível presente na carepa, indicando a quantidade de ferro disponível para redução.

A estimativa do teor total de ferro na carepa foi realizada medindo-se o ganho de massa decorrente da substituição do gás CO por ar sintético imediatamente após a etapa de redução anteriormente descrita. A estimativa do teor total de ferro na carepa foi baseada na premissa de que todo o ganho de massa é resultado da reoxidação do ferro para formar a fase hematita (Fe₂O₃). Portanto, o teor de ferro pode ser determinado por meio de um balanço estequiométrico.

2.5. Ensaios de autorredução via TGA

Foram propostos ensaios de autorredução utilizando misturas entre carepa e os redutores em estudo, com dois objetivos distintos. O primeiro teve como propósito determinar a relação ótima entre a quantidade de carepa e a quantidade de redutor. O segundo objetivo foi comparar o desempenho dos diferentes redutores em relação às velocidades e temperaturas típicas de redução.



Todos os ensaios de autorredução foram conduzidos utilizando uma termobalança, na qual as misturas autorredutoras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1100 °C. Em um primeiro momento foram aquecidas até 650° a uma taxa de aquecimento de 40 °C/min e em seguida até 1100°C a 10°C/min, em uma atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 80 ml/min.

A determinação da relação ótima entre a carepa e o redutor foi realizada exclusivamente para a amostra de biocarvão derivada de eucalipto. Durante esses ensaios, as proporções entre os materiais foram variadas conforme detalhado na Tabela 1. Posteriormente, a relação ótima entre a carepa e o carbono fixo, obtida a partir do primeiro conjunto de ensaios com eucalipto, foi replicada nos testes subsequentes com o biocarvão proveniente de peletes de bagaço de cana e com o antracito.

Visando determinar a mistura ótima, foram feitos ensaios em termobalança com misturas de carepa e carvão de eucalipto em diferentes razões conforme a Tabela 1. As misturas foram aquecidas até 1100°C na taxa de 40°C/min e foram mantidas nessa temperatura até que a redução fosse completa. Os ensaios foram realizados a vazão constante de 80 ml/min de nitrogênio.

Tabela 1 - Misturas de carepa e carvão de eucalipto.

Mistura	1	2	3	4	5
Carepa	90%	85%	82%	80%	75%
Carvão de eucalipto	10%	15%	18%	20%	25%

Quanto maior a perda de massa, maior deve ser o grau de redução da mistura. Então, com os resultados obtidos nos ensaios com carvão de eucalipto, foi escolhida uma mistura ótima e, com base no seu percentual de carbono fixo, os ensaios foram replicados para o carvão de pelete de bagaço de cana e antracito para vias de comparação.

3. RESULTADOS

3.1. Carbonização das biomassas

As biomassas passaram por um processo de carbonização via pirólise lenta, conforme explicado anteriormente e foram medidos os rendimentos gravimétricos de cada um dos produtos gerados: carvão, vapores condensável e não condensáveis. Os resultados são apresentados na Tabela 2. O eucalipto apresentou melhor rendimento em termos de carvão, como já era esperado dado sua ampla utilização na produção de carvões vegetais (SOARES, 2014).

Tabela 2 - Rendimentos de carbonização.

Rendimentos	Carvão	Condensável	Não condensável
Eucalipto	27,63%	40,18%	32,19%
Pelete de bagaço de cana	25,72%	46,71%	27,57%

3.2. Caracterização dos carvões

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização dos carvões vegetais e do antracito em termos de análise imediata e poder calorífico. O carvão vegetal de eucalipto apresentou ótimos resultados tendo, inclusive, maior teor de carbono fixo e poder calorífico que o antracito e menor teor de cinzas. Além disso, apresentou maior teor de matéria volátil que tem potencial para ser reaproveitado para fins energéticos. Por outro lado, o carvão de pelete de bagaço de cana apresentou números inferiores de carbono fixo e um alto teor de cinzas.



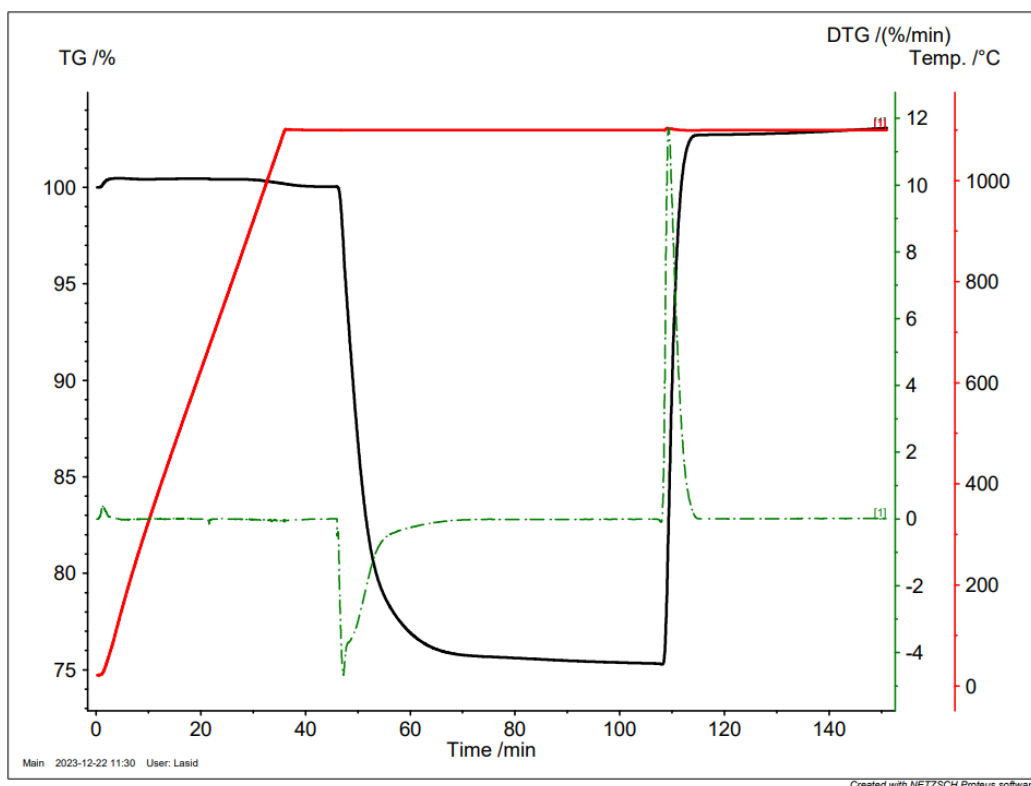
Tabela 3 - Caracterização dos carvões.

	ANTRACITO	EUCALIPTO	PBC
Análise Imediata (ASTM D3172)			
Umidade (%)	4,59	5,85	2,03
Cinzas, % (b.s.)	9,54	0,68	12,12
Matéria volátil, % (b.s.)	6,17	12,34	11,72
Carbono fixo, % (b.s.)	84,30	87,06	75,87
PCS			
Poder calorífico superior, MJ/kg (b.s.)	27,42	32,49	29,84

3.3. Determinação dos teores de oxigênio redutível e ferro total da carepa

A Figura 4 mostra os resultados da redução da carepa em ambiente redutor com monóxido de carbono (CO). Os resultados indicaram uma perda de massa de 24,71% de perda de massa na fase redutora do experimento. Considerando a estequiometria das reações de redução do óxido de ferro (FeO), seriam necessários entre 18,54% e 9,27% de carbono em uma mistura de carepa e carvão reduzir os óxidos presentes no material. Na fase de oxidação, houve o incremento de 27,74% de massa, indicando que 3,02% do metal já estavam na metálica na carepa.

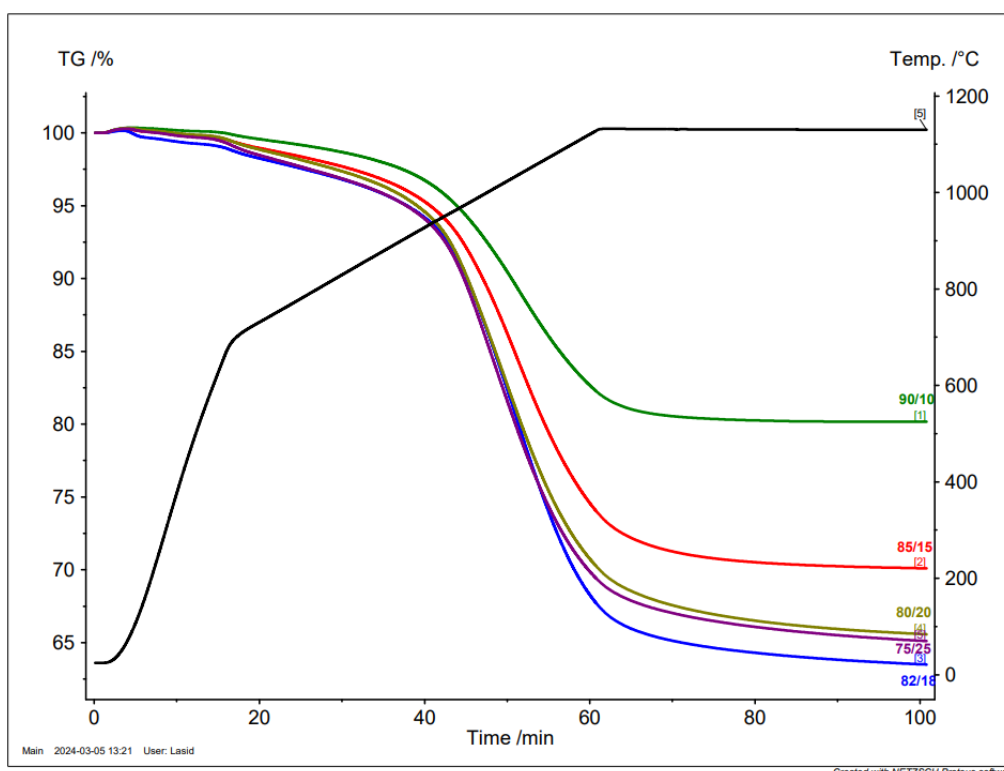
Figura 4 - Redução da carepa a CO.



3.4. Ensaio de autorredução via TGA

Os ensaios de autorredução das misturas de carepa e carvão de eucalipto mostraram que a mistura com maior perda de massa e, respectivamente maior grau de redução da carepa foi a que continha 18% de carvão. Os resultados são apresentados na Figura 5. Considerando os 87,06% de carbono fixo deste carvão, seriam 15,67% de carbono presentes na mistura. Número este que se aproxima dos 18,54% calculados no capítulo anterior. Esta diferença pode indicar a presença de outros óxidos presentes na carepa na forma de impurezas.

Figura 5 - Autorredução das misturas de carepa e carvão de eucalipto.



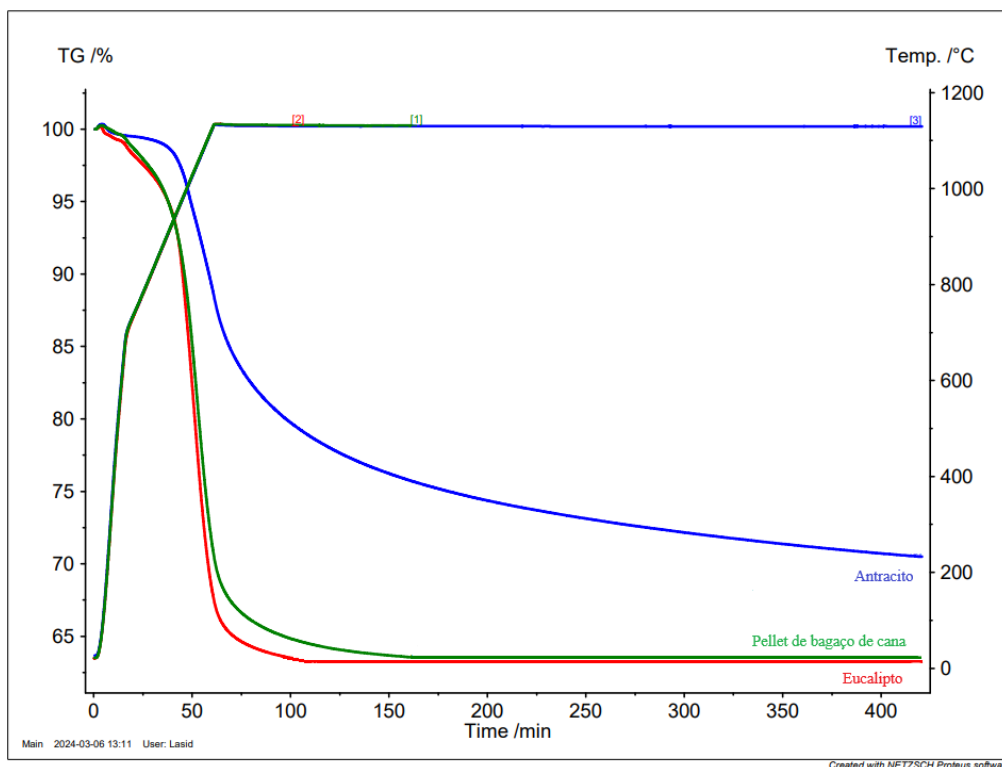
Com base no valor de carbono fixo da mistura de melhor desempenho no ensaio anterior, foram feitas as misturas de carepa com carvão de pelete de cana de açúcar e antracito conforme a Tabela 4. Os resultados obtidos na autorredução em termobalança dos diferentes agentes redutores são apresentados na Figura 6.

Tabela 4 - Misturas autorredutoras.

Ag. Redutor	Carvão	Carepa
Eucalipto	18%	82%
Pelete de bagaço de cana de açúcar	18,6%	81,4%
Antracito	20%	80%



Figura 6 - Eucalipto x Pelete de bagaço de cana x Antracito.



Conforme observado, os carvões vegetais são mais reativos que o antracito, fazendo com que a redução tenha início em temperaturas inferiores e ocorra com maior velocidade de reação. Além disso, o antracito não atingiu a perda de massa esperada, o que pode ter ocorrido pelo fato de o ensaio não ter tido tempo suficiente ou pela não redução do material. Os resultados do antracito merecem investigação com o aumento do tempo de ensaio e teste de diferentes misturas de antracito e carepa.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A autorredução se mostrou como uma alternativa viável para a recuperação da carepa, atingindo graus de redução próximos ao esperado conforme os ensaios de termobalança. Além disso, os métodos de redução via CO e testes de diferentes misturas de biomassa e carepa mostraram resultados convergentes. Por fim, os carvões vegetais apresentaram maior velocidade de reação e menores temperaturas de redução, como esperado devido a sua alta reatividade. O estudo será continuado replicando estes mesmos testes para outro resíduo siderúrgico, o pó de aciaria elétrica, e em maior escala com briquetes autorredutores.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Laboratório de Siderurgia da UFRGS pela estrutura disponibilizada e a CAPES que é responsável pelas bolsas de mestrado.

REFERÊNCIAS

ARIYAMA, T.; SATO, M. Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works. v. 46, n. 12, p. 1736–1744, 2006.



BAGATINI, Maurício Covcevich. Estudo de Reciclagem da Carepa através de Briquetes Autorredutores para uso em Forno Elétrico a Arco. 2011.

BAGATINI, Maurício Covcevich et al. Characterization and reduction behavior of mill scale. **Isij International**, v. 51, n. 7, p. 1072-1079, 2011.

CAMPOS, Alex Milton Albergaria et al. Aspectos econômicos e ambientais do uso de biomassas na siderurgia. **SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIOS E MATÉRIAS-PRIMAS**, v. 48, p. 21-32, 2018.

D'ABREU, J. C.; MOURÃO, M. B.; COSTA, P. H. C.; JÚNIOR, J. H. N.; MARCHEZE, E.. **Curso de Auto-redução Carbo-metalotérmica – 7º Simpósio Brasil-Japão**, 2008.

FERREIRA, Suelem Daiane. Produção de gás redutor através da gaseificação do biochar produzido a partir da conversão termoquímica de biomassa para fins siderúrgicos. 2019.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Aço e sustentabilidade. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2019/08/Folder_AcoBrasil_Sustentabilidade_2019.pdf> Acesso em: 05 mar. 2024.

MACDOUGALL, J.A. Iron Recovey and Pollution Abatement Using Briqueting Circuits, **Proceeding, Institute for Briquetting Agglomeration**, v. 13, p. 23-36, 1973.

MANDOVA, H. et al. Global assessment of biomass suitability for ironmaking – Opportunities for co-location of sustainable biomass , iron and steel production and supportive policies, **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 27, n. May 2017, p. 23–39, 2018.

PAGIO, Mariana Zani et al. Caracterização de resíduos siderúrgicos visando à aplicação em matrizes cimentícias. **Ambiente Construído**, v. 22, p. 167-186, 2022.

REIS, Walter Luiz da Costa. Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica. - - São Carlos : UFSCar, 2008.

SOARES, Vássia Carvalho et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, p. 543-549, 2014.

WORLD STEEL ASSOCIATION. STEEL ' S CONTRIBUTION TO A LOW CARBON FUTURE AND CLIMATE RESILIENT SOCIETIES worldsteel position paper.

