

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIAS DE MINAS, METALURGIA
E DE MATERIAIS

**Caracterização Tecnológica de Carvão da Mina de Leão-II(Camada Inferior) para a
Geração de Carvões Pulverizados de Injeção em Ventaneiras(*PCI*), Brasil-RS**

Fortunato Lucas Quembo Raposo

Porto Alegre

2015

Fortunato Lucas Quembo Raposo

**Caracterização Tecnológica de Carvão da Mina de Leão-II(Camada Inferior) para a
Geração de Carvões Pulverizados de Injeção em Ventaneiras(PCI), Brasil-RS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

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

Orientador: Prof. Dr Carlos Hoffmann Sampaio

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice- Reitor: Rui Vicente Opperman

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Denise Carpena Dal Molin

Vice-Diretor: Carlos Eduardo Pereira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIAS DE MINAS, METALURGIA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Telmo Roberto Strohaecker

Ficha Catalográfica

R219c Raposo, Fortunato Lucas Quembo

Caracterização tecnológica de carvão da mina de Leão II (camada inferior) para a geração de carvões pulverizados de injeção em ventaneiras (PCI); Brasil-RS/Fortunato Lucas Quembo Raposo. -2015.

112f.:il.color.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

Orientador: Carlos Hoffmann Sampaio.

Coorientador: Eduardo Osório.

1. Carvão: Mina do Leão (RS). 2. Carvão: Caracterização. 3. Indústria Siderúrgica. I. Sampaio, Carlos Hoffmann, orient. II. Osório, Eduardo, coorient. II. Título.

CDU: 662.74(043)

Fortunato Lucas Quembo Raposo

Caracterização Tecnológica de Carvão da Mina de Leão-II(Camada Inferior) para a Geração de Carvões Pulverizados de Injeção em Ventaneiras(PCI), Brasil-RS

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio-PPGE3M/UFRGS

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Aprovado em: 17/12/2015

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Otávio Petter - PPGEM/UFRGS

Dr. Paulo Ricardo Nunes de Conceição– LAPROM/UFRGS

Prof^a Dr.^a. Gelsa Edith Navarro Hidalgo- UNILASALLES

Dedico este trabalho a minha esposa Ivone Nhamande, meus filhos: Fortunato, Sérgio e meu sobrinho Lucas, pelo encorajamento, amor e carinho prestados, bem como a compreensão nos momentos da minha ausência durante a formação no Brasil.

AGRADECIMENTOS

- À Deus pela saúde concedida ao longo da minha carreira estudantil no Brasil- RS.
- Ao meu orientador professor Doutor Ing. Carlos Hoffmann Sampaio pelo seu apoio científico, moral e paciência ao longo da realização da minha formação e realização da dissertação. Ainda tenho a agradecer a confiança que depositada, a partir do momento em que me aceitou como aluno do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPG3M).
- Ao co-orientador Professor Doutor Eduardo Osório que contribuiu com os seus conhecimentos científicos para o enriquecimento do trabalho.
- Ao professor Doutor Ing. Carlos Petter pelo apoio científico e encorajamento ao longo da minha formação.
- A professora Dra Gelsa Edith Navarro Hidalgo, pelo apoio científico, moral, material e pela disponibilização do instrumento para Análise elementar Macro Vario e B. Calorimétrica.
- À Universidade Pedagógica-Moçambique em nome do Reitor Rogeiro Uthui ao apostar na formação do quadro docente.
- À CNPq pelo financiamento da Bolsa.
- À UFRGS e LAPROM pela qualidade e ensino de excelência.
- Aos pesquisadores do Dr. Gerson Miltzarek e Dr. Paulo Conceição pelo apoio e aprendizado em trabalho com meio-densos, análises de carvão e análise de dados respectivamente.
- Ao professor Dr-Ing Antônio Cezar Faria Vilela, pelas valorosas sugestões dadas.
- À minha família no geral e particularmente a minha mãe: Maria Estrela, minha esposa: Ivone e meus irmãos e meus sobrinhos pela força, amor e carinho.
- Ao meu compadre doutorando Edson Fernandes Raso pela força e apoio em revisão.
- À bolsista de mestrado Ariane Kuerten pela sua contribuição na revisão do trabalho.
- Aos bolsistas de doutorado do laboratório de Processamento (LAPROM), nomeadamente: Weslei, Moacir contribuições científicas e mestrando Aaron pelo ensinamento na formatação.
- Aos bolsistas de doutorado e pós-doutoranda, do Laboratório de Siderurgia (LASID), nomeadamente: René; Claudia Barbieri; Bruno Flores e Juliana Pohlmann, contribuições científicas.
- Aos meus amigos e compatriotas: Nota; Maurício e Selemane pela força e apoio revisão do trabalho e outros que não foram aqui mencionados endereço a minha humilde gratidão.

“O homem que sabe reconhecer os limites da sua própria inteligência esta mais perto da perfeição”.

Johann Goethe

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS	v
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	3
1.2 OBJETIVOS	5
1.2.1 Objetivo geral	5
1.2.2 Objetivos específicos	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 ÁREA DE ESTUDO	7
2.1.1 Localização	7
2.1.2 Clima regional	8
2.1.3 Reservas de carvão no mundo e principais jazidas de carvão no Brasil	9
2.2.1 Geológica dos Carvões do período Gonduânico e Período Carbonífero	12
2.3.2 Características Geológicas das Jazidas dos Carvões Brasileiros	13
2.3.3 Estratigrafia da Bacia do Paraná no Estado do RS	14
2.3.4 Geologia dos Carvões da Jazida de Leão	16
2.3.5 Estratigrafia na região da Mina Leão II	19
2.3.6 Características do carvão da Mina de Leão II	19
2.4 CARVÃO MINERAL: CONCEITOS E ASPECTOS GERAIS	20
2.4.1 Composição química do carvão	21
2.4.2 Origem e processos de formação carvão mineral	22
2.5 CARBONIFICAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E IMPUREZA DO CARVÃO MINERAL	23
2.5.1 Carbonificação	23
2.5.2 Classificação	24
2.5.3 Impurezas de carvão mineral	26
2.6 ANÁLISES PARA O ESTUDO DE CARVÃO MINERAL	27
2.7 TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA	28
2.7.1 Combustão de carvão pulverizado	28
2.7.2 Combustão de carvão em leito fluidizado	29
2.7.3 Gaseificação de carvão integrada com ciclo combinado	30
2.8 CARVÕES NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	30
2.8.1 Processo de coqueificação	32
2.8.2 Carvão pulverizado para injeção no alto-forno	37
2.8.3 Características dos carvões para injeção nas ventaneiras do alto-forno	37
2.9 BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS	55
2.10 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PARA BENEFICIAMENTO: TESTE DE AFUNDA-FLUTUA	56
2.10.1 Fracionamento densimétrico usando líquidos densos	56
2.10.2 Os materiais usados na confecção de líquidos densos	58

2.10.3 Curvas de caracterização do carvão	63
2.10.4 Aplicações.....	65
2.11 CONTROLE E AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE SEPARAÇÃO	65
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 COLETA DE CARVÃO BRUTO NA MINA DE LEÃO II	68
3.2 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	68
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS MACERAIS	72
3.5 ANÁLISE IMEDIATA DAS AMOSTRAS	73
3.6 ANÁLISE ELEMENTAR.....	74
3.7 PODER CALORÍFICO.....	74
3.8 ELABORAÇÃO E ANÁLISE DAS CURVAS DE LAVABILIDADE	75
3.9 ÍNDICE DE INCHAMENTO LIVRE [FREE SWEELING INDEX(FSI)].....	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE LAVABILIDADE E NGM.....	77
4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ANÁLISE IMEDIATA	83
4.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DA ANÁLISE ELEMENTAR.....	90
4.4 ANÁLISE DO RESULTADO DE PODER CALORÍFICO	94
4.5 ANÁLISE PETROGRÁFICA	95
4.5.1 Composição Petrográfica dos Macerais	95
4.5.2. Refletância da Vitrinita e Grau de Carbonificação (<i>Rank</i>).....	97
4.6 ANÁLISE DO ÍNDICE INCHAMENTO LIVRE	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS	105
APÊNDICE	112

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização do carvão da mina de Leão II-camada inferior, com a finalidade de gerar carvão pulverizado para a injeção nas ventaneiras do alto-forno na indústria siderúrgica. Esta prática visa diminuir o custo do coque, através do aumento da taxa de substituição do coque por carvões brasileiros de baixo *rank*. Para o estudo foram realizados ensaios de beneficiamento, análise imediata e elemental, poder calorífico, análise petrográfica e índice de inchamento livre. Na 1ª etapa de ensaios de beneficiamento, usaram-se densidades entre: 1,3-2,4g/cm³, com intervalo de diferença de 0,1 e 0,2 para as densidades de 1,3-1,9 e 2,0-2,4 g/cm³, respectivamente. Verificou-se que a fração de densidade 1,3 g/cm³ apresentou uma menor recuperação (2,0%) e um teor de cinzas de 4,3%. As maiores massas foram obtidas nas densidades de 1,4; 1,5 e 2,4 g/cm³, com recuperação de 11,1%;14,3% e 22,2% e teores de cinzas de 14,9%; 24,3% e 83,4%, respectivamente. Foram escolhidas as frações de densidades 1,4 e 1,5 g/cm³ com maior recuperação na 1ª etapa e com teor de cinzas em torno de 12 a 18%, conforme as curvas lavabilidade. Na 2ª etapa foi flutuado o carvão nas densidades de interesse escolhidas para o PCI e obtiveram-se recuperações mássicas de 13,11% e 27,00%, respectivamente. Assim as recuperações das médias ponderadas corresponderam a 22,46% para os carvões de interesse com alto teor de matéria carbonosa enquanto para as frações indesejadas obteve-se 80,45% em massa. A partir da análise imediata foram obtidos os teores das frações densidades flutuadas de 1,4 e 1,5 g/cm³, obteve-se os seguintes teores: U%-14,45%; Cz(%bs)-15,22%;MV(bs)-36,04%; MV(bsic)- 42,51%; CF(bs) -50,54% e CF(bsic)-59,6%. As médias da análise elemental obtida das duas frações foram: enxofre total-0,54%, hidrogênio total-5,44% e carbono total-56,74%, respectivamente. O poder refletor da vitrinita médio foi de 0,46 a 0,48% Ro, sendo classificado como sub-betuminosoB de acordo com a ASTM. O valor do poder calorífico médio foi de 5462 kcal/kg. A fração FL 1,4 é levemente aglutinante com 0,5 de perfil de inchamento, pois concentrou mais vitrinita e perfil zero (0) para fração de FL 1,5g/cm³ e NB, não sendo aglutinante. A partir dos resultados o carvão de leão II apresenta altos voláteis, bom poder calorífico superior; baixo S<1% e teores de cinzas e umidade razoáveis após beneficiamento em densidade de 1,4 a 1,5g/cm³. Assim pode ser usado para PCI, mas há necessidade de se fazer a devida mistura com carvão de médio e/ou alto *rank* para ajustar algumas propriedades de interesse de acordo com as exigências de cada alto-forno.

Palavra-chaves: *Rank* do carvão. Qualidade do Carvão. Parâmetros para *PCI*. Alto-forno.

ABSTRACT

The present study concerns itself with the characterization of coal from the mine of Leão II (lower layer), for use in the steel industry with the purpose of generating pulverized coal for injection in the blast furnace. This practice is intended to reduce the cost of coke, by increasing the rate of replacement of Coke by Brazilian low-rank coals. For the study, were carried processing trials, proximate(%) and ultimate(%) analysis, calorific value, petrographic analysis and free swelling index. In the first step of processing tests, it was used density in between densities: 1.3-2, 4 g/cm³, with range of difference of 0.1 and 0.2 to 1.3 densities-1.9 and -2.0 2.4 g/cm³, respectively. It was found that the fraction of 1.3 g/cm³ density showed a minor recovery (2.0%) and an ash content of 4.3%. The biggest masses were obtained in 1.4; 1.5 and 2.4 g/cm³ densities, with 11.1%; 14.3% and 22.2% recovery and 14.9%; 24.3% and 83.4% ash content, respectively. There were chosen the fractional density 1.4 and 1.5 g/cm³ with greater recovery on the first step and with ash content around 12 to 18%, as the washability curves. The second stage was floated coal in densities of interest chosen for PCI and led to mass recalls of 13.11% and 27.00%, respectively. So recoveries of weighted averages corresponded to 22.46% to the coals with high carbon content while the unwanted fraction was 80.45% by mass. From the immediate analysis were obtained the contents of the fractions of floated densities of 1.4 and 1.5 g/cm³, the following levels: U%- 14.45%; as (% bd)- 15.22%; VM (bd)- 36.04%; VM (daf)- 42.51%; FC(bd)- 50.54% and FC (daf)- 59.6%. The averages of the elemental analysis obtained from two fractions were: total sulphur- 0.54%, total hydrogen- 5.44% and total carbon- 56.74%, respectively. The vitrinite reflector medium power was of 0.46 to 0.48% Ro, being classified as Sub-bituminous B in accordance with the ASTM standard. The value of the calorific average was of 5462 kcal/kg. The fraction FL 1.4 is slightly binder with 0.5 swelling profile because it obtained more vitrinite and focused profile of zero (0) for FL1.5 g/cm³ fraction and NB not agglutinative. From the results the Leão II coal has it was obvious presenting high volatile, good upper calorific value; low levels of S<1% and ashes and humidity reasonable after processing in density of 1.4 to 1.5 g/cm³. So it can be used for PCI, but there is need to do proper mixture with medium carbon and/or high rank to set some properties of interest according to the requirements of each blast furnace.

Keywords: Rank of coal. Coal quality. PCI Parameters. Blast furnace.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais países de origem das importações do setor mineral em 2013	4
Figura 2-Localização da área de estudo	8
Figura 3-Principais bacias carboníferas do Brasil	9
Figura 4 - Disposição geográfica da Bacia do Paraná	12
Figura 5-Mina de carvão de Leão da Bacia de Paraná.....	15
Figura 6- Mapa geológico e coluna estratigráfica da região	18
Figura 7-Ilustração esquemática da formação de carvão	23
Figura 8- Estágios de carbonificação da matéria vegetal.....	23
Figura 9-Principais rotas de produção de aço	31
Figura 10- Zonas Constituintes do alto-forno	35
Figura 11-Principais reações de redução da carga metálica no interior do alto-forno	36
Figura 12- Operações unitárias de tratamento de minério	56
Figura 13- Procedimento sequencial de análise densimétrica.....	62
Figura 14- Fracionamento densimétrico de partículas usando um funil de separação	62
Figura 15 - Curva densimétrica segundo Henry – Reinhardt.....	64
Figura 16-Curva dos flutuados e curva dos afundados segundo Hery-Reinhardt	64
Figura 17- Curva Tromp	67
Figura 18-Amostra primária.....	68
Figura 19- Alguns equipamentos usados para o quarteamento da amostra primária	68
Figura 20- Esquema de preparação de amostras, ensaio e análise	69
Figura 21- Esquemas de montagem de experimento em 1ª etapa (a) e 2ª etapa(b).....	71
Figura 22-Instrumentos e frações de carvão obtidas no ensaio afunda-flutua	72
Figura 23- Equipamento usado para análise imediata	73
Figura 24-Equipamento de analisador elementar de marca Vario Macro	74
Figura 25- Bomba Calorimétrica.....	75
Figura 26-Escala completa de perfis padrão e seus números de FSI.....	76
Figura 27- Curva Densimétrica e <i>Near Gravity Material (NGM)</i> dos ensaios de Afunda-flutua	78
Figura 28- Curva dos Flutuados e curva dos Afundados	79
Figura 29- Aspectos característicos da matéria carbonosa e mineral	81
Figura 30-Relação do teor de enxofre em função da densidade de corte	82
Figura 31-Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra de carvão não beneficiado (NB).....	98
Figura 32-Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra FL1,4.....	98
Figura 33- Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra FL 1,5.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Produtos de origem mineral importados.....	4
Tabela 2- Escala geológica do tempo	11
Tabela 3-Tipos de plantas que formaram os carvões do hemisfério norte e do continente Gondwana.....	13
Tabela 4-Carta estratigráfica da Bacia do Paraná.....	16
Tabela 5- Principais unidades estratigráficas na região da concessão Leão II.....	19
Tabela 6-Média das análises de alguns combustíveis.....	21
Tabela 7-Valores médios das análises elementares	21
Tabela 8- Classificação dos carvões pelo <i>rank</i> do sistema americano(ASTM D388, 1972).....	25
Tabela 9-Classificação do carvão de acordo com a norma ASTM (ASTM D388, 1982).....	26
Tabela 10-Indicativo de especificações carvões para PCI	39
Tabela 11-Matéria volátil nos materiais carbonosos para coqueria (base seca).....	42
Tabela 12-Parâmetros de carvões para injeção em alto-forno	42
Tabelas 13 - Principais de líquidos orgânicos usados em ensaios de afunda-flutua e suas densidades	60
Tabela 14 - Densidades de alguns solventes usados em ensaios de afunda-flutua (a 25°C).....	61
Tabela 15- Reagentes utilizados nos ensaios de afunda-flutua	70
Tabela 16-Identificação original das amostras e seus respectivos números no sistema do laboratório	73
Tabela 17-Análise das massas flutuadas e afundada em relação ao teor de cinzas.....	77
Tabela 18- Análise comparada da recuperação de matéria carbonosa das frações flutuadas e afundadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm ³ resultante do pré-beneficiamento e análise das médias ponderadas massas da alimentação.....	83
Tabela 19-Análise imediata das frações beneficiadas e não beneficiadas (NB)	84
Tabela 20-Resultados de análise elementar das frações beneficiadas	91
Tabela 21- Análise elementar das frações beneficiadas em densidades de 1,4 e 1,5 g/cm ³	91
Tabela 22-Análise do poder calorífico das frações flutuadas em e afundadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm ³	94
Tabela 23- Resultados das análises petrográficas: poder refletor e variação dos grupos de macerais.....	95
Tabela 24 - Perfis de inchamento livre de carvões da mina Leão II, camada inferior obtidos por FSI.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

A-amostra.

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AF-Afundado.

apud-citado por.

as- ar seco.

ASTM- American Society for Testing and Materials.

AV- Alto volátil.

b.s- base seca.

BET- *specific surface area by BET analysis ou Analisador de área superficial BET.*

BOF- Blast Oxygen furnace ou Forno de conversores a oxigênio em português.

bsic- Base seca isenta de cinzas .

BV- Baixo volátil.

cal/g-caloria/grama.

C-Carbono.

CE-4200- Carvão de por energético 4200.

CE-4700 - Carvão de por energético 4700.

CE-5200- Carvão de por energético5200.

CF- Carbono fixo.

CF(%)-teor de carbono fixo.

CF(%bsic)-teor de carbono fixo base seca isenta de cinzas.

CF(%bsic)-teor de carbono fixo base seca isenta de cinzas.

CRM- Companhia Riograndense Mineradora.

Cz(%)-Teor Cinzas.

Czbs(%) -Teor de cinzas base seca.

Cz-cinzas.

daf-dry ash free.

db-dry basic.

dc-densidade de corte.

d-densidade.

DNPM- Direção Nacional processamento mineral.

DRI- Direct reduced Iron.

DTF-Drop Tube furnace.

et al- e outros.

FL 1,4-Carvão flutuado em densidade de 1,4 g/cm³.

FL 1,5 Carvão flutuado em densidade de 1,5 g/cm³.

FL-flutuado.

FOB-*Free on Board*-(Livre a bordo, ou seja, preço de venda do exportador colocado no navio, neste caso, no Brasil).

FSI- *Free swelling Index* ou em português Índice de Inchamento livre.

g/cm³-grama por centímetros cúbicos.

g-grama

HGI- *Hardgrove Index* ou capacidade de moabilidade em português.

H-Hidrogênio.

HT-Hemispherical temperature.

IBRAM- Instituto Brasileiro de Mineração.

IDT-*Initial deformation Temperature*.

I-Inertinita.

IM- isenta de matéria mineral.

In situ- no local.

j/g-Joules/grama.

Kcal/kg- quilo calorias por quilogramas.

Kg- quilograma.

K-Kelvin.

LAPROM- Laboratório de processamento mineral.

L-Liptinita.

mA.ac-Massa afundada acumulada.

Max- máximo.

MEC- Massa Equatorial Continental.

mF.ac-Massa flutuada acumulada.

Min- Mínima.

m-massa.

MM-Matéria mineral.

mm- milímetro.

MO- Matéria orgânica.

MPA- Massa Polar Atlântica.

mp-massa ponderada.

mr- massa recuperada.

MTA- Massa Tropical Atlântica.

MTC- Massa Tropical Continental.

MT-Massa total.

MV- matéria volátil.

Mv(%bs)-teor matéria volátil de base seca.

MV(%bsic)- teor de matéria volátil de base seca isenta de cinzas.

MVbsic- Matéria volátil isenta de cinzas.

MVbs- Matéria volátil de base seca.

N- Nitrogênio.

NB- Não beneficiado.

NGM- *Near Gravity material*.

O- oxigênio.

PA-Poder Aglutinante.

PC- Poder calorífico.

PCI- Pulverized Coal Injection.

PCi - poder calorífico inferior.

PCS- Poder calorífico superior.

PRVM (Ro%)-Poder refletor da vitrinita médio; %V- percentual volumétrico.

Rmp(%)- Recuperação de massa ponderada.

ROM- *Run-of-mine*.

RS-Rio Grande do Sul.

RT(%)-teor recuperação acumulada teórica.

RP- teor recuperação prática.

s-Desvio padrão.

S-Enxofre.

ST- *Softening temperature*.

TGA-DSC- *Differential Scanning Calorimetry (DSC) acoplado a Thermogravimetric analyser*.

TGA-*Thermogravimetric analyser*.

U(%)-teor de umidade.

UFRGS -Universidade Federal Rio Grande do Sul.

US\$ - Moeda em dólares.

V-vitrinita.

WCA-Word Coal Association.

%C- teor de carbono total.

%C*-teor de carbono (*refere-se ao teor de

%H- teor de hidrogênio total.

%N- teor de nitrogênio total.

%S- teor de enxofre total.

%- percentagem.

< - menor.

> - maior.

°C- graus celsius.

+1mm- Retido em peneira de 1mm.

-50mm- passante em peneira de 50mm.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral ocupa a primeira posição dos recursos energéticos não renováveis, tanto em abundância, quanto em perspectiva de vida útil, sendo considerado a mais importante reserva energética mundial em longo prazo com objetivo de abastecer as indústrias siderúrgicas e usinas termoelétricas (Souza, 2012). Usinas de energia movidas a carvão atualmente abastecem cerca 41% da eletricidade global(WCA¹,2012). As principais utilidades do carvão no mundo são: a geração de energia elétrica, uso siderúrgico, fabricação de carvão ativado, fibras de carbono e fabrico de cimento. Essas são as mais significativas aplicações deste recurso natural, sem subestimar as outras. O consumo de carvão mineral nacional se distribui em tais setores: elétrico (81,1%), papel e celulose (4,9%), petroquímicos (3,3%), alimentos (2,9%), cerâmico (2,6%), metalurgia e cimento (1,3%) e outros (2,7%) (DNPM, 2014). De acordo com esses dados a taxa de uso do carvão mineral nacional é extremamente inferior e isso concorre para o aumento das importações de carvão metalúrgico para as indústrias siderúrgicas. Estudos de beneficiamento de carvões nacionais, podem de certa maneira reduzir esta demanda e promover o uso de carvões brasileiros para tal efeito.

De acordo com Sampaio, *et al.*,(2007), o processo de separação em meio-denso (*heavy media separation*) possui elevada eficiência, mesmo considerando a sua limitada faixa granulométrica de aplicação. O principal avanço na separação a meio-denso somente ocorreu após 1937, quando K. F. Tromp empregou com sucesso uma suspensão de magnetita fina e desenvolveu um processo de recuperação do meio-denso (Osborne, 1988).

A concentração em meio-denso consiste na separação dos minerais de diferentes densidades contidos em um dado minério, através de um meio com densidade intermediária à dos minerais, de forma que os minerais com densidade inferior ao meio flutuem e aqueles com densidade superior afundem (SAMPAIO, 2007). Atualmente, quase a totalidade das usinas que empregam separação a meio-denso, utilizam suspensões de magnetita ou de ferrosilício(ou uma mistura destas), devido à sua facilidade de recuperação por meio da técnica denominada separação magnética. Portanto, o material mais usado é a magnetita empregada na preparação de meio-densos, esta substância é utilizada em separações com densidades de corte que varia no intervalo de 1,3 a 2,4 g/cm³. Assim ela encontra ampla aplicação no beneficiamento de carvões e de minerais leves como grafita, gipsita e brucita

¹ World Coal Association

(SAMPAIO e TAVARES, 2005). Quando misturada com ferrosilício, permite atingir densidades entre 2,3 e 2,9 g/cm³, sendo também útil na pré-concentração de minérios metálicos. Em geral em laboratórios os *líquidos orgânicos*, principalmente halogenados, são utilizados em ensaios de afunda-flutua, pois cobrem um intervalo amplo de densidades (SAMPAIO e TAVARES, 2005). Para estudos de caracterização para o beneficiamento de minérios e muitos utilizam frequentemente a mesma técnica para beneficiamento de carvão mineral justamente porque simula especificamente as condições muito próximas ou similares a eficiência de separação de um equipamento ou de uma usina de beneficiamento. O resultado dos produtos recuperados, por exemplo, carvão lavado neste ensaio pode ser reproduzido usando diversos tipos de equipamentos de beneficiamento gravimétrico tais como: jiques, espirais concentradores, os separadores em meio-densos entre outros.

Conforme McClung e Geer (1979), para os carvões de baixa qualidade devido ao tipo de matéria orgânica que os originou e ao curto tempo geológico da sua formação a sua limpeza deve ser significativamente aumentada. Contudo em toda parte do mundo um dos fatores que contribui para o aumento do beneficiamento do carvão é o aumento da demanda no mercado de carvões de qualidade que atendam os requisitos siderúrgicos, energéticos e ambientais. Com o presente trabalho pretende-se caracterizar os carvões da Mina de Leão II, situada no Município da Mina de Leão, Estado do Rio grande do Sul, para a obtenção de carvões de boa qualidade resultante através beneficiamento gravimétrico. Deste modo permitirá a atender as necessidades energéticas da indústria siderúrgica no Brasil, principalmente na obtenção de carvões para *PCI*². Esta prática permite diminuir o custo de coque e a partir do aumento da relação de substituição do coque pelo uso desses carvões nacionais.

² *Pulverized Coal Injection.*

1.1 JUSTIFICATIVA

O consumo de energia no mundo tem vindo a aumentar devido ao aumento da produção de bens de uso e consumo e serviços. Assim sendo há necessidade irreversível de melhorar cada vez mais a produção de energia de modo a suprimir a sua demanda e o Brasil não está alheio a essa realidade.

No Brasil a indústria siderúrgica nacional é a principal importadora de carvão mineral (Figura1), principalmente os carvões metalúrgicos que possuem propriedades coqueificáveis, usados na produção do coque. Apesar de o Brasil ser rico em jazidas de carvão mineral com reservas³ avaliadas em 3,232 bilhões de toneladas (DNPM,2014), cujo grande parte desses depósitos minerais situam-se na sua maioria nos estados de Rio grande do sul, Paraná e Santa Catarina. A importação de grande dos carvões do exterior deve-se ao fato dos carvões brasileiros possuírem altos teores de material mineral; enxofre e matéria volátil. A produção do ferro-gusa depende substancialmente do coque, um material insubstituível no alto-forno, devido a presença de algumas propriedades que lhe são características. O coque é o subproduto de destilação e/ou pirólise de carvões coqueificáveis na ausência do ar, esse subproduto desempenha funções importantíssimas no alto-forno como tais:

- ✓ **Energéticas**-como combustível por ter alto poder calorífico;
- ✓ **Redutoras-geração** de gases redutores principalmente, o monóxido de carbono (CO);
- ✓ **Estruturais**-suporte da carga do minério óxidos de Ferro (Hematita- Fe_2O_3 /magnetita- Fe_3O_4);
- ✓ **Mecânica**-resistência ao impacto e alta porosidade de modo a não entupir e permitir passagem de gases redutores até as zonas de redução.

Contudo, o custo de carvões coqueificáveis e a sua importação no mercado internacional são elevadíssimos. Segundo a DNPM (2000 *apud* Gomes, 2002, p.102)⁴ “ a importação de carvão metalúrgico alcança US\$ 600 milhões/ano, o que denota alto grau de dependência externa da siderurgia brasileira e ausência do desenvolvimento tecnológico para utilização de carvão metalúrgico nacional”. Essa informação mostra claramente que os gastos de importação são de longa data e até então ainda prevalece essa situação. De acordo com dados IBRM⁵(2015), ilustrados abaixo conforme a Tabela 1 mostram o levantamento global de produtos referentes aos anos 2012, 2013 e 2014 . E o carvão mineral figura na 2ª posição depois do potássio.

³ Consideram-se reservas Lavráveis de minério.

⁴ BRASIL, Direção Nacional de Processamento Mineral. (DNPM) **Sumário Mineral**; Brasília, 2000.

⁵ Instituto Brasileiro Mineração

Tabela 1-Produtos de origem mineral Importados

		2012	2013	2014
Produtos de origem mineral		Valores*		
Importações	Potássio	3.549,8	3.356,1	2.934,2
	Carvão	3.607,3	2.916,6	2.733,6
	Cobre	564,7	1.057,8	976,8
	Enxofre	414,3	298,7	297,6
	Zinco	169,0	157,1	131,7
	Rocha fosfática	205,5	219,9	188,0
	Pedras e revestimentos ornamentais	60,9	68,8	67,7
	Outros	663,6	580,6	567,5
	Total	9.235,0	8.655,7	7.897,1

*Valores Expressos em Milhões de US\$ FOB

Fonte: IBRAM,2015

Este carvão metalúrgico provém de vários países do mundo conforme a DNPM, 2014 (Figura1), incluindo alguns países do continente africano tomando exemplo, Moçambique.

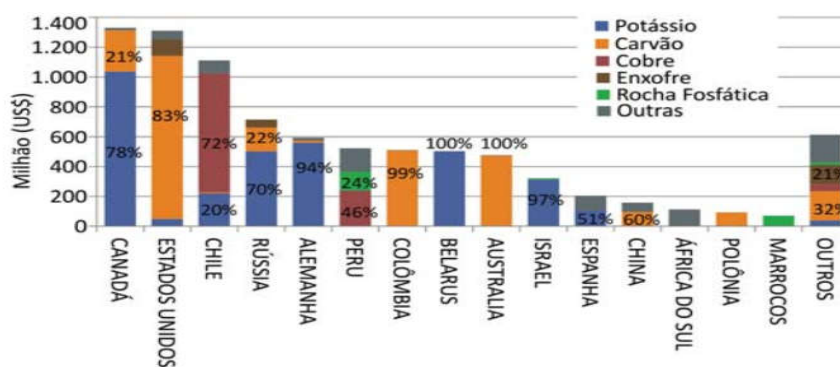


Figura 1 - Principais países de origem das importações do setor mineral em 2013

Fonte: DNPM, 2014

Esse conjunto de fatos são provas claras de que realmente o Brasil gasta milhões de dólares nas importações deste recurso natural. Perante esse cenário há necessidade de redução do custo das importações, através do uso de tecnologias de combustão que utilizem processo injeção de carvões pulverizados nacionais para ser usado no alto-forno em mistura de carvões com médio/alto *rank* para ajustar algumas propriedades de interesse em benefício da produção do gusa que é matéria prima básica para a produção do aço usado na indústria de construção civil, entre outras indústrias. Para tal serão desenvolvidos ensaios de tecnologias de caracterização dos carvões nacionais com a finalidade de aferir o nível de aproveitamento da mina de carvão de Leão II camada inferior. O uso de carvões nacionais de baixo *rank* vai permitir o aumento taxa de relação de substituição do coque no alto-forno. Esta relação de substituição representaria para governo e/ou indústrias siderúrgicas brasileiras uma poupança

economicamente viável pela redução dos custos de importação dos carvões metalúrgicos o que geraria também, uma enorme quantidade de emprego e aumento de impostos dentro do país. Sob ponto de vista acadêmico, pretende-se contribuir com mais uma produção científica que vai fazer parte do acervo bibliográfico na universidade e para toda comunidade científica mundial. O estudo vai também permitir, o conhecimento com profundidade das propriedades do carvão da Mina de Leão II (camada inferior), aumento assim a possibilidade de aproveitamento energético da jazida para injeção de carvão no alto-forno com o objetivo de fabricação de coque.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

- Caracterizar o carvão da mina de Leão II (camada inferior) para a geração de carvões com propriedades adequadas para a geração de carvão pulverizado para injeção nas ventaneiras (*PCI*) do alto-forno no processo de produção de gusa na indústria siderúrgica.

1.2.2 Objetivos específicos

- Construir as curvas de lavabilidade de acordo com os cortes de densidade (1,3-2,4 g/cm³) por meio de líquidos meio-densos, para aferir o teor de cinzas dos carvões para o uso nas ventaneiras do alto-forno com fim energético em siderurgia;
- Identificar os cortes adequados densimétricos que podem fornecer carvão para a injeção nas ventaneiras do alto-forno em usinas siderúrgicas;
- Calcular as recuperações mássicas em ensaios de densidade em meio-denso;
- Analisar a composição dos macerais e o poder refletor da vitrinita através da análise petrográfica de cada fração flutuada em densidade de 1,4 g/cm³ e 1,5g/cm³ e não beneficiada (NB) de modo a determinar o rank do carvão e a concentração dos macerais.
- Avaliar o *rank* do carvão a partir da análise do poder refletor da vitrinita das três frações FL1,4; FL1,5 e NB;
- Determinar os teores de umidade, cinzas, matéria voláteis, carbono fixo (análise imediata) e análise elementar (carbono total, enxofre hidrogênio e nitrogênio).

- Determinar o poder calorífico do carvão nas faixas densidades (1,4 e 1,5 g/cm³), da fração flutuada e afundada.
- Avaliar o índice de inchamento livre ou FSI das faixas de carvão com 12 a 18 % de cinzas que serão beneficiadas se possui propriedades aglutinantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram coletados dados bibliográficos na literatura de assuntos ligados ao beneficiamento de carvões; carvões para injeção nas ventaneiras de alto-forno; coque e parâmetros de qualidade de carvões para o alto-forno, entre outros assuntos direta ou indiretamente relacionados. Essa atividade tinha com o objetivo de facilitar a argumentação e discussão dos resultados.

2.1 ÁREA DE ESTUDO

2.1.1 Localização

A área de estudo está situada na região da Mina Leão II, a norte do município de Minas do Leão, RS, que dista 92 quilômetros de Porto Alegre. Esta jazida tem várias denominações locais tais como: Recreio e Butiá Leste e outros, mas na verdade é o mesmo depósito deste recurso natural (GOMES, 2002). A área geográfica em consideração é conhecida como “região carbonífera do Estado do Rio Grande do Sul”, tem como cidades principais: Butiá, Minas do Leão, Arroio dos Ratos e São Jerônimo (SILVA, J., 2000). A área da concessão de lavra de carvão da Mina Leão II é uma poligonal irregular com 20 lados. Foram considerados os limites extremos desta poligonal e tratada como se fossem de formato retangular com as coordenadas: - 30° 07' 48" a 30° 06' 08" de latitude e - 52° 03' 15" a - 52° 02' 52" de longitude (SILVA, J., 2000, p.3). A Figura 2 permite observar e localizar a extensão da jazida carbonífera Leão, a área estudada através de imagens e a área da concessão mineral Leão II.

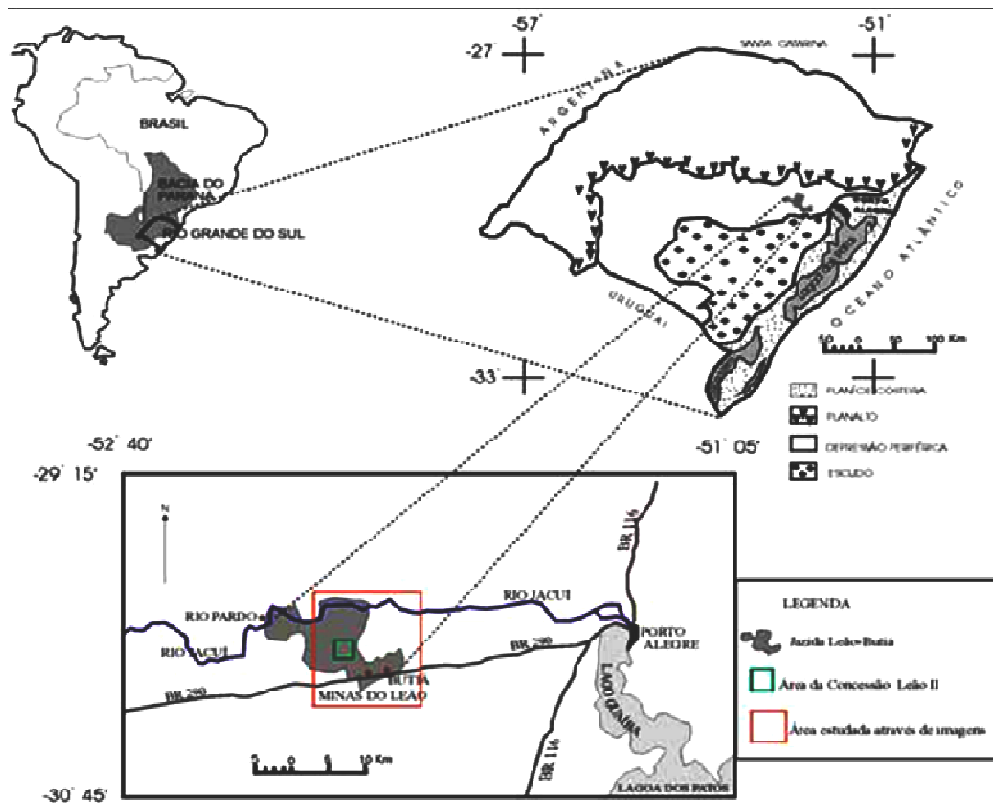


Figura 2-Localização da área de estudo
Fonte: SILVA,J.,2000

2.1.2 Clima regional

Segundo Nimer(1990 *apud* Silva, J.;2000)⁶, a localização e as características climáticas regionais da depressão central enquadram-na entre os climas subtropicais úmidos e segundo a classificação correntemente usada, de Köpen, na categoria dos Mesotérmicos Brando Super úmidos. A temperatura média anual situa-se no intervalo de 18° C a 20° C. Os verões são muito quentes, tendo o mês de janeiro uma média entre 24 e 26°C. Os invernos são amenos com temperatura média entre e 13°C e 15°C. As temperaturas extremas absolutas são: - 4°C e 40 °C. Conforme Gusmão *et al.*,1990, as massas de ar que afetam a Depressão Central são Massa Tropical Atlântica (MTA), a Massa Equatorial Continental, a Massa Polar Atlântica (MPA) e a Massa Tropical Continental(MTC). É no verão, entretanto, que se dá o encontro da MTC com a MTA, provocando fortes chuvas. Nesta ocasião, a MPA fica estacionária nas águas subantárticas do Atlântico e, somente no fim dessa estação, sobe ao longo do Paraguai e Uruguai e do bordo atlântico do Planalto; a MPA; a MTC ou a Massa

⁶ NIMER, E. 1990. Clima. In: Geografia do Brasil. Região Sul. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Rio de Janeiro. v. 2, p. 151-187.

Equatorial Continental (MEC) provocam chuvas frontais com maior frequência no fim do outono.

2.1.3 Reservas de carvão no mundo e principais jazidas de carvão no Brasil

As reservas provadas de carvão mineral no mundo possuem um volume aproximadamente de 860 bilhões de toneladas, com vida útil de 109 anos e as suas jazidas estão localizadas em 75 países. Das reservas existentes 75%, concentram-se em cinco países: Estados Unidos, Rússia, China, Austrália e Índia. A oferta mundial do carvão mineral em 2013, não apresentou crescimento significativo em relação ao ano de 2012. Cinco países tiveram aumento na produção: Austrália (10,9%), Indonésia (9,1%), Brasil (11,7%), Canadá (4,0%) e China, que se mantêm no mesmo patamar de 2012, com aumento de apenas 0,8%(DNPM,2014). Os depósitos de carvão fóssil do Brasil estão situados nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Distribuem-se em oito grandes jazidas, sete (7) das quais no Rio Grande do Sul e uma (1) em Santa Catarina, além de várias outras de menor porte. Cerca de 88% dos recursos localizam-se no Rio Grande do Sul e as Jazidas importantes predominam de Sudoeste para Nordeste, denominados: Candiota, Capané, Iruí, Leão, Charqueadas, Morungava/Chico Lomã, Santa Terezinha e Jazida Sul-Catarinense (GOMES, *et al.*, 1998). As principais Jazidas são ilustradas na Figura 3 abaixo:

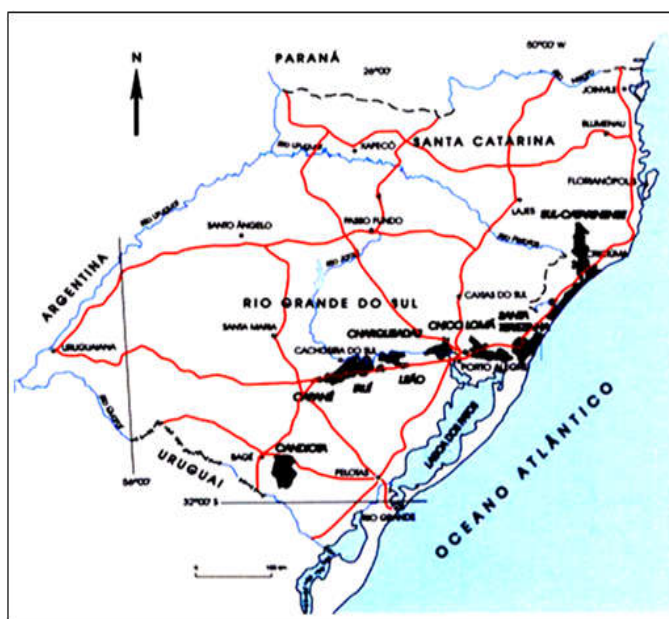


Figura 3-Principais bacias carboníferas do Brasil
Fonte: SUFFERT, 1997.

2.2 GEOLOGIA DOS CARVÕES BRASILEIROS

Existem três principais tipos de estruturas geológicas: os crátons, as bacias sedimentares e os dobramentos modernos, dos quais apenas os dois primeiros são encontrados no território brasileiro. A sequência das formações geológicas do sul do Brasil, indicada pela estrutura das áreas estudadas até então é bastante extensa e abrange os seguintes terrenos: Pré-cambriano, ordoviciano, devoniano, permiano, triássico, cretáceo, quarternário e recente (OLIVEIRA, 1918). Esses terrenos alguns deles correspondem ao mesmo tempo o período geológico (Tabela 2). Segundo Gomes (2002), a formação e qualidade das rochas carbonosas, sejam de petróleo, carvão, folhelhos betuminoso ou turfas depende da maturação do querogênio (petróleo) ou carbono (carvão). Gomes (2002), afirma ainda que a maturação está intimamente ligada à temperatura, pressão favorece a subsidência as que as rochas estiveram submetidas no tempo geológico.

Na época permiana (290-250 milhões de anos atrás), ocorreu um clima mais quente, resultando florestas de pteridófitas submetidas a frequentes inundações das turfeiras pelo mar em ciclos de tempestades que causavam arrombamento nas barreiras arenosas, promoviam a destruição das proto-camadas de carvão e o depósito de areias, siltes e argilas mesclando matéria inorgânica (sedimentos) com matéria carbonosa (GOMES, 2002). A Tabela 2 abaixo ilustra os tempos geológicos.

Tabela 2- Escala Geológica do Tempo

Eras	Períodos	Épocas	Idade Milhões de anos
Cenozóica	Quaternário	Holoceno (recente)	
		Pleistoceno	1,75
	Neogeno	Plioceno	5,3
		Mioceno	23,5
	Paleogeno	Olígoceno	33,7
		Eoceno	53
Paleoceno		65	
Mesozóica	Cretáceo		135
	Jurássico		203
	Triássico		250
Paleozóica	Permiano ⁷		295
	Carbonífero		355
	Devoniano		410
	Siluriano		435
	Ordoviciano		500
	Cambriano		540
Pré-Cambriano Superior (Proterozóica)	Proterozóica		2500
Pré-Cambriano Inferior (Arqueozóica)	Arqueano (início da Terra)		3600

Fonte: Gomes(2002, p.18)

E já nos “períodos Permianos e Permo-Carbonífero (há 280 milhões de anos) no continente Gondwana no sul do Brasil, predominou a flora Gangamopteris-Glossopteris responsável pela formação do carvão brasileiro, em período inter e pós- glacial, acumulada em bacia intracratônica de relativa estabilidade sedimentar, cuja história geológica acabou por formar rochas combustíveis apropriadas ao aproveitamento energético”(GOMES, 2002,p.19). As frequentes intercalações (Formação Rio Bonito, Grupo Guatá do Supergrupo Tubarão) formaram, após diagênese⁸ e metamorfismo⁹ de baixo grau, os carvões da Bacia do Paraná no sul do Brasil são exemplo disso (GOMES, 1998). Gomes (1998) sustenta que, a sequência carbonífera da Bacia o Paraná na Mina Leão II mostra muitas destas características típicas do Gondwana. Depois que foi iniciada a subsidência das rochas graníticas e metamórficas do embasamento Pré-cambriano, uma bacia intracratônica do tipo interior foi formada, considerando que no início ainda alguns sedimentos glaciais foram depositados, mas após, a

⁷ Idade dos carvões gondoânicos brasileiros.

⁸ Diagênese é conjunto de processos pelo qual os sedimentos (provenientes de qualquer rocha pré-existente) se transformam e dão origem a rochas sedimentares.

⁹ Metamorfismo é conjunto de processos pelo qual qualquer rocha pré-existente se transforma por ação de pressão, tempo e temperatura até originar as rochas metamórficas.

principal sequência sedimentar portadora de carvão, a Formação Rio Bonito, começou a se acumular no Permiano Inferior. A Figura 4 abaixo ilustra a bacia de Paraná.

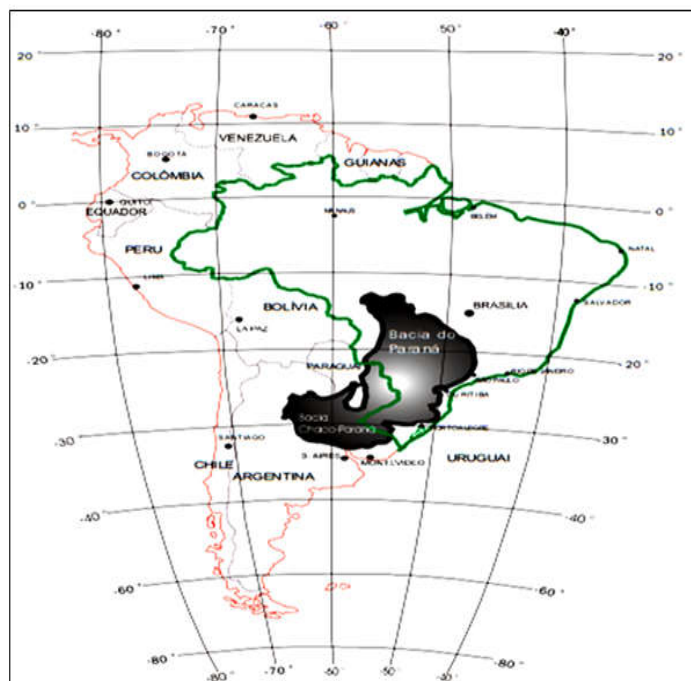


Figura 4 - Disposição geográfica da Bacia do Paraná

Fonte: Modificado de SILVA, J., 2000

2.2.1 Geológica dos Carvões do período Gonduânico e Período Carbonífero

Comparando o *rank* dos carvões Gonduânicos e os grandes depósitos descobertos na Europa e ao leste da América do Norte que datam do Período Carbonífero, constatou-se que este último é de família reconhecível sob ponto de vista de qualidade. Para além existiam outros períodos de enormes reservas de carvões sub-betuminosos e linhitos com alto teor de umidade, típicos do fim do Mesozóico ou do Terciário, localizados na Europa, oeste da América do Norte, sudoeste da Austrália e outras partes do mundo. Estes tiveram que ser considerados como outra grande família justamente por causa das suas condições de formação no que concerne clima, flora e tempo geológico. O clima também desempenha papel preponderante no processo de formação e qualidade dos carvões. “Quanto mais quente e úmido o clima, mais exuberante é a flora, e os pântanos de florestas se tornam mais dominantes em relação aos pântanos de juncos e musgos. Um pântano tropical se renova em 7 a 9anos, e, durante, este tempo as árvores podem atingir até 30 metros de altura”.(Pacheco,2008,p.16).Conforme Pacheco(2008), as condições climáticas de formação dos principais depósitos de carvão do continente Gonduânicos,foram muito diferentes

daqueles carvões do Carbonífero Europeu. As Jazidas de carvão que foram depositadas em climas úmidos e quentes contêm bandas largas de carvão brilhantes, originadas de troncos grossos enquanto que as jazidas que se originaram em climas temperados ou frios contêm relativamente pouco carvão brilhante (PACHECO,2008).“Os carvões gonduânicos pós-glaciais, que frequentemente se formaram a partir de uma flora relativamente raquítica, são os finos dentríticos, os argilominerais, que são típicos destes carvões, podem ter sido carregados para dentro dos pântanos, quase sem árvores, a partir de montanhas circundantes que ainda eram desprovidas de vegetação ”(PACHECO, 2008,p.5). Ainda de acordo com Pacheco (2008), os carvões do Gondwana tendem a ser foscos, contendo maior teor de inertinita e apresentam uma sedimentação sobreposta de arenitos, que são altamente permeáveis, permitindo, assim, a percolação de água subterrânea e também o acesso da matéria mineral, geralmente fina. As fraturas e físsuras pouco se desenvolveram e, como consequência, pouca quantidade de camadas de vitrinita espessas e regulares. A Tabela 3 abaixo apresenta o exemplo de plantas e sua importância da flora que originou a formação dos carvões do Hemisfério norte e do continente Gondwana.

Tabela 3-Tipos de plantas que formaram os carvões do hemisfério norte e do continente Gondwana

Ambiente deposição	Tipo de planta			Tipo de carvão
	Carbonífero	Mioceno	Permiano	
Lacustre	Algas plâncton	Algas plâncton	Algas plâncton	Carvões sapropélicos
Águas rasas	Calamites Licopóáceas	Juncos Ervas	Phillotheca Schizoneura	Carvões mistos ricos em esporos
Solos úmidos ou turfas.	Pteridofitas	Gimnospermas angiospermas fungos	Schizoneura Glossopteris gangamopteris	Carvões mistos ricos em esporos
Terra seca	Gimnospermas	Coníferas	Coníferas	Carvões lenhosos pobre em esporos

Fonte: Gomes(2002,p.19).

2.3.2 Características Geológicas das Jazidas dos Carvões Brasileiros

As camadas de carvão no Brasil caracterizam - se pela heterogeneidade na estrutura vertical e horizontal. Existem variações no perfil de cada camada, intercalando-se leitos mais ou menos ricos em matéria orgânica (principalmente vitrénio) com outros com poucos ou nenhuma matéria orgânica podendo-se observar os siltitos e argilitos, por exemplo, (GOMES,2002). Estas variações são marcantes de camada a camada dentro de mesma Jazida, de Jazida para jazida na avaliação das camadas que aí ocorrem, e dentro da mesma camada, também no sentido horizontal, quando são notáveis variações laterais graduais no perfil das

camadas. O carvão mineral brasileiro de um modo geral apresenta teor de matéria inorgânica muito alta devido fator diretamente relacionada com a sua para a gênese (evolução geotectônica)(GOMES,2002). O elevado teor de enxofre esta diretamente associada aos sistemas deposicionais. As camadas de carvão foram, na sua maioria, depositadas em ambientes de lagunas, através de barreiras, numa costa dominada por ondas com influência dos mares. Podendo-se concluir que os teores altos resultaram da intrusão de águas marinhas na matéria pré-decomponível (turfeiras), por rompimento ou destruição das barreiras (GOMES, 2002). Apesar de essas características mencionadas existem algumas camadas e leitos de carvão brasileiros que foram depositados em planície deltaica ou planícies aluviais, ou mesmo em leques aluviais, mas são de importâncias muito secundárias em relação às primeiras(GOMES,2002).

2.3.3 Estratigrafia da Bacia do Paraná no Estado do RS

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida com rochas sedimentares e vulcânicas, com idade que pode variar do Ordoviciano ao Cretáceo (ZALÁN *et al*,1990). A bacia do Paraná, que consiste de uma ampla região sedimentar do continente sul-americano, totalizando uma área que se aproxima dos 1,5 milhão de quilômetros quadrados. De acordo com DNPM/CPRM (1986 *apud* Silva, M.; 2012)¹⁰, os recursos de carvão *in situ* da Jazida do Leão são da ordem de 2.442×10^6 t, sendo 2.432×10^6 t de recursos subterrâneos e a camada Inferior é a principal camada de carvão explotada, na mina do Leão. A bacia está preenchida no depocentro por aproximadamente 7.000m de sedimentos, paleozóicos, mesozóicos, lavas basáltica e, localmente, rochas cenozóicas (SCHENEIDER¹¹ *et al*,1974 *apud* PUTTI, 2012). A Figura 5 ilustra a mina de carvão de Leão na Bacia de Paraná.

¹⁰ BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Projeto Borda leste da Bacia do Paraná. Relatório Interno**. Porto Alegre: DNPM/CPRM, 1986.

¹¹ Schneider, R.L., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.A., Daemon, R.F. & Nogueira, A. 1974. Revisão estratigráfica da bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974, Porto Alegre, SBG, v.1, pp.41-66.

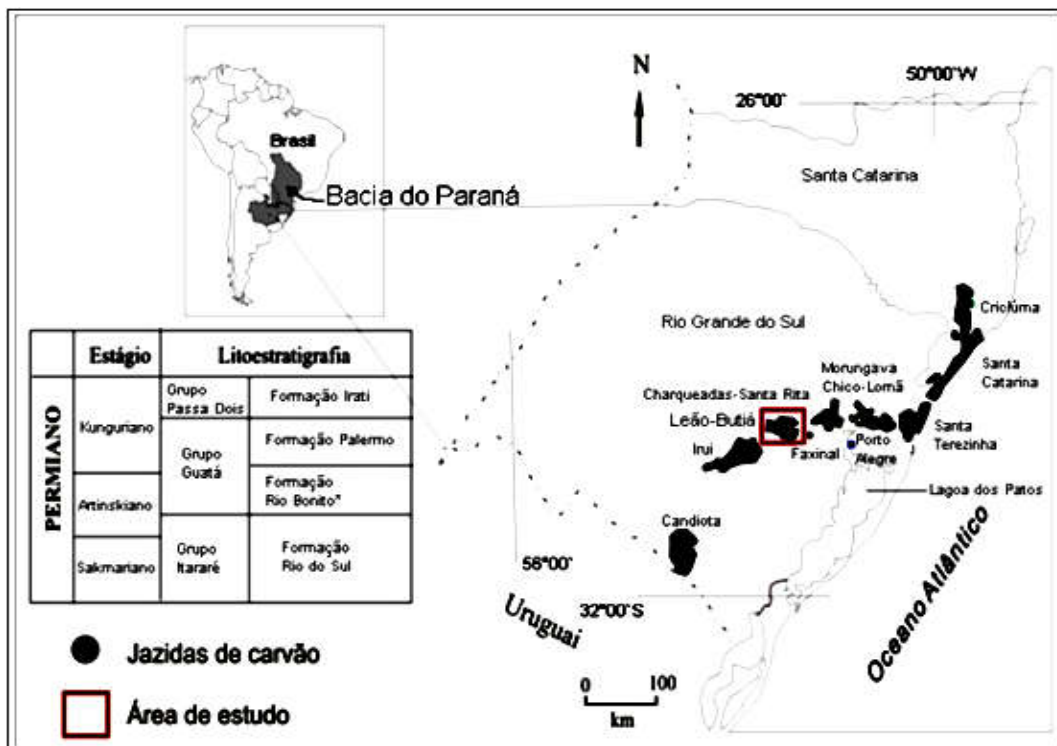


Figura 5-Mina de carvão de Leão da Bacia de Paraná

Fonte: KALKREUTH, *et al.*, 2006

Milani (1994 *apud* Silva, J.;2000)¹² reconheceu, no registro estratigráfico da bacia do Paraná, seis Superseqüências (Ordoviciano - Siluriano ao Neocretáceo). A seqüência deposicional do carvão da Formação Rio Bonito está localizada na base da seqüência de terceira ordem, a qual consiste de uma espessa seqüência sedimentar da bacia até 2.800 m. Essa seqüência compreende as unidades litoestratigráficas Itararé, Rio Bonito, Palermo e Irati (base). (SILVA, M., 2012).

A Formação Rio Bonito é representada por uma sucessão sedimentar cíclica de pacotes de arenitos, siltitos e folhelhos, sendo portadora de importantes depósitos de carvão de idade permiana (Artinskiano-Kunguriano). Pesquisas anteriores sobre classificação do carvão, segundo o *rank*, do carvão da Mina do Leão mostram variação de carvão sub-betuminoso C ao limite entre os estágios carvão sub-betuminoso A/betuminoso alto volátil C, por exemplo, conforme a norma americana American Society for Testing and Materials

¹² MILANI, E. J., FRANÇA, A.B., SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, n.8, p.69-72, 1994.

(ASTM D2798, 2011, por exemplo). (NAHUYS, ERENS, CORRÊA DA SILVA, 1973, 1979 e 1987 *apud* SILVA, M.,2012)^{13,14, 15,16}.

A carta estratigráfica da Bacia do Paraná, destacando a Formação Rio Bonito do período Permiano, ambiente costeiro e sedimentação marinha (MILANI *et al.*, 2007 *apud* PUTTI,2012)¹⁷, com destaque a Formação Rio Bonito (em amarelo), portadora das camadas de carvão, sendo a mais importante camada. A Tabela 4 ilustra a carta estratigráfica da Bacia do Paraná, onde fica a mina de leão II.

Tabela 4-Carta Estratigráfica da Bacia Do Paraná

BR PETROBRAS		BACIA DO PARANÁ									
Ma	GEOCRONOLOGIA			NATURALEZA DA SEDIMENTAÇÃO	AMBIENTE DEPOSICIONAL	LITOESTRATIGRAFIA			ESPESSURA MÁXIMA (m)	SEQÜÊNCIAS	
	ERA PERÓDICO	ÉPOCA	IDADE			GRUPO	FORMAÇÃO	MEMBRO			
250 300	TRIÁS PERMIANO CARBÔNIFERO	MESO	LADINIANO	CONTINENT	FLUVIO-LACUSTRE	PASSA DOIS	SANTA MARIA		300	GONDWANA II	
			EO		ANISIANO		EÓLICO FLUVIAL LAGOS RASOS	RIO DO RASTO	MORRO PELADO SERRINHA		650
		QUADALUPIANO	CHANGSINGIANO	PLATAFORMA RESTRITO	TERESINA				850	GONDWANA I	
			WORDSIANO		CÔSTEIRO		SERRA ALTA RALI	ASSIS ENCAIXADANA	100		
		CISURALTIANO	WANGSINGIANO	PERI-GLACIAL			GUATÁ	PARANÁ	SIDERÓPOLO	70	350
			ARTINSKIANO		SAKMARIANO			RIO BONITO	PARAGUACU	200	
		PENNSYLVANIANO	ASSELIANO	MARIÑA	PERI-GLACIAL		ITARARÉ	TANBIA	RIO DO SUL	1500	1500
			ZASOVIANO					ARTINSKIANO	CAMPO MOURÃO	C. TENENTE	
		SERPKHOVIANO	BASHKIRIANO					AQUICALANA			

Fonte: Milani *et al.* (2007 *apud* Putti,2012,p.21)¹⁸

2.3.4 Geologia dos Carvões da Jazida de Leão

A Jazida de Leão já faz tempo que vem sendo bastante lavrada existem muitas denominações locais, como Recreio, Butiá Leste e outros, mas que a verdade estas são partes claramente identificáveis do mesmo depósito sua extensão conhecida é de aproximadamente

¹³ ASTM D2798. Standard test method for microscopical determination of the vitrinite reflectance of coal. *Annual Book of ASTM Standards, Section 5*, Philadelphia, Pa,2011.

¹⁴ NAHUYS, J. Étude préliminaire sur le charbon du Bassin Leão-Butiá. In: CONGRESS International Géologie Stratigraphie Carbonifère, 7. *compte rendu...* krefeld, 1973, 2, p. 8-21.

¹⁵ ERENS, K.H. *Petrographische und organischegeochemische Untersuchungen an Kohlen aus dem Becken von Leão-Butiá, RS, Brasilien*. 1979. 60 f. Diplomarbeit RWTH, Aachen, 1979.

¹⁶ CORRÊA DA SILVA, Z.C. *Jazidas de carvão no Rio Grande do Sul*, Brasil. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3. *Atas...* Curitiba: SBG, 1987. p.677-687.

¹⁷ Milani, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A. & França, A.B. 2007. Bacia do Paraná. In: Boletim de Geociências da Petrobras: cartas estratigráficas. Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p.265-287.

¹⁸ MILANI, E. J., FRANÇA, A.B., SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, n.8, p.69-72, 1994.

1070 Km² (GOMES,2002). A sequência sedimentar que engloba as camadas de carvão é composta, na base por arenito predominante grosseiro originado em ambiente meandrante. Em direção ao topo intercalam-se um espesso pacote pelítico (lacustre), contendo as camadas de carvão de origem palustre. No setor noroeste da jazida, encontram-se preservados as fácies arenosas e um sistema de barreira, que se associou aos pelitos e protegeu as turfeiras. No final do ciclo, passou a dominar a transgressão marinha (Formação Palermo), que está evidenciada pelo pacote arenoso sobreposto a toda a seqüência (PICCOLI, *et al.*, 1986 *apud* SILVA,J.; 2000)¹⁹. A figura 6 ilustra o mapa geológico da região e coluna estratigráfica da Jazida de modo a visualizar melhor a composição de cada formação geológica.

¹⁹ PICCOLI, A .E. M.; LOPES, R. C.; CAMOZZATO, E. 1986. **Análise paleoambiental das jazidas de carvão do estado do rio grande do sul. Estudos Tecnológicos.** Acta Geológica Leopoldensia. São Leopoldo, número 22, vol X, p35-54.

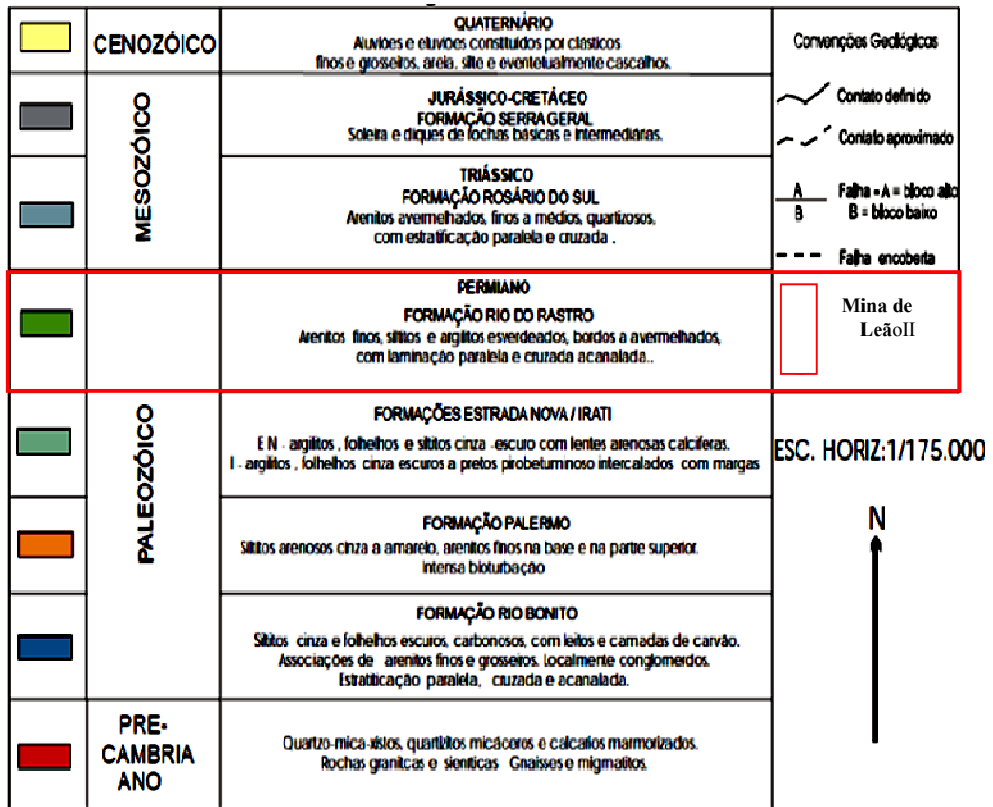
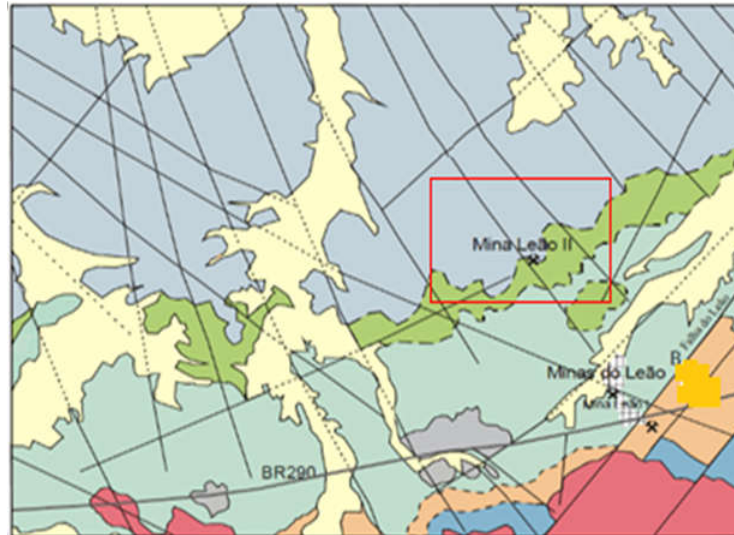


Figura 6- Mapa geológico e coluna estratigráfica da região
 Fonte: Modificado de LOPES, 1986

2.3.5 Estratigrafia na região da Mina Leão II

Segundo CRM (1980 *apud* Silva, J.2000)²⁰, a Tabela 5 mostra a relação entre as várias unidades formadas como resultado da deposição na bacia do Paraná. Esta Tabela foi modificada depois de outubro de 1974, é aplicada à região e inclui também unidades que são de pouca significância para a geologia de mineração da Mina Leão II.

Tabela 5- Principais unidades estratigráficas na região da concessão Leão II

Era	Período	Super grupo /grupo		Formação	Litofácies	Espessura
Cenozóica	Quaternário				Aluvial, areia e Cascalho	Variada
Mesozóica	Triássico			Rosário doSul	Depósitos Fluviais	Incompleto
Paleozóica	Permiano	Passa dois		Estrada nova	Siltitos e Arenitos Marinheiros	50m
		Tubarão	Gua tá	Irati	Folhelho Pirobetuminoso	30m
				Palermo	Arenito marinho e Folhelho	50m
			Rio bonito	Seqüências carboníferas deltaica	30-60m	
	Permo Carbonífero	Itara ré		Suspiro	Flúvio Glacial não Marinho	~15m
				Budó	Siltito e Arenito Marinheiros	~15m
Precambriana			Embasamento		Granito, gnaisses e Quartizitos	

Fonte: CRM (1980 *apud* SILVA, J.,2000,p.38).

2.3.6 Características do carvão da Mina de Leão II

Na jazida de Leão-Butiá ocorrem sete (7) camadas de carvão com grande continuidade lateral denominadas S1, S2 e S3 (superiores), tidas como as camadas mais jovens são referidas e I1, I2, I3 e I4 (Inferiores), a mais importante delas na Mina de Leão II, é referida como camada I e sotoposta a ela, ocorrem as camadas I2 e I3. A camada I, possui cerca de 709×10^6 t de carvão, de um total de 2.442×10^6 t no depósito(GOMES, 2002). A camada I apresenta espessuras médias ao redor de 1,80m, e tem um dos melhores *grades* entre as camadas

²⁰ CRM.,Aspectos geológicos. Companhia Riograndense do Carvão. Porto Alegre, RS. 98 p.[Publicação interna],1980.

brasileiras, com mais de 50% de rendimento de carvão beneficiado, com teores de 35% de cinzas e 0,6% de enxofre (GOMES,2002).

Estudos feitos em cinco (5) camadas e quatro (4) leitos de carvão da sondagem D-193 realizada pela CRM na Jazida do Leão sob a ótica da petrografia de carvão e enfocou aspectos da composição petrográfica em termos de lítotipos, macerais e microlitotipos, posto isso realizou análises químicas imediatas e elementares bem como medidas do poder refletor das vitrinitas para determinação do grau de carbonificação e definiu modelos de deposição dos carvões baseados nos índices petrográficos de gelificação e de preservação dos tecidos, caracterizaram os carvões da mina da Jazida de Leão como tendo sido formados em ambientes límnicos e limnotelmáticos, em pântanos de águas abertas, com altos teores de macerais detríticos e argilo-minerais (SILVA.M e KALKREUTH,1999; SILVA.M.,*et al*, 2005).

O carvão da mina de Leão II é classificado como *Betuminoso de Alto Volatil C, fracamente coqueificável*, em algumas amostras (GOMES, 2002). A refletância da vitrinita está por volta de 0,5%. Foram encontrados resultados altos (~15%) para o grupo de exinita, mostrando certa tendência ao fácies sapropélico (GOMES, 2002). O grupo inertinita também apresenta valores altos entre 20% a 28% (GOMES, 2002). Estudos feitos por SILVA.M.(2012), o poder refletor da vitrinita do carvão da Jazida da Leão pode variar de 0,43 até 0,52%, conforme esses valores, a classificação do carvão do Leão, segundo o *rank*, mostram variação na classificação do estágio carvão sub-betuminoso C até o limite entre os estágios carvão sub-betuminoso A/betuminoso alto-volátil C (ASTM-D388).

2.4 CARVÃO MINERAL: CONCEITOS E ASPECTOS GERAIS

O carvão é uma rocha de origem sedimentar e combustível, formada a partir de componentes orgânicos vegetais superiores principalmente celulósicos, que soterrados na ausência de ar, onde sofreram transformações bioquímicas e físico-químicas pela ação de temperatura e pressão em função do tempo geológico. Santana (2002) define como uma rocha sedimentar combustível formada pela decomposição parcial de matéria vegetal, soterrada originalmente em bacias pouco profundas, na ausência do contato do ar, sob a influência de aumento de pressão, temperatura e tempo.

2.4.1 Composição química do carvão

A composição química do carvão é dada por análise do carvão, portanto a partir de diversas análises pode ser conhecida. O carvão tem uma estrutura química complexa baseada principalmente em carbono e hidrogênio, associado a outros elementos tais como: oxigênio, nitrogênio, enxofre e outros elementos (McClung e Geer,1979). Esses componentes são exclusivamente quase de origem orgânica constituintes das plantas. Segundo Stutzer e Noé (1940), o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio participam na composição de diversas variedades de carvão em quantidades variáveis (Tabela 6).

Tabela 6-Média das análises de alguns combustíveis

Combustíveis	C*	O	H	N	C**	H	O*** e N
Madeira	50	43	6	1	100	12	88
Turfa	59	33	6	2	100	6	59,2
Lenhito	69	33	5,5	0,8	100	5,5	37,4
Carvão betuminoso	82	13	5	0,8	100	5	16,8
Antracito	95	2,5	2,5	-	100	2,5	8,8

*Aumento dos teores de carbono dos carvões em função do *rank*, desde madeira a antracito

*** Teores de Hidrogênio e oxigênio de vários combustíveis calculados usando a base o carbono (**).

Fonte: Adaptado de STUTZER e NOÉ,1940.

Por sua vez Araújo (1997), a partir de análises elementares obtiveram valores médios percentuais de diferentes estágios de transformação da matéria vegetal até a formação do carvão mineral (Tabela 7).

Tabela 7-Valores médios das análises elementares

Combustíveis	C	O	H
Turfa	57	40	6
Lenhito	70	25	5
Carvão betuminoso	80	15	4,5
Antracito	95	3	2

ARAÚJO, 1997

Além dos componentes orgânicos existem também os componentes inorgânicos resultantes da própria geologia de formação. Segundo o boletim DNPM (1987 *apud* Fiel, 2007)²¹, além da matéria carbonosa o carvão apresenta em sua constituição matéria mineral sendo as mais comuns os minerais constituintes : argila,carbonatos,quartzo, dolomita, sulfetos entre outros.

²¹ Direção Nacional de Processamento Mineral. **Perfil Analítico do Carvão**. 2. Ed. Boletim 6. Coord. Müller, A. A.;140 p.,il., Porto Alegre:, 1987).

2.4.2 Origem e processos de formação carvão mineral

Os carvões originam-se de vegetais superiores e de resíduos vegetais terrestres (troncos, galhos, arbustos, folhas, sementes, polens, celulose) cujas deposições ao longo do tempo geológico sofreram diagênese e compactação na bacia sedimentar, e transformações devidas a pressões e a temperaturas, concentrando carbono e hidrogênio nas rochas estratificadas (GOMES, 2002). Na ausência de ar, os vegetais sofreram pela ação de bactérias, de temperatura (100-600°C) e pressão (até 1500 atm), tendo um vasto número de complexas alterações. O processo de formação de carvão envolve diferentes processos dentre bioquímicos, geológicos e físico-químicos tais como: decomposição da matéria vegetal, deposição e soterramento de sedimentos e compactação e transformação dessa matéria em rocha sedimentar orgânica conhecida hoje por carvão (MILLER e TILLMAN, 2008). Santana (2002) sustenta que a formação do carvão depende da decomposição parcial de matéria vegetal, soterrada originalmente em bacias pouco profundas, na ausência do ar, sob a influência de aumento de pressão, temperatura e tempo. Nesse processo os restos vegetais ao longo do tempo geológico perderam a matéria volátil e se enriqueceram em carbono.

Segundo Stutzer e Noé (1940), os teores de hidrogênio e oxigênio decrescem com o aumento do *rank*, fundamentando que o hidrogênio e oxigênio escapam com o aumento do grau de carbonificação. O hidrogênio combina-se com carbono e forma metano (CH₄) e ao mesmo tempo combina com oxigênio formando H₂O, mas também o oxigênio escapa como dióxido de carbono (CO₂). Nesse processo resta como resíduo um a mistura de sólido (carvão), compostos complexos constituídos de carbono, hidrogênio, oxigênio no qual o hidrogênio, oxigênio, e outros constituintes de voláteis continuam diminuindo com o aumento do *rank*. Portanto, pode se concluir que na medida em que aumenta *rank* do carvão o teor de carbono aumenta e os componentes que compõem a matéria volátil diminuem. Em suma pode se concluir que a matéria vegetal primeiramente esteve sob condições aeróbias e anaeróbias, na presença de água constituída em grande parte de material rico em carbono e quantidades menores de substâncias inorgânicas. Essa matéria posteriormente foi submetida às condições anaeróbicas formando a rocha sedimentar orgânica sob influência de processos: biológica, tectônica, geofísicos e geológicos por ação de microrganismos, temperatura, pressão, compactação e tempo. Portanto, isso permitiu a formação de diferentes fileiras e camadas espessas de carvão atualmente observadas. A Figura 7 abaixo ilustra o processo de formação de carvão, ocorrendo naturalmente a partir de planta parcialmente decomposta.

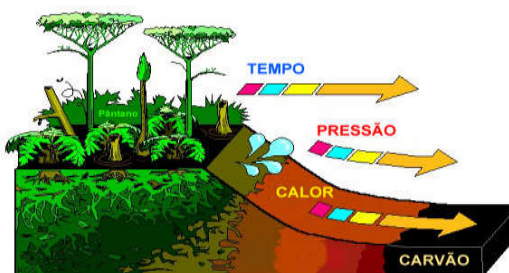


Figura 7- Ilustração esquemática da formação de carvão
 Fonte: *National Geologic*, 2015.

2.5 CARBONIFICAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E IMPUREZA DO CARVÃO MINERAL

2.5.1 Carbonificação

O *Rank* ou Grau de carbonificação pode ser definido como processo geoquímico que transformou restos de plantas em carvão ou corresponde o estágio da transformação progressiva da matéria orgânica vegetal em carvão mineral. De acordo com Miller e Tillman (2008), os carvões possuem diversos estágios de carbonificação, cuja proporção de carbono fixo aumenta à medida que o carvão se forma. De forma crescente, destacam-se: turfa → linhito → carvão (sub-betuminoso) → carvão-(betuminoso) → antracito. Quanto mais intensas a pressão e a temperatura e quanto mais tempo durar o processo de carbonificação, mais alto será o conteúdo de carbono fixo, logo mais alta sua classificação (STACH *et al*, 1982). Esse processo ocorre com a perda de algumas substâncias da matéria orgânica vegetal na forma gasosa, devido as transformações bioquímicas, físico-químicas e geológicas já acima referidas. Portanto com o aumento do grau de carbonificação, diminui o teor de matéria volátil e aumentam o teor de carbono fixo e o poder calorífico. Na Figura 8 são apresentados os quatro (4) estágios de carbonificação da matéria vegetal.



Figura 8- Estágios de carbonificação da matéria vegetal
 Fonte: MACHADO, 2009.

O linhito pode incendiar-se espontaneamente e tem baixo poder calorífico; carvão sub-betuminoso é utilizado principalmente em estações geradoras (termelétricas); carvão betuminoso é o tipo mais comum e que tem propriedades coqueificáveis e pode ser em

transformado em coque, tem amplo emprego industrial; antracito é um carvão lustroso, de combustão lenta (STACH *et al.*, 1982).

2.5.2 Classificação

A ASTM (American Society for Testing and Materials) é uma entidade americana reconhecida internacionalmente para a normalização e padronização de testes, análises e ensaios para os mais variados tipos de materiais, incluindo o carvão fóssil (FERNANDES, *et al.*, 2002). Na tentativa de encontrar formas mais adequadas de classificar o carvão mineral os Estados Unidos estabeleceu uma norma internacional de classificação dos carvões (ASTM D388, 1972), dando as especificações dos carvões baseados nas alterações progressivas naturais desde linhito até antracito. A Tabela 8 ilustra a classificação dos carvões pelo sistema Americano em função dos grupos e subgrupos baseando-se em: carbono fixo (CF), Matéria volátil (MV), poder calorífico (PC) e o poder aglomerante (PA).

Tabela 8- Classificação dos carvões pelo *rank* do sistema Americano (ASTM D388, 1972)²²

Grupo	Sub Grupo	CF ≥ (%)<	MV (%)≤	PC Kcal/kg ≥ (%)<	Poder Aglomerante
I. Antracito	1. Meta-antracito	..-98	2	-	Não aglomerante
	2. Semi-antracito	92-98	2-8	-	
	3. Antracito	86-92	8-14	-	
II. Betuminoso	Carvão betuminoso médio volátil;	78-86	14-22	-	Comumente Aglomerante
	Carvão betuminoso baixo volátil;	69-78	22-31	-	
	Carvão betuminoso alto volátil A	..-69	31	7840	
	Carvão betuminoso alto volátil B	7280-7840	
	Carvão sub - betuminoso C	6440-7280 5880-6440	Aglomerante
III. Sub. Betuminoso	Carvão sub-betuminoso A	5880-6440	Não Aglomerante
	Carvão sub-betuminoso B	5320-5600	
	Carvão sub-betuminoso C	4648-5320	
IV Lenhito	1. Linhito A 2. Linhito B	3528-4648 3528	Não Aglomerante

Carbono fixo (CF): é expresso em % em base livre de matéria mineral; Matéria volátil (MV): é expressa em % em base seca livre de matéria mineral; O poder calorífico é expresso em Kcal/kg, determinado na mistura, livre de matéria mineral.

Fonte: Modificado de ASTM D388, 1972.

Atualmente a classificação do carvão mineral segue a mesma norma americana (ASTM-D388), sofrendo assim uma pequena alteração, ao se incluir e retirar alguns parâmetros tais como: o poder refletor, umidade e o poder aglutinante, respectivamente. Assim sendo são tomados em consideração os seguintes parâmetros: teor de matéria volátil, umidade, carbono fixo, poder calorífico e o poder refletor da vitrinita segundo a norma. A Tabela 9 apresenta a classificação baseada nas propriedades físicas - químicas do carvão mineral abaixo:

²² ASTM (American Society for Testing and Materials), 1972.

Tabela 9-Classificação do carvão de acordo com a norma ASTM (ASTM D388, 1982)

Rank		Ref. Vitrin. Rr%	Matér. Volátil %	Carb. Fixo (d.a.f)	Umidade %	Poder Calor. btu/lb (kcal/kg)	Applicability of Different Rank Parameters						
GERMAN	USA												
TORF	PEAT	0.2	68										
			64	Ca. 60	Ca. 75								
WEICH	LIGNITE	0.3	60			7200 (4000)							
MATT													
GLANZ	SUB. BIT. C	0.4	56										
	B	0.48	52	Ca. 71	Ca. 25	9900 (5500)							
FLAMM	A	0.5	48										
	HIGH VOL. BIT.	0.6	44	Ca. 77	Ca. 8,10	12600 (7000)							
GASFLAMM		B	0.7	40									
	A	0.8	36										
GAS		0.9	32										
	STEINKOHLE	1.0	28										
FETT		MED. VOL. BIT.	1.2	28	Ca. 87		15500 (8650)						
		1.4	24										
ESS	LOW. VOL. BIT.	1.6	20										
	SEMI ANTHR.	1.8	16										
MAGER			2.0	12									
ANTHRAZIT	ANTHR.	3.0	8	Ca. 91		15500 (8650)							
META-ANTHR.	META-A	4	4										

Fonte: (STACH, *et al.* 1982)

Na medida em que aumenta o grau de metamorfismo a partir de turfa, lenhito, sub-betuminoso; alto volátil betuminoso; médio volátil, baixo volátil betuminoso, semi- antracito, antracito e meta - antracito, diminuem os teores de matéria volátil e umidade enquanto que o poder calorífico, poder refletor da vitrinite e carbono fixo aumentam respectivamente.

2.5.3 Impurezas de carvão mineral

Segundo McClung e Geer (1979), as impurezas de carvão são aquelas que formam cinzas e enxofre, para além destas, pode se citar fósforo(P) e sais. Do ponto de vista de limpeza do carvão, ambas as formas de impurezas (cinzas e o enxofre molecular), que o carvão contém, podem ser subdivididas em duas categorias inerentes e estranhas.

As impurezas inerentes inseparavelmente são combinadas com o carvão e as impurezas estranhas são separadas e podem ser eliminadas por métodos de limpeza disponíveis quando economicamente viável (MCCLUNG e GEER, 1979). Todos os carvões contêm matérias minerais não combustíveis. De acordo com (MCCLUNG e GEER, 1979), a queima desses constituintes minerais do carvão resulta um resíduo denominado cinzas, o teor de cinzas média da espessura inteira de carvão deve ser de pelo menos 2 ou 3%, mesmo para puríssimo carvão betuminoso e 10% ou mais para minas mais comerciais. O material que

possui teor muito alto de cinzas é para o uso comum e é chamado de carvão de osso, carbonáceo xisto ou ardósia preto (MCCLUNG e GEER, 1979). As matérias minerais variam amplamente em camadas de carvão em relação ao tipo, abundância e distribuição. O Material de formação de cinzas organicamente, combinado com o carvão é considerado inerente matéria mineral. Esta parte veio de elementos químicos existentes nas plantas da qual o carvão foi formado. Geralmente, a matéria mineral inerente é cerca de 2% ou menos de cinzas total. As Impurezas minerais são as cinzas, materiais de formação externa para o material de planta da qual foi formado o carvão; a maior parte deste material provém de matéria detríticas que adaptou o depósito, depósitos cristalinos de água que penetrou no carvão através de rachaduras de fratura e segmentações durante e após a formação de carvão, ou solução salina depósitos de água antes e durante a formação da turfa do qual se formou o carvão (MCCLUNG e GEER, 1979).

2.6 ANÁLISES PARA O ESTUDO DE CARVÃO MINERAL

A energia consumida no mundo é obtida principalmente por meio dos combustíveis fósseis carvões, petróleo e gás natural, apesar das outras formas de energias darem o seu contributo. As características do carvão *in situ* são importantes na avaliação da qualidade das reservas médias de uma jazida ou bacia carbonífera. E isso é feito através de estudos de análises e ensaios laboratoriais de caracterização, permite colher informações importantes sob o ponto de vista geológico e de utilidade final de carvão mineral. A caracterização das propriedades físicas, químicas e petrográficas de carvão podem determinar seu valor econômico e a utilidade do mesmo, podendo catalisar no desenvolvimento das sociedades.

Os melhores critérios comparativos entre diferentes camadas de carvão, os valores dos parâmetros de qualidade diferentes ao analisarmos a: geometria, *rank* e *grade*.

Em face disso Gomes (2002), sugere que esses valores sejam equalizados em toneladas de carvão. Segundo Gomes (2002), para uma completa classificação dos carvões são realizados ensaios e análises segundo normas da ASTM ou ABNT, laboratoriais tais como:

- Análise imediata: define umidade total, hidroscópica, umidade de retenção, cinzas (matéria mineral inerte), matérias voláteis, carbono fixo;
- Análise elementar: define a percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre total, enxofre pirítico, enxofre orgânico, enxofre sulfático, oxigênio + halogênios;
- Poder calorífico (kcal/kg) - superior e inferior;

- Dilatometria: ponto de amolecimento (graus centígrados), máxima e mínima contração;
 - Fusibilidade das cinzas: Ponto de amolecimento, ponto de fusão, ponto de liquidez;
- FSI (free swelling index ou índice de inchamento livre): com função de distinguir distingue carvões energéticos e dos coqueificáveis (siderúrgicos);
- Análise petrográfica (%): vitrinita, exinita, huminita, leptinita, inertinita, matéria mineral e poder refletor;
 - Composição química das cinzas: óxidos de silício, alumínio, alumínio, ferro, cálcio, fósforo, manganês, potássio, perda ao fogo, pH das cinzas;
 - Ensaios de densidade nas frações do carvão;
 - Curvas de lavabilidade;
 - Curvas granulométricas;
 - Reatividade do carvão; e
 - Ensaios de beneficiamento.

Segundo Gomes (2002), estas classificações são fatores determinantes a interpretação científica que permite especificar melhor aplicação do carvão como combustível para indústria energética ou siderúrgica. Esses métodos analíticos são comumente usuais e práticos na indústria de beneficiamento de carvões, o que permite definir com precisão ou exatidão a qualidade do carvão e indicar com certeza qual é o melhor aproveitamento econômico das frações lavadas, segundo as necessidades do mercado consumidor.

2.7 TECNOLOGIAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

A utilização de carvão mineral na produção de energia requer uso de tecnologias que menos poluem o planeta devido às mudanças climáticas geradas pelo efeito dos gases de estufa (CO_2) e gases poluentes de enxofre(SO_x) e nitrogênio(NO_x). As principais tecnologias usadas para geração de energia com base no carvão são:

- Processos que utilizam carvão pulverizado;
- Combustão de carvão em leito fluidizado; e
- Gaseificação de carvão integrada com ciclo combinado.

2.7.1 Combustão de carvão pulverizado

A esta tecnologia foi desenvolvida em 1920, consiste na redução do tamanho da partícula de carvão a forma pulverizada e introduzi-lo em uma caldeira onde era queimado

chegando a atingir a temperatura de 1673 K (EPE, 2010 *apud* NUNES, 2012)²³. O calor libertado evapora a água que flui em tubos nas paredes da caldeira para formar vapor de alta pressão e de alta temperatura, que é utilizado para acionar uma turbina ligada a um gerador elétrico. O vapor é então condensado e volta para a caldeira para repetir o ciclo (NAP, 1995 *apud* NUNES, 2012)²⁴. Segundo Nunes (2012), esta tecnologia é considerada limpa quando combinada com o uso de dessulfurizadores, filtros e outros sistemas de limpeza de gases. Atualmente com o desenvolvimento tecnológico e industrial, esta tecnologia é usada na indústria siderúrgica com objetivo de aumentar a eficiência do alto-forno sob ponto de vista energético. O uso do carvão pulverizado aumenta a velocidade da reação favorecido com o aumento da superfície de contacto o que garante uma boa reatividade do processo mesmo que se use carvão de baixa classificação com alto índice de cinzas, é lógico que é importante verificar outros parâmetros de interesse.

2.7.2 Combustão de carvão em leito fluidizado

A combustão de carvão em leito fluidizado pode operar sob pressão ou a pressão atmosférica, sendo que esta tecnologia comporta uma grande variedade de combustíveis, inclusive carvões de baixa qualidade. Consiste em formar um fino leito de cinzas, calcário (para remoção de enxofre), e partículas de carvão em um forno e forçar a passagem do ar através da mistura, fazendo com que ela se torne suspensa ou fluidizada (NAP, 1995 *apud* NUNES, 2012)²⁵. Quando o combustível é adicionado ao leito fluidizado quente ocorre a combustão completa, o calor gerado é recuperado por meio de trocadores de calor e utilizado para geração de vapor, para a geração de energia elétrica ou para o uso industrial.

O processo de combustão em leito fluidizado permite a redução de até 90% do enxofre devido a presença de calcário no leito, sem a necessidade de dessulfurizadores adicionais, e de 70 a 80 % do nitrogênio devido ao uso de temperaturas inferiores ao processo convencional de pulverização (ROMANO, 2010 *apud* NUNES, 2012)²⁶. O nitrogênio é responsável na sua maioria na formação de óxidos de nitrogênio que na sua maioria são fontes geradoras de poluição atmosférica, contribuindo assim na formação de chuvas ácidas nos processos de combustão o que agudiza as mudanças climáticas.

²³ EPE- Empresa de pesquisa Energética - Ministério de Mina e Energia, Balanço energético nacional, ano base 2009, 2010.

²⁴ NATIONAL ACADEMIC PRESS - NAP, Coal: Energy for the Future, WashingtonDC, p. 113 - 144, 1995.

²⁵ NATIONAL ACADEMIC PRESS - NAP, Coal: Energy for the Future, WashingtonDC, p. 113 - 144, 1995.

²⁶ ROMANO, M. C.; LOZZA, G. G. Long-term coal gasification-based power with near-zero emissions. Part B: Zecomag and oxy-fuel IGCC cycles. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 4, p. 469 - 477, 2010.

2.7.3 Gaseificação de carvão integrada com ciclo combinado

Esse processo consiste na combinação de duas tecnologias: a de gaseificação de carvão para produção de *syngas*, e a de turbina a gás de ciclo combinado para produção de eletricidade. O carvão é alimentado no gaseificador onde é parcialmente oxidado a temperaturas de até 1773K e sob pressões de até 80bar (HOFFMANN, 2010). Esta conversão, realizada em gaseificadores, produz um gás combustível que pode ser utilizado em usinas térmicas movidas a gás para a produção de energia elétrica. Portanto, a tecnologia de gaseificação aplicada tem maior escala transforma a biomassa em importante fonte primária de centrais de geração termelétrica de elevada potência, inclusive aquelas de ciclo combinado, cuja produção é baseada na utilização do vapor e do gás, o que aumenta o rendimento das máquinas.

2.8 CARVÕES NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

A nível mundial o carvão o uso siderúrgico do carvão é o segundo maior uso atrás somente da geração de eletricidade, com o consumo anual de mais de 500 milhões de toneladas (SCOTT,1994). O grande uso do carvão nessa área é a produção de coque para o emprego no alto-forno. Portanto, menos de 15% das reservas mundiais de carvão tem propriedades requeridas para a coqueificação ocasionando um alto custo deste tipo carvão no mercado internacional (OSÓRIO e VILELA, 2002). Em 2013 no Brasil, ocorreu um crescimento no consumo aparente de 8,0% para o carvão energético, 14,2% para fins de carvão e 10,3% para o carvão metalúrgico importado (DNPM, 2014). A aplicação do carvão na indústria siderúrgica é revestida de maior importância pelo fato de o aço ser um dos principais suportes da economia mundial e de desenvolvimento da comunidade.

O aço é uma liga metálica ferro-carbono (Fe-C), que contém geralmente de um teor de carbono no intervalo de $0,002\% \geq C\% < 2,11\%$ em massa de carbono. A constituição do aço pode varia dependendo das características e propriedades que se pretendem. No Brasil grande parte do carvão é usado para a produção de alto-forno. Conforme Osório, *et al*(2008), existem 4 rotas a produção do aço. A Figura 9, abaixo apresenta as principais rotas de produção do aço:

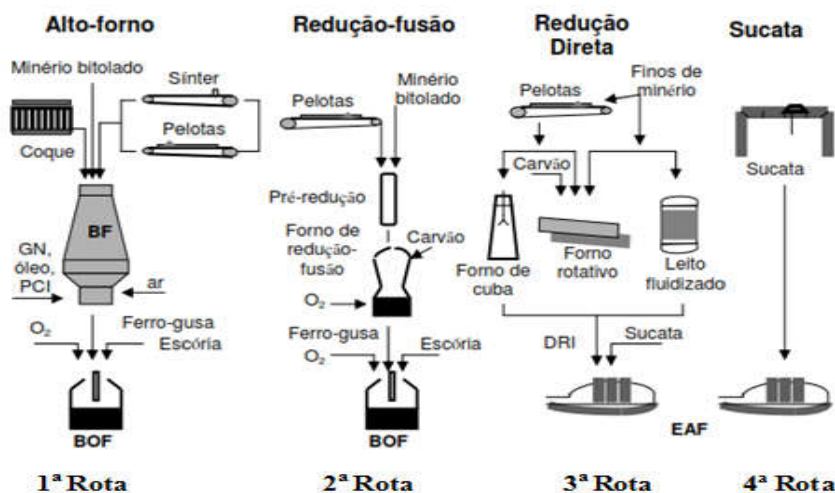


Figura 9-Principais rotas de produção de aço
Fonte: Modificada de OSÓRIO, *et al.*,2008.

1ª Rota - utiliza o alto-forno e foi responsável por 65,5% da produção de aço no mundo em 2006(OSÓRIO, *et al.*,2008). No alto-forno, o ferro-gusa é produzido a partir da redução do minério de ferro, utilizando-se carbono, principalmente na forma de coque e carvão pulverizado, como agente redutor e combustível. É a rota existente nas grandes siderúrgicas integradas com alto-forno que utiliza o carvão coqueificável, na forma de coque, como redutor do minério de ferro. No Brasil, cerca de 75% do aço bruto é produzido em Usinas Siderúrgicas Integradas que utilizam altos-fornos a coque (Osório, *et al.*,2008).

2ª Rota-É chamada de *Fusão-redutora*, na qual o ferro-gusa é produzido separadamente em duas ou mais etapas: pré-redução, em que o minério permanece sólido, e fusão, formando como produtos ferro-gusa e escória. Essa rota permite a utilização de carvões não-coqueificáveis em substituição ao coque. O ferro-gusa é refinado posteriormente em conversores a oxigênio (BOF).

3ª rota- Denominada Redução Direta, produz ferro metálico na forma sólida, chamado ferro-esponja ou DRI (Direct Reduced Iron), utilizando carvões não coqueificáveis ou gás natural como redutor e/ou combustível. O DRI é usado juntamente com sucata em fornos elétricos a arco (EAF).

4ª Rota- É denominada Sucata, sendo a mais nova, introduz os processos de redução - fusão, produzindo ferro primário sem o uso de carvões coqueificáveis. As duas últimas rotas são as únicas alternativas para substituir a produção do ferro a partir do alto-forno.

2.8.1 Processo de coqueificação

Conforme Dikeç, *et al.*(1994), a coqueificação é um processo de destilação seca, onde o carvão perde a sua umidade e as matérias voláteis (MV), por aquecimento em câmaras na ausência do ar, deixando um resíduo sólido, duro e bem cozido. Após a retirada das matérias voláteis da estrutura do carvão, este o produto torna-se poroso, esponjoso, elevada resistência mecânica, alto ponto de fusão e rico em carbono que é chamado coque.

Para que a ocorra da coqueificação é necessário que o carvão possua propriedades coqueificantes, o que significa, ao ser aquecido em ausência de ar ele deve amolecer, inchar, aglomerar e finalmente, ressolifidificar (OSÓRIO e VILELA, 2002). Os carvões que formam coque são denominados carvões coqueificantes. Os carvões que passam por esses estágios, mas não formam um produto sólido resistente, são classificados como aglutinantes. Portanto, pode-se concluir que todos os carvões coqueificantes são aglutinantes, mas nem todos os carvões aglutinantes são coqueificantes (OSÓRIO e VILELA, 2002). Dikeç, *et al* (1994), refere que, por convenção o processo coqueificação de produção e carbonificação ocorre em 5 etapas:

1^a - Acima de 200°C: remoção de umidade;

2^a -200 a 375°C: inicia a libertação(evolução) do metano, alguma libertação(evolução) de CO e CO₂.

3^a- 375 a 475°C: carvão torna-se fluido, a expansão da massa de carvão, a formação da zona plástica.

4^a - 475 a 600°C: ressolifidificação do semi-coque, evolução de alcatrão, evolução de compostos aromáticos.

5^a - 600 a 1100°C: contração da massa do coque, desenvolvimento da estrutura do coque, no final libertação (evolução) de hidrogênio. Há uma contração volumétrica no primeiro escalão que começa com amolecimento e fusão de carvão de coque. Mais tarde, como a temperatura sobe, o carvão começa a dilatar como perde seu alcatrão e matéria volátil. O processo de coqueificação termina entre 900-1200°C em que se forma o coque metalúrgico(DIKEÇ, *et al.*,1994). Em contrapartida Jüntgen e Koch *et al*(1984,1995 *apud* Costa,2008)^{27,28}, o processo da pirólise do carvão passa por várias etapas que podem ser divididas em três etapas principais. A primeira etapa ocorre durante o aquecimento do carvão

²⁷ JÜNTGEN, H. **Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolyrolysis in relation to the chemical constitution of coal.** Fuel, v. 63, n.6, p.731-737, 1984.

²⁸ KOCH, A. et al. **A physicochemical study of carbonization phases: part I. Tars migration and coking pressure.** Fuel Processing Technology, n.45, p.135-153, 1995.

até 350°C. Nessa etapa há a vaporização da umidade e o início da desvolatilização. A segunda etapa, chamada de fase plástica, ocorre entre 350°C e 500°C. A decomposição do carvão em alcatrão e gases forma uma pasta que vai envolvendo as partes ainda sólidas, muitas delas sendo diluídas pelo líquido formado. A terceira etapa ocorre acima de 500°C e vai até o final do processo quando a temperatura atinge 1000°C. Nessa fase a pasta perde mais material volátil e começa a endurecer e a trincar, formando o semi-coque e finalmente o coque.

O Alto-forno é um reator cilíndrico vertical que trabalha a contra - corrente, ou seja, a carga a ser reduzida carbotermicamente entra pelo topo deste, e os gases redutores sobem da base para o topo, mantido em regime permanente. Esse forno tem dimensões da ordem de 10 m a 14 m de diâmetro por 60m a 70m de altura (MOURÃO, et al. 2007).

Coque metalúrgico é uma das mais importantes matérias-primas na indústria de aço e ferro. A produção do ferro-gusa consiste na redução do minério de ferro, utilizando o coque metalúrgico, calcário e fundentes, os quais, misturados com minério de ferro, permitem a obtenção do ferro-gusa. De acordo Dikeç, *et al* (1994), as vantagens do coque nos altos fornos são:

- Fornecer o calor necessário. O coque é um combustível de alto poder calorífico usado para fundir o minério ferro e escória e conduzir as reações químicas no alto-forno. Como o combustível do coque deve ter um alto teor de carbono e ter baixo teor de enxofre, cinzas e umidade.

- Fornecer o agente redutor, permitindo a produção e a regeneração os gases para a redução dos óxidos de ferro. O coque reage com o ar quente em frente a canalização(adutor) e o carbono é queimado para gerar dióxido de carbono.

- Sustentar a carga, provendo um leito poroso para a descida dos líquidos (gusa e escória) e subida dos gases. Assim, o coque apresenta estrutura adequada para sustentação e deve apresentar resistência e permeabilidade suficiente. Fato que o torna insubstituível no alto-forno.

- Reduzir as impurezas Manganês (Mn); Silício (Si), Fósforo(P) e outros óxidos metálicos.

- Carbonizar ferro (Fe_3C) e para diminuir seu ponto de fusão.

Na visão do Mourão, *et al.*,(2007), as principais cinco zonas distintas nos altos-fornos são :

a) Zona granular: Região superior do alto-forno, onde as matérias-primas se mantêm em camadas, tais como foram carregadas. Nesta zona a carga metálica (sinter e/ou pelota e

minério de ferro), o coque e os fundentes descem sólidos em contracorrente com os gases. O minério e o coque mantêm estruturados em camadas, tais como foram carregados.

b) Zona coesiva (ou zona de amolecimento e fusão): a maior parte da redução dos óxidos de ferro ocorre nesta região juntamente com a fusão da carga e parte da reação de gaseificação do carbono. Esta região é constituída de camadas de coque ligadas alternadamente.

c) Zona de gotejamento: é formada por um empilhamento de coque que se divide em duas partes: uma que alimenta a zona de combustão e outra que é inativa, denominada homem morto. Nesta zona o gusa e a escória gotejam através do empilhamento de coque em contracorrente com os gases quentes provenientes da zona de combustão localizada abaixo da zona coesiva.

d) Zona de combustão: nesta zona ar quente enriquecido ou não oxigenado é soprado pela região das ventaneiras, provocando a combustão do coque e de combustíveis auxiliares injetados (óleo, alcatrão e carvão pluvizado). Nesta zona são gerados os gases redutores aquecidos, que são responsáveis pelo aquecimento, redução e fusão da carga metálica.

e) Cadinho: é o local preenchido com coque granulado, por cujos interstícios se depositam o gusa e a escória, que se separam em duas camadas por diferença de densidade. No cadinho ocorrem importantes reações entre as fases metálicas e escorificada, como por exemplo, a dessulfuração do gusa. Os gases gerados na zona de combustão partem da região das ventaneiras a temperaturas em torno de 2200 °C e chegam ao topo do forno entre 200 e 300 °C. A Figura 10 mostra as diferentes zonas que fazem parte do alto-forno.

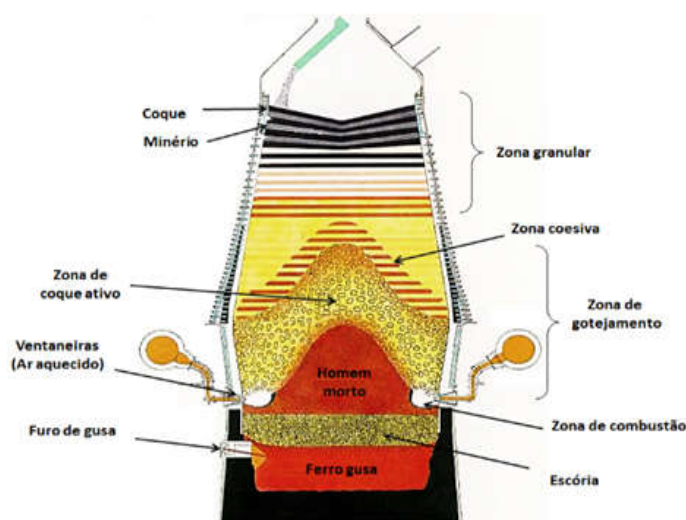


Figura 10- Zonas Constituintes do alto-forno
 Fonte: COSTA (2012 *apud* FLORES 2014)²⁹

A química que ocorre no interior do alto-forno é complexa. A reação química principal é a redução da carga de óxido de ferro (hematita, Fe_2O_3 Ou magnetita, Fe_3O_4) para ferro metálico. Isto significa simplesmente a remoção de oxigênio a partir dos óxidos de ferro por uma série de reações químicas (Carpenter, 2006). Dikeç, *et al.*, (1994), apresenta de forma sumária as principais reações que decorre no alto-forno são:

- 1) $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, devido o excesso de carbono e altas temperaturas, o dióxido de carbono é imediatamente transformado em monóxido de carbono(CO) nas ventaneiras. Conforme a equação 2 :
- 2) $2\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$; posto isso ocorrem as reações de redução do minério de ferro através de duas equações principais:
- 3) Redução direta: $\text{FeO} + \text{C} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}$
- 4) Redução indireta: $\text{FeO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$

²⁹ COSTA, L. C. Curso de Carvão e Coque Aplicado à Siderurgia da Associação Brasileira de Metalurgia (ABM), Módulo Processo de Fabricação do Coque, Belo Horizonte, 2012.

Por sua vez Araujo (1997), apresenta as principais reações que ocorrem em quatro zonas fundamentais no alto-forno, conforme a Figura 11.

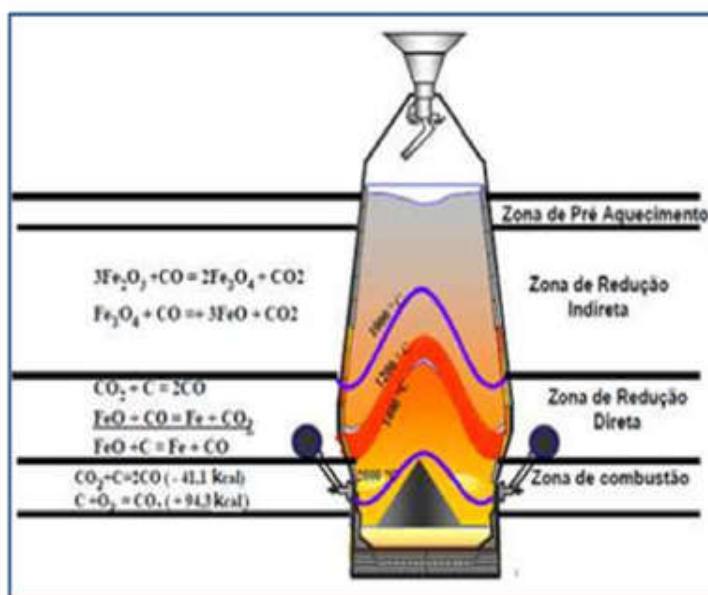


Figura 11-Principais reações de redução da carga metálica no interior do alto-forno
Fonte: ARAÚJO, 1997

No processo da redução, desprende-se o oxigênio do minério e o ferro se liquefaz. Obtém, assim ferro fundido ou ferro-gusa muitas impurezas, como o calcário (CaCO_3), sílica(Si) entre outras, que fazem parte da composição da escória. O ferro-gusa (Fe_3C) é o produto final resultante do alto-forno, com uma composição normal de 4% carbono e 96% de Ferro formado na dissolução no líquido (OSÓRIO e VILELA, 2002). Em suma pode-se concluir o alto-forno é o equipamento que recebe o sinter de minério de ferro, coque e ar aquecido, produzindo o gusa (sistema líquido que contém essencialmente ferro e carbono em solução, a uma temperatura perto de 1500°C); escória (sistema oxidado líquido que contém os minerais ganga do minério do ferro) e o gás do alto-forno(gás que sai pelo topo do alto-forno).

O ferro-gusa antes ir para a aciaria, deve sofrer pré- tratamentos específicos de conversão para remoção de algumas impurezas que contaminam o aço. Estas impurezas, conforme Araujo (1997) provém do coque e do minério de ferro empregados no processo e se incorporam à gusa produzida devido às condições termodinâmicas do processo. Razão pela qual se tornam imprescindíveis os processos de pré-tratamentos tais como a: dessiliciação, desfosforação e dessulfuração, para reduzir a presença de Si, P e S, respectivamente. Assim facilita o processo de produção de aços com maior nível de qualidade.

2.8.2 Carvão pulverizado para injeção no alto-forno

A Injeção de carvão pulverizado atualmente (PCI) é praticada em quase toda parte do mundo na indústria siderúrgica para melhorar a eficiência do alto-forno. O custo total do gusa diminui pelo uso da tecnologia de injeção de carvões pulverizados e também melhora o controle do alto-forno e com maior produtividade. Segundo Sahu, *et al*(2014), o objetivo do injetado carvão é controlar o equilíbrio de energia na zona de combustão, reduzir a exigência do combustível e substituir o coque metalúrgico. A injeção de carvões pulverizados nas ventaneiras do alto-forno pode substituir uma parte do coque necessário para a produção do ferro-gusa (OSÓRIO e VILELA, 2002). O preço do coque metalúrgico é muito elevado fato que leva a pensar em tecnologias que permite a redução da quantidade de coque no alto-forno. De acordo com Lu, *et al*(2002), provou que:

- i) O carvão pulverizado pode substituir até 40 e 50% do coque necessária para o alto-forno em comparação com um máximo de substituição de 25% com gás natural injeção;
- ii) O carvão pulverizado, pode aumentar a produção do ferro-gusa em 10% se a operação por mantida estável;
- iii) O carvão pulverizado, pode levar a uma diminuição de 4 a 5% no custo de metal quente devido à diferença considerável no preço entre coque e não carvão metalúrgico.

O processo de PCI consiste na injeção de carvão com tamanho de partícula 80% menor que 75 μ m por uma ou duas lanças de injeção, as quais penetram no alto-forno pelas ventaneiras, conduzindo as partículas na velocidade de 180-250 m/s num fluxo de N₂. O ar aquecido (1000 -1200 °C) e enriquecido ou não com oxigênio (1 a 6%) entra também pelas ventaneiras (BARBIERI, 2013). Assim gera-se energia e gás redutor que alimenta o alto-forno impulsionando o processo de conversão do minério de ferro em gusa (CARPENTER, 2006).

2.8.3 Características dos carvões para injeção nas ventaneiras do alto-forno

Segundo Hunty(1991,1996), o desempenho de combustão no alto-forno depende de fatores que podem ser categorizados em três grupos:

- a) *Propriedades dos carvões*: matéria volátil, macerais inertes, microestrutura do *char* e matéria mineral disponível;
- b) *Condições de combustão*: taxa de carvão injetado/ excesso de ar, tamanho de partícula, temperatura e pressão de sopro e teor de oxigênio;
- c) *Equipamento de combustão*: forma da lança, posição de ponto de injeção e modo de injeção.

Conforme Carpenter (2006) diversos tipos de carvões podem ser usados para *PCI* do que para o coque desde que as características exigidas sempre para o coque de carvão não é seja necessário, incluindo os carvões menos caros ou de baixos *rank*, os carvões que variam de sub-betuminosos, betuminosos até antracito foram injetado. O tipo de carvão parece ter pouco significativo impacto na operação no alto-forno em taxas baixas de injeção (<100 kg/tgusa), as propriedades de carvão tornam-se mais importantes quando as taxas de injeção aumentam (Carpenter, 2006). Osório e Vilela (2002), sustentam que taxas de injeção de até 100kg/tgusa são normalmente utilizadas com uma grande variedade de tipos de carvão, dando ênfase que quando se pretende alcançar taxas de injeções maiores, as características do carvão afetam significativamente a produtividade do alto-forno. A qualidade do carvão pulverizado é importante não apenas em termos de sua utilização no alto-forno em si, mas também na preparação, manipulação e transporte do carvão na fornalha. Conforme Carpenter (2006), dentro no alto-forno, a qualidade do carvão pode influenciar na qualidade e composição do ferro-gusa, estabilidade da fornalha, produtividade. Portanto as propriedades comumente usadas para avaliar carvões *PCI* incluem:

Matéria volátil; teor de carbono; teor de hidrogênio; poder calorífico; teor de umidade; teor e composição de cinzas; temperatura de fusão de cinzas; enxofre e capacidade moagem (HGI). Outras propriedades importantes são a combustibilidade do carvão e as características de consumo do *char* (resíduo carbonoso) (Carpenter, 2006). Além desses aspectos arrolados por Carpenter a análise petrográfica é muito relevante por estar diretamente relacionada com a matéria volátil (MV) e o grau de carbonificação do carvão (*rank*). A Tabela 10 abaixo apresenta as especificações de uso carvões para *PCI* a nível internacional em várias minas.

Tabela 10-Indicativo de especificações carvões para PCI

Parâmetros	Kumba Coal (South Africa)	Gijón Works (Spain)	Port Kembla (Australia)	Great Lakes Works (MI, USA)	ThyssenKr upp Stahl (Germany)	Kobe Steel (Japan)
Carvão		MCABV	MCAM		MCV	
Umidade Total (%)	6–8	8.2	1.85 (bs)	<10	0.9 (bs)	<13
Materia Volátil (%)	20-38	25	26.9 (bs)	32–38	19-23(bs)	10–45
Cinzas(%)	8 máx	8.3	10 (bs)	<10	8.55 (bs)	<10(bs)
Enxofre (%)	0.8 máx	0.64	0.47 (bs)	<1	0.38 (bs)	
Fósforo(%)	0.05 máx	0.01		<0.025	0.03 (bs)	
Alc(%):Na ₂ O,K ₂ O	0.2 máx	<0.35	0.14 (bs)			Depende da origem
HGI	45–70	63	57	40–60	50–60	>30(carvão isolado) >40(mistur a)
Temperatura Fusibilidade das cinzas, °C		1311 (TA)	>1550 (TID)	1315- 1482	1350-1650 (TID)	>1375 (HT)
Poder calorífico, kj/kg		8110,0	7177,0(as)		7894,7 (as) 7416,3(liq. bs)	

***MCABV**-Mistura de carvões de altos e baixos voláteis; **MCAM**- Misturas de carvões de altos e médios voláteis e **MCV**- misturas de carvão; **as**- determinado em ar seco; **liq.bs**- líquido base seca;bs-base seca;**TA**-temperatura de amolecimento; **HGI**-Hardgrove grindability index(capacidade de moagem carvão); **TID**-Temperatura inicial de deformação; **Alc**(%)- teor de álcalis.

Fonte: Modificado de Carpenter (2006,p.13).

A seguir são descritos diversos estudos realizados relacionados com os parâmetros de injeção de carvão pulverizado, referente à qualidade dos carvões para injeção no alto-forno de modo a compreender influência desses parâmetros:

2.8.3.1 Matéria volátil

A matéria volátil: é todo o produto, excetuando a umidade, desprendido por um material, como gás ou vapor, determinado por métodos definidos que devem variar de acordo com natureza do material. A matéria volátil libertada no decurso da pirólise do carvão é constituída por: gases combustíveis (H₂, CH₄ e CO), gases não combustíveis (CO₂ e vapor) e voláteis condensáveis principalmente o alcatrão (CARPENTER, 2006). O teor de matéria volátil quando determinado em condições controladas, é um parâmetro utilizado para estabelecer o grau de carbonificação do carvão; indicar o rendimento da formação do coque; estabelecer seu valor comercial dos carvões e ainda estabelecer as características de combustão (FERNANDES, *et al.*, 2002).

A determinação do teor da matéria volátil é importante para embasar tecnicamente todos os processos que dependem do *rank* do carvão porque quanto maior for o teor de voláteis, menor é o grau de carbonificação (FERNANDES, *et al*, 2002). Conforme Hutny, *et al*(1996), o rendimento de Matéria volátil geralmente aumenta com a diminuição da classificação, e a proporção de gases inflamáveis aumenta com diminuição do seu *rank* carvão. Fernandes(2002), afirma que, os carvões com altos teores de voláteis têm maior facilidade de queimar quanto comparados com os de baixo volátil. Segundo Sahu, *et.al*(2014), ao avaliar o comportamento de combustão de carvão para uso em misturas injeção de carvão pulverizado (*PCI*) de três carvões de altos *rank* com baixos voláteis (B-17.8, F-19.5 e H-15.2) e um de baixo *rank* alto volátil (D-29.8), numa proporção de 90:10; 80:20 e 70:30 respectivamente, em forno de DTF e TGA-DSC, mostraram resultados muito bons especialmente em relação à TGA com maior reatividade e para DTF maior eficiência na queima, na zona de combustão. Com base nos resultados Sahu, *et.al*(2014), considera viável explorar o comportamento do carvão de alto *rank* na possibilidade de misturar esses carvões com baixo *rank* carvão D, porque estes carvões têm valor muito alto de calor que podem ser adequadamente misturada com os de baixo *rank* para conseguir o nível desejado de matéria volátil e poder calorífico da mistura necessária para a queima eficiente e estudos a partir da TGA e DTF, concluiu-se que as misturas contendo até 10% de carvões alto *rank* dá melhor desempenho de combustão do que a de outro percentagem mais elevada.

Para Fernandes, M.(2007), os parâmetros mais utilizados são: taxa de injeção no alto-forno, teores de carbono e de oxigênio, poder calorífico e percentagem de matéria volátil do carvão. A taxa de substituição é inversamente proporcional à taxa de injeção, à percentagem da matéria volátil e ao teor de oxigênio, e diretamente proporcional ao teor de carbono e ao poder calorífico conforme Fernandes, M.(2007). Segundo Ulhôa (1991 *apud* Osório e Vilela, 2002)³⁰ a siderurgia brasileira costuma empregar em suas misturas 7 a 10 carvões diferentes que são classificados como baixo, médio e alto volátil, além de alguns deles é denominado carvão *soft* por apresentar algumas características anormais. A seguir são apresentadas as principais características desses carvões (Osório e Vilela, 2002):

- **Carvões baixos voláteis (BV)**

MVbsic = 14- 22%: proporcionam uma boa resistência mecânica ao coque. Entretanto, são limitados a 24 % na mistura, pois são responsáveis por aumento de pressão nas câmaras de coqueificação.

³⁰ ULHÓA, M.B. **Caracterização e classificação de carvão para coque de alto forno. Carvão Metalúrgico Para siderurgia**, Volta Redonda, ABM, vp.97-163, 1991.

- **Carvões médios voláteis (MV)**

MV_{bsic} = 22- 31%: são os carvões mais requisitados na mistura, pois apresentam geralmente melhores propriedades plásticas para coqueificação. Eles possuem uma ampla faixa plástica, o que proporciona boa sobreposição de intervalos de temperatura durante a fluidez dos componentes da mistura.

- **Carvões altos voláteis (AV)**

MV_{bsic} = 31- 40% : são carvões de baixo grau de carbonificação, que conferem uma maior reatividade e maior resistência ao coque. São mais abundantes e em geral possuem menor custo.

- **Carvões *soft***

O termo *soft* é empregado para carvões de menor custo no mercado que apresentam fracas propriedades aglutinantes fora das especificações normais para o processo, tais como teor de cinzas ou enxofre.

- **Aditivos**

São materiais carbonosos inertes que diminuem a formação de fissuras no coque (antracito, coque de petróleo e finos de coque), ou materiais reativos que agem nas propriedades da mistura aumentando sua fluidez (piche e alcatrão).

Conforme Osório e Vilela (2002), na siderurgia brasileira são utilizadas misturas com seguintes características:

Cinzas (Cz): 7-8%; Umidade (U):7%; Matéria volátil(MV):26-27%(29_{bsic}); Poder refletor(%R_m): 1,10-1,15%; Máxima fluidez (MF): $2,7 < \log \text{ddpm} < 3,2$ (501-1585_{ddpm}); Dilatação: 70-120% e FSI: 7(de 1-9). Por sua vez Abreu (2009), apresenta a matéria volátil para carvão usados em coqueiras no para PCI (Tabela 11).

Tabela 11-Matéria volátil nos materiais carbonosos para coqueria (base seca)

Tipo	Alto volátil (AV)	Médio Volátil (MV)	Baixo Volátil (MBV)	Carvão Soft	Coque de Petróleo
Mínimo dos mínimos	29,0%	20,0%	12,0%	12,0%	10,0%
Médio dos mínimos	29,8%	20,8%	18,8%	13,3%	10,0%
Máximos dos máximos	42,0%	30,0%	24,0%	42,0%	13,0%
Médios dos máximos	39,4%	29,7%	20,7%	39,5	13,0%
Faixa Usual de referência	30 a 37%	20 a 30%	15% a 20%		

Fonte: Modificado de Abreu (2009, p.45)

Na visão Osório e Vilela (2002), sugerem que para aquisição de carvões para injeção, algumas siderurgias brasileiras empregam as seguintes restrições: cinzas- de 7% a 10%; material volátil-31 a 40%; enxofre menor que 0,60%; fósforo-menor que 0,12% nas cinzas; FSI: menor que 2; poder calorífico-7100 cal/g e HGI- menor que 43. Por sua vez Caldeira (2006), apresenta na Tabela 12, as faixas de valores ideais para os teores de carbono fixo, matéria volátil, cinzas, HGI e enxofre de carvões para *PCI*.

Tabela 12-Parâmetros de carvões para injeção em alto-forno

Parâmetros	Valor Mínimo (bs)	Valor Máximo (bs)
Carbono fixo	68,0%	91,0%
Matéria volátil	10,0%	40,0%
Cinzas	5,0%	10,0%
Índice Moabilidade (HGI)	44,0%	95,0%
Enxofre	-	0,8%

Fonte: CALDEIRA,2006.

2.8.3.2 Análise petrográfica e sua relação com Matérias voláteis (MV)

A petrografia do carvão é uma técnica científica que investiga os constituintes microscópicos, suas inter- relações e as propriedades que derivam. O desenvolvimento da petrografia como técnica analítica e instrumento científico deveu-se principalmente, ao desenvolvimento de métodos de investigação de métodos físicos como a ótica (FERNANDES *et al*,2002). O carvão é constituído de componentes individuais denominados macerais os quais variam bastante de propriedades devido a diferença da composição química de matéria vegetal que deram origem e o seu grau de metamorfismo.Segundo ICCP

Handbook (1971 *apud* Toprak, 1994)³¹, os macerais são definidos como os constituintes individuais microscopicamente reconhecíveis do carvão para além de matéria inorgânica. Conforme Sampaio e Tavares (2005) os macerais podem ser divididos em três grandes grupos: vitrinita, exinita e inertinita, com densidades variáveis conforme o teor em carbono. Segundo ICCP, ULHÔA e NORA (1963; 1991 *apud* BARBIERI, 2013)^{32,33} esses grupos de macerais são caracterizados de seguinte modo:

- a) **Vitrinita:** é o grupo de macerais mais importante devido à sua abundância e também porque foi o que sofreu as maiores transformações durante o processo de carbonificação do carvão. O grupo da vitrinita é formado a partir de materiais ricos em lignina, como troncos de árvores, raízes e folhas de plantas. Durante o aquecimento, os macerais deste grupo apresentam propriedades de inchamento e plasticidade.
- b) **Inertinita:** é o segundo grupo de macerais em quantidade. O grupo da inertinita provém da mesma matéria orgânica que levou à formação da vitrinita, porém esta matéria orgânica foi oxidada, sua densidade é maior, assim como seu grau de aromaticidade. Este grupo de macerais tem baixo teor de matéria volátil e alto teor de carbono.
- c) **Liptinita:** é o grupo de macerais presente em menores proporções nos carvões propriamente dito. Os macerais do grupo da liptinita são originados principalmente de algas, resinas e esporos de plantas. Este grupo apresenta um alto teor de hidrogênio e matéria volátil, deixando pouco resíduo no aquecimento. A liptinita tem propriedades fluorescentes, sendo facilmente identificada por luz ultravioleta. Macerais do grupo da liptinita começam a desaparecer em carvões de médio voláteis, estando ausentes em carvões baixo voláteis. A composição maceral também afeta rendimento da matéria volátil e a sua composição (CARPENTER, 1995 *apud* CARPENTER, 2006)³⁴. De acordo com a mesma autora a liptinita produz mais matéria volátil que vitrinita, que por sua vez a vitrinita produz mais do que inertinita. Além disso, liptinita tem o rendimento mais elevado de hidrogênio, o que reduz a temperatura de chama adiabática na zona de combustão e o máximo rendimento de alcatrão. A formação do alcatrão, que ocorre a temperaturas baixas, é prejudicial, uma vez que gera fuligem, que tem pobre combustibilidade, contribuindo para o bloqueio de fluxo do canal

³¹ International Committee for Coal Petrology (ICCP), International Handbook of Coal Petrology (1971)

³² International Committee for Coal Petrology (ICCP), International Handbook of Coal Petrology (1971)

³³ ULHÔA, M. B.; NORA, S. C. L. **Introdução à Petrografia do Carvão. Em: Carvão Metalúrgico para Siderurgia.** ABM. Parte I, 1991, 229-278.

³⁴ Carpenter A M. **Coal blending for power stations.** IEACR/81, London, UK, IEA Clean Coal Centre, 83 pp, Jul 1995.

adutor, diminuiu permeabilidade cama e outras dificuldades operacionais no alto forno (CHATTERJEE, 1999 *apud* CARPENTER, 2006)³⁵. A liptinita forma-se em menor quantidade em carvões betuminosos, mas forma uma maior proporção carvões de mais baixo *rank* (CARPENTER, 2006). Segundo Lüngen e Poos (1996 *apud* Carpenter,2006)³⁶, o conteúdo volátil de carvão pode afetar a formação de *char*, risco de explosão violenta e gerar finos de coque na calha. Isto ocorre devido à desvolatilização de carvão a quente e da ação dos produtos voláteis libertados nas ventaneiras. Altos volumes de gases injetados dentro da zona de combustão criam maior impulso de explosão instantânea e aumenta a profundidade do canal adutor. Estes e outros fatores são necessários serem considerados antes de decidir se vai ser apropriada a injeção de carvões de altos voláteis ou de baixos voláteis (CARPENTER,2006). Os carvões com alta matéria voláteis têm, geralmente, superiores desempenham de combustão devido à maior liberação volátil e permite maior relação de substituição do coque (RSC), taxas baixas de coque para além de arrefecimento mínimo, porque as reações da matéria volátil são endotérmicas (HUTNY, *et al*,1996; CARPENTER,2006). Carvões de alta voláteis também contribuem mais com hidrogênio para reduzir o minério de ferro (CARPENTER, 2006).

Princípio de funcionamento da técnica

A análise de maceral, realizada ao microscópio em luz refletida, tem por objetivo determinar a proporção dos macerais no carvão. Coloca-se um retículo em cruz em uma ocular e identifica-se o maceral ou o grupo de maceral macerais que se encontra sobre o ponto do cruzamento dos fios do retículo. Utiliza-se uma objetiva de imersão de aumento apropriado de 25, 40 ou 50 vezes. Conta-se um total de no mínimo, 500 pontos sobre o corpo-de-prova, no que corresponde a um deslocamento de pontos e linhas de 0,5 mm. Em alguns casos pode-se contar 1000 pontos. A precisão de análise atinge, para 500 ou 1000 pontos, cerca de 2 a 3% para cada maceral ou grupo de maceral(FERNANDES,*et al*.2002).

³⁵ CHATTERJEE A. Role of raw materials in various methods of iron production. In: ICARISM '99, proceedings of the international conference on alternative routes of iron and steelmaking, Perth, WA, Australia, 15-17 Sep 1999. Carlton, Vic, Australia, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, pp 3-12, 1999.

³⁶ LÜNGEN H B, POOS A. **Injection of coal into the blast furnace** - ECSC synthesis report. Cokemaking International; 8(2); p14-31, 1996.

Determinação do poder refletor

O poder refletor de uma amostra por definição é igual ao valor da relação entre a intensidade da luz refletida e a da luz incidente. Na prática tudo acontece usando um amostra de referência, o que significa que nesse processo faz - se a comparação entre a quantidade de luz refletida por área da superfície polida de um poder refletor conhecido, à quantidade de luz refletida por uma área idêntica da superfície polida da vitrinita pura da hulha. Um cálculo simples leva ao poder refletor da vitrinita considerada, expresso em porcentagem (FERNANDES, *et al*, 2002). Ainda conforme Fernandes, *et al*(2002), a medida da refletância é realizada em microscópio com objetiva de imersão de aumento variável (32 ou 50x com ocular de 8 ou 10 x). A luz refletida pela superfície polida é enviada para um fotomultiplicador que transforma a energia fotônica em corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à quantidade de luz refletida. Esta intensidade é medida por um galvanômetro ultra-visível. Considerando-se o feixe da luz incidente vertical o poder refletor será expresso pela equação de Beer:

$$PR = \frac{(n - nm)^2 + n^2 x K^2}{(n + nm)^2 + n^2 x K^2}, \text{ onde;} \quad (1)$$

PR= Poder refletor;

n= índice de refração do objeto considerado;

nm= índice refração do óleo;

K= índice de absorção do objeto considerado.

Para evitar problemas na determinação de k, compara-se o poder refletor de vitrinita ao poder refletor de uma amostra para a qual $k \approx 0$. Do resultado de uma série de medidas obtém-se um valor médio e um diagrama, denominado refletograma, que demonstra a frequência dos diferentes valores médios de poder refletor.

Importância petrográfia dos carvões aplicada

A petrografia desenvolveu-se consideravelmente nas últimas décadas, tendo por objetivo, principalmente, caracterizar os carvões, descrever seus constituintes, determina suas propriedades e fornecer informações para os projetos de uso industrial. Há uma importante ligação entre a estrutura microscópica dos carvões e suas propriedades físicas e químicas, o que possibilita a aplicação prática da petrográfia na coqueificação, mineração, beneficiamento, combustão conforme os estudos de CUDMORE, STACH, *et al.*, PAREEK,

(1977, 1982, 1988 *apud* FERNANDES, *et al.*, 2002)^{37,38,39}. O poder refletor da vitrinita (%Rr) é o parâmetro mais utilizado para a determinação do *rank* do carvão. Quanto maior o *rank*, menor é o teor de voláteis, maior é a refletância e mais organizada é a estrutura. Pode-se dizer que macerais de mesma refletância apresentam a mesma reatividade e que a reatividade decresce com o aumento do *rank* do carvão devido à redução da porosidade e dos sítios ativos de carbono (BARRANCO *et al.*, 2003 *apud* BARBIERI, 2013)⁴⁰. Portanto, pode se concluir que a análise petrográfica permite a determinação do *rank* do carvão e a identificação de seus macerais e microlitotipos, que irão influenciar de maneira nas propriedades plásticas do carvão mineral. São enumeras propriedades do carvão que depende da sua composição petrográfica, como a fluidez máxima, dilatação máxima, índice de inchamento e *Gray Coke Index* (FERNANDES, *et al.*, 2002).

2.8.3.3 Teor de cinzas

Os constituintes das cinzas de carvão é similar a cinzas do coque, pode influenciar o funcionamento do forno e a qualidade do produto do gusa (CARPENTER, 2006). As cinzas são o resíduo derivado da matéria mineral durante a combustão completa do carvão, a análise as cinzas podem ser considerada como um parâmetro importantíssimo por estar diretamente relacionado com o poder calorífico e devido ao seu teor no carvão, composição e temperatura de fusão (BARBIERI, 2013). O aumento no teor de cinzas do carvão leva a um aumento no consumo de carbono, favorecido perde de energia para fundir SiO₂ entre outras matéria mineral. Este fato que favorece para o baixamento da temperatura no alto-forno o que diminui a produção do gusa, devido a dificuldade de separação das duas fases (gusa e escória), o que permite o aumento da quantidade de escória. Osório e Vilela (2002) subsidiam que as cinzas além de reduzirem o teor de carbono alimentado, proporcionam o abaixamento da temperatura do ferro- gusa e um aumento do volume de escória do alto-forno, sugerido que o teor de cinzas do coque varia de 10-11% Cz(bs).

³⁷ CUDMORE, J. F. **Evolution of coals of Conversion to liquid Hydrocarbons**. Symposium on Coal Borehole Evolution, 1977.

³⁸ STACH, E *et al.* **Stach's Texbook of coal Petrology**. 3ed. Berlin. Gebruder Borntraeger, 1982.

³⁹ PAREEK, H. S. **Petrographic characteristics of the solid fuels of India with particular reference to the coking coals**. Internacional Journal of Coal Geology, 10, 1988.

⁴⁰ BARRANCO, R., LESTER, E., CLOKE, M. Prediction of bunout performance of some South American coals using a drop-tube furnace. Fuel, v.82, p. 1893-1899, 2003.

Segundo Yu,*et.al* (2005 *apud* Borrego,*et al*,2008)⁴¹, no geral as diminuições reatividade e o perfil característico de combustão aumento de temperaturas com o aumento *Rank* carvão. Outras variáveis, tais como o tamanho de partícula a presença de matéria mineral incluído e composição maceral conforme (Mendez, *et al.*, *apud* Borrego,*et al.*,2008)⁴² demonstraram influenciar a forma da combustão perfis e produzir mudanças nas temperaturas relevantes. Por sua vez Hutny, *et al.* 1996), a temperatura de fusão das cinzas prejudica em grande parte o rendimento do alto-forno o que permite concluir que o aumento no teor de cinzas injetado leva o aumenta o consumo de energia do carbono diminuindo o rendimento energético. A combustão de carvões, cuja temperatura de fusão das cinzas é baixa, geralmente ocasionada pelos teores elevados de álcalis na composição química, pode formar grande blocos de cinzas semifundida ou fundida que são os chamados *clinkers*, altamente prejudiciais ao processo de combustão, pois diminuem a eficiência do processo (HOEVEN,1963 *apud* FERNANDES,*et al.*, 2002)⁴³. Carpenter (2006), com sustenta que taxas elevadas de PCI, aumenta as fonte de cinzas e outras impurezas. No geral, 1,5 a 1,9 kg de escória são formados a partir de 1 kg de cinzas (POHLMANN, 2010).

No entender de Carpenter (2006), o teor de cinzas afeta na quantidade de escória produzida no alto forno e recomenda o uso teor máximo de 10% de cinzas. Segundo Innes e Davis (1998), o baixo teor de cinzas no carvão é ideal, considerando assim favorável teores menores que 10%, porque:

- Níveis elevados de matéria mineral podem reduzir desempenho pulverizador na injeção e aumento de desgaste do mesmo e das condutas de transporte;
- Reduzir volumes de escória, conseqüentemente uma melhor eficiência térmica, e da produção do gusa.
- Menos energia é necessária para derreter as cinzas de carvões de baixo *rank*;
- Níveis elevados de matéria mineral podem causar o bloqueio de lança;
- Reduz os requisitos de fluxo;
- Limitar constituintes indesejáveis presentes nas cinzas, tais como sílica, alumina e cloro.
- Maior relação de substituição do coque é alcançada, embora esta seja

⁴¹ D.X. Yu, M.H. Xu, J. Sui, X.W. Liu, Y. Yu, Q. Cao, **Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties**, *Thermochim. Acta* 439 .p103–109;2005.

⁴² L.B. Mendez, A.G. Borrego, M.R. Martinez-Tarazona, R. Menendez, **Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity**, *Fuel* 82; p.1875–1882,2003.

⁴³ HOEVEN,VAN DER B.J.C. *Chemistry of coal utilization*. John wiley & Sons INC.,v2,p1636.

relativamente pequena. A redução da relação de substituição é sobre 0,01/0,05, para cada aumento de 1% no teor de cinzas(Carpenter,2006).

2.8.3.4 Álcalis

A injeção de carvão no alto-forno pode ser a maior fonte de contaminação principalmente de K_2O e Na_2O , respectivamente. A presença de álcalis nas cinzas, compostos contendo sódio e potássio derivado da matéria de mineral resultante, pode contribuir para coque degradação e à deterioração do forno refratário revestimento (HUTNY, *et al*,1996). Eles podem também contribuem para a desintegração de sinter do minério ferro (LECTARD, *et al.*, 2003 *apud* CARPENTER,2006)⁴⁴. Estes compostos são danosos, pois o acúmulo de compostos de potássio e sódio restringe o fluxo de gás, aumentando a geração de finos de coque pela catálise da reação de Boudouard. A remoção de álcalis por escória exige redução tanto basicidade da escória e a temperatura da chama, condições opostas às que são necessárias para a redução do enxofre gusa (HUTNY, *et al*,1996). A relação limite de combinação para óxidos de sódio e potássio é usualmente 0,1% base seca (INNES e DAVIS, 1998).

2.8.3.5 Teor de enxofre

Segundo Fernandes, *et al*(2002), o enxofre ocorre no carvão combinado com outros elementos e é classificado em duas categorias: orgânico no qual os átomos de enxofre são parte da estrutura do carvão, e inorgânico, no qual os compostos minerais de enxofre estão disseminados no carvão. Segundo Martin, *et al* (1981 *apud* FERNANDES, *et al.*,2002)⁴⁵, a fonte de enxofre orgânico no carvão é geralmente as estruturas de aminoácidos encontrados nas plantas e nas proteínas animais. Outros autores citam três formas de enxofre indesejável presente no carvão mineral: enxofre pirítico enxofre orgânico e enxofre sulfático(OTUZTER e NOÉ,1940; MCCLUNG e GEER 1979; SOUZA 2012; SAMPAIO e TAVARES,2005). O enxofre orgânico está intimamente ligado a matéria orgânica faz parte da estrutura da matéria carbonosa, o enxofre inorgânico ocorre nos minerais encontrados no carvão, principalmente como sulfeto de ferro (FeS_2) pirita, que é a combinação do ânion sulfeto com ferro,este denomina-se enxofre pirítico e o enxofre sulfático é a combinação do ânion sulfato com

⁴⁴ LECTARD E, Hess E, Lin R (2003) Behavior of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. In: *Proceedings, METEC congress 03, 3rd international conference on science and technology of ironmaking*, Düsseldorf, Germany, 16-20 Jun 2003.

⁴⁵ MARTIN A. ELLIOTT, C. Robert Yole. **Chemistry of coal Utilization**. John Wille & Sons, Capitulo I, p. 36,1981.

elementos metálicos formando assim compostos, por exemplo os mais comuns são: sulfato de cálcio ou gesso (CaSO_4) e sulfato de ferro (FeSO_4) (OTUZTER e NOÉ, 1940; MCCLUNG e GEER, 1979; FERNANDES, *et al*, 2002). O enxofre orgânico faz parte do complexo carbonoso, não pode ser removido do carvão pelos processos tradicionais de beneficiamento baseados em processos físicos, somente pela degradação química ao passo o enxofre inorgânico pode ser removido por processos físicos de beneficiamento, pois a pirita apresenta nódulos bem definidos que permite a facilidade da sua remoção.

No entender de Fernandes, *et al* (2002), os resultados teores de enxofre e suas formas no carvão são importantes, para poder:

- Estabelecer processos de beneficiamento para a remoção de enxofre do carvão, quantificar as emissões atmosféricas em termo de SO_x ;
- Estabelecer processos de abatimento deste poluente durante a combustão do carvão;
- Prever o teor de enxofre no coque e no carvão como um todo para processos de combustão em termoelétricas ou para fins energéticos. Para além dos processos de fabricação de coque e injeção de carvões pulverizados.
- Estabelecer as regras para a deposição de rejeitos com objetivo de reduzir os danos ao meio ambiente.

Fernandes, *et al* (2002) afirma que existe uma relação entre a matéria volátil e o conteúdo de enxofre com a variação do *rank* do carvão. O enxofre é relativamente independente da matéria volátil para antracitos, lenhitos e carvões sub-betuminosos. Entretanto, para a maioria dos carvões betuminosos, dados sugerem um aumento da matéria volátil vem acompanhado de um aumento do teor de enxofre conforme Fernandes, *et al* (2002). Apesar de o enxofre é encontrado em carvão esteja em pequenas quantidades, ele é uma das impurezas mais perigosas justamente por ser o mais prejudicial. Um alto teor de enxofre é sempre indesejável, primeiro, o enxofre é prejudicial quando o carvão ou o coque é usado fins metalúrgicos. Segundo, os vapores de ácido sulfuroso formados podem causar grandes danos à vegetação e levar a processos judiciais onerosos e danos de indenização e danos em edifícios. Conforme Carpenter (2002), o enxofre no alto-forno, afeta a formação de sulfatos alcalinos (escorificação), corrosão, devido a queda de temperatura abaixo dos requisitos de ponto de condensação⁴⁶ de SO_3 e isso afeta, por exemplo, (aquecedores de ar e ventiladores); equipamentos de controle de poluição e adsorvente de SO_2 (emissões) e de

⁴⁶ Em climatologia e meteorologia, o termo ponto de condensação refere-se à temperatura a partir da qual o vapor d'água contido na porção de ar de um determinado local sofre condensação. Quando a temperatura do ar está abaixo do ponto de orvalho, normalmente dá-se a formação de névoa seca ou neblina.

disposição de resíduos. Por exemplo, no processo operacional a pirita influencia a propensão de combustão espontânea e abrasão do moinho.

A escória de Alto Forno apresenta boas propriedades dessulfurantes. No entanto, se a injeção de carvão leva a um aumento na quantidade de enxofre no Alto Forno, custos adicionais são acarretados devido ao aumento do volume de escória e da modificação da basicidade. Além disso, podem ser necessárias medidas adicionais de dessulfuração fora do Alto forno (CARPENTER, 2006). Conforme Osório e Vilela (2002) altos teores de enxofre ocasiona problemas no alto-forno, tais como operação irregular, grande volume de escória, menor produção de gusa por isso o enxofre é limitado em 0,80%. O limite do teor de enxofre no Alto Forno é geralmente abaixo de 1% (Tabela 10 e 12). Se houver um aumento no teor de enxofre no alto-forno serão necessários custos extras devido ao maior volume da escória, modificação de sua basicidade e/ou dessulfuração fora do forno (HUTNY, *et al.*, 1996; CARPENTER, 2006; POHLMANN, 2010).

2.8.3.6 Umidade

A umidade contida no carvão é um importante parâmetro, tanto do ponto de vista científico quanto do ponto de vista prático. Como o carvão é formado pela decomposição de vegetais que possui alto teor de água e no processo de carbonificação o vegetal transforma-se primeiro em turfa e mais tarde em carvão, é natural que os teores de água em diferentes carvões sejam variados (GAUGER, 1945 *apud* FERNANDES, *et al.*, 2002)⁴⁷. Em geral, à medida que o processo de carbonificação progride, a água é eliminada, particularmente nos últimos estágios. Isto é evidenciado, comparando-se o teor de umidade contido nos carvões de diferentes *estágios*, do linhito ao antracito.

Segundo Carpenter (2006), o teor mais elevado de umidade exige mais energia para a evaporação da umidade. Assim menor umidade carvões permitir taxas mais altas de injeção em uma dada temperatura de chama. Apesar de carvões de altos voláteis ter melhor combustibilidade do que os baixo voláteis, eles costumam ter maior teores de umidade. Eles podem, portanto, necessitar de secagem antes sendo pulverizado, somando-se os custos de exploração, ou que podiam ser misturado com carvão de mais baixa umidade. Em geral, um total teor inferior a 10% de umidade é preferido para carvões *PCI* (CARPENTER, 2006).

⁴⁷ GAUGER, A.W. Chemistry of coal Utilization. John Wiley & Sons INC, 1945.

Para Fernandes, *et al* (2002), o excesso de umidade no carvão injetado, aumenta o consumo do combustível, pois diminui a temperatura adiabática da chama, aumentando as necessidades térmicas do alto-forno. A umidade aumenta os custos de transporte e afeta o manuseamento de carvão. A umidade afeta adicionalmente o consumo de energia na saída do pulverizador através do aumento do volume e temperatura do ar necessário para a secagem adequada do carvão. Esse parâmetro afeta também a taxa injeção de carvão pulverizado, pode ser limitada por capacidade pulverização de plantas para além bloqueios durante o transporte para as lanças de injeção têm sido associados ao teor de umidade do carvão pulverizado.

2.8.3.7 Teor de carbono fixo

Teor de carbono fixo: é a quantidade de carbono que ficou retida em determinado material após a queima por métodos padronizados em laboratório sem contar o carbono da matéria volatilizada e nem cinzas. O conteúdo de carbono fixo do carvão é o carbono encontrado no material que é deixado após materiais voláteis ser expelidos. Este difere do teor de carbono total do carvão, porque alguns carbonos são perdidos em hidrocarbonetos com os produtos voláteis. (FERNANDES, *et al*,2007; CHEMICAL PROCESSING,2007). Segundo Fernandes, *et al*(2002), é o resíduo sólido obtido pela destilação destrutiva e determinada por métodos padronizados. Os teores de carbono fixo são expressos em percentuais e determinados por pela diferença, sendo o resultado da subtração de 100 pela soma dos teores da umidade, cinzas e volátil. De acordo com Redivo(2002 *apud* Souza, 2012)⁴⁸, o carbono fixo corresponde ao teor de carbono residual que não foi queimado nem volatilizado, ou seja, refere-se ao carbono em seu estado livre, não combinado com outros elementos.

Segundo Fernandes, *et al*(2002), o grau de carbonificação depende do teor de carbono, pois quanto maior o teor de carbono maior é o grau de carbonificação. Este parâmetro também este diretamente relacionado com o poder calorífico que é o mais importante parâmetro de avaliação de custo de carvão no mercado. Fernandes, *et al*(2002) afirma que, o carbono fixo é um importante parâmetro utilizado para todos os cálculos de balanço energético e na caracterização de carvões. Conforme Chemical Processing(2007), sustenta que o carbono fixo é utilizado para estimar a quantidade de coque que vai ser produzido a partir de uma amostra de carvão e é usado em % de C para o cálculo para do valor calorífico.

⁴⁸ REDIVO, R. V. **Caracterização tecnológica do carvão das camadas Barro Branco e Bonito para fins energéticos na região de Criciúma – SC.** Dissertação de mestrado. Curso de Pós Graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2002, 83 p.

Por sua vez Carpenter (2006), sustenta que geralmente o aumento do teor de carbono no carvão, aumenta a taxa de substituição do coque; a explosão violenta decresce somente quando o carbono fixo (base seca isenta de cinzas) é mais do que 85%. A explosão violenta é diretamente influenciada no fundo da zona de combustão e com degradação do coque dentro da zona de combustão. Em altas taxas de injeção a administração um de carvão com teor de carbono inferior a 85%, pode criar quaisquer flutuações da taxa de carvão colocado nas tubeiras e pode ter profundas flutuações no canal adutor e a geração de finos de coque. Isso pode reduzir a estabilidade e conseqüente baixar a produtividade (AUSTRALIAN COAL REVIEW;1998; BENNETT, 2000).

2.8.3.8 Teor de hidrogênio

O hidrogênio contribui com gases combustíveis interior do alto-forno. O hidrogênio faz parte de matéria volátil. Quanto maior for o teor de carbono maior são as reações exotérmicas, conseqüentemente maior é a temperatura adiabática de chama. Fernandes, *et al*(2002), indica que os teores de carbono e hidrogênio são utilizados nos processos de conversão de carvão. Ainda Fernandes, *et al*(2002) fundamenta que tanto o teor de carbono tanto como de hidrogênio são usados frequentemente nas correções das propriedades físicas e químicas tais como: rendimento dos produtos de liquefação, reatividade na gaseificação, densidade e porosidade, além disso são parâmetros de utilizados para calcular a quantidade necessária de oxigênio no processo de combustão e calculo da eficiência da combustão.

Segundo Poveromo(1996 *apud* Carpenter,2006)⁴⁹ e Stainlay e Bennett,2001, os efeitos benéficos de hidrogênio em operação alto-forno são :

- ✓ **Física:** um aumento do teor de hidrogênio no “*bosh gas*”⁵⁰ diminui a densidade do “*bosh gas*” e, portanto, reduz a queda de pressão ou permite um maior fluxo de gás para a mesma pressão.
- ✓ **Termoquímica:** o aumento do teor hidrogênio no carvão aumenta a ocorrência de reações exotérmicas, logo maior rendimento energético no alto-forno. Em altas taxas de injeção, uma significativa a quantidade de carvão é consumido na redução de FeO. A redução do gás hidrogênio no alto-forno favorece a ocorrência de

⁴⁹POVEROMO J.J. **Operational considerations for high level blast furnace fuel injection.** In: *Proceedings, 55th ironmaking conference*, Pittsburgh, PA, USA, 24-27 Mar 1996. Warrendale, PA, USA, Iron and Steel Society, pp 79-92, 1996.

⁵⁰ *Bosh gas* é a mistura de monóxido de carbono, azoto e hidrogênio a partir da reação resultante da explosão com carbono.

reações endotérmicas que a solução C-FeO perda de reação, havendo assim uma diminuição na energia.

2.8.3.9 Poder calorífico

Conforme Quirino(2003), o poder calorífico refere-se à quantidade de energia liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa de carvão ou de volume de um combustível. Existem dois tipos de poder calorífico superior e inferior. Segundo ABNT NBR 8628:1984, o *poder calorífico superior* é o número de unidades de carvão libertadas pela combustão de uma unidade de massa de uma substância, em bomba calorimétrica, em atmosfera de oxigênio, a volume constante e sob condições específicas, de modo que toda a água proveniente da combustão esteja no estado líquido. Ao passo que o *poder calorífico inferior* é o número de unidades de calor libertadas pela combustão, de uma unidade massa de uma substância, em bomba calorimétrica, em atmosfera de oxigênio, a volume constante e sob condições específicas de modo que todo a água proveniente da combustão esteja no estado de vapor (ABNT NBR 8628:1984). Para além do poder calorífico superior irá calcular poder calorífico inferior. Segundo Garcia (2002) o poder calorífico inferior (PCI), pode ser calculado a partir do poder calorífico superior (PCS) através da seguinte equação:

$$PCI = PCS - 2440 * (9 * H + U) ; \quad (2)$$

Onde:

- PCI- é o Poder Calorífico inferior (kj/kg);
- PCS- é o Poder Calorífico Superior (kj/kg);
- H -é o teor de hidrogênio no combustível (kg/kg em base seca);
- U- é o teor de umidade do combustível (kg de água/ kg de combustível seco).

A quantificação do poder calorífico é um parâmetro muito importante para a caracterização do carvão mineral porque define geralmente o preço dos carvões, por estar diretamente relacionado com o *rank* dos carvões. Quanto maior for o *rank* do carvão maior é o poder calorífico e conseqüentemente maior será o custo. Carpenter (2002), também sustenta que, o poder calorífico de carvão normalmente aumenta com aumentando *rank*. Por sua vez Fernandes *et al*,(2002), o poder calorífico é uma das propriedades mais importantes do carvão, pois é um parâmetro fundamental para o cálculo de balanços energéticos nos processos de aproveitamento de carvões. O poder calorífico influencia:

✓ *Relação de substituição do que coque*, geralmente, a relação de substituição do coque aumenta à medida que o carvão Poder calorífico aumenta (HUTNY, *et al.*,1997; KRUSE, *et al.*,2003);

✓ *Estabilidade da fornalha*, carvões poder calorífico superior aumentam a fluxo de calor no canal adutor e, conseqüentemente, a temperatura adiabática de chama (KRUSE, *et al.*,2003;THOMSON, *et al.*,1996 *apud* CARPENTER,2006)⁵¹. Os contratos de compra e venda de carvões na sua maioria tem como parâmetro comercial o poder calorífico, pois a escolha de um combustível é baseada no preço e na capacidade de gerar calor, ou seja, o preço do carvão é por unidade de calor conforme Fernandes *et al.*(2002).

2.8.3.9 Índice de inchamento livre [Free swelling Index(FSI)]

Free Swelling Index: é a medida de aumento em volume do carvão quando aquecido na ausência de ar e sob condições controladas. É um dos mais comuns e simples testes para avaliação das tendências coqueificantes de um carvão; determinação do grau oxidação nas pilhas de estoque de carvão comparando o índice como do carvão recentemente minerado; indicação das características de inchamento do carvão utilizado como combustível e indicação da tendência de formação de torta nas fornalhas e grelhas (Fernandes, *et al.*,2002). Recomenda-se para a determinação do FSI o aquecimento rápido de 1g de carvão na ausência do ar e sob condições controladas, comparando então o formato e o tamanho do botão do coque obtido, com a escala de perfis padrão que variam de 1 a 9(FERNANDES,*et al.*,2002).

2.8.3.8 Índice de moabilidade (HGI)

Os carvões de maior HGI, mais moles, reduzem os custos com moagem. Em geral carvões betuminosos baixos e médios voláteis são os mais fáceis de pulverizar. Em sistemas típicos, o HGI é maior que 50 (Hutny, *et al.*,1996). A taxa de PCI máxima pode ser limitada pela capacidade do pulverizador. O uso de carvões mais moles (alta HGI) pode aumentar rendimento do pulverizador e, portanto aumento da taxa de injeção. No entanto, carvões moles podem produzir uma elevada proporção de finos que poderiam levar a problemas com transporte pneumático em *PCI* na planta. Rígidos (HGI baixo) carvões pode ser difícil para moer, levando a um aumento dos custos operacionais e de manutenção. Conseqüentemente

⁵¹ THOMSON A, ZULLI P, Mccarthy M, Horrocks K; Pulverised coal injection in ironmaking blast furnaces. *Australian Coal Review*; (1); 42-46,Oct. 1996

carvões com uma HGI entre 40 e 70 são geralmente preferidos. Isto também ajuda a minimizar quebra durante o manuseio e injeção (CARPENTER, 2006).

2.9 BENEFICIAMENTO DE MINÉRIOS

Segundo Valadão (2007), o beneficiamento mineral é um conjunto de operações básicas realizadas em uma matéria-prima mineral (minério bruto) com a finalidade de se obter produtos com qualidades comercializáveis. Essas operações permitem a modificação da granulometria, concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem contudo modificar a identidade química ou física dos minerais. Conforme Fiel (2007) as operações envolvidas em processos de concentração podem ser de dois tipos:

a) Transformativas: que alteram profundamente as espécies minerais do minério tratado. São operações térmicas e químicas (piro e hidrometalúrgia); e

b) Não Transformativas: que não alteram as espécies minerais primitivas do minério tratado, constituindo-se de operações físicas, mecânicas e físico-químicas, que modificam apenas a composição mineralógica ou a sua forma ou tamanho e estrutura.

Sampaio e Tavares (2005), afirma que as operações de concentração separação seletiva de minerais baseiam-se nas diferenças de propriedades entre o mineral-minério (o mineral de interesse) e os minerais de ganga quando ambos se encontram perfeitamente liberados. Há uma série de propriedades que permite que esta separação ou concentração se já possível dentre as quais destacam-se: peso específico (ou densidade), suscetibilidade magnética, condutividade elétrica, propriedades de química de superfície, cor, radioatividade, forma etc. Todo circuito de beneficiamento é constituído por uma seqüência de operações que se denominam operações unitárias, porque elas são sempre as mesmas. Portanto o que varia é a combinação e a seqüência delas, para atender um determinado objetivo ou para atender as características específicas de um determinado minério. Segundo Chaves (2002), as operações unitárias dividem-se em três grupos: operações de cominuição, operações de concentração e operações auxiliares.

Operações de cominuição: visam colocar as partículas minerais no tamanho adequado para o beneficiamento ou uso. Para Sampaio e Tavares (2005), a separação eficiente dos componentes de um material depende tanto da precisão do processo de concentração quanto das características de liberação do minério. No argumento Chaves (2002), as diferentes operações a que devem ser submetidas, são basicamente os sucessivos estágios britagem, moagem necessários para permitir o transporte contínuo do minério, liberação, estocagem e homogeneização. A moagem é uma das etapas muito cruciais para a separação das partículas

de minerais dos minerais de ganga. Estas operações são auxiliadas por operações de separação de tamanhos, em peneiras e classificadores.

Operações de concentração: visam separar o mineral ou minerais das diferentes espécies agregando o devido valor econômico.

Operações auxiliares: faz o transporte dos diferentes produtos intermediários entre uma operação unitária e outra e separam a água contida nesses produtos. Por exemplo: o transporte de sólidos particulados transporte de sólidos em suspensão em água (polpa), estocagem e homogeneização em pilhas, estocagem em silos, espessamento, filtragem e secagem entre outros. A Figura 12 abaixo ilustra as operações unitárias usadas no processo de tratamento de minério. Lembrar que a sequência dessas etapas não é rigorosa podendo variar de minério para minério ou de situação para situação.

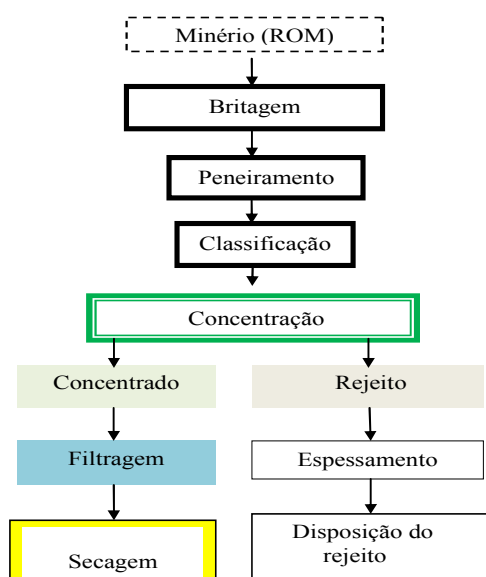


Figura 12- Operações unitárias de tratamento de minério

2.10 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PARA BENEFICIAMENTO: TESTE DE AFUNDA-FLUTUA

2.10.1 Fracionamento densimétrico usando líquidos densos

O procedimento consiste na introdução de uma amostra representativa e previamente pesada, em um recipiente contendo um líquido de densidade conhecida, na separação das frações fluçada e afundada, seguida de coleta e introdução sucessiva do produto afundado em líquidos com diferentes densidades. Após cada estágio de separação, ambas as frações, afundada e fluçada, devem ser lavadas com um solvente adequado, a fim de permitir a remoção do filme de líquido denso aderido. É importante ressaltar que o líquido resultante

contém uma quantidade apreciável de líquido denso adequados. Uma vez realizada a separação, as amostras devem ser secas, pesadas e analisadas quanto às características de interesse (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

Todo o beneficiamento de carvões com tamanhos superiores a 0,1 mm (carvões finos, grossos e grosseiros) é realizado pelo chamado beneficiamento gravimétrico, o qual está baseado na diferença de densidade entre a matéria orgânica (normalmente com densidade 1,3 g/cm³) e a matéria inorgânica (argilas com densidade próxima a 2,0 g/cm³ e pirita com densidade próxima a 2,4 g/cm³). Assim, antes de qualquer técnica de beneficiamento a ser empregada, faz-se necessária a caracterização do carvão visando seu beneficiamento (SAMPAIO, 2002). O processo é feito com base nos ensaios de afunda-flutua que consiste na colocação de amostra de carvão no líquido de uma densidade conhecida. Para a caracterização o carvão é usado preferencialmente a densidade de partida em torno de 1,3 g/cm³, onde a fração flutuada nesse meio-denso é recolhida e analisada posteriormente. A fração afundada no primeiro líquido é introduzida no líquido seguinte de densidade maior em relação a inicial, em seguida recolhe-se novamente o flutuado e assim, sucessivamente, até o líquido de densidade máxima desejada, onde se tem a certeza que quase já não tem a matéria carbonosa.

Segundo Rubio(1988), sustenta que os líquidos utilizados nos ensaios de afunda-flutua são orgânicos e apresentam densidades que variam entre 1,30 e 2,80 g/cm³. Por sua vez Önal,*et al*(1994), esta análise é conduzida pela fração flutuante de carvão em granulometria específica de uma série de banhos de líquidos, aumentando a densidade de gravidade específica que varia geralmente entre 1,2 a 2 g/cm³. Além disso, podem apresentar intervalos variáveis de densidades específicas conforme os objetivos práticos do ensaio e o tipo de carvão que está sendo estudado. O número de intervalos de densidade depende de uma série de fatores, incluindo a disponibilidade de líquidos densos, custo, etc. Evidentemente, quanto maior o número de intervalos densimétricos, melhor será a caracterização densimétrica do material (Sampaio e Tavares, 2005). É comum carvões realizar cortes a intervalos de densidades de 0,05 a 0,1 unidades de densidade relativa a baixas densidades, e de 0,2 a 0,3 para densidades mais elevadas (RUBIO,1988). Em estudos de liberação de minérios aconselham a realizar cortes a pelo menos duas densidades: uma densidade imediatamente acima daquela dos minerais de ganga e outra a um valor conhecido por produzir um produto denso comerciável. (SPEDDEN, 1985*apud* SAMPAIO e TAVARES, 2005)⁵². Esses testes

⁵² Spedden,H.R., 1985. Sampling and testing, In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, Section 30, vol. 2, pp. 30-1 a 30-121.

são realizados para se conhecer quantitativamente a variação de densidade do carvão bruto fracionando-o, usualmente, por meio de líquidos de densidades médias pré- fixadas. De acordo ABNT-NBR 8738, 1985 esses ensaios são classificados são denominados-ensaios densimétricos. Segundo ÖNAL, *et al*(1994), as grandes diferenças de gravidade específica entre a matéria orgânico e mineral associado ao carvão permite a utilização de métodos de separação por gravidade. A vantagem do processo de separação por gravidade particularmente baseia-se na análise dos resultados dos ensaios de afunda- flutua.

2.10.2 Os materiais usados na confecção de líquidos densos

O primeiro passo no teste de afunda-flutua é a preparação dos líquidos densos cobrindo um intervalo adequado de densidades. Os materiais usados na confecção de líquidos densos são:

- Líquidos orgânicos;
- Soluções aquosas;
- Suspensões aquosas de sólidos de altas densidades (quartzo, barita, magnetita e ferrosilício, por exemplo).

Na visão de Sampaio e Tavares (2005), a principal diferença entre os dois primeiros e o terceiro grupo na aplicação em ensaios de afunda-flutua é a estabilidade: os dois primeiros são líquidos homogêneos, enquanto o terceiro é composto por partículas sólidas finas suspensas em água. Destes, os dois primeiros são os que normalmente encontram aplicação em estudos de afunda-flutua em laboratório. *Suspensões* sofrem limitações devido à dificuldade em manter os sólidos em suspensão. Estas suspensões são amplamente usadas na indústria e são à base da concentração a meio-densos, sendo excepcionalmente utilizadas no fracionamento de partículas maiores que 10 μm em laboratório (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

Soluções aquosas de sais inorgânicas representam uma alternativa de baixo custo e toxicidade em ensaios de afunda-flutua. O cloreto de sódio (NaCl) e de zinco (ZnCl_2) podem ser usados na preparação de soluções com densidades relativas de até, aproximadamente, 1,2 e 1,75, respectivamente. Acima destas densidades ocorre a saturação do meio ou um aumento significativo da viscosidade, o que resulta na redução substancial da velocidade de sedimentação das partículas (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

O cloreto de zinco é freqüentemente empregado em análises de afunda-flutua de carvão mineral, pode ser excepcionalmente empregado até densidades relativas de 2,0, desde que a solução seja aquecida. Infelizmente, nestes casos, pode ocorrer a lixiviação de alguns

dos componentes do carvão. Recentemente, outros sais também encontraram aplicações em ensaios de afunda-flutua.

Cloreto de céσιο (CsCl), tem sido utilizado na preparação de soluções com densidades relativas de até 1,8 (densidade na qual ocorre a saturação do meio) sem problemas de viscosidade excessiva conforme Suardini (1995 *apud* Sampaio e Tavares, 2005)⁵³, enquanto brometo de zinco pode ser usado na preparação de líquidos com densidade relativa de até 2,3. Soluções de tungstatos de sódio e lítio, também têm sido utilizadas, uma vez que podem atingir densidades relativas de até 3,0 (RHODES, *et al*,1993 *apud* SAMPAIO e TAVARES, 2005)⁵⁴.

Sampaio e Tavares (2005), afirma que os líquidos orgânicos, comumente usados em ensaios de afunda-flutua em laboratório no intervalo de 0,86 a 3,3g/cm³, apresentam como vantagens a baixa viscosidade, a alta estabilidade e a facilidade no controle da densidade. Contudo, devido ao seu elevado custo e alta toxicidade, a aplicação industrial desses líquidos é extremamente limitada. Em geral, *líquidos orgânicos* halogenados são os comumente utilizados em ensaios de afunda-flutua, pois cobrem um intervalo amplo de densidades. A Tabela 13 apresenta uma lista dos principais líquidos densos usados em ensaios de afunda-flutua.

⁵³ SUARDINI,P.J., Improving fine-coal washability procedures, Proc. High Efficiency Coal Preparation - An International Symposium, Denver, Colorado, USA, 6-9/03/95, Society for Mining, Metallurgical and Exploration, Inc., pp.119-128.

⁵⁴ RHODES,D., Hall,S.T., MILES,N.J.**Density separations in heavy inorganic liquid suspensions**, Anais, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, vol. 1, pp. 375-377, 1993.

Tabelas 13 - Principais de líquidos orgânicos usados em ensaios de afunda-flutua e suas densidades

Nome	Fórmula química	Densidade relativa*	Sinônimos	Solventes
Tricloroetileno	CHCl.CCl ₂	1,46		Álcool etílico
Tetraclorometano**	CCl ₄	1,59	Tetracloroeto de Carbono	Benzeno
Tetracloroetileno	CCl ₂ CCl ₂	1,62	Percloroetileno	
Pentacloroetano	CCl ₃ CHCl ₂	1,67		
Triclorobromometano	CCl ₃ Br	2,00		
Dibrometileno	CH ₂ BrCH ₂ Br	2,17	Etileno dibrometo	
Iodeto de metila	CH ₃ I	2,28		
Dibromometano	CH ₂ Br ₂	2,59	Brometo de metileno	Éter etílico ou álcool etílico
Tribromofluormetano	CBr ₃ F	2,75		
Tribromometano	CHBr ₃	2,89	Bromofórmio	Tetracloroeto de carbono, álcool etílico
Tetrabromoetano	CHBr ₂ CHBr ₂	2,96	Tetrabrometo de acetileno, tetracloroetileno, tetrabromoacetileno	Tetracloroeto de carbono, benzeno, éter etílico, acetona, álcool etílico
Diiodometano,	CH ₂ I ₂	3,31	Iodeto de metileno, iodofórmio	Trietil ortofosfato, acetona, tetracloroeto de carbono, benzeno
Solução de Cléici**	CH ₂ (COOTl) ₂ e HCOOTl	4,2***	Mistura de malonato de tálio e formato de tálio	Água

*A 25° C em relação à água a 4° C – ela irá variar de acordo com a pureza do reagente.

** Líquidos que apresentam alta toxicidade e o seu uso requer precauções especiais de ventilação.

*** Densidades de até 5,0 podem ser atingidas a altas temperaturas (a 95° C).

Ainda Sampaio e Tavares (2005), sustentam que em geral, líquidos com densidades relativos inferiores a 2,4 são usados no fracionamento de carvão e outros materiais leves; os líquidos com densidades relativas entre 2,6 - 3, na separação de silicatos de minerais pesados de gangas contendo minerais como quartzo, calcita, feldspatos e dolomita diiodometano(densidade relativa de 3,3) é usado na separação de silicatos ferromagnesianos de outros silicatos de minerais pesados. Líquidos de alta densidade são usados na separação de minerais pesados entre si. Por exemplo: rutilo de ilmenita.

Na prática, os líquidos mais freqüentemente usados na separação de minerais são o bromofórmio, o tetrabromoetano e o diiodometano. A densidade máxima que pode ser obtida com estes líquidos orgânicos é 3,3 g/cm³ (diiodometano), a qual coincide aproximadamente com a densidade máxima usada em separadores industriais a meio-denso que utilizam

ferrosilício atomizado. Algumas das limitações dos líquidos orgânicos halogenados, usados na confecção de meios-densos, são a flamabilidade, a elevada toxicidade e o alto custo. Em geral, quanto maior a densidade do líquido, maior o seu custo e a sua toxicidade. O mais dispendioso é o diiodometano. A Tabela 14 abaixo apresenta alguns solventes mais utilizados e suas densidades.

Tabela 14 - Densidades de alguns solventes usados em ensaios de afunda-flutua (a 25°C)

Composto	Fórmula química	Densidade relativa
Água	H ₂ O	1,00
Dimetil formamida	HCON(CH ₃) ₂	0,95
Benzeno (Xilol)	C ₆ H ₆	0,88
Tolueno	C ₆ H ₅ -CH ₃	0,87
Álcool etílico (etanol)	CH ₃ CH ₂ OH	0,79
Acetona (propanona)	CH ₃ COCH ₃	0,79
Álcool metílico (metanol)	CH ₃ OH	0,79
Éter	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	0,71

Fonte: PERRY e GREEN, 1984 *apud* SAMPAIO e TAVARES, 2005⁵⁵

Pela mistura com solventes adequados (Tabela 14) é possível obter líquidos com qualquer densidade intermediária necessária para o ensaio ou estudo. Estes diluentes devem ser quimicamente compatíveis ao líquido denso, devendo apresentar pressão de vapor e ponto de ebulição similar (ou formar misturas azeotrópicas) ao líquido denso. Os solventes são escolhidos de modo a permitir a obtenção de uma mistura com baixa viscosidade. Para líquidos ideais, cujos volumes são aditivos, a fração volumétrica do líquido denso necessária para adição em uma mistura (C_v), a fim de obter uma mistura com densidade ρ_f , é dado por:

$$\rho_f = \rho_{solv} + C_v(\rho_{den} - \rho_{solv}); \quad (3)$$

sendo ρ_{den} a densidade do líquido denso, ρ_{solv} a densidade do solvente e C_v a fração volumétrica do líquido denso usado. Alternativamente, pode-se calcular a fração mássica de líquido denso na mistura (C_m) por:
$$\frac{1}{\rho_f} = \frac{C_m}{\rho_{den}} + \frac{1-C_m}{\rho_{solv}} \quad (4)$$

É recomendável que a densidade da mistura seja sempre verificada, com a utilização de densímetros ou picnômetros.

Sampaio e Tavares (2005) sugerem que para partículas grossas (da ordem de vários milímetros e decímetros) podem ser adequadamente separadas usando *béqueres* (Figura 13) ou até mesmo **tambores**. Nestes casos, a fração flutuada pode ser removida do recipiente com o auxílio de uma peneira de malha fina (tipo coador caseiro), seguido de decantação

⁵⁵ PERRY, R.H., GREEN, D.W. *Perry's chemical engineering handbook*. 6ª edição, N. York: McGraw, Hill 1984.

cuidadosa. As frações flutuadas e afundadas devem ser então, lavadas com os solventes adequados e, sem seguida, filtradas.

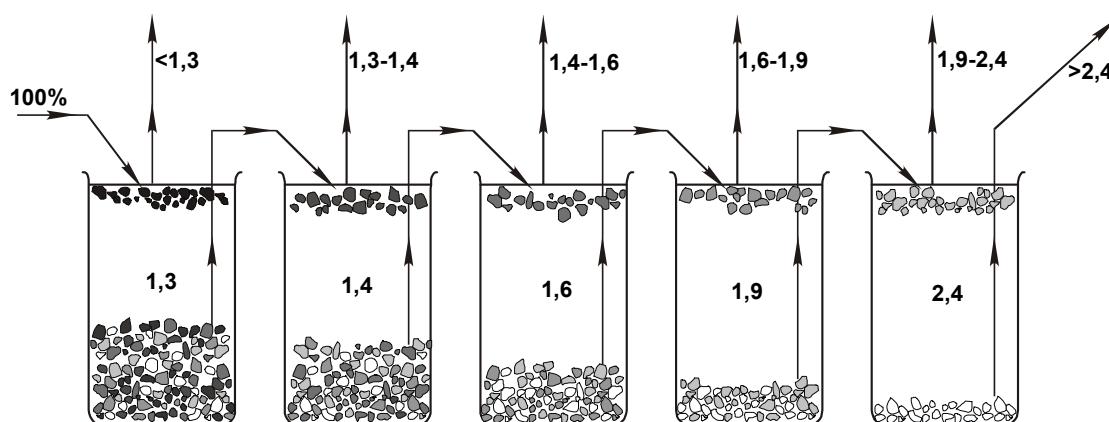


Figura 13- Procedimento sequencial de análise densimétrica
Fonte: SAMPAIO E TAVARES, 2005

De acordo com SAMPAIO E TAVARES(2005) na separação de partículas de tamanho intermediário (décimo de milímetro a alguns milímetros), pode ser normalmente usado funis de separação. Um sistema prático para a realização de ensaios de afunda-flutua para partículas nesse intervalo de tamanho é ilustrado na Figura 14 abaixo.

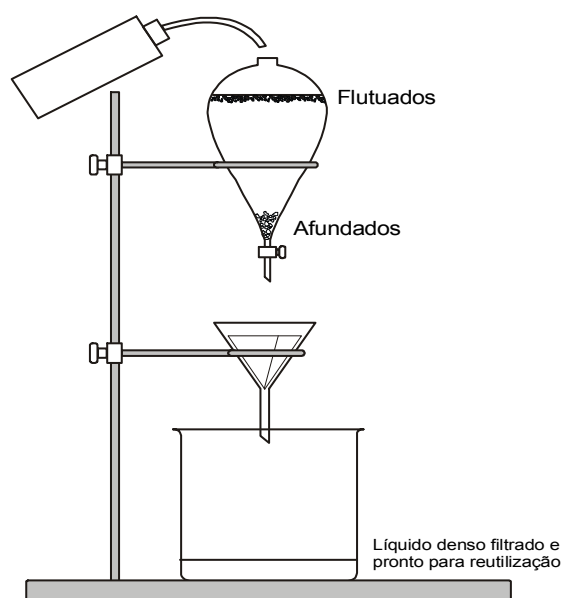


Figura 14- Fracionamento densimétrico de partículas usando um funil de separação
Fonte: SAMPAIO e TAVARES, 2005.

O ensaio descrito representado acima na Figura 13, o qual pode incluir apenas um

estágio (geração de dois produtos) ou múltiplos estágios de separação densimétrica que alguns autores denominam “cortes”, é o mais frequentemente usado no fracionamento com líquidos densos. Outro tipo de ensaio de afunda-flutua, denominado de gradiente de densidade, também encontra alguma aplicação prática (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

Neste método um recipiente é preenchido com líquidos imiscíveis de diferentes densidades escolhidas pelo analista dependendo do objetivo. As partículas introduzidas pelo topo do recipiente (funil de separação) se distribuem formando camadas com densidades crescentes desde o topo até a base. Por meio desta técnica é também possível separar uma amostra em três ou mais frações densimétricas em uma única operação. Embora seja muito útil em investigações preliminares de aplicabilidade de métodos gravimétricos e na análise qualitativa da liberação de sistemas minerais, o método requer considerável experiência, para que resultados bons e reprodutíveis sejam obtidos (BURT, 1984; SPEDDEN, 1985 *apud* SAMPAIO e TAVARES, 2005)^{56,57}. O procedimento do ensaio de afunda-flutua é bastante simples, mas a precisão depende sobre maneira do cuidado utilizado no ensaio.

2.10.3 Curvas de caracterização do carvão

Conforme Sampaio (2002), a caracterização do carvão é, normalmente, realizada utilizando-se as chamadas curvas de lavabilidade de Henry-Reinhardt; as curvas de Henry-Reinhardt são basicamente as seguintes:

1. Curva Densimétrica (Figura 15);
2. Curva dos Flutuados e curva dos Afundados (Figura 16).

A curva densimétrica de Henry-Reinhardt descreve a liberação das partículas de carvão. Os carvões quando cominuídos, não são formados por partículas somente de material orgânico ou somente de material inorgânico; existe também a presença dos chamados mistos. Estas partículas mistas são formadas parcialmente por material orgânico e parcialmente por material inorgânico. Assim, a sua densidade será intermediária a densidade dos materiais que a compõem (SAMPAIO,2002). A curva densimétrica, então, apresenta quantidade de material flutuado em função da densidade. Observando-se a curva densimétrica da Figura 16, pode-se dizer que aproximadamente 25% da massa deste carvão terão densidade menor do que 1,6 g/cm³. Ou seja, se este carvão for colocado em um líquido com densidade 1,6 g/cm³, 25% de

⁵⁶ Burt,R.O., 1984. Gravity concentration technology, Elsevier,Amsterdam, 605 pp.

⁵⁷ Spedden,H.R., 1985. Sampling and testing, In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, Section 30, vol. 2, pp. 30-1 a 30-121.

sua massa flutuará e logicamente, os 75% restantes afunda (SAMPAIO, 2002). O teor de da massa de carvão afundado é determinado pela diferença percentual do flutuado.

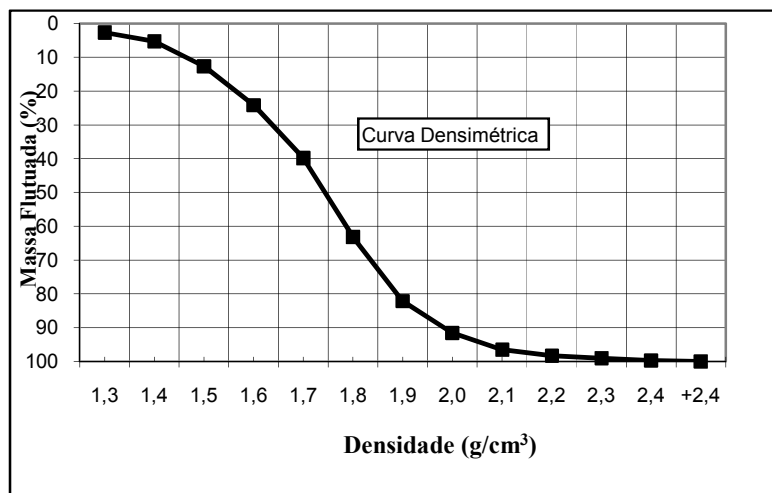


Figura 15 - Curva densimétrica segundo Henry – Reinhardt
Fonte: SAMPAIO, 2002

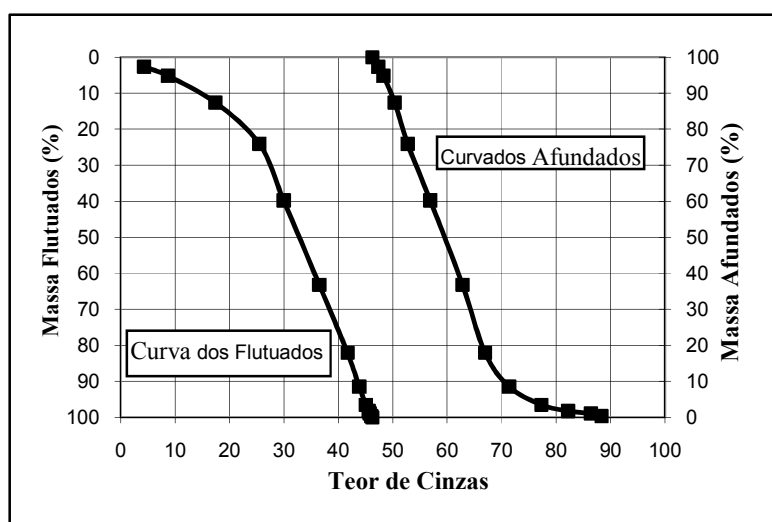


Figura 16-Curva dos flutuados e curva dos afundados segundo Hery-Reinhardt
Fonte: SAMPAIO,2002

A curva dos Flutuados (Figura 16) indica o teor médio de cinzas do material flutuado numa determinada densidade, e a curva dos afundados indica o teor médio de cinzas do material restante, ou seja, do material que afundou. Utilizando-se o exemplo anterior, pode-se dizer que o teor médio de cinzas da fração flutuada na densidade $1,6 \text{ g/cm}^3$ é de 26%, e o teor médio de cinzas da fração afundada na densidade $1,6 \text{ g/cm}^3$ é de 74%(SAMPAIO,2002). Com isso, tem-se a densidade de corte em função da massa que afunda e flutua nessa densidade, e em função dos teores médios de cinzas das massas que flutuam e afundam.

2.10.4 Aplicações

Segundo Spedden (1985 *apud* Sampaio e Tavares, 2005)⁵⁸, a técnica de afunda-flutua é muito usado em laboratório no beneficiamento gravimétrico:

- Na avaliação da aplicabilidade de métodos gravimétricos de concentração;
- No projeto e na simulação da separação em meio-denso;
- Na determinação do espectro de liberação do material; e
- No controle destes processos.

Resultados de ensaios de afunda-flutua são usados na determinação da curva de partição ou Tromp a qual caracteriza os resultados práticos de separação em um determinado processo de separação. (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

2.11 CONTROLE E AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE SEPARAÇÃO

Segundo Campos, *et al*(2010), considera que para um bom desempenho das operações de separação em meio-denso são necessários, principalmente: uma boa preparação da alimentação; vazão de alimentação adequada ao equipamento; controle da densidade de corte; controle granulométrico do material usado no meio-denso (ferrosilício ou magnetita, os mais usados); controle da pressão de entrada da alimentação (caso, por exemplo, dos ciclones de meio-denso); controle da pressão de entrada do meio-denso e pressão de saída dos pesados (caso da separação em DWP)⁵⁹. Campos, *et al*(2010), dizem que diversos métodos podem ser usados para avaliar o desempenho das operações de separação em meio-denso na indústria, principalmente no caso do beneficiamento de carvões. Estes métodos estão distribuídos nos chamados critérios dependentes e critérios independentes. Os critérios dependentes mais usados são apresentados a seguir:

a) Eficiência orgânica

Conforme Campos, *et al*(2010), existem diversas formas de definir a eficiência de separação de um equipamento ou de uma usina de beneficiamento; uma muito usada na separação de carvões é a eficiência de recuperação ou eficiência orgânica, proposta por Fraser e Yancey:

$$E(\%) = \frac{RCL}{RT} \times 100 ; \text{ onde} \quad (5)$$

⁵⁸ Spedden, H.R., Sampling and testing, In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, Section 30, vol. 2, pp. 30-1 a 30-121. 1985.

⁵⁹ Separador Dynawhirpool (DWP), foi originalmente desenvolvido em 1960 para tratamento de finos de carvão.

E(%)- Eficiência orgânica; **RCL**- Recuperação de carvão lavado e **RT**- Recuperação teórica.

Nesta equação a *recuperação teórica* é a percentagem de carvão contido na alimentação com o mesmo teor de cinzas do carvão lavado. Este dado pode ser tirado da curva de lavabilidade do carvão em questão (CAMPOS, *et al*,2010).

Material deslocado total: define-se como material deslocado total, a quantidade de material de rejeito presente no concentrado, somado à quantidade de material de concentrado presente no rejeito, guardando-se as devidas proporções entre concentrado e rejeito. Essas quantidades são medidas em termos percentuais. Quanto menores as proporções de material deslocado (MD), melhor o desempenho do equipamento (MDE). As medidas são feitas com base na densidade de corte do equipamento e em testes densimétricos realizados em laboratório, com os produtos da separação (concentrado e rejeito).

b) Eficiência de separação metalúrgica: Esta forma de eficiência de separação, muito usada em beneficiamento de minérios, é calculada pela expressão:

$$E(s) = \frac{Rv - Rg}{Rv} \times 100 ; \quad (6)$$

onde:

E(s) = eficiência da separação;

rv = recuperação metalúrgica do mineral útil;

rg = recuperação metalúrgica da ganga.

Os critérios independentes são derivados da curva de partição do equipamento, também conhecida como curva de Tromp. Com a construção dessa curva, pode-se medir a eficiência de separação do equipamento. Para construir a curva de Tromp, é necessário conhecer a recuperação em massa do produto pesado, obtido na operação industrial e as curvas de lavabilidade do concentrado e do rejeito. Com base nestes dados, pode-se calcular a alimentação reconstituída ou calculada e os coeficientes de partição, os quais fornecem a percentagem de cada fração densimétrica, ou densidade média do material que se dirige para os produtos pesados (Campos, *et al*,2010). Plotando os coeficientes de partição, de 0 a 100, no eixo das ordenadas e as densidades médias das faixas densimétricas no eixo das abcissas, pode-se traçar a curva de Tromp, como é ilustrado na Figura 17.

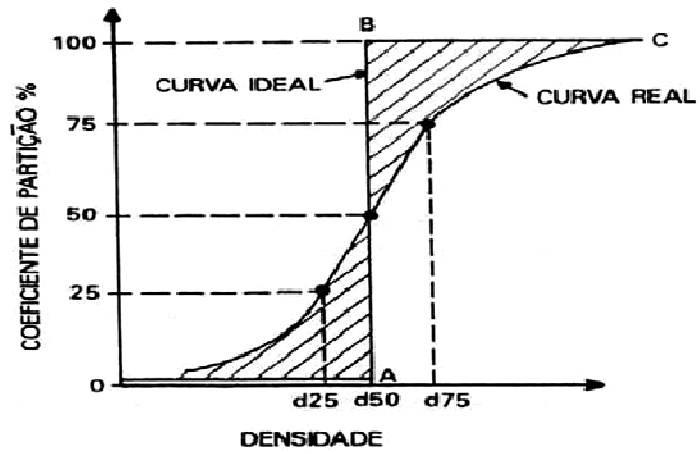


Figura 17- Curva Tromp
Fonte: CAMPOS, *et al.*, 2010

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA DE CARVÃO BRUTO NA MINA DE LEÃO II

A amostra de carvão mineral foi extraída na camada inferior da Mina do Leão II localizada no Município de Minas do Leão, Estado de Rio Grande do Sul. A empresa Companhia Riograndense de Mineração (CRM) concessionária da mina forneceu ao Laboratório Processamento Mineral (LAPROM), 400 kg de amostra de carvão bruto (ROM). A Figura 18 ilustra as amostras primárias do carvão bruto permaneceram estocadas.



Figura 18-Amostra primária

3.2 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS

A massa de carvão recebida foi quarteada manualmente em pilhas cônicas (Figura 19a) e peneiradas (Figura 19b), para obter a granulometria desejada de (-50 mm +1mm) e para retirar os finos (-1mm). Em seguida foram retirados 100 kg de carvão bruto (ROM) e o resto foi guardado em recipientes de PVC como já mencionado. Posto isso, a amostra de 100 kg foi novamente quarteada em quarteador de Jones (Figura 19c).

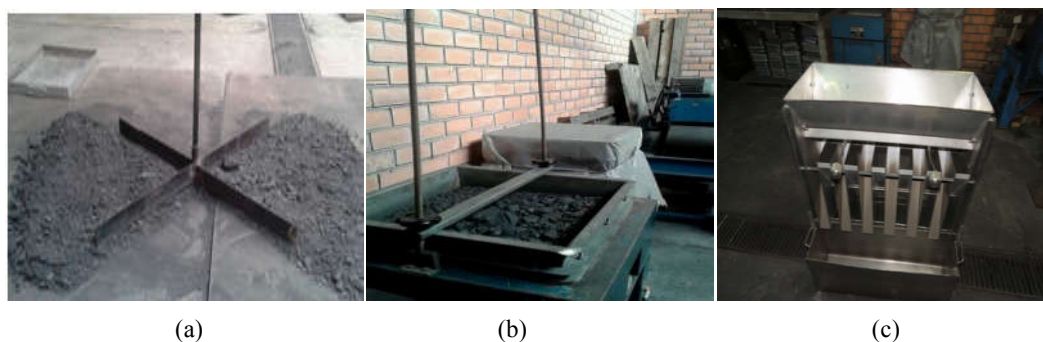


Figura 19- Alguns equipamentos usados para o quarteamento da amostra primária

Nesse quarteamento obtiveram-se quatro (4) lotes de aproximadamente 25 kg que foram identificadas por números: 1, 2, 3 e 4. Esse procedimento de amostragem visava obter mostras representativas do material a fim de realizar os ensaios afunda-flutua e outras análises subsequentes com vista à caracterização para o beneficiamento gravimétrico deste referido

carvão. Para o estudo foram escolhidas aleatoriamente os lotes 3 e 4, onde o lote 3 foi usado para os ensaios de afunda-flutua e o lote 4 para o beneficiamento em líquidos de meio-denso. Para as análises imediata, elemental, FSI e petrografia, a amostra foi quarteada e homogeneizada e retirou-se aproximadamente 50g. A amostra foi moída em um moinho até atingir a granulometria definida para estudo de acordo com a norma ASTM D2013. A Figura 20 ilustra o esquema de preparação de amostra de acordo com a norma ASTM D2013.

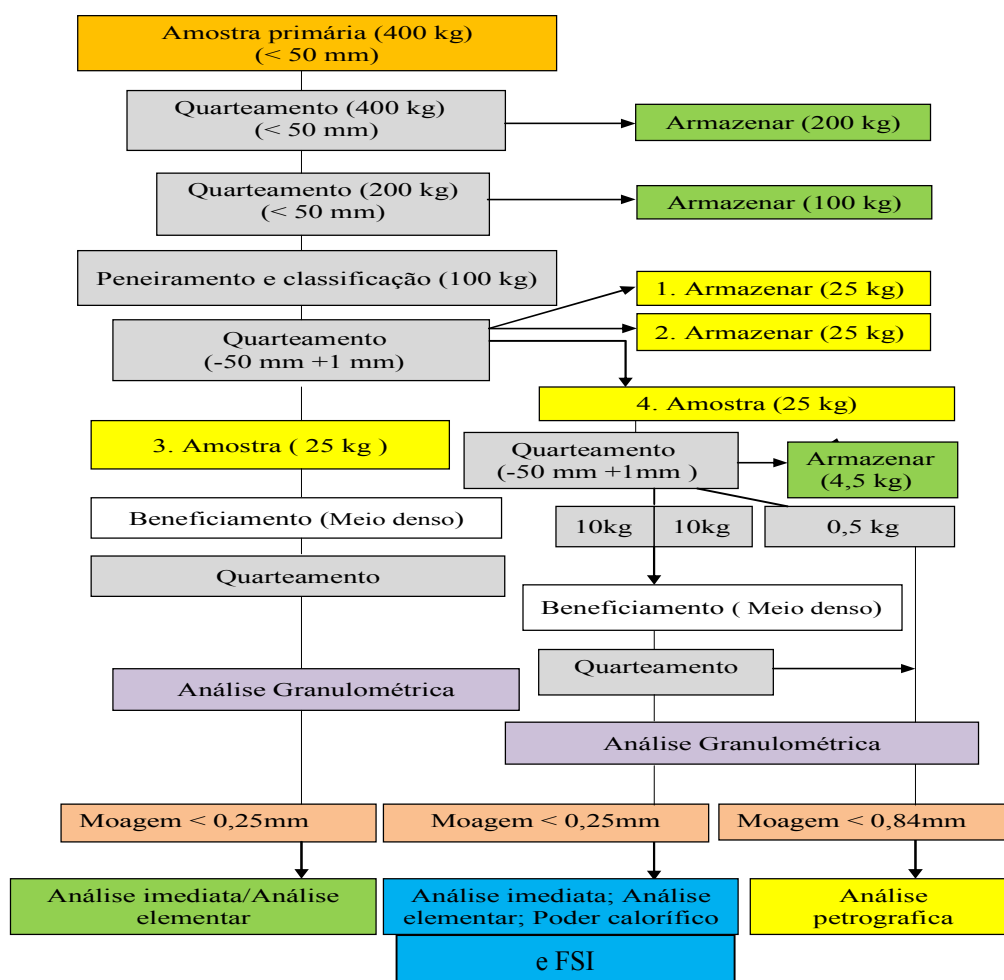


Figura 20- Esquema de preparação de amostras, ensaio e análise

3.3 FRACIONAMENTOS DENSIMÉTRICOS DAS AMOSTRAS

Nesta etapa foi realizado fracionamento do carvão bruto com o uso de líquidos orgânicos densos, nomeadamente: xilol; percloroetileno e bromofórmio, com o objetivo de conhecer quantitativamente as suas variações mássicas em cada faixa densimétrica dentro na granulométrica estudada (-50mm +1mm), bem como a distribuição de massas em função dos teores determinados na análise imediata. Os procedimentos dos ensaios de afunda-flutua foram feitos do acordo com a norma NBR-8738 (Carvão Mineral - Ensaio Densimétricos) da ABNT. Foram adotadas densidades dentro das faixas de 1,3 a 2,4, tomando-se assim intervalos distintos de densidades específicas de: 1,3 g/cm³; 1,4 g/cm³; 1,5 g/cm³; 1,6 g/cm³; 1,7g/cm³; 1,80 g/cm³; 1,9 g/cm³; 2,0 g/cm³; 2,2 g/cm³ e 2,4 g/cm³. Para densidade de 1,3-1,9 g/cm³, foram considerados como relativamente inferiores, sendo tomados intervalos numéricos de densidade de 0,1 de diferença entre uma densidade com outra ao passo que intervalos numéricos de 0,2 de diferença foram usados para densidades de 2-2,4 g/cm³, tidos como relativamente superiores aos demais. Esta escolha visava encontrar a faixa verdadeira de corte densimétrico com maior recuperação mássica e com teores de cinzas admissíveis para o uso siderúrgico como *PCI*. A Tabela 15 abaixo ilustra os líquidos meio-densos usados no ensaio no laboratório, e as suas respectivas densidades especificam:

Tabela 15- Reagentes utilizados nos ensaios de afunda-flutua

Nome	Fórmula	Densidade (g/cm ³) de solvente
Bezeno ⁶⁰	C ₆ H ₆	0,89
Tetracloroetileno ⁶¹	CCl ₂ CCl ₂	1,62
Tribromometano ⁶²	CHBr ₃	2,89

Com base nestes líquidos orgânicos acima mencionados foi possível ajustar as densidades desejadas para os meio-densos a com auxílio da equação abaixo (Campos, *et al*,2010):

$$V_2 = V_1 \frac{(d_1 - d)}{(d - d_2)} ; \text{ onde;} \quad (7)$$

V₂ = volume do líquido diluente (ml) ou Volume do líquido a acrescentar;

V₁ = volume do líquido denso (ml) ou Volume do líquido a alterar;

d₁ = densidade do líquido denso (g/cm³) ou densidade de liquido a alterar;

⁶⁰ Sinónimo Xilol

⁶¹ Sinónimo percloroetileno

⁶² Sinómimo Bromofórmio

d_2 = densidade do líquido diluente (g/cm^3) ou densidade do líquido a acrescentar;

d = densidade da mistura desejada (g/cm^3) ou nova densidade.

O ajuste da densidade no intervalo de 1,3 a 1,6 g/cm^3 foi usado os seguintes líquidos: Bezeno e Tetracloroetileno ao passo que para densidade de no intervalo de 1,7 a 2,4 g/cm^3 foram usados os seguintes líquidos: o tetracloroetileno e tribromometano. Esta escolha deve-se a fato de a mistura desses líquidos possuírem densidades nos próxima da desejada. Portanto, foram ajustadas as densidades na primeira (1ª) fase para os quais o carvão bruto (ROM) foi separado em meio-denso pela técnica afunda-flutua com granulometria entre-50mm +1mm, ilustrado na Figura 21 alínea a) e b).

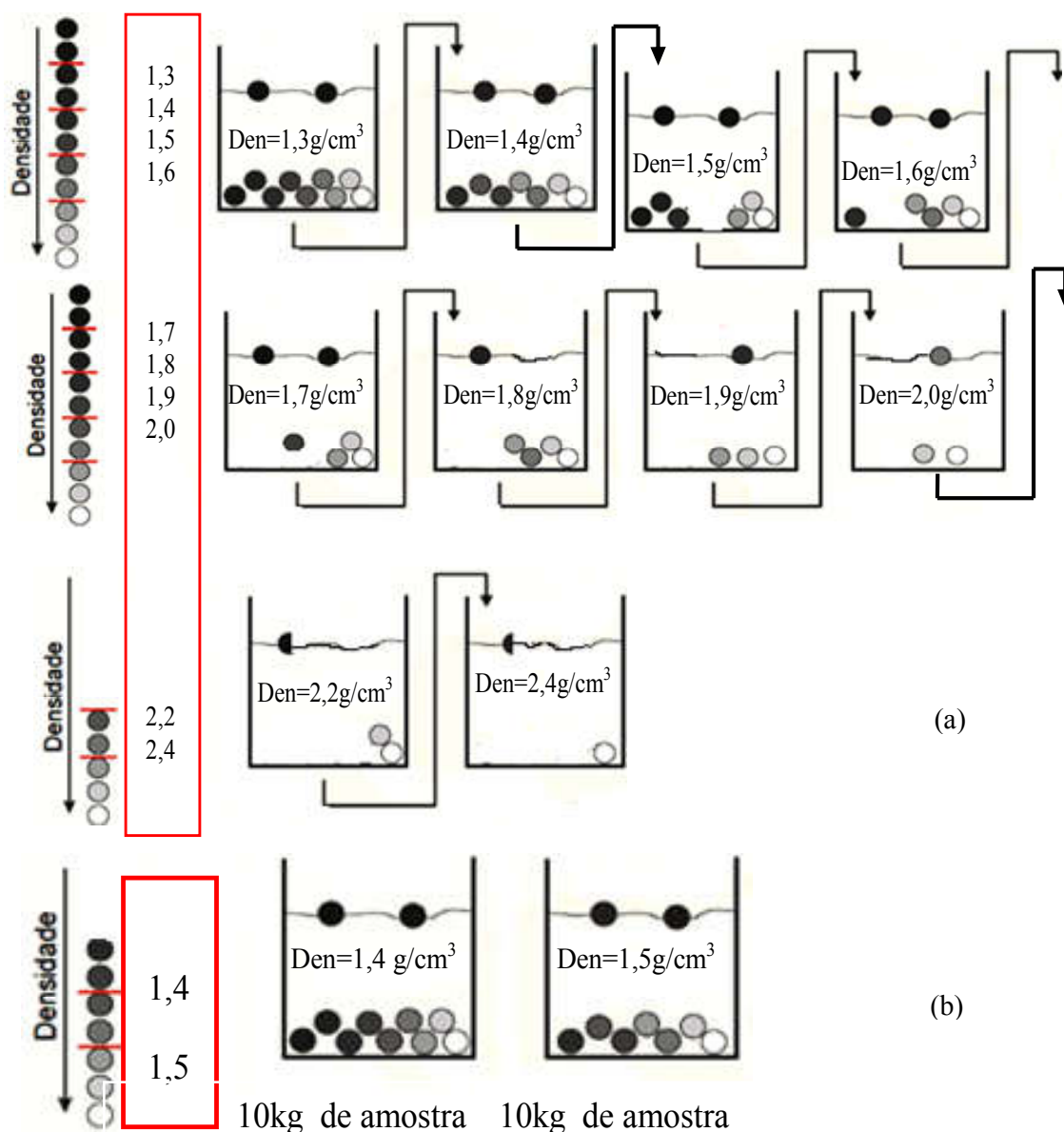


Figura 21- Esquemas de montagem de experimento em 1ª etapa (a) e 2ª etapa(b)

Nessa atividade foi necessário o uso dos seguintes materiais: Suporte de garra, papel de filtro, vareta ou bastão de vidro, pá pequena, dois baldes, coador, máscaras protetores de respiração, funil, densímetro, proveta graduada maior, um par de luvas, capelas de exaustão, bandejas, sacolas plásticas e 1béquer. A figura 22 ilustra alguns instrumentos e frações de carvão obtidas no ensaio afunda-flutua.



Figura 22-Instrumentos e frações de carvão obtidas no ensaio afunda-flutua

Todas as frações separadas carvões flutuados até a densidade ($2,4 \text{ g/cm}^3$) e afundados na densidade ($2,4 \text{ g/cm}^3$), foram estudadas as suas propriedades a partir de análise imediata (ver seção 3.5) e elementar (ver seção 3.6). Posto isto foram feitas as análises das recuperações mássicas das frações de densidades com $1,4$ e $1,5 \text{ g/cm}^3$, sendo estas favoritas e satisfazem as características do carvão necessário para a indústria siderurgia. Na segunda (2^a) fase, foi feito o ensaio de meio-densos de vinte 20kg para se obter amostras para o Simulador de alto-forno(SAF).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS MACERAIS

Foram realizadas análises petrográficas a fim de caracterizar e classificar os carvões da camada inferior não beneficiado (*ROM*) e beneficiado em densidades flutuadas de $1,4$ e $1,5 \text{ g/cm}^3$ para compreender o grau de evolução dos carvões e a modificação dos mesmos após o beneficiamento através da análise quantitativa dos grupos de macerais utilizando a técnica da refletância do poder refletor da vitrinita. Para tal as amostras foram catalogadas e identificadas segundo o sistema do LACAPETRO⁶³ como consta na Tabela 16. Portanto, foi feito “*plug*”, lixado e polido para análises óticas de acordo com procedimentos padronizados (Bustin *et al.*, 1989). O *rank* do carvão foi determinado pelo índice de refletância da vitrinita (100 medidas para carvões) conforme o padrão ISO 7405/5-1984 e o conteúdo em grupos de macerais individuais e minerais foram determinados pela análise de macerais por uso do sistema de classificação estabelecido pelo ICCP (1963, 1998, 2000). Dentro do conteúdo

⁶³ Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo.

mineral foram discriminados a argila, carbonato, quartzo e pirita. A análise foi baseada em 500 pontos (ISO 7403-3/1984). Os resultados são expressos em volume por cento (Apêndice). Esses procedimentos permitiram a determinação da média, o desvio padrão e outros parâmetros estatísticos essenciais e a construção de histograma das classes da vitrinita (V tipos), os valores em porcentagem para as classes ou grupos macerais e discriminação dos componentes minerais presentes no carvão como resultado do processo da sua formação geológica.

Tabela 16-Identificação original das amostras e seus respectivos números no sistema do laboratório

Identificação de origem	NRL
NB	15-306
FL1,4	15-307
FL 1,5	15-308

NB- carvão não beneficiado; **FI 1,4**- carvão flutuado em densidade de 1,4; **FI 1,5**- carvão flutuado em densidade de 1,5g/cm³, **NRL**-Número de Registro no Laboratório.

3.5 ANÁLISE IMEDIATA DAS AMOSTRAS

A análise imediata foi usada para a determinação de alguns parâmetros importantes que caracterizam a qualidade de carvões. A amostra de carvão bruto e as frações densimétricas flutuadas em densidades de: 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0; 2,2; 2,4g/cm³ e afundado de 2,4g/cm³, foram homogeneizadas, quarteladas, moídas e classificadas, para a obtenção de alíquotas com frações abaixo de 0,25mm correspondente a 60# de granulometria exigida para a análise determinação dos teores de humidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de acordo (ASTM D7582- Completo em carvão e coque). A Figura 23 ilustra o equipamento usado para análise: o LECO TG701.



Figura 23- Equipamento usado para análise imediata

Os cálculos de cinzas, matéria volátil e carbono fixo foram feitos em base seca. Posto particularmente a matéria volátil (MV) e carbono fixo foi calculada também em base seca isenta de cinzas.

3.6 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar permite saber a composição química do carvão em termos de H, C, N, O e S, esses parâmetros são muito importantes no estudo do carvão e funcionais para decidir os processos operacionais como um todo. Nesse estudo foram determinados os teores totais de enxofre (S), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H) de frações de carvão beneficiadas e não beneficiado. As análises foram feitas no equipamento analisador elementar da marca Vario Macro (Figura 24), de acordo com a norma ASTM D5373/93 para coque e carvão. O teor de oxigênio é obtido calculando os teores de CHNS e cinzas em base seca e por diferença obtendo-se o teor de O_2 + halogênios.



Figura 24-Equipamento de analisador elementar de marca Vario Macro

3.7 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico tem como objetivo de avaliar a qualidade da capacidade energética de um determinado combustível. Segundo Quirino (2003), o poder calorífico refere-se à quantidade de energia liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de um combustível. Para o estudo foi determinado o poder calorífico superior que corresponde à energia liberada na combustão de 1g massa de combustível, sendo diretamente proporcional ao seu teor de carbono presente na amostra. O Poder Calorífico Superior é normalmente medido em laboratório e o PCI inferior é obtido indiretamente por cálculo. Este ensaio consiste na queima do carvão em atmosfera de oxigênio (30atm), usando uma bomba calorimétrica. As Figuras 25a), 25b) e 25c), ilustram o equipamento e o registro do andamento do processo onde é colocada a amostra. O valor do poder calorífico superior é dado pelo cálculo do acréscimo de temperatura da água no interior do calorímetro depois da ignição da amostra, isso ocorre dentro do cilindro. Este ensaio foi realizado conforme descrito na norma ASTM D5865-13-Método de teste padrão determinação de poder calorífico de carvão e coque.

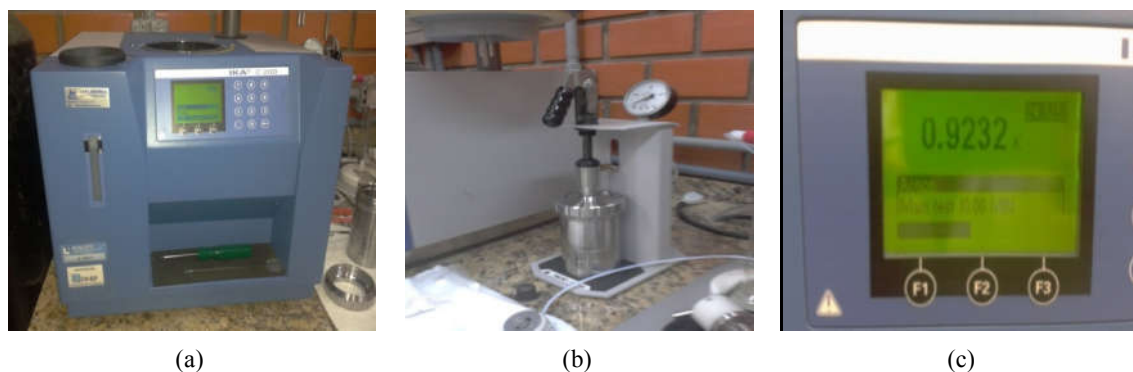


Figura 25- Bomba Calorimétrica

3.8 ELABORAÇÃO E ANÁLISE DAS CURVAS DE LAVABILIDADE

As curvas de lavabilidade de Henry-Reinhardt de: curva de flutuado, curva dos afundados, curva densimétrica para além das curvas de lavabilidade do carvão foi construída também de a curva *NGM*. As curvas foram elaboradas a partir dos resultados de ensaios de afunda-flutua, análises imediatas e elementares. Para a construção destas curvas foi usado o pacote estatístico Excel que permitiu também a determinação das médias ponderadas, frequências acumuladas das cinzas e os demais cálculos. Nesta etapa foi feita a análise dos gráficos construídos e definiu-se faixa de corte densimétrica adequada para o beneficiamento do carvão para injeção nas ventaneiras do alto-forno.

3.9 ÍNDICE DE INCHAMENTO LIVRE [FREE SWELLING INDEX(FSI)]

O FSI (Free Swelling Index) é um ensaio que visa avaliar o poder aglutinante de um carvão. Amostras de carvão fóssil pulverizado abaixo de 60 mesh (0,25 mm) foram aquecidas até 825 °C em 2 minutos e 30 segundos em um bico de Bunsen consoante a norma ASTM-D720-(Método de teste de índice livre de inchamento de carvão). Deste modo, utilizou-se para isso um cadinho padronizado, onde é colocada sem compactar 1 g de amostra. Para este teste foram usadas as amostras não beneficiadas (carvão ROM) e beneficiadas em 1,4 e 1,5 g/cm³, com o objetivo de pesquisar as características do poder aglutinante e coqueificante no carvão da Mina Leão II, camada inferior. O botão de coque produzido é comparado a uma série de perfis padronizados conforme ilustra a Figura 26 abaixo.

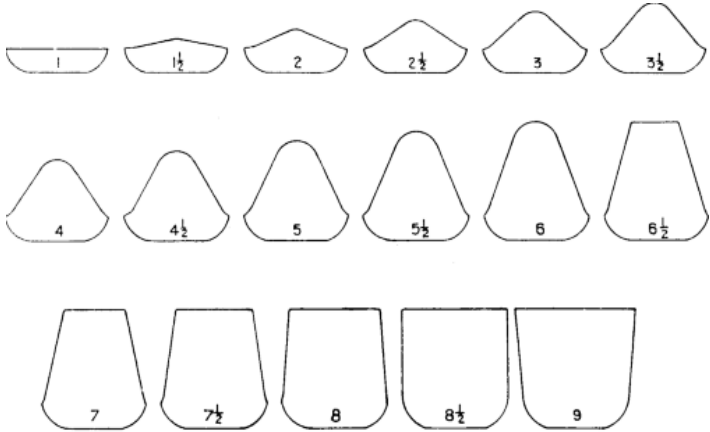


Figura 26-Escala completa de perfis padrão e seus números de FSI
Modificado de ASTM-D720(2012)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DAS CURVAS DE LAVABILIDADE E NGM

Os resultados dispostos na Tabela 17, que ilustram as recuperações mássicas de cada fração de massas flutuadas e afundadas acumuladas, *Near Gravity Material (NGM)*, bem como teor de cinzas e o teor de cinzas acumuladas.

Tabela 17-Análise das massas flutuadas e afundada em relação ao teor de cinzas

Granulometria: -50mm +1mm								
d(g/cm³)	Fd	m(g)	m(%)	mF.ac(%)	mA.ac(%)	Cz(%)	NGM(%)	Cz.ac(%)
FL1,3	-1,3	518,0	1,99	1,99	100,00	4,34		4,34
FL1,4	+1,3-1,4	2896,1	11,10	13,09	98,01	14,86	25,44	13,26
FL1,5	+1,4-1,5	3739,8	14,34	27,43	86,91	24,28	21,90	19,02
FL1,6	+1,5-1,6	1970,6	7,56	34,99	72,57	31,19	13,41	21,65
FL1,7	+1,6-1,7	1528,0	5,86	40,85	65,01	40,76	9,98	24,39
FL1,8	+1,7-1,8	1074,6	4,12	44,97	59,15	47,24	8,12	26,48
FL1,9	+1,8-1,9	1044,1	4,00	48,97	55,03	56,84	7,91	28,96
FL2,0	+1,9-2,0	1018,1	3,90	52,87	51,03	62,52	12,03	31,44
FL2,2	+2,0-2,2	2120,0	8,13	61,00	47,13	71,53	30,37	36,78
FL2,4	+2,2-2,4	5799,9	22,24	83,24	39,00	83,39	39,00	49,23
AF 2,4	+2,4	4370,9	16,76	100,00	16,76	82,68		54,84
Massa Total		26.080,1	100,00					

d-densidade; **Fd**-faixa densimétrica; **m**-massa; **mF.ac**-Massa flutuada acumulada; **mA.ac**-Massa afundada acumulada; **Cz(%)**-teor Cinzas **NGM**- *Near Gravity material*; **AF**-Afundado; **FL**- flutuado

As curvas de lavabilidade foram usadas para prever recuperações do carvão a ser lavado e avaliar o desempenho das plantas de preparação do carvão para fins siderúrgicos e/ou energéticos. Conforme Sampaio (2002), a caracterização do carvão é normalmente realizada utilizando as curvas de lavabilidade ou separabilidade de Henry-Reinhardt, que são basicamente: curva densimétrica, curva dos flutuados e curva dos afundados. Essas curvas descrevem a liberação das partículas de carvão. Assim, através destas curvas foi possível fazer uma análise teórica das recuperações dos carvões flutuados e afundados em cada faixa densimétrica considerando uma eficiência de 100% na operação de beneficiamento gravimétrico. Para além das curvas acima citadas também foi construída a curva *NGM*, que mostra a facilidade ou dificuldade de separação do carvão, dependendo do valor numérico obtido no cálculo.

A partir dos resultados acima apresentados (tabela 17), no estudo foram construídas as curvas de densimétrica e *Near Gravity Material (NGM)*. De acordo com a análise da curva de densimétrica (Figura 27), na fração de densidade 1,3, 1,4 e 1,5 g/cm³ pode recuperar-se: 2,0; 13,09 e 27,43 % de massa, respectivamente. Essas frações de densidades é que possuem teor de cinzas que são aceites para na indústria siderúrgica.

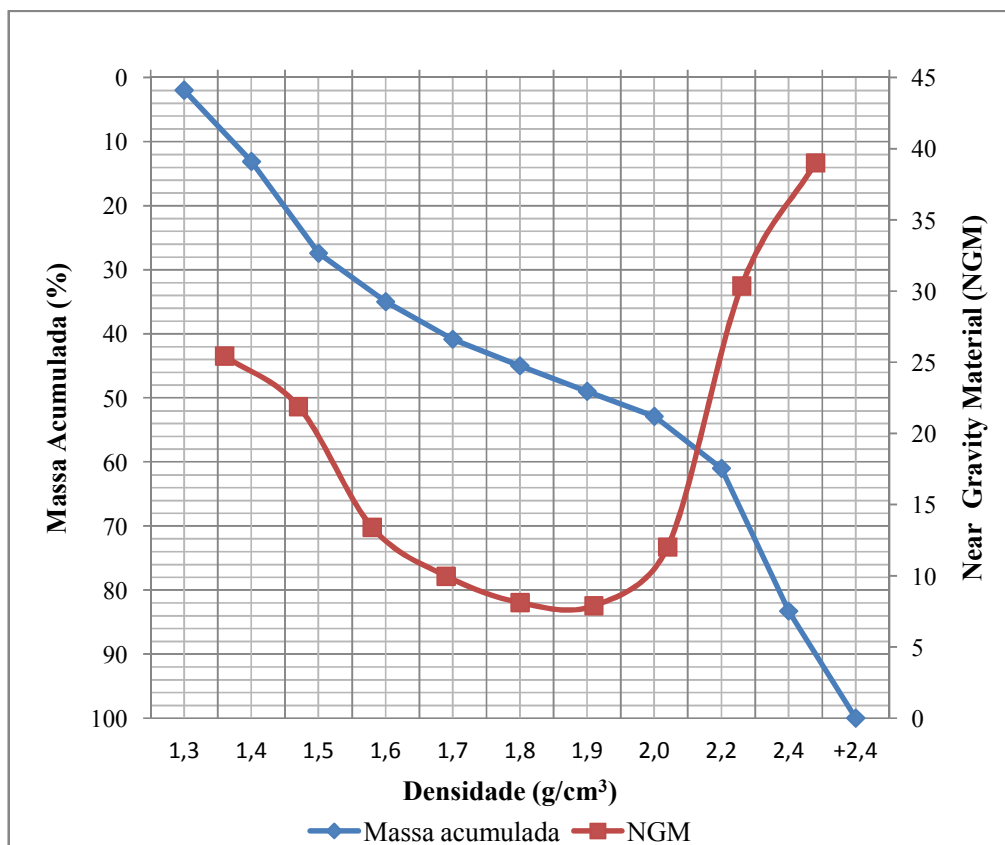


Figura 27- Curva Densimétrica e *Near Gravity Material (NGM)* dos ensaios de Afunda-flutua

No que diz respeito ao *NGM*, Souza (2012) fundamenta que quanto maior o valor de *NGM* mais difícil será o beneficiamento destes carvões. Por conseguinte, esse parâmetro permitiu avaliar a dificuldade de separação entre o carvão e matéria mineral. A análise da curva de *Near Gravity Material (NGM)* teve um comportamento decrescente nos intervalos de densidade de +1,3 -1,4 até +1,7-1,9 g/cm³. Nestas faixas a curva demonstra uma tendência de aumento da facilidade de separação com o aumento da densidade e uma dificuldade no sentido inverso, ao passo que nos intervalos de densidade +1,8-1,9 até +2,2-2,4 g/cm³, teve um comportamento crescente aumentando assim dificuldade de separação com o aumento da densidade. O *NGM* das frações das densidades 1,3; 1,4 e 1,5 g/cm³ obtidos foram 25,44; 21,90 e 13,41% respectivamente, esses dados dão uma clara visão sobre a tendência do aumento da

facilidade de separação com o aumento da densidade. Sampaio e Tavares (2005), afirmam que baixos valores de $NGM < 10\%$, favorecem maior liberação da matéria carbonosa. Assim baseando-se nesse fundamento a melhor liberação da matéria orgânica no beneficiamento será em densidade maior de $1,9 \text{ g/cm}^3$. Contudo, nesta densidade o teor de cinzas é alto e se encontra na faixa de $28,96\% \text{ Cz(bs)}$, a matéria carbonosa ronda-nos $28,88\% \text{ C}$; de conforme os resultados obtidos na análise imediata e elementar. Neste $NGM (7,91\% < 10\%)$, apesar de estar de acordo com a literatura torna-se impraticável a sua utilização para a preparação de carvões pulverizados para a injeção no alto forno, devido ao baixo teor de carbono e altos teores de cinzas nesta fração quando comparada com as frações de densidades inferiores a esta. A figura 28 apresenta a relação entre as densidades de corte e o teor de cinzas dos flutuados e afundados. Conforme os resultados observados a partir destas curvas, compreende-se que a fração obtida em densidade $1,3 \text{ g/cm}^3$ apresentou menor recuperação mássica correspondente a $2,0\%$ e teor de cinzas de $4,3\%$. Por sua vez maiores recuperações mássicas foram encontradas nas frações de densidades $1,4$; $1,5$ e $2,4 \text{ g/cm}^3$ em relação às demais densidades e com recuperações mássicas de: $11,1$; $14,3$ e $22,2\%$ e teores de cinzas de $14,9$; $24,3$ e $83,4\%$, respectivamente. Com base nas massas e cinzas obtidas nessas frações foram determinadas as frequências acumuladas das massas dos flutuados e cinzas e ficaram em torno de $13,1$; $27,4$ e $49,23\%$ e $13,3$; $19,02$ e $83,2\%$, respectivamente, como ilustrado a figura 28.

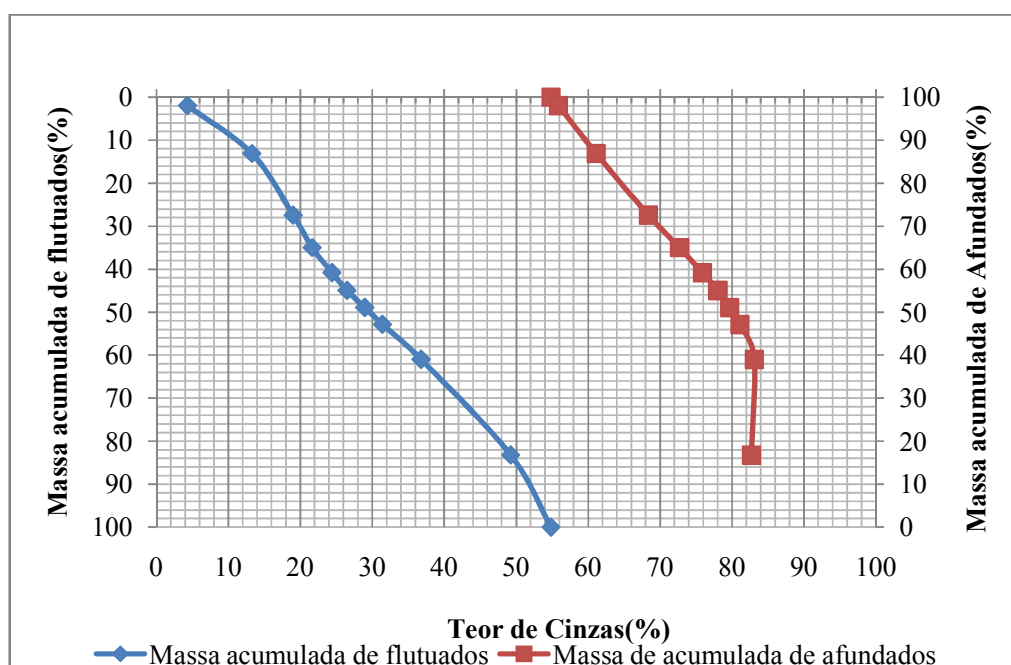
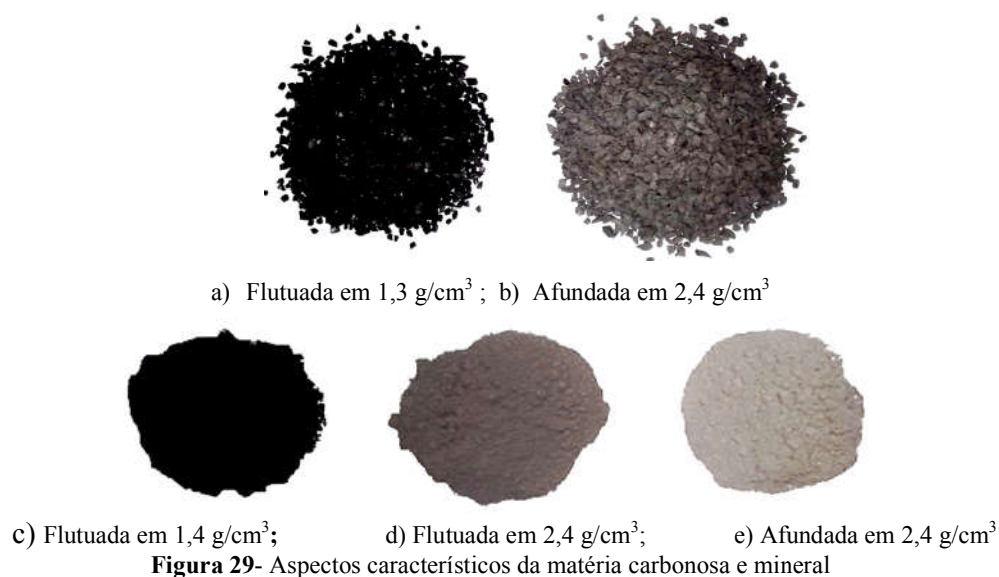


Figura 28- Curva dos Flutuados e curva dos Afundados

Portanto, a partir da análise das massas flutuadas foram obtidas as frequências acumuladas dos flutuadas que permitiu o cálculo das massas percentuais dos afundados acumulados pela diferença da recuperação dos flutuados acumulados considerando a base de 100%. Assim pode se explicar que em densidade de flutuados de 1,3; 1,4 e 1,5g/cm³, afundaram 98; 86,9; 82,6 e 72,6 %, respectivamente. A partir desses resultados verificou-se que a maior dificuldade de separação da matéria carbonosa e encontrada nas densidades de 1,3 e 1,4 g/cm³, onde os valores de NGM são altos, esta dificuldade de separação é justificada devido ao excesso de massa que atrapalha o processo de separação. Apesar dessa dificuldade são nessas densidades que se possui maior teor de carbono total avaliado acima de 50% e baixo rendimento de aproximadamente 2,0% como se observa na Figura 28. Segundo Önal *et al.* (1994), as grandes diferenças de densidade específica entre a matéria orgânica e mineral associada ao carvão permitem a utilização de métodos de separação por gravidade. De fato, ao longo do experimento constatou-se que a matéria carbonosa, foi recuperada em densidades menores enquanto a matéria mineral na sua maioria em densidades elevadas. A análise das massas através da técnica afunda-flutua em meio-densos revelou a extensão e facilidade de melhoria da qualidade do carvão usando uma separação técnica baseada na gravidade (Önal *et al.*,1994). As frações de carvão flutuadas em densidades menores e maiores após a britagem na granulométrica de -4,73mm +2,83mm e moagem - 0,25mm, apresentaram uma intensidade de cor preta maior na densidade menor (1,3; 1,4 e 1,5 g/cm³). Este aspecto macroscópico observável da maior tonalidade da cor preta deve-se a maior concentração de matéria carbonosa nestas frações. Na medida em que se aumentava a densidade à intensidade de cor preta das frações flutuadas ia perdendo a sua tonalidade de cor preta para cinza. Esta é uma das características comum das argilas com elevada concentração da matéria mineral. A Figura 29 abaixo ilustra as características da matéria carbonosa e mineral baseando-se na tonalidade da cor dependendo do teor de cada um.



Na primeira etapa do ensaio constatou-se que as frações de carvão flutuadas nas densidades de 1,3; 1,4 e 1,5 g/cm³ podem ser usadas para o uso energético na siderúrgica, a partir da avaliação dos resultados dos seus teores de cinzas que são relativamente baixas em relação às demais frações. Contudo, a fração obtida na densidade de 1,3 g/cm³, apesar de apresentar menor teor de cinzas e maior teor de carbono não seria viável ser utilizada para esses fins devido aos altos custos operacionais de beneficiamento. Em contrapartida as frações flutuadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³ são viáveis, pois apresentam rendimentos maiores e teores de cinzas aceitáveis para serem utilizados em *Pulverized coal injection (PCI)*, enquanto que a fração flutuada em 2,4 g/cm³ não pode ser usada, devido ao seu alto teor de cinzas que se encontram em torno de 83,24%, além de essa faixa ser impraticável também podem ser considerados impraticáveis todas as densidades a partir de 1,6 g/cm³ por estarem associados ao alto teor de cinzas e baixa recuperação mássica da matéria carbonosa que se observa em em simultâneo nas figuras 27 e 28 na medida em que relacionamos as densidades de corte, massa e teor de cinzas. A partir da análise das recuperações das curvas apresentadas nas figuras 27 e 28 foram consideradas as frações 1,4 e 1,5g/cm³, como padrão para o futuro beneficiamento em planta deste carvão, devido a sua maior concentração de matéria carbonosa e menor teor de cinzas. Conforme Önal, *et al*(1994), o maior objetivo do beneficiamento é aumentar o poder calorífico do carvão através da remoção da matéria mineral e dessulfuração do carvão (retirada de minérios sulfurados como por exemplo a pirita FeS₂), o que permite o combate a poluição.

Os resultados da análise imediata e elementar mostram que a matéria mineral e enxofre total do carvão da mina de Leão II, camada inferior de 53,00% e 1,35%

respectivamente. Esses resultados são sustentados pela DNPM (1996 *apud* Silva. J, 2012) ao obter teores de carvão ROM da mina de Leão I que obtiveram teores de cinzas 53,3% base seca (Czbs) e 0,9 % de enxofre(S), sendo idênticos aos encontrados na mina de Leão II(camada inferior). Pelo fato dessas minas encontrarem-se na mesma região do Município de Mina de Leão (RS) é provável que tenham a mesma história geológica de formação. Rubio(1988), fundamenta que devido ao fato do carvão brasileiro possuir alto teor de cinzas e enxofre deve ser beneficiado, com o objetivo de retirar a pirita (FeS_2), que possui uma ação corrosiva e poluente. Assim sendo, há necessidade deste carvão mineral ser beneficiado com o intuito de melhorar a sua qualidade e garantir a sua aplicação na indústria, principalmente na indústria siderúrgica. Os resultados dos testes de caracterização do carvão em meio-densos mostram que a fração afundada em $2,4g/cm^3$, é que concentrou maior teor de matéria mineral e enxofre de acordo com a figura 30 abaixo:

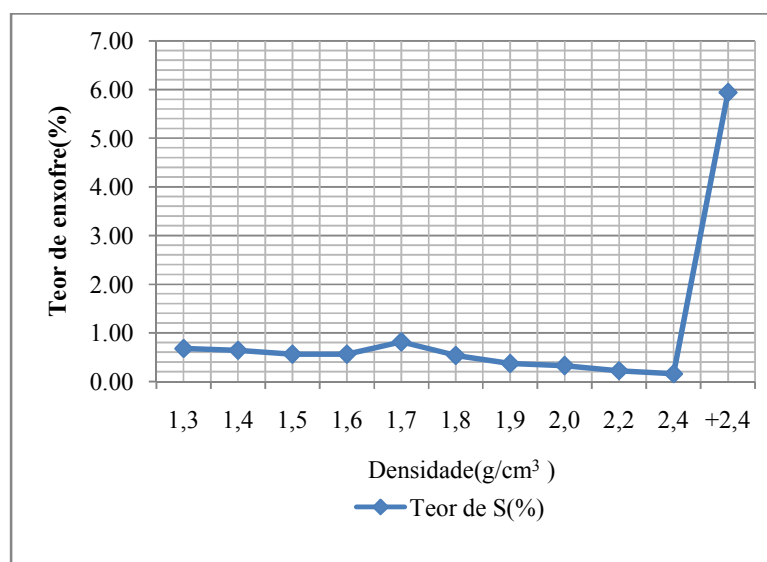


Figura 30-Relação do teor de enxofre em função da densidade de corte

As recuperações nas densidades de corte de 1,4 e 1,5 g/cm^3 foi de 13,11 e 27,00% de flutuados e afundados 86,91 e 72,57%, beneficiados de forma isolada 10kg em cada densidade totalizando assim 20kg, respectivamente. A análise comparada entre o teor de recuperação teórica e prática dada pelas curvas de lavabilidade (Figuras 27 e 28) a partir da análise do desvio padrão, constatou-se que a diferença não é significativa, estando muito próximo da média conforme ilustra a tabela 18. Este fato é que permitiu maior confiabilidade dos resultados obtidos. Posto isso foram realizados os cálculos de médias ponderadas com base nas massas obtidas nos testes de afunda-flutua para as duas frações beneficiadas considerando

um beneficiamento de 20.212,3g nas densidades 1,4 e 1,5 g/cm³ por etapa sequenciada. Assim pode-se obter cerca 22,46% de massa ponderada correspondente as frações de alto teor de matéria carbonosa que flutuaram e podem ser utilizados na indústria de produção de aço com teores de cinzas benéficos para a composição de misturas de carvões para injeção. E com base na mesma análise pode-se obter cerca de 80,45% de massa ponderada de carvão indesejável com baixo teor de carbono e matéria mineral. A tabela 18 ilustra a recuperação (R%) da matéria carbonosa e o percentual de massa afundada em meio-densos.

Tabela 18- Análise comparada da recuperação de matéria carbonosa das frações flutuadas e afundadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³ resultante do pré-beneficiamento e análise das médias ponderadas massas da alimentação.

dc(g/cm³)	FL1,4	FL1,5	AF1,4	AF1,5
mr(g)	1.325,7	2.727,9	8.729,9	7.319,4
RT(%)	13,09	27,43	86,91	72,57
S	± 0,01	± 0,30	± 0,06	± 0,20
RP(%)	13,11	27,0	86,82	72,85
Rmp(%)	22,46		80,45	
mp(g)	4.539,68		16.280,64	
Alimentação total (g)			-	20.212,3

dc-Densidade de corte; **FL1,4**-Carvão flutuado em densidade de 1,4 g/cm³; **FL1,5**-Carvão flutuado em densidade de 1,5 g/cm³; **AF1,4**- Carvão afundado em densidade de 1,4; **AF1,5**- Carvão afundado em densidade de 1,5; **mr**-Massa recuperada; **RT(%)**-Teor recuperação acumulada teórica; **s**-Desvio padrão; **RP(%)**-Teor recuperação prática; %-Porcentagem; **Rmp(%)**-Teor recuperação de massa ponderada; **mp(g)**-massa ponderada.

4.2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ANÁLISE IMEDIATA

A tabela 19 ilustra os resultados da análise imediata de alguns parâmetros importantes que são tomados em consideração para a avaliação da qualidade do carvão. Esses parâmetros têm maior utilidade na indústria siderúrgica, mineração e geologia. Na indústria siderúrgica, por exemplo, esses parâmetros são usados para classificar o carvão e adequá-lo as condições operacionais de produção de coque usado para a produção do aço. Para, além disso, é usado também no processo de preparação de carvões para a injeção nas ventaneiras do alto forno como fonte energética e avaliação do grau de carbonificação de carvões. Esses parâmetros são a umidade, matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo.

Tabela 19-Análise imediata das frações beneficiadas e não beneficiadas (NB)

A	U(%)	S	MV (%bs)	S	MV (%bs.i.e)	Cz (%bs)	S	CF (%bs)	CF (%bsic)
FI 1,4	15,0	± 0,01	37,05	± 0.10	42,33	12.48	± 0.05	52.35	59,8
FI 1,5	13,9	0,00	35.03	± 0.04	42,69	17.95	± 0.01	48.73	59,4
média	14,45		36,04		42,51	15,22		50,54	59,6
AF1,4	7,1	± 0,02	19.65	± 0.01	47,42	58.56	± 0.06	22.12	53.4
AF1,5	5,7	± 0,01	14,86	± 0.10	54,38	72.67	± 0.01	12.36	45.2
N.B	9,1	± 0,01	21.55	± 0.26	45,86	53.02	± 0.01	25.44	54.1

A-amostra;U(%)-teor de umidade;s-Desvio padrão; Mv(%bs)-teor matéria volátil de base seca; MV(%bsic)-teor de matéria volátil de base seca isenta de cinzas; e NB-Não beneficiado; CF(%)-teor de carbono fixo e CF(%bsic)-teor de carbono fixo base seca isenta de cinzas.

Os resultados obtidos na análise imediata foram tratados considerando as suas médias das frações de flutuadas em densidade corte 1,4 e 1,5 g/cm³, baseando-se em 1000 kg, o que corresponde a uma tonelada. Gomes (2002) recomenda o uso de toneladas equivalentes de carvão(Tec), como critério de comparação de diferentes camadas de carvões, em dado parâmetro. Assim, foram obtidas as seguintes médias: U-14,45%; MV(bs)-36,04%; MV(bsic)-42,51%; Cz(bs)-15,22% e carbono fixo-CF(%bs)-50,54% e carbono fixo-CF(bsic)- 59,6%, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram um teor de cinzas 15,22 %(bs), este teor de cinzas é impraticável para a injeção nas ventaneiras do alto forno, justamente porque pode afetar o sistema de operação do alto forno e promover o consumo excessivo de energia e conseqüentemente aumentar a geração de escória. Esse o excesso de cinzas cria à inseparabilidade da escória e a gusa. Carpenter(2006) apresentou os indicativos específicos de teor de cinzas de carvões para injeção no alto forno como resultado de estudos desenvolvidos por vários empresas de alguns países no mundo em base seca e os teores encontrados estão abaixo de 10%Cz(bs)(Tabela 10 p.39). O teor de cinzas na indústria siderúrgica e energética está diretamente relacionado com o rendimento energético ou eficiência energética, isto é, quanto maior for o teor de cinzas menos energia se aproveita no processo de combustão porque a fusão das cinzas consome grande quantidade de energia. Osório e Vilela (2002) sustentam que, as cinzas além de reduzirem o teor de carbono alimentado proporcionam o abaixamento da temperatura do ferro-gusa e um aumento do volume de escória no alto-forno. Ainda sugerem que o teor de cinzas do coque varia de 10-11% e em misturas de carvões o teor de cinzas deve estar em torno de 7-8%Czbs. Na condição do carvão da mina de Leão II, camada inferior, torna-se difícil reduzir mais o teor de cinzas por um processo de beneficiamento gravimétrico; devido às recuperações serem muito baixas tornando assim o processo economicamente inviável. De acordo com Hutny *et*

al(1996) a temperatura de fusão das cinzas prejudica em grande parte o rendimento do alto-forno. Pohlmann (2010), afirma que a quantidade de 1,5 a 1,9 kg de escória são formados a partir de 1 kg de cinzas. Portanto, como alternativa de reduzir o teor de cinzas e ajustar ao padrão recomendado, pode-se fazer a mistura de carvões de alto voláteis com carvões de médios e/ou baixos voláteis. Os carvões quando misturados permitem a compensação ou incorporação de algumas propriedades provenientes de carvões mais nobres ou de menos nobres. Essa prática permite “diluir” ou “concentrar” a(s) propriedade(s) de interesse que se pesquisa. Assim para um carvão de alto teor de volátil ele conseqüentemente também possui altos teores de cinzas, o que significa que esse carvão pode ser adicionado mais matéria carbonosa para aumentar o seu poder calorífico. Essa aplicação pode ser viável para o carvão da mina de Leão II, camada inferior. Conforme Carpenter (2006), o teor de cinzas afeta na quantidade de escória produzida no alto forno e recomenda o uso de teor máximo de 10% de Czbs. Innes e Davis (1998), afirmam que o baixo teor de cinzas no carvão é ideal e fortaleceram o uso de teores de menores que 10%.

Em relação a matéria volátil para as duas frações obteve-se o seguinte: MVbs 37,05%; 35,03%; com média de 36,04%. A matéria volátil (Vbsic) nas frações flutuadas 1,4 e 1,5 g/cm³, ficou em torno dos 42,33%; 42,69% com média de 42,51%. A matéria volátil da fração flutuada em 1,5g/cm³ é alta quando comparada com a fração a fração 1,4 g/cm³ é menor. Isso pode ser explicado devido a maior concentração de carbono na fração de densidade menor, o que significa que após o ensaio de meio-denso houve maior concentração da matéria carbonosa. Segundo Osório e Vilela (2002), carvões com matéria volátil MV(bsic) entre 31-40%, são considerados de baixo grau de carbonificação e conferem maior reatividade e resistência ao coque. Por sua vez Abreu (2009), com base em estudos no setor siderúrgico concluiu que a matéria volátil- MV(bs) de carvão mineral estão nas faixas de referência usadas entre (30,0-37,0%bs), podendo atingir valores máximos de 42,0%bs. O teor de voláteis (MVbs e MVbsic), encontrados na análise estão em conformidade com as referências segundo as referências(ABREU, 2009). A partir dos resultados experimentais, o carvão da mina de Leão II, camada inferior, é de altos voláteis e baixo grau de carbonificação. Apesar desse tipo de carvão impactar no teor de carbono fixo, estudos mostram que são favoráveis no desempenho do alto forno, sendo assim benéficos sob ponto de vista de reatividade na combustão. Estudos feitos por Ray *et al*(2015), os ensaios experimentais em cinco carvões misturados com teor médio de 7,28 % Czbs, e MVbs de: 16.4; 24.7; 30.1; 33.8 e 36.9%;

mostraram vantagem na queima de carvões de altos voláteis quando misturados com os baixos voláteis. Com base nisso entende-se que este fato constitui uma vantagem para o aproveitamento do carvão do leão II para a geração de *PCI*, através de misturas de modo a conferir propriedades adequadas exigidas nos processos operacionais no alto-forno. Esse carvão de baixo *rank* deve ser adicionado a carvão de alto *rank* importado ou ao coque de petróleo de modo a produzir misturas com menores teores de cinzas adequados aos processos industriais siderúrgicos de *PCI*, conforme trabalhos desenvolvidos por Gomes(2004) e Osório *et al*(2008). Em contrapartida Ray *et al*(2015), concluiu em estudo de mistura de 5 carvões, que com o aumento da matéria volátil aumentou quantidade de *char*⁶⁴. Esse estudo desperta atenção para a importância um estudo aprofundado para a escolha da melhor decisão sobre o tipo e característica do carvão, tanto como a proporção de carvão deve ser injetado. A melhor forma é fazer análise dos fatores que favorecem a eficiência da combustão.

Segundo Hunty(1991,1996), o desempenho de combustão no alto forno depende de fatores que podem ser categorizados em três grupos: propriedades dos carvões: matéria volátil, macerais inertes, microestrutura do *char* e matéria mineral disponível; condições de combustão: taxa de carvão injetado/excesso de ar, tamanho de partícula, temperatura e pressão de sopro e teor de oxigênio; equipamento de combustão: forma da lança, posição de ponto de injeção e modo de injeção. Para além da quantidade de injeção ou a proporção entre as misturas. Segundo Borrego *et al*(2008), a reatividade diminui e as temperaturas características dos perfis de combustão aumentam com o aumento do *rank* do carvão. O carvão com alta matéria volátil tem comumente maior desempenho de combustão devido a maior taxa de matéria volátil liberado.

Nesse processo a matéria volátil permite a modificação da estrutura do *char* conferindo-a maior superfície de contacto no momento da pirólise, o que permite maior reatividade na combustão. Machado, *et al*(2010), observaram diferenças de *rank* entre os carvões e nos *chars*, tanto na estrutura da matéria carbonosa quanto na reatividade dos materiais. Para carvões de alto *rank* sustentam que devido a maior cristalinidade dos *chars* obtidos no forno de queda livre ou *DTF*, a reatividade foi menor (Machado, *et al*,2010). Isso explica por um lado a razão da maior reatividade dos carvões voláteis em relação e baixos voláteis. Machado *et al*(2010), afirma que o carvão de mais baixo *rank* apresentou estrutura menos cristalina e maior reatividade (MACHADO,*et al*,2010). Essa característica é muito boa para carvões de pulverizado para injeção no alto forno, devido às propriedades de alguns

⁶⁴ Resíduo carbonoso formado geralmente na combustão.

gases combustíveis componentes da matéria volátil (H_2 , CO e CH_4); incombustíveis (CO_2 e H_2O) em altas temperaturas de aumentar a porosidade do *char*. A combustão do carvão pulverizado que é injetado nas ventaneiras se dá em condições extremas de temperatura (em torno de $2000\text{ }^\circ\text{C}$), taxa de aquecimento (105 a $106\text{ }^\circ\text{C/s}$), pressão (450 kPa) e tempo de residência (entre 10 a 40 ms) (POHLMANN, 2010). O processo de combustão pode ser entendido em diferentes fases ou etapas: ignição, aquecimento, pirólise das partículas, queima dos voláteis, combustão parcial do *char* residual por O_2 e gaseificação do *char* residual por CO_2 e H_2O produzindo CO e H_2 (CARPENTER, 2006). Outro aspecto importante é o fato de que esses carvões auxiliam no arrefecimento da temperatura adiabática de chama. E isso tem benefícios no alto-forno para que as temperaturas não se elevem da forma indesejável. Isso acontece graças ao tipo de reações que grande parte de matéria volátil sofre. As reações endotérmicas são comuns em matérias voláteis o que favorece o consumo de energia. HUTNY, *et al* (1996) sustenta que carvões de altos voláteis permite o aumento da relação de substituição do coque (RSC), possibilitando assim o uso de taxas baixas de coque, além de permitirem o arrefecimento mínimo, porque as reações da matéria volátil são endotérmicas. A temperatura adiabática de chama mínima é necessária para fornecer calor para a fusão e o aquecimento do metal e escória, e para outras reações tais como a redução de sílica para silício. Em contrapartida Carpenter (2006), fundamenta que altas temperaturas adiabáticas de chama tendem a aumentar a taxa de reação no alto-forno e conseqüentemente aumentar da produtividade. Ainda conforme Carpenter (2006), adverte que taxas muito altas de temperatura são prejudiciais ao processo de obtenção do ferro-gusa no alto forno permitindo que ocorram reações adversas e aumento da dificuldade de separação gusa (Fe_3C) e escória ($CaO-FeO-SiO_2$), devido a formação precoce de escória. Há opção alternativa para a monitoria da temperatura de chama para cada alto forno e para isso depende dos seguintes fatores: a composição da carga e permeabilidade, a qualidade do coque, e taxa de sopro e a temperatura de chama típica que rondar 2200°C (Carpenter, 2006), torna-se necessário o controle da temperatura no processo produtivo de modo que seja rentável. Para Babich, *et al* (2002), a injeção de carvão de baixo *rank* com alta matéria volátil permite a redução da temperatura adiabática de chama. Assim, o carvão da mina de Leão II, camada inferior é favorável a sua aplicação justamente porque possuem algumas condições exigidas como, por exemplo, a matéria volátil alta. Os carvões voláteis de baixa e alta matéria volátil reduzem a temperatura adiabática de chama em torno de por $80-120$ e $150-220\text{ }^\circ\text{C}$ por 100 kg/gusa , respectivamente (BABICH, *et al*, 2002).

Ao longo do experimento os teores de umidade tenderam a diminuir com o aumento da matéria mineral (Tabela 19, p.84). Esse comportamento foi observado na 1ª etapa de ensaios de afunda-flutua. Com o aumento da densidade dos líquidos meio-densos diminuiu o teor de umidade, o que significa que a matéria orgânica tendeu a absorver mais umidade na medida em que ficava livre de mineral. Esses resultados são sustentados por Pacheco (2008), ao afirmar que os carvões do Gondwana tendem a ser foscos, contendo maior teor de inertina e apresentam uma sedimentação sobreposta de arenitos, que são altamente permeáveis, permitindo, assim, a percolação de água subterrânea e também o acesso da matéria mineral, geralmente fina. As fraturas e fissuras pouco se desenvolveram e, como consequência, pouca quantidade de camadas de vitrinita espessas e regulares (Pacheco, 2008). A umidade é um importante parâmetro, tanto como sob ponto de vista científico quanto sob ponto de vista prático. Como o carvão se forma por decomposição do material vegetal que primariamente possuem altos teores de água, e no processo de carbonificação o vegetal transforma-se primeiro em turfa, lenhito e mais tarde em carvão, e, por fim antracito. Fernandes, *et al*(2002), afirma que no geral na medida que o processo de carbonificação ocorre, a água é eliminada, particularmente nos últimos estágios. A mesma tese é defendida Stutzer e Noé (1940), os teores de hidrogênio e oxigênio decrescem com o aumento do *rank*, fundamentando que o hidrogênio e oxigênio escapam com o aumento do grau de carbonificação. O hidrogênio combina-se com carbono e forma metano (CH₄) e ao mesmo tempo combina com oxigênio formando H₂O, mas também o oxigênio escapa como dióxido de carbono (CO₂).

A nível operacional no alto forno os carvões com alto teor de umidade são desnecessários justamente porque diminuem a temperatura adiabática de chama, aumentando o consumo de carbono e perda de energia. Carpenter (2006) sustenta que o teor mais elevado de umidade exige mais energia para a evaporação da umidade. Fernandes, *et al*(2002), sustenta que o excesso de umidade no carvão injetado, aumenta o consumo do combustível, pois diminui a temperatura adiabática da chama, aumentando as necessidades térmicas do alto-forno. A umidade afeta adicionalmente o consumo de energia na saída do pulverizador através do aumento do volume e temperatura do ar necessário para a secagem adequada do carvão. Esse parâmetro afeta também a taxa de injeção de carvão pulverizado, pode ser limitada pela capacidade de pulverização de plantas para além de bloqueios durante o transporte para a lança de injeção têm sido associados ao teor de umidade do carvão pulverizado. O menor teor de umidade de carvões permite taxas mais altas de injeção em uma dada temperatura de chama.

Apesar de carvões de alto voláteis terem melhor combustibilidade do que os baixo voláteis, eles costumam ter maiores teores de umidade (Carpenter,2006). Portanto, estes carvões podem necessitar de secagem antes de ser pulverizado, somando-se os custos de exploração, ou podem ser misturado com carvão de mais baixa umidade. Em geral, um teor inferior a 10% de umidade é preferido para carvões pulverizado para de injeção (CARPENTER, 2006). De acordo com estudos desenvolvidos por esta autora torna-se coerente usar teores abaixo de 10%, umidade. A partir da análise dos teores obtidos determinados fica claro que não seria prático usar-se sem prévia secagem. Assim propõem-se secar até 50% dos teores médios para se obter carvão economicamente viável que pode ser usado para injeção no alto-forno ou no simulador de alto-forno. Assim sendo o resultado obtido estaria em torno dos 7% de umidade.

O carbono fixo também é um parâmetro diretamente relacionado com o poder calorífico, é o fator determinante na definição da relação de substituição do coque. Com base na análise foram obtidos os seguintes resultados: FL1,4-59,8%; e FL1,5-59,4%(CFbsic), esse teor tendeu a diminuir com o aumento da densidade respectivamente indo de encontro com a literatura. As diferenças do carbono fixo não foram significativas talvez, possa estar relacionado com a proximidade entre as densidades de corte podendo concentrar macerais carbonosos com mesmas características. Foram também calculadas as médias equivalentes em toneladas (mp/te) para as duas frações obtendo-se os seguintes valores 50,54 % CFbs% e 59.60 % CFbsic, respectivamente.

Ray *et al*(2015),desenvolveu estudos de avaliação e caracterização de cinco diferentes carvões e de misturas de carvão examinaram o grau de combustibilidade. Nesse estudo foram usados carvões de altos voláteis com carvões de teores de teores de carbono fixo de: A. (altos voláteis)-55.7%; B.(altos voláteis) -59.2%; C.(misturados A e E)-62.7; D.(misturados A e E)-68,2% e E.(baixos voláteis)-75.8 %, obtiveram bons resultados na combustão. Esse estudo fortifica a possibilidade de uso do carvão de leão II da camada inferior, a ser usado como *PCI* em mistura com outros carvões de alto teor de carbono fixo, podendo assim obter boa taxa de queima e rendimento energético no alto forno se forem beneficiados na densidade 1,4 e 1,5 g/cm³ em lavadores. Sahu,*et.al*(2014), considera viável explorar o comportamento do carvão de alto *rank* em mistura com carvão de baixo *rank*, porque esse carvão têm valor muito alto de poder calorífico que podem ser adequadamente combinados com o de baixo *rank* para conseguir o nível desejado de matéria volátil e poder calorífico da mistura necessária para a queima eficiente. Estudos a partir da TGA e DTF, concluiu-se que as misturas contendo até

10% de carvões de alto *rank* dão melhor desempenho de combustão do que a de percentagem mais elevada segundo Sahu, *et al*(2014). Por sua vez Sahajawalla, *et al*(2002), provou que o carvão pulverizado, pode substituir até 40 e 50% do coque necessária para o alto-forno em comparação com um máximo de substituição de 25% com gás natural injeção. Segundo Fernandes, *et al*(2002), o grau de carbonificação depende do teor de carbono, quanto maior o teor de carbono maior é o grau de carbonificação. Esse parâmetro também esta diretamente relacionado com o poder calorífico, que é o mais importante parâmetro de avaliação de custo de carvão no mercado. Sob ponto de vista operacional há necessidade analisar algumas implicações do uso de carvões baixo *rank* apesar desses carvões aumentarem a reatividade.

Os carvões de alto *rank* têm alto carbono fixo e alto poder calorífico, isso faz com que esses os mesmos possuam maior tempo de residência no alto forno e suprimam a necessidade energética no interior do alto forno. Conforme Carpenter (2006) geralmente o aumento do teor de carbono no carvão, aumenta a taxa de substituição do coque e sustenta ainda que a explosão violenta decresce no alto forno somente quando o carbono fixo (base seca isenta de cinzas) é maior que 85%. Esse processo só pode ser evitado quando o carvão possuir altos teores de carbono e melhoria de outras condições operacionais. A explosão violenta é diretamente influenciada no fundo da zona de combustão e com degradação do coque dentro da zona de combustão. Em altas taxas de injeção a administração de carvão com teor de carbono inferior a 85%, pode criar quaisquer flutuações da taxa de carvão colocado nas tubeiras e pode ter profundas flutuações no canal adutor e geração de finos de coque. Isso pode reduzir a estabilidade e conseqüentemente baixar a produtividade (AUSTRALIAN COAL REVIEW; 1998; BENNETT, 2000).

4.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DA ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar permitiu conhecer a composição total dos teores de enxofre; carbono; hidrogênio e nitrogênio. Os teores de C%; H% e N% diminuía com o aumento da densidade dos meio-densos. Esta constatação demonstra que a matéria orgânica esta concentrada em densidades baixas ao passo que a matéria mineral concentrou-se em densidade altas. O teor enxofre (S%) apresentou uma irregularidade de distribuição dos seus teores mesmo em densidades maiores. A tabela 20 ilustra as médias dos resultados preliminares de todas as frações de densidade flutuadas e afundada de densidade de 1,3 a 2,4 g/cm³.

Tabela 20-Resultados de análise elementar das frações beneficiadas

Amostra	S (%)	S (%ac)	C (%)	C (%ac)	H (%)	H (%ac)	N (%)	N (ac%)
FL1,3	0.68	0.68	61.16	61.16	6.05	6.05	1.87	1.87
FL1,4	0.64	0.65	58.71	59.08	5.24	5.36	1.72	1.75
FL1,5	0.56	0.60	52.54	55.66	4.59	4.96	1.57	1.65
FL1,6	0.56	0.59	48.14	54.04	4.18	4.79	1.56	1.63
FL1,7	0.81	0.62	40.74	52.13	3.62	4.62	1.42	1.60
FL1,8	0.54	0.61	36.41	50.69	3.27	4.50	1.35	1.58
FL1,9	0.37	0.59	28.88	48.91	2.86	4.37	1.24	1.55
FL2,0	0.32	0.57	24.31	47.09	2.55	4.23	1.15	1.52
FL2,2	0.22	0.53	17.33	43.12	2.06	3.94	1.04	1.46
FL2,4	0.16	0.43	7.15	33.51	1.57	3.31	0.88	1.30
AF 2,4	5.94	1.35	4.44	28.64	1.27	2.97	0.83	1.22

FL-flutuado; AF-Afundado; S(%)-Teor de enxofre; S(%ac)-Teor de enxofre acumulado; C(%)-Teor de carbono; C(%ac)- teor de carbono acumulado; H(%)-teor de Hidrogênio; H(%ac)-teor de hidrogênio acumulado N(%)- teor de nitrogênio N(ac%)-Teor de nitrogênio acumulado.

Com base nesses resultados obtiveram-se os teores das médias acumulados das frações de interesse que apresentaram as seguintes composições: 0,60% de S; 52,54% de C; 4,96% de H e 1,65% de N. Do conjunto desses elementos o teor de carbono e hidrogênio é que estão relacionados diretamente com o poder calorífico. Outro aspecto também relacionado ao hidrogênio é a quantidade de matéria volátil. Segundo Carpenter(2006), o hidrogênio tem haver produção de matéria volátil que contribui na redução de ferro-gusa. Pode-se dizer que quanto maior for o teor de hidrogênio maior é o teor de matéria volátil e consequentemente baixo é *rank* do carvão ao passo que no carbono acontece o contrário quanto maior for o teor de carbono maior é o *rank* do carvão. A tabela 21 fornece os resultados da análise elementar especificamente das frações de densidade de interesse para a siderurgia.

Tabela 21- Análise elementar das frações beneficiadas em densidades de 1,4 e 1,5 g/cm³

Amostra		S(%)	C(%)	H(%)	N(%)
FL 1,4	Média	0.56	58.29	5.62	1.77
FL 1,5	Média	0.52	55.19	5.26	1.70
	Média total	0.54	56.74	5.44	1.74

FL1,4- carvão flutuado em densidade de 1,4; FL1,5- carvão flutuado em densidade de 1,5; S(%) - Teor de enxofre; C(%) - Teor de carbono; H(%) -teor de Hidrogênio; N(%) -teor de nitrogênio.

Conforme Osório e Vilela (2002) altos teores de enxofre ocasiona problemas no alto forno, tais como operação irregular, grande volume de escória, menor produção de gusa, por

isso o enxofre é limitado a um teor de 0,8%. O limite do teor de enxofre no alto forno é geralmente abaixo de 1% (CARPENTER, 2006). Sob ponto de vista operacional e ambiental o enxofre é o elemento mais perigoso para o alto forno. Os teores de enxofre obtidos nos dois ensaios de pré-beneficiamento para todas as frações flutuadas foram menores que 1%. A fração que teve maior concentração de enxofre foi a que afundou (AF) em densidade $>2,4\text{g/cm}^3$ que apresentou um teor de 5.94 % S(Figura 29, p.82). O teor de enxofre obtido nas análises (Tabela 21) está dentro dos padrões de qualidade, estando em conformidade com recomendado muitos estudos. Assim sendo, é benéfico para as condições de operação. No entanto, se a injeção de carvão leva a um aumento na quantidade de enxofre no alto forno, serão necessários custos extras devido ao maior volume da escória, modificação de sua basicidade, além disso, podem ser necessárias medidas adicionais de dessulfuração fora do alto-forno (HUTNY, *et al*, 1996; CARPENTER, 2006; POHLMANN, 2010). Portanto, há necessidade do controle do teor de enxofre porque é mais prejudicial como-se referiu anteriormente. Um alto teor de enxofre é sempre indesejável. Primeiro, o enxofre é prejudicial para fins metalúrgicos para *PCI* tanto como para o coque. Os vapores de ácido sulfuroso, óxidos de enxofre formados podem causar grandes danos à vegetação, edifícios e levar a processos judiciais onerosos havendo assim a necessidades de indenização. Alguns autores como Otuzter e Noé (1940); Mcclung e Geer (1979); Souza (2012); Sampaio e Tavares(2005), citam três formas de ocorrência enxofre no carvão mineral nomeadamente: enxofre pirítico, enxofre orgânico e enxofre sulfático e sustentam que todas elas são prejudiciais. O enxofre orgânico faz parte do complexo carbonoso, não pode ser removido do carvão pelos processos tradicionais de beneficiamento baseados em processos físicos, podendo assim ser removido por degradação química, ao passo que o enxofre inorgânico pode ser removido por processos físicos de beneficiamento (concentração gravítica), porque a pirita apresenta nódulos bem definidos que permitem a sua remoção.

Nesse estudo a maior concentração de enxofre total foi alcançada em densidades maiores que $2,4\text{ g/cm}^3$; o que pode estar diretamente relacionada com a concentração da pirita um das principais impurezas associada ao carvão mineral brasileiro. No entender de Fernandes, *et al*(2002) os resultados de teores de enxofre e suas formas no carvão são importantes, para poder estabelecer processos de beneficiamento e quantificar as emissões atmosféricas em termos de SO_x ; prever o teor de enxofre no coque e no carvão como um todo para processos de combustão em termoelétricas ou para fins energéticos. Ainda de acordo com a mesma autora o teor de enxofre é um parâmetro importante no estabelecimento de regras para a deposição de rejeitos com objetivo de reduzir os danos ao meio ambiente.

Conforme Carpenter (2002), o enxofre no alto-forno, afeta a formação de sulfatos alcalinos (escorificação), corrosão, devido a queda de temperatura abaixo dos requisitos de ponto de condensação de SO_3 e isso afeta, por exemplo, os aquecedores de ar e ventiladores; equipamentos de controle de poluição e adsorventes de SO_2 (emissões) e a disposição de resíduos. Além disso, a pirita afeta o processo operacional influenciando na propensão de combustão espontânea e abrasão do moinho.

No que diz respeito aos teores de hidrogênio foram obtidos resultados referentes às frações de interesse e foram obtidos para a densidade de FL 1,4- 5,62%H; FL 1,5-5,26%H e para as médias ponderadas das duas frações obteve-se 5,44%H. De acordo com os resultados dos teores de hidrogênio sabe-se que esses teores indicam alta matéria volátil. Podendo assim se relacionar com os grupos macerais. Assim, pode-se dizer quanto maior for teor de hidrogênio maior é o teor da liptinita, justamente porque ela é rica em matéria volátil como, por exemplo, o hidrogênio. Estudos desenvolvidos por Sahu,*et al.*,(2014) e Ray,*et al.*,(2015) feitos em separado, usaram teores de hidrogênio semelhantes aos encontrados na mina de carvão de leão II, ao avaliar o comportamento de misturas de carvões altos e baixos voláteis e obtiveram resultados satisfatórios em relação a combustibilidade nos carvões de altos voláteis. Em contrapartida Lungen e Poos (1996 *apud* Carpenter,2006), adverte, que o teor da matéria volátil no carvão pode afetar a formação de *char*, aumentar o risco de explosão violenta e gerar finos de coque na calha. Isto ocorre devido a desvolatilização de carvão a quente e da ação dos produtos voláteis libertados nas ventaneiras. Altos volumes de gases injetados dentro da zona de combustão criam maior impulso de explosão instantânea e aumentam a profundidade do canal adutor (CARPENTER, 2006). Estes e outros fatores considerados antes de decidir se vai ser apropriada a injeção de carvões de altos voláteis ou de baixos voláteis. Por sua vez Hutny, *et al*(1996) e Carpenter(2006), sustentam que no geral os carvões com alta matéria volátil têm superior desempenho na combustão devido à maior liberação volátil, onde o hidrogênio é um dos principais constituintes. O elevado teor de hidrogênio permite maior relação de substituição do coque (RSC), o que proporciona a injeção de baixas taxas de coque, para além de arrefecimento mínimo. Este carvão tem benefícios porque produzem mais *char* reativo melhorando assim a queima (Hutny,*et al*,1996). Ao contrário dos carvões de altos voláteis Hutny, *et al*(1996) defende que os carvões de baixos voláteis produzem baixo volume de gases com alto poder calorífico e permite a produção baixa de quantidade de gases redutores do minério de ferro e tem alta temperatura de chama adiabática e baixa eficiência de combustão. Com isso fica clara a possibilidade do uso carvão Leão II, por ser de alto volátil e podendo assim ser usado em misturas com carvões

de alto e médio *rank*, oferecendo assim maior desempenho ao alto-forno e maior taxa de substituição do coque.

4.4 ANÁLISE DO RESULTADO DE PODER CALORÍFICO

Na tentativa da busca de parâmetros importantes na indicação e especificação de carvão para injeção nas ventaneiras do alto-forno as frações de carvão em densidade de interesse, flutuados 1,4 e 1,5g/cm³, foram submetidos a análise de poder calorífico superior através de um instrumento denominado bomba calorimétrica. Para além das frações de interesse mencionadas acima também foram avaliados os poderes caloríficos superiores das frações afundadas nas mesmas densidades. Essa análise teve como objetivo de determinar o poder calorífico superior de forma a quantificar qual seria a contribuição sob ponto de vista energético desse carvão. Podendo estimar realmente produziria na queima ao ser injetado nas ventaneiras do alto-forno. A tabela 22 ilustra os resultados correspondentes aos ensaios realizados das frações em estudo flutuadas e afundadas.

Tabela 22-Análise do poder calorífico das frações flutuadas e afundadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³

Unidade	J/g	cal/g	Kcal/g	kcal/kg
FL1,4	23523	5628	5.63	5628
FL1,5	22137	5296	5.30	5296
Média	22830	5462	5.46	5462
AF1,4	9442	2259	2.26	2259
AF1,5	4042	957	0.96	957
Média	6742	1608	1.61	1608

FL - flutuado; AF- afundado; j/g-Joules/ grama; cal/g-caloria/grama; Kcal/g-kilo caloria/ grama e kcal/kg-kilo caloria /quilograma.

Esses resultados mostram que as frações flutuadas em densidade 1,4 e 1,5 g/cm³ tem maior densidade quanto comparada com as afundadas nas mesmas densidades na medida em que aumenta a densidade a matéria orgânica/carbonosa diminui. Esta constatação também foi observada com o teor de carbono total; de carbono fixo; Hidrogênio e Nitrogênio. Fernandes, *et al*(2002), afirma que quanto maior for o *rank* do carvão maior é o poder calorífico e consequentemente maior será o custo. Portanto, como pode se observar na tabela 22 as frações afundadas em densidade AF1,4 e AF1,5 apresentaram um valor de 1608 kcal/kg diferindo em razão matemática de 3,4 é lógico que as frações em flutuado 1,4 e 15 ficaria mais caras que as afundadas por que a razão é maior. De acordo com HUTNY, *et al*(1997), o poder calorífico influencia relação de substituição do coque, isso significa que com o aumento do poder calorífico no carvão aumenta também a relação de substituição do coque . Assim na

medida em que o poder calorífico aumenta permite o uso de pouca quantidade de coque e mais carvões de baixo *rank* podem ser injetados. Para além desse fator, carvões com alto poder calorífico superior permitem maior estabilidade da fornalha, aumentam a fluxo de calor no canal adutor e, conseqüentemente, aumentam a temperatura adiabática de chama (KRUSE, *et al*,2003; THOMSON,*et al*,1996 *apud* CARPENTER,2006). Fernandes, *et al*(2002) afirma que a quantificação do poder calorífico é um parâmetro muito importante para a caracterização do carvão mineral, sendo uma das propriedades mais importantes no carvão. O poder calorífico define o preço dos carvões e permite o cálculo de balanços energéticos nos processos de aproveitamento de carvões por estar diretamente relacionado com o *rank* dos carvões.

4.5 ANÁLISE PETROGRÁFICA

4.5.1 Composição Petrográfica dos Macerais

Foram obtidos os macerais através análise petrográfica, as composições dos macerais em base contendo matéria mineral. Segundo Karayigit e Koksoy(1994), o tipo é determinado a partir dos dados macerais (livre de matéria mineral). A partir dessa composição calculou-se de modo a analisar as composições macerais individuais isentas de matéria mineral justamente para facilitar a comparação e análise como se observa na Tabela 23.

Tabela 23- Resultados das análises petrográficas: Poder refletor e variação dos grupos de macerais com matéria mineral(MM) e isenta de matéria mineral(IM)

Identificação de Origem	Macerais(MO)						MM (%)	Total (%)	PRVM (Ro%)
	V(%)	V(IM)	L(%)	L(IM)	I(%)	I(IM)			
FL1,4	65,8	71,8	11,4	12,4	14,4	15,7	8,4	100	0,476
FL1,5	52	58,8	15,6	17,6	20,8	23,5	11,6	100	0,459
NB	17,2	42,6	9,6	23,8	13,6	33,7	59,6	100	0,479

FL1,4-Flutuado em densidade de 1,4 g/cm³; **FL1,5**-Flutuado em densidade de 1,5g/cm³; **V**-vitrinita; **I**-Inertinita; **L**-Liptinita; **OM**-Matéria orgânica; **MM**-Matéria mineral; **NB**-Carvão de Leão II-Não flutuado; **PRVM(Ro%)**- Poder refletor da vitrinita médio; %- percentual volumétrico; **IM**- isenta de materia mineral.

Esses resultados acima apresentados estão de acordo com a literatura onde Karayigit e Koksoy(1994), obtiveram Vitrinita > 60%; Inertinita> Liptinita. Na amostra de carvão não beneficiada (NB), a matéria orgânica é dominada por matéria mineral, com 59,6%(Tabela 23). A matéria mineral é constituída por: quartzo, pirita e argila, onde a argila é que apresentou maior percentual cerca de 49 % para a fração não beneficiada(ver Apêndice). Esse resultado de elevado teor de matéria mineral já era esperado nesse carvão devido a sua geologia de

formação caracterizada por altos teores de pirita e estar associado a matéria mineral como um todo. As amostras contêm 8,4% (FL1,4) e 11,6%(FL1,5) de matéria mineral, consistindo na sua maioria de argilas conforme a Tabela 23 e Apêndice.

As frações de densidade 1,4; 1,5 g/cm³ e a não beneficiada, observou-se que o teor da vitrinita diminuía com o aumento da matéria mineral. Gomes (2002), afirma que o carvão brasileiro, originou na época Permiana, resulta do efeito do clima mais quente, em que as florestas de pteridófitas foram submetidas a frequentes inundações das turfeiras pelo mar em ciclos de tempestades que causaram arrombamento nas barreiras arenosas, promoveram a destruição das proto-camadas de carvão e o depósito de areias, siltes e argilas mesclando matéria inorgânica (sedimentos) com matéria carbonosa. Por sua vez Mcclung e Geer(1979), o carvão sempre possui matérias incombustíveis denominadas impurezas. Do conjunto de impurezas as inerentes são inseparáveis quando combinadas com o carvão, ao passo que as impurezas estranhas são separadas e podem ser eliminadas por métodos de limpeza disponíveis que justifique ser a sua viabilidade econômica. Portanto, o processo de lavagem do carvão em líquidos meio-denso em densidades de 1,4 e 1,5 g/cm³, correspondentes as amostras FL1,4 e FL1,5; demonstraram melhoria do teor da matéria orgânica, macerais do grupo vitrinita, com valores de 71,8 % e 58,8% respectivamente, enquanto para a fração não beneficiada obtêm-se 42,6 % com predominância da colotelinita(Tabela 23). Silva M.(1994) considera que a intrínseca relação da matéria orgânica com argilominerais pode rebaixar os valores do poder refletor aleatório da vitrinita e indicar um *rank* mais baixo. Por isso que ao longo da pesquisa foi imprescindível determinar a composição em base seca isenta. O aumento da matéria orgânica nas frações de interesse pode ser justificado pela retirada de impurezas estranhas do carvão o que concentrou os macerais do grupo vitrinita, em menores densidades. Pode-se também se constatar a eliminação total da pirita (ver Apêndice). A pirita é uma impureza prejudicial ao meio ambiente; operações unitárias de britagem e moagem, para além de influenciar no aumento da escória no alto-forno. Sob pode vista geológico a vitrinita é que sofreu maiores transformações durante o processo de grau de carbonificação(ICCP, ULHÔA e NORA, 1963; 1991 *apud* BARBIERI, 2013). Os macerais do grupo da liptinita compõe 23.8% com predominância de esporinita. Os Macerais do grupo da liptinita compõe 12,4% FL (1,4) e 17.6 % (FL1,5). Os macerais do grupo inertinita perfazem 33.7% sendo comuns encontrados a fusinita, semifusinita e inertodetrinita. Os macerais do grupo da inertinita perfazem 15,7% (FL 1,4) e 23.5 % (FL 1,5). Por sua vez Osório e Vilela (2002), fundamentam que, todos componentes libertam matéria volátil durante o aquecimento. Ainda de acordo com os mesmos autores, os grupos vitrinita contém a exinita

e a parte da semifusinita que amolecem durante o aquecimento, nas faixas de 0,7-1,7% Ro, de poder refletor da vitrinita, além de também durante o aquecimento, apresentam propriedades de inchamento e plasticidade.

4.5.2. Refletância da Vitrinita e Grau de Carbonificação (*Rank*)

Ao longo da pesquisa constatou-se que o poder refletor da vitrinita das duas frações beneficiadas em densidades 1,4 e 1,5g/cm³, foram de 0,476, 0,456 Ro% e para a fração não beneficiada (*ROM*), foi de 0,479 Ro%(Figura 23). Estudos desenvolvidos o carvão da mina de Leão II é classificado como Betuminoso de Alto Volatil C, fracamente coqueificável, em algumas amostras (GOMES, 2002). As refletâncias das vitrinitas esta por volta de 0,5%. Foram encontrados resultados altos (~15%) para o grupo de exinita, mostrando certa tendência ao simples sapropélico(GOMES, 2002). Por sua vez SILVA. M.(2012), constatou que o poder refletor da vitrinita do carvão da Mina do Leão pode variar de 0,43 até 0,52% Conforme esses valores, a classificação do carvão do Leão, segundo o *rank*, mostra uma variação na classificação do estágio carvão sub-betuminoso C até o limite entre os estágios carvão sub-betuminoso A/betuminoso alto-volátil C (ASTM-D388). Esses resultados obtidos por esses pesquisadores estão dentro do intervalo dos resultados encontrados atualmente. Deste modo, ao logo da pesquisa foram encontrados poderes refletores da vitrinita para as três amostras tem quase o mesmo valor. Esses resultados são indicativos que o poder refletor não alterou significativamente para a fração fluçada em densidade 1,4; 1,5g/cm³ tanto como o carvão não beneficiado, apesar de haver uma pequeníssima e ligeira alteração numérica que não é significativo sob ponto de vista estatístico. As Figuras 31; 32 e 33 ilustram os histogramas referentes as análises de poder refletor da vitrinita.

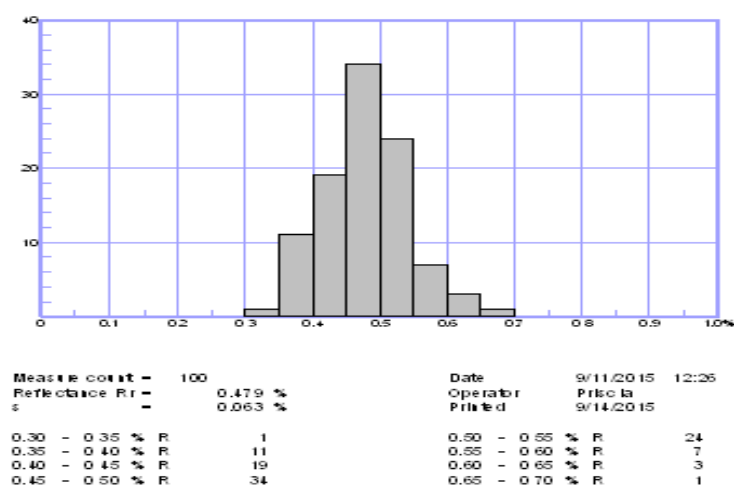


Figura 31-Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra de carvão não beneficiado (NB)

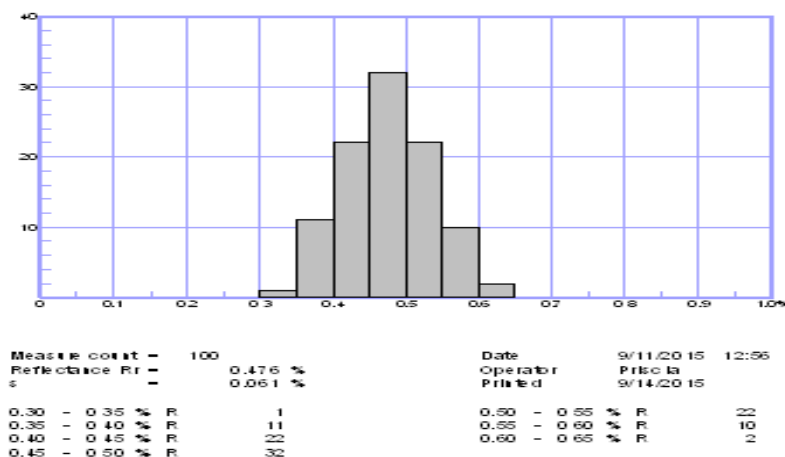


Figura 32-Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra FL1,4

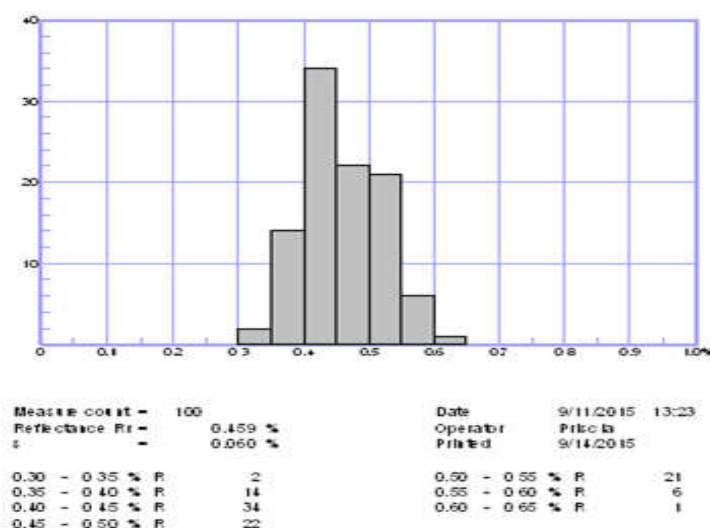


Figura 33- Histograma das classes da vitrinita e valores em porcentagem para as classes da amostra FL 1,5.

Assim o valor médio da refletância da vitrinita variou de 0,459 até 0,479 Ro% (Tabela 23 e apêndice). Isso pode também ser observado pelas características dos histogramas que mostram o mesmo comportamento mostrando claramente que é o único tipo de carvão. Portanto, o valor médio do poder refletor da vitrinita corresponde a classe **Sub-betuminoso B** de acordo com a norma ASTM D388-12. De acordo com a ASTM D388-12 o intervalo de 5320-5600 kcal/kg corresponde a classe sub-betuminoso B. A análise feita com base na avaliação do poder calorífico para determinar o *rank* do carvão valor médio obtido foi de

5462 kcal/kg, para as frações flutuadas em densidades de corte de 1,4 e 1,5 g/cm³, respectivamente. Assim, este valor médio está dentro do intervalo para a referida classe. Com base nesse resultado pode se dizer que quanto maior for a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo de formação geológica, mais alto será o grau de carbonificação e melhor é a qualidade do carvão, fato que é alheio ao carvão brasileiro na sua maioria. A percentagem da liptinita do carvão dos beneficiados em densidade 1,4 e 1,5 estão de acordo com a literatura (Tabela 23). Obteve-se macerais de base seca isenta de cinzas onde a Inertinita > Liptinita conforme Karayigit e Koksoy(1994). Este grupo maceral relaciona-se com a quantidade de matéria volátil disponível, estudos mostram que os macerais do grupo da liptinita começam a desaparecer em carvões de médio voláteis, estando ausentes em carvões baixo voláteis. Segundo Carpenter(2006), a liptinita forma-se em menor quantidade em carvões betuminosos, mas forma uma maior proporção carvões de mais baixo *rank* .

Este grupo maceral apresenta um alto teor de hidrogênio e matéria volátil, deixando pouco resíduo no aquecimento (ICCP, ULHÔA e NORA, 1963; 1991 *apud* BARBIERI, 2013). Assim sendo, para uso na indústria siderúrgica pode ser viável justamente porque ela apresenta maior teor de hidrogênio o que impulsiona a redução do minério de Ferro, aumentando assim a produtividade do ferro-gusa. De acordo com Carpenter (1995 *apud* Carpenter 2006), os grupos macerais liptinita produzem mais matéria volátil do que vitrinita, que por sua vez a vitrinita produz mais do que inertinita. Os macerais do grupo da inertinita perfazem 14,4% (FL1,4) e 20,8% (FL 1,5). Estudos de análise macerais da inertinita feitos por Gomes (2002), mostram valores similares de altos de inertinita entre 20 e 28%. Esse maceral provém da mesma matéria orgânica que levou à formação da vitrinita, porém esta matéria orgânica foi oxidada, sua densidade é maior, assim como seu grau de aromaticidade. Este grupo de macerais tem baixo teor de matéria volátil e alto teor de carbono. (ICCP, ULHÔA e NORA, 1963; 1991 *apud* BARBIERI, 2013).

A determinação do poder refletor da vitrinita é muito determinante na avaliação grau de carbonificação e do *rank* dos carvões de modo a especificá-los para várias aplicações tais como, por exemplo: a geração de carvões para injeção e para produção do coque. Para além disso, este grupo de maceral (vitrinita) relacionam-se diretamente com os teor de carbono total e carbono fixo que são responsáveis principalmente pelo poder calorífico e por sua vez esse poder calorífico é um principais fatores de avaliação e venda de carvões em toda parte do mundo. Na visão do Carpenter(2002), o poder calorífico de carvão normalmente aumenta com o aumento do *rank* do carvão. Conforme Osório e Vilela (2002),os macerais do grupo da

vitritina classificados de componentes reativos na coqueificação. Os resultados dos grupos macerais da vitritina ronda nos 71,8 % e 58,8% para as duas frações flutuadas isentas de matéria mineral totalizando uma média de 65,3 % de vitritina. Este fato já é muito bom para a aplicação no alto-forno como fonte energética através de misturas, apesar do carvão da mina de Leão II não possuir carbono fixo maior que 85% isenta de cinzas necessárias nas densidades de corte beneficiadas que justifique o seu uso em *PCI* conforme recomenda de Carpenter (2006) e inferior poder calorífico abaixo de 7100 kcal/kg segundo Osório e Vilela (2002).

4.6 ANÁLISE DO ÍNDICE INCHAMENTO LIVRE

O índice de inchamento livre em inglês (Free swelling Index-FSI), com o objetivo de certificar ou verificar se essas propriedades conferem poder aglutinante e/ou coqueificante. Essas propriedades são importantes na obtenção carvão de injeção ou para a obtenção coque. Segundo Fernandes, *et al*(2002), os perfis padrões variam de 1 a 9. Osório e Vilela (2002) sustentam que o carvão para a injeção no alto-forno deve possuir a menor fluidez possível e eles sugerem índices de FSI menor que 2. Ainda Osório e Vilela (2002) sustentam que o teor de cinzas o que mais afeta a taxa de injeção, pois diminui a temperatura adiabática de chama aumentando assim as necessidades térmicas do alto-forno. Portanto, dos resultados obtidos nas três amostras apenas a fração de densidade 1,4 g/cm³ mostrou o inchamento muito menor da escala de perfis padrões indicado acima. Assim pode-se dizer que essa fração é fracamente aglutinante ou coqueificante, o que permite a possibilidade de ser usado como para injeção. A tabela 24 abaixo apresenta os perfis obtidos após a comparação com uma série de perfis padronizados de cada amostra conforme recomenda a norma ASTM-D720.

Tabela 24 - Perfis de inchamento livre de carvões da mina Leão II, camada inferior obtidos por FSI

Amostra	Perfis
FL 1,4	0,5
FL 1,5	0
NB	0

FL1,4-Flutuado em densidade de 1,4 g/cm³; **FL** -flutuado em densidade de 1,5g/cm³; **NB**- Não beneficiado.

Estudos similares desenvolvidos pela DNPM (1996 *apud* Silva J.2012), mostram os que o *FSI* do carvão da mina de Leão I na mesma região da mina de Leão II é zero(0), para todas frações de carvão:*ROM*; CE-4200; CE-4700 e CE5200. Esses resultados têm uma maior aproximação com os obtidos na mina de Leão II(camada inferior), apesar de apresentar um ligeiro inchamento que foi observado na fração de densidade 1,4g/cm³. Esse comportamento

deve-se ao fato de que nessa fração provavelmente possui maior concentração desse maceral (vitrinita) de baixa densidade em relação aos outros macerais principais e com alto teor de carbono. Conforme Osório e Vilela (2002), para que ocorra a coqueificação é necessário que o carvão possua propriedades coqueificantes, isto é, ao ser aquecido em ausência de ar ele deve amolecer, inchar, aglomerar e finalmente, ressolidificar. Por sua vez Barbieri (2013) sustenta que quanto maior o número do perfil obtido para um carvão, maior será o seu poder aglutinante. Ainda de acordo com a mesma autora, afirma que, o *FSI* nada informa a respeito da plasticidade, logo não deve ser usado sozinho como indicativo de capacidade aglutinante/coqueificante, pois ele tem dois significados: para carvões de baixo *rank*, valores elevados de *FSI* estão ligados à baixa viscosidade da massa (facilidade de saída dos voláteis liberados) e para carvões de alto *rank*, valores elevados de *FSI* estão ligados à alta viscosidade (dificuldade de saída dos voláteis). FERNANDES, *et al*(2002), sustenta que este teste também é utilizado na indicação das características de inchamento do carvão usado como combustível e indicação da tendência de formação de torta nas fornalhas e grelhas na indústria.

5 CONCLUSÕES

De acordo com as análises feitas baseadas em ensaios de caracterização de afundada e parâmetros fundamentais para indicação de especificações de carvões para *pulverized Coal Injection(PCI)* conclui-se que:

- A partir da análise das curvas de separabilidade, obtiveram as densidades de corte adequadas para o beneficiamento gravimétrico que foram de 1,4 e 1,5 g/cm³ que apresentam teores de recuperação de cinzas entre o 12% e 18%.
- A recuperação dos carvões flutuados em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³ foi de 13,11% e 27,00%. Em relação às recuperações médias ponderadas das duas frações beneficiadas, se considerarmos que o beneficiamento fosse pelo modo de operação contínuo obtêm se 22,46% para os carvões de interesse para *PCI*, com alto teor de matéria carbonosa e 80,45% para as frações indesejadas.
- Os resultados médios da análise imediata das frações de interesses foram de: 14,45% umidade; 15,22% - cinzas; 36,04%-Matéria volátil (bs) e 42,51% - matéria volátil (bsic); 50,54%- carbono fixo(bs);59,6%-carbono fixo(bsic). Com base nesses resultados teores de matéria volátil, compreende-se que esses carvões com de alto teor de voláteis lhe confere alta reatividade. Assim contribui substancialmente para o aumento da relação de substituição do coque o que permite a redução de taxas de coque no alto-forno. Os parâmetros de teor de umidade, cinzas e carbono fixo que estão diretamente relacionados com a temperatura adiabática de chama e o poder calorífico encontram-se fora dos teores recomendados de acordo com vários estudos realizados. Portanto para esse carvão ser usado é necessário fazer-se uma blendagem ou misturá-los com outros carvões de médios e/ou altos *rank*. Em relação aos teores umidade que é alta vê-se na secagem do carvão é alternativa certa. Essas operações referidas permitem ajustar ou reduzir os teores dos parâmetros em causa e adequá-lo as indicações específicas e ideais de operação para *PCI*. Isso vai permitir o aumento da eficiência de combustão o rendimento de produção do ferro-gusa.
- Os carvões da mina de Leão II, flutuados em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³, quanto beneficiados apresentam baixos teores de enxofre se comparado com o recomendado

que é de $S < 1\%$. Assim a partir da análise elementar se obtiveram valores médios de 0,56% e 0,52%, respectivamente; esse resultado é desejável para *PCI*. A determinação do teor de enxofre é importante, devido ao efeito nefasto do enxofre no alto-forno em relação a produção elevada de escória, corrosão dos equipamentos e problemas ambientais causados pelos gases emanados na atmosfera.

- Em relação aos teores de carbono total obteve-se para carbono total de carvões flutuados 1,4 e 1,5 são: 58,29% e 55,19%, respectivamente. A média em tonelada foi 56,7% de C, esse parâmetro ajuda também na informação sobre a quantidade disponível de carbono no carvão. O teor de hidrogênio obtido foi de FL 1,4- 5,62% e FL1,5- 5,26%, obtendo-se o valor médio das duas frações de 5,44%. Esse teor médio já foi usado em muitos estudos obtendo excelentes resultados de reatividade de *char*.
- A análise petrográfica do poder refletor da vitrinita do carvão de Leão II, camada inferior foi obtido valor médio para cada fração carvão flutuado em densidade de 1,4; 1,5 g/cm³ e não beneficiado (*ROM*) de: 0,48; 0,46; 0,48 % Ro. Assim sendo, o carvão da mina Leão II, pertence a classe **sub-betuminoso B**, de acordo com ASTM D388.
- O poder calorífico superior obtido foi muito bom quanto comparado com o poder calorífico superior da classificação de carvão Sub-betuminoso B de acordo com ASTM D388. Esse tem um poder calorífico superior que variam de: 5320-5600 kcal/kg ASTM D388-12. De fato isso se comprovou também a partir da análise das médias do poder calorífico superiores das frações de flutuadas em densidades 1,4 e 1,5 g/cm³, beneficiadas obteve se valores de: 5627; 5296 e 5462 kcal/kg, respectivamente.
- Em relação ao teste de FSI foram obtidos os seguintes índices para as frações: FL 1,4- 0,5; FL-0 e NB-0. A fração flutuada em densidade 1,4 apresentou um leve inchamento enquanto as outras não. Compreende-se que esta fração é que tem maior concentração de grupo maceral vitrinita com propriedade de inchamento. Com base neste resultado o carvão de leão II, pode ser usado no alto-forno como *PCI*.

6 PROPOSTA PARA ESTUDOS FUTUROS

Para o aprofundamento desse estudo propõem-se:

- Ensaios de beneficiamento gravimétrico em equipamento de beneficiamento como jigues usando faixas granulométricas de -50 mm +1mm com objetivo para avaliar os teores de recuperação no concernerentes e analisar os parâmetros estudados nesta dissertação na prática.
- A realização de outros ensaios como combustibilidade e reatividade usando análise termogravimétrica (TGA), Forno de queda livre (DTF) e em simulador de alto-forno(SAF).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, J.C.; **Estudo Setorial da Siderurgia: Indicadores da siderurgia brasileira contextualização internacional**, 1ª edição, PUC-Rio/ ABM, 2009. Alegre, RS, Brazil. 259p, 1999.

ARAÚJO, L. A. **Manual de Siderurgia**. São Paulo, SP. Editora Arte e Ciência. p.5-14, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-NBR-8738 (Carvão Mineral - Ensaio Densimétrico).

ASTM D 720; Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal, 2012.

ASTM D2013, Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis, 2012.

ASTM D5865-13; Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 2012.

ASTM D388-12; Standard Classification of Coals by Rank, 2012.

ASTM D388; Standard Classification of Coals by Rank, 1972

AUSTRALIAN COAL REVIEW. **Queensland high energy coals for the PCI market**. *Australian Coal Review*; (5); 68-69p, Apr 1998.

BABICH A I; GUDENAU H W; MAVROMMATIS K T; FROEHLING C, FORMOSO A; CORES A; GARCÍA L. **Choice of technological regimes of a blast furnace operation with injection of hot reducing gases**. *Revista de Metalurgia (Madrid)*; **38**(4); 288-305 (Jul-Aug 2002).

BARBIERI, Claudia Caroline Teixeira. **Estudos de Misturas de Carvões e Biomassa visando a Combustão em alto-forno**. 2013. 102f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Porto Alegre, 2013.

BENNETT P. A. **Advantages of low volatile coals for PCI**. Mount Crosby, Qld, Australia, CoalTech, 24p, 2000.

BORREGO A.G., OSÓRIO E., CASAL M.D., VILELA A.C.F., **Coal char combustion under a CO₂-rich atmosphere: Implications for pulverized coal injection in a blast furnace**. Elsevier, Porto Alegre, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) pp 1017– 1024, March 2008.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral/** Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves, Brasília: DNPM, 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014/view>>. Acesso 17/07/2015.

BUSTIN, M., CAMERON, A., Grieve, D. and KALKREUTH, W. 1989. **Coal Petrology - Its Principles, Methods and Applications**. Goll. Association of Canada, Short Course Notes, Vol. 3, 3rd Edition, 1989, 230 p.

CALDEIRA, J. G. **Injeção de carvão em altos fornos com alta produtividade**. Curso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Santos, SP, 2006.

CAMPOS, A.R.; LUZ, AB; BRAGA, P.F. Separação em meio-denso. In: LUZ, Adão Benvindo. **Tratamento de Minérios** – 5ª Edição/Ed. Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio e Silvia Cristina Alves França - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p.: il.

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

CHAVES, A.P. **Teoria e pratica do tratamento de minérios**. Signs Editora, 2002.

CHEMICAL PROCESSING. **Carbono Fixo**. Disponível em: <http://www.chemicalprocessing.com/experts/answers/2007/065.html> Acesso em: 01 outubro. 2012.

COSTA, Luiz. Cláudio. **Parâmetros de Controle do Processo de Coqueificação das Baterias de Fornos de Coque da Cosipa**. 2008.89f. Dissertação (Mestrado)-Universidade de São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

DIREÇ F; ATESOK, G; ARSLAN,C. Coking of Coal. In: RURAL ORHAN. **Coal-Resources, properties, utilization, pollution**; Editor: ORHAN KURAL, Istanbul- Turkiye, 1994.

FEIL, Norton Ferreira. **Obtenção de carvões a partir de rejeitos carbonosos produzidos no beneficiamento das minas do faxinal e butiá leste**, RS.2007.115f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

FERNANDES, I.D; MERGEL, N.M.D; e SÁNCHEZ,J.C. Amostragem e caracterização físico química. In:TEIXEIRA,Elba Calesso. **Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização**; FEPA, Porto Alegre, 2002.

FERNANDES, Mauro Vivaldino. **Efeito do Tipo de Carvão Injetado nas Ventaneiras do alto-forno no Consumo de Combustíveis (Fuel-Rate)**. 2007.66f.:Il. Dissertação(Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia da UFMG. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte, 2007.

FLORES, B. **Avaliação da Influência do Tamanho de Partícula sobre as Propriedades de Carvões Coqueificáveis e de Coques Produzidos em Escala de Laboratório**. 2014. 145f. Dissertação (Mestrado). Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2014.

GARCIA,R., **Combustíveis e Combustão Industrial, Interciência**, 2002.

GOMES, A. P; *et al* ; **Carvão fóssil**. Revista SCIELO. ESTUDOS AVANÇADOS, vol.12, nº33,pp.89-106.ISSN1806-9592,1998.Disponível em:<<http://www.scielo.br/pdf/ea/v12n33/v12n33a06.pdf>>. Acesso em 09 Out.2015.

GOMES, A.P. **Carvão do Brasil/turfa Agrícola-Estrutura, Meio Ambiente e participação estratégica na produção de eletricidade no sul do Brasil**; Porto Alegre: EST, 2002.

GOMES, M. L. I. **Avaliação da viabilidade da técnica da utilização de misturas do carvão Faxinal com importados para injeção em altos-fornos**. 2004. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)–Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GUSMÃO, R. P.; MAIO, S.R.; CARREIRA, M. E. S.; ESTEVES, M. G.; AMÊNDOLA P. L. **Diagnóstico Brasil. A ocupação do território e o meio ambiente**. IBGE. Rio de Janeiro, 1990.170 p.

HOFFMANN, Bettina Susanne. **O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO₂: uma solução para mitigar as emissões de CO₂ em termelétricas a carvão em larga escala no curto prazo?** 2010, 128f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro Programa de Pós-Graduação e Planejamento Energético - COPPE, 2010.

Hutny W P, Giroux L, Price J T, MacPhee A, McIntyre A. **Effect of injected coal properties on performance of the blast furnace**. In: *Proceedings of the 9th international conference on coal science: ICCS 97*, Essen, Germany, 7-12 Sep 1997. DGMK Tagungsbericht 9703, Hamburg, Germany, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle eV, vol II, pp 1315-1318,1997.

HUTNY, W. P.; GIROUX, L.; MACPHEE, A.; PRICE, J. T. **Quality of coal for blast furnace injection**. In: AISE. Blast Furnace Injection Symposium, Cleveland, 1996.

HUTNY, W. P.; LEE, KG.; PRICE, J.T. **Fundamentals of coal Combustion Diring Injection into a Blast Furnace**. Program. Energy Combust Science. Canada centre of mineral and Energy Research Laboratories, Ottawa, KIA0G1, Printed in Great Britain. Vol.17, March pp. 374-395,1991.

ICCP(International Committee for Coal and Organic Petrology). **The new inertinite classification** (FUEL 80, p459 – 471), 2000.

ICCP. International Committee for **Coal Petrology**, 2nd Edition, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France,1963.

INNES K, DAVIS J (1998) **PCI. Who are the customers and what coals do they purchase?** In: *CRC for Black Coal*, Indianapolis, IN, USA, 27-30 Apr 2003. Warrendale, PA, USA, Iron and Steel Society, pp 515-526, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO MINERAÇÃO. **Tabela de Comércio Exterior Brasileiro para Produtos De Origem Mineral - Anos 2012 a 2014** , Brasília ,2015. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005481.pdf>>. Acesso em 17 Julho de 2015.

ISO7404/3-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 3: Method of determining maceral group composition.

ISO7404/5-1984. International Standard. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.

KALKREUTH, *et al.* **Petrology and chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil.** International Journal of Coal Geology v.68, p79–116. August, 2006.

KARAYIGIT, I.A. e KOKSOY. Classification of coals. In: RURAL ORHAN. **Coal-Resources, properties, utilization, pollution**; Editor: ORHAN KURAL, Istanbul- Turkiye, 1994.

LOPES, R.C. 1986. **Mapa geológico da folha sh 22-yb-1. Escala 1:100000.** In: ABOARRAGE, A. M. & LOPES, R., C. - *Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná: Interpretação Geológica e Avaliação Econômica*. Porto Alegre; DNPM/CPRM, 18V. (inédito), 1986.

LU, L., SAHAJWALLA, V., KONG, C., MCLEAN, A., **Chemical structure of chars prepared under conditions prevailing in the blast furnace PCI operation.** ISIJ Int. 42 (8) 816–825p., 2002.

MACHADO, Andre da S.; POHLMAN, Juliana G; VILELA, Antônio C.F e OSÓRIO, Eduardo **Comparação da estrutura e reatividade de chars obtidos em forno DTF e simulador de zona de combustão do alto-forno, 2010.** Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_C1_C2_C3/C2_ARTIGO_02.pd>. Acesso em 8/12/2015.

MACHADO, FLÁVIO SILVA. **Aproveitamento energético de finos de carvão em alto-forno, visando redução de emissões e obtenção de créditos de carbono.** 2009.113f. Tese (Doutorado) - Universidade Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

MCCLUNG e GEER, G.R, Properties of coal Impurities. In: **Coal preparation.** 4th ed. NEW YORK, Joseph W. Leonard, 1979.

MILLER, B. G. e TILLMAN, D. A. Coal Characteristics. In: MILLER, Bruce G. e TILLMAN, David A. **Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems**, Academic Press, Burlington, 2008.

MOURÃO, M. **Introdução à Siderurgia.** ABM, São Paulo, 2007.

NUNES, Keila Guerra Pacheco. **Determinação de parâmetros cinéticos da reação oxcombustão de carvão mineral.** 2012.93f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2012.

NATIONAL GEOLOGIC. **Carvão.** Disponível em: <https://natgeologic.wordpress.com/tag/carvao/>. Acesso em 19/11/2015.

OLIVEIRA, E.P.; **Regiões Carboníferas dos Estados do Sul.** Serviço Geologia e Mineralógico do Brasil, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 1918.

ÖNAL, G.CELIK, M.S.; HONAKER,R.Q. Coal Preparation. In: RURAL ORHAN. **Coal-Resources, properties, utilization, pollution**; Editor: ORHAN KURAL, Istanbul- Turkiye, 1994.

OSBORNE, D.G., **Coal Preparation Technology**, Graham and Trotman Ltd.,vol.1, London. 1988.

OSÓRIO, E. *et al.* **Non-isothermal combustion behaviour of coal blends in a thermobalance as seen by optical microscopy**. *Thermochimica Acta*, 2008, V. 475, p1-7.

OSÓRIO, E. ; VILELA A. C. F e SAMPAIO C. H. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico** : Centro de Gestão e Estudos Estratégicos,2008. Brasília

OSÓRIO. E. e VILELA, A. C. F. V. ; **Utilização do carvão na siderurgia** . In Livro: Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização; FEPA, Porto Alegre, 2002. p.1-32.

PACHECO, Edison Thaddeu. **Estudo do Beneficiamento a Seco do Carvão da Mina de Candiota-RS**. 2008.78f.Tese(Doutorado).Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2008.

POHLMANN, Juliana Gonçalves. **Avaliação da Reatividade ao CO₂ de Chars Obtidos em Atmosferas Convencional (O₂/N₂) e de Oxi-Combustão (O₂/CO₂) com Vistas à Aplicação no alto-forno**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Porto Alegre, 2010a.

POHLMANN, Juliana G.; OSÓRIO Eduardo;Vilela António C. F.;Borrego Angeles G., Diez Maria A.**Avaliação da combustibilidade e reatividade ao CO₂ de chars de carvão brasileiro e de carvões importados obtidos em atmosferas convencional(O₂/N₂) e de oxi-combustão(O₂/CO₂)**;2010b.Disponível em :<http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_C1_C2_C3/C2_ARTIGO_01.pdf>. Acesso em 04 Dezembro de 2015.

PUTTI, Leandro Soccoloski. **Caracterização Petroológica, Geoquímica e Maturação Artificial de Carvão da Mina São Vicente Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia Do Paraná, Rs. 2012. 93f.** Trabalho de Conclusão (Graduação)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Geologia. Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, porto Alegre,2012.

QUIRINO, WF; **Utilização energética de resíduos**: LPF/IBAMA, 2003.

RUBIO, J. **Carvão Mineral. Caracterização e beneficiamento**. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988. v 1. 240 p.

S. Ray;L. GIROUX, T. MACPHEE; Ka Wing Ng, **Study of PCI Coals in New Injection Rig at Canmet ENERGY (Ottawa)**; Düsseldorf, 15 – 19,Metec 2nd Estad, June 2015. Disponível em: <<http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P389.pdf>>. Acesso em 0/4/12/2015.

SAHU, S.G, et al. Evaluation of combustion behaviour of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI), **Applied Thermal Engineering**, India, Elsevier 73, p.1014 e 1021. September 2014.

SAMPAIO J.A; FRANÇA;S.C.A; BRAGA; P.F.A.**Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**.Ed. João Alves Sampaio, Silvia Cristina Alves,Braga. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

SAMPAIO, C.H. e TAVARES, L. M.M. **Beneficiamento Gravimétrico: Uma Introdução aos Processos de Concentração Mineral e Reciclagem de Materiais por Densidade**., Editora: UFRGS, Porto Alegre. 2005.

SAMPAIO, C.H. Beneficiamento. In:TEIXEIRA,Elba Calesso. **Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização**; FEPA, Porto Alegre, 2002.

SANTANA, Eduardo Rodrigo Ramos. **Caracterização E Reconstrução Mineralógica de Carvão, Caulim, Calcários e de Cinzas Sulfatadas Geradas à Temperatura de um Leito Fluidizado Visando sua Aplicação na Indústria Cimenteira**.2002.200f.Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2002.

SCOTT. D. H. **Developments affecting metallurgical uses of coal**. London: IEA,Coal Reaseach. 1994.

SILVA, Jorge Luiz Barbosa. **Geoprocessamento Aplicado à Identificação de Áreas para Rejeitos e Estimativa de Recurso de Carvão na Região da Mina Leão II**. 2012. p.166f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rio Grande do Sul. Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia. Curso de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto, Porto Alegre, 2012.

SILVA, M. B; **Classificação internacional do carvão (CEE-NU) da camada inferior, Mina do Leão, RS, Brasil**, Rev. Esc. Minas vol.65 n°.1 Ouro Preto Jan./Mar, pp.29-33,ISSN:0370-4467;2012.

SILVA, M.B. **Caracterização petrográfica das camadas de carvão da Malha IV, Jazida de Candiota, RS**.Porto Alegre: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,1994231f. (Dissertação de Mestrado em Ciências), Porto Alegre,1994.

SILVA, M. **Petrologia de Carvões nas Jazidas do Leão e Candiota, Permiano Inferior da Bacia do Paraná**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS,Brasil.

SILVA,M.B., KALKREUTH, K. **Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil - implications for coal facies interpretations and coal rank** . International Journal of Coal Geology, Amsterdam, n. 64, p.217-238, 2005.

SOUZA, Karime, de Fereira. **Caracterização das camadas superiores e inferiores da Jazida de Candiota para estudos de futuros de Beneficiamento Gravimétrico Visando seu uso Energético**. 2010.210f. Tese (Doutorado em Engenharia)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2012.

STACH, E.; TAYLOR, G. H.; MACKOWSKY, M. -TH.; CHANDRA, D.; TEICHMÜLLER, M.; TEICHMÜLLER, R. **Textbook of Coal Petrology**. 3rd revised and enlarged edition. Berlin, Stuttgart: Gebrüder Borntraeger. 535p, 1982.

STAINLAY R, BENNETT P. **PCI coal** - status and forecast. Paper presented at: 1st international meeting on ironmaking, Belo Horizonte, Brazil, 24-26 Sep 2001. 11 pp,2001.

STUTZER, O. e NOÉ, A. **Geology of coal**, University of Chicago Press, CHICAGO, ILLINOIS, pp 461; 1940.

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina** - Porto Alegre: CPRM, 1997. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/opor/pdf/carvaorssc.pdf>>. Acesso em 12 Out.2015.

TOPRAK; S. Coal Petrography. In: KURAL, Orhan. **Coal-Resources, properties, utilization, pollution**, Editor: ORHAN KURAL, Istanbul- Turkiye, 1994.

World Coal Association. **Use of coal**. Disponível em: <[http://www.worldcoal.org/coal/uses-of-coal/coal-electricity/ Coal & Electricity](http://www.worldcoal.org/coal/uses-of-coal/coal-electricity/Coal%20&%20Electricity)>. Acesso em 19 Julho 2014.

Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J. C. J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, C.J. & Zanotto, O.A. 1990. **Bacia do Paraná**. In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds), *Origem e evolução das bacias sedimentares*. Rio de Janeiro, Petrobrás/SEREC/CEM-SUD, 135-168p.

APÊNDICE

Resultados das análises petrográficas de todos componentes da amostra.: Reflectância da vitrinita;
Análise de Macerais e matéria mineral das três amostras de carvão.

Num. Lab.	Não benef.	FL-1,4	FL-1,5
Reflectância da vitrinita			
V. Max	0,679	0,629	0,607
V. Min	0,323	0,328	0,311
V.M.	0,479	0,476	0,459
	0,063	0,061	0,060
N	100	100	100
<i>Rank</i>	SB-B	SB-B	SB-B
Análise de Macerais			
Colotelinita	12,8	59,8	42,8
Colodetrinita	2,8	4,4	6,8
Vitrodetrinita	1,6	1,6	2,4
Vitrinita Total:	17,2	65,8	52
Cutinita	0	0	0
Esporinita	6,4	8,8	12,2
Resinita	0	0	0
Liptodetrinita	3,2	2,6	3,4
Liptinita Total:	9,6	11,4	15,6
Fusinita	3,8	2,8	4,8
Semifusinita	1,8	5,4	6,4
Inertodetrinita	8	6,2	9,6
Macrinita	0	0	0
Micrinita	0	0	0
Inertinita Total:	13,6	14,4	20,8
Argila	49	7,6	10,4
Carbonato	0	0	0
Quartzo	1,8	0,8	1,2
Pirita	8,8	0	0
Matéria Mineral Total:	59,6	8,4	11,6
Total	100	100	100

Min: valor mínimo da refletância da vitrinita; **Max:** valor máximo da refletância da vitrinita; **VM:** valor médio; **s:** desvio padrão; **N:** número de medidas.