

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais–PPGE3M

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DO CARVÃO DA CAMADA
BARRO BRANCO (SANTA CATARINA - BRASIL) E SUA INFLUÊNCIA NO
PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO

Bruno Deves Flores

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em engenharia

Porto Alegre

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –PPGE3M

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOPLÁSTICAS DO CARVÃO DA CAMADA
BARRO BRANCO (SANTA CATARINA - BRASIL) E SUA INFLUÊNCIA NO
PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO

Bruno Deves Flores

Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Engenharia Metalúrgica

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2018

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós- Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Banca Examinadora

Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva – Gerdau Ouro Branco

Prof. Dra. Maria do Carmo Peralba – IQ/ UFRGS

Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a minha esposa, meu pai, meus amigos de laboratório e orientadores, os quais sempre me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer ao meu orientador e amigo, Professor Eduardo Osório, acima de tudo pela confiança no meu trabalho, mas também pelas muitas oportunidades de crescimento profissional e pessoal que me proporcionou ao longo dos últimos 11 anos de convivência e por toda sua orientação acadêmica durante a execução dessa tese.

Gostaria de agradecer ao Professor Antônio Vilela, que me orientou ao longo dos vários anos de graduação, mestrado e agora doutorado. Agradeço pela oportunidade de fazer parte do LaSid, onde descobri, pelo exemplo do Prof. Vilela, o prazer do aprender e ensinar. Além de tudo isso, agradeço pelas discussões e sugestões para melhoria da tese.

Quero expressar minha sincera gratidão ao Dr. Guilherme Silva da Gerdau Usina Ouro Branco, um dos principais responsáveis pela realização desse estudo. Agradeço não só pelas inúmeras contribuições técnicas realizadas a essa tese, mas também pela confiança, paciência e entusiasmo compartilhados ao longo desses últimos anos.

Agradeço de forma muito especial ao meu colega e amigo Engenheiro Anderson Agra, que me auxiliou em praticamente todos os experimentos da tese, além de desenvolver uma metodologia para a caracterização microestrutural de coques e aplicá-la nas amostras dessa tese. Meu agradecimento se entende ainda pelas valiosas discussões técnicas, que me auxiliaram a melhorar a qualidade do estudo.

Expresso aqui minha profunda gratidão a professora Maria do Carmo Peralba pela orientação em experimentos de extração, bem como pelas correções e sugestões de melhoria dessa tese.

Agradeço a Dra. Angeles Borrego do Instituto Nacional del Carbón na Espanha, que realizou e me auxiliou na interpretação dos experimentos de fluorescência espectral dos carvões.

Agradeço ao Prof. Wolfgang Kalkreuth por disponibilizar a infraestrutura do seu laboratório para as caracterizações em microscopia ótica.

Agradeço ao Prof. Marçal Pires por sua participação na banca de qualificação, contribuindo com correções e sugestões de melhoria da tese.

Aos vários alunos de iniciação científica do Laboratório de Siderurgia, que muito me auxiliaram nesse trabalho, em especial a Manoela Peres, Cássio Carvalho, Matheus Rückert, Luiz Schander e Anderson Nicolodi.

Aos colegas e ex-colegas do Lasid, Matheus Fraga, Hector Picarte, Alessandro Gums, Juliana Pohlmann e Ismael Flores, os quais me auxiliaram nas mais diversas atividades no decorrer dessa tese.

Ao grupo Gerdau, em especial a Usina Ouro Branco, por incentivar e financiar parte desse estudo.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão de bolsa de estudo.

Quero agradecer a meu pai, Claudio Flores, que além de carinho, amor e educação, me deu todas as condições para que eu chegasse até aqui.

Por fim, quero agradecer a minha esposa, Rafaela Baumgarten, pelo amor, amizade e apoio incondicionais, que fazem de qualquer desafio muito mais simples.

RESUMO

O setor siderúrgico brasileiro é o maior consumidor de carvão mineral no país, o qual é majoritariamente utilizado pela indústria como matéria-prima da produção de ferro-gusa nos altos-fornos. Atualmente, o Brasil importa 100% de sua demanda de carvões metalúrgicos, uma contradição em relação a vasta reserva de carvão mineral nacional. Assim, a presente proposta de tese visou avaliar e justificar o comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina – Brasil), bem como investigar sua influência na qualidade de coque metalúrgico, de modo a dar suporte técnico/científico a inserção de carvão nacional na siderurgia brasileira. Para isso o carvão da camada Barro Branco e três carvões coqueificáveis importados foram individualmente caracterizados e comparados a partir de análises químicas, petrográficas e termoplásticas. Foram realizados também estudos de plastometria com misturas de carvões (misturas binárias e industriais) de modo a avaliar a sinergia entre o carvão nacional e os demais carvões durante a etapa termoplástica da coqueificação. Coques foram produzidos em escala laboratorial a partir de carvões individuais e de misturas industriais para investigar a influência do carvão nacional. Nessas misturas o carvão Barro Branco foi utilizado para substituir de forma parcial ou total um carvão coqueificável de alto volátil americano. Além disso, as misturas foram elaboradas com variados teores de adição de coque verde de petróleo. Os coques produzidos foram caracterizados a partir de análises químicas, microestrutura porosa, microtextura ótica e testes de queda, tamboramento antes e após reação e reatividade ao CO₂. Os resultados obtidos revelaram que o carvão da camada Barro Branco apresenta propriedades termoplásticas anômalas, caracterizadas pela elevada formação de fase plástica com baixa viscosidade. Essas características são oriundas da impregnação por compostos lipídicos de componentes petrográficos do grupo da vitrinita, resultando em elevado teor de hidrogênio, alta intensidade de fluorescência e maior rendimento de extração. Os estudos de interação revelaram que o carvão da camada Barro Branco promove aumento de plasticidade em misturas acima do previsto por modelos aditivos, evidenciando a elevada sinergia entre os carvões. Esses resultados foram atrelados a transferência de certa quantidade de material plastificante sob a forma líquida ou volátil entre o carvão Barro Branco e os demais carvões. Os coques produzidos com carvão Barro Branco apresentaram qualidade inferior (menor resistência a frio e a quente e maior reatividade) à coques gerados apenas com carvões importados. A perda de resistência mecânica a frio foi majoritariamente associada a estrutura porosa dos coques produzidos com carvão nacional, a qual é caracterizada por elevada quantidade de poros grandes e com forma irregular (baixa circularidade). A matriz carbonosa de coques gerados com carvão nacional apresenta domínios anisotrópicos mais desenvolvidos

em relação aos coques produzidos apenas com carvões importados. Todavia, observou-se aumento de reatividade do coque com o uso de carvão Barro Branco, fato que foi atrelado a possível presença de maiores quantidades de fases minerais catalíticas nesse carvão. Ainda assim, a inserção de carvão Barro Branco na produção de coques com elevado teor de coque verde de petróleo (30%) apresenta alta viabilidade técnica, uma vez que esse carvão reduz problemas de aglutinação das partículas inertes, gerando coque com qualidade similar ao produzido com carvões importados.

Palavras-chave: carvão brasileiro, camada Barro Branco, propriedades termoplásticas, qualidade de coque.

ABSTRACT

Brazilian steel sector is the largest coal consumer in the country, which is mostly used by the industry as raw material for the production of pig iron in the blast furnaces. Currently, Brazil imports 100% of its demand for metallurgical coals, a contradiction in relation to the vast Brazilian coal reserve. Thus, the present thesis aimed to evaluate and justify the thermoplastic behavior of the Barro Branco coal seam (Santa Catarina - Brazil), as well as to investigate its influence on the quality of metallurgical coke, so as to provide technical/scientific support for the introduction of Brazilian coal in the steel industry. For this, Barro Branco coal and three imported coking coals were individually characterized and compared based on chemical, petrographic and thermoplastic analyzes. Coal interaction studies via plastometry were also carried out with coal blends (binary and industrial blends) in order to evaluate the synergy between the Brazilian coal and the other coals during the thermoplastic stage. Coke was produced on laboratorial scale from individual coals and industrial coal blends to investigate the influence of Barro Branco coal on coke quality. In the industrial coal blends a high volatile American coking coal was partially or totally replaced by the Brazilian coal. In addition, varying amounts of green petroleum coke (PET) were added to these blends. Coke was characterized by chemical, microstructural, microtextural analysis, drop test, tumbler test (before and after reaction) and coke reactivity to CO₂. The results showed that the Barro Branco presents anomalous thermoplastic properties, characterized by the formation of high quantities of plastic phase with low viscosity. This behavior arises from the impregnation by lipid compounds of petrographic components of the vitrinite group of Barro Branco coal, resulting in high hydrogen content, high fluorescence intensity and higher extraction yield when compared to other coals. The studies of coal interaction revealed that the Brazilian coal has a positive synergy in terms of plasticity with other coals. These results were linked to the transfer of a certain amount of liquid or volatile plasticizing material from Barro Branco coal to other coals. Cokes produced with Barro Branco coal presented lower quality (lower cold and hot mechanical strength and higher reactivity) when compared to cokes made with imported coals. The lower mechanical strength of such cokes was mostly associated with the porous structure formed by Barro Branco carbonization, which is characterized by large pores with low circularity. The carbonaceous matrix of cokes produced with Brazilian coal presents more developed anisotropic domains in relation to cokes produced only with imported coals. However, Barro Branco caused an increase on coke reactivity, which was related to the possible presence of larger amounts of catalytic mineral phases in this coal. Even though, the utilization of Barro Branco coal in the production of cokes with high PET content (30%) presents high technical feasibility, since the Brazilian

coal reduces problems of inert particles agglutination, generating cokes with quality similar to that produced with imported coals.

Keywords: Brazilian coal, Barro Branco coal seam, thermoplastic properties, coke quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 3.1 - Sistema de classificação de carvões.....	28
Figura 3.2 - Representação molecular para carvões betuminosos.....	34
Figura 3.3 - Representação do modelo de duas fases para carvões betuminosos.....	35
Figura 3.4 - Principais jazidas de carvão no Brasil. a) Jazidas do Rio Grande do Sul e Santa Catarina; b) Jazida Sul Catarinense e detalhamento da camada Barro Branco.	39
Figura 3.5 - Variação da composição química e petrográfica ao longo da camada Barro Branco.	41
Figura 3.6 - Histórico de consumo de carvão nacional pelas usinas siderúrgicas brasileiras. .	45
Figura 3.7 - Processo de coqueificação em fornos industriais. a) Processo convencional de coqueificação; b) Processo de coqueificação sem recuperação de subprodutos; c) Formação do coque no interior dos fornos.	48
Figura 3.8 - Perfil típico de evolução de gases e alcatrão durante a desvolatilização de carvões.	50
Figura 3.9 - Formação e crescimento de mesofase (cristais líquidos) durante a carbonização de piche.....	53
Figura 3.10 - Relação entre a fluidez e o rank de carvões.....	63
Figura 3.11 - Ilustração de vitrinitas em luz branca (imagem à esquerda) e sob excitação de luz azul (imagem da direita) e emissão de fluorescência. (F = intensidade).....	65
Figura 3.12 - Estrutura interna dos altos-fornos.	71
Figura 3.13 - Diagrama mostrando as regiões de controle de fluidez e <i>rank</i> dos carvões sobre a resistência mecânica do coque.....	73
Figura 3.14 – Componentes da microtextura do coque. Matriz: a) isotrópico; b) incipiente; c) circular; d) circular d) lenticular; e) banda; Inclusões: f) inerte orgânico.	75
Figura 3.15 - Macrografias da estrutura porosa de coques individuais produzidos a partir de carvões com diferentes teores de matéria volátil (MV) e máxima fluidez (MF) a) MV = 37,3% e MF = 5915 ddpm; b) MV = 29,2% e MF = 38 ddpm; c) MV = 24,7% e MF = 3 ddpm, d) MV = 23,1% e MF = 178 ddpm; e) MV = 21,6% e MF = 19 ddpm.....	77
Tabela 3.1 – Variação das propriedades dos carvões em função do aumento do grau de carbonificação.....	29
Tabela 3.2 - Classificação dos macerais presentes em carvões.	32

Tabela 3.3 - Índice de inchamento livre de frações metalúrgicas dos carvões brasileiros.	43
Tabela 3.4 - Métodos de avaliação do fenômeno termoplástico de carvões.	54

CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO

Figura 4.1 - Fluxograma experimental realizado na caracterização dos carvões.	78
Figura 4.2 - Extração via soxhlet dos carvões de estudo. Esquematicamente são mostradas as etapas (1-4) do processo de extração com solvente orgânico dos carvões e a mudança de coloração do solvente logo após o início da extração, 24h depois e 72h depois.	82
Figura 4.3 - Aparato experimental para avaliação da pirólise de partículas individuais.	85
Figura 4.4 - Diagrama de van Krevelen mostrando a relação H/C vs. O/C para carvões húmicos de diversas origens e para as amostras de estudo.	87
Figura 4.5 - Rendimento de extração dos carvões em NMP.	88
Figura 4.6 - Histograma das classes de vitrinita presentes nas amostras de carvão.	90
Figura 4.7 - Espectro de fluorescência do componente telovitrinita para os carvões de alto volátil nacional (AV-CB) e americano (AV-US).	92
Figura 4.8 - Micrografias óticas mostrando o comparativo entre a intensidade de fluorescência da vitrinita dos carvões AV-CB: a) e b); AV-US c) e d). Micrografias óticas em luz branca a) e c); em luz azul e radiação fluorescente b) e d). V = vitrinita SP=esporinit a; Ex= exsudatinita; Sf=semifusinite; M= macrinita. (Objetiva seca 50X).	93
Figura 4.9 - Micrografia ótica mostrando a presença de exsudatinita na amostra de carvão nacional. Amostra AV-CB: a) e b); Amostra AV-US c) e d). Micrografias óticas a) e c) em luz branca; b) e d) em luz azul e radiação fluorescente. V = vitrinita; SP=esporinita; Ex= exsudatinita; f= fusinite. (Objetiva em óleo 50X).	95
Figura 4.10 - Avaliação do perfil de desvolatilização dos carvões. a) perda de massa (TG), b) taxa de perda de massa (DTG) – em destaque intervalo de desvolatilização em baixa temperatura 250-400 °C.	96
Figura 4.11 - Curva de plastometria Gieseler dos carvões.	98
Figura 4.12 - Curva de dilatometria Audibert-Arnu dos carvões.	99
Figura 4.13 - Avaliação <i>in situ</i> das transformações termoplásticas nos carvões de estudo durante aquecimento em testes de pirólise.	101
Figura 4.14 - Perfil de desvolatilização das amostras antes (carvão) e após extração (resíduo). a) AV-CB, b) AV- US, c) MV-CA e d) MV-US.	102

Figura 4.15 - Variação dos principais parâmetros do teste de desvolatilização dos carvões antes e após a extração por solvente. Percentual de perda de massa no intervalo a) 150-900 °C, b) 350-500 °C, c) temperatura de início de desvolatilização ($T_{R=0,1}$), d) máxima taxa de perda de massa ($R_{máx}$) e e) temperatura de máxima taxa de perda de massa ($T_{Rmáx}$).....	103
Figura 4.16 - Comparativo da plasticidade de carvões e resíduos produzidos após extração com NMP.....	105
Figura 4.17 - Esquematização do desenvolvimento termoplástico dos carvões de alta fluidez em estudo. a) Carvão Barro Branco, b) Carvão AV-US.	112
Tabela 4.1 - Nomenclatura e origem dos carvões de estudo.	79
Tabela 4.2 - Caracterização química dos carvões de estudo.	86
Tabela 4.3 - Composição química das cinzas dos carvões.	89
Tabela 4.4 - Composição petrográfica dos carvões.	91
Tabela 4.5 - Parâmetros de interesse no ensaio de pirólise dos carvões.	96
Tabela 4.6 - Propriedades plásticas dos carvões.....	98
Tabela 4.7 - Análise da dilatométrica Audibert-Arnu dos carvões.	99
Tabela 4.8 - Propriedades plásticas dos resíduos produzidos após extração com NMP.	105

CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO TERMOPLÁSTICA DE MISTURAS CONTENDO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO

Figura 5.1 - Estimativa da fluidez de misturas a partir de dados experimentais dos carvões individuais.	115
Figura 5.2 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/AV-US. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).....	117
Figura 5.3 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-CA. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).....	118
Figura 5.4 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-US. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).....	118
Figura 5.5 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados de máxima fluidez das misturas binárias. a) AV-CB/AV-US, b) AV-CB/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.	119

Figura 5.6 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados para as temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR) das misturas binárias. a) AV-CB/AV-US, b) AV-CB/MV- A, c) AV-CB/MV-US.	119
Figura 5.7 - Reconstrução gráfica da curva de plastometria do carvão Barro Branco. a) estimativa do log máxima fluidez (MF) a partir das taxas de fusão e ressolidificação, b) reconstrução da curva de plastometria para valores acima de 10000 ddpm.....	121
Figura 5.8 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados de máxima fluidez (MF) das misturas binárias, utilizando e método de reconstrução gráfica do carvão nacional. a) AV-CB/AV-US, b) AV-B/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.	122
Figura 5.9 - Influência da substituição do carvão AV-US por AV-CB e da adição de CVP na a) máxima fluidez das misturas (MF), com realce no intervalo considerado ideal para a produção de coque log F = 2,3-3,0; b) intervalo plástico.....	123
Figura 5.10 - Comparativo entre a máxima fluidez (MF) experimental e estimada para as misturas de carvão.	124
Figura 5.11 - Diferença entre os valores de fluidez experimental e calculado ao longo do ensaio plástico.....	127
Figura 5.12 - Projeção de possíveis ganhos de qualidade do coque com uso de carvão Barro Branco.....	128
Tabela 5.1 - Composição das misturas de carvões industriais (% em massa). Nomenclatura das misturas: Mi-j i = percentual mássico de substituição do carvão americano de alto volátil (AV-US) pelo carvão Barro Branco (AV-CB), j = percentual de adição de coque verde de petróleo (CVP) nas misturas.	116

CAPÍTULO VI – INFLUÊNCIA DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO NA QUALIDADE DE COQUES

Figura 6.1 - Fluxograma experimental realizado na produção e caracterização dos coques..	131
Figura 6.2 - Forno de coqueificação de escala de laboratorial do LaSid. a) Desenho esquemático da unidade de coqueificação laboratorial, b) perfil térmico do ensaio de coqueificação, T1 e T2 - termopares localizados no centro e parede da carga, T3 – termopar de controle do forno..	132
Figura 6.3 - Aquisição e análise de imagens para caracterização da microestrutura porosa do coque. a) imagem individual, b) imagem montada, c) imagem binária após segmentação. ..	133
Figura 6.4 - Taxa de dessulfuração dos carvões durante a coqueificação.	137

Figura 6.5 - Micrografias da estrutura porosa dos coques individuais. a e b) CAV-CB, c e d) CAV-US, e e f) CMV-CA, g e h) CMV-US. Matriz carbonosa regiões mais claras na imagem, poros correspondem as áreas em cinza escuro (poros preenchidos com resina) e preto (poros não preenchidos).....	138
Figura 6.6 - Distribuição do a) diâmetro equivalente e b) circularidade dos poros dos coques individuais.	139
Figura 6.7 - Fotografia da estrutura dos coques individuais após a coqueificação. a) CAV-CB, b) CAV-US, c) CMV-CA e d) CMV-US.	140
Figura 6.8 - Comparativo entre áreas de baixa e alta porosidade do coque produzido com carvão nacional. a) Porosidade = 55%, b) Porosidade = 77%.	141
Figura 6.9 - Segmentação da microestrutura dos coques individuais em poros regulares (azul) e irregulares (vermelho). a) CAV-CB, b) CAV-US, c) CMV-CA e d) CMV-US. Matriz carbonosa (áreas em branco) e poros não incluídos na análise (áreas em preto).	142
Figura 6.10 - Correlação entre a resistência mecânica ao tamboramento e poros irregulares presentes nos coques individuais.....	146
Figura 6.11 – Identificação da presença de fases minerais na estrutura do coque produzida a partir do carvão nacional. (P) pirita, (MM) outras fases minerais.....	148
Figura 6.12 – Variação da composição química e rendimento do coque devido a substituição do carvão importado AV-US por nacional AV-CB. a) Teor de cinzas; b) Teor de enxofre do coque; c) Rendimento. Linhas pontilhadas indicam os valores referentes ao coque referência (CM0-0).....	149
Figura 6.13 - Comparativo entre a estrutura morfológica da matriz carbonosa e do coque verde de petróleo.	151
Figura 6.14 - Distribuição de circularidade dos poros dos coques produzidos a partir de misturas. Misturas com a) 0% CVP, b) 15% CVP, c) 30% CVP.....	152
Figura 6.15 - Variação da resistência mecânica do coque devido a substituição do carvão importado AV-US por nacional AV-CB. a) tamanho médio; b) formação de finos no coque. Linhas pontilhadas indicam os valores referentes ao coque referência (CM0-0).....	154
Figura 6.16 - Relação entre a resistência mecânica e a presença de poros irregulares nos coques produzidos a partir de misturas.....	155
Figura 6.17 - Interfaces entre matriz e partículas de coque de petróleo. Amostra M0-30 (setas amarelas indicam alta qualidade de interface e setas vermelhas indicam interfaces de qualidade baixa)	156

Figura 6.18 - Variação da reatividade e da resistência mecânica após reação dos coques produzidos com misturas. a) reatividade; b) resistência mecânica após reação..... 157

Tabela 6.1 - Parâmetros obtidos na caracterização da microestrutura porosa do coque. 134

Tabela 6.2 - Rendimento e composição química dos coques individuais. 136

Tabela 6.3 - Caracterização da microestrutura porosa dos coques individuais. 139

Tabela 6.4 - Microtextura ótica dos coques individuais..... 144

Tabela 6.5 - Índices tecnológicos dos coques produzidos a partir dos carvões individuais... 145

Tabela 6.6 - Microestrutura dos coques produzidos a partir de misturas..... 151

Tabela 6.7 - Microtextura dos coques produzidos a partir de misturas..... 153

Tabela 6.8 - Comparativo das diferenças de qualidade de coques produzidos com carvão importado e carvão Barro Branco..... 158

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ^1H RMN - ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- ABCM - Associação brasileira de carvão mineral
- ASTM - American Society for Testing and Materials*
- AV-CB – Carvão Barro Branco
- AV-US – Carvão alto volátil americano
- CAV-CB – Coque individual produzido com carvão Barro Branco
- CAV-US – Coque individual produzido com carvão alto volátil americano
- CGEE - Centro de gestão e estudos estratégicos
- CMV-US – Coque individual produzido com carvão médio volátil canadense
- CMV-US – Coque individual produzido com carvão médio volátil americano
- CPRM - Companhia de pesquisa de recursos minerais
- CRI – Coke Reactivity Index*
- CSN – Crucible Swelling Number*
- CSR – Coke Strength after Reaction*
- CVP – Coque verde de petróleo
- DNPM - Departamento nacional de produção mineral
- FRX – Fluorescência de raios X
- FSI - Free Swelling Index*
- FTIR- Fourier-transform infrared spectroscopy*
- IABr - Instituto aço Brasil
- ICCP - International Committee for Coal Petrology*
- ISIJ - The iron and steel institute of Japan
- ISO - International Organization for Standardization*
- LaSid - Laboratório de Siderurgia
- MME - Ministério de minas e energia
- MV-CA – Carvão médio volátil canadense
- MV-US – Carvão médio volátil americano
- PCI - Pulverized coal injection*
- RMN - Ressonância magnética nuclear

ROM - Run of mine

RS – Rio Grande do Sul

SC – Santa Catarina

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WCA – World coal association

UNECE - Comissão Econômica Europeia das Nações Unidas

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO II – OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	25
2.1 Objetivo geral	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
2.3 Estrutura da proposta de tese	25
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 Carvão – definição, origem e classificação	26
3.2 Composição dos carvões	28
3.2.1 Constituintes macro e microscópicos do carvão	30
3.2.2 Estrutura molecular dos carvões	33
3.3 Carvão no Brasil	38
3.3.1 Ocorrência de carvão no Brasil.....	38
3.3.2 Características dos carvões brasileiros	40
3.3.3 Uso de carvão brasileiro na siderurgia.....	43
3.4 O processo de coqueificação	46
3.5 Fundamentos do fenômeno termoplástico em carvões.....	49
3.5.1 Desvolatilização.....	49
3.5.2 Formação da fase plástica	51
3.5.3 Ressolidificação da fase plástica.....	53
3.6 Métodos de avaliação do fenômeno termoplástico	54
3.6.1 Testes de fluidez ou fusibilidade	54
3.6.2 Testes de aglutinação	56
3.6.3 Testes de dilatação/contração	57
3.7 Relação entre a composição dos carvões e o fenômeno termoplástico	58
3.7.1 Termoplasticidade e a estrutura molecular dos carvões	58
3.7.2 Termoplasticidade e o <i>rank</i> dos carvões.....	62
3.7.3 Termoplasticidade e a composição maceral dos carvões.....	64
3.8 Relação entre as condições de carbonização e o fenômeno termoplástico	67
3.8.1 Termoplasticidade e a taxa de aquecimento	68
3.8.2 Termoplasticidade e o tamanho de partícula	68
3.9 Relação entre a termoplasticidade e a qualidade do coque	70
3.9.1 Definição de qualidade de coque	70
3.9.2 Termoplasticidade e os índices tecnológicos do coque	73
3.9.3 Termoplasticidade e microtextura do coque	74

3.9.4	Termoplasticidade e microestrutura do coque	76
CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO		78
4.1	Introdução.....	78
4.2	Materiais e Métodos	78
4.2.1	Seleção e amostragem dos carvões.....	78
4.2.2	Caracterização dos carvões.....	80
4.3	Resultados.....	85
4.3.1	Propriedades químicas dos carvões	85
4.3.2	Propriedades petrográficas dos carvões.....	90
4.3.3	Propriedades termoplásticas dos carvões.....	95
4.3.4	Propriedades termoplásticas dos carvões após extração.....	102
4.4	Discussão.....	107
4.5	Conclusões.....	112
CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO TERMOPLÁSTICA DE MISTURAS CONTENDO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO		114
5.1	Introdução.....	114
5.2	Materiais e métodos.....	114
5.2.1	Caracterização termoplástica de misturas binárias	114
5.2.2	Caracterização termoplástica de misturas tipicamente industriais	116
5.3	Resultados.....	117
5.3.1	Influência do carvão Barro Branco na fluidez de misturas binárias	117
5.3.2	Influência do carvão Barro Branco na fluidez de misturas industriais	123
5.4	Discussão.....	125
5.4.1	Interação entre o carvão Barro Branco e outros carvões durante a coqueificação	125
5.4.2	Ganho de qualidade em misturas devido ao uso de carvão Barro Branco.....	127
5.5	Conclusões.....	129
CAPÍTULO VI – INFLUÊNCIA DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO NA QUALIDADE DE COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA LABORATORIAL		130
6.1	Introdução.....	130
6.2	Materiais e métodos.....	130
6.2.1	Ensaio de coqueificação em escala laboratorial.....	131
6.2.2	Caracterização do coque	132
6.3	Resultados.....	136
6.3.1	Caracterização dos coques individuais	136

6.3.2 Influência do carvão da camada Barro Branco em coques produzidos com misturas industriais.....	148
6.4 Discussão.....	157
6.5 Conclusões.....	159
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES FINAIS DA TESE	161
TRABALHOS FUTUROS	162
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE	184

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Carvão é utilizado como matéria-prima na produção de cerca de 70% do aço mundial (WCA, 2017), sendo esse o segundo setor que mais consome carvão no mundo, ficando atrás apenas do termoelétrico. Já no Brasil essa ordem é inversa, sendo que a siderurgia demanda cerca de 2 vezes mais carvão que o setor energético. Nas siderúrgicas, os carvões são utilizados por meio de sua injeção nas ventaneiras dos altos-fornos (*pulverized coal injection – PCI*) e majoritariamente na produção de coque metalúrgico, que atua como material estrutural, combustível e gerador de gás redutor. Nos últimos anos, o mercado internacional de carvões para a produção de coque tem experimentado alta instabilidade, dando origem a uma notável variabilidade de preços e a problemas relacionados ao abastecimento das usinas (KUMAR; KUMAR, 2016). No Brasil, esse problema é ainda mais relevante, uma vez que o país depende totalmente da importação de carvões para uso siderúrgico (CALDEIRA, 2013). Esse cenário se torna ainda mais relevante devido ao alto impacto do custo dos carvões no preço final do aço. De acordo com Coelho *et al.* (2004) as matérias-primas carbonosas utilizadas para a fabricação do coque, essencialmente carvões coqueificáveis, correspondem a cerca de 40% do custo de produção do ferro-gusa em usinas integradas.

A reserva total de carvão no Brasil corresponde a 32 bilhões de toneladas (DNPM, 2001), as quais estão localizadas majoritariamente nos estados da região sul do país. Atualmente a produção nacional de carvão vendável é de 7,7 milhões de toneladas por ano, a qual está massivamente voltada para atender o setor termoelétrico (ABCM, 2016). No passado, o carvão nacional chegou a compor até 40% da demanda de carvões da indústria siderúrgica nacional (CALDEIRA, 2013; JARDIM, 2013). No entanto, desde o início da década de 90 o país passou a utilizar somente carvões importados para produção de coque metalúrgico e atualmente necessita importar cerca de 14 milhões de toneladas de carvão por ano (IABr, 2017).

As maiores dificuldades de aproveitamento dos carvões nacionais pelas siderúrgicas brasileiras residem nos seus elevados teores de cinzas e enxofre (KALKREUTH *et al.*, 2006, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2013), que mesmo após beneficiamento são superiores ao de carvões importados para uso siderúrgico. Embora carvões com essas características criem certas dificuldades, ambos fatores não são impeditivos para seu uso como componente em misturas de carvões para a fabricação de coque. Países como a Índia vem mostrando a possibilidade de aproveitamento de carvões com essas características na produção de coque com alta qualidade (TIWARI *et al.*, 2017).

As jazidas com maior potencial de produção de carvão metalúrgico estão localizadas na região nordeste do Rio Grande do Sul-RS (Jazida Santa Terezinha) e sul de Santa Catarina-SC (Jazida Sul Catarinense) (GOMES, 2013). Os carvões do RS com maior potencial para uso na fabricação de coque, contudo, não são atualmente minerados devido ao seu alto custo de exploração, uma vez que as camadas estão em profundidade aproximada de 800 metros. Os carvões de SC são em sua maioria de alto volátil e possuem propriedades coqueificantes, especialmente os carvões da camada Barro Branco. O carvão dessa camada foi amplamente utilizado pela siderurgia nacional no passado (JARDIM, 2013). Caldeira (2013) destaca que um dos grandes atrativos do carvão da camada Barro Branco para a siderurgia era sua elevada plasticidade, a qual correspondia a mais de 30000 ddpmm (limite de detecção de plastômetros na época).

O caráter fluído que carvões coqueificáveis apresentam durante a carbonização é resultado de fenômenos como o amolecimento, desvolatilização e inchamento de sua estrutura carbonosa, os quais ocorrem concomitantemente no intervalo de 350 a 500 °C (intervalo termoplástico). O desenvolvimento desses fenômenos está relacionado as propriedades físicas, químicas e petrográfica dos carvões, bem como as condições de coqueificação. É essa transição termoplástica dos carvões que irá definir em grande parte a qualidade do coque metalúrgico, o qual necessita ser altamente resistente a degradação química e física no interior dos altos-fornos. Os carvões de alta fluidez vêm ganhando maior importância comercial no mundo (Hall, 2015). No Brasil, os dados apresentados por Caldeira (2013) mostram que no período entre 2005 e 2011, das seis usinas pesquisadas, 5 apresentaram tendência de crescimento no uso de carvões de alto volátil, os quais geralmente apresentam maior fluidez. Essa tendência se justifica devido ao crescente interesse na utilização de carvões com pouca ou nenhuma capacidade coqueificante em misturas. Na contramão dessa tendência, existe uma expectativa de que a demanda por coques com alta qualidade cresça nos próximos anos, uma vez que novos altos-fornos tendem a ser maiores e, portanto, mais exigentes em relação as suas matérias-primas (ISIJ, 2017). Assim, o crescente interesse em carvões de alta fluidez pode ser entendido como uma forma de contrapor a entrada desses materiais inertes (carvões *soft*, coque de petróleo, biomassa, etc.), aumentando assim a capacidade aglutinante das misturas.

Embora exista um longo histórico de utilização industrial do carvão da camada Barro Branco na fabricação de coque metalúrgico no Brasil, chama a atenção a falta de literatura científica a respeito do tema. Em uma análise realizada nos principais bancos de dados de periódicos científicos nacionais e internacionais (Scopus, Google Scholar, periódicos Capes,

Springer link, entre outros) não foram encontrados artigos relevantes sobre o tema nos últimos 25 anos. Assim, com o atual nível de conhecimento a respeito do carvão Barro Branco não é possível avaliar de forma segura o seu potencial de uso na fabricação de coque. O autor do presente trabalho acredita que a elevada plasticidade do carvão Barro Branco tem origem peculiar, e que a investigação de suas causas e consequências possa auxiliar na melhor estratégia para viabilização técnica desse carvão na produção de coque metalúrgico. Dessa forma, a presente tese irá avaliar as causas da elevada termoplasticidade do carvão Barro Branco e seu efeito em misturas de carvões. Além disso, será investigada a viabilidade técnica de se substituir em misturas industriais um carvão importado de alto volátil e alta fluidez pelo carvão Barro Branco.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

2.1 OBJETIVO GERAL

A presente tese tem como objetivo caracterizar o comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco, bem como investigar sua influência na qualidade de coque metalúrgico, de modo a dar suporte técnico/científico a inserção de carvão nacional na siderurgia brasileira.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterizar a composição química e petrográfica, bem como as propriedades termoplásticas do carvão da camada Barro Branco, comparando seus resultados a outros carvões coqueificáveis importados;
- 2) Caracterizar as propriedades termoplásticas de misturas entre o carvão da camada Barro Branco e carvões importados;
- 3) Caracterizar a microestrutura e microtextura de coques (a partir de carvões individuais e misturas) produzidos com carvão da camada Barro Branco em escala laboratorial;
- 4) Caracterizar as propriedades tecnológicas de coques (a partir de carvões individuais e misturas) produzidos com carvão da camada Barro Branco em escala laboratorial;

2.3 ESTRUTURA DA PROPOSTA DE TESE

A presente proposta de tese foi dividida em 7 Capítulos. Capítulos I e II referem-se a introdução e objetivos do estudo, respectivamente. No Capítulo III foi realizada a revisão bibliográfica a respeito do tema proposto, na qual buscou-se analisar o fenômeno termoplástico, sua relação com as propriedades dos carvões e sua importância na fabricação de coque. A abordagem experimental e os resultados parciais alcançados foram dispostos em 3 capítulos separados: Capítulo IV - se concentra na caracterização química, petrográfica e termoplástica dos carvões, visando explicar a elevada termoplasticidade do carvão da camada Barro Branco; Capítulo V - busca avaliar a influência do carvão nacional no comportamento termoplástico de misturas de carvões; Capítulo VI - visa avaliar a influência do carvão Barro Branco na qualidade (propriedades tecnológicas, microestrutura e microtextura) de coques (a partir de carvões individuais e misturas) produzidos em escala laboratorial. Capítulo VII traz as conclusões finais da tese.

CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica foi planejada para explicar o comportamento termoplástico que carvões coqueificáveis apresentam durante aquecimento, bem como sua importância no desenvolvimento da estrutura do coque metalúrgico. Inicialmente a revisão aborda a constituição dos carvões, em especial aqueles classificados como betuminosos. Na sequência é descrito o desenvolvimento do fenômeno termoplástico e sua relação com a constituição dos carvões e condições de carbonização. Por fim, se estabelece a relação entre o fenômeno termoplástico e as propriedades do coque.

3.1 CARVÃO – DEFINIÇÃO, ORIGEM E CLASSIFICAÇÃO

Carvão é uma rocha sedimentar formada a partir do acúmulo de detritos vegetais, que sofreram alterações físicas e químicas ao longo de milhões de anos. Como resultado, os carvões são compostos de material orgânico e inorgânico, que se apresentam sob a forma de macerais, minerais discretos, elementos inorgânicos, água e gases contidos em poros submicroscópicos (SPEIGHT, 2013). A Comissão Econômica Europeia das Nações Unidas (UNECE) (ALPERN; SOUSA, 2002) define carvão como uma rocha sedimentar carbonosa derivada em grande parte de restos de plantas com um conteúdo mineral associado correspondente a um rendimento de cinzas menor ou igual a 50% em massa (base seca). Essa mesma definição é adotada também pela *International Organization for Standardization (ISO)*.

A origem dos carvões data de milhões de anos e envolve inicialmente a formação de turfa, que através de processos geológicos se transforma progressivamente em linhito, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso, semi-antracito, antracito e meta-antracito. Essa transformação pode ser dividida em duas fases. A primeira ocorre ainda no estágio de turfa, chamada de carbonificação bioquímica, que envolve a digestão da celulose da planta por bactérias e a transformações da lignina em compostos húmicos. A segunda fase ocorre com a sedimentação e soterramento do material, e recebe o nome de carbonificação geoquímica. Descrições detalhadas da formação de carvões podem ser encontradas em livros texto (BUSTIN, *et al.*, 1983; STACH *et al.* 1982; THOMAS, 2013). Além disso, Osborne (2013) oferece uma visão geral dos usos tecnológicos de carvão.

As propriedades de um determinado carvão podem ser relacionadas a três parâmetros geológicos independentes, *rank*, tipo e categoria, os quais são determinados de acordo com a origem do carvão (RUIZ; CRELLING, 2008). O *rank* refere-se ao grau de metamorfismo ao

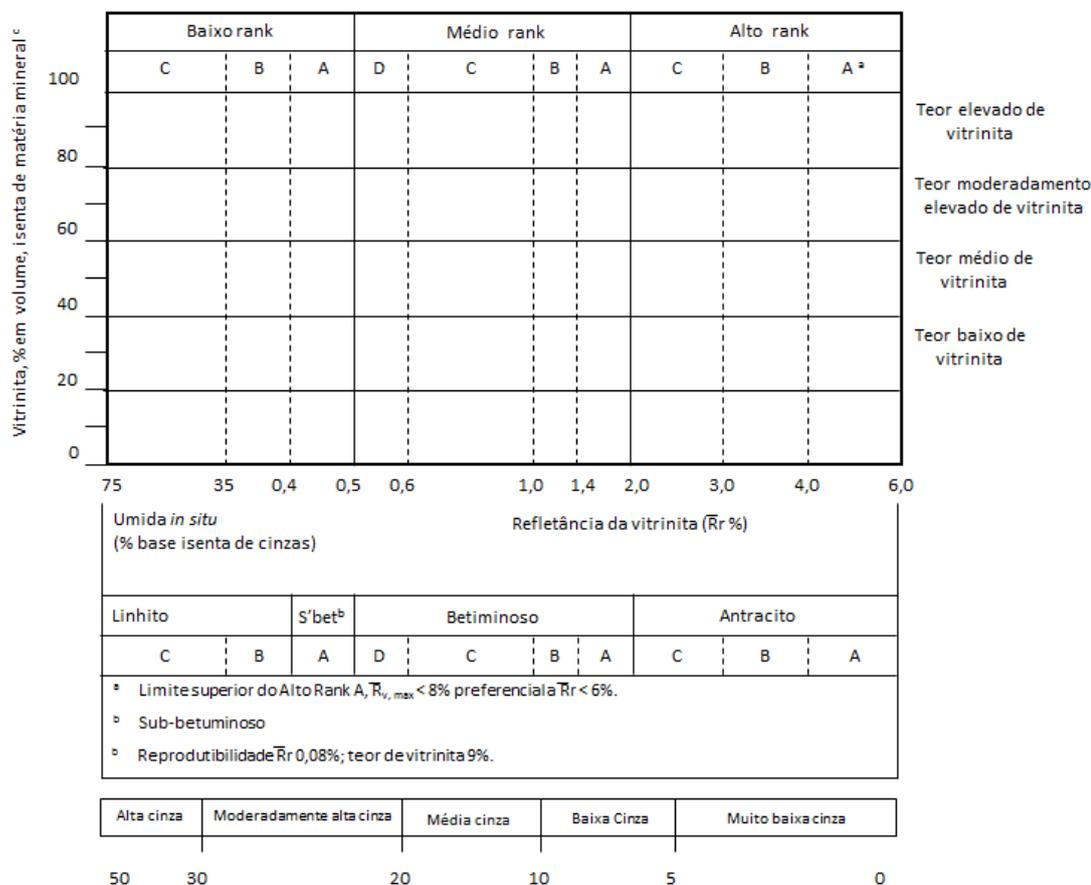
qual restos de plantas que originaram o carvão foram submetidos ao longo da sua história. O *rank* de um carvão é avaliado a partir da refletância dos macerais da vitrinita (essa análise será descrita posteriormente). O tipo de um carvão reflete a natureza das plantas que deram origem a turfeira, o que inclui componentes individuais (folhas, algas, madeira, etc.) e o grau de degradação sofrida pela matéria vegetal antes do seu soterramento. O tipo de um carvão é analisado a partir da análise maceral. A categoria de um carvão diz respeito à quantidade de matéria inorgânica presente, a qual pode ser acumulada durante a formação da turfeira, durante o soterramento e posteriormente durante o aumento do *rank*. A categoria de um carvão é avaliada pela análise do seu teor de cinzas.

Os três parâmetros descritos acima são utilizados na classificação de carvões proposta pela ISO (ISO 11760), conforme ilustrado na Figura 3.1. A classificação por *rank* é subdividida em três categorias primárias: baixo (linhito e sub-betuminosos), médio (betuminosos) e alto (antracitos) *rank*. Para fornecer uma maior resolução da classificação, essas três categorias principais são subdivididas. A composição petrográfica (grupos macerais) dos carvões é classificada de acordo com o teor de vitrinita, sendo subdividida em quatro categorias: baixo (< 40%), médio (≥ 40 , < 60%), moderadamente alto (≥ 60 , < 80%) e alto (≥ 80) teor de vitrinita. A classificação ISO utiliza o teor de cinzas do carvão como meio de classificação, empregando cinco distintas categorias: muito baixo (< 5%), baixo (≥ 5 , < 10%), médio (≥ 10 , < 20%), moderadamente alto (≥ 20 , < 30%) e alto (≥ 30 , < 50%) teor de cinzas. No entanto, devido à grande variabilidade de propriedades e ao vasto número de aplicações tecnológicas dos carvões, um amplo número de sistemas de classificação foi desenvolvido para carvões (OSBORNE, 2013), sendo que a escolha de um ou outro sistema está geralmente associada ao tipo de uso do carvão.

Em ambientes siderúrgicos, carvões são classificados de acordo com o seu potencial na fabricação de coque e/ou para a injeção em altos-fornos. Nessa classificação, carvões são separados nas seguintes categoriais: (i) *Hard coking coal* – carvões de médio e baixo volátil, com fortes propriedades aglutinantes e que individualmente produzem coques com alta qualidade; (ii) *Semi-hard coking coal* – carvões com propriedades marginalmente inferiores a carvões *hard*; (iii) *Soft coking coal* – geralmente associado a carvões de alto volátil, que individualmente produzem coques de baixa qualidade, mas que são considerados importantes na composição de misturas; (iv) *Semi-soft coking coal* – marginalmente inferiores a carvões *soft*, os quais geralmente estão associados a fracas propriedades coqueificantes e/ou alto teor de

contaminantes minerais; (V) *PCI coal* – carvões utilizados para injeção em altos-fornos, os quais geralmente não possuem propriedades coqueificantes (OSBORNE, 2013).

Figura 3.1 - Sistema de classificação de carvões.



Fonte: ISO 11760

3.2 COMPOSIÇÃO DOS CARVÕES

Carvões são substâncias de natureza heterogênea e complexa, sendo que sua estrutura química e física depende da sua origem, maturidade e do ambiente geológico de sua formação (SPEIGHT, 2013). A Tabela 3.1 mostra algumas propriedades tecnológicas comumente aplicadas na caracterização de carvões e como essas propriedades variam de acordo com o grau de carbonificação dos carvões.

Em termos operacionais, é comum representar a composição de um carvão a partir de suas quantidades de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo (RILEY, 2014). O conhecimento de tais propriedades auxilia na adequada utilização dos carvões nas mais diversas aplicações. Na fabricação de coque, por exemplo, o teor de matéria volátil auxilia no ranqueamento dos carvões coqueificáveis, além de ser determinante no rendimento mássico carvão/coque. Carvões considerados ideais ao processo de coqueificação possuem teor de

voláteis entre 23-28% (base seca) e são limitados a um teor máximo de cinzas de 10% (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002).

Tabela 3.1 – Variação das propriedades dos carvões em função do aumento do grau de carbonificação.

Grau de carbonificação	% Carbono (sic)	% Voláteis (sic)	Poder calorífico (MJ/kg)	% Umidade (in situ)
Madeira	50	>65		
Turfa	60	>60	14,7	75
Linhito	71	52	23	30
Sub-betuminoso	80	40	33,5	5
Betuminoso AV	86	31	35,6	3
Betuminoso MV	90	22	36	<1
Betuminoso BV	91	14	36,4	1
Semi-antracito	92	8	36	1
Antracito	95	2	35,2	2

*sic= seco isento de cinzas; AV=alto volátil; MV= médio volátil; BV=baixo volátil.

Em termos elementares, a composição da matéria orgânica dos carvões é dominada por carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio (KREVELEN, 1993). Em termos práticos, além de auxiliar no ranqueamento de carvões, a composição elementar permite estimar a quantidade de energia que é possível se obter a partir da combustão do carvão. Além dos teores de cinzas, voláteis, carbono fixo e composição elementar, os carvões utilizados para geração de energia são comumente caracterizados de acordo com sua capacidade calorífica. Já os carvões utilizados na fabricação de coque são comumente classificados de acordo com sua capacidade aglomerante ou coqueificante.

Embora propriedades tecnológicas como as apresentadas na Tabela 3.1 sejam extremamente importantes para a aplicação industrial dos carvões, descrições mais detalhadas da sua natureza química e física são necessárias para entender e modelar os fenômenos que ocorrem durante a utilização dos carvões nos processos de coqueificação, combustão, gaseificação, etc. Contudo, à complexidade e heterogeneidade dos carvões demanda o suporte de uma vasta gama de técnicas analíticas, conforme apresentado nas Figuras 59 e 60 da referência (SMITH *et al.*, 1994). A natureza heterogênea de carvões pode ser apreciada em diferentes escalas. Por exemplo, em camadas de carvões é possível observar regiões com cor e brilho distintos, que indicam variação da natureza química e física do material orgânico que a compõem. Sob a ótica de microscópios, os carvões são compostos por microconstituintes orgânicos de natureza variada, que mais uma vez apresentam composição química e física distinta. Em nível

molecular, carvões são ainda mais complexos, uma vez que são compostos por uma ampla quantidade de espécies químicas.

3.2.1 Constituintes macro e microscópicos do carvão

A matéria vegetal que dá origem ao carvão passa por diversas transformações ao longo do processo geológico de carbonificação. Mesmo assim, é possível identificar diferentes unidades orgânicas através de análises microscópicas, as quais guardam de certa forma vestígios da matéria vegetal que deu origem ao carvão (RUIZ; CRELLING, 2008). Stopes (1935) foi a primeira a definir essas unidades orgânicas como macerais e suas associações identificáveis macroscopicamente como litotipos. A importância de se conhecer a composição de um carvão em termos macerais ou de grupos macerais, se deve ao fato que esses podem indicar diferenças de composição química e conseqüentemente diferenças nas suas propriedades tecnológicas (STACH *et al.*, 1982, TEICHMÜLLER, 1989).

3.2.1.1 Macroconstituintes - Litotipos

Litotipos são bandas reconhecíveis macroscopicamente em carvões húmicos. Em 1963 o “*International Committee for Coal Petrology - ICCP*” classificou as bandas presentes em camadas de carvões húmicos em quatro grupos: vitrênio, clarênio, durênio e fusênio (RUIZ; CRELLING, 2008). Esses litotipos são o resultado do crescimento das plantas e das condições físico-químicas existentes nos pântanos em que os resíduos orgânicos se acumularam ainda no estágio de turfa. A espessura mínima das bandas descritas como litotipos foi estabelecida como 10 mm pelo *ICCP*, embora nas classificações americana e australiana a forma de descrever camadas seja diferente (THOMAS, 2013). Litotipos podem ser identificados principalmente por brilho, cor e forma de fratura. Maiores detalhes a respeito da descrição de litotipos podem ser obtidas em Stach *et al.* (1982) e Thomas (2013), bem como sua importância tecnológica em Ruiz e Crelling (2008).

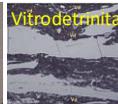
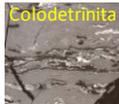
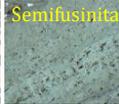
3.2.1.2 Microconstituintes - Macerais

A identificação dos macerais em carvões é feita a partir de análise em microscópio de luz refletida e sua classificação está publicada em uma série de trabalhos do *ICCP* (*ICCP*, 1998, 2017, 2001). A Tabela 3.2 apresenta o sistema de classificação dos macerais, sua origem, bem como alguns exemplos ilustrativos. Conforme se pode observar, macerais podem ser classificados em três grupos: vitrinita, liptinita e inertinita.

Vitrinitas são estruturas derivadas das paredes celulares de plantas, as quais são compostas quimicamente de polímeros e lignina. O grupo de macerais da vitrinita é o mais abundante nos carvões, principalmente em carvões do hemisfério norte, comumente variando entre 50 e 90% em volume (BUSTIN, *et al.*, 1983). Devido à sua maior abundância em carvões húmicos, medidas de refletância da vitrinita são realizadas como forma de determinar o grau de carbonificação dos carvões (*rank*) (ASTM 2798 e ISO 7404/5). Entre os grupos macerais, vitrinitas apresentam refletância intermediária. Macerais desse grupo são caracterizados por um teor de oxigênio relativamente alto (ICCP, 1998; WARD; LI; GURBA, 2007, 2008). O teor de carbono aumenta e o de oxigênio diminui em vitrinitas de acordo com o aumento do grau de carbonificação, enquanto o teor de hidrogênio é máximo em vitrinitas com cerca de 85% de carbono, correspondendo a uma refletância de 1,0-1,1% (KREVELEN, 1993). Além disso, vitrinitas são ricas em estruturas aromáticas.

Liptinita, também denominada de exinita, é derivada de partes das plantas que não passam por humificação, as quais são ricas em hidrogênio, tais como, esporopolenina, resinas, ceras e graxas (ICCP, 2017). Esses macerais possuem a menor refletância entre os grupos e geralmente estão presentes nos carvões em proporções de até 15%. Os macerais do grupo da liptinita são identificados por suas morfologias características, geralmente observadas usando luz fluorescente. O grupo da liptinita apresenta alta concentração de hidrogênio e teores intermediários de carbono e oxigênio. O grupo é caracterizado por um maior número de compostos alifáticos de cadeia longa, menos aromáticos e com uma gama mais ampla de grupos funcionais contendo oxigênio do que outros macerais (GUO; BUSTIN, 1998; WARD; LI; GURBA, 2007, 2008).

Tabela 3.2 - Classificação dos macerais presentes em carvões.

Grupo maceral	Subgrupo	Maceral	Origem	Composição Química	Aparência dos macerais ao microscópio			
Vitrinita	Telovitrinita	Telinita	Tecidos lignocelulósicos em diversos estados de conservação	Teor intermediário de hidrogênio e rico em oxigênio. Teor intermediário de voláteis.				
		Colotelinita						
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita			Preenchimento celular gelificado	Formado a partir de géis coloidais		
		Colodetrinita						
		Corpogelinita						
Gelovitrinita	Gelinita							
Liptinita	Esporinita	Esporos e pólen	Maior teor de hidrogênio e voláteis.					
	Cutínita	Cutículas						
	Resinita	Fluorinita Colloresinita			Secreção de resinas, ceras e óleo essenciais			
	Suberinita	Tecidos suberosos de proteção						
	Clorofilinita	Clorofila						
	Liptodetrinita	Fragmentos de liptinita						
	Alginita	Telalginita Lamalginita			Algas e bactérias			
	Bituminita	Transformações de material algal/bacteriano						
Exsudatinita	Maceral de transformações secundárias que preenche vazios e poros							
Inertinita	Fusinita	Tecidos lignocelulósicos carbonizados ou fortemente desidratados e alterados antes do soterramento	Menor teor de hidrogênio e voláteis. Maior teor de carbono.					
	Semifusinita							
	Inertodetrinita							
	Funginita	Tecidos e esporos de fungos						
	Macrinita	Substâncias húmicas alteradas						
	Micrinita	Resíduo carbonoso granular de origem secundária						
	Secretinita	Secreção das plantas						

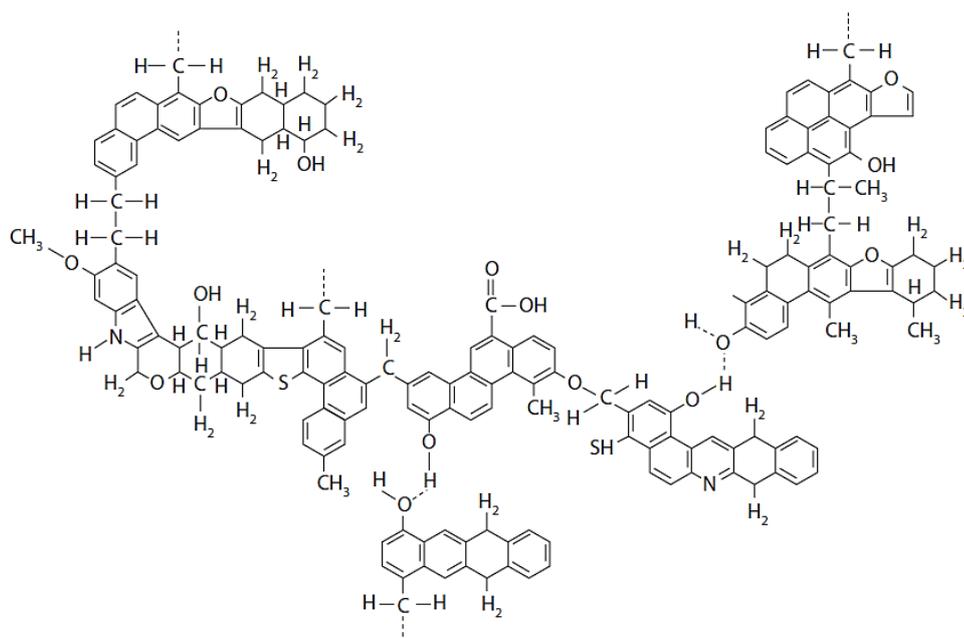
Fonte: (adaptado de RUIZ; CRELLING, 2008; WINANS; CRELLING, 2017). Imagens disponíveis em: petrografiicarbonon.es

Os macerais do grupo da inertinita são derivados de partes de vegetais, que durante o estágio de turfa ou durante a formação do carvão foram intensamente alterados e degradados. Possuem a mais alta refletância entre os grupos macerais. Normalmente o conteúdo de inertinita em carvões varia entre 5 e 40%. No entanto, em alguns carvões esses valores podem ser consideravelmente maiores (PEARSON, 1980; RYAN; GRANSDEN; PRICE, 1997). Os macerais da inertinita apresentam o maior teor de carbono e menor teor de oxigênio e hidrogênio dos grupos macerais (KREVELEN, 1993). Além disso, inertinitas exibem um alto grau de aromatização e condensação, com alto nível de reticulação (ICCP, 2001; WARD; LI; GURBA, 2007, 2008). Um maior detalhamento dos macerais individuais de cada grupo, suas características e propriedades pode ser obtido nas publicações do ICCP (ICCP, 1998, 2017, 2001) e em Ruiz e Crelling (2008).

3.2.2 Estrutura molecular dos carvões

Até meados da década de 1980, a estrutura molecular dos carvões era comumente descrita por "unidades estruturais médias", ou seja, uma ou mais moléculas que pudessem representar a estrutura química média dos carvões. De forma a exemplificar um desses modelos estruturais, a Figura 3.2 apresenta o reconhecido modelo de Solomon *et al.* (1988), produzido a partir da caracterização de um carvão betuminoso (*Pittsburgh seam - EUA*). Esse tipo de modelo estrutural foi construído com base em parâmetros como, a composição elementar, aromaticidade dos átomos de carbono e hidrogênio, tamanho dos clusters aromáticos, entre outros fatores (MARZEC, 2002; SMITH, *et al.*, 1994). De modo geral, observa-se que a estrutura molecular de carvões betuminosos é formada por clusters aromáticos e hidroaromáticos, que são ligados por pontes alifáticas. Além dos átomos de carbono e hidrogênio, a estrutura orgânica dos carvões possui heteroátomos, tais como oxigênio, enxofre e nitrogênio. Os principais grupos funcionais oxigenados que são observados em representações moleculares de vitrinitas são carboxilas, hidroxilas e éter. Nitrogênio ocorre principalmente como aminas e enxofre como tioles e sulfetos em anéis heterocíclicos (ICCP, 2001). No entanto, é interessante destacar que os modelos moleculares apresentados na literatura são em sua vasta maioria representações apenas de macerais do grupo da vitrinita (MATHEWS; CHAFFEE, 2012), ou seja, não abrangem a estrutura do carvão como um todo.

Figura 3.2 - Representação molecular para carvões betuminosos.



Fonte: (SOLOMON, *et al.*, 1988)

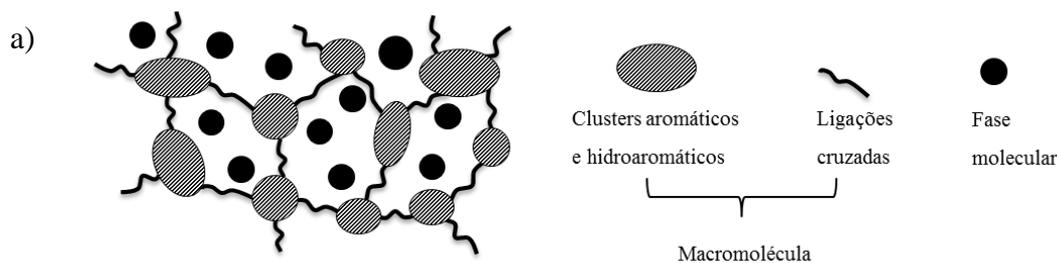
A visão que carvões podem ser representados por uma única unidade estrutural média como a apresentada na Figura 3.2 foi questionada por Given (1984). A observação que instigou os cientistas foi o fato de que a maioria dos polímeros sintéticos é solúvel em solventes orgânicos comuns, mesmo possuindo massas moleculares extremamente elevadas. As exceções insolúveis são polímeros que possuem ligações cruzadas (*cross-links*), que formam redes tridimensionais e que na presença de solventes sofrem inchamento devido à elasticidade da sua rede tridimensional (LARSEN; KOVAC, 1978; LUNCHT, PEPPAS, 1981). Em analogia a essas observações, carvões são parcialmente insolúveis e também apresentam inchamento na presença de certos solventes orgânicos. A partir dessas ponderações e analisando uma série de evidências experimentais, Given (1984) afirma que é inquestionável que a matéria orgânica dos carvões possua natureza polimérica com certo número de ligações cruzadas, formando uma macromolécula.

A Figura 3.3a mostra um esquema do modelo macromolecular de dois componentes (HAENEL, 1992). As áreas hachuradas e que são conectadas por ligações cruzadas são representações da rede macromolecular do carvão, ou também denominada matriz. As pequenas áreas marcadas por círculos pretos representam a fase molecular do carvão, passível de ser removida via extração por solventes. O modelo molecular apresentado por Shinn (1984) (Figura 3.3b) traz uma representação desse tipo de modelo. Assim a estrutura química dos carvões pode ser entendida como uma associação de duas fases. Vale a pena ressaltar que o conceito de fase

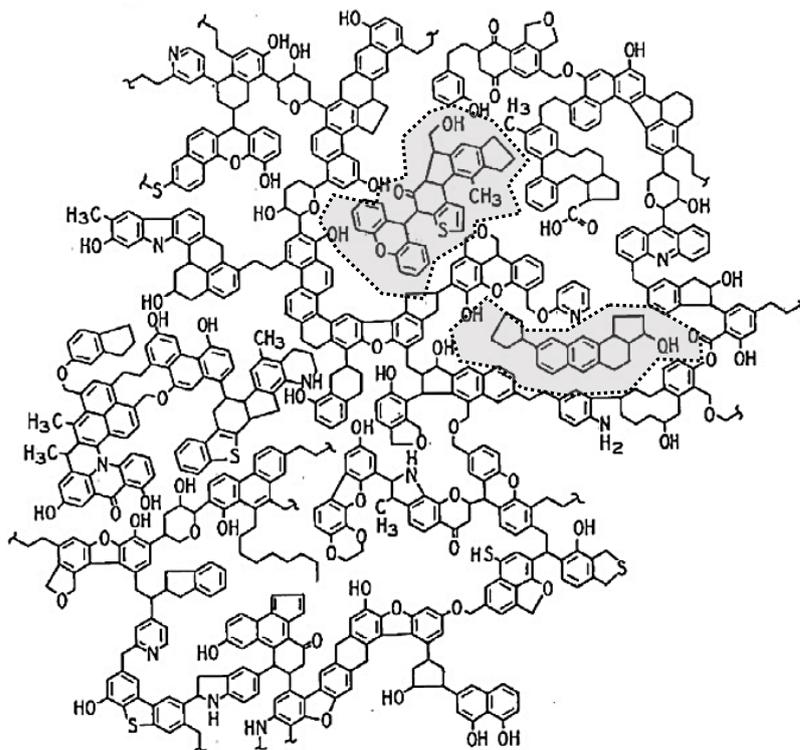
mencionado no texto não tem o mesmo significado termodinâmico definido por Gibbs, mas é amplamente utilizado na literatura pertinente ao tema e por isso será utilizado ao longo do texto.

A parte solúvel dos carvões é composta por moléculas de baixo massa molecular e que estão associadas à macromolécula via ligações covalentes, forças de dispersão, ligações de hidrogênio ou simplesmente por aprisionamento físico (GORBATY, 1994; NISHIOKA; LARSEN, 1990). Essas pequenas moléculas são comumente denominadas na literatura como fase molecular, fase móvel ou betume (DERBYSHIRE *et al.*, 1989; GIVEN, 1984; MARZEC, 1986; SMITH *et al.*, 1994). Muitos compostos contidos na fase molecular de carvão foram identificados por meio de métodos analíticos sofisticados (ZUBKOVA; CZAPLICKA, 2012). Marzec e Schulten, (1994), por exemplo, identificaram aproximadamente 2000 substâncias individuais oriundas de extratos de carvões via espectrometria de massas de ionização por campo. De modo geral, estudos apontam que independente do rendimento de extração e do tipo de solvente utilizado (MARZEC, 2002), a fase molecular é majoritariamente composta por substâncias entre 200-500 Da, enquanto o carvão como um todo apresenta distribuição bimodal de massas moleculares, com picos entre 70-1000 e outro entre 1300-3500 Da (MARZEC; SCHULTEN, 1994; STANGER *et al.*, 2015; TRAN *et al.*, 2016). É interessante destacar ainda que alguns dos compostos identificados na fase molecular dos carvões são utilizados como biomarcadores geoquímicos, os quais auxiliam a entender a origem e a maturação da matéria orgânica em carvões e outros recursos de origem biológica, tais como, petróleo e rochas sedimentares (COSTA *et al.*, 2014). Já a matriz macromolecular é formada por clusters de anéis aromáticos e hidroaromáticos interconectados por ligações cruzadas e algumas pequenas moléculas presas a matriz (destacadas pelas áreas sombreadas). Marzec (1986) supõe que as ligações cruzadas sejam formadas não só por ligações covalentes simples, tais como pontes de metileno (-CH₂-), ligações de éter (-O-) e tioéter (-S-), mas também por fragmentos maiores.

Figura 3.3 - Representação do modelo de duas fases para carvões betuminosos.



b)



Fonte: (adaptado de a) HEANEL, 1992; b) SHINN, 1989).

A extração de carvões via solventes orgânicos é a maneira clássica de se obter uma estimativa entre as quantidades relativas entre macromolécula e fase molecular (GIVEN, 1984; XIE, 2014). Os processos de extração por solventes são classificados em várias categorias, de acordo com o solvente selecionado, a temperatura e pressão de extração (SPEIGHT, 2013; XIE, 2014). Experiências de extração de carvão, realizadas em condições que excluem a ruptura de ligações covalentes, mostram claramente que o teor da parte insolúvel dos carvões depende fortemente do solvente usado no processo de extração (GIVEN, 1984; IINO *et al.*, 1988; MARZEC, *et al.*, 1979; MARZEC, 2002). Os mecanismos de extração e sua relação com as propriedades dos solventes e do meio foi discutida por Marzec *et al.* (1979, 1986 e 2002), Given, (1984), Iino (2000) e Mathews *et al.* (2015).

Além de estudos via extração por solventes orgânicos, o modelo molecular de dois componentes foi amplamente discutido a partir de estudos via ressonância magnética nuclear (RMN) (DERBYSHIRE *et al.*, 1989; GIVEN *et al.*, 1986; LYNCH; WEBSTER, 1979). O interesse dos pesquisadores era definir qual a quantidade relativa entre as duas fases. Experiências utilizando RMN revelaram a presença de pelo menos dois tipos de átomos de hidrogênio nos carvões, os quais, dependendo da diferença de mobilidade (liberdade rotacional), estão associados quer ao componente móvel (fase molecular – alta liberdade rotacional), quer ao componente estático (macromolécula – baixa liberdade rotacional). A

percentagem de fase molecular por este método é, todavia, consideravelmente maior do que normalmente pode ser extraída por solventes orgânicos. Tentou-se explicar esse fato propondo que em processos de extração via solventes, a fase molecular fique parcialmente retida pela rede macromolecular, ou seja, sua real quantidade é superior ao determinado via extração. Além disso, os pesquisadores apontaram a possibilidade de a rede macromolecular apresentar mobilidade parcial como em cadeias laterais longas e segmentos menos reticulados.

Embora existam fortes evidências que suportam o modelo molecular de dois componentes, uma série de questões permanece ainda em debate. O caráter majoritariamente covalente das ligações cruzadas foi questionado por Nishioka, (1992). O autor propôs que em vez de uma estrutura tridimensional e reticulada (composta principalmente por ligações covalentes), carvões são compostos por um agregado de moléculas com variadas massas moleculares, “unidas” preponderantemente por forças intermoleculares (forças associativas). As evidências experimentais que suportam o modelo molecular associativo são o alto rendimento que se obtém em extrações com alguns solventes binários, como por exemplo, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dissulfeto de carbono (IINO et al., 1988). Segundo os autores, o elevado rendimento de extração obtido para inúmeros carvões (rendimentos de até 70%), em condições que excluem a quebra de ligações covalentes, demonstra o baixo teor de ligações covalentes da estrutura dos carvões. Em discussão sobre o tema, Niekerk (2008) cita que possivelmente o mais representativo para a maioria dos carvões betuminosos seja uma combinação entre o modelo de dois componentes e o modelo associado. No entanto, Speight (2013) destaca que o tema é controverso e que ainda está aberto a debates devido às dificuldades experimentais de se diferenciar o caráter das forças que mantêm as moléculas unidas.

Mais recentemente, modelos moleculares tridimensionais de larga escala foram construídos com auxílio computacional e aumentaram a qualidade da representação estrutural de carvões. Maiores detalhes desses estudos podem ser obtidos em (CASTRO-MARCANO *et al.*, 2012; MATHEWS; CHAFFEE, 2012; NIEKERK; MATHEWS, 2010). Maiores detalhes a respeito da estrutura molecular de carvões pode ser obtida em revisões a respeito do tema (MATHEWS; CHAFFEE, 2012; MATHEWS; DUIN; CHAFFEE, 2011).

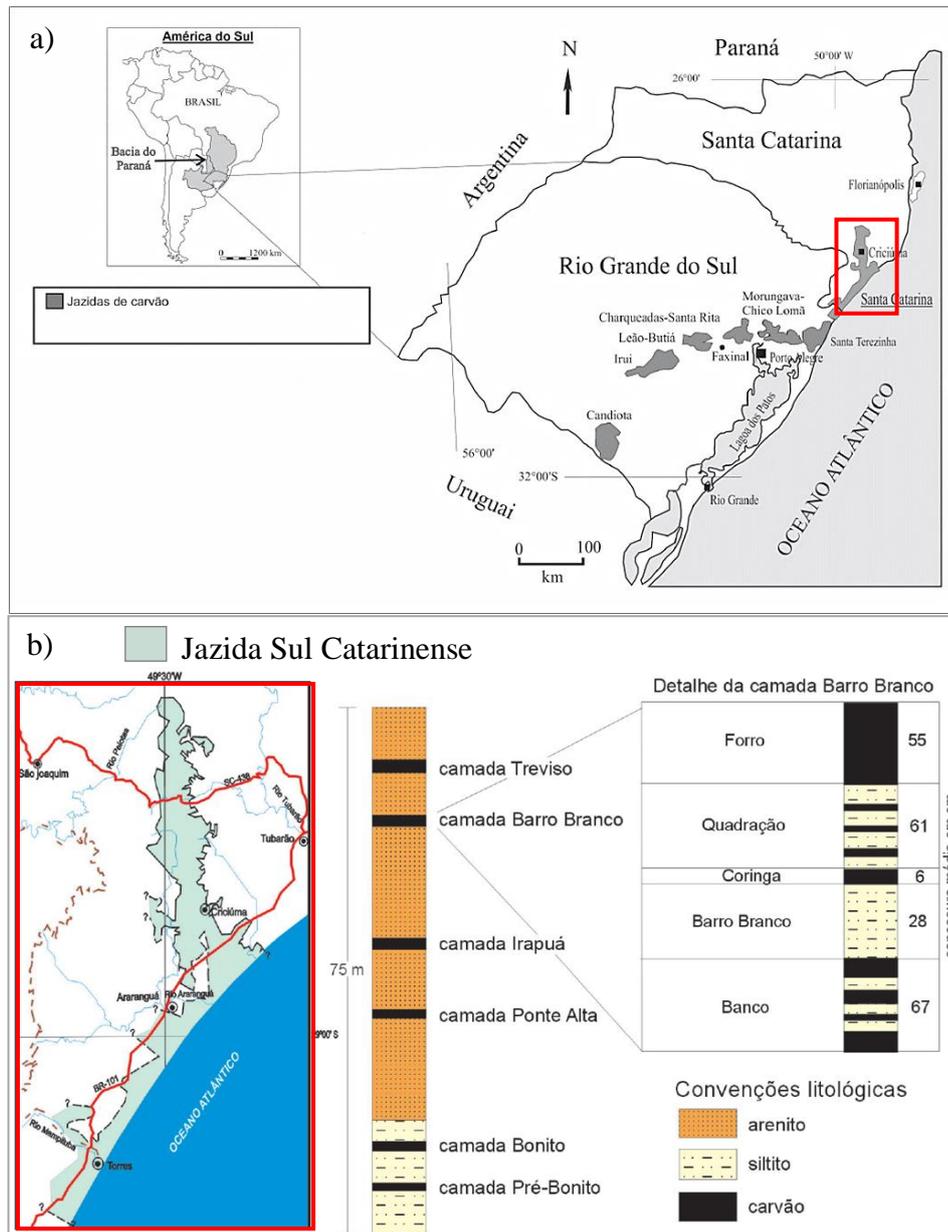
3.3 CARVÃO NO BRASIL

3.3.1 Ocorrência de carvão no Brasil

Existem ocorrências de turfa, linhito e carvão em praticamente todo território brasileiro (CPRM, 2005). Os principais depósitos nacionais de turfa estão localizados em regiões litorâneas, sendo que a reserva total conhecida é de cerca de 1,1 bilhão m³ (volume *in situ*) (FRANCHI; SÍGOLO; MOTTA, 2006). No entanto, atualmente esses recursos possuem pouca relevância econômica. Já os principais depósitos de carvão estão concentrados na bacia sedimentar do Paraná (Figura 3.4a), majoritariamente localizados nos três estados da região sul do Brasil (KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016). As reservas totais (medidas, estimadas e inferidas) nesses depósitos correspondem a cerca de 32 bilhões de toneladas segundo o Departamento Nacional de Pesquisas Minerais (DNPM, 2001). Desse montante, 89% estão localizadas no Rio Grande do Sul, 10% em Santa Catarina e menos de 1% nos estados do Paraná e São Paulo. Kalkreuth *et al.* (2016) e Franchi *et al.* (2006) destacam que as últimas prospecções geológicas realizadas no país datam do início da década de 1980 e que a falta de pesquisas geológica mais abrangentes no país levanta a possibilidade das reservas brasileiras de turfa, linhito e carvão serem substancialmente maiores do que atualmente se conhece.

A Figura 3.4a mostra a localização das principais jazidas de carvão brasileiro. De sul a norte oito jazidas se destacam em importância: Candiota, Iruí, Capané (não destacada no mapa), Leão-Butia, Charqueadas, Morungava-Chico Lomã, Santa Terezinha e Sul Catarinense. Essas jazidas pertencem a Formação Rio Bonito, formação litoestratigráfica composta principalmente de arenitos e siltitos fluviais e marinhos, folhelhos e camadas de carvão de idade do Permiano Inferior, na qual o acúmulo de turfa ocorreu em um ambiente de tipo laguna-barreira (KALKREUTH *et al.*, 2006, 2010; KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016). Maiores detalhes sobre a formação dos carvões brasileiros podem ser obtidos em Marques-Toigo e Corrêa da Silva (1984).

Figura 3.4 - Principais jazidas de carvão no Brasil. a) Jazidas do Rio Grande do Sul e Santa Catarina; b) Jazida Sul Catarinense e detalhamento da camada Barro Branco.



Fonte: a) (adaptado de SIMÃO; KALKREUTH, 2016); b) (adaptado de GOMES *et al.*, 2003)

A Jazida Sul Catarinense (Figura 3.4b) é o depósito de carvão brasileiro mais intensamente explorado. A porção norte da jazida é a que tem maior importância econômica, com intensa produção de carvão. Seu comprimento ultrapassa 85 km, com largura variável entre 5 e 20 km (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003). Já os limites sul-sudeste dessa jazida estão indeterminados por falta de estudos exploratórios, embora exista uma expectativa que a jazida se estenda na plataforma continental (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003; HOLZ; KALKREUTH; ROLIM, 2010). Dez camadas de carvão ocorrem neste depósito, sendo que as camadas Barro Branco, Irapuá e Bonito são as de maior relevância econômica (KALKREUTH

et al., 2010). As coberturas vão de camadas aflorantes até mais de 800 m (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003). Kalkreuth *et al.* (2010) avaliaram amostras dessas três camadas oriundas de 11 diferentes minas. Nas amostras estudadas a espessura média da camada Barro Branco foi estabelecida em 1,8 m, valor semelhante ao descrito por Gomes *et al.* (2003) na Figura 3.4b. A descrição detalhada da camada Barro Branco apresentada na Figura 3.4b mostra um segmento carbonoso na sua base (Banco), podendo ser um folhelho com lentes de carvão (*coaly shale*) ou um carvão rico em matéria mineral (*shaley coal*). Na sequência à camada possui um grande segmento de siltito (Barro Branco). Na parte intermediária da camada observa-se estratos de siltito, arenito e finos estratos de carvão (Coringa e Quadração). Já no topo da camada há um segmento de carvão relativamente espesso (Forro). Um maior detalhamento (reservas, número de camadas, profundidade, etc.) a respeito dessa e das demais jazidas pode ser obtida em (KALKREUTH *et al.*, 2006, 2010; OLIVEIRA; KALKREUTH, 2010; SILVA; KALKREUTH; HOLZ, 2008; GOMES; CRUZ; BORGES, 2003).

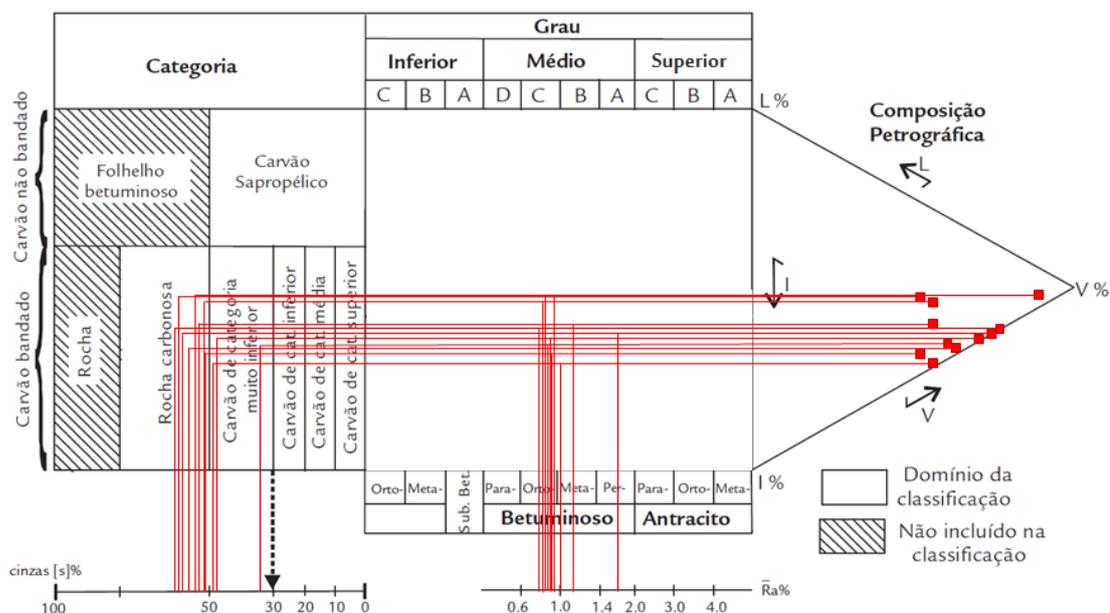
3.3.2 Características dos carvões brasileiros

A composição petrográfica e química dos carvões sul brasileiros foi alvo de inúmeros trabalhos realizados nos últimos anos pelo Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS (COSTA *et al.*, 2014; KALKREUTH *et al.*, 2004, 2006, 2010; OLIVEIRA; KALKREUTH, 2010; SILVA; KALKREUTH; HOLZ, 2008; SIMÃO; KALKREUTH, 2017), os quais foram recentemente resumidos por Kalkreuth *et al.* (2016).

De modo geral, existe uma tendência de nordeste para sudoeste na classificação quanto ao *rank* dos carvões nacionais, variando de betuminosos nas jazidas Sul Catarinense ($R_r = 0,78-0,98\%$) e Santa Terezinha ($R_r = 0,55-1,02\%$) até carvões sub-betuminosos nas jazidas mais a sudoeste, como Leão-Butia e Candiota ($R_r=0,39-0,52\%$) (KALKREUTH *et al.*, 2006, 2010). Devido à influência térmica de intrusões ígneas é possível encontrar em algumas localidades carvões com *rank* mais elevado, podendo até mesmo ser observado a ocorrência de antracitos (KALKREUTH, 2010; LEVANDOWSKI, 2013; SIMÃO; KALKREUTH, 2017). A composição maceral dos carvões da Bacia do Paraná é altamente variada, comumente apresentando teores baixos a moderados de liptinita (< 20 vol.%) e valores intermediários de vitrinita (> 50 vol.%). Em alguns carvões das jazidas Candiota (camada Banco Louco), Sul Catarinense (Bonito) e Santa Terezinha há ocorrência de elevados teores de inertinita (KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016).

Devido à importância da Jazida Sul Catarinense para este estudo, em especial o carvão da camada Barro Branco, mostra-se na Figura 3.5 as variações petrográficas e químicas observadas ao longo da camada (KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016). Nota-se que existe uma grande variação nos componentes macerais do carvão da camada Barro Branco dependendo da sua localização. Conforme será discutido nos Itens 3.6.2 e 3.6.3, componentes macerais tem forte influência sobre o comportamento de carbonização do carvão e na qualidade do coque gerado.

Figura 3.5 - Variação da composição química e petrográfica ao longo da camada Barro Branco.



Fonte: (adaptado de KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016).

Segundo Corrêa da Silva (1989) a topografia irregular dos locais de deposição influenciou a entrada de água e o fornecimento de oxigênio, dando origem a ambientes em que a decomposição anaeróbica de quantidades significativas de material rico em lipídios (algas, esporos, cutículas) causou a impregnação de vitrinitas em carvões brasileiros. Essa impregnação causa a supressão de refletância, levando a dificuldades na determinação do real grau de carbonificação da matéria orgânica (CORRÊA DA SILVA, 1989; KALKREUTH *et al.*, 2004), bem como alterações em propriedades tecnológicas (IGLESIA *et al.*, 2002). Geralmente, a supressão de refletância está associada à presença de vitrinitas perhidrogenadas, as quais são caracterizadas pelo seu elevado nível de hidrogênio em relação ao seu grau de carbonificação (DIESSEL, 1992). Kalkreuth *et al.* (2004) verificaram que carvões da jazida Sul Catarinense contém vitrinitas perhidrogenadas, e que os valores de refletância dessas vitrinitas (R_r) são subestimados em até 0,2%.

Todos os depósitos de carvão brasileiro apresentam alto nível de matéria inorgânica associada (KALKREUTH; LOURENZI; OSÓRIO, 2016). Kalkreuth *et al.* (2006) verificaram um valor médio de 49% no teor de cinzas dos carvões gaúchos das jazidas de Santa Terezinha, Leão-Butiá e Candiota. Já em carvões da jazida Sul Catarinense o valor médio foi de 59% (KALKREUTH *et al.*, 2010). Assim, na totalidade os carvões brasileiros são classificados como de categoria inferior ou até mesmo como folhelhos carbonosos (teor de cinzas > 50%) (ALPERN; SOUSA, 2002). Os altos rendimentos de cinzas nos carvões brasileiros são evidências de inundações frequentes, pelas quais uma quantidade significativa de minerais foi transportada para os ambientes de formação da turfa (KALKREUTH *et al.*, 2010). Para maiores detalhes a respeito da composição química (elementos maiores e menores) e mineralógica da matéria mineral dos carvões nacionais e de produtos de seu beneficiamento pode-se consultar as referências Fallavena *et al.* (2014), Kalkreuth *et al.* (2006, 2010) e Oliveira *et al.* (2012, 2013).

Outro ponto negativo em relação aos carvões nacionais é o seu elevado teor de enxofre, que para os carvões gaúchos o valor médio foi de 1,7% (KALKREUTH *et al.*, 2006), enquanto o para os carvões da Jazida Sul Catarinense variou entre 3,4 e 7,7% (KALKREUTH *et al.*, 2010). O enxofre encontra-se majoritariamente sob a forma pirítica, com apenas pequenas contribuições de enxofre orgânico e sulfático. O conteúdo de enxofre em carvões reflete as condições paleoambientais sob as quais a turfa foi formada (DIESSEL, 1992). Assim, os teores elevados de enxofre pirítico dos carvões brasileiros são sinais da formação de turfa sob influência de água marinha, uma vez que turfás formadas em ambientes de água doce tendem a apresentar menores concentrações de enxofre com predominância de enxofre orgânico (KALKREUTH *et al.*, 2010).

Em relação à caracterização metalúrgica dos carvões nacionais pouco se conhece. Essa caracterização geralmente é realizada a partir de uma série de testes de carbonização (vide Item 3.5) que visam avaliar o nível de fluidez/fusibilidade, aglutinação e contração/dilatação do carvão. A partir do conjunto dessas informações é possível julgar a capacidade de um determinado carvão produzir coque. Em geral, a única informação que se possui em relação às propriedades metalúrgicas dos carvões nacionais é o índice de inchamento livre (*Free Swelling Index - FSI*). Outra dificuldade em se avaliar as propriedades metalúrgicas desses carvões é o alto teor de matéria mineral de carvões *run of mine (ROM)* e da maioria dos produtos de beneficiamento, fato que interfere diretamente nos resultados de caracterização metalúrgica. Assim, a caracterização via FSI para um carvão com cerca de 50% de cinzas é pouco

informativa, pois mesmo carvões com alto poder aglutinante/coqueificante apresentariam índices baixos nessas condições. A Tabela 3.3 apresenta o índice de inchamento livre de carvões brasileiros para produtos beneficiados em teores entre 10-20% de cinzas, os quais representam possíveis frações metalúrgicas. Nota-se que a camada Barro Branco e a camada ST4 das jazidas Sul Catarinense e Santa Terezinha, respectivamente, apresentam forte capacidade aglutinante. Já os carvões sub-betuminosos do RS se enquadram em carvões de fraco poder aglutinante ou mesmo sem qualquer capacidade aglutinante.

Tabela 3.3 - Índice de inchamento livre de frações metalúrgicas dos carvões brasileiros.

Jazida	Camada/Mina	% cinzas	FSI	Fontes
Sul Catarinense	Barro Branco	17,0	4,5	(GOMES; CRUZ; BORGES, 2003)
	Bonito	17,2	1	(MARCELO <i>et al.</i> , 2017)
Santa Terezinha	ST4	15,0	5	(GOMES; CRUZ; BORGES, 2003)
Morungava-Chico Lomã	CL2	12,8	2,5	(OSÓRIO,1997)
	CL6	10,8	2,5	
Leão-Butiá	Leão I	18,0	0	(GOMES; CRUZ; BORGES, 2003)
	Leão 2	18,0	0	(RAPOSO, 2015)

Devido ao seu histórico de utilização na produção de coque nacional, o carvão da camada Barro Branco possui informações mais detalhadas com respeito às suas características metalúrgicas. Segundo a literatura (JARDIM, 2013), esse carvão apresenta elevada fluidez (>30000 ddpm), largo intervalo plástico (> 100 °C) e alta dilatação máxima (125%) (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003). Carvões com tais propriedades tendem a ser extremamente valorizados industrialmente, pois devido a suas elevadas propriedades termoplásticas auxiliam a viabilização de misturas mais ricas em materiais inertes.

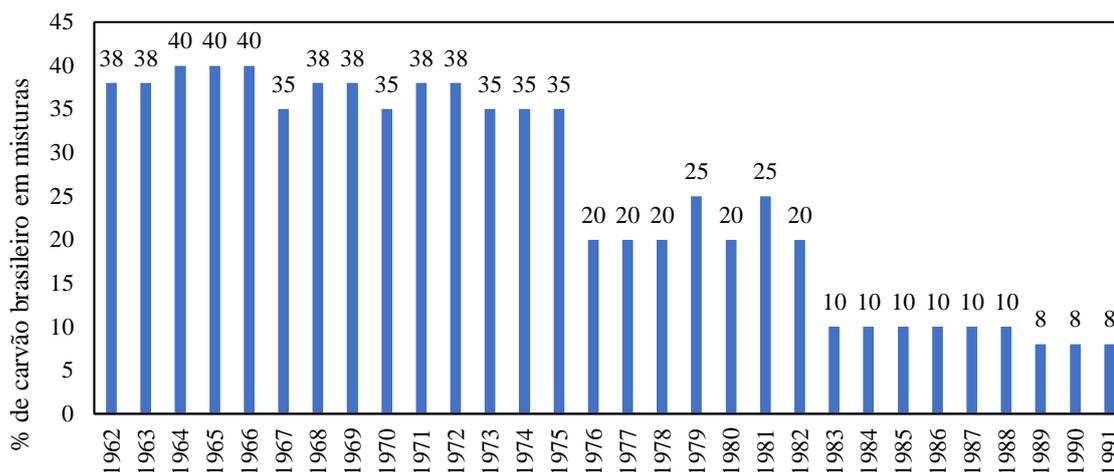
3.3.3 Uso de carvão brasileiro na siderurgia

No Brasil são produzidas cerca de 11,2 milhões de toneladas de carvão *ROM* anualmente (ABCM, 2016), sendo que desse montante 52% são revertidas em produtos vendáveis após beneficiamento. Cerca de 90% desse carvão é destinado para o setor de geração de energia elétrica e o restante é praticamente todo utilizado como combustível em diversos processos industriais. Atualmente, apenas uma pequena parcela do carvão de Santa Catarina (2,3 mil toneladas/ano) é destinada para a produção de coque de fundição. No entanto, o principal consumidor de carvão no Brasil é o setor siderúrgico, que demanda por ano cerca de 14,2

milhões de toneladas de carvão (IABr, 2017). Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME, 2017), no período de janeiro a setembro de 2017 o Brasil gastou cerca de 2,8 bilhões de reais com importação de carvões para siderurgia, o que representou 47% da pauta de importações do setor mineral brasileiro. Os carvões utilizados pelas siderúrgicas brasileiras são provenientes principalmente dos Estados Unidos, Austrália, Colômbia, Canadá e Moçambique.

Embora carvões nacionais não sejam atualmente utilizados na siderurgia, o setor já foi um importante consumidor da matéria-prima brasileira. A Figura 3.6 mostra a evolução do percentual aproximado de carvão nacional utilizado em misturas para a produção de coque em siderúrgicas brasileiras entre os anos de 1962 e 1991 (JARDIM, 2013). O carvão utilizado durante esse período era proveniente majoritariamente da camada Barro Branco, sendo que até a metade da década de 1970 era responsável por cerca de 40% da demanda de carvões siderúrgicos. Dois pontos importantes fortaleciam o mercado de carvões no Brasil durante esses anos, primeiro a obrigatoriedade de consumo imposta pelo governo as siderúrgicas e segundo um programa de subsídios ao setor de mineração de carvão (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003). Além de aspectos políticos/econômicos, é possível especular que o uso de percentuais tão elevados de carvão nacional pelas siderúrgicas brasileiras era viável devido a uma série de fatores técnicos. Dentre esses fatores, pode-se destacar: (i) a maior qualidade do minério utilizado nesse período, a qual permitia o uso de coques com maior percentual de cinzas sem que o volume de escória nos altos-fornos fosse considerado excessivo; (ii) menor volume dos altos-fornos e (iii) ausência de sistemas de injeção de carvão pulverizado, ambos fatores resultam em menor exigência de qualidade do coque; (iv) maior flexibilidade em relação ao limite máximo de enxofre em aços; etc. Contudo o corte de subsídios e a desregulamentação da obrigatoriedade de uso de carvão nacional no início da década de 1990 levaram as siderúrgicas brasileiras a recorrerem totalmente ao carvão mineral importado. Após esse período não houve mais a utilização de carvão nacional pela siderurgia, embora algumas empresas já tenham sondado o mercado (CALDEIRA, 2013).

Figura 3.6 - Histórico de consumo de carvão nacional pelas usinas siderúrgicas brasileiras.



Fonte: (adaptado de JARDIM, 2013)

O Laboratório de Siderurgia da UFRGS (LaSid), em parceria com outros laboratórios e institutos de pesquisa, vem ao longo dos últimos anos avaliando o potencial de carvões brasileiros para uso siderúrgico e traçando perspectivas futuras para aproveitamento da matéria-prima nacional (CGEE, 2012). Em campo laboratorial, carvões do Rio Grande do Sul (Faxinal e Leão-Butiá) foram caracterizados e avaliados com relação ao seu uso para injeção em altos-fornos (KALKREUTH *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2010; OSÓRIO *et al.*, 2006; 2008). As pesquisas revelaram que os carvões gaúchos são adequados para *PCI*, embora necessitem ser misturados a carvões de mais baixa cinza e enxofre para não afetarem o desempenho dos altos-fornos. Como fator positivo, carvões gaúchos apresentaram elevada combustibilidade em comparação a importados. Todavia, apesar dos resultados animadores não foram realizados testes industriais com esses carvões. Atualmente, o LaSid está desenvolvendo estudos com carvões nacionais em um simulador da zona de combustão dos altos-fornos. Esse equipamento apresenta características únicas no mundo e permitirá a avaliação dos carvões gaúchos em condições semelhantes às encontradas em altos-fornos (BARBIERI *et al.*, 2017).

Conforme mencionado anteriormente, grande parte das reservas de carvões brasileiros não possui propriedades coqueificantes. Essa talvez seja uma das justificativas para o limitado número de estudos de utilização voltados à área de coqueria. Contudo, atualmente é prática comum na indústria a introdução de carvões com pouca ou nenhuma capacidade coqueificante em misturas. Nesse sentido, Osório (1997) avaliou em escala piloto a possibilidade técnica do uso de carvões fracamente coqueificantes da jazida de Chico-Lomã. O autor mostrou a viabilidade de utilização dos carvões das camadas CL2 e CL6, principalmente em substituição a carvões com poucas propriedades coqueificantes, os quais são usualmente utilizados na

fabricação de coque. Nessas condições, o uso do carvão nacional chegou até 10% sem ocasionar alterações na qualidade do coque.

Conforme discutido no item anterior, os carvões da jazida de Santa Terezinha e da camada Barro Branco são aqueles que apresentam as melhores propriedades para aproveitamento na fabricação de coque. As pesquisas realizadas até o presente momento com carvões da jazida de Santa Terezinha se concentraram apenas a uma breve caracterização metalúrgica em furos de sondagem (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003), sendo necessário maiores estudos para conhecer o comportamento de coqueificação do carvão. Além disso, essa jazida não é atualmente minerada devido ao alto custo de sua exploração, uma vez que as camadas estão em profundidade aproximada de 300-1000 m (KALKREUTH *et al.*, 2006). Contudo, Borges *et al.* (2003) destaca que a partir dos estudos de sondagem essa jazida oferece alto rendimento de fração metalúrgica (60% com 15% de cinzas e 1% enxofre), o melhor entre as camadas brasileiras. Soma-se a isso o fato de algumas amostras terem apresentado elevada fluidez, fato que pode representar grande atrativo para indústria. Já o carvão da camada Barro Branco não vem sendo aproveitado pelo setor siderúrgico e não há ocorrência de estudos recentes buscando seu aproveitamento para a fabricação de coque.

Cabe ressaltar ainda que carvões brasileiros já foram testados e utilizados com sucesso em processos siderúrgicos fora dos altos-fornos, como em redução direta e redução fusão (CGEE, 2012; CHATTERJEE, 1993; SCHERER, 2013). Os carvões da mina do Recreio e Charqueadas, com cerca de 30% de cinzas, foram utilizados com sucesso no processo de redução direta SL/RN da extinta Aços Finos Piratini, atualmente usina de aços especiais do grupo Gerdau no Rio Grande do Sul (CGEE, 2012). Outra interessante experiência com carvões brasileiros na siderurgia foram testes realizados na década de 80 em processo de redução-fusão, atualmente denominado Corex (CHATTERJEE, 1993; SCHERER, 2013). Nesses testes carvões brasileiros de Santa Catarina e Rio Grande do Sul foram considerados adequados para a produção de ferro primário. No entanto, atualmente o Brasil não possui rotas de produção de aço via redução direta e redução-fusão.

3.4 O PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO

O processo de carbonização consiste basicamente no aquecimento de carvões em ausência de oxigênio até temperaturas elevadas, resultando na formação de gases (condensáveis e não condensáveis) e de um sólido denominado de char ou coque. A formação de coque está

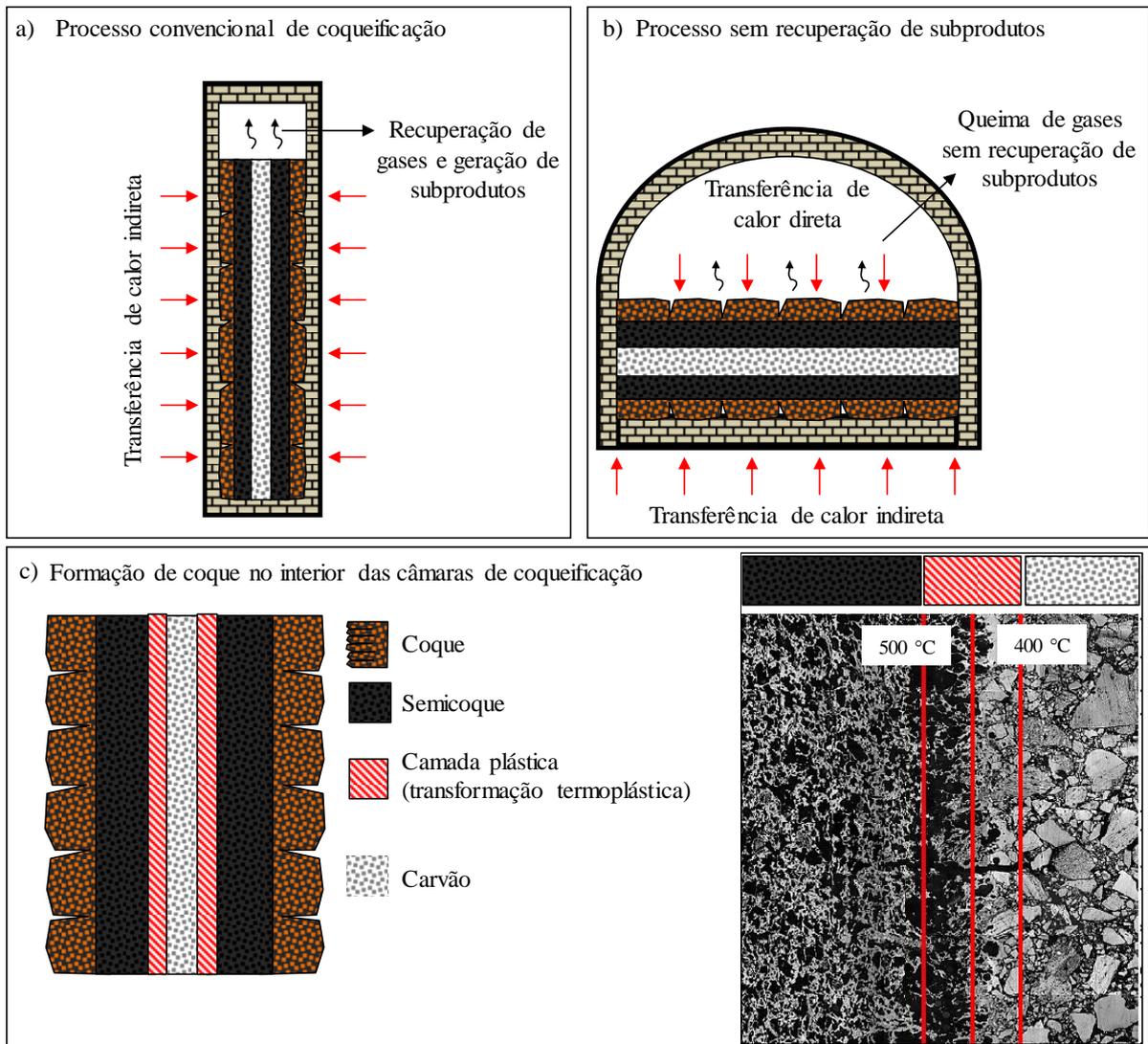
condicionada a carbonização (coqueificação) de carvões de *rank* específico, os quais durante aquecimento, apresentam uma transição termoplástica, na qual ocorre grande liberação de voláteis e a formação de uma fase líquida metaestável (fase plástica). A transição termoplástica dos carvões coqueificáveis garante as condições para a formação de uma massa carbonosa coerente e de alta resistência, característica essencial para seu uso em altos-fornos. Já carvões que não apresentam transição termoplástica, e por isso possuem pouca ou nenhuma capacidade aglutinante, são considerados não coqueificáveis e o produto formado a partir de sua carbonização é chamado de char (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

Industrialmente, o processo de coqueificação é dividido majoritariamente em duas categorias: processo convencional, com recuperação de subprodutos (*by products*) e processo sem recuperação de subprodutos (*non-recovery*), sendo que esse último pode ser com ou sem recuperação de calor (MADIAS; CORDOVA, 2011). No processo convencional (Figura 3.7a), os carvões são aquecidos de forma indireta através de paredes refratárias e os gases gerados a partir da sua degradação térmica são direcionados para fora da câmara de coqueificação. A fração condensável dos gases é transformada posteriormente em subprodutos e a fração não condensável é utilizada como fonte de energia na usina. Já no processo sem recuperação de subprodutos (Figura 3.7b), os gases são parcialmente queimados no interior da câmara de coqueificação, transferindo o calor de combustão diretamente a carga de carvão. A queima completa dos gases de coqueificação ocorre em canais que ficam localizados abaixo da câmara de coqueificação, transferindo calor de forma indireta a carga. Em alguns casos, o calor sensível dos gases é aproveitado para geração de energia (*heat-recovery*). Maiores detalhes a respeito de ambos os processos podem ser apreciados em (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; MADIAS; CORDOVA, 2011).

As principais mudanças químicas e físicas dos carvões durante o processo de coqueificação ocorrem em temperaturas entre 400 e 500 °C. A imagem na Figura 3.7c ilustram esse momento para um leito de partículas de carvão sob aquecimento (observação feita em seção polida de um ensaio de coqueificação interrompido). Nota-se que a partir de 400 °C, as partículas de carvão perdem sua forma, gerando uma estrutura porosa. Isso é resultado da transformação termoplástica que carvões coqueificáveis sofrem ao serem aquecidos. Essa transformação é acompanhada pela desvolatilização dos carvões, formação de uma fase líquida (fase plástica) e pelo inchamento da estrutura dos carvões. A fase plástica se mantém líquida até temperaturas próximas a 500 °C, onde devido a uma série de reações químicas ocorre a ressolidificação do material e formação de uma massa carbonosa coerente com estrutura porosa

(semicoque). O progressivo aquecimento do semicoque até temperaturas próximas a 1000 °C faz com que a estrutura carbonosa aumente sua organização às custas de perda de compostos voláteis, resultando finalmente na formação de coque.

Figura 3.7 - Processo de coqueificação em fornos industriais. a) Processo convencional de coqueificação; b) Processo de coqueificação sem recuperação de subprodutos; c) Formação do coque no interior dos fornos.



Fonte: c) (imagem de ensaio de coqueificação interrompido CURRAN, 2009).

No interior da câmara de coqueificação, o processo de carbonização é controlado pela transferência de calor das paredes do forno em direção ao centro da carga. A taxa de aquecimento dos carvões varia ao longo do eixo horizontal (processo convencional) ou vertical (processo sem recuperação de subprodutos), criando um gradiente térmico. Logo, os fenômenos de coqueificação são regidos de acordo com o avanço da temperatura em direção ao centro da carga (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Assim, a coqueificação dos carvões no interior dos

fornos se inicia pela periferia, criando duas frentes de coqueificação que se movimentam em sentidos opostos (Figura 3.7c) até se encontrarem no centro da carga.

3.5 FUNDAMENTOS DO FENÔMENO TERMOPLÁSTICO EM CARVÕES

Conforme mencionado no Item anterior, durante aquecimento carvões coqueificáveis passam por uma transição termoplástica, a qual é caracterizada pelos fenômenos de desvolatilização, formação de fase plástica, inchamento e ressolidificação. Essa transição tem papel fundamental na formação da estrutura do coque, controlando majoritariamente sua qualidade. A seguir os fundamentos desses fenômenos serão didaticamente apresentados de forma separada e discutidos em maior profundidade.

3.5.1 Desvolatilização

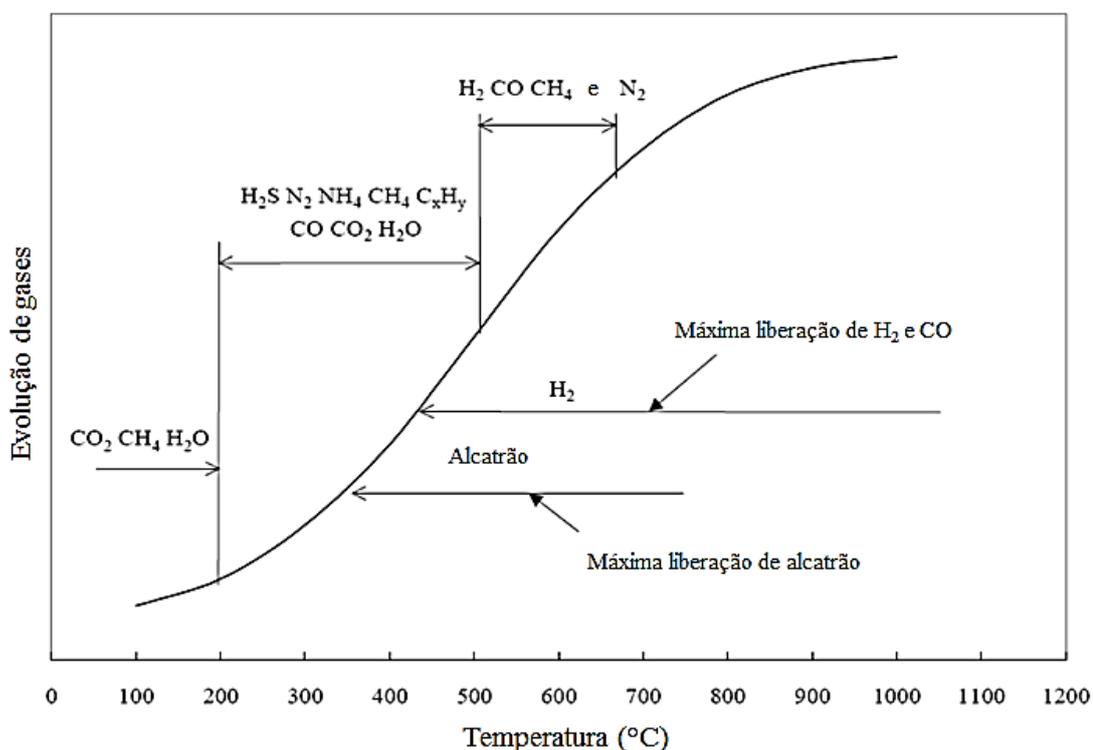
O termo desvolatilização refere-se à liberação de matéria volátil por decomposição térmica do carvão (SAXENA, 1990). Cabe inicialmente destacar que a desvolatilização, quando ocorre na presença de um gás inerte é denominada pirólise. Contudo, desvolatilização e pirólise são geralmente tratadas como sinônimos na literatura devido ao comportamento semelhante do carvão em ambos os processos (YU; LUCAS; WALL, 2007).

De modo geral, a desvolatilização de carvões ocorre devido a uma série de reações complexas, as quais envolvem a quebra de ligações químicas, vaporização e condensação/reticulação de compostos. Como resultado, parte da massa dos carvões é transformada em gás, o qual pode ser parcialmente condensado em temperatura ambiente, gerando um líquido denominado alcatrão. O perfil de desvolatilização dos carvões é dependente de fatores como, o tipo (componentes macerais) e o *rank* do carvão, a taxa de aquecimento, temperatura máxima a qual o material é submetido, tempo de residência no pico de temperatura, pressão e tamanho de partícula (SAXENA, 1990; SEEBAUER; PETEK; STAUDINGER, 1997; STREZOVIS; MORRISON; NELSON, 2007).

A desvolatilização de carvões pode ser dividida em dois estágios, desvolatilização primária, a qual ocorre em temperaturas próximas a 400-500 °C e desvolatilização secundária, a qual ocorre em temperaturas superiores a 500 °C (ALONSO *et al.*, 2001; SAXENA, 1990; SOLOMON; FLETCHER; PUGMIRE, 1993). Contudo, é possível observar certo nível de desvolatilização dos carvões em temperaturas inferiores a 400 °C. Essa desgaseificação é resultado da liberação de gases oclusos em sua estrutura, como dióxido de carbono, metano e

água, que são removidos em temperaturas inferiores a 200 °C (SAXENA, 1990). Além disso, em temperaturas entre 200-400 °C pode existir certo nível de condensação de compostos, resultando na evolução de moléculas de dióxido de carbono e água. Em temperaturas entre 400-500 °C ocorre a desvolatilização primária, na qual a maior parte da matéria volátil dos carvões é despreendida. Nessa etapa são gerados majoritariamente alcatrão, gases não condensáveis, tais como, CO, CO₂, CH₄, C_xH_y, H₂O (SOLOMON; SERIO; SUUBERG, 1992) e compostos com nitrogênio e enxofre (STREZOV; MORRISON; NELSON, 2007). Em temperaturas acima de 500 °C se inicia a desvolatilização secundária, na qual o char/semicoque formado desgaseifica, com liberação majoritária de H₂, CO, CO₂ e CH₄. A Figura 3.8 mostra os principais compostos gerados na desvolatilização de carvões betuminosos (STREZOV; MORRISON; NELSON, 2007).

Figura 3.8 - Perfil típico de evolução de gases e alcatrão durante a desvolatilização de carvões.



Fonte: (STREZOV; MORRISON; NELSON, 2007).

Os mecanismos da desvolatilização foram discutidos por (SOLOMON; SERIO; SUUBERG, 1992). Esses pesquisadores resumiram o processo químico envolvido na desvolatilização dos carvões em 9 etapas, discutidas abaixo:

- Etapas 1-3 (pré-desvolatilização primária): entre as temperaturas de 200 a 400 °C, 3 processos ocorrem fundamentalmente, ruptura das ligações de hidrogênio (Etapa 1), vaporização e

transporte da fase molecular não covalentemente ligada (Etapa 2) e reticulação em baixa temperatura em carvões com mais de 10% de oxigênio (Passo 3).

- Etapas 4-8 (desvolatilização primária): no início da etapa de pirólise primária ocorre a ruptura das pontes mais fracas que interligam as estruturas macromoleculares (Etapa 4), levando a produção moléculas menores (despolimerização). Essas moléculas retiram hidrogênio dos compostos hidroaromáticos ou alifáticos, aumentando assim a concentração de hidrogênio aromático (Etapa 5). Essas moléculas serão liberadas na forma de alcatrão caso haja condições para serem vaporizadas e transportadas para fora da partícula (etapa 6). Nesse intervalo de temperaturas, as reações de reticulação (Etapa 7) são ligeiramente mais lentas que a ruptura das pontes que interligam as moléculas. O outro evento que ocorre ainda durante a pirólise primária é a decomposição de grupos funcionais com liberação de gases (Etapa 8). São liberados principalmente CO₂, gases alifáticos leves, CH₄ e H₂O. A liberação de CH₄, CO₂ e H₂O pode produzir reações de reticulação. As reações de reticulação são importantes para determinar a liberação de alcatrão e impactam direto nas propriedades termoplásticas do carvão. O fim da pirólise primária ocorre quando o hidrogênio proveniente da porção aromática ou alifática do carvão está esgotado.

- Etapas 8-9 (desvolatilização secundária): durante a pirólise secundária há formação adicional de gases (Etapa 8), com liberação de metano (a partir de grupos metil), HCN a partir de compostos de nitrogênio, CO de ligações de éteres e H₂ a partir da condensação dos anéis aromáticos (Etapa 9). Por fim, em temperaturas acima de 1000 °C a desvolatilização é praticamente cessada.

Revisões sobre os mecanismos e os aspectos cinéticos do processo de desvolatilização de carvões podem ser encontradas nas literaturas (GAVALAS, 1982; SAXENA, 1990; SOLOMON; FLETCHER; PUGMIRE, 1993)

3.5.2 Formação da fase plástica

Conforme já mencionado, carvões coqueificáveis ao serem aquecidos até temperaturas próximas a 400 °C sofrem severas transformações físicas e químicas, que resultam na formação de líquido. Existe uma grande quantidade de formas descritas na literatura para descrever esse líquido, sendo os mais comuns: alcatrão, fase plástica, betume ou ainda metaplasto (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Essa fase não é resultado apenas de um simples processo físico de fusão do carvão, mas sim de um complexo sistema de reações químicas. O surgimento dessa

fase líquida intriga pesquisadores há mais de um século e até hoje não se pode dizer que a ciência tenha explicado por completo o fenômeno. O que se sabe é que o surgimento de fase plástica está intimamente relacionado às propriedades dos carvões, tais como, *rank* e composição maceral, que por sua vez descrevem a composição molecular dos carvões. A relação entre essas propriedades e o surgimento da fase plástica será detalhada no Item 3.6. Por hora se fará uma breve descrição do fenômeno.

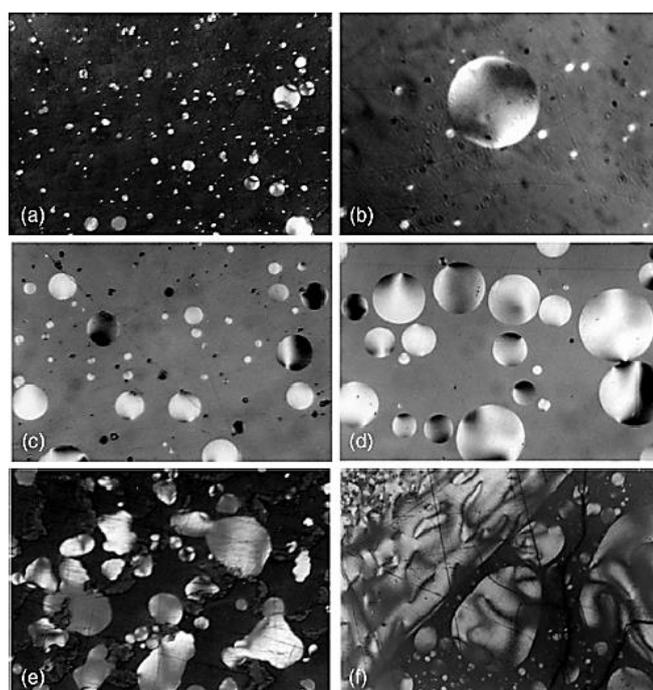
Alguns pesquisadores afirmam que o início da formação da fase plástica em carvões seja causado pela simples fusão de compostos (LYNCH et al., 1988), ou seja, sem que ocorram reações pirolíticas. No entanto, o progressivo aumento da temperatura leva a degradação térmica da estrutura química do carvão, com formação de compostos líquidos nas condições de carbonização. O surgimento dessa fase líquida não ocorre de forma homogênea, assim o progressivo aumento de temperatura leva a um contínuo aumento da sua concentração. Outro ponto importante de se salientar é que, devido à heterogeneidade da constituição química dos carvões, a formação de fase líquida não ocorre como resultado da degradação integral da massa carbonosa, mas sim de uma parte dela. Em geral, macerais do grupo da inertinita não apresentam a formação de líquido. Assim, mesmo para carvões coqueificáveis parte da massa carbonosa permanece sólida durante todo o processo de carbonização (inertes), sofrendo apenas desvolatilização. Durante a carbonização, o aumento de temperatura além provocar uma elevação da concentração de fase plástica também resulta na diminuição da viscosidade do líquido formado. Esses dois fatores associados levam o carvão a apresentar caráter fluído.

Como resultado da formação da fase plástica e da desvolatilização dos carvões (que possui taxa máxima durante o intervalo termoplástico) ocorre um aumento de pressão de gás no interior da massa plástica, levando à formação de bolhas e ao inchamento da estrutura carbonosa (DUFFY *et al.*, 2013; DUFFY; MAHONEY; STEEL, 2009; STEEL *et al.*, 2014). O material que compõe a fase plástica sofre reações pirolíticas ao longo da carbonização e tende a se decompor, gerando gás ou sólido. Logo, a fase plástica tem caráter instável e sua progressiva decomposição é acompanhada por um aumento da organização da estrutura carbonosa, resultando em aumento da viscosidade da massa plástica. Em temperaturas próximas a 500 °C o nível de decomposição da fase plástica é tal que a massa carbonosa é completamente transformada em sólido (char/semicoque).

3.5.3 Ressolidificação da fase plástica

Marsh *et al.* (1973, 1980, 1989) descrevem o mecanismo de ressolidificação em carvões a partir da teoria dos cristais líquidos, também denominada mesofase. A formação de mesofase pode ser facilmente observada a partir da carbonização de piche. Na Figura 3.9a-f é possível observar a partir de imagens obtidas por microscopia ótica o surgimento (a-b), crescimento (c-d) e coalescimento (e-f) da mesofase (regiões circulares nas imagens a e b) no interior da fase líquida. Brooks e Taylor (1965) foram os primeiros a relatar a formação de mesofase em coques naturais. Em carvões, a formação de cristais líquidos se dá a partir da fase plástica (MARSH, 1973; MARSH; CLARKE, 1989; MARSH; NEAVEL, 1980). Esses cristais líquidos são em essência regiões no interior da fase líquida que apresentam certo alinhamento de moléculas poliaromáticas. Assim, a sucessão das etapas de nucleação, crescimento e coalescimento da mesofase resulta na ressolidificação dos carvões.

Figura 3.9 - Formação e crescimento de mesofase (cristais líquidos) durante a carbonização de piche.



Fonte: (RUIZ; CRELLING, 2008). Fotos com 215 μm de largura.

O desenvolvimento da mesofase é determinante na formação da textura ótica do coque (microtextura) (FORTIN; ROUZAUD, 1994; MORELAND; PATRICK; WALKER, 1988; PATRICK; REYNOLDS; SHAW, 1973; PATRICK; WALKER, 1991), a qual tem papel fundamental sobre suas propriedades tecnológicas (FLORES *et al.*, 2017). Marsh *et al.* (1989) destacam três pontos favoráveis com relação ao desenvolvimento e crescimento da mesofase em carvões: (I) fase plástica menos viscosa (maior fluidez), pois aumenta a mobilidade da

mesofase; (II) maior aromaticidade do carvão, pois resulta em moléculas mais planares que tem maior facilidade em se alinhar; (III) menor quantidade de grupos funcionais reativos, uma vez que esses induzem a reações de reticulação inibindo a formação e coalescimento da mesofase.

3.6 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO FENÔMENO TERMOPLÁSTICO

Devido à grande heterogeneidade dos carvões e a complexidade dos fenômenos envolvidos durante sua carbonização, um vasto número de testes foi desenvolvido para descrever, sob diferentes pontos de vista, o estágio termoplástico dos carvões e sua consequente capacidade de formação de coque. Em sua vasta maioria esses testes têm caráter empírico e são utilizados na comparação entre carvões. Convenientemente pode-se agrupar esses testes em três grupos: testes de fluidez/fusibilidade (viscosidade aparente), testes de capacidade aglutinante e testes de dilatação/contração (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Métodos de avaliação do fenômeno termoplástico de carvões.

	Métodos de avaliação	Descrição
Testes de fluidez ou fusibilidade	Plastometria Gieseler	Fluidez e temperaturas características de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação
	Plastometria Sapozhnikov	Espessura da camada plástica e percentual de contração
	Reometria	Propriedades viscoelásticas do carvão durante carbonização
	¹ H RMN	Percentual de fase líquida e sólida e grau de mobilidade da fase líquida
Testes de aglutinação	Índice de inchamento livre (FSI ou CSN)	Inchamento das partículas de carvão quando submetidas a aquecimento rápido
	Gray-King teste	Inchamento e capacidade de aglutinar partículas inertes
	Roga teste	Capacidade de aglutinar partículas inertes
Testes de contração e dilatação	Dilatometria (Audibert-Arnu)	Contração/dilatação e temperaturas características

3.6.1 Testes de fluidez ou fusibilidade

A Tabela 3.4 mostra quatro importantes testes que tem por objetivo avaliar a formação de fase plástica em carvões. Os testes de plastometria Gieseler, Sapozhnikov e reometria são em

essência testes reológicos, ou seja, medem as deformações e fluxos que um leito de partículas de carvão sob tensão e aquecimento apresenta. Já o teste de ressonância magnética nuclear de alta temperatura ($^1\text{H RMN}$) mede a fusibilidade do carvão a partir da estimativa de mobilidade dos átomos de hidrogênio (LYNCH *et al.*, 1988; SAKUROVS, 2000; SAKUROVS *et al.*, 1987; SAKUROVS; LYNCH; MAHER, 1994).

O plastômetro Gieseler é sem dúvida o método mais utilizado para medir e caracterizar a fluidez de carvões e com maior aceitação industrial (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; OSBORNE, 2013). O teste mede a resistência que uma massa de carvão pulverizada oferece frente à rotação de um agitador, o qual é mantido sob torque constante (fluxo cisalhante permanente). No procedimento padrão (ISO 10329 e ASTM D2639), o carvão é aquecido a uma taxa de 3 °C por minuto entre temperaturas de 350 a 500 °C. Em baixas temperaturas, a massa sólida imobiliza completamente o eixo do agitador. À medida que a fase líquida é formada a resistência do leito de partículas diminui e se inicia a rotação do agitador. O aumento da temperatura eleva a quantidade e reduz a viscosidade da fase plástica, tornando a massa carbonosa mais fluida, levando o agitador a atingir uma taxa máxima de rotação. Então, à medida que a ressolidificação ocorre, a velocidade de rotação é progressivamente reduzida, eventualmente parando quando a massa de carvão é majoritariamente convertida em semicoque. As rotações do agitador durante o intervalo plástico são medidas em divisões de dial por minuto (1 dial = 3,6°). O teste permite avaliar as temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação, além do valor de máxima fluidez dos carvões.

A plastometria Sapozhnikov é amplamente difundida em países do leste europeu e na China (LU; LAMAN, 2012; LU; DEVASAHAYAM; SAHAJWALLA, 2013). O teste consiste no aquecimento unidirecional de um leito de partículas de carvão, o qual é submetido a uma carga constante. No interior da carga é introduzida uma agulha, com a qual se faz a medida de resistência do leito. Duas informações principais são derivadas do ensaio, dilatação/contração (x) e espessura da camada plástica (y). Verifica-se que carvões tipicamente coqueificáveis apresentam espessura de camada plástica entre 15-30 mm (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; LU; LAMAN, 2012).

Testes de reometria são comumente utilizados na caracterização de materiais poliméricos. Em carvões, o teste foi utilizado pela primeira vez por Nomura *et al.*, (1999) para a caracterização viscoelástica do carvão durante aquecimento. O teste consiste em aquecer uma pequena pastilha de carvão que fica pressionada entre pratos paralelos, aos quais uma tensão

oscilatória é aplicada, medindo-se a deformação resultante. O comportamento viscoelástico do carvão pode ser caracterizado pela defasagem no ângulo de fase (δ) entre as curvas de tensão e deformação, que varia de 0° (material puramente elástico) até 90° (puramente viscoso), sendo que o ângulo 45° indica a fronteira entre o comportamento sólido/líquido. Além disso, a razão tensão/deformação fornece o valor para o módulo complexo G^* , que é uma medida da rigidez do material. O método permite ainda o cálculo da viscosidade complexa (η^*) de carvões em função da temperatura. O método apresenta uma série de vantagens em relação a técnicas convencionais (NOMURA *et al.*, 1999) e vem sendo amplamente utilizada em publicações científicas (DUFFY *et al.*, 2013; DUFFY; MAHONEY; STEEL, 2009; STEEL *et al.*, 2006, 2014).

O uso de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) de alta temperatura foi introduzido na caracterização de carvões por Sakurovs *et al.* (1987). A técnica determina a fusibilidade dos carvões a partir de espectros de ressonância magnética adquiridos a diferentes temperaturas. Os espectros são geralmente deconvoluídos em dois componentes: uma função de distribuição Lorentziana, que se origina a partir dos prótons associados à fase móvel na amostra e uma função de distribuição Gaussiana, que se origina a partir dos prótons associados à fase rígida. O percentual de fase líquida (fase fluida) é calculado a partir das áreas sob as curvas de cada uma das funções. Além disso, o tempo de relaxação *spin-spin* é utilizado na avaliação da mobilidade da fase líquida (STEEL *et al.*, 2004). A técnica possui alta relevância científica, pois diferentemente das demais oferece uma visão química do fenômeno termoplástico. O método foi utilizado para determinar a concentração e mobilidade das fases líquida e rígida (LYNCH *et al.*, 1988; SAKUROVS *et al.*, 1987), caracterizar a extensão de interações entre componentes de uma mistura de carvões durante a coqueificação (SAKUROVS, 2000; SAKUROVS, 1998, 2003), elucidar o efeito de macerais no fenômeno termoplástico (MAROTO-VALER *et al.*, 1998) e avaliar a relação entre a fase líquida e a formação de poros (STEEL *et al.*, 2004).

3.6.2 Testes de aglutinação

Conforme mencionado anteriormente, a formação de fase plástica durante o aquecimento de carvões leva a expansão da massa carbonosa, resultando na aglutinação das partículas de carvão. Assim, a capacidade aglutinante de um carvão é uma medida indireta do fenômeno termoplástico. Devido a sua relevância em processos tecnológicos, inúmeros testes empíricos

foram desenvolvidos para descrever e comparar a capacidade aglutinante de carvões. Na Tabela 3.4 são apresentados os três principais testes.

O índice de inchamento livre, também denominado índice de inchamento em cadinho, é o mais antigo e um dos mais difundidos testes para medir propriedades aglutinantes em carvão (RYAN; GRANSDEN; PRICE, 1998). O teste consiste em aquecer de forma rápida (aproximadamente 320 °C/min) até temperaturas entre 800 e 820°C uma pequena amostra de carvão. Durante o aquecimento o carvão amolece, libera matéria volátil e apresenta ou não a tendência de inchar. Após o teste o resíduo sólido obtido é visualmente comparado a uma série de padrões (botões de coque), os quais são numerados de 1 (sem inchamento) a 9 (máximo inchamento). Carvões que apresentam índices próximos ao extremo inferior (1-2) ou superior (8-9) não possuem individualmente boas propriedades para coqueificação, por apresentar pouca aglomeração ou produzir coques muito porosos. Geralmente, se atribui aos carvões com *FSI* entre 1 e 2 um fraco poder aglutinante, entre 2 e 4 médio poder aglutinante, e acima de 4 o poder aglutinante é considerado forte. No entanto, devido a elevada taxa de aquecimento, o índice é pouco utilizado na avaliação do fenômeno termoplástico com respeito à fabricação de coque.

O teste Gray-King é relativamente similar ao índice de inchamento livre. No entanto, a amostra é aquecida em uma retorta cilíndrica e o coque/char após o teste é comparado com padrões produzidos a partir de carvões não coqueificável (A) até altamente coqueificáveis (G) (ISO 502). No caso de atingir o índice G, o carvão é submetido a um novo teste de aquecimento com quantidades variadas de um material carbonoso inerte, a qual é adicionada para que o coque resulte em um tamanho determinado, sendo assim classificado. Já o teste Roga é realizado a partir da carbonização de uma mistura entre carvão e antracito (ISO 335). A resistência mecânica do resíduo pós-carbonização é testada por tamboramento, sendo que quanto menor a degradação granulométrica do material, maior o índice de aglutinação do carvão.

3.6.3 Testes de dilatação/contração

Devido à importância dos fenômenos de contração e dilatação durante a coqueificação vários instrumentos foram desenvolvidos com o objetivo de medir tal comportamento (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). É possível dividir esses equipamentos em duas classes, aqueles que se limitam a fazer a medição da contração/dilatação durante o intervalo termoplástico (JENKINS; MAHONEY, 2015) e aqueles que medem também a contração pós a ressolidificação (NOMURA; ARIMA, 2013). Dentre os diversos dilatômetros disponíveis,

aquele desenvolvido por Audibert e Arnu é o mais empregado na classificação de carvões. O teste basicamente consiste em submeter um corpo de prova cilíndrico produzido com carvão cominuído a aquecimento entre 350 e 500 °C com taxa de 3 °C/min. Durante o ensaio a amostra é submetida a uma carga constante e os movimentos de contração e dilatação do corpo de prova são medidos, juntamente ao histórico de temperatura da amostra. Geralmente, os carvões coqueificáveis sofrem contração em temperaturas inferiores a 400 °C, resultado do amolecimento das partículas. Com o progresso da formação de fase líquida e do aumento da taxa de desvolatilização, a massa plástica incha levando o corpo de prova a dilatar até o momento da ressolidificação do material.

A dilatação sofrida por carvões durante seu estágio plástico é desejável para garantir adequada porosidade e permeabilidade do coque. No entanto, a dilatação excessiva é indesejável por causar aumento de pressão nas paredes de fornos industriais de coqueificação. Os valores ideais de dilatação para carvões coqueificáveis são da ordem de 50 a 140% (GRANSDEN *et al.*, 1991).

3.7 RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DOS CARVÕES E O FENÔMENO TERMOPLÁSTICO

3.7.1 Termoplasticidade e a estrutura molecular dos carvões

Nos últimos cem anos, um grande número de estudos foi realizado para compreender e tentar descrever os mecanismos do fenômeno termoplástico que caracteriza carvões coqueificáveis. Essencialmente, duas hipóteses distintas emergiram dos estudos resumidos a seguir. A primeira considera que constituintes moleculares, presentes no carvão (denominados compostos- γ), são em grande parte responsáveis pela termoplasticidade (BROWN; WATERS, 1966; OUCHI, 1989). A segunda, que teve uma maior aceitação entre os pesquisadores da área, considera que há uma contribuição significativa de espécies moleculares produzidas a partir de reações pirolíticas, que resultam na formação da fase plástica, ou como denominada pelos autores, metaplasto (CHERMIN; KREVELEN, 1957; DRYDEN; PANKHURST, 1955; FITZGERALD, 1955). A seguir serão discutidos estudos que suportam essas hipóteses.

Já no início do século XX, Jones e Wheeler (1915, 1916) buscaram correlacionar a quantidade de compostos solúveis em carvões betuminosos e suas propriedades coqueificantes. Nesses estudos, carvões foram extraídos inicialmente com piridina (C_5H_5N) e os extratos posteriormente fracionados em solúveis e insolúveis em clorofórmio ($CHCl_3$). A fração solúvel

em clorofórmio foi considerada a responsável pela termoplasticidade dos carvões (“princípio de coqueificação”). A ideia central do estudo era que os compostos de baixa massa molecular (solúveis em clorofórmio), quando aquecidos passariam por fusão completa ou parcial, levando os carvões betuminosos a apresentarem seu comportamento plástico. Ainda antes dos anos de 1930 resultados similares, utilizando diferentes solventes e condições de extração, foram apresentados também por grupos de pesquisa coordenados por Franz Fischer (Alemanha) e William Bone (Inglaterra) (citado por Pierron *et al.*, 1959).

A visão de que o surgimento da fase plástica nos carvões betuminosos está diretamente relacionado a compostos solúveis (fase molecular ou betume) foi questionada anos mais tarde (DRYDEN; PANKHURST, 1955). O questionamento surge do fato que carvões, quando submetidos à carbonização em temperaturas ligeiramente inferiores à sua temperatura de amolecimento (~400 °C), apresentam maior quantidade desses compostos solúveis do que antes do aquecimento. Essa observação é válida principalmente para carvões coqueificáveis. Logo, para esses pesquisadores o surgimento do fenômeno termoplástico não pode ser atribuído exclusivamente à fase molecular, mas sim a uma fase metaestável (metaplasto ou termo betume) formada pela decomposição térmica do carvão. Fitzgerald (1955) e Chermin e Krevelen (1957) estudaram a cinética da carbonização e de formação do metaplasto, difundindo fortemente a teoria no meio acadêmico. Embora seja bem aceita a visão de que os compostos responsáveis pela termoplasticidade dos carvões sejam majoritariamente formados pela decomposição térmica da sua estrutura molecular, Brown e Waters (1966) e Ouchi *et al.* (1983, 1989) apontaram uma série de evidências contrárias a essa ideia. Para o fato de carvões apresentarem maior rendimento de extração após aquecimento, os autores propuseram que isso ocorre devido ao relaxamento da rede macromolecular do carvão, o qual facilita a extração, permitindo que moléculas de solvente tenham acesso a locais anteriormente inacessíveis. Os autores estabeleceram relações claras entre o rendimento de extração e a fluidez de carvões betuminosos. Ouchi *et al.* (1983, 1989) reforçam a hipótese que moléculas menores (fase molecular) fundem durante aquecimento e, em seguida, compostos de maior massa molecular são dissolvidos por essa fase líquida.

Neavel (1982) propôs um mecanismo para o desenvolvimento da plasticidade em carvões betuminosos baseado em estudos de liquefação. Ele sugere que a fase molecular possui teor mais elevado de hidrogênio do que a macromolécula, o qual está associado parcialmente a compostos hidroaromáticos. Assim, essa fase serve como uma fonte doadora de hidrogênio para estabilizar radicais livres (moléculas com elétrons não pareados), os quais são produzidos por

reações pirolíticas. A estabilização dos radicais livres pelo hidrogênio resulta na formação de moléculas de tamanho pequeno (despolimerização), as quais são metaestáveis sob a forma líquida (metaplasto). Logo, a viscosidade da fase fluida diminui progressivamente à medida que o tamanho molecular médio é reduzido a uma taxa que reflete a ruptura térmica de ligações covalentes. Isso ocorre apenas enquanto os radicais livres formados são estabilizados por hidrogênio. Conforme o conteúdo limitado de hidrogênio é consumido, tanto por essa transferência, como pela perda de espécies voláteis, os radicais livres, que continuam a serem formados pelas reações pirolíticas, se estabilizam cada vez mais por repolimerização. A viscosidade, tendo atingido um mínimo, aumenta progressivamente à medida que a massa molecular dos materiais residuais também aumenta. A repolimerização torna-se então o destino dominante dos radicais livres, resultando na solidificação da massa carbonosa. Portanto, a proposta de Neavel propõe que ambas as teorias (compostos- γ e metaplasto) estejam parcialmente corretas.

Visto a importância da doação de hidrogênio na formação da fase plástica dos carvões, Yokono *et al.* (1981) realizou a co-carbonização de carvão e antraceno como forma de medir a capacidade de doação de hidrogênio dos carvões. A quantidade de 9,10-dihidroantraceno (forma hidrogenada do antraceno) gerado durante a carbonização foi utilizada como parâmetro da capacidade doadora dos carvões. Os autores demonstraram que a fração solúvel do carvão apresenta maior capacidade de doação de hidrogênio. Kadena *et al.* (1996) demonstraram que a capacidade doadora de hidrogênio de carvões coqueificáveis se correlaciona bem com sua fluidez e que nem todo hidrogênio presente nos carvões é passível de atuar como doador. Além disso, Yokono *et al.* (1986) verificou que a estabilização dos radicais livres por transferência de hidrogênio determina a formação da mesofase e conseqüentemente afeta o tipo de microtextura (vide Item 3.8.3) do coque gerado. Na ausência de estabilização (falta de hidrogênio), os radicais livres se combinam mais facilmente formando uma estrutura mais desorganizada (isotrópica).

Recentemente, Tran *et al.*, (2016) investigaram a influência de compostos moleculares solúveis em THF (C_4H_8O) no inchamento dos carvões. Assim como Neavel (1982), os autores apontam que a dilatação de carvões betuminosos é controlada tanto por compostos de baixa massa molecular presentes nos carvões (compostos- γ), como também pelos compostos formados por decomposição pirolítica, sendo que esses foram apontados como os principais responsáveis pelo inchamento do carvão. A teoria de doação de hidrogênio de Neavel (1982) encontrou também largo suporte em outros trabalhos (BERMEJO *et al.*, 1990; CLEMENS;

MATHESON, 1995; KIDENA; MURATA; NOMURA, 1996; KIDENA *et al.*, 2001, 2002; LARSEN; LI, 1998; MATHESON; CLEMENS; LYNCH, 1989). No entanto, Ouchi *et al.* (1989) relatam que a fase molecular não possui capacidade de doação de hidrogênio. Grint *et al.*, (1985) sugerem que em vez da fase molecular, a macromolécula seria a principal fonte de hidrogênio para a estabilização de radicais. Os autores propuseram que a fase molecular seja composta majoritariamente por espécies aromáticas policondensadas e que ela atue como um veículo na transferência do hidrogênio da macromolécula até os radicais livres formados pelas reações pirolíticas.

Experimentos de pirólise associados a análises de ^1H RMN *in situ* permitiram uma nova perspectiva sobre o fenômeno termoplástico (SAKUROVS, 2000; SAKUROVS *et al.*, 1987; MAROTO-VALER; TAULBEE; ANDRE; *et al.*, 1998; MAROTO-VALER; ANDRE; SNAPE, 1997; 1997; YOSHIDA *et al.*, 2004). Conforme discutido anteriormente (Item 3.5.1), a técnica permite quantificar a fração líquida formada durante o aquecimento dos carvões e ainda avaliar o grau de mobilidade dessa fração. Assim, Maroto-Valer *et al.* (1997, 1997, 1998) buscaram avaliar a contribuição de compostos solúveis e insolúveis em piridina durante a carbonização de carvões. Os autores indicaram que o resíduo insolúvel em piridina foi responsável por cerca de metade da fração líquida observada no carvão. Assim, compostos insolúveis em piridina não parecem aumentar acentuadamente a quantidade de metaplasto gerado por reações pirolíticas, embora sirvam principalmente para aumentar a mobilidade da fase fluída.

Iino, Takanohashi e colaboradores (IINO *et al.*, 1988; SEKI; ITO; IINO, 1989; TAKANOHASHI *et al.*, 1998; YOSHIDA; TAKANOHASHI, 2004) foram pioneiros ao obter alto rendimento de extração de carvões. Os autores verificaram que carvões coqueificáveis possuem cerca de 50% de sua massa composta por componentes solúveis em CS_2/NMP (dissulfeto de carbono/N-metil-2-pirrolidona). Essa fração solúvel foi posteriormente fracionada em piridina e clorofórmio, sendo que a massa molecular dos compostos aumenta da fração solúvel em clorofórmio (compostos- γ) até a fração insolúvel em CS_2/NMP . Os autores observaram que durante a carbonização dos carvões a mobilidade do sistema desenvolve-se progressivamente como resultado da ação de solvatação dos componentes mais leves, facilitando continuamente a dissolução e/ou a dispersão dos componentes mais pesados após o aquecimento. Assim, os autores propuseram que a resposta termoplástica de carvões coqueificáveis pode ser modelada de acordo com a teoria de “autodissolução contínua”.

Os estudos apresentados nesse item evidenciam o elevado grau de incerteza da literatura com respeito ao mecanismo de formação da fase plástica nos carvões. No entanto, pode-se afirmar que a teoria de autodissolução contínua pode ser considerada o atual estado da arte com respeito ao fenômeno termoplástico de carvões betuminosos (KOMAKI; ITAGAKI; MIURA, 2005).

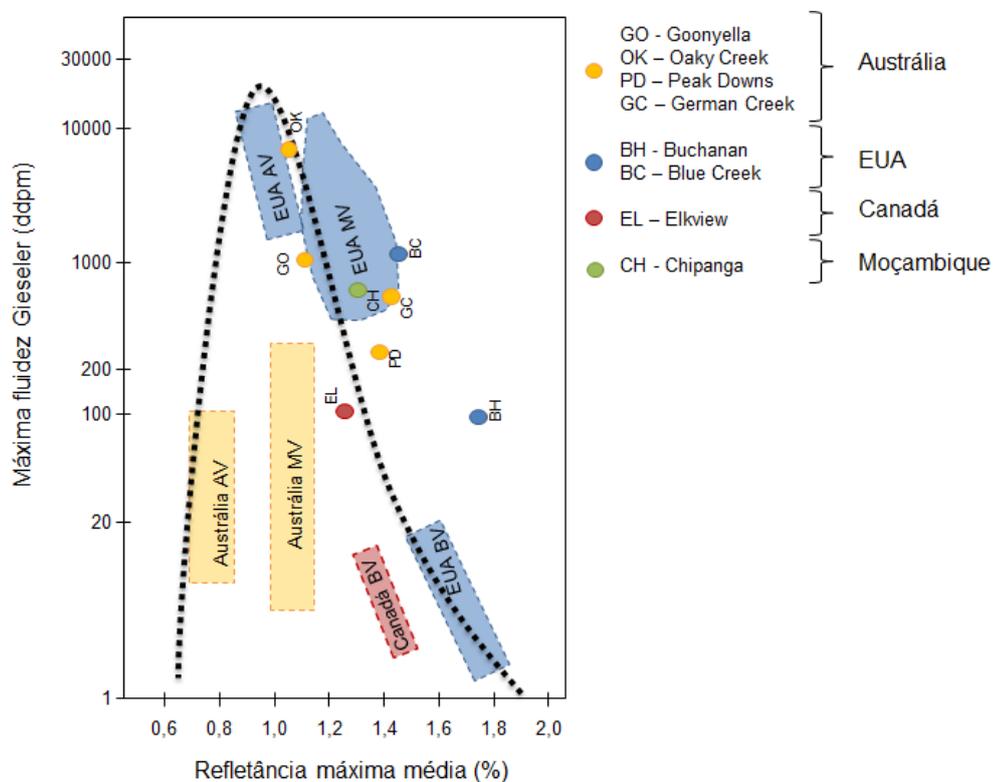
3.7.2 Termoplasticidade e o *rank* dos carvões

Carvões coqueificáveis são essencialmente classificados como betuminosos, possuindo teor de carbono entre 85 a 90% (base seca isenta de cinzas) e matéria volátil variando entre 38 e 18% (LOISON; FOCH; BOYER, 1989), sendo que carvões de médio teor de voláteis (28 a 23%) são considerados ideais para a produção de coque (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; ROBINSON, 1985). Dentro do intervalo que define carvões betuminosos, uma série de propriedades químicas e físicas afetam o comportamento termoplástico dos carvões e conseqüentemente a formação de coque. Essas propriedades variam principalmente de acordo com o *rank* e com o tipo do carvão.

A Figura 3.10 mostra a fluidez máxima de carvões coqueificáveis em função da máxima refletância média da vitrinita. A linha pontilhada mostra a tendência geral da fluidez em função do *rank* dos carvões. Os campos demarcados em amarelo, azul e vermelho identificam a relação entre fluidez e *rank* de carvões da Austrália, Estados Unidos e Canadá, respectivamente. A figura indica ainda as características de alguns dos mais importantes carvões coqueificáveis atualmente disponíveis no mercado. Observa-se que a plasticidade só pode ser observada para carvões com refletância entre 0,6 e 2,0%. Geralmente, carvões de *rank* entre 0,8 e 1,1% apresentam elevada fluidez, a qual diminui com o aumento do grau de carbonificação do carvão. A explicação para o comportamento plástico dos carvões betuminosos em função do *rank* pode ser encontrada na relação entre a densidade de ligações cruzadas e no tamanho dos microdomínios planares que constituem a estrutura química dos carvões (NOMURA; THOMAS, 1998). Carvões de baixo *rank* (sub-betuminosos e linhito) possuem alta densidade de ligações cruzadas, especialmente formadas pela presença mais elevada de oxigênio. Durante a carbonização desses carvões, o fornecimento de hidrogênio é baixo em relação ao conteúdo de oxigênio, assim radicais livres formados por reações pirolíticas se recombinaem por reticulação em baixa temperatura, reduzindo a mobilidade molecular durante o estágio termoplástico (MATHESON; CLEMENS; LYNCH, 1989; SAKUROVS; LYNCH, 1989; SOLOMON *et al.*, 1992). O aumento do grau de carbonificação dos carvões no intervalo entre

linhito e betuminoso é acompanhado por uma diminuição do grau de reticulação da estrutura molecular dos carvões devido à perda de grupos funcionais oxigenados e um aumento da relação H/O (KREVELEN, 1993). Como consequência desse processo ocorre à consolidação de unidades aromáticas em microdomínios planares, conforme mostrado anteriormente na Figura 3.2. Carvões de alto volátil apresentam baixo nível de reticulação associada a uma estrutura formada por microdomínios aromáticos pequenos. A combinação desses dois fatores é a responsável pela alta fluidez observada para carvões com refletância máxima média entre 0,8 e 1,1%. O aumento do grau de carbonificação dos carvões leva a formação de microdomínios cada vez maiores e mais ordenados, diminuindo a mobilidade das estruturas responsáveis pela termoplasticidade (SAKUROVS; LYNCH, 1989). Logo, o fenômeno termoplástico é cessado em carvões com refletância maior que 2% (antracitos) devido ao alto grau de estabilidade da estrutura, que inibe a formação de fase plástica.

Figura 3.10 - Relação entre a fluidez e o rank de carvões.



Fonte: (Adaptado de MYAZU *et al.*, 1974)

O *rank* dos carvões tem também influência importante sobre as temperaturas que definem o intervalo termoplástico (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; SAKUROVS *et al.*, 1987). De modo geral observa-se que o aumento do *rank* dos carvões leva a um aumento das temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação.

3.7.3 Termoplasticidade e a composição maceral dos carvões

Embora as propriedades termoplásticas de carvões betuminosos possam ser parcialmente explicadas pelo *rank* do carvão, inúmeros estudos mostram que a composição maceral também desempenha papel importante (DIESSEL, 1983; DIESSEL; WOLFF-FISCHER, 1987; DIESSEL; PICKEL, 2013; KIDENA *et al.*, 2002; MAROTO-VALER *et al.*, 1998; PEARSON, 1980; SCHAPIRO; GRAY; EUSNER, 1961; XIE *et al.*, 2015). Schapiro *et al.* (1961) separaram os macerais em dois grupos, “reativos” e “inertes”, de acordo com seu comportamento durante a carbonização. Essa “reatividade” atribuída aos macerais está relacionada à sua capacidade de gerar material plástico. Macerais do grupo da vitrinita e liptinita são considerados reativos, enquanto os macerais do grupo da inertinita são considerados inertes. Essa generalização com respeito ao comportamento dos macerais é extremamente reconhecida e relevante para a aplicação de carvões na fabricação de coque (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). No entanto, o comportamento de carbonização de grupos macerais e macerais individuais varia de acordo com fatores geológicos.

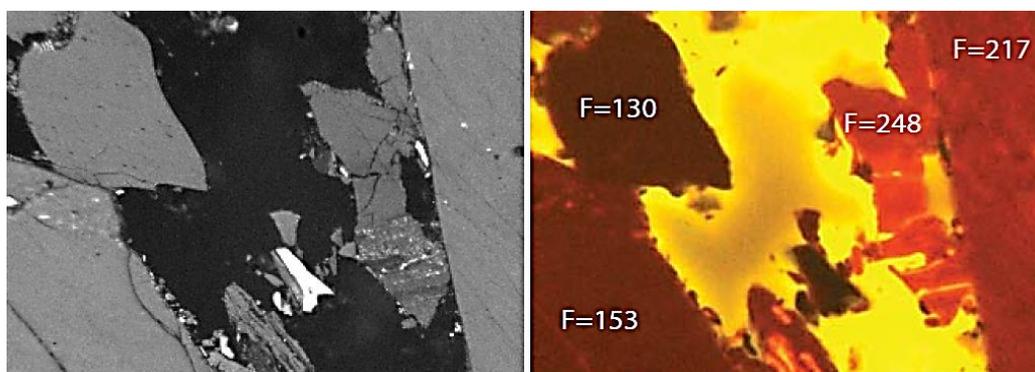
3.7.3.1 Vitrinita

Os macerais do grupo da vitrinita são os principais responsáveis pelo comportamento termoplástico dos carvões (DIESSEL; PICKEL, 2013). Geralmente, macerais desse grupo são predominantes em carvões, logo têm papel fundamental na formação da microestrutura do coque. Kidena *et al.* (2002) explicaram o comportamento termoplástico de concentrados de vitrinita devido a sua estrutura química. Os autores demonstraram que concentrados de vitrinita, quando comparados a macerais do grupo da inertinita, possuem cadeias alifáticas relativamente mais longas, com um maior número de substituintes em anéis aromáticos e com estruturas construídas por grupos aromáticos relativamente pequenos. Para os autores essas são as condições ideais para a formação de radicais livres a partir de reações pirolíticas, os quais são posteriormente estabilizados por doação de hidrogênio gerando a fase plástica. O grau de fusibilidade dos macerais da vitrinita está associado ao *rank* do carvão, conforme discutidos previamente.

Um fenômeno interessante de ser ressaltado é o de fluorescência de vitrinitas de carvões betuminosos. Esse fenômeno foi descrito e relacionado ao comportamento termoplástico dos carvões (CREANEY; PEARSON; MARCONI, 1980; SASAKI; TAKAHASHI; MOCHIDA, 1990a; TEICHMÜLLER; DURAND, 1983). Macerais da huminita/vitrinita ao serem irradiados por luz ultravioleta apresentam fluorescência, a qual pode ser dividida em primária (turfa até

carvões sub-betuminosos) e secundária (carvões betuminosos). A fluorescência primária é herdada de biopolímeros introduzidos em carvões no momento da formação de turfa e diminui acentuadamente de intensidade com o aumento do grau de carbonificação de turfa até carvão sub-betuminoso. Após a perda da maior parte da fluorescência primária, uma fluorescência secundária começa a se desenvolver em vitrinitas, atingindo um máximo de intensidade em carvões betuminosos de alto volátil, que, por sua vez, se torna extinta em nos carvões betuminosos de baixo volátil (cerca de 1,8% Rm) (TEICHMÜLLER; DURAND, 1983). A Figura 3.11 mostra um exemplo da diferença de intensidade de fluorescência secundária em vitrinitas de refletância máxima média de 0,92%. No lado esquerdo, se observa diferentes partículas de vitrinita em luz branca e do lado direito, a mesma imagem sob excitação de luz azul e emissão em laranja (470-520nm). Na imagem foi marcada as diferentes intensidades de fluorescência medidas para cada partícula.

Figura 3.11 - Ilustração de vitrinitas em luz branca (imagem à esquerda) e sob excitação de luz azul (imagem da direita) e emissão de fluorescência. (F = intensidade).



Fonte: (PEARSON; DIXON; WALKER, 2017)

Conforme mencionado anteriormente, a intensidade da fluorescência de vitrinitas em carvões betuminosos está relacionada ao *rank* do carvão. Essa correlação é formada por uma linha parabólica, onde a intensidade máxima de fluorescência ocorre em carvões com refletância máxima aproximada de 1,0% (DIESSEL; PICKEL, 2013). No entanto, é comum observar carvões que fogem a essa relação (CREANEY; PEARSON; MARCONI, 1980; SASAKI; TAKAHASHI; MOCHIDA, 1990). Sasaki *et al.* (1990) propõem que a intensidade de fluorescência em vitrinitas de carvões betuminosos é resultado da contribuição de duas parcelas distintas. A primeira é regida pelo *rank* e a segunda trata-se de uma característica individual de cada carvão, a qual está intimamente ligada às condições geológicas de sua formação. Teichmüller e Durand (1983) atribuíram a fluorescência secundária da vitrinita à presença de "betume" absorvido, o qual é oriundo da incorporação da liptinita e de substâncias

provenientes de lipídios durante o processo de formação do carvão. Tomando como base o modelo molecular de dois componentes (descrito no Item 3.2.2), Lin. *et al.*, (1986, 1987, 1988) fizeram uma extensa caracterização química dos compostos responsáveis pela fluorescência nas vitrinitas e observaram o paralelismo entre o aumento do rendimento de extração dos carvões e o aumento da intensidade da fluorescência da vitrinita.

De modo geral, observa-se que a maior intensidade de fluorescência em carvões betuminosos está associada a compostos que possuem influência sobre o fenômeno termoplástico. Pearson *et al.* (1980) e Pearson *et al.* (2017) mostraram essa relação para carvões australianos (Wolgan - Nova Gales do Sul) e americanos (Virgínia Ocidental). Sasaki *et al.* (1990) avaliaram a relação entre a fluidez e fluorescência da vitrinita de carvões japoneses, americanos, canadenses e australianos. Os autores atrelaram a fluidez desses carvões a dois parâmetros distintos, ao *rank*, que por sua vez impacta na fluorescência da vitrinita e a quantidade de impregnação por betumem durante a formação do carvão, que contribui também com o aumento da intensidade da fluorescência da vitrinita.

3.7.3.2 *Liptinita*

Os macerais do grupo da liptinita são caracterizados por uma alta razão H/C (KREVELEN, 1993) e produzem uma alta quantidade de voláteis durante a carbonização, sendo o grupo de macerais com menor rendimento em coque (BORREGO *et al.*, 2000). O fato desses macerais gerarem quantidades elevadas de gases auxilia no desenvolvimento da plasticidade e provoca maior inchamento dos carvões durante a carbonização. De acordo com Mackowsky (1982), macerais do grupo da liptinita quando associados à vitrinita atuam como agentes fluidizantes, ou seja, além de apresentarem maior termoplasticidade são responsáveis por promoverem o amolecimento dos demais grupos macerais. Isso ocorre devido ao elevado teor de hidrogênio desses macerais e da sua capacidade mais elevada de doação de hidrogênio. Contudo, Sakurovs (2003) demonstrou que macerais do grupo da liptinita podem aumentar a fluidez dos carvões, embora esse efeito só se manifeste em temperaturas abaixo de 425 °C, uma vez que a estrutura alifática desses macerais tende a se decompor facilmente.

Alguns macerais do grupo apresentam influência ainda mais importante no desenvolvimento da fase plástica. Esse é o caso do maceral exsudatinita, que é apontado como uma espécie de catalisador da carbonização da vitrinita, promovendo maior termoplasticidade aos carvões (KAEGI; VALIA; HARRISON, 1988).

3.7.3.3 Inertinita

O termo inertinita foi inicialmente introduzido por Stach em 1952 para descrever macerais que apresentavam total ou parcial resistência ao amolecimento durante a carbonização (Apud DIESSEL; PICKEL, 2013). Essa baixa fusibilidade, associada à elevada refletância dos macerais desse grupo, é resultado de uma estrutura química com alta compactação dos clusters aromáticos, elevada densidade de ligação cruzadas e alta relação O/C quando comparada a estrutura de macerais da vitrinita e liptinita (DIESSEL; PICKEL, 2013; MAROTO-VALER *et al.*, 1998).

Embora o termo inertinita tenha sido introduzido para agrupar todos os macerais que se pensava serem infusíveis durante a carbonização, graus variáveis de reatividade para esses macerais foram relatados, com especial atenção para a semifusinita (DIESSEL; WOLFF-FISCHER, 1987; MAROTO-VALER *et al.*, 1998; PEARSON, 1980). Para carvões carboníferos, que tipicamente apresentam teor de inertinita inferior a 20%, Schapiro *et al.* (1961) verificaram que cerca de um terço da semifusita apresenta algum tipo de amolecimento. Já para carvões gondwânicos, em que a presença de inertnita pode chegar até 50%, Diessel *et al.* (1987) concluíram que cerca de metade da semifusita apresenta amolecimento. As variações de fusibilidade dos macerais da inertinita podem ser atribuídas às diferentes origens vegetais dos carvões carboníferos e gondwânicos (TAYLOR; LIU; DIESSEL, 1989). Diessel e Gammidge (1994) mostraram que quando o conteúdo de inertinita no carvão é baixo, a proporção de inertinita infusível é alta, enquanto o contrário resulta em um maior conteúdo de inertinita fusível. Maiores detalhes sobre o comportamento dos macerais do grupo da inertinita durante a carbonização podem ser apreciados na revisão apresentada por Diessel e Pickel (2013).

3.8 RELAÇÃO ENTRE AS CONDIÇÕES DE CARBONIZAÇÃO E O FENÔMENO TERMOPLÁSTICO

Além de fatores intrinsecamente ligados ao carvão, o fenômeno termoplástico pode ser fortemente influenciado por condições externas, tais como, taxa de aquecimento na qual é realizada a carbonização, tamanho de partícula dos carvões, grau de oxidação e a densidade de carga do leito de partículas (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

3.8.1 Termoplasticidade e a taxa de aquecimento

Na fabricação de coque em fornos industriais, a taxa de aquecimento dos carvões ao passarem pelo intervalo termoplástico (350-500 °C) varia entre 2-4 °C/min, com taxas mais elevadas no início da coqueificação e em regiões próximas as paredes da câmara de coqueificação (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). É amplamente reconhecido que a taxa de aquecimento tem forte influência no fenômeno termoplástico (KREVELEN, 1993; LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Inúmeros estudos utilizando testes reológicos (plastometria, dilatação, etc.), revelam que ambos, grau de termoplasticidade e intervalo de temperatura no qual o fenômeno se manifesta, aumentam com a elevação da taxa de aquecimento. Até mesmo carvões não coqueificáveis, tais como aqueles classificados como sub-betuminosos e antracitos, podem apresentar certo grau de termoplasticidade em taxa de aquecimento muito elevadas (> 100°C/segundo) (FONG et al., 1986; SAXENA, 1990).

Quando carvões betuminosos são submetidos a taxas de aquecimento mais elevadas, as reações pirolíticas que formam parte dos constituintes da fase plástica ocorrem em temperaturas superiores (ALVAREZ; CASAL; CANGA, 2003; KIDENA; MURATA; NOMURA, 1998). Isso explica o fato do fenômeno termoplástico ser deslocado para temperaturas mais elevadas. Uma vez que o fenômeno termoplástico se manifeste em temperatura mais elevadas, a viscosidade da fase líquida formada deverá ser mais baixa, resultando em aumento de propriedades como máxima fluidez e dilatação. Em contrapartida, a taxa de aquecimento parece ter pouco ou nenhum efeito sobre a temperatura de amolecimento dos carvões (KREVELEN, 1993; LYNCH *et al.*, 1988). Essa observação levou Lynch *et al.* (1988) a proporem que o início do estágio termoplástico seja uma simples consequência de mudanças físicas no carvão (fusão), não envolvendo quebra de sua estrutura química.

3.8.2 Termoplasticidade e o tamanho de partícula

Em práticas industriais de produção de coque, carvões são usualmente britados de forma a se obter entre 70 e 85% de suas partículas inferiores a 3 mm (LOISON; FOCH; BOYER, 1989; O'BRIEN et al., 2010). A ideia por trás dessa prática está no fato de partículas grosseiras dificultarem a aglomeração interpartículas devido a sua baixa relação área de contato/volume (FLORES, 2014). No entanto, uma redução mais elevada do tamanho de partículas não é considerada adequada devido à diminuição da densidade de carga e a redução das propriedades termoplásticas dos carvões coqueificáveis. Isso ocorre principalmente devido a granulometria provocar alterações nos fenômenos de transporte de massa e calor no interior das partículas de

carvão (SAXENA, 1990), bem como na variação da área de contato de macerais inertes e reativos (RYAN; GRANSDEN; PRICE, 1998) e na densidade de carga quando se considera a carbonização para um leito de partículas (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

Saxena (1990) explica que os fenômenos de transporte de massa e calor acarretam importantes alterações na velocidade de desvolatilização de carvões e no rendimento e distribuição dos produtos da pirólise (gás, alcatrão e char/coque). O aumento da granulometria diminui a taxa de desvolatilização dos carvões, acarretando um maior tempo de retenção de moléculas gasosas no interior das partículas (maior coeficiente difusional), principalmente daquelas moléculas de alta massa molecular. Isso acaba resultando em aumento da quantidade de reações de polimerização e craqueamento (reações secundárias) dessas moléculas. Conforme mencionado anteriormente, essas reações são parcialmente responsáveis pela formação da fase plástica em carvões betuminosos. Assim, em granulometrias mais finas, as moléculas de alta massa molecular são liberadas na fase gasosa mais facilmente, diminuindo sua contribuição na geração de fase plástica e aumentando o rendimento de alcatrão.

Loison *et al.* (1989) apontam que a redução das propriedades plásticas dos carvões devido à redução do tamanho de partícula é causada principalmente pela sua influência na densidade de carga. Quando se considera a carbonização de um leito de partículas, a redução granulométrica dos carvões leva a uma menor densidade de carga. Segundo os autores, nessas condições, voláteis de alta massa molecular tem maior chance de escapar entre as partículas devido a maior permeabilidade do leito, participando em menor magnitude nas reações de solubilização da massa carbonosa. Maroto-Valer *et al.* (1997) estudando o efeito do tamanho de partícula na formação de fase plástica via H^1 RMN observou que a redução da granulometria reduziu a mobilidade da fase fluida, todavia, sua concentração se manteve inalterada.

Embora a cominuição dos carvões diminua a intensidade do fenômeno termoplástico, muitos autores consideram que uma britagem a graus de finura mais elevados pode aprimorar as propriedades do coque metalúrgico, especialmente sua resistência mecânica (KAYE; HORTON, 1975; KUBOTA *et al.*, 2008; LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Isso ocorre principalmente devido à redução do tamanho dos macerais inertes, os quais podem ser melhor aglutinados pelos componentes reativos. Devido a isso, carvões ricos em macerais inertes ou mesmo sem propriedades coqueificantes, bem como aditivos carbonosos inertes são cominuídos de forma mais intensiva em práticas industriais (LYALYUK *et al.*, 2011).

Embora o consenso geral do efeito granulométrico sobre as propriedades termoplásticas de carvões seja relativamente bem descrito na literatura, é interessante destacar alguns fatores experimentais que dificultam estudos comparativos nesse contexto. O primeiro fato está relacionado à elevada chance de se oxidar o carvão durante sua moagem, resultando em perda de propriedades plásticas devido à oxidação e não ao fator granulometria. O segundo fator resulta da diferença de moabilidade de macerais de um mesmo carvão, assim a produção de frações granulométricas pode resultar na concentração de determinado maceral e mascarar o efeito intrínseco da granulometria (FLORES, 2014). O último fator reside na variação da densidade de carga da amostra na qual se deseja medir propriedades plásticas.

3.9 RELAÇÃO ENTRE A TERMOPLASTICIDADE E A QUALIDADE DO COQUE

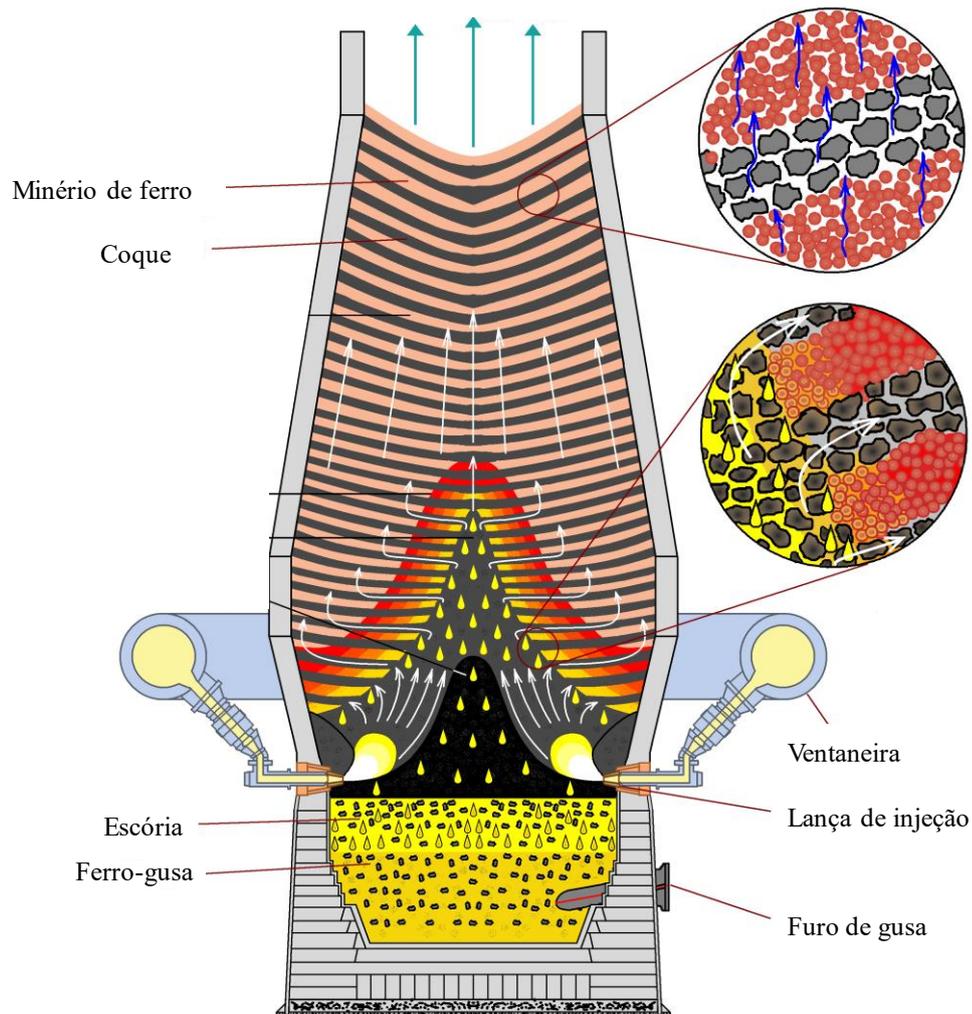
Conforme visto nos itens anteriores, é no intervalo de temperaturas que definem o estágio termoplástico que carvões sofrem as mais severas mudanças químicas e físicas durante o processo de coqueificação. Assim, as principais características que definem a qualidade de um coque estão intimamente relacionadas ao desenvolvimento termoplástico de um carvão ou mistura. Logo, esse item visa descrever de que modo a qualidade do coque é afetada pelo fenômeno termoplástico dos carvões.

3.9.1 Definição de qualidade de coque

Antes de se estabelecer a relação entre o fenômeno termoplástico e as características do coque é necessário descrever o papel dessa importante matéria-prima na produção de ferro-gusa. Dessa forma é possível compreender o que se entende por qualidade de coque.

Os altos-fornos são reatores que operam em contracorrente, onde suas matérias-primas (coque, minério de ferro e fundentes/escorificantes) são carregadas pelo topo do reator e os produtos fundidos são vazados em sua parte inferior (Figura 3.12). Através de ventaneiras, localizadas na zona inferior do forno, ar aquecido é injetado de modo a promover reações de oxidação e gaseificação do coque. Nessa região também é injetado carvão pulverizado, que tem por objetivo suprir parcialmente a demanda energética do forno. Os gases gerados, que tem como funções aquecer a carga e promover reações de redução dos óxidos ferrosos, ascendem passando através de toda carga até sair pelo topo do forno. Na zona inferior, o ferro-gusa formado pela redução do minério é vazado na forma líquida, juntamente com a escória (GEERDES; TOXOPEUS; VLIET, 2009). Nesse processo o coque deve desempenhar funções chaves, que serão destacadas a seguir:

Figura 3.12 - Estrutura interna dos altos-fornos.



Fonte: adaptado de GEERDES, TOXOPEUS, VLIET (2009)

- *Função Térmica:* o carbono contido no coque e nos carvões injetados nas ventaneiras dos altos-fornos fornece cerca de 80% do calor necessário para o processo (BERTLING, 1999). O restante do calor (20%) é fornecido pela injeção de ar aquecido pelas ventaneiras. Dentro do forno, o calor é utilizado para fazer a secagem das matérias-primas, decomposição dos carbonatos, gaseificação do coque (reação de Boudouard) redução dos óxidos de ferro e outros óxidos metálicos, bem como para promover a fusão da escória e do ferro-gusa.

- *Função Física:* conforme ocorrem as mudanças das propriedades físicas (amolecimento e fusão) e químicas (redução) do minério de ferro, o coque permanece como o único material sólido abaixo da zona coesiva dos altos-fornos. Assim, ele deve suportar todo o peso sobrejacente da carga e ao mesmo tempo criar um leito poroso para que o metal e a escória, ambos em estado líquido, possam chegar até o cadinho. Além disso, o leito criado pelo coque

deve permitir que os gases ascendentes possam atravessar a carga até chegar ao topo do alto-forno. A organização espacial do coque afeta de forma importante a distribuição dos gases dentro do alto-forno.

- *Função Química*: o coque é a fonte de carbono utilizada para a produção de gases redutores (CO e H_2) dos óxidos de ferro e redução de óxidos dos elementos de liga do ferro-gusa. O coque desempenha também a função de carburar o ferro líquido. O aumento do teor de carbono no ferro líquido diminui a temperatura de fusão do metal, reduzindo o consumo de energia para fusão.

Portanto, a qualidade do coque está ligada à sua capacidade de cumprir suas funções de modo a garantir a boa operação dos altos-fornos. Para isso é fundamental que ao sofrer as solicitações químicas e físicas no alto-forno, o coque gere a menor quantidade de finos, uma vez que esses particulados afetam de forma negativa a produtividade do reator (GUDENAU; MEIER; SCHEMMANN, 1998). Desse modo, entende-se como qualidade de coque a sua capacidade de suportar degradação granulométrica. Além disso, a qualidade de um coque é julgada com base na quantidade e composição química de sua matéria inorgânica.

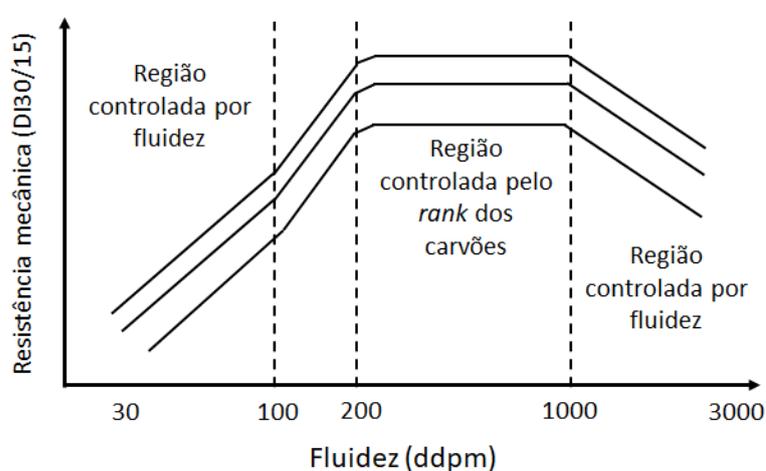
A indústria utiliza uma série de testes para avaliar a qualidade do coque, os quais têm natureza empírica e visam dar uma ideia da possível degradação do coque no interior dos altos-fornos (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002). Os indicadores de qualidade produzidos a partir desses testes são denominados índices tecnológicos. Três tipos de testes são majoritariamente utilizados na caracterização da qualidade do coque: teste resistência mecânica a frio, que correspondem a ensaios de tamboramento para verificar a degradação granulométrica do material frente as solicitações mecânicas; teste de reatividade ao CO_2 , no qual o coque é submetido a gaseificação em alta temperatura para medir a perda de massa devido a reação de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$); teste de resistência mecânica a quente, que corresponde a um ensaio de tamboramento após o coque ser submetido a gaseificação. Os três tipos de testes são padronizados de acordo com normas estabelecidas por diferentes organizações, tais como ISO, ASTM, etc. Descrições detalhadas a respeito dos testes de caracterização de coque podem ser obtidas em Riley (2014). É possível atrelar os índices tecnológicos do coque ao consumo e a produtividade dos altos-fornos. De modo geral, o aumento da resistência a frio e a quente e a diminuição da reatividade do coque resultam em diminuição de *fuel rate* e aumento de produtividade de ferro-gusa (YURIN *et al.*, 2011).

3.9.2 Termoplasticidade e os índices tecnológicos do coque

As propriedades tecnológicas de um coque são governadas por sua estrutura carbonosa e porosa, que por sua vez estão intimamente relacionadas as propriedades químicas, petrográfica e termoplásticas dos carvões. No entanto, devido à complexidade da estrutura dos carvões e das reações que esses sofrem durante a carbonização, dificilmente é possível isolar a contribuição de cada um desses fatores. Portanto, ao se analisar o efeito das propriedades termoplásticas de um carvão ou mistura sobre a qualidade do coque, deve-se manter em mente que propriedades como *rank* e composição maceral irão atuar de forma paralela.

A Figura 3.13 apresenta a relação observada por Miura (1978) entre a fluidez de carvões/misturas e a resistência mecânica do coque. O gráfico é segmentado em 3 regiões principais: 1) baixa fluidez (< 200 ddpm) – tende a gerar coques com falta de aglutinação entre partículas, resultando em baixa resistência mecânica; 2) fluidez intermediária (200-1000 ddpm) – tende a gerar coques com elevada resistência mecânica, nesse intervalo o *rank* dos carvões é preponderante sobre a resistência mecânica do coque; 3) fluidez elevada (> 1000 ddpm) – o excesso de fluidez resulta na formação de uma estrutura excessivamente porosa (coque esponja), diminuindo a resistência mecânica do coque. Esse conceito é amplamente aceito na literatura (LIN; HONG, 1986) e majoritariamente baseia-se no fato da termoplasticidade controlar a formação de poros no coque.

Figura 3.13 - Diagrama mostrando as regiões de controle de fluidez e *rank* dos carvões sobre a resistência mecânica do coque.



Fonte: (adaptado de MIURA, 1978).

O efeito das propriedades termoplásticas dos carvões sobre a reatividade ao CO₂ do coque é menos óbvio. Em geral, acredita-se que em carvões ou misturas com poucas propriedades

termoplásticas, a interação das partículas seja limitada apenas à superfície de contato, resultando em interfaces agudas entre componentes reativos e inertes do coque (LIN; HONG, 1986). Essas interfaces possuem um maior número de sítios ativos e por isso são mais susceptíveis a reação de gaseificação. Outro fator importante é a influência que as propriedades termoplásticas possuem sobre a formação da textura do coque, a qual tem forte influência sobre a reatividade (BENEDICT; THOMPSON, 1980; CHOUDHURY *et al.*, 2008; FORREST; MARSH, 1981; PUSZ; BUSZKO, 2012; VOGT; DEPOUX, 1990) e será abordada em maior profundidade a seguir.

Inúmeros modelos matemáticos preditivos da qualidade do coque levam em conta propriedades termoplásticas dos carvões (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; GOSCINSKI; GRAY; ROBINSON, 1985; NORTH, *et al.*, 2018; GRANSDEN *et al.*, 1991; PEARSON, 1989). Esses modelos são muito utilizados em ambientes industriais como ferramenta para a seleção de carvões e no planejamento de misturas. É interessante observar que em uma vasta gama desses modelos o aumento de propriedades termoplásticas, descritas por fluidez ou dilatação, contribuem de forma positiva para o aumento da resistência mecânica a frio e a quente do coque. Contudo, dificilmente esse tipo de relação seja sempre verdadeira.

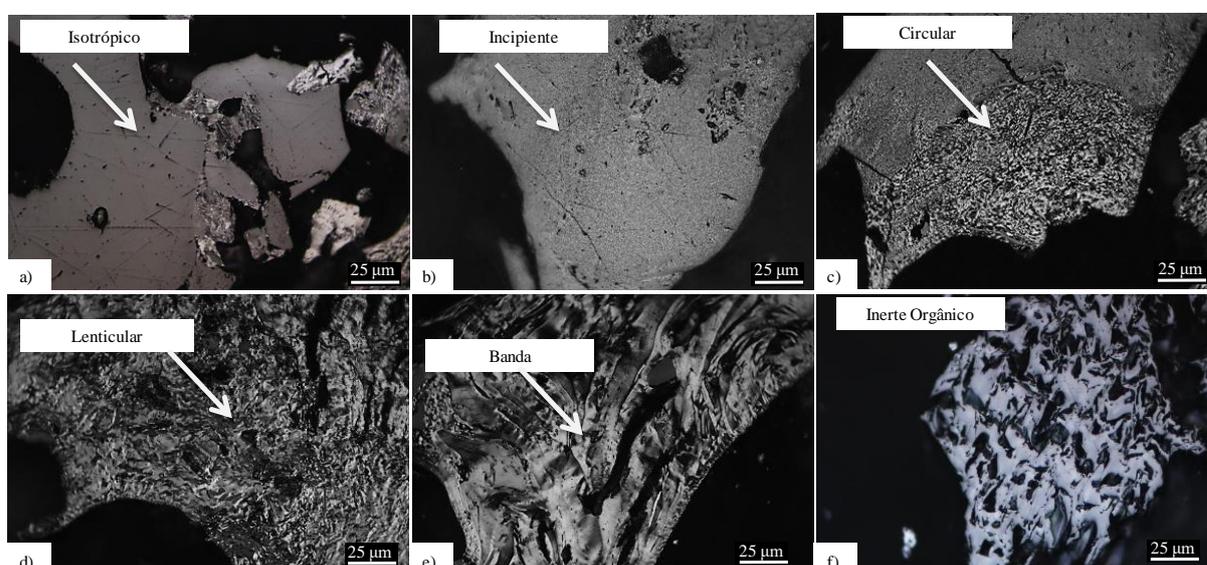
3.9.3 Termoplasticidade e microtextura do coque

Embora a definição de qualidade de coque em ambiente industrial seja feita simplesmente a partir dos índices tecnológicos, a influência das propriedades termoplásticas dos carvões pode ser melhor entendida ao analisar-se sua relação com o desenvolvimento da matriz carbonosa e da estrutura porosa do coque.

Entende-se por matriz carbonosa a maneira como o elemento carbono está organizado no coque, ou seja, sua organização em nível atômico, microscópico e macroscópico. Durante a carbonização de carvões betuminosos, domínios moleculares orientados são formados (ROUZAUD; OBERLIN, 1990). O tamanho desses domínios tem influência direta sobre a qualidade do coque, especialmente sua reatividade ao CO₂. Técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espectroscopia Raman (SMĘDOWSKI; KRZESIŃSKA, 2013; SMĘDOWSKI *et al.*, 2011) têm sido utilizadas para caracterizar a organização do carbono no coque em escala nanométrica. Microscopia ótica é outra técnica amplamente usada para caracterizar a natureza do carbono no coque, o desenvolvendo de sua estrutura cristalina e seu grau de anisotropia ótica (GRAY; DEVANNEY, 1986; MARSH; CLARKE, 1989; PATRICK; REYNOLDS; SHAW, 1973). Os domínios de escala

micrométrica, observados por microscopia ótica, são chamados de textura do coque e podem ser classificados de acordo com uma série de critérios. Um dos mais reconhecidos sistemas de classificação da microtextura do coque foi desenvolvido pela U.S. Steel no final da década de 1950, através dos estudos de Schapiro e Gray (1963). Atualmente essa classificação é a única que se encontra padronizada (ASTM 5061). De modo simplificado, as diferentes formas de carbono encontradas no coque são agrupadas em matriz e inclusões, as quais são oriundas de macerais reativos e não reativos, respectivamente. A Figura 3.14a-e mostra domínios isotrópicos e anisotrópicos (em ordem crescente de anisotropia) que compõem a matriz do coque. O aumento de anisotropia, evidenciado pelo crescimento dos domínios observados no coque são resultado de uma maior organização da estrutura carbonosa. Em contrapartida, a Figura 3.14f mostra um componente inerte, completamente isotrópico, resultado do não amolecimento de macerais do grupo da inertinita.

Figura 3.14 – Componentes da microtextura do coque. Matriz: a) isotrópico; b) incipiente; c) circular; d) circular d) lenticular; e) banda; Inclusões: f) inerte orgânico.



Fonte: adaptado de Flores (2014).

O interesse em se conhecer a textura do coque baseia-se fundamentalmente na sua relação com parâmetros tecnológicos (FLORES *et al.*, 2017; PUSZ, S. *et al.*, 2009; PUSZ; BUSZKO, 2012). A textura ótica do coque pode fornecer ainda informações importantes sobre as condições de coqueificação, permitindo a detecção de problemas operacionais frequentes em operações industriais (GRAY; DEVANNEY, 1986). Além disso, a avaliação da microtextura do coque fornece maneiras de se entender como componentes macerais dos carvões atuam durante o processo de carbonização (DIESEL; PICKEL, 2013; DIESEL; WOLFF-FISCHER, 1987), como a oxidação natural dos carvões prejudica a qualidade do coque

(SMĘDOWSKI; PIECHACZEK, 2016) e como diferentes aditivos inertes (FLORES *et al.*, 2016, 2017) e reativos (SEKINE; SUMOMOZAWA; SHISHIDO, 2014) agem sobre a qualidade do coque.

Fortin e Rouzaud (1994) observaram dois diferentes mecanismos para a formação da textura ótica a partir da ressolidificação de carvões com diferentes propriedades termoplásticas. Para carvões de baixo *rank* e alta fluidez, os autores notaram a nucleação de pequenas unidades esféricas de carbono (~10 nm), as quais foram formadas antes do carvão atingir sua máxima fluidez. Essas unidades esféricas, denominadas mesofase, crescem até o carvão atingir sua fluidez máxima, nesse instante as esferas começam a coalescer até a total ressolidificação da massa carbonosa. Esse tipo de mecanismo leva a formação de textura ótica em forma de mosaicos finos. No entanto, Marsh (1989) destaca que alguns carvões de elevada fluidez (alto volátil), a funcionalidade de oxigênio mantém um nível de reatividade (capacidade de gerar reações de reticulação) suficientemente alto para evitar o desenvolvimento adequado da textura, resultando em coques com textura isotrópica. O segundo mecanismo proposto por Fortin e Rouzaud (1994) é válido para carvões de baixa fluidez e alto *rank*. Neste caso, os carvões por serem em geral mais aromatizados, possuem maior orientação planar das unidades poliaromáticas. Assim, apenas uma pequena quantidade de mobilidade (fluidez) é necessária para organizar a estrutura. Esse tipo de mecanismo leva a formação de grandes domínios anisotrópicos. Os autores sugerem ainda, que para carvões de *rank* intermediário ambos os mecanismos atuam. Esse modelo de transformação foi relatado também por outros pesquisadores (MORELAND; PATRICK.; WALKER, 1988; PATRICK; REYNOLDS; SHAW, 1973; PATRICK; WALKER, 1991).

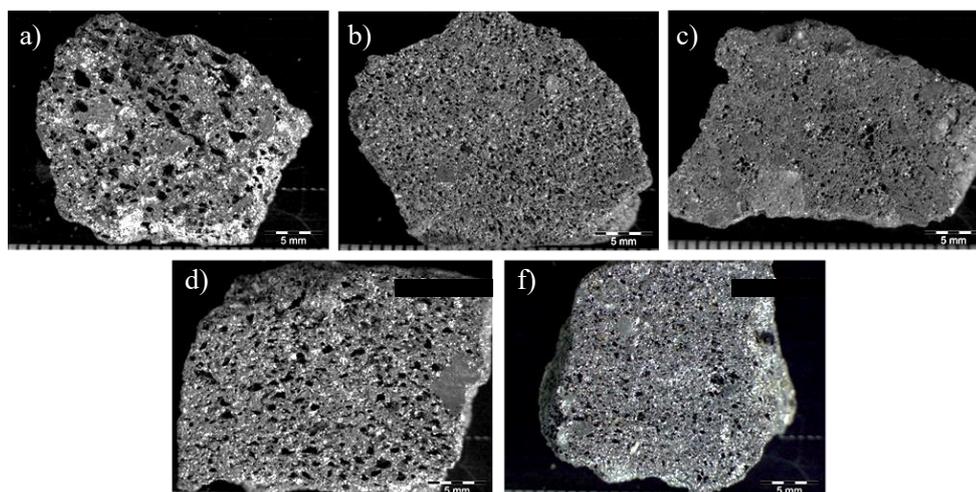
3.9.4 Termoplasticidade e microestrutura do coque

O coque metalúrgico possui uma estrutura porosa (microestrutura) complexa, na qual é possível se observar poros/vesículas de ordem de milímetros, bem como poros em escala nanométrica. O processo de formação da estrutura porosa do coque foi estudado por Hays *et al.* (1976). Eles realizaram ensaios interrompidos de carbonização e posteriormente avaliaram a microestrutura porosa do coque via microscopia ótica. Os autores propuseram que a formação da porosidade do coque se dá majoritariamente durante o intervalo termoplástico, podendo o fenômeno ser dividido em quatro etapas principais: 1) nucleação de poros no interior de partículas grandes resultando em leve aumento de porosidade; 2) início do amolecimento e inchamento das partículas levando a redução dos vazios interpartículas; 3) durante a máxima formação de

fase plástica ocorre o aumento do tamanho dos poros, principalmente pelo mecanismo de coalescimento; 4) durante a ressolidificação da massa plástica ocorre a redução do tamanho dos poros e da porosidade. Recentemente Hayashizaki *et al.* (2014) chegou a mesma observação a partir de estudos via tomografia computadorizada. Após a etapa de ressolidificação a porosidade grosseira do coque se mantém praticamente inalterada até a completa formação do coque em temperaturas acima de 1000 °C.

Em geral, coques metalúrgicos apresentam cerca de 40-50% do seu volume ocupado por poros/vesículas de tamanho superior a 10 µm de diâmetro (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). A Figura 3.15 exemplifica por meio de macrografias a diversificada estrutura porosa de coques produzidos a partir de carvões coqueificáveis individuais com diferentes propriedades termoplásticas (Flores, 2014). Essa porosidade grosseira está intimamente relacionada a resistência mecânica do coque (ANDRIOPOULOS *et al.*, 2003; HAYASHI *et al.*, 2014; KUBOTA *et al.*, 2011a). De modo geral, considera-se que coques com elevada porosidade e poros grandes e irregulares tendem a apresentar menor resistência mecânica. A descrição dessa porosidade é realizada via microscopia ótica, com a qual características como volume total, distribuição de tamanho e fator de forma dos poros, bem como a espessura das paredes da matriz são determinadas (ANDRIOPOULOS *et al.*, 2003; DONSKOI *et al.*, 2017; PATRICK; WALKER, 1994). Mais recentemente tomografia computadorizada de alta resolução vem sendo utilizada para caracterizar a microestrutura porosa do coque (HAYASHIZAKI *et al.*, 2014; HIRAKI *et al.*, 2012; STEEL *et al.*, 2017).

Figura 3.15 - Macrografias da estrutura porosa de coques individuais produzidos a partir de carvões com diferentes teores de matéria volátil (MV) e máxima fluidez (MF) a) MV = 37,3% e MF = 5915 ddpm; b) MV = 29,2% e MF = 38 ddpm; c) MV = 24,7% e MF = 3 ddpm, d) MV = 23,1% e MF = 178 ddpm; e) MV = 21,6% e MF = 19 ddpm.



Fonte: (FLORES *et al.*, 2017)

CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO

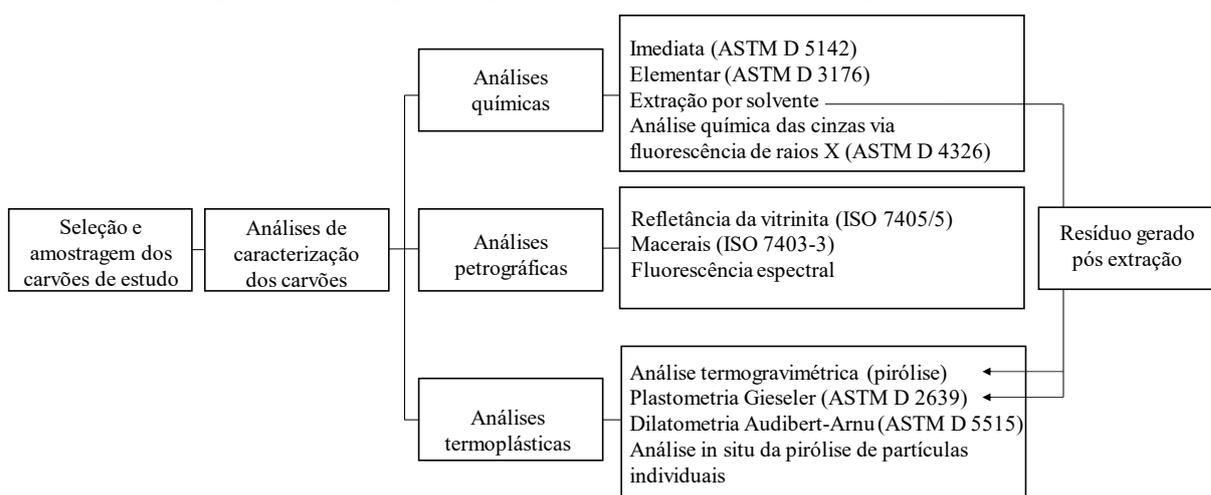
4.1 INTRODUÇÃO

O Capítulo IV visa apresentar os carvões selecionados para o estudo e suas características químicas, petrográfica e termoplásticas. A partir dessa caracterização se buscará explicar o comportamento de coqueificação do carvão da camada Barro Branco e se fará comparativos com carvões tradicionalmente utilizados na produção de coque. Conforme será discutido ao longo do capítulo, o carvão nacional apresenta propriedades termoplásticas anômalas, que devido a suas consequências para a produção de coque foram alvo de investigação.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma experimental seguido na seleção, amostragem e caracterização dos carvões de estudo, o qual será detalhado a seguir.

Figura 4.1 - Fluxograma experimental realizado na caracterização dos carvões.



4.2.1 Seleção e amostragem dos carvões

Para o estudo foram selecionados quatro carvões individuais, sendo um de origem brasileira e 3 importados tipicamente utilizados na fabricação de coque metalúrgico. A Tabela 4.1 apresenta a origem dos carvões, as minas de origem, suas classificações quanto ao teor de voláteis e as nomenclaturas adotadas no estudo.

O carvão brasileiro de alto volátil (AV-CB) é proveniente da mina do Verdinho, a qual está localizada no município de Forquilha em Santa Catarina. O carvão de estudo foi extraído da camada Barro Branco e sua escolha levou em consideração dois aspectos principais,

suas propriedades reconhecidamente coqueificantes (JARDIM, 2013) e seu potencial de exploração imediato. A extração do carvão de estudo foi realizada pela empresa Cooperminas (Santa Catarina), e devido ao elevado teor de cinzas do carvão *ROM* (cerca de 60%) foi necessário realizar beneficiamento para a obtenção da amostra de estudo (fração metalúrgica). Esse beneficiamento foi inicialmente realizado via jigagem, produzindo uma amostra com aproximadamente 40% de cinzas. No entanto, esse teor de cinzas inviabiliza sua utilização na fabricação de coque para alto-forno. Assim, o carvão pré-beneficiado foi enviado à empresa Mineração Caravaggio Ltda (Santa Catarina), a qual realizou beneficiamento gravimétrico em espirais. O objetivo foi produzir um carvão com teor de cinzas semelhante ao utilizado pelo setor siderúrgico até os anos 90 (JARDIM, 2013), o qual era de aproximadamente 17%. Do ponto de vista da produção de coque, um carvão com menor teor de cinzas seria mais adequado, no entanto, o baixo rendimento do processo de beneficiamento desse possível carvão inviabilizaria sua produção por questões econômicas.

Tabela 4.1 - Nomenclatura e origem dos carvões de estudo.

País (estado)	Mina	Classificação	Nomenclatura
Brasil (Santa Catarina)	Verdinho	Alto volátil	AV-CB
Estados Unidos (Virgínia Ocidental)	Wells	Alto volátil	AV-US
Canadá (Colúmbia Britânica)	Elkview	Médio volátil	MV-CA
Estados Unidos (Alabama)	Blue Creek Nº 7	Médio volátil	MV-US
Colômbia	-	Mistura de carvões	MI-CO
Brasil (Minas gerais)		Coque verde de petróleo	CVP

Os três carvões individuais importados selecionados para o estudo foram coletados junto a uma siderúrgica brasileira. Dois são de origem estadunidense, sendo um alto volátil (AV-US) do estado da Virgínia Ocidental (mina Wells) e um médio volátil (MV-US) do estado do Alabama (mina Blue Creek Nº 7). O terceiro carvão é de médio volátil e de origem canadense (MV-CA), oriundo da região sul do estado da Colúmbia Britânica (mina Elkview).

Além dos carvões individuais, coletou-se uma amostra de mistura de carvões provenientes da Colômbia (MI-CO) e uma amostra de coque verde de petróleo (CVP). Ambas as amostras foram coletadas para compor misturas de carvões em conjunto aos demais carvões individuais, conforme será abordado no Capítulo V. No entanto, a caracterização de ambas as

amostras foi restrita a testes convencionais. Os resultados de caracterização desses materiais estão apresentados na Tabela A.1 no Item Apêndice.

Foram amostrados cerca de 200 kg de cada carvão (amostragem em pilha), os quais foram acondicionados em tonéis ao longo do estudo. Devido a possíveis problemas de oxidação, imediatamente após o recebimento dos carvões, frações representativas de 20 kg de cada amostra foram cominuídas (menor que 3 mm), acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas sob condições de temperatura negativa (- 18 °C) até serem analisadas.

4.2.2 Caracterização dos carvões

Os carvões individuais foram caracterizados de acordo com uma série de técnicas analíticas, as quais visam de forma geral avaliar suas propriedades químicas, petrográficas e termoplásticas. Uma breve descrição de cada uma das técnicas utilizadas na caracterização dos carvões é apresentada a seguir. Informações sobre marcas e modelos dos equipamentos utilizados na caracterização dos carvões, assim como o local de realização dos testes podem ser apreciados na Tabela A.2 no Item Apêndice.

4.2.2.1 Análise imediata

A análise imediata das amostras de carvões foi realizada com o uso de um analisador termogravimétrico de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 5142. A técnica baseia-se na perda de massa que carvões sofrem quando aquecidos sob condições específicas de temperatura e atmosfera. Esta técnica permite a determinação dos teores de umidade, matéria volátil e cinzas presentes nos carvões, além do percentual de carbono fixo (C_{fix}), que é determinado por diferença.

4.2.2.2 Análise elementar (CNHSO)

A análise elementar dos carvões foi realizada por meio de um analisador elementar que funciona de acordo com o princípio da combustão em tubo catalítico na presença de uma atmosfera oxigenada em altas temperaturas. Em resumo, componentes dos gases produzidos a partir da combustão do carvão são separados com a ajuda de colunas de adsorção e determinados a partir de um detector de condutividade térmica. O método está de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 3176. A técnica permite medir os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre total dos carvões. A quantidade de oxigênio é determinada por diferença.

4.2.2.3 Extração por solvente

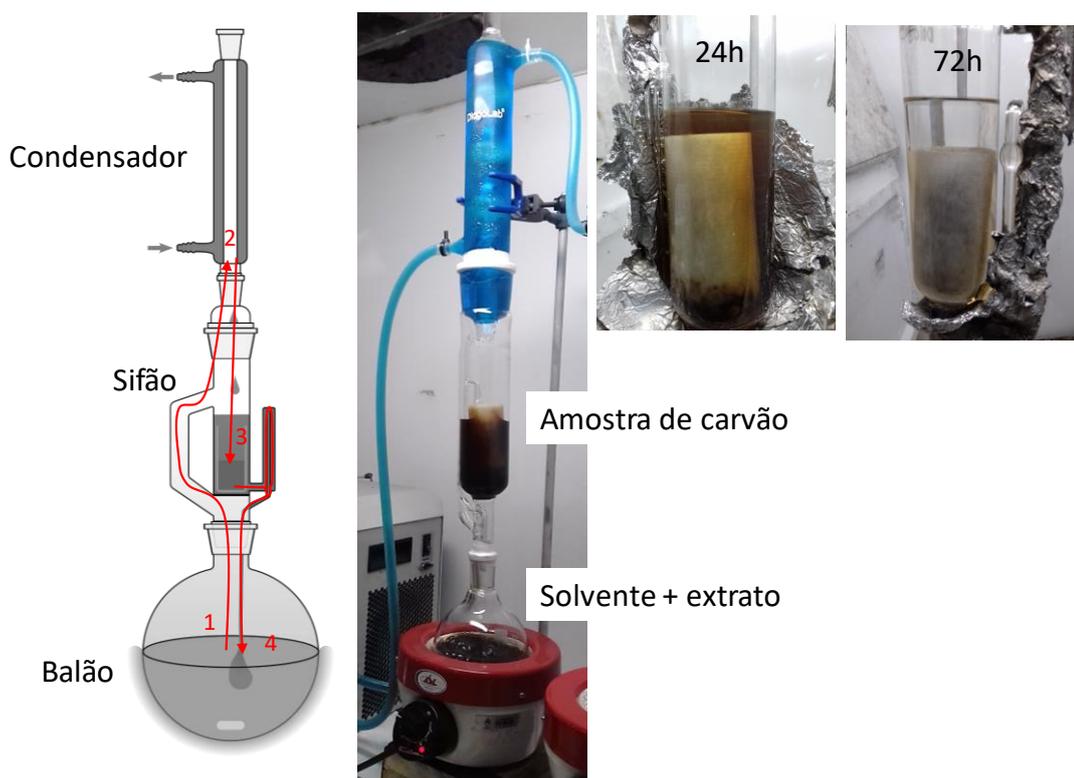
Testes de extração por solvente foram realizados para verificar as quantidades de fase molecular (betume) nos carvões, uma vez que as quantidades e composição dessa fase podem ajudar a explicar o comportamento termoplástico dos carvões.

Os testes de extração foram realizados em amostras de 15 g de carvão, com granulometria passante em 0,425 mm (mesma do teste de plastometria), as quais foram previamente secas a 105 °C por 3 horas. As extrações foram realizadas via método Soxhlet (Figura 4.2), utilizando como solvente N-metil-2-pirrolidona (sigla NMP, C₅H₉NO, ponto de ebulição de 202 °C) e as amostras foram acondicionadas em cartuchos de celulose pré-extraídos em NMP. Nesse tipo de extração o solvente presente no balão é aquecido com o auxílio de uma manta aquecedora até sua temperatura de ebulição (1) e o vapor formado alcança o condensador que fica na parte superior (2). As gotas formadas caem sobre a amostra de carvão e enchem o sifão até o nível do tubo lateral ser atingindo (3), levando assim o solvente de volta para o balão junto com as substâncias solúveis da amostra (4). A escolha do solvente foi baseada na sua maior capacidade de extração em relação a outros compostos (piridina, tetrahydrofurano, diclorometano, etc.) tradicionalmente utilizados (WHITE et al., 1997). A extração dos carvões foi realizada com 4 a 6 refluxos por hora até o solvente presente no sifão se tornar aproximadamente incolor. O tempo necessário de extração foi de 72 horas para os carvões importados. No entanto, a amostra de carvão nacional mesmo após 96 horas de extração não atingiu o ponto incolor do solvente e o experimento foi encerrado após esse período. O extrato obtido após extração foi filtrado (filtro de papel com tamanho médio de poro de 8 – 12 µm) e os sólidos remanescente, se presentes, foram reincorporados ao resíduo. Para a remoção do NMP retido no resíduo sólido foi executada a lavagem do material com acetona durante 12 horas via Soxhlet. O resíduo foi seco sob vácuo durante 6 horas a uma temperatura de 90 °C. O rendimento de extração foi determinado de acordo com a massa de resíduo conforme a Equação 4.1:

$$\text{Rendimento de extração (\% bsic)} = \frac{\text{resíduo (g)}}{\text{massa de carvão isento de cinzas (g)}} \times 100 \quad \text{Equação [4.1]}$$

Após os ensaios de extração o resíduo obtido a partir de cada carvão foi submetido a ensaios de termogravimetria e plastometria, conforme será descrito nos itens 4.2.2.6 e 4.2.2.7, respectivamente.

Figura 4.2 - Extração via soxhlet dos carvões de estudo. Esquemáticamente são mostradas as etapas (1-4) do processo de extração com solvente orgânico dos carvões e a mudança de coloração do solvente logo após o início da extração, 24h depois e 72h depois.



4.2.2.4 Análise química das cinzas dos carvões via fluorescência de raios X (FRX)

A obtenção de cinzas de alta temperatura foi realizada a partir da combustão dos carvões em forno mufla, no qual a temperatura máxima foi de 750 °C. Para a análise elementar dos componentes principais, as cinzas dos carvões foram fundidas com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e moldado sob a forma de um disco vítreo. Em um espectrômetro, esse disco é irradiado por raios X de comprimento de onda curto. Os raios X característicos dos átomos que são emitidos ou fluorescentes após a absorção de raios X incidentes são dispersos e sua intensidade em determinados comprimentos de onda é medida. O método permite determinar o teor de elementos como, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, Ti, Mn, Sr e Ba, os quais são reportados sob sua forma óxida mais estável. Os procedimentos para preparação das cinzas dos carvões e posterior análise de seus componentes via fluorescência de raios X foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4326.

4.2.2.5 Análise petrográfica (refletância da vitrinita, componentes macerais e fluorescência espectral)

O grau de evolução (*rank*) do carvão foi determinado pelo índice de refletância da vitrinita (250 medidas), de acordo com os procedimentos descritos na norma ISO 7405/5. O conteúdo

em grupos de macerais, macerais individuais e da matéria mineral, foi determinado de acordo com a classificação estabelecida pelo ICCP (1963, 1998, 2001). A análise foi baseada em 500 pontos de acordo com a norma ISO 7403-3 e os resultados expressos em percentuais volumétricos.

Análises de fluorescência espectral foram realizadas para verificar possíveis diferenças entre componentes macerais dos carvões de alto volátil (AV-CB e AV-US). Os espectros foram medidos com excitação de luz azul e corrigidos usando o espectro de uma lâmpada de iodo de quartzo. O espectro de fluorescência de cada carvão foi calculado pela média de aproximadamente 20 espectros individuais. Os espectros foram todos tomados com objetivas secas (50X), uma vez que a fluorescência residual do óleo pode mascarar a fraca fluorescência dos componentes. Além disso, a análise de fluorescência foi utilizada também de modo qualitativo, buscando avaliar diferenças entre os dois carvões.

4.2.2.6 *Análise termogravimétrica (TGA)*

Análises termogravimétricas foram aplicadas para conhecer o perfil de desvolatilização dos carvões antes e após ensaios de extração. Os ensaios foram realizados utilizando-se amostras de 30 mg de carvão em granulometria inferior a 0,425 mm (mesma utilizada em ensaios de plastometria Gieseler). O aquecimento foi realizado no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min sob fluxo de nitrogênio de 60 ml/min. Os dados do ensaio foram coletados a cada 5 segundos em condições padrão, sendo que a suavização dos dados de perda de massa (curva TG) e a realização de diferenciação (curva derivada da perda de massa - DTG) foram conduzidas no software Proteus. Os parâmetros derivados da análise termogravimétrica foram: perda total de massa no intervalo de 150-900 °C (MV150-900), perda de massa no intervalo 350-500 °C (MV350-500), temperatura de início de desvolatilização ($T_{R=0,1}$), máxima taxa de perda de massa ($R_{m\acute{a}x}$) e temperatura na qual a máxima taxa de perda de massa ocorre ($TR_{m\acute{a}x}$). A temperatura de início de desvolatilização definida com base na temperatura onde as amostras atingiram pela primeira vez taxa de desvolatilização igual à 0,1%/min. Os testes termogravimétricos foram realizados em triplicata de modo a se confirmar a reprodutibilidade dos dados obtidos. Os erros foram estimados em aproximadamente 5% dos valores obtidos para cada parâmetro.

4.2.2.7 *Plastometria Gieseler*

Ensaio de plastometria Gieseler foram utilizados para se conhecer a fluidez dos carvões antes e após os ensaios de extração. Os testes foram realizados em condições padrão, conforme especificado na norma ASTM D 2639. Em síntese, o teste consistiu na compactação de uma massa de 5 g de carvão pulverizado (granulometria < 0,425 mm), juntamente a uma hélice agitadora. A amostra foi aquecida a uma taxa de 3 °C/min entre 325-500 °C. O movimento do agitador no interior da massa carbonosa foi registrado e o resultado da análise dado em divisões de “dial” por minuto - ddpm (1 dial corresponde a 3,6°). Os parâmetros retirados desse teste são a temperatura de amolecimento (T_{amol} - momento em que se mede 1 ddpm), temperatura de máxima fluidez (T_{max}), temperatura de ressolidificação (T_{ress}) e máxima fluidez (F_{max}). Além disso, calcula-se a diferença entre as temperaturas de ressolidificação e amolecimento, fornecendo o intervalo plástico (IP).

4.2.2.8 *Dilatometria Audibert-Arnu*

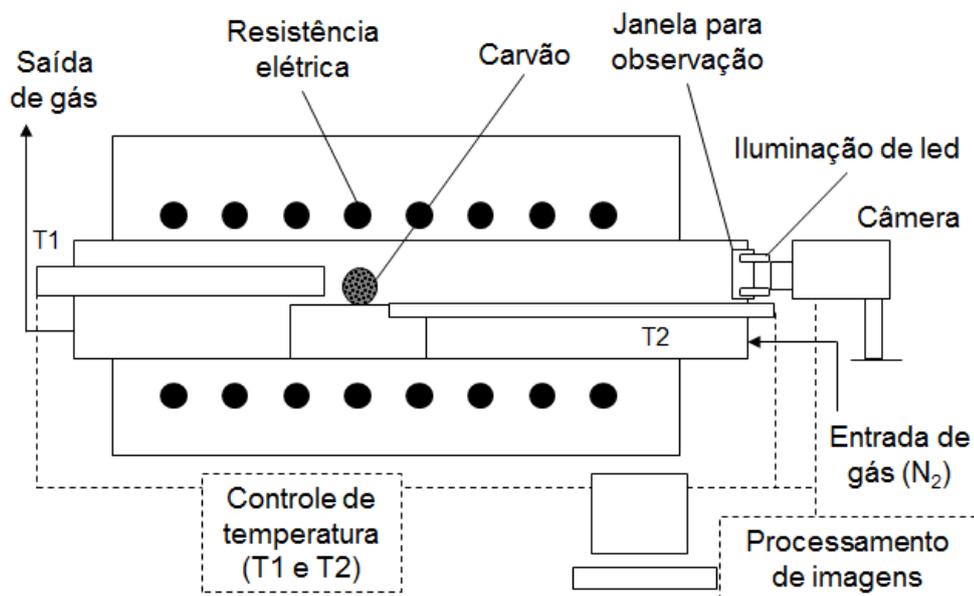
Testes de dilatometria Audibert-Arnu foram realizados para se conhecer a máxima dilatação dos carvões. A análise foi realizada conforme os procedimentos descritos na norma ASTM D 5515. O ensaio foi realizado a partir de uma amostra de carvão pulverizado (< 0,25 mm), a qual é compactada sob a forma cilíndrica. Essa amostra é colocada no interior de uma retorta metálica, sobre a qual é colocado um pistão metálico conectado a um sensor de movimento. A amostra é inserida no forno pré-aquecido e submetida a aquecimento entre 350 e 500 °C, com taxa de 3 °C/min. A partir da movimentação do pistão são definidos os seguintes parâmetros: temperatura de amolecimento (T_1 – temperatura na qual a amostra contrai 1%), temperatura de máxima contração (T_2), temperatura de ressolidificação (T_3), máxima contração (%C) e máxima dilatação (%D).

4.2.2.9 *Análise in situ da pirólise de partículas individuais*

Testes de pirólise com partículas individuais, com granulometria entre 2 e 2,5 mm, de cada carvão foram realizados para permitir uma avaliação qualitativa das diferenças termoplásticas dos carvões. A Figura 4.3 ilustra o aparato experimental utilizado para avaliar o fenômeno termoplástico durante a pirólise de partículas individuais dos carvões de estudo. O teste foi realizado em forno resistivo, com aquecimento a partir da temperatura ambiente até 550 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de 100 ml/min de N_2 . Durante aquecimento as partículas foram continuamente filmadas por uma câmera digital. As imagens foram adquiridas

aplicando-se aumento digital de 4x para melhor visualização dos fenômenos. A temperatura da partícula de carvão foi monitorada por dois termopares próximos a amostra.

Figura 4.3 - Aparato experimental para avaliação da pirólise de partículas individuais.



4.3 RESULTADOS

4.3.1 Propriedades químicas dos carvões

4.3.1.1 Composição elementar

A Tabela 4.2 apresenta a caracterização química dos carvões de estudo. O comparativo entre os carvões de mesmo *rank*, AV-CB e AV-US, revela que o carvão nacional possui teor de voláteis inferior ao carvão americano quando comparado em base seca. No entanto, quando comparados em base isenta de cinzas, o carvão nacional apresenta teor de voláteis superior, indicando ligeira diferença de composição da matéria orgânica presente nesses carvões. Os dois outros carvões importados apresentam médios teores de voláteis. Do ponto de vista da coqueificação, teores mais elevados de matéria volátil indicam menor rendimento na produção de coque. Em contrapartida, pode-se esperar uma maior produção de gases de coqueria e alcatrão.

Tabela 4.2 - Caracterização química dos carvões de estudo.

Carvões	Imediata (bs %)			Elementar (bsic %)						
	MV (bsic)	Cinzas	C _{Fixo}	C	H	O	S	N	H/C	O/C
AV-CB	31,5 (38,0)	17,0	51,5	87,28	6,00	3,09	1,68	1,95	0,83	0,027
AV-US	34,0 (36,4)	6,5	59,5	86,53	5,67	4,97	1,05	1,78	0,79	0,043
MV-CA	20,7 (23,0)	10,0	69,3	89,22	4,86	3,96	0,53	1,43	0,65	0,033
MV-US	19,8 (21,8)	9,0	71,2	89,68	4,90	2,58	0,92	1,93	0,66	0,022

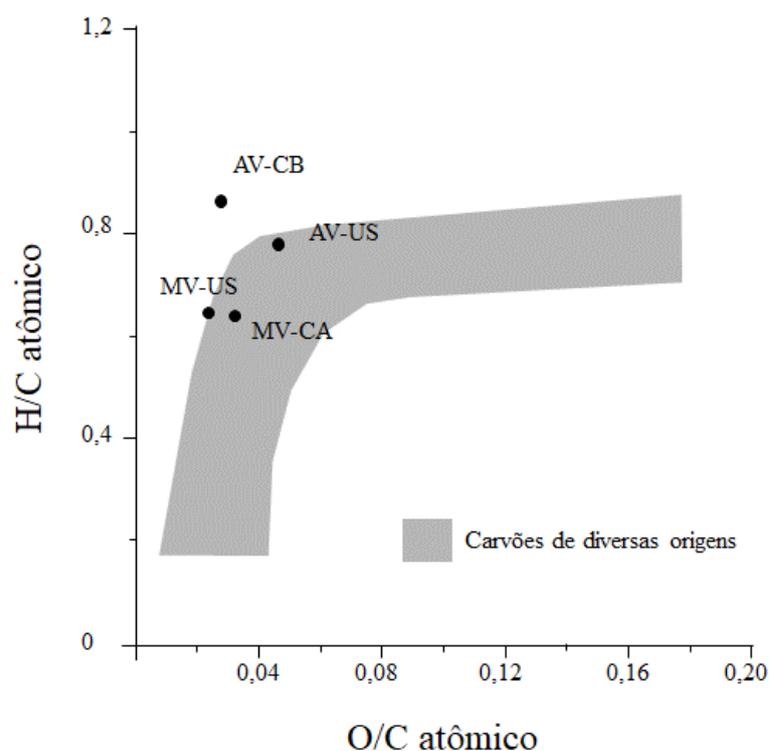
bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza.

Os carvões apresentaram variação no teor de cinzas de 6,5 a 17,0% (Tabela 4.2). Conforme esperado, o carvão nacional possui o teor de cinzas mais alto entre as amostras de estudo. Ainda assim, esse valor é muito inferior ao tipicamente encontrado em carvões *ROM* provenientes da camada Barro Branco (KALKREUTH et al., 2010), os quais chegam a mais de 60%. O teor de cinzas da amostra de carvão nacional em estudo é resultado do intensivo beneficiamento gravimétrico a que esse carvão foi submetido. No entanto, o rendimento do carvão beneficiado a 17,0% de cinzas foi inferior a 5% em massa, evidenciando a dificuldade de se gerar um carvão com baixo teor de cinzas a partir do carvão *ROM* da camada Barro Branco, o que está de acordo com o reportado por Gomes (2013). Mesmo com beneficiamento intensivo, o teor de cinzas do carvão nacional foi aproximadamente duas vezes maior que os demais carvões importados. Carvões tipicamente utilizados nas coquearias apresentam teor de cinzas inferior a 10% (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002). Na fabricação de coque metalúrgico, esse limitante de cinzas é justificado por dois aspectos fundamentais. O primeiro diz respeito ao comportamento inerte da matéria mineral durante a coqueificação, resultando em diminuição da aglutinação das misturas e conseqüentemente na perda de qualidade do coque. No entanto, o fator mais nocivo de se produzir coque com carvões de mais alto teor de cinzas se dá dentro dos altos-fornos, uma vez que as cinzas serão transformadas em escória à custa de aumento de energia (aumento de consumo de coque) e conseqüente redução de produtividade (YURIN et al., 2011). Contudo, essa dificuldade pode ser contornada pela formulação adequada de misturas de carvões conforme será abordado no Capítulo V.

A Tabela 4.2 mostra ainda a composição elementar dos carvões. Conforme esperado existe uma tendência geral de aumento de carbono e diminuição de hidrogênio e oxigênio com o aumento do *rank* dos carvões (van Krevelen, 1993). No entanto, ao se comparar os carvões de mesmo *rank*, AV-CB e AV-US, observa-se valores superiores de carbono e hidrogênio e menor teor de oxigênio para o carvão nacional. De forma comparativa, a composição elementar das amostras estudadas é mostrada no diagrama H/C versus O/C atômico de van Krevelen (Figura 4.4). Neste diagrama, o campo de existência dos carvões húmicos de diferentes origens

é destacado pela região marcada em cinza. O carvão da camada Barro Branco é o único que não se situa inteiramente dentro dessa classificação, apresentando a maior relação H/C e a menor O/C entre as amostras de estudo. Esse resultado corrobora com a observação de Kalkreuth *et al.* (2004, 2010), os quais mencionam a existência de carvões perhidrogenados na jazida Sul Catarinense, ou seja, com teor de hidrogênio acima do habitual para o seu grau de carbonificação.

Figura 4.4 - Diagrama de van Krevelen mostrando a relação H/C vs. O/C para carvões húmicos de diversas origens e para as amostras de estudo.

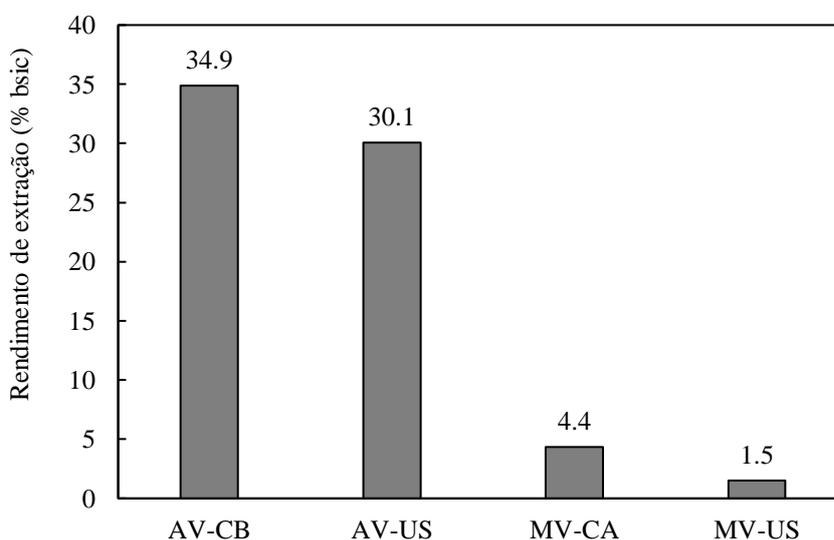


O enxofre total dos carvões variou entre 0,53 e 1,68%, sendo que o valor mais elevado foi encontrado no carvão nacional. Não foi avaliada a origem do enxofre (orgânica, inorgânico ou sulfático) nos carvões, embora espera-se que em grande parte o enxofre desse carvão seja de origem pirítica (KALKREUTH *et al.*, 2010). O teor mais elevado de enxofre no carvão nacional (Tabela 4.2) é um importante inconveniente em relação ao seu uso em processos siderúrgico. Durante a etapa de coqueificação, apenas uma pequena parcela do enxofre é liberada na forma gasosa (SILVA *et al.*, 2016). Assim, a indústria siderúrgica procura limitar o teor de enxofre dos carvões na produção de coque em até 1%, uma vez que esse elemento é parcialmente incorporado ao ferro-gusa nos altos-fornos, diminuindo a qualidade do produto gerado.

4.3.1.2 Rendimento de extração

A Figura 4.5 apresenta o rendimento de extração dos carvões obtido via extração Soxhlet e uso de NMP como solvente. Observa-se que o rendimento de extração variou de 1,5 a 34,9%, sendo que o carvão brasileiro apresentou a maior quantidade de material extraído, seguido pelo carvão americano de alto volátil e os carvões de médio volátil do Canadá e Estados Unidos, respectivamente. É bem estabelecido que o rendimento de extração, ou seja, a quantidade de fase molecular, é um parâmetro fortemente associado ao *rank* dos carvões, sendo que seu valor é maximizado no intervalo correspondente a carvões betuminosos de alto volátil – 85 a 87% de carbono (IINO et al., 1988; SMITH et al., 1994). Essa tendência foi observada nos resultados apresentados na Figura 4.5. No entanto, a diferença entre os carvões brasileiro e americano de alto volátil não pode ser associada a esse fator, uma vez que essas amostras são de mesmo *rank*. Logo, a diferença de rendimento de extração entre esses dois carvões é resultado de estruturas químicas distintas.

Figura 4.5 - Rendimento de extração dos carvões em NMP.



Importante salientar ainda que o carvão nacional foi a única amostra na qual o teste de extração teve que ser interrompido antes do solvente adquirir o ponto incolor (vide descrição no Item 4.2.2.3), indicando uma extração incompleta. Logo, a diferença entre o rendimento de extração da amostra de carvão da camada Barro Branco e a dos demais carvões pode ser ainda mais elevada que o indicado na Figura 4.5. Não foi encontrado na literatura estudos que realizaram a extração do carvão Barro Branco com NMP para checar o valor encontrado nesse estudo.

4.3.1.3 Composição química das cinzas

A Tabela 4.3 apresenta a composição química das cinzas dos carvões. As cinzas das 4 amostras de carvão em estudo são dominadas por óxidos de silício, alumínio e ferro. A composição elementar das cinzas do carvão nacional é semelhante à do carvão americano (AV-US), com diferenças mais acentuadas no teor de TiO_2 . No entanto, é importante destacar que devido ao maior teor de cinzas do carvão brasileiro (Tabela 4.2), as quantidades mássicas de compostos inorgânicos presentes no carvão nacional são superiores. Isso fica evidente ao comparar-se os dados da análise elementar das cinzas recalculados para base em carvão. Conforme mencionado, a produção de coque com carvões que aportem maior carga de matéria inorgânica irá acarretar em quantidades mais elevadas de escória no alto-forno, aumento de consumo energético e perda de produtividade. Além disso, maiores quantidades de alguns elementos como potássio e fósforo são especialmente negativas ao processo de produção e a qualidade do ferro-gusa.

Tabela 4.3 - Composição química das cinzas dos carvões.

		AV-CB		AV-US		MV-CA		MV-US	
SiO_2		52,12	(8,86)	50,06	(3,25)	53,55	(5,36)	47,29	(4,26)
Al_2O_3		26,4	(4,49)	28,77	(1,87)	28,36	(2,84)	29,05	(2,61)
Fe_2O_3	% em massa	6,15	(1,05)	7,33	(0,48)	4,1	(0,41)	8,33	(0,75)
TiO_2	presente nas	4,1	(0,70)	1,93	(0,13)	1,81	(0,18)	1,73	(0,16)
MnO	cinzas	0,02	(0,00)	0,04	(0,00)	0,03	(0,00)	0,03	(0,00)
MgO		0,82	(0,14)	0,86	(0,06)	0,45	(0,05)	0,99	(0,09)
CaO	(% em massa	0,93	(0,16)	2,3	(0,15)	3,59	(0,36)	2,84	(0,26)
Na_2O	recalculado	nd	(nd)	nd	(nd)	nd	(nd)	nd	(nd)
K_2O	para base de	3,46	(0,59)	2,27	(0,15)	0,47	(0,05)	2,00	(0,18)
P_2O_5	carvão)	0,17	(0,03)	0,1	(0,01)	1,54	(0,15)	0,68	(0,06)
SO_3		1,64	(0,28)	2,99	(0,19)	2,24	(0,22)	2,78	(0,25)
PF		2,62		3,63		3,39		4,21	

PF= perda ao fogo

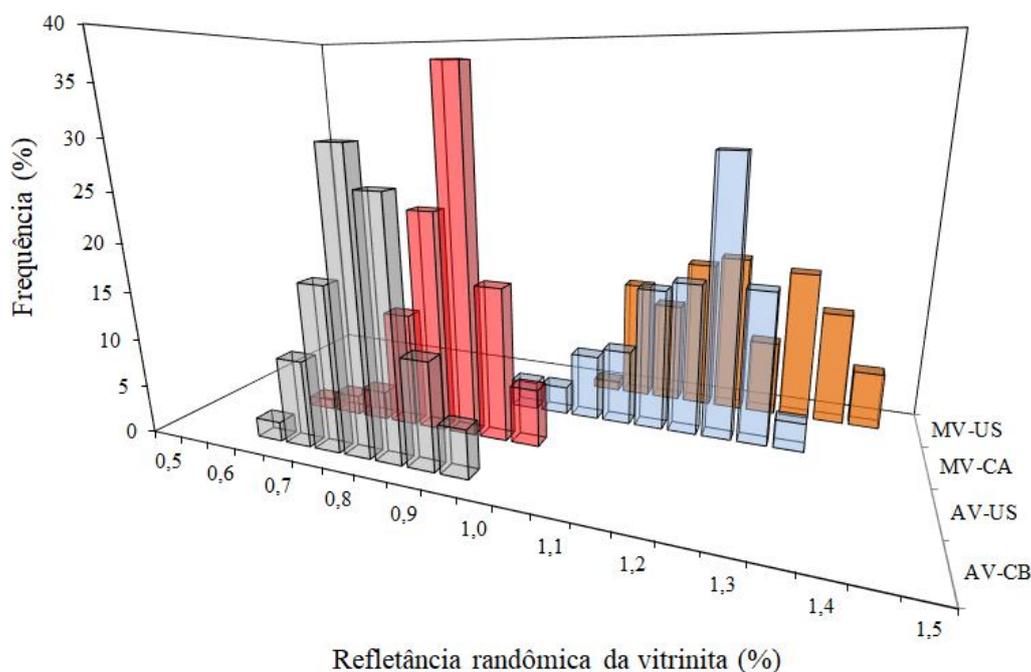
Não é de conhecimento do autor que a matéria mineral possa ter influência positiva sobre a termoplaticidade de carvões betuminosos, uma vez que esta é relativamente estável durante aquecimento no intervalo de temperaturas do estágio termoplástico dos carvões (GRIGORE, 2007). No entanto, é plausível acreditar que constituintes minerais, devido ao seu caráter inerte durante a coqueificação, devam atuar como inibidores físicos do fenômeno termoplástico. Portanto, esse estudo exclui qualquer relação entre a elevada termoplaticidade e compostos inorgânicos presentes no carvão nacional.

4.3.2 Propriedades petrográficas dos carvões

4.3.2.1 Refletância da vitrinita e composição maceral

A Figura 4.6 apresenta o histograma de refletância da vitrinita dos carvões e os dados relevantes da análise são apresentados na Tabela 4.4. A refletância média da vitrinita dos carvões variou entre 0,84 (AV-CB) e 1,29% (MV-US). De acordo com a norma ASTM D 388, os carvões são classificados como betuminosos de alto volátil A (AV-CB e AV-US) e médio volátil (MV-CA e MV-US). Os carvões de alto volátil apresentam relativa homogeneidade de classes de vitrinita, enquanto os carvões de médio volátil apresentam maior heterogeneidade. A maior quantidade de classes de vitrinita dessas amostras indica possíveis misturas entre diferentes carvões e/ou camadas, fato que é comum em produtos comerciais de minas de carvões (OSBORNE, 2013). É importante chamar a atenção para o fato do carvão nacional (AV-CB) possuir *rank* muito semelhante ao carvão importado AV-US. Nota-se, no entanto, que o carvão da camada Barro Branco possui uma população ligeiramente maior de vitrinitas de menor *rank*, fato que justifica seu teor de voláteis mais elevado (Tabela 4.2 – MV em bsic).

Figura 4.6 - Histograma das classes de vitrinita presentes nas amostras de carvão.



A composição maceral indicada na Tabela 4.4 mostra que a matéria orgânica dos carvões é dominada por macerais do grupo da vitrinita, com variação entre 66,7 (MV-CA) e 87,3 vol.% (MV-US). Macerais do grupo da liptinita foram observados apenas nos carvões de alto volátil, com teores variando entre 4,0 (AV-CB) a 12,4 vol.% (AV-US). Os percentuais de macerais do

grupo da inertinita variaram entre 12,7 (MV-US) e 33,3 vol.% (MV-CA). As amostras apresentaram teores de 3,0 (AV-US) a 14,2 (AV-CB) vol.% de matéria mineral, a qual é majoritariamente dominada por argilas. O maior conteúdo de matéria mineral no carvão nacional está de acordo com o mais alto teor de cinzas desse carvão, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.4 - Composição petrográfica dos carvões.

	AV-CB	AV-US	MV-CA	MVUS
Refletância da vitrinita				
Máximo	0,998	0,992	1,398	1,485
Mínimo	0,694	0,635	0,951	1,072
Médio	0,84	0,85	1,22	1,29
Desvio padrão	0,066	0,067	0,096	0,105
Rank	AV-A	AV-A	MVB	MVB
Composição maceral				
Colotelinita	70,2	46,4	42,2	62,4
Colodetrinita	8,2	15,9	13,0	12,0
Vitrodetrinita	1,6	7,6	11,5	12,9
Vitrinita Total:	80,0	69,9	66,7	87,3
Cutinita	0,0	0,0	0,0	0,0
Esporinita	2,3	8,7	0,0	0,0
Resinita	0,0	0,0	0,0	0,0
Liptodetrinita	1,6	3,7	0,0	0,0
Liptinita Total:	4,0	12,4	0,0	0,0
Fusinita	3,5	1,9	3,0	1,1
Semifusinita	5,1	9,7	19,5	6,5
Inertodetrinita	7,5	5,8	10,8	5,2
Macrinita	0,0	0,0	0,0	0,0
Micrinita	0,0	0,4	0,0	0,0
Inertinita Total:	16,1	17,7	33,3	12,7
Argila	11,2	3,1	7,6	6,2
Carbonato	0	0	0	0
Quartzo	2,4	0	0	0,6
Pirita	0,6	0	0	0,2
Matéria Mineral Total:	14,2	3,0	7,6	7,0
Macerais reativos	89,3	88,2	77,8	91,5
Macerais inertes	10,7	11,8	22,2	8,5
Relação reativo/inerte	3,3	5,9	2,6	5,7

imm = base isenta de matéria mineral; vol. = volume.

A composição petrográfica do carvão nacional é muito semelhante ao carvão importado americano de alto volátil (Tabela 4.4) e suas características (*rank* e composição maceral) são semelhantes aquelas observadas em amostras da mesma camada analisadas por Kalkreuth *et al.* (2016). Cerca de 90% da matéria orgânica de todos os carvões, exceto o carvão canadense, é fortemente dominada por macerais considerados reativos durante a coqueificação (vitrinita + liptinita + 1/3 semifusinita). No entanto, a relação reativos/inertes dos carvões, a qual inclui a

participação da matéria mineral como inerte, mostra que o carvão nacional apresenta relação inferior ao carvão AV-US. Essa relação numérica está fortemente associada a qualidade do coque gerado por um carvão ou mistura (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; NORTH et al., 2018).

4.3.2.2 Fluorescência espectral

Medições de fluorescência espectral foram obtidas para as amostras dos carvões AV-CB e AV-US. Essas análises foram realizadas com o intuito de se avaliar possíveis diferenças entre as vitrinitas dos dois carvões. A Figura 4.7 apresenta os espectros de fluorescência medidos no subgrupo telovitrinita (maceral colotelinita - Tabela 4.4) dos dois carvões. Três máximos de intensidade de fluorescência são identificados para o carvão brasileiro, todos eles correspondentes a fluorescência relativamente intensa na região laranja e vermelha do espectro visível. No carvão americano, a vitrinita fluorescente é aquela de menor *rank* e as cores mudam para a região mais amarela do espectro visível. A intensidade de fluorescência para esse carvão é significativamente menor do que a observada no carvão nacional. Essa diferença pode ser ilustrada na micrografia ótica apresentada na Figura 4.8a-d. As micrografias apresentadas na Figura 4.8a e Figura 4.8c mostram macerais observados em luz branca dos carvões AV-CB e AV-US, respectivamente. Na Figura 4.8b e Figura 4.8d, essa mesma região é observada sob luz azul, permitindo a observação da fluorescência dos macerais. Nota-se que a intensidade de fluorescência da vitrinita presente na amostra de carvão nacional é muito superior à do carvão americano.

Figura 4.7 - Espectro de fluorescência do componente telovitrinita para os carvões de alto volátil nacional (AV-CB) e americano (AV-US).

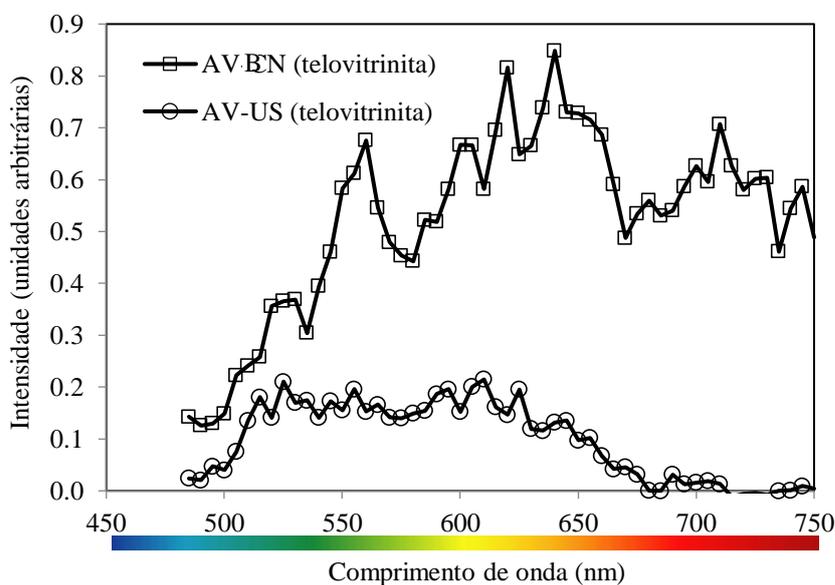
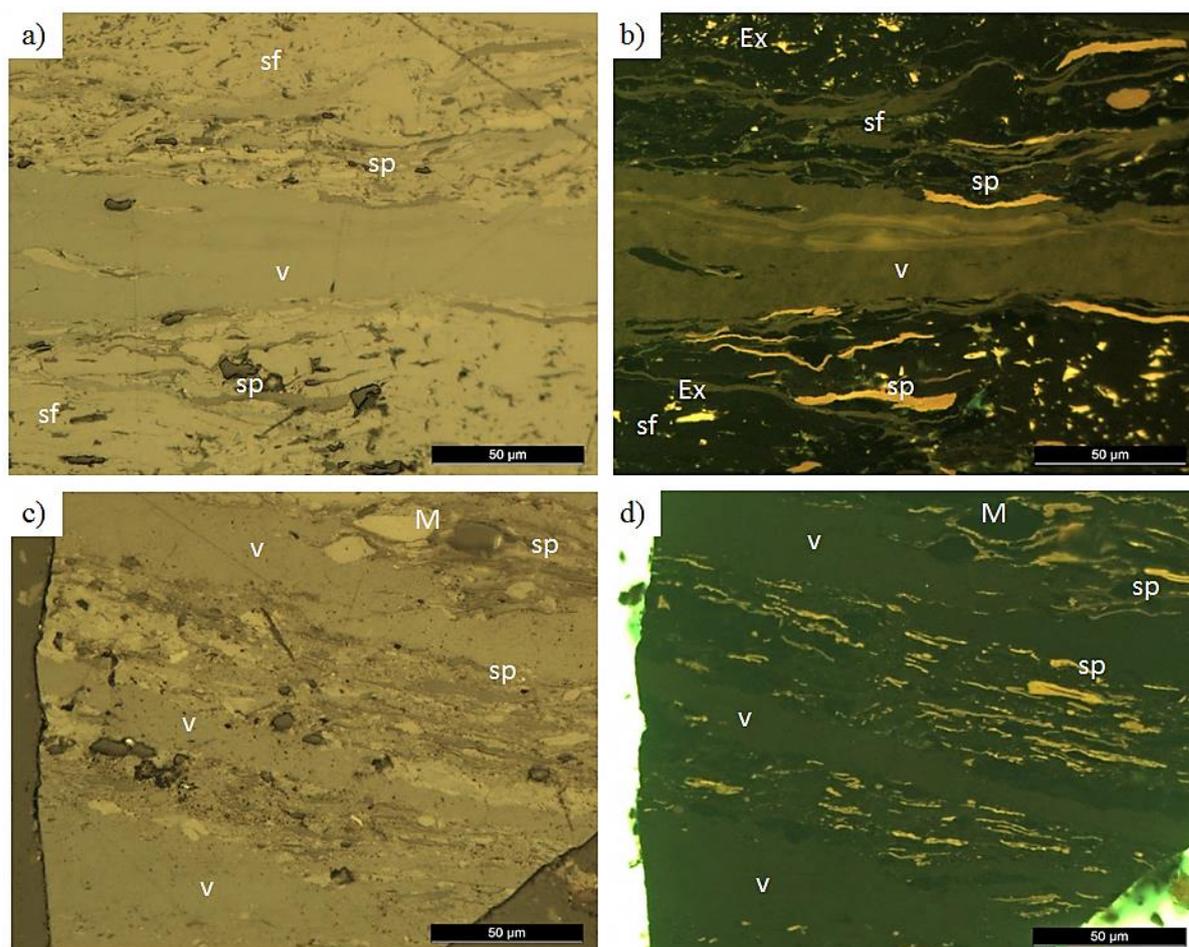


Figura 4.8 - Micrografias óticas mostrando o comparativo entre a intensidade de fluorescência da vitrinita dos carvões AV-CB: a) e b); AV-US c) e d). Micrografias óticas em luz branca a) e c); em luz azul e radiação fluorescente b) e d). V = vitrinita SP=esporinita; Ex= exsudatinita; Sf=semifusinita; M= macrinita. (Objetiva seca 50X).



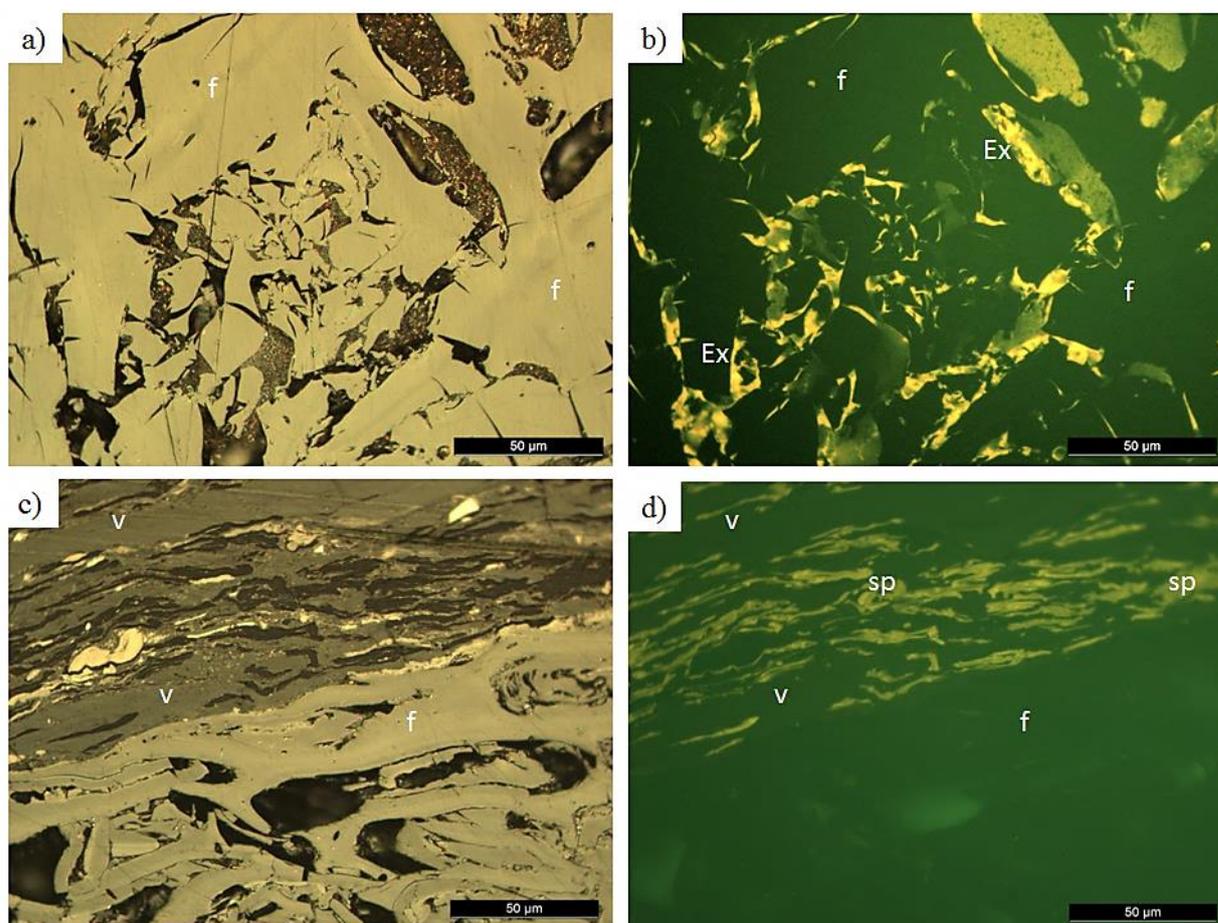
De acordo com Sasaki *et al.* (1990), a intensidade de fluorescência em vitrinitas de carvões betuminosos é resultado da contribuição do *rank*, - carvões de alto volátil são os que apresentam maior fluorescência (LIN *et al.*, 1987) - e de características intimamente ligadas às condições geológicas da formação de cada carvão. Teichmuller e Durand (1983) indicam que a elevada fluorescência de vitrinitas em carvões betuminosos está associada a incorporação de materiais lipídicos durante a formação do carvão. De acordo com Iglesias *et al.* (2001) esse tipo incorporação geralmente está associada às condições redox do ambiente deposicional e ao grau de atividade bacteriana nos sedimentos durante a formação do carvão. Além disso, podem ocorrer também incorporações de betume a partir do ambiente circundante ou substância semelhantes a óleos provenientes de outros sedimentos. Assim as importantes diferenças na intensidade de fluorescência entre o carvão brasileiro e o americano devem estar associadas a questões geológicas particulares da camada Barro Branco, uma vez que as amostras são de mesmo *rank*. Essa observação vai ao encontro com os estudos de Corrêa da Silva (1989) e

Kalkreuth *et al.* (2004), os quais relatam a possível incorporação de substâncias provenientes de lipídios em vitrinitas do carvão da camada Barro Branco durante o seu processo de formação geológico.

Interessante destacar ainda que Lin e Davis (1988) mostraram que a fluorescência secundária em vitrinitas está intimamente associada a fração solúvel do carvão, uma vez que a rede macromolecular é demasiadamente condensada para exibir fluorescência visível. Para esses autores, a intensidade da fluorescência em vitrinitas tem uma relação positiva com a solubilidade dos carvões e sua termoplasticidade. Desse modo, pode-se relacionar a alta intensidade de fluorescência de vitrinitas do carvão nacional ao seu mais alto rendimento de extração (Figura 4.5).

A partir dos estudos de fluorescência foi possível observar a presença de exsudatinita na amostra AV-CB, maceral que geralmente preenche o lúmen celular da fusinita (Figura 4.9a-b). Já na amostra de carvão americano não foi observado a presença desse maceral, sendo que as células da fusinita são vazias ou preenchidas com matéria mineral (Figura 4.9c-d). A presença de exsudatinita não é quantitativamente relevante, mas sua localização sistemática associada à inertinita pode elevar a plasticidade do carvão, uma vez que esse maceral é extremamente reativo ao processo de coqueificação e pode auxiliar no amolecimento de outros macerais (KAEGI *et al.*, 1988).

Figura 4.9 - Micrografia ótica mostrando a presença de exsudatinita na amostra de carvão nacional. Amostra AV-CB: a) e b); Amostra AV-US c) e d). Micrografias óticas a) e c) em luz branca; b) e d) em luz azul e radiação fluorescente. V = vitrinita; SP=esporinita; Ex= exsudatinita; f= fusinite. (Objetiva em óleo 50X).



4.3.3 Propriedades termoplásticas dos carvões

4.3.3.1 Perfil de desvolatilização

A Figura 4.10 apresenta o perfil de desvolatilização dos carvões descrito pelas curvas de perda de massa (Figura 4.10a) e taxa de perda de massa (Figura 4.10b) em função da temperatura e, em destaque, o intervalo de desvolatilização em baixa temperatura. A Tabela 4.5 mostra os principais parâmetros extraídos do ensaio. A perda de massa observada em temperaturas inferiores a 150 °C pode ser majoritariamente associada à liberação de umidade presente nas amostras, com valores variando entre 0,1 e 1,8%. Já a perda de massa que ocorre entre as temperaturas de 150-900 °C (MV150-900) foi associada à desvolatilização dos carvões, a qual variou entre 36,4 e 18,5%. Essas perdas são relativamente similares ao observado na análise imediata dos carvões (Tabela 4.2).

Grande parte da perda total de massa dos carvões ocorre na etapa de desvolatilização primária, que ocorre em temperaturas entre 350 e 500 °C (MV350-500). Esse intervalo é especialmente importante para o estudo, uma vez que caracteriza o intervalo termoplástico dos carvões. Interessante observar que os carvões de alto volátil perdem cerca de 60% da sua massa de voláteis durante o intervalo de 350-500 °C, enquanto os carvões de médio teor de voláteis perdem no mesmo período cerca de 45%. Isso indica um uso mais efetivo dos compostos voláteis na formação da fase plástica por parte dos carvões de menor *rank*.

Figura 4.10 - Avaliação do perfil de desvolatilização dos carvões. a) perda de massa (TG), b) taxa de perda de massa (DTG) – em destaque intervalo de desvolatilização em baixa temperatura 250-400 °C.

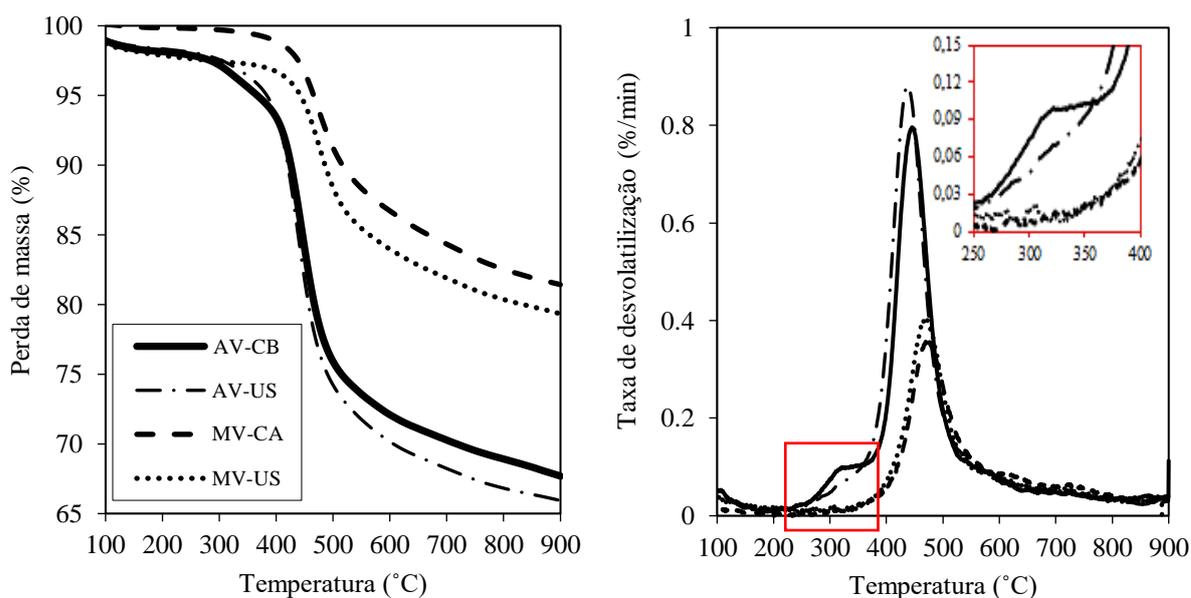


Tabela 4.5 - Parâmetros de interesse no ensaio de pirólise dos carvões.

		AV-CB	AV-US	MV-CA	MV-US
MV150-900	%	30,7	36,4	18,5	18,8
MV350-500		19,7	22,3	8,2	8,9
$T_{R=0,1}$	°C	335	357	418	412
$R_{m\acute{a}x}$	%/min	0,80	0,88	0,36	0,40
$T_{Rm\acute{a}x}$	°C	445	436	470	471

$T_{R=0,1}$ = temperatura de início de desvolatilização, $R_{m\acute{a}x}$ = máxima taxa de desvolatilização, $T_{Rm\acute{a}x}$ = temperatura da máxima taxa de desvolatilização

Os dois carvões de alto volátil apresentaram comportamentos similares durante o ensaio termogravimétrico. Os valores mais elevados de perda de massa e máxima taxa de desvolatilização observados para o carvão AV-US, em relação ao carvão nacional (Tabela 4.5), se devem principalmente ao efeito de diluição causado pelo maior teor de matéria mineral do carvão brasileiro. Contudo, o percentual de voláteis desprendido durante o intervalo termoplástico (MV350-500), em relação ao total desprendido no ensaio (MV150-900), é ligeiramente superior para o carvão nacional (64%) quando comparado ao carvão americano

(61%). A matéria volátil desprendida durante o intervalo termoplástico tem importante papel na formação da fase fluida e nos fenômenos físicos de inchamento na massa plástica (ALVAREZ.; CASAL; CANGA, 2003; DÍAZ-FAES *et al.*, 2007; KIDENA; MURATA; NOMURA, 1998; SAKUROVS, 2000).

Interessante destacar ainda que o carvão nacional é a única amostra que apresenta um rápido aumento na taxa de desvolatilização em baixa temperatura (área destaca na Figura 4.10b), sendo que a temperatura de início de desvolatilização dessa amostra (335 °C) é bastante inferior ao observado para o carvão americano (357 °C). Possivelmente esse comportamento esteja associado à liberação de compostos de baixa massa molecular, tipicamente associados à presença mais elevada de fase molecular (SCHULTEN, 1982). No entanto, não é possível determinar se essa decomposição está ou não associada a reações pirolíticas ou a ebulição de compostos presentes no carvão.

4.3.3.2 Plasticidade e dilatação dos carvões

A Figura 4.11 apresenta a curva de plastometria dos carvões, a qual relaciona a variação do logaritmo de dial divisões por minuto (100 ddpm = 360°) em função da temperatura. A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros de interesse extraídos da curva de plastometria. Entre os carvões importados, observa-se que o carvão de alto volátil americano (AV-US) pode ser classificado como de alta fluidez (> 1000 ddpm). O carvão médio volátil americano (MV-US) é considerado de fluidez média/baixa e apresenta as temperaturas mais elevadas de amolecimento e ressolidificação. Já o carvão canadense (MV-CA) praticamente não apresenta fluidez, comportamento típico de carvões dessa região e que possuem elevada presença de macerais do grupo da inertinita (Tabela 4.4) (RYAN; GRANSDEN; PRICE, 1998).

O carvão nacional (AV-CB) apresenta comportamento plástico anômalo e se destaca das demais amostras de estudo (Figura 4.11). Esse carvão apresenta temperatura de amolecimento muito inferior as outras amostras (345 °C) e temperatura de ressolidificação (491 °C) relativamente elevada para carvões de mesmo *rank* (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). A ocorrência de ambos os fenômenos em temperaturas atípicas resulta em um intervalo plástico de 146 °C, valor muito acima do normalmente observado em carvões betuminosos (até 100 °C). Além disso, o carvão nacional apresenta fluidez máxima (168308 ddpm) muito acima de qualquer outro carvão de estudo e muito superior ao observado em carvões de uso siderúrgico (Figura 3.10). É possível observar que entre as temperaturas de 425 e 450 °C não ocorrem mudanças significativas no valor de fluidez. Esse tipo de comportamento não é esperado para

carvões e provavelmente está associado a falta de capacidade de medição do equipamento para valores de fluidez tão elevados, embora o valor nominal do instrumento (180000 ddpm) não tenha sido atingido. Portanto, existe incertezas quanto à precisão dos valores de máxima fluidez (168308 ddpm) e temperatura de máxima fluidez (436 °C) descritos na Tabela 4.6. Essa é a primeira vez que um plastômetro de alta capacidade é utilizado na caracterização plástica do carvão da camada Barro Branco. No passado, a plasticidade do carvão Barro Branco era reportada como superior a 30000 ddpm (JARDIM, 2013). Contudo, fica claro que mesmo em plastômetros atuais não é possível caracterizar com precisão a plasticidade do carvão Barro Branco.

Figura 4.11 - Curva de plastometria Gieseler dos carvões.

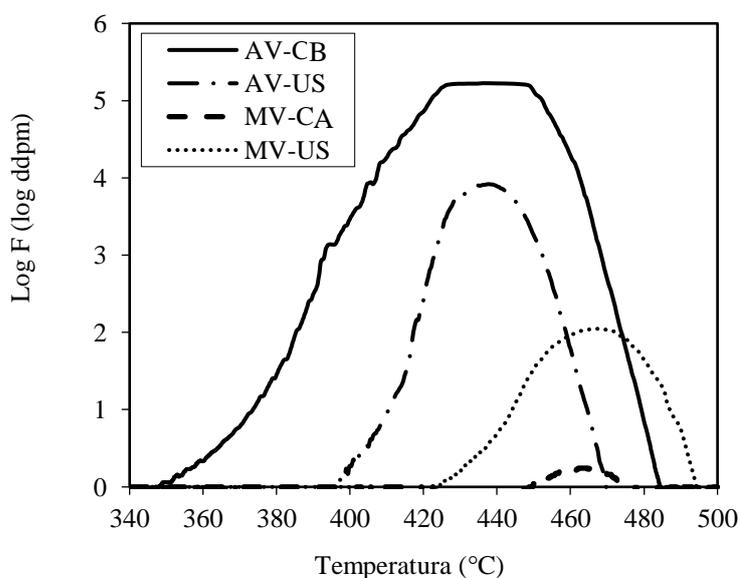


Tabela 4.6 - Propriedades plásticas dos carvões.

		AV-CB	AV-US	MV-CA	MV-US
T_A		345	394	447	424
T_{MF}	(°C)	436	438	462	468
T_R		491	476	487	501
IP	(°C)	146	82	40	78
MF	DDPM	168308	8308	2	112
LOG (MF)		5,23	3,92	0,24	2,05

DDPM = dial divisões por minuto, Temperaturas de T_A = amolecimento, T_{MF} = máxima fluidez, T_R = ressolidificação, IP = intervalo plástico, MF = máxima fluidez

As curvas do ensaio de dilatometria dos carvões são mostradas na Figura 4.12 e os principais parâmetros derivados do teste são apresentados na Tabela 4.7. O que se observa para todos os carvões, com exceção da amostra MV-CA, é que inicialmente o leito de partículas de carvão sofre uma contração, a qual indica o amolecimento das partículas (T_1 -Tabela 4.7). O fim da etapa de contração (T_2) é seguida de um súbito aumento de volume da massa carbonosa,

indicando o início do fenômeno de dilatação. O processo de dilatação ocorre devido à formação de fase plástica e a desvolatilização dos carvões, se manifestando de forma mais ou menos intensa de acordo com a quantidade/viscosidade da massa plástica formada e do teor/velocidade de desprendimento dos voláteis (JENKINS; MAHONEY, 2015). A propriedade de dilatação em carvões é muito importante do ponto de vista da coqueificação, uma vez que o seu comportamento de inchamento permite que ocorra a aglutinação e o fechamento de vazios interpartículas, dando condições a formação de uma estrutura carbonosa resistente.

Entre os carvões importados, AV-US apresenta a mais alta dilatação, seguido do carvão MV-US (Figura 4.12). Esses resultados são coerentes, uma vez que carvões betuminosos de alto volátil geralmente apresentam dilatação mais elevada em relação a carvões de maior *rank* (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). O carvão canadense MV-CA não apresenta dilatação. Esse tipo de comportamento é observado em carvões com alto teor de macerais inertes e que possuem baixa formação de fase plástica. Somados, esses fatores facilitam o escape dos voláteis durante o aquecimento, fazendo com que a massa carbonosa não apresente inchamento.

Figura 4.12 - Curva de dilatometria Audibert-Arnu dos carvões.

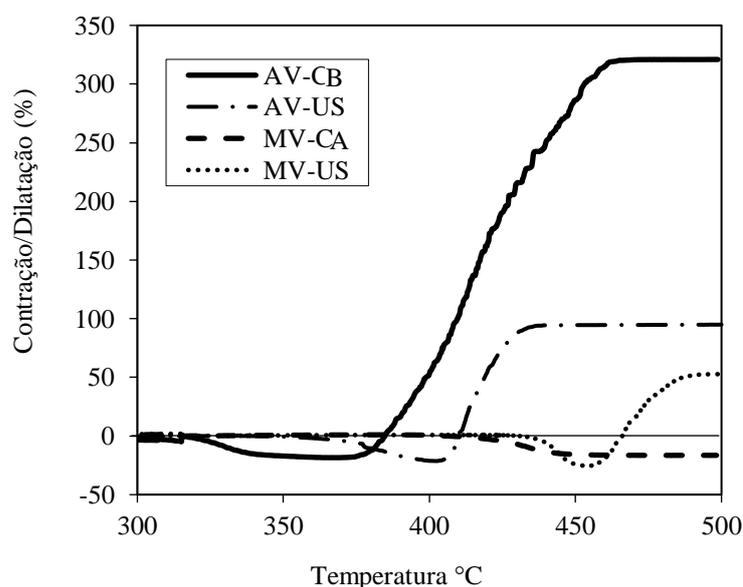


Tabela 4.7 - Análise da dilatometria Audibert-Arnu dos carvões.

		AV-CB	AV-US	MV-CA	MV-US
T1 Amolecimento		318	353	413	434
T2 Máx. Contração	(°C)	364	402	456	454
T3 Máx. Dilatação		471	444	ND	494
Máx. Contração	(%)	-18,5	-21,4	16,2	-25,6
Máx. Dilatação	(%)	320,8	94,6	ND	52,6
Intervalo plástico	(°C)	153	91	ND	60

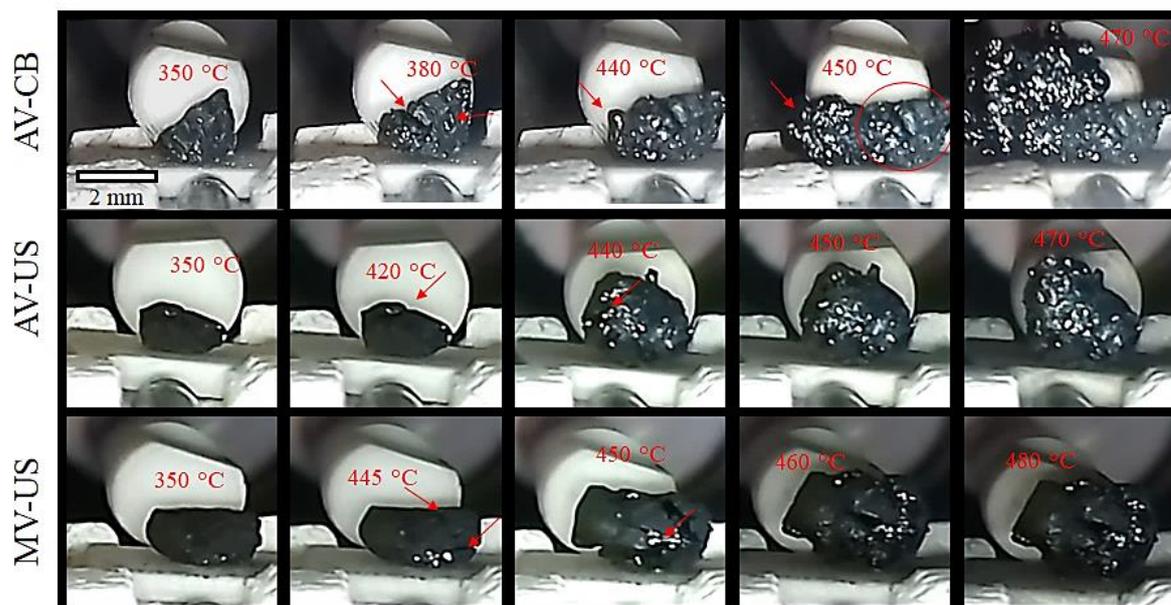
O carvão nacional apresenta propriedades anômalas de dilatação. Observa-se que o amolecimento do carvão ocorre em temperatura muito inferior (318 °C) ao carvão de mesmo *rank* AV-US (353 °C). As etapas de amolecimento e dilatação do carvão brasileiro ocorrem em um intervalo muito maior de temperatura que as dos demais carvões. Além disso, a dilatação máxima atingida (~320%) foi mais de 3 vezes superior ao carvão de mesmo *rank*. Destaca-se que o resultado de dilatação máxima para o carvão nacional é superior ao intervalo de calibração do equipamento (até 300%), portanto, o teste de dilatométrica também apresenta certa incerteza quanto ao valor absoluto de dilatação máxima. Interessante salientar ainda que ao se analisar a amostra de semicoque gerada após o teste de dilatação do carvão nacional, observou-se que, diferentemente dos demais carvões, essa perde completamente sua forma cilíndrica, com grande quantidade de material aderido as paredes da retorta metálica. Esse comportamento é necessariamente o resultado da intensa formação de líquido durante o intervalo termoplástico do carvão da camada Barro Branco.

4.3.3.3 Avaliação in situ das transformações termoplásticas dos carvões

Para ilustrar o desenvolvimento termoplástico dos carvões de estudo, testes de pirólise com partículas individuais foram realizados. Cinco imagens foram selecionadas para representar o comportamento termoplástico de cada um dos carvões e são exibidas na Figura 4.13. As imagens do carvão canadense não foram incluídas, uma vez que essa amostra não apresentou variações visíveis durante o ensaio. As imagens foram alinhadas de forma cronológica para se observar a ocorrência dos fenômenos com o progressivo aumento de temperatura.

A visualização do início da transformação termoplástica nos carvões é identificada a partir de pequenas fissuras que são formadas na superfície das partículas (Figura 4.13), as quais surgem como resultado da formação da fase plástica no interior das partículas (setas indicam fissuras com presença de fase plástica). O carvão da camada Barro Branco é o primeiro a apresentar tal transformação, sendo que em temperaturas ligeiramente inferiores a 380 °C essas fissuras se tornam evidentes. Para os carvões americanos de alto e médio volátil, o surgimento de transformações perceptíveis ocorrem em temperaturas superiores, próximas a 420 e 445 °C, respectivamente.

Figura 4.13 - Avaliação *in situ* das transformações termoplásticas nos carvões de estudo durante aquecimento em trstes de pirólise.



A intensidade máxima do fenômeno termoplástico se manifestou em temperaturas entre 420 e 470 °C para os dois carvões de alto volátil e entre 450 e 480 °C para o carvão de médio volátil. Durante esse intervalo é possível observar que a geração da fase plástica, associada ao desprendimento de voláteis, tende a formação/ruptura de bolhas, levando a um amplo inchamento das partículas dos três carvões.

A visualização do fenômeno descrita na Figura 4.13 corrobora com os testes termoplástico descritos anteriormente, mostrando que a formação de fase plástica durante a coqueificação do carvão Barro Branco é extremamente mais acentuada que nos demais carvões. Observa-se que em temperaturas próximas a 440 °C ocorre o surgimento de uma fase líquida de baixa viscosidade na superfície da partícula do carvão brasileiro (seta indicativa). Esta fase parece ser expelida do interior da partícula em direção a superfície e sua quantidade aumenta rapidamente entre 440 e 470 °C. A geração dessa fase líquida é acompanhada da formação/ruptura de bolhas, que para a amostra de carvão nacional é semelhante ao observado na ebulição de óleos, possivelmente devido à baixa viscosidade da fase plástica formada. Isso não é observado para os demais carvões, mesmo para o carvão americano de alta fluidez e alto volátil. Para esse carvão o borbulhamento da fase plástica é consideravelmente menos intenso e o inchamento da partícula se dá de forma mais homogênea. Já para o carvão de média/baixa fluidez e médio volátil não é possível perceber a formação/ruptura de bolhas, embora perceba-se a existência de fase plástica e dilatação da estrutura.

4.3.4 Propriedades termoplásticas dos carvões após extração

Visando avaliar a influência da fase molecular (fração solúvel) sobre a termoplasticidade dos carvões, testes de desvolatilização e plasticidade foram realizados com o resíduo sólido obtido após os ensaios de extração por solvente. Dessa forma, a hipótese de que a elevada termoplasticidade do carvão nacional esteja associada principalmente a presença de elevados teores de fase molecular (betume) pode ser verificada.

4.3.4.1 Perfil de desvolatilização das amostras após extração

As Figura 4.14a-d e Figura 4.15a-e mostram o perfil de desvolatilização e a variação dos principais parâmetros obtidos a partir da curva de desvolatilização, respectivamente, para amostras antes (carvão) e após (resíduo) os testes de extração por solvente.

Figura 4.14 - Perfil de desvolatilização das amostras antes (carvão) e após extração (resíduo). a) AV-CB, b) AV- US, c) MV-CA e d) MV-US.

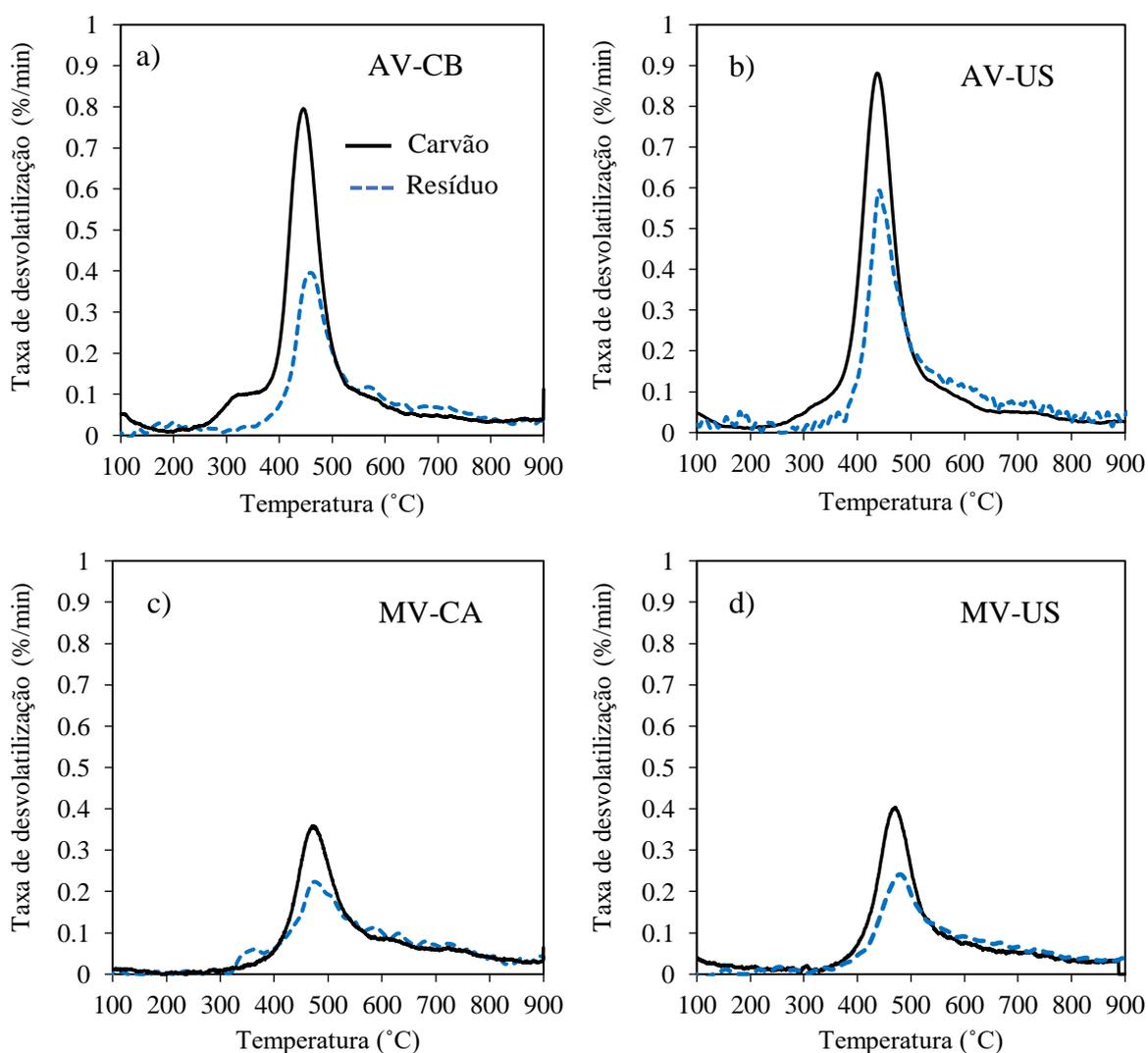
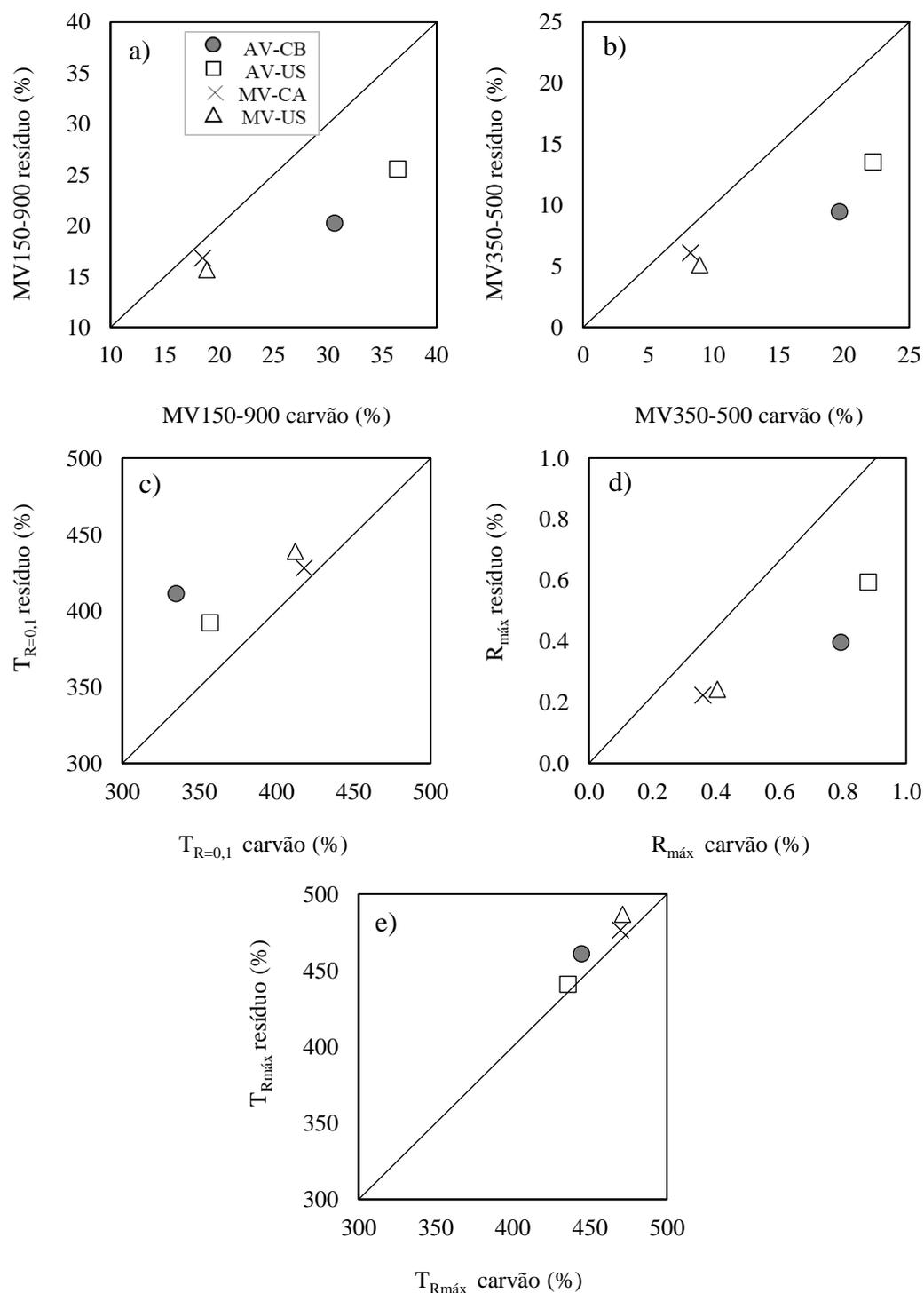


Figura 4.15 - Variação dos principais parâmetros do teste de desvolatilização dos carvões antes e após a extração por solvente. Percentual de perda de massa no intervalo a) 150-900 °C, b) 350-500 °C, c) temperatura de início de desvolatilização ($T_{R=0,1}$), d) máxima taxa de perda de massa ($R_{máx}$) e e) temperatura de máxima taxa de perda de massa ($T_{Rmáx}$).



De modo geral, todas as amostras apresentaram uma redução acentuada na geração total de voláteis (Figura 4.15a), e conseqüentemente na taxa com que ela ocorre (Figura 4.14). Essa redução ocorre principalmente para os carvões de alto volátil. O carvão nacional reduziu seu teor total de voláteis de 30,7 para 20,2% (Figura 4.15a), uma redução de cerca de 34% do total.

Já a amostra AV-US reduziu seu teor de voláteis de 36,4 para 25,5%, uma redução de cerca de 29% do total. As alterações antes e após extração são menos importantes nos carvões de médio volátil, principalmente para a amostra do carvão canadense. Dessa forma é possível estabelecer que a perda de compostos voláteis está intimamente associada aos rendimentos de extração observados para os carvões (Figura 4.5).

As mudanças mais significativas no perfil de desvolatilização devido a extração dos carvões ocorrem no intervalo entre 350-500 °C (Figura 4.15b). Isso indica que a extração dos carvões remove principalmente componentes que são liberados durante o intervalo termoplástico e que possivelmente têm papel importante na formação de fase plástica. Outro fator relevante com respeito as amostras após extração é a temperatura de início de desvolatilização, que ocorre em temperaturas mais elevadas para todas as amostras, em especial para o carvão nacional. Nota-se na Figura 4.14a, que diferentemente do carvão, o resíduo praticamente não apresenta desvolatilização em temperaturas inferiores a 400 °C. Para essa amostra, a temperatura de início de desvolatilização é deslocada de 335 para 411 °C (Figura 4.15c). Além disso, todos os carvões apresentaram taxas máximas de desvolatilização significativamente menores que a dos carvões de origem (Figura 4.15d), que ocorrem em temperaturas mais elevadas (Figura 4.15e).

De acordo com observações feitas em outros estudos (SEKI; ITO; IINO, 1989; TRAN et al., 2016a), a matéria volátil desprendida durante o processo de coqueificação pode ser atrelada a duas parcelas distintas. Uma é proveniente de compostos originalmente presentes na estrutura do carvão (fase molecular). Essa parcela contribui principalmente na formação da matéria volátil de baixa temperatura, sendo que essas moléculas são liberadas sem que ocorra quebras de ligações químicas. Já a segunda parcela é resultado do craqueamento da estrutura química do carvão, envolvendo o rompimento de ligações covalentes, as quais demandam mais energia e por isso ocorrem em temperaturas mais elevadas. Assim, a hipótese que se estabelece para justificar os resultados obtidos na Figura 4.14 e Figura 4.15 é que a extração esteja atrelada principalmente remoção de compostos de baixa massa molecular, afetando majoritariamente a desvolatilização em temperaturas relativamente baixas 300-400 °C. Contudo, a Figura 4.15a mostra ainda que, mesmo para carvões com alto rendimento de extração (AV-CB e AV-US), o resíduo gerado possui mais de 2/3 do total de voláteis inicial. Logo, a maior parte da matéria volátil gerada durante a coqueificação dos carvões é resultado da decomposição térmica da matriz carbonosa dos carvões (macromolécula), a qual não é passível de ser extraída.

4.3.4.2 Plasticidade das amostras após extração

A Figura 4.16 apresenta as curvas de plastometria das amostras AV-CB e MV-US antes (carvão) e após (resíduo) os testes de extração com NMP e a Tabela 4.8 mostra os parâmetros de interesse do ensaio. De modo geral, observa-se que os resíduos gerados após extração possuem máxima fluidez inferior e temperatura de amolecimento superior aos carvões de origem. Para as amostras AV-US e MV-CA, essa redução removeu completamente as características plásticas dos materiais.

Figura 4.16 - Comparativo da plasticidade de carvões e resíduos produzidos após extração com NMP.

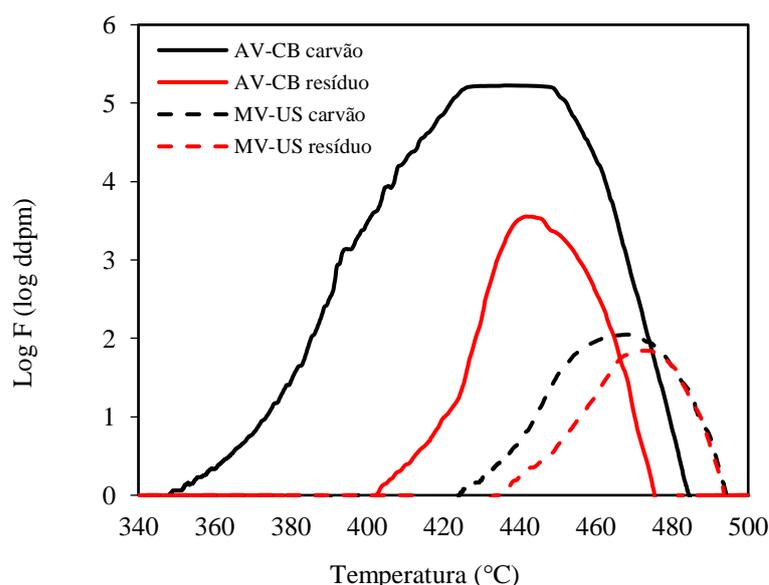


Tabela 4.8 - Propriedades plásticas dos resíduos produzidos após extração com NMP.

		AV-CB	AV-US	MV-CA	MV-US
T_A		401	nd	nd	433
T_{MF}	(°C)	442	nd	nd	471
T_R		486	nd	nd	494
IP	(°C)	85	nd	nd	78
MF	DDPM	3586	nd	nd	70
Log (MF)		3,6	nd	nd	1,8

Temperaturas de T_A = amolecimento, T_{MF} = máxima fluidez, T_R = ressolidificação, IP= intervalo plástico, MF= máxima fluidez

A ausência de propriedades plásticas nos resíduos gerados a partir dos carvões AV-US e MV-CA indica que os componentes removidos na extração são mandatórios na formação de fase plástica. No entanto, não é possível avaliar se a ausência de fase plástica se dá devido à falta de componentes que se fundem e geram uma fase líquida, pela ausência de componentes que auxiliem na fluidização da estrutura ou por ambos fatores. Para essas duas amostras, o semicoque obtido após o teste de plastometria apresenta caráter granuloso, com pouco ou

nenhum sinal de aglutinação entre partículas, reforçando a ideia de não formação de fase plástica.

A plasticidade do carvão da camada Barro Branco é fortemente afetada pela remoção de compostos solúveis. Observa-se que a máxima fluidez do resíduo (3586 ddpm - Tabela 4.8) é muito inferior ao observado no carvão de origem (168308 ddpm -Tabela 4.6). Além disso, a extração desloca a temperatura de amolecimento dessa amostra de 345 (carvão) para 401 °C (resíduo). Já a temperatura de ressolidificação é menos afetada, variando de 491 para 486 °C. A forte redução da plasticidade causada pela remoção da fração solúvel é visualmente percebida também nas características do semicoque obtido após o teste de plastometria. Para o carvão original o semicoque é extremamente poroso e altamente friável, enquanto que o semicoque gerado após extração é pouco poroso e bastante resistente. Portanto, não é possível atrelar a plasticidade do carvão Barro Branco exclusivamente aos compostos removidos durante a extração. Essa observação pode ser vinculada a duas hipóteses distintas; i) a primeira tem relação com a possibilidade de durante o processo de extração a fase molecular presente nessa amostra não ter sido completamente removida, conforme mencionado no item 4.2.2.3; ii) a segunda é atrelada ao fato de parte do fenômeno plástico seja regido pela decomposição térmica da estrutura química do carvão (formação de metaplasto) e não simplesmente pela presença de moléculas pré-existentes (NEAVEL, 1982; TRAN et al., 2016; CHERMIN; KREVELEN, 1957; DRYDEN; PANKHURST, 1955; FITZGERALD, 1955).

Já a fluidez do carvão americano de mais alto *rank* (MV-US) parece ser afetada em menor magnitude pela extração dos componentes solúveis em NMP. Nota-se que para essa amostra a fluidez máxima é reduzida de 112 para 70 ddpm, a qual é acompanhada de um ligeiro aumento na temperatura de amolecimento e pela manutenção da temperatura de ressolidificação. Interessante observar que embora a redução na plasticidade desse carvão tenha sido menor que a das demais amostras, o rendimento de extração desse carvão foi de apenas 1,5%. Logo, mesmo a remoção de uma pequena quantidade de compostos solúveis já é suficiente para afetar a plasticidade do carvão. Contudo, para essa amostra o mecanismo principal de formação de fase plástica parece estar atrelado a formação de metaplasto. O aspecto do semicoque produzido a partir do resíduo do carvão MV-US não apresenta diferença visual em relação ao obtido com o carvão original.

4.4 DISCUSSÃO

Os resultados apresentados ao longo do Capítulo 4 evidenciam que o carvão brasileiro da camada Barro Branco possui propriedades termoplásticas anômalas quando comparado a carvões tradicionalmente utilizados na fabricação de coque. O comportamento de coqueificação do carvão nacional é caracterizado pela formação de elevadas quantidades de fase líquida, que possivelmente atingem baixa viscosidade durante o aquecimento. Esses fatores, associados ao seu alto teor de matéria volátil resultam em elevada plasticidade e dilatação, conforme apresentado no item 4.3.3. Embora o comportamento plástico e de dilatação do carvão Barro Branco seja bem conhecido (GOMES et al., 1998; JARDIM, 2013), as causas que levam esse carvão a apresentar uma termoplasticidade anômala são até o presente momento desconhecidas. Dessa forma, com base nos resultados apresentados ao longo desse Capítulo, será discutido a seguir as possíveis causas da elevada termoplasticidade do carvão Barro Branco.

O primeiro fato que chama a atenção em relação ao carvão nacional é a sua elevada relação H/C, conforme discutido no item 4.3.1.1. Geralmente, o elevado teor de hidrogênio de alguns carvões, denominados carvões perhidrogenados, são resultado da retenção de material lipídico ou betuminoso dentro da estrutura do carvão, especialmente em vitrinitas (IGLESIAS et al., 2001). Segundo Iglesia *et al.* (2002) a estrutura desses carvões é formada por vitrinitas com baixo grau de condensação de unidades aromáticas (1 a 2 anéis aromáticos), associada a compostos com elevado conteúdo de hidrogênio. Conforme mencionado anteriormente, Kalkreuth *et al.* (2004, 2010) e Corrêa da Silva (1989) já haviam relatado a ocorrência de carvões perhidrogenados na formação Sul Catarinense. Isso seria o resultado de uma topografia irregular dos locais deposicionais, os quais influenciaram o influxo de água e o suprimento de oxigênio, dando origem a ambientes nos quais a decomposição anaeróbica de quantidades significativas de material rico em lipídios (algas, esporos, cutículas) causou a impregnação das vitrinitas. Essas pesquisas mostram ainda que a incorporação de material lipídico causa a supressão dos valores de refletância dos carvões dessa região. No entanto, o efeito de uma possível impregnação nas propriedades termoplásticas do carvão nacional não foi avaliado pelos autores.

Embora não seja possível se estabelecer relações diretas entre a composição elementar de carvões betuminosos e sua termoplasticidade, acredita-se que o hidrogênio atue na estabilização de radicais livres durante o aquecimento dos carvões, auxiliando na formação/estabilidade da fase líquida formada (NEAVEL, 1982). Newman (1985) mostra que a elevada

termoplasticidade de carvões das camadas Brummer e Paparua (valores superiores a 50000 ddpm), localizadas na costa oeste da Nova Zelândia, está intimamente relacionada a presença de vitrinitas perhidrogenadas.

Outro fator relevante em relação a composição química do carvão nacional é sua baixa quantidade de oxigênio elementar. A presença de uma menor quantidade de oxigênio na matriz orgânica do carvão pode indicar uma baixa densidade de ligações cruzadas (SMITH et al., 1994), facilitando assim o craqueamento da estrutura carbonosa quando aquecida. Além disso, é sabido que o oxigênio atua como agente reticulador da estrutura carbonosa durante a carbonização, induzindo a formação de estruturas sólidas, ou seja, diminuindo a estabilidade da fase líquida (LAGGOUN-DÉFARGE et al., 2003; SOLOMON et al., 1988). Dessa forma, é possível afirmar que a composição elementar (elevado hidrogênio e baixo oxigênio) do carvão nacional é fortemente favorável a formação de elevadas quantidade de fase plástica.

A ideia da elevada termoplasticidade do carvão Barro Branco estar associada a impregnação por materiais lipídicos é também suportada pelos resultados de fluorescência da vitrinita apresentados no item 4.3.2.2. Conforme mencionado anteriormente, estudos mostram que a incorporação de materiais lipídicos ocasiona a elevação da intensidade de fluorescência em vitrinitas de carvões betuminosos (TEICHMÜLLER; DURAND, 1983). Materiais lipídicos são extremamente reativos ao processo de coqueificação e diversos estudos mostram que carvões que possuem vitrinitas com alta intensidade de fluorescência secundária desenvolvem elevada termoplasticidade (CREANEY; PEARSON; MARCONI, 1980; LIN et al., 1986a; SASAKI; TAKAHASHI; MOCHIDA, 1990b). Segundo Pearson *et al.* (2017), alguns carvões americanos de alto volátil da região do Appalachia apresentam comportamento termoplástico semelhante ao carvão da camada Barro Branco, que segundo o autor é resultado da existência de vitrinitas com elevada intensidade de fluorescência.

Interessante destacar ainda que do ponto de vista termoplástico, maiores teores de liptinita podem indicar o desenvolvimento mais pronunciado de fase plástica. Esse é o caso de carvões da formação Longtan, no sul da China. Wang et al. (2015) mostrou que esses carvões possuem fluidez acima de 180000 ddpm, a qual está intimamente ligada a presença de mais de 90% de barkinita, um maceral do grupo da liptinita (cutinita segundo a classificação de macerais do ICCP de 2017). No entanto, o carvão brasileiro possui um teor relativamente pequeno de liptinita (Tabela 4.4), até mesmo em comparação ao americano de mesmo *rank* utilizado nesse estudo. Assim, embora o carvão nacional apresente uma das mais elevadas concentrações de

macerais reativos entre as amostras, seu comportamento termoplástico anômalo não pode ser justificado pela presença de macerais do grupo da liptinita. Essa observação apoia a hipótese que a elevada termoplasticidade do carvão nacional está centrada na estrutura química dos macerais do grupo da vitrinita.

A separação de carvões em compostos solúveis e não solúveis em um determinado solvente orgânico, conforme mostrado no item 4.3.1.2, é uma maneira de se avaliar a estrutura química dos carvões. Esse tipo de abordagem permite que carvões sejam separados em duas fases, de acordo com a teoria molecular de dois componentes de Given (1984). Uma dessas fases é considerada uma rede tridimensional de carácter aromático, relativamente mais condensada (macromolécula), a qual é insolúvel. A segunda, a chamada "fase molecular" (fase móvel ou betume), é um conjunto de moléculas relativamente pequenas, localizadas dentro da rede macromolecular, a qual é solúvel (GIVEN, 1984; GIVEN *et al.*, 1986). Assim, os testes de extração indicam que o carvão da camada Barro Branco possui um maior teor de fase molecular quando comparado aos demais carvões (Figura 4.5). Essa comparação é especialmente importante nesse estudo para distinguir os carvões AV-CB e AV-US, os quais possuem mesmo *rank* e comportamento termoplástico bastante distinto.

Os resultados de caracterização termoplástica dos carvões após extração (item 4.3.4) indicam claramente que a fase molecular é fortemente responsável pelo comportamento termoplástico dos carvões. Esses resultados estão de acordo com os estudos de Brown e Waters (1966), Ouchi *et al.* (1983, 1989) e Seki *et al.* (1989, 1989), os quais mostram relações positivas entre a quantidade de fase molecular e a termoplasticidade dos carvões. Iino *et al.* (1989) e Takanohashi *et al.* (2004) reportaram que em geral a fração solúvel de carvões coqueificáveis em CS₂-NMP possui significantes quantidades de componentes de alta massa molecular, mais pesados que pré-asfaltenos, bem como componentes com baixa massa molecular, tais como γ -componentes, descritos por Brown e Waters (1966). De acordo com a teoria de autodissolução (YOSHIDA, TAKANOHASHI, 2004), essas moléculas com menor massa molecular, funde durante aquecimento, criando uma fase líquida que atua como agente solvatador de compostos de maior massa molecular, que por sua vez, também passam para o estágio líquido e assim sucessivamente. Além disso, segundo esses autores a fase molecular possui uma maior capacidade de doar hidrogênio para estabilizar radicais livres formados a partir de reações pirolíticas. Portanto, a remoção da fase molecular por meio das extrações com NMP justificam a perda de propriedades plásticas observadas para os carvões de estudo.

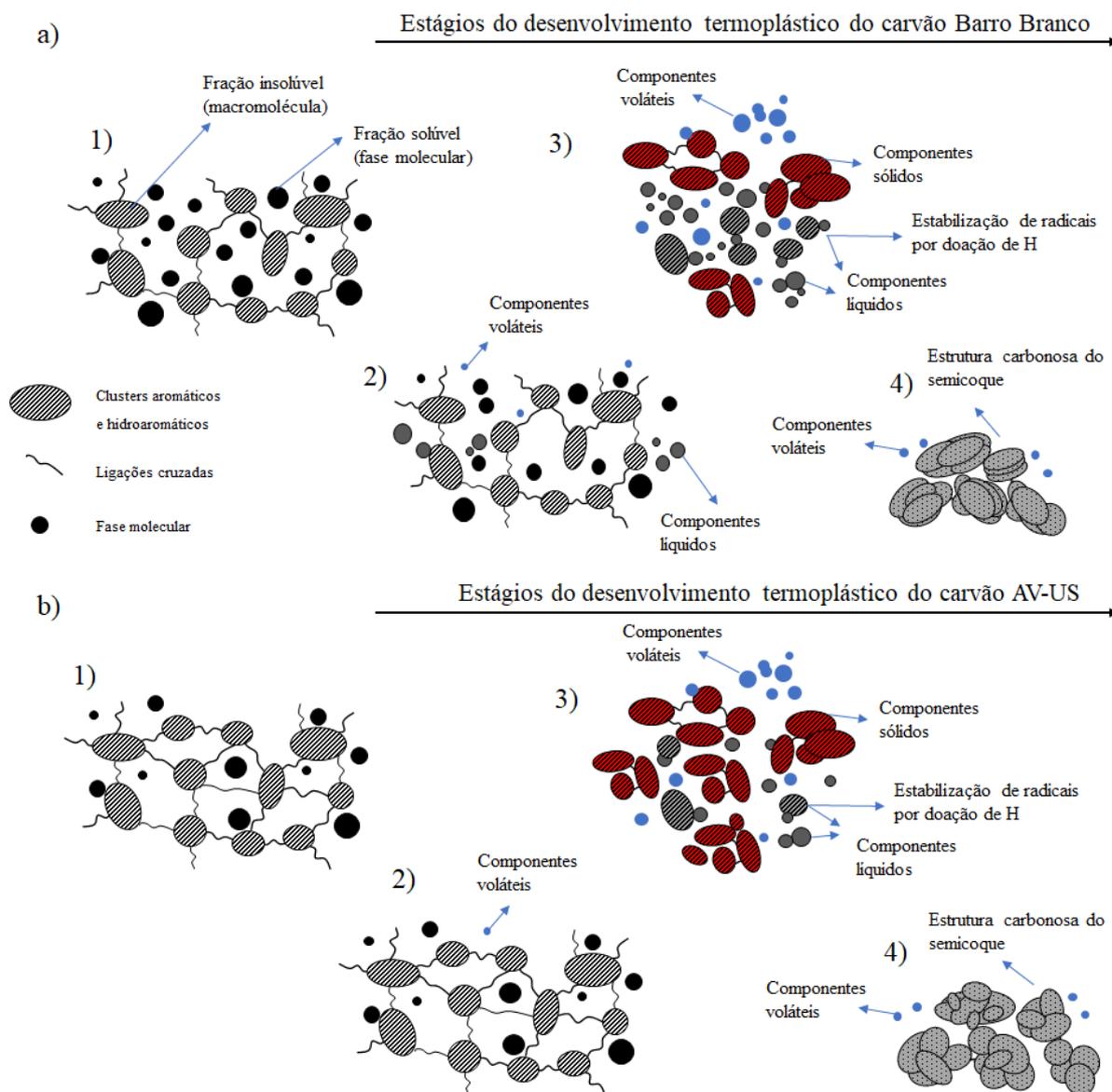
Embora seja possível afirmar pelos resultados do estudo que a fase molecular é preponderante sobre a formação do fenômeno termoplástico, as amostras da camada Barro Branco e do carvão americano de médio volátil permaneceram apresentando plasticidade mesmo após sua extração. Esses resultados podem ter duas explicações distintas. A primeira baseia-se no fato da extração não ter removido por completo a fase molecular desses dois carvões. Vahrman (1972) demonstrou que a extração de carvões por solventes orgânicos via Soxhlet pode precisar ser realizada por várias semanas para garantir uma extração razoavelmente completa. O autor salienta ainda que mesmo após o solvente atingir a sua coloração original, o processo de extração continua a ocorrer, uma vez que algumas moléculas são extraídas muito lentamente devido à dificuldade de penetração do solvente em determinadas regiões do carvão. A segunda alternativa para justificar os resultados obtidos, baseia-se na ideia que parte da termoplasticidade dos carvões seja resultado da decomposição térmica do carvão durante aquecimento. Essa hipótese é suportada por diversos estudos que apontam que o fenômeno termoplástico é regido principalmente por reações pirolíticas, não podendo ser inteiramente atribuído a compostos pré-existentes na estrutura dos carvões (NEAVEL, 1982; TRAN et al., 2016; CHERMIN; KREVELEN, 1957; DRYDEN; PANKHURST, 1955; FITZGERALD, 1955).

A partir do cenário apresentado, a Figura 4.17a-b é proposta para sintetizar as principais diferenças no desenvolvimento termoplástico dos carvões Barro Branco e AV-US. A estrutura de ambos os carvões é idealizada em 1), onde se propõem que o carvão nacional (Figura 4.17a) possui uma maior quantidade de fase molecular, bem como uma estrutura macromolecular com menor densidade de ligações cruzadas que a do carvão AV-US (Figura 4.17b). Essas presunções são baseadas no mais alto rendimento de extração (Figura 4.5) e no baixo oxigênio elementar (Tabela 4.2) do carvão nacional. Conforme apresentado no item 4.3.3, o início do desenvolvimento termoplástico no carvão nacional (etapa 2 da Figura 4.17a) ocorre em temperatura muito inferior à do carvão americano (etapa 2 da Figura 4.17b). Isso é caracterizado por baixas temperaturas de início de desvolatilização (Figura 4.10) e amolecimento (Figura 4.11 e Figura 4.12). Esse comportamento é possivelmente resultado de maiores quantidades de moléculas de baixa massa molecular presentes na estrutura do carvão Barro Branco, as quais são fundidas e volatilizadas em baixa temperatura, sem que ocorram reações pirolíticas. Essa hipótese encontra suporte em trabalhos que mostram que o processo de amolecimento em carvões betuminosos têm caráter físico (LYNCH et al., 1988; SAKUROVS, 2000), ou seja, sem a ocorrência de reações de craqueamento da estrutura do carvão.

Na Figura 4.17 são exemplificadas as diferenças moleculares entre os dois carvões no momento em que ambos atingem máxima fluidez (3). Nesse instante, o sistema produzido a partir do carvão nacional é dominado por uma grande quantidade de compostos líquidos e que possuem baixa viscosidade, conforme demonstrado na Figura 4.13. Essa fração líquida é provavelmente resultado da fusão dos compostos de baixa massa molecular, bem como da estabilização de moléculas maiores formadas a partir da decomposição térmica da macromolécula (metaplasto). Nesse instante as reações de craqueamento são intensas, gerando grande quantidade de moléculas gasosas. Essas condições resultam na plasticidade e dilatação anômalas observadas para o carvão Barro Branco (Figura 4.11 e Figura 4.12, respectivamente). Além disso, o largo intervalo plástico observado para esse carvão (145 °C - Figura 4.11) está possivelmente associado ao seu elevado conteúdo de hidrogênio (Tabela 4.2), o qual deve ser passível de produzir estabilização da fase líquida, evitando as reações de repolimerização e a formação de sólido em temperaturas baixas. Já a fração líquida formada a partir do carvão americano é provavelmente menor e composta por moléculas mais pesadas, apresentando um caráter mais viscoso. Ambos os fatores resultam em menor plasticidade e dilatação, além de um intervalo termoplástico mais curto devido a menor quantidade de hidrogênio disponível para estabilização de moléculas.

Durante todo o intervalo termoplástico dos carvões, uma parte dos componentes se mantém sólida devido à alta estabilidade de regiões poliaromáticas. Essas regiões vão aumentando de tamanho com a progressiva elevação da temperatura. Isso ocorre devido a decomposição da fração líquida, a qual é transformada em sólido ou gás a partir de sucessivas reações de craqueamento, reticulação e condensação (MARSH, 1973; MARSH; CLARKE, 1989; MARSH; NEAVEL, 1980). Essa decomposição resulta na ressolidificação dos carvões (etapa 4 -Figura 4.17). Devido à alta mobilidade das estruturas poliaromáticas durante a etapa plástica do carvão nacional é plausível propor que a estrutura formada no semicoque desse carvão possua domínios moleculares orientados maiores em relação a do carvão americano, conforme exemplificado na Figura 4.17 (FORTIN; ROUZAUD, 1994; LAGGOUN-DÉFARGE et al., 2003). Essa hipótese será discutida em maiores detalhes no Capítulo VI.

Figura 4.17 - Esquematização do desenvolvimento termoplástico dos carvões de alta fluidez em estudo. a) Carvão Barro Branco, b) Carvão AV-US.



4.5 CONCLUSÕES

Embora exista um longo histórico de utilização do carvão da camada Barro Branco no setor siderúrgico nacional, até o presente momento não existem estudos que justifiquem o seu comportamento termoplástico. O entendimento do fenômeno termoplástico na transformação carvão/coque é fundamental para o controle da qualidade do coque e, portanto, para a inserção desse carvão no mercado siderúrgico. Dessa forma, buscou-se comparar as propriedades do carvão da camada Barro Branco a de outros carvões coqueificáveis importados, de modo a caracterizar e explicar o seu comportamento termoplástico.

O carvão nacional apresenta propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas quando comparado a carvões coqueificáveis importados. De fato, suas propriedades de fluidez (máx. fluidez = 168308 e intervalo plástico = 145 °C) e dilatação (máx. dilatação 321%) podem ser consideradas anômalas dentro de um amplo espectro de carvões mundiais.

Quimicamente a estrutura orgânica do carvão Barro Branco possui elevado teor de hidrogênio e baixo conteúdo de oxigênio, resultando em relações H/C e O/C atômicas atípicas para carvões húmicos (carvão perhidrogenado). O baixo teor de oxigênio elementar do carvão nacional indica uma estrutura química com menor densidade de ligações cruzadas em comparação aos demais carvões. Logo, a composição elementar (elevado hidrogênio e baixo oxigênio) do carvão nacional é fortemente favorável a formação de elevadas quantidade de fase plástica.

O estudo demonstrou que componentes petrográficos do grupo da vitrinita presentes no carvão da camada Barro Branco apresentam elevada intensidade de fluorescência. Além disso, esse carvão apresentou rendimento de extração mais elevado que os demais carvões de estudo. Ambas as observações indicam que a estrutura química atípica do carvão nacional pode ser atrelada a impregnações lipídicas em componentes petrográficos do grupo da vitrinita, as quais ocorreram ao longo da formação geológica do carvão brasileiro. Portanto, é possível afirmar que componentes do grupo da vitrinita do carvão da camada Barro Branco possuem em sua estrutura molecular grande quantidade de fase molecular.

Portanto, a carbonização do carvão nacional se distingue dos demais carvões pela presença de grandes quantidades de fase molecular. Essa fase é responsável pela formação de líquido em temperatura muito abaixo do normalmente observado em carvões betuminosos, devido a fusão de compostos de baixa massa molecular. Além disso, essa fase contribui para a formação de uma massa líquida de baixa viscosidade, que associada a elevada desvolatilização do carvão brasileiro resulta na plasticidade e dilatação anômala do carvão brasileiro.

CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO TERMOPLÁSTICA DE MISTURAS CONTENDO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO

5.1 INTRODUÇÃO

O Capítulo V é proposto para avaliar possíveis interações durante o intervalo plástico entre o carvão da camada Barro Branco e os demais carvões coqueificáveis de estudo. A hipótese que se busca avaliar é se o carvão nacional, devido a sua elevada termoplasticidade, é passível de promover aumento das propriedades plásticas nos demais carvões. Essa avaliação será realizada a partir de testes de plastometria com misturas binárias, buscando-se comparar os resultados obtidos a valores de fluidez estimados a partir de um modelo aditivo.

Além disso, a fluidez de misturas com múltiplos carvões (típicas de uso industrial), incluso carvão nacional e diferentes teores de aditivo inerte (coque de petróleo) serão investigadas. Nessa série de experimentos o objetivo será avaliar quais os potenciais ganhos de fluidez e dilatação que se tem ao substituir o carvão importado AV-US pelo carvão nacional, bem como o impacto da adição de inertes. Essa etapa do estudo irá dar suporte ao capítulo posterior, no qual se estudará os coques obtidos com essas misturas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Caracterização termoplástica de misturas binárias

Para avaliar a interação entre o carvão nacional e os demais carvões coqueificáveis (AV-US, MV-CA e MV-US) foram realizados testes de plastometria Gieseler (vide Item 4.2.2.7 para descrição do experimento) com misturas binárias. Nessas misturas os percentuais mássicos de carvão nacional foram de 10 (10/90), 20 (20/80), 30 (30/70) e 50% (50/50).

Para verificar a interação dos carvões, os resultados obtidos experimentalmente foram comparados aos valores de fluidez estimados. De modo geral, métodos de estimativa da fluidez de misturas de carvões têm como premissas que o logaritmo da fluidez Gieseler é linearmente aditivo para uma dada temperatura, portanto, assume-se que não haja interação entre os carvões durante aquecimento (GUELTON, 2017; LLOYD et al., 1990; SAKUROVS, 1997; SAKUROVS; LYNCH; MAHER, 1994). Assim, o comparativo entre a fluidez estimada por esses métodos e valores obtidos experimentalmente, permitem avaliar a magnitude de possíveis interações entre os carvões. Nesse estudo o método proposto por Sakurovs *et al.* (1994) para

medir a interação dos carvões foi utilizado, uma vez que em estudo recente mostrou o melhor desempenho na estimativa de fluidez de misturas (GUELTON, 2017).

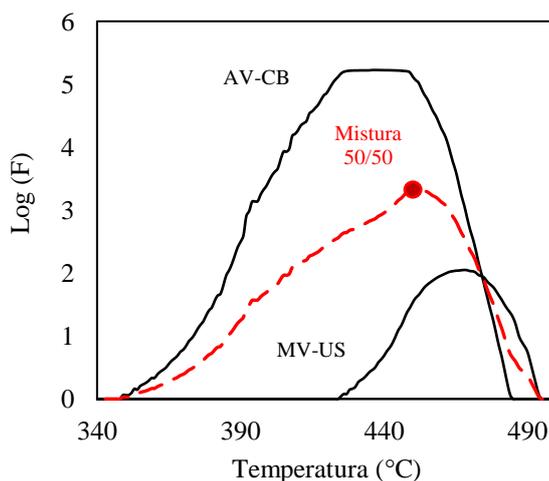
Método de aditividade por somatório de dados interpolados

Os dados de fluidez obtidos experimentalmente via plastometria Gieseler para carvões/misturas não são gerados em intervalos regulares de temperatura. Desse modo não é possível de se obter uma curva de plasticidade aditiva, uma vez que a fluidez é função da temperatura. Para a obtenção dos valores de fluidez das misturas e dos componentes individuais em intervalos regulares de temperatura, os dados experimentais foram interpolados com ajuste de spline cúbico para intervalos regulares de 1 °C. A partir desse ajuste, o logaritmo da fluidez de uma mistura, para uma dada temperatura, pode ser estimado a partir do somatório dos produtos dos percentuais mássicos (x_i) pelo logaritmo da fluidez de cada um de seus componentes ($\log F_i$), conforme a Equação (5.1).

$$\text{Log } F(T)_{\text{mistura}} = \sum_{i=1}^n x_i \log F_i(T) \quad \text{Equação (5.1)}$$

Os gráficos de fluidez das misturas são obtidos plotando-se os valores do logaritmo da fluidez ($\text{Log } F$) em função da temperatura. A Figura 5.1 exemplifica o tipo de estimativa realizada a partir desse método, na qual a fluidez da mistura AV-CB/MV-US em percentuais de 50/50 (curva pontilhada) é produzida a partir da Equação 5.1. Dessa forma, foram estimadas a máxima fluidez, temperatura de amolecimento (temperatura na qual se registra pela primeira vez $\log F(T)=0$) e temperatura de ressolidificação (temperatura na qual volta-se a registrar $\log F(T)=0$) das misturas. De forma a se apreciar possíveis interações entre os carvões, os dados estimados foram comparados aos valores experimentais.

Figura 5.1 - Estimativa da fluidez de misturas a partir de dados experimentais dos carvões individuais.



5.2.2 Caracterização termoplástica de misturas tipicamente industriais

Para avaliar a inserção de carvão nacional em condições semelhantes à prática industrial, misturas contendo diversos carvões foram produzidas de acordo com a composição apresentada na Tabela 5.1. A estratégia foi estabelecer inicialmente uma mistura base (M0-0), contendo apenas carvões importados e com características similares a de misturas tipicamente utilizadas na fabricação de coque em usinas brasileiras. A inserção de carvão Barro Branco nessa mistura foi planejada com base na composição e na função de cada carvão na mistura. Conforme apresentado no Capítulo IV, o carvão nacional possui alto teor de voláteis e propriedades termoplásticas elevadas. Geralmente, carvões com essas características são utilizados para promover maior plasticidade nas misturas, de forma a aumentar sua capacidade aglutinante. Na mistura base estabelecida, essa função é realizada pelo carvão americano AV-US. Logo, a inserção de carvão nacional foi feita a partir da substituição parcial (50% de substituição) ou total do carvão americano AV-US.

Tabela 5.1 - Composição das misturas de carvões industriais (% em massa). Nomenclatura das misturas: Mi-j i = percentual mássico de substituição do carvão americano de alto volátil (AV-US) pelo carvão Barro Branco (AV-CB), j = percentual de adição de coque verde de petróleo (CVP) nas misturas.

Carvões	M ₀₋₀	M ₅₀₋₀	M ₁₀₀₋₀	M ₀₋₅	M ₅₀₋₅	M ₁₀₀₋₅	M ₀₋₁₅	M ₅₀₋₁₅	M ₁₀₀₋₁₅	M ₀₋₃₀	M ₅₀₋₃₀	M ₁₀₀₋₃₀
AV-CB	0	10	20	0	9,5	19	0	8,5	17	0	7	14
AV-US	20	10	0	19	9,5	0	17	8,5	0	14	7	0
MI-CO	40	40	40	38	38	38	34	34	34	28	28	28
MV-CA	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
MV-US	20	20	20	19	19	19	17	17	17	14	14	14
CVP	0	0	0	5	5	5	15	15	15	30	30	30

Conforme mencionado anteriormente, o teor de cinzas de misturas de carvões para a fabricação de coque é geralmente mantido em patamares de até 10% em massa. Assim, devido ao maior teor de cinzas do carvão nacional em relação ao carvão importado AV-US, foi necessário inserir de forma complementar nas misturas um material carbonoso com potencial de redução de cinzas. O material escolhido foi coque verde de petróleo (CVP), que atualmente já é utilizado em misturas por grande parte das siderúrgicas brasileiras e que possui teor de cinzas inferior a 1% (Tabela A.1). Além disso, CVP é normalmente utilizado na fabricação de coque devido ao seu elevado rendimento em coque, bem como por fatores econômicos. Desse modo, realizou-se a adição de teores de 5, 15 e 30% de coque verde de petróleo nas misturas (Tabela 5.1).

A numeração dada na nomenclatura das misturas de estudo seguiu a seguinte lógica: o primeiro valor trata-se do percentual de substituição do carvão AV-US por carvão nacional

(AV-CB); o segundo valor trata-se do percentual de adição de CVP na mistura; Exemplo, M50-30 – mistura com 50% de substituição do carvão AV-US por AV-CB e com adição de 30% de coque verde de petróleo. As misturas apresentadas na Tabela 5.1 foram submetidas a ensaios de plastometria, os quais foram realizados em condições padrão, de acordo com a descrição apresentada no item 4.2.2.7.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Influência do carvão Barro Branco na fluidez de misturas binárias

A Figura 5.2, Figura 5.3 e Figura 5.4 apresentam a avaliação da máxima fluidez e das temperaturas de amolecimento, máxima fluidez e ressolidificação das misturas binárias entre o carvão nacional (AV-CB) e os carvões importados AV-US, MV-CA e MV-US, respectivamente. As curvas de plastometria referentes a esses ensaios podem ser apreciadas na Figura A.1, no Item Apêndice. Devido à elevada fluidez do carvão nacional, o aumento do seu percentual resulta em uma clara elevação da máxima fluidez das três séries de misturas binárias propostas. Para a mistura AV-CB/AV-US (Figura 5.2a), esse aumento ocorre até cerca de 20% de participação do carvão Barro Branco, enquanto para valores superiores a fluidez se manteve relativamente constante. O aumento do percentual do carvão Barro Branco nas misturas binárias com os carvões de médio volátil resulta em aumento aproximadamente linear, sendo que nas misturas 50/50 o valor medido refere-se ao limite de detecção do equipamento ($\text{Log}(180000) = 5,25$) e, portanto, se equipara a fluidez do carvão nacional individual. É curioso observar, que para as misturas 50/50, a interação entre dois carvões altamente plásticos AV-CB e AV-US resulta em fluidez inferior ao observado nas misturas com os carvões de média (MV-US) e baixa fluidez (MV-CA).

Figura 5.2 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/AV-US. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).

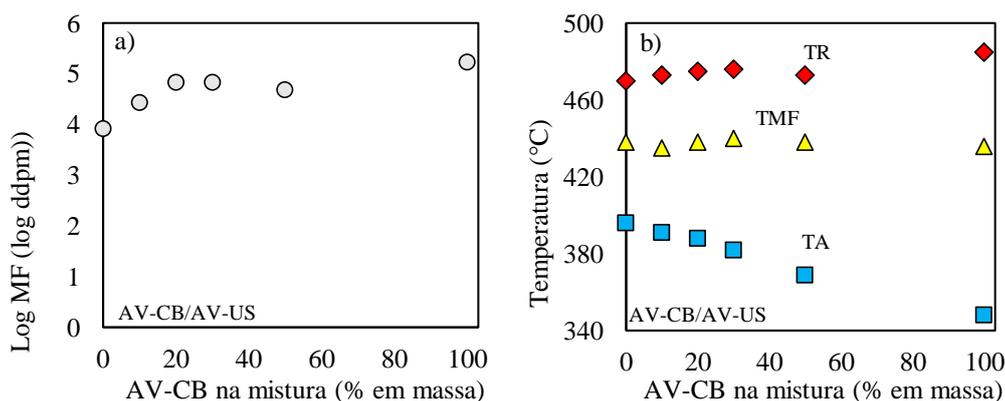


Figura 5.3 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-CA. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).

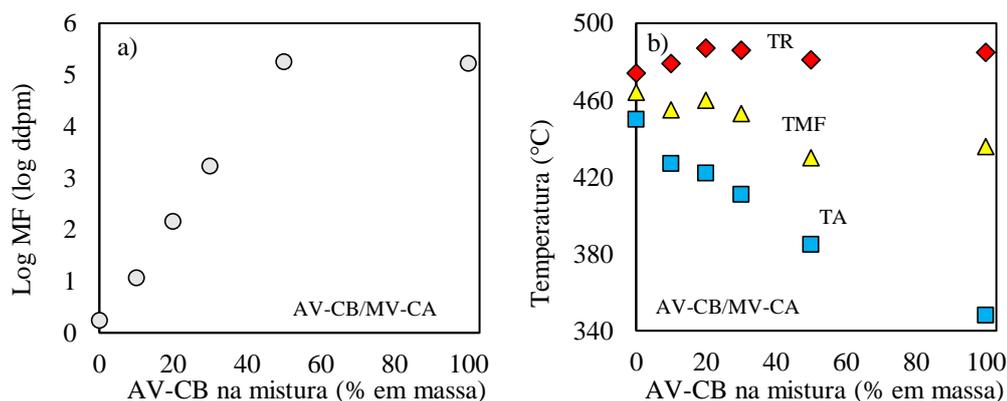
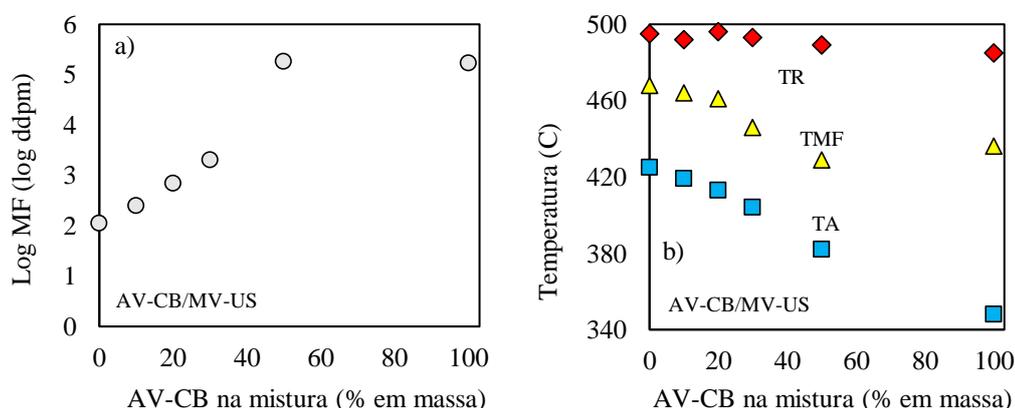


Figura 5.4 - Avaliação da plasticidade da mistura binária AV-CB/MV-US. a) variação da fluidez máxima da mistura, b) variação das temperaturas de amolecimento (TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR).



Em relação às temperaturas que descrevem o estágio plástico, o aumento percentual do carvão Barro Branco resulta em forte queda na temperatura de amolecimento das três séries de misturas binárias (Figura 5.2b, Figura 5.3b e Figura 5.4b). Essa queda é mais relevante nas misturas entre o carvão nacional e os carvões de médio volátil (Figura 5.3b e Figura 5.4b). Para essas amostras é possível perceber ainda uma redução na temperatura de máxima fluidez, fato não observado na mistura AV-CB/AV-US. Os resultados indicam que a temperatura de ressolidificação é independente da composição das misturas binárias.

Para verificar possíveis interações entre os carvões durante o intervalo termoplástico, os dados experimentais de fluidez das misturas binárias (Figura 5.2, Figura 5.3 e Figura 5.4) foram comparados às estimativas feitas a partir do modelo aditivo (Equação 5.1). As Figura 5.5a-c e Figura 5.6a-c mostram esse comparativo para dados de máxima fluidez e para as temperaturas que definem o intervalo plástico, respectivamente.

Figura 5.5 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados de máxima fluidez das misturas binárias.

a) AV-CB/AV-US, b) AV-CB/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.

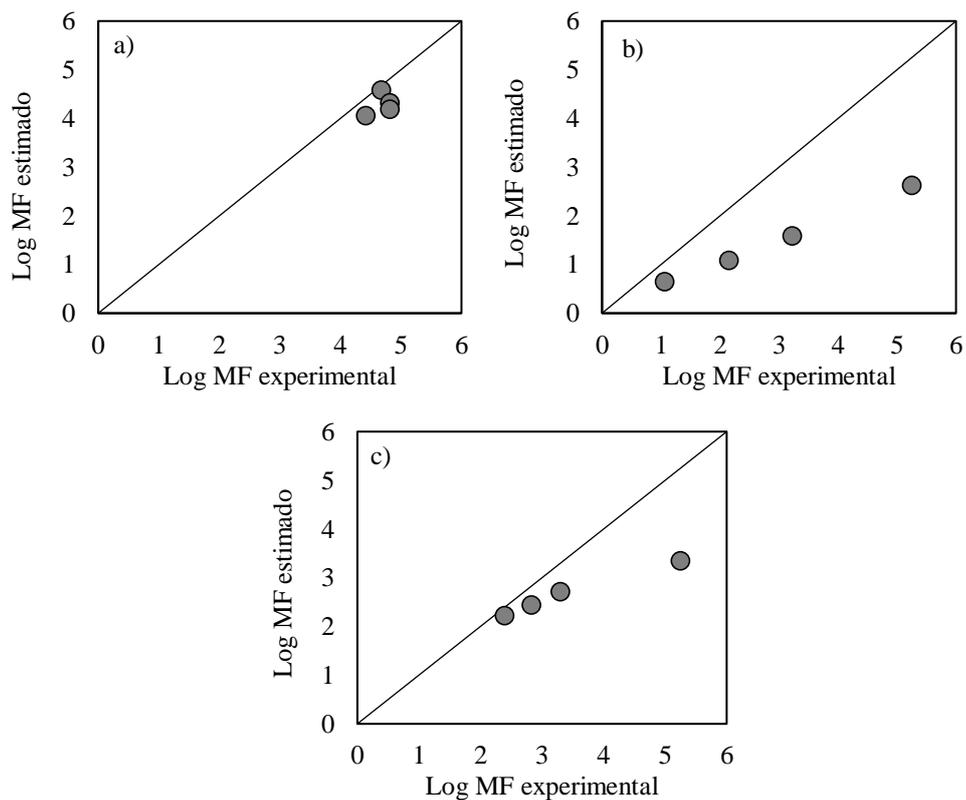
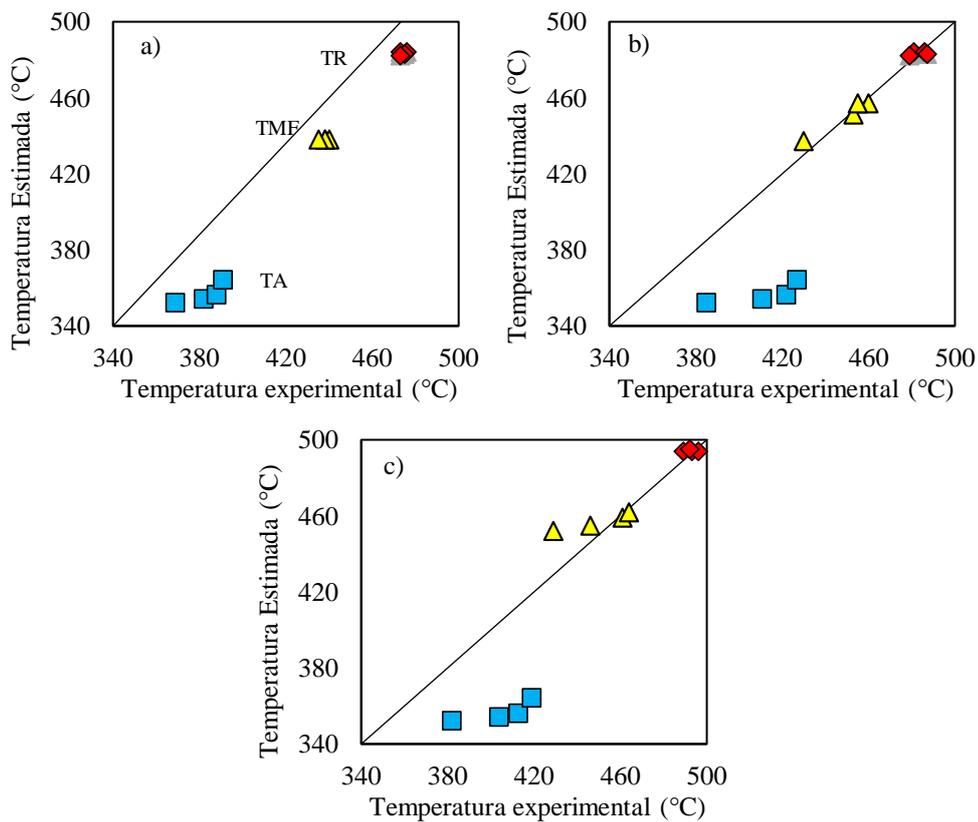


Figura 5.6 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados para as temperaturas de amolecimento

(TA), máxima fluidez (TMF) e ressolidificação (TR) das misturas binárias. a) AV-CB/AV-US,

b) AV-CB/MV- A, c) AV-CB/MV-US.



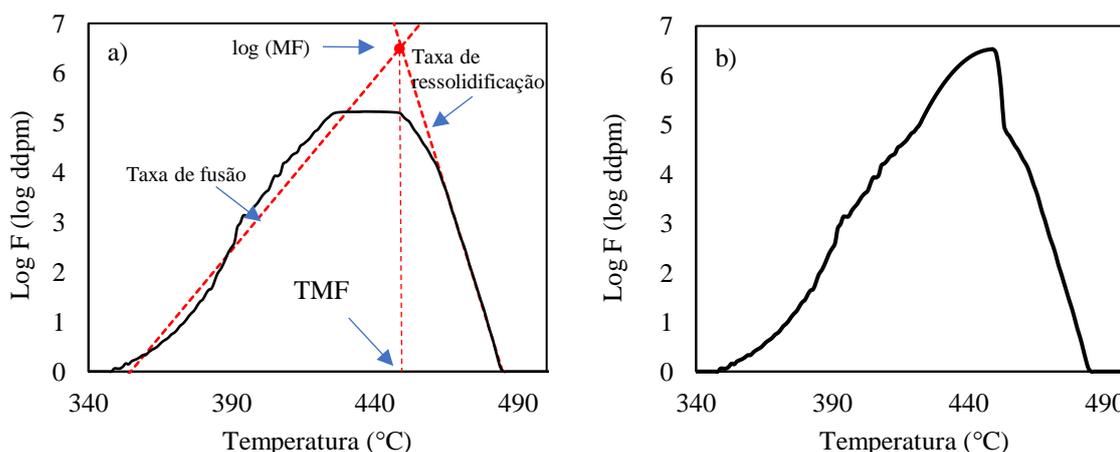
De modo geral, todas as estimativas realizadas subestimam o valor da fluidez máxima das misturas. Embora as diferenças entre os valores estimados e experimentais para a mistura AV-CB/AV-US sejam pequenas graficamente (Figura 5.5a), é necessário destacar que o comparativo é feito em escala logarítmica, ou seja, os pequenos erros de estimativa observados representam grande diferença no valor absoluto de fluidez. Para essa série de misturas não foi possível estabelecer uma relação entre o teor de carvão Barro Branco e os desvios entre dados estimados e medidos. Já para misturas com os carvões de médio volátil (MV-CA e MV-US), o aumento do teor de carvão nacional causa forte elevação na diferença observada entre valores estimados e experimentais. Assim, a magnitude das interações variou de acordo com o tipo de carvão importado, na seguinte ordem crescente AV-US, MV-US e MV-CA;

Para as três séries de misturas binárias as temperaturas que descrevem o amolecimento das partículas foram subestimadas. Os desvios observados entre os dados experimentais e as estimativas da temperatura de amolecimento diminuem ao passo que a proporção de carvão nacional aumenta nas misturas binárias. Já a estimativa das temperaturas de máxima fluidez e ressolidificação descrevem com certa precisão (em geral diferenças menores que a tolerância de 5 °C) os dados experimentais obtidos para as três séries de misturas.

Em resumo, os resultados indicam que as características de máxima fluidez e temperatura de amolecimento obtidas via plastometria Gieseler de misturas binárias do carvão Barro Branco com outros carvões não podem ser adequadamente previstas usando modelos aditivos conforme proposto na Equação 5.1. Diferenças entre dados experimentais e estimados de fluidez são geralmente utilizados para interpretar interações entre carvões ou entre carvões e aditivos carbonosos (GUELTON, 2017; SAKUROVS, 1997, 1998, 2003a; SAKUROVS; LYNCH; MAHER, 1994). Diferenças positivas entre valores medidos e calculados de fluidez, ou seja, valores superestimados pelos modelos, são de difícil interpretação, uma vez que podem resultar de uma interação química/física entre carvões, que diminui a quantidade de líquido formado durante o aquecimento, ou do simples fato dos carvões não apresentarem fluidez em intervalos simultâneos, diluindo a fração líquida formada (GUELTON, 2017). De modo contrário, diferenças negativas entre valores experimentais e calculados, ou seja, valores subestimados pelos modelos, só podem ser atribuídas a interações químicas/físicas que resultam em aumento real de fluidez devido a maior quantidade de fase líquida e/ou alteração de sua viscosidade. Esse parece ser o caso que ocorre em misturas contendo carvão nacional, conforme mostrado na Figura 5.5.

Contudo, não é possível afastar a hipótese de imprecisão na medida de fluidez do carvão nacional (vide item 4.3.3.2), fato que poderia resultar em valores subestimados de máxima fluidez para as misturas. Para refutar essa hipótese, a metodologia aplicada por Lloyd *et al.* (1990) foi aplicada para estimar a máxima fluidez do carvão Barro Branco. Esses autores propuseram que a máxima fluidez e a temperatura de máxima fluidez de carvões altamente plásticos (com fluidez acima da capacidade de medida de plastômetros da época) podem ser estimados a partir das taxas de fusão e ressolidificação durante o estágio plástico. Essas taxas podem ser calculadas a partir dos seguimentos relativamente lineares crescentes (fusão) e decrescentes (ressolidificação) da função $\log F(T)$, conforme mostra a Figura 5.7a. Assim, as taxas de fusão e ressolidificação do carvão nacional foram calculadas no intervalo entre 1 ddpm ($\log = 0$) e $2/3$ da máxima fluidez do carvão ($\log = 3,48$). O logaritmo da máxima fluidez (6,53) e a temperatura de máxima fluidez (449 °C) foram obtidos a partir do ponto em que as retas de fusão e ressolidificação se interceptam (Figura 5.7a).

Figura 5.7 - Reconstrução gráfica da curva de plastometria do carvão Barro Branco. a) estimativa do log máxima fluidez (MF) a partir das taxas de fusão e ressolidificação, b) reconstrução da curva de plastometria para valores acima de 10000 ddpm.



A Equação 5.1 utilizada na estimativa da máxima fluidez das misturas binárias propõem o somatório de fluidez em função da temperatura, logo, necessita dados de fluidez para todo o intervalo plástico dos carvões. Desse modo, adicionalmente, se fez a reconstrução gráfica do perfil de fluidez do carvão Barro Branco para valores acima de 100000 ddpm ($\log F = 5$). Para isso equações parabólicas para o segmento crescente (Equação 5.2) e decrescente (Equação 5.3) de fluidez foram utilizadas, resultando na curva plastométrica da Figura 5.7b. As Equações 5.2 e 5.3 foram originalmente propostas por Guelton (2017), o qual utilizou o método para a reconstrução total de curvas de plastometria, onde $\log F(T)$ é o valor de fluidez na temperatura T e $\log MF$ e TMF são os valores de máxima fluidez e temperatura de máxima fluidez estimados

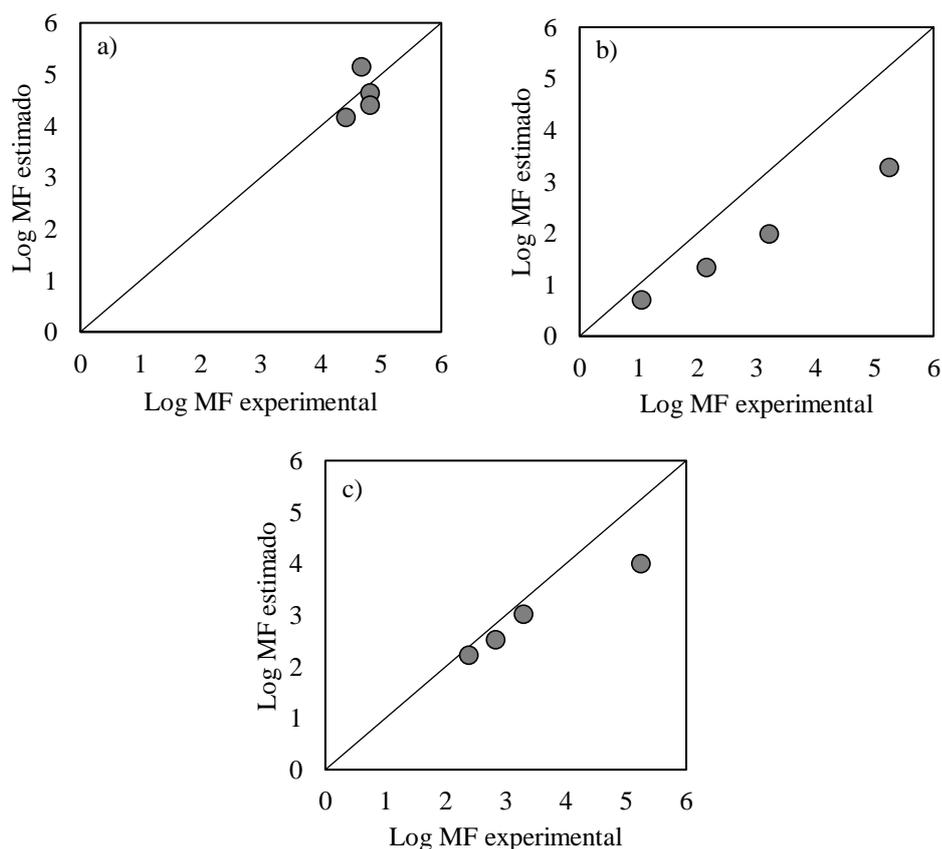
pela intersecção das retas de fusão e ressolidificação. Nesse estudo, as temperaturas T1 (valor usado 393) e T2 (valor usado 457) foram utilizadas como coeficientes de ajuste.

$$\text{Log F (T)} = \frac{\log MF}{(TMF-T1)^2} (T - TMF)^2 + \log MF \quad \text{Equação 5.2}$$

$$\text{Log F (T)} = \frac{\log MF}{(TMF-T2)^2} (T - TMF)^2 + \log MF \quad \text{Equação 5.3}$$

A Figura 5.8 compara os valores experimentais e os novos valores estimados de máxima fluidez das misturas binárias, utilizando o método de reconstrução gráfica do carvão nacional. Os desvios entre os dados experimentais e estimados observados são claramente menores em comparação ao apresentado na Figura 5.5. Contudo, o modelo aditivo (Equação 5.1) permanece resultando em valores subestimados de fluidez para as misturas, com exceção da amostra AV-CB-AV-US (50/50). Esses resultados corroboram com a hipótese de que ocorram fortes interações entre o carvão nacional e os demais carvões durante o estágio plástico, as quais resultam na formação de maiores quantidades de fase líquida nas misturas do que nos carvões individuais.

Figura 5.8 - Comparativo entre os valores experimentais e estimados de máxima fluidez (MF) das misturas binárias, utilizando o método de reconstrução gráfica do carvão nacional. a) AV-CB/AV-US, b) AV-B/MV-CA, c) AV-CB/MV-US.

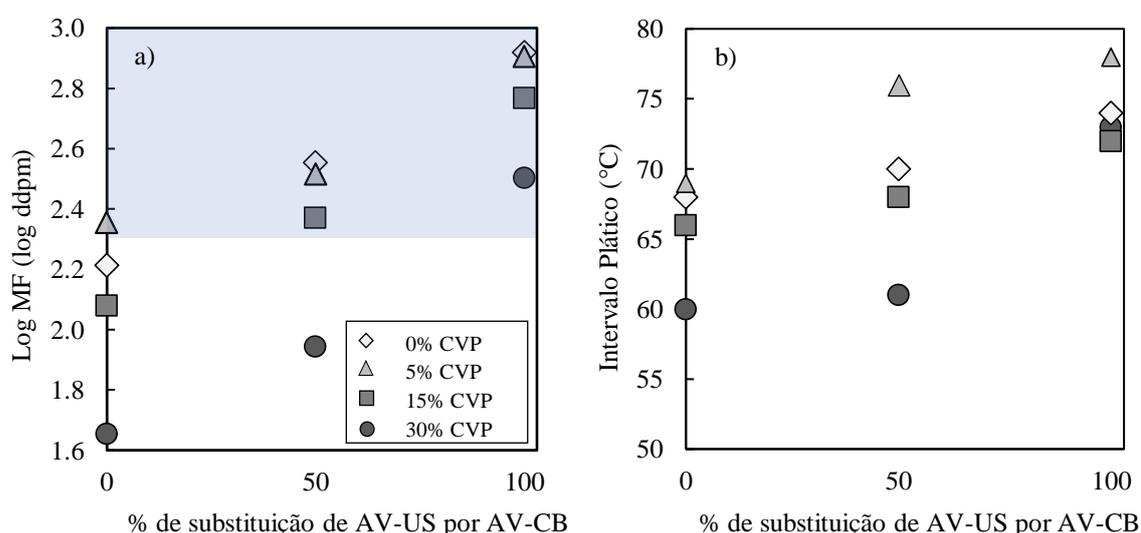


5.3.2 Influência do carvão Barro Branco na fluidez de misturas industriais

Misturas contendo diversos carvões, com características tipicamente industriais, foram preparadas de modo a avaliar os potenciais ganhos de fluidez ao se substituir o carvão importado AV-US pelo carvão nacional. Adicionalmente, verificou-se o impacto da adição de coque verde de petróleo na fluidez dessas misturas, uma vez que esse aditivo é necessário para se manter o teor de cinzas em patamares aceitáveis industrialmente. A

Figura 5.9a-b mostra a influência da substituição do carvão AV-US por AV-CB e da adição de coque verde de petróleo (CVP) na máxima fluidez e no intervalo plástico de mistura industriais (vide a Figura A. 2 e Tabela A.3 no Item Apêndice para as curvas de plasticidade e parâmetros de interesse do ensaio, respectivamente). A região entre 200 (log F = 2,3) e 1000 ddpm (log F = 3,0) foi realçada na Figura 5.9a para identificar o intervalo de plasticidade considerado ideal (MYAZU *et al.* 1974) para a produção de coque.

Figura 5.9 - Influência da substituição do carvão AV-US por AV-CB e da adição de CVP na a) máxima fluidez das misturas (MF), com realce no intervalo considerado ideal para a produção de coque log F = 2,3-3,0; b) intervalo plástico.

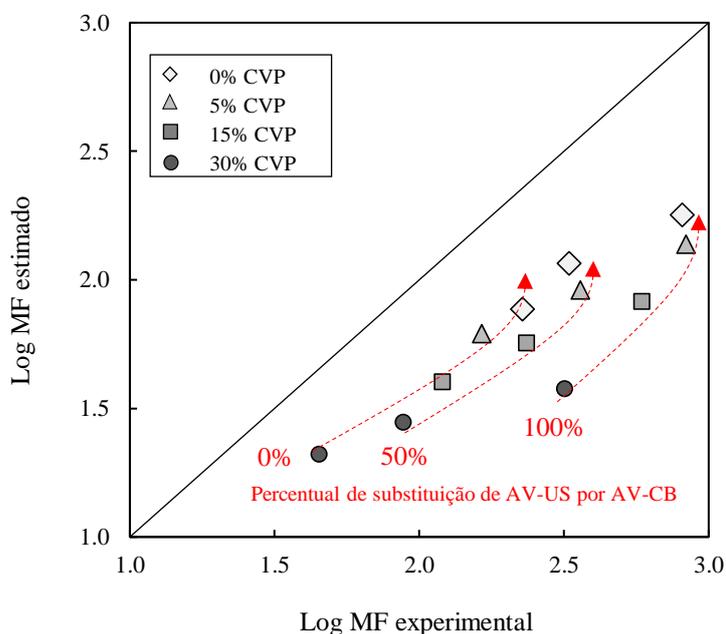


De modo geral, a substituição parcial ou total do carvão americano pelo carvão brasileiro resulta em aumento de máxima fluidez e do intervalo plástico das misturas (Figura 5.9). Para as misturas com substituições parcial, os aumentos observados no logaritmo da máxima fluidez variaram entre 0,16 e 0,34 unidades, enquanto que para as misturas com 100% de substituição os aumentos variaram entre 0,55 e 0,85 unidades. O alargamento do intervalo termoplástico foi mais fortemente percebido para misturas com substituição total do carvão americano, chegando a aumentos de até 13 °C. Esses resultados confirmam que a elevada fluidez do carvão nacional pode resultar em aumento real de plasticidade de misturas com múltiplos carvões. De maneira

oposta ao efeito do carvão nacional, a adição de coque verde de petróleo reduz a máxima fluidez e o intervalo plástico das misturas, uma vez que esse material apresenta pouca ou nenhuma capacidade plástica (MENÉNDEZ et al., 1996). A maior redução observada foi para a série de misturas sem a presença de Barro Branco (M0-0→M0-30), para a qual se observa uma redução de 0,7 unidades de logaritmo de máxima fluidez. Interessante observar que se o intervalo de plasticidade de 200-1000 ddpm for utilizado como parâmetro na seleção de misturas, a adição de coque de petróleo para teores acima de 5% só é viabilizada a partir da substituição parcial (até 15% de CVP) ou total (até 30% de CVP) do carvão americano.

De modo similar ao que foi realizado para as misturas binárias, a Figura 5.10 mostra o comparativo entre os dados experimentais e estimados de acordo com a Equação 5.1 para a máxima fluidez das misturas industriais. Nessa estimativa, a participação do carvão nacional foi calculada de acordo com a curva de plasticidade reconstruída (Figura 5.7b) e se atribui valor de fluidez de 1 ddpm ($\log F = 0$) para o coque verde de petróleo ao longo de todo o intervalo plástico. Os valores experimentais da máxima fluidez de todas as misturas são superiores aos valores estimados. Isso indica que as interações entre os carvões das misturas tendem a gerar maiores quantidades de fase plástica. Importante destacar que o aumento da participação de carvão nacional nas misturas eleva a diferença entre os valores experimentais e calculados. Esse resultado reforça a hipótese de que o carvão Barro Branco tem forte interação com os demais carvões. Já a adição de coque verde de petróleo não parece alterar de forma importante a capacidade de previsão da máxima fluidez das misturas.

Figura 5.10 - Comparativo entre a máxima fluidez (MF) experimental e estimada para as misturas de carvão.



5.4 DISCUSSÃO

5.4.1 Interação entre o carvão Barro Branco e outros carvões durante a coqueificação

O uso de misturas para a produção de coque é prática comum para a vasta maioria das coquearias no mundo. Isso é proveniente da necessidade de se produzir coque com alta resistência a degradação física e química e de baixo custo. Uma das questões importantes na decisão de quais carvões usar em uma mistura para fabricação de coque é se os componentes selecionados irão interagir, ou agir de forma independente durante sua conversão em coque. Essa relação entre os carvões é especialmente importante durante o intervalo termoplástico, uma vez que é nesse período que ocorrem as principais transformações químicas e físicas dos carvões e que resultam na formação da estrutura do coque.

Sakurovs investigou intensamente a interação entre carvões e aditivos carbonosos durante o intervalo termoplástico (SAKUROVS, 1997, 1998, 2000, 2003b, 2003a; SAKUROVS; LYNCH; MAHER, 1994). Assim como nesse estudo, foram utilizados modelos aditivos como método de identificação de possíveis interações. Para a maioria das misturas investigadas, os estudos apresentaram evidências de que a “fusibilidade” das misturas foi afetada pelas interações entre os carvões que as constituem. O autor sugere que essas interações são causadas pela transferência de compostos aromáticos fundidos e/ou produtos voláteis entre os carvões. Essa transferência de material pode acarretar em diminuição ou aumento da formação de fase plástica.

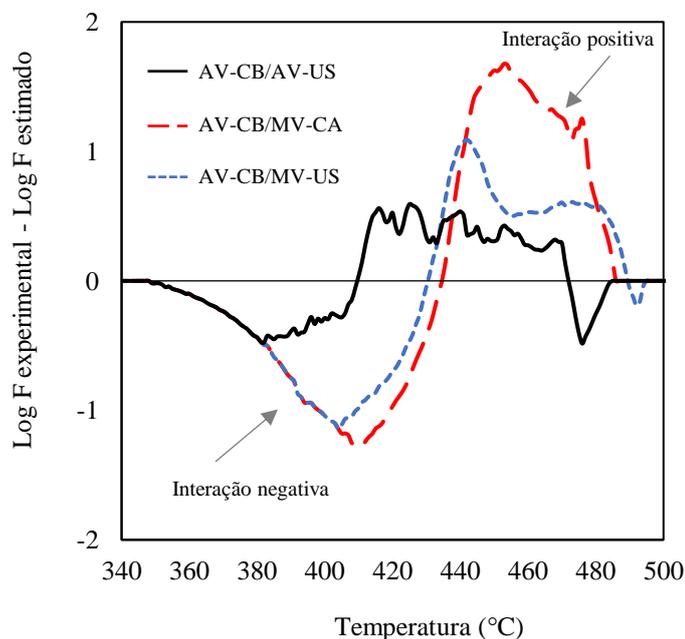
As razões pelas quais uma mistura possui fluidez menor do que o previsto por modelos aditivos, ou seja, apresenta interação negativa, pode ter diferentes explicações. Uma alternativa para explicar isso é que um ou mais carvões da mistura atuem como adsorventes do material plástico, limitando sua ação de dissolução. Isso é visto, por exemplo, ao se avaliar a plasticidade de carvões em conjunto com chars (carvão vegetal, finos de coque, carvões pirolisados, etc.), os quais possuem elevada área superficial e reduzem a fluidez de misturas (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012; GUERRERO; DIEZ; BORREGO, 2015; SAKUROVS, 2000). Outra explicação para uma possível sinergia negativa entre carvões é o fato de que a termoplasticidade é muito sensível à pressão, assim a presença de materiais relativamente inertes na mistura pode reduzir a concentração local de voláteis e, portanto, a fluidez (SAKUROVS, 2000). Interessante ressaltar que mesmo um carvão plástico pode atuar como inerte em uma mistura, caso haja grandes diferenças de temperatura entre os intervalos plásticos.

Contudo, os testes de plasticidade realizados nesse estudo, tanto para misturas binárias, como industriais, indicaram fortes interações positivas entre os carvões. De modo geral, a magnitude das interações foi maior para misturas com teores mais elevados de carvão Barro Branco. Essa elevada interação positiva entre o carvão Barro Branco e os demais carvões é possivelmente devida aos fatores como: a elevada quantidade de líquido formada na coqueificação desse carvão, seu amplo intervalo plástico e seu mais alto teor de hidrogênio. A elevada quantidade de líquido com baixa viscosidade formada na coqueificação do carvão nacional faz com que a transferência de compostos entre carvões seja facilitada devido a maior mobilidade de compostos. O amplo intervalo de temperaturas no qual a fase plástica do carvão Barro Branco permanece líquida permite que a troca de compostos ocorra por períodos mais prolongados, possibilitando interações tanto com carvões com baixa temperatura de amolecimento (baixa *rank*), como aqueles que apresentam amolecimento em temperatura mais elevadas (alta *rank*). Já a alta quantidade de hidrogênio do carvão nacional faz dele um potencial doador de hidrogênio, o que segundo a teoria de Neavel (1982) aumentaria a estabilidade da fase plástica do próprio carvão e dos demais componentes da mistura. Esse último efeito é apontado como o principal responsável pela elevação da plasticidade de misturas que contêm piche (YOKONO et al., 1986).

Embora os experimentos realizados não permitam estabelecer mecanismos para a interação do carvão nacional em misturas, é possível vislumbrar alguns cenários. A Figura 5.11, mostra a diferença entre os valores do logaritmo da fluidez experimental e estimado para as misturas binárias do carvão nacional e os outros carvões na proporção 30/70 (para outras proporções as tendências foram semelhantes). Nota-se que assim como observado por Sakurovs (1997), a interação dos carvões apresenta uma região negativa (diferença < 0), em temperaturas mais baixas, e uma região positiva (diferença > 0), em temperaturas acima de 400 °C. Conforme mostrado no Capítulo IV, o carvão nacional possui maior quantidade de fase molecular (Figura 4.5), a qual é formada em parte por compostos de baixa massa molecular. Durante aquecimento esses compostos são responsáveis pela liberação de voláteis e formação de fase líquida em temperaturas bem inferiores a 400 °C, o que não ocorre nos demais carvões. Assim, quando o carvão nacional é coqueificado em misturas, possivelmente parte desses compostos é adsorvida na estrutura de um ou mais carvões, retardando a formação de fase plástica. Isso explicaria o fato das misturas binárias estudadas apresentarem temperaturas de amolecimento superiores ao estimado pelo modelo aditivo (Figura 5.6), e todo o seguimento de interação negativa da Figura 5.11. Contudo, com o progressivo aumento de temperatura os compostos liberados pelo carvão

nacional que foram adsorvidos na estrutura dos demais carvões devem atuar como agentes plastificantes, aumentando a capacidade dos carvões importados em gerar fase líquida. Isso explicaria o porquê das interações positivas em temperaturas mais altas (Figura 5.11), fato que acaba culminando na diferença positiva entre os dados experimentais e calculados de máxima fluidez das misturas binárias (Figura 5.5) e industriais (Figura 5.10).

Figura 5.11 - Diferença entre os valores de fluidez experimental e calculado ao longo do ensaio plástico.



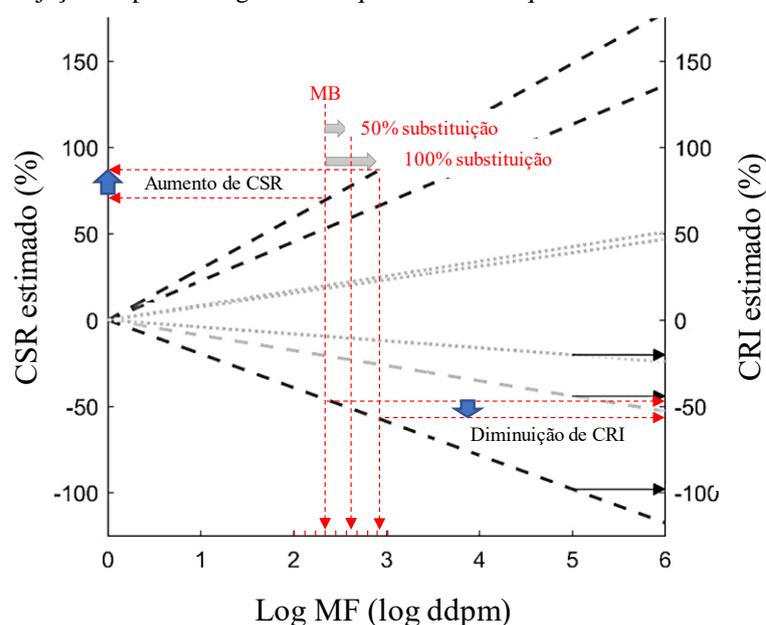
5.4.2 Ganho de qualidade em misturas devido ao uso de carvão Barro Branco

Do ponto de vista tecnológico, a utilização do carvão nacional como componente de misturas pode trazer vantagens interessantes para a produção de coque. Os resultados apresentados ao longo desse capítulo, mostraram que de modo geral o carvão Barro Branco tende a elevar a máxima fluidez de misturas, bem como aumentar o seu intervalo plástico. Esse aumento de fluidez pode significar melhora na aglutinação entre partículas de diferentes carvões e mesmo entre componentes petrográficos de um mesmo carvão, fatores esses que resultariam em melhora de resistência do coque. O aumento da fluidez das misturas pode ainda auxiliar no crescimento de domínios anisotrópicos (FORTIN; ROUZAUD, 1994), os quais são particularmente mais resistentes à gaseificação ao CO_2 (FLORES et al., 2017). Além disso, é importante que os intervalos de temperatura onde ocorrem os fenômenos termoplásticos para carvões que formam uma mistura se sobreponham. Quanto maior a sobreposição desses intervalos, maior o número de ligações químicas formadas na área de contato entre partículas.

Logo, o largo intervalo plástico do carvão Barro Branco facilita sua interação com carvões de baixo e alto *rank*.

Parâmetros como máxima fluidez e o intervalo plástico de um carvão/mistura possuem significativa relevância dentro de uma vasta gama de modelos preditivos de qualidade de coque, conforme apontado em revisões sobre o tema (CORDOVA; MADIAS; BARREIRO, 2016; DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; NORTH et al., 2018). A Figura 5.12, apresentada no trabalho North *et al.* (2018), mostra a importância dada em diversos modelos preditivos de CRI (eixo direito) e CSR (eixo esquerdo) ao parâmetro Log MF (logaritmo de máxima fluidez). De acordo com a figura, em todos os modelos preditivos avaliados o aumento de fluidez resulta em diminuição de reatividade (CRI) e aumento da resistência após a reação (CSR), embora haja largas diferenças em relação ao peso atribuído a esse fator (inclinação das retas). Dessa forma, se os resultados de aumento de fluidez da mistura base devido à substituição do carvão americano por carvão Barro Branco (Figura 5.10) forem projetados na Figura 5.12, pode-se ter uma estimativa do potencial ganho de qualidade do coque. Esses ganhos serão maiores ou menores de acordo com o modelo preditivo escolhido, mas todos concordam que a substituição do carvão importado deveria resultar em ganho de qualidade. Contudo, a ideia de ganho ilimitado de qualidade de coque com aumento de fluidez não é condizente com o que se percebe experimentalmente, uma vez que o excesso de fluidez pode ocasionar a formação excessiva de poros, conforme apresentado na Figura 3.13. Esse cenário será abordado no Capítulo VI.

Figura 5.12 - Projeção de possíveis ganhos de qualidade do coque com uso de carvão Barro Branco.



Fonte: adaptado de (NORTH et al., 2018).

5.5 CONCLUSÕES

Nesse capítulo avaliou-se a plasticidade de misturas contendo carvão da camada Barro Branco. O estudo buscou verificar possíveis interações entre os carvões, quer em misturas binárias, quer em sistemas mais complexos com diversos carvões. Além disso, visou-se estimar a magnitude de possíveis ganhos de plasticidade com o uso do carvão nacional em misturas similares as condições industriais. Dessa forma, os resultados apresentados e discutidos ao longo do capítulo permitem as seguintes conclusões:

- 1) A maioria das misturas estudadas mostrou evidências de que os carvões interagem durante a carbonização, portanto, para essas misturas o modelo preditivo de fluidez baseado em aditividade não se mostra adequado;
- 2) Para a maioria das misturas estudadas (23 de um total de 24) as interações entre os carvões foram positivas, ou seja, resultaram em formação de maior quantidade de fase fluida que a média ponderada dos carvões que as compunham;
- 3) A magnitude das interações positivas aumentou com o aumento da quantidade de carvão Barro Branco nas misturas. A magnitude das interações variou também de acordo com o tipo de carvão importado, na seguinte ordem crescente AV-US, MV-US e MV-CA;
- 4) Sugere-se que as interações observadas sejam resultado da transferência de certa quantidade de material líquido ou volátil, o qual é liberado em baixas temperaturas ($< 400^{\circ}\text{C}$) pelo carvão Barro Branco e adsorvido pelos carvões importados. Em temperaturas mais elevadas esse material deve ser capaz de plastificar os outros carvões, ou seja, aumenta a extensão de formação de fase líquida por esses carvões;
- 5) O uso do carvão Barro Branco em substituição ao carvão AV-US eleva consideravelmente a fluidez de misturas industriais. Já o uso de coque de petróleo tem ação contrária, reduzindo a fluidez das misturas. Todavia, a substituição do carvão americano pelo carvão nacional viabiliza o uso de grandes quantidades de CVP (até 15% para substituição parcial e até 30% para substituição total) mantendo-se a fluidez das misturas dentro da faixa considerada ótima (200-1000 ddpm).

CAPÍTULO VI – INFLUÊNCIA DO CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO NA QUALIDADE DE COQUES PRODUZIDOS EM ESCALA LABORATORIAL

6.1 INTRODUÇÃO

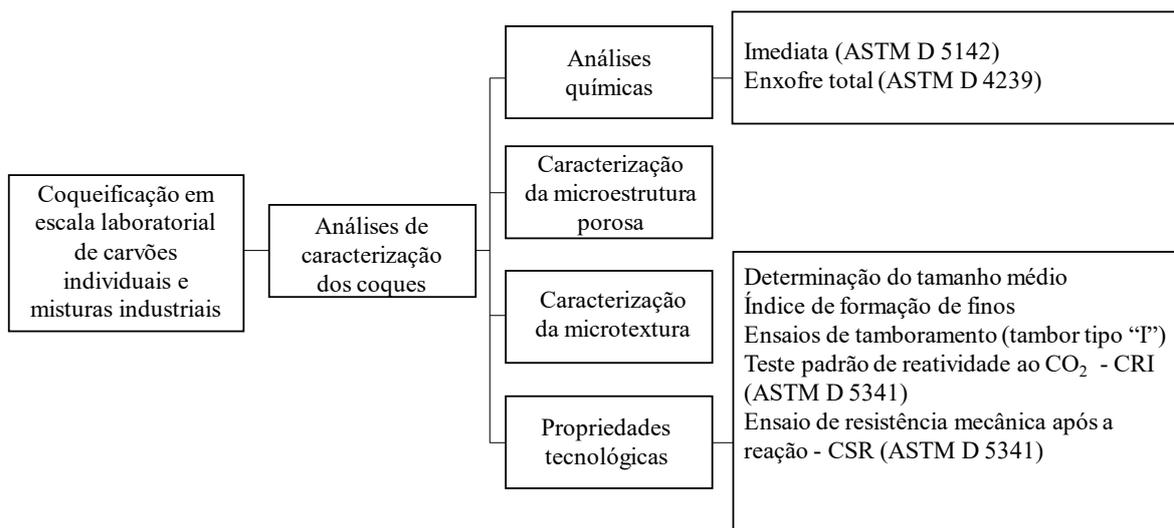
Embora algumas siderúrgicas brasileiras possuam um longo histórico de utilização do carvão Barro Branco na fabricação de coque, a literatura a respeito do tema é extremamente escassa. Essa literatura se resume a poucos trabalhos publicados em seminários nacionais, ou a relatórios empresariais de pouco acesso a comunidade científica. Assim, todo pesquisador/empresa que buscar avaliar a viabilidade de se utilizar carvão brasileiro na fabricação de coque encontrará pouco suporte técnico. Nos últimos 30 anos, período em que o carvão nacional não vem sendo utilizado pelas siderúrgicas, as exigências de qualidade para coques de alto-forno sofreram mudanças importantes, as quais foram necessárias para viabilizar os processos de injeção de finos de carvão pela zona das ventaneiras. Essa prática reduziu a quantidade necessária de coque por tonelada de gusa produzido, contudo, exigiu aumento de qualidade do insumo (BERTLING, 1999; DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; GEERDES; CHAIGNEAU; KURUNOV, 2015).

O Capítulo VI visa avaliar os efeitos do uso de carvão da camada Barro Branco nas propriedades que definem a qualidade do coque para uso em altos-fornos. Nessa etapa serão avaliados coques produzidos em escala laboratorial a partir dos carvões individuais e das misturas industriais apresentadas no Capítulo V.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A apresenta o fluxograma experimental seguido na produção e caracterização dos coques de estudo, o qual será detalhado a seguir.

Figura 6.1 - Fluxograma experimental realizado na produção e caracterização dos coques



6.2.1 Ensaios de coqueificação em escala laboratorial

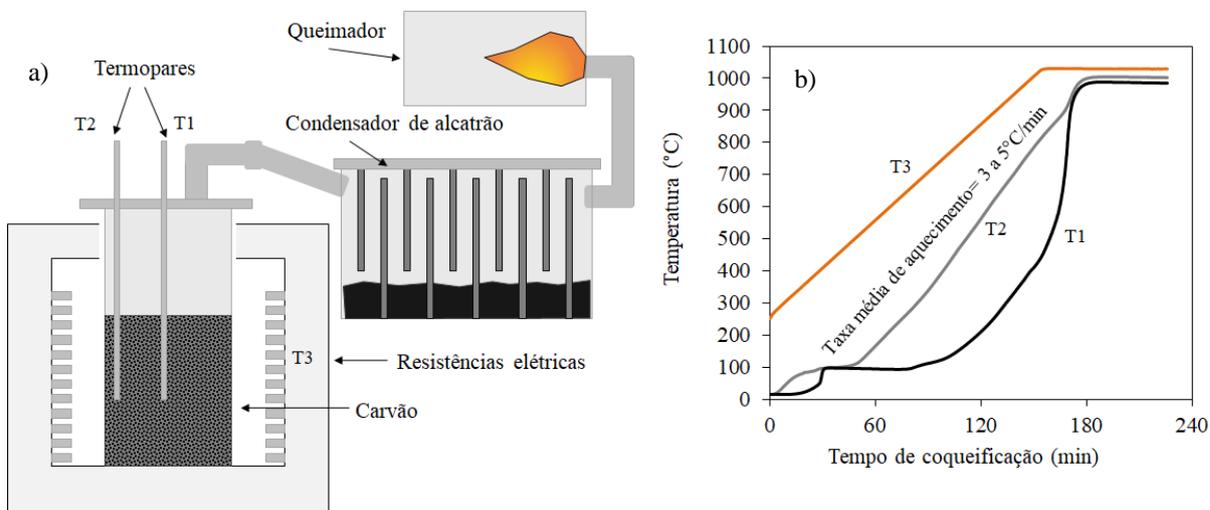
Ensaios de coqueificação foram realizados a partir dos carvões individuais e das misturas de carvões apresentadas na Tabela 5.1. A justificativa para a escolha dessas misturas foi dada no Capítulo V (vide item 5.2.2).

Previamente aos ensaios de coqueificação os carvões, com granulometria 80% menor que 2,83 mm, foram secos durante 20 horas a temperatura de 35 °C para se ter um controle preciso do teor de umidade da carga. Para ensaios realizados a partir de misturas, carvões individuais foram pesados de acordo com a proporção mássica dada na Tabela 5.1 e misturados em betoneira durante 10 minutos. Durante a etapa de mistura foi adicionado 5% em massa de água a mistura. Esse mesmo procedimento foi realizado para carvões individuais.

Os ensaios de coqueificação foram realizados em forno laboratorial situado no LaSid. A coqueificação é realizada com a introdução de uma carga de 7 kg de carvão (base seca) em uma retorta metálica, conforme esquematizado na Figura 6.2a. A densidade de carga do carvão/mistura foi mantida constante (800 kg/m³) a partir da subdivisão da amostra em 7 camadas iguais, que posteriormente foram compactadas no interior da retorta com auxílio de um nivelador. O conjunto retorta/carga é aquecido por uma série de resistências elétricas distribuídas ao longo de duas zonas independentes de aquecimento. A temperatura no interior da carga de carvões é verificada por meio de dois termopares, localizados no centro da carga e próximo à parede da retorta. A Figura 6.2b apresenta o perfil térmico do forno (linha laranja) e da carga (linhas preta-termopar central e cinza termopar parede) durante o ensaio de coqueificação. A carbonização dos carvões ocorre a partir do aquecimento do carvão/mistura a

uma taxa média de 3-5 °C/min até atingir 1000 °C. Após o centro da carga atingir temperatura de 1000 °C (± 10 °C), o ensaio é mantido nessa condição por mais 60 minutos. No término do teste, a retorta metálica é removida do forno e o coque é resfriado sob um fluxo de nitrogênio até a temperatura ambiente.

Figura 6.2 - Forno de coqueificação de escala de laboratorial do LaSid. a) Desenho esquemático da unidade de coqueificação laboratorial, b) perfil térmico do ensaio de coqueificação, T1 e T2 - termopares localizados no centro e parede da carga, T3 – termopar de controle do forno.



6.2.2 Caracterização do coque

6.2.2.1 Análise química

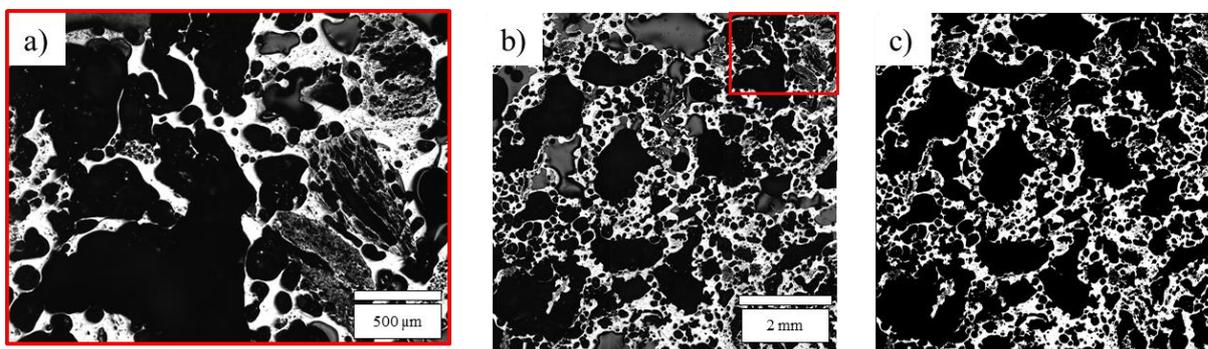
A caracterização química do coque foi realizada a partir das análises imediata (ASTM 5142) e enxofre total (ASTM D 4239). Maiores detalhes a respeito dessas análises podem ser obtidos no item 4.2.2.1.

6.2.2.2 Análise da microestrutura porosa

A análise da microestrutura porosa dos coques foi realizada a partir de microscopia ótica associada a análise de imagem. Para isso, cinco partículas de coque, com diâmetro entre 19-22,4 mm foram aleatoriamente selecionadas a partir de amostras representativas de coque (amostras provenientes da preparação dos coques para os testes de CRI/CSR). Essas partículas foram embutidas em resina epóxi e polidas de acordo com a norma ASTM D 3997. Para cada uma das cinco partículas selecionadas, fotos individuais de 2500 x 1800 μm foram obtidas a partir de um aumento de 50X (Figura 6.3a). As fotos individuais foram montadas para compor uma imagem com área de 55 mm² (Figura 6.3b), a qual foi utilizada para se avaliar os parâmetros de interesse. A análise de imagem foi realizada com o auxílio do software ImageJ.

A primeira etapa da análise consiste na segmentação das imagens, a qual foi feita a partir de uma rotina de limiarização em escala de cinza (Figura 6.3c), permitindo assim a separação entre o material carbonoso (parede do coque – área branca) e a estrutura porosa (poros – área preta). A partir dessa segmentação foram analisados os seguintes fatores: porosidade, número de poros por mm^2 , distribuição do diâmetro equivalente dos poros, diâmetro equivalente médio, distribuição de circularidade e os percentuais de área ocupada por poros irregulares, quer seja por tamanho, ou forma, baseado nos critérios definidos. A Tabela 6.1 apresenta esses parâmetros, juntamente a uma esquematização do que foi medido e uma descrição básica de cada parâmetro. Poros com área inferior a $8000 \mu\text{m}^2$ não foram analisados, uma vez que são considerados pouco influentes na resistência mecânica do coque (DONSKOI et al., 2017).

Figura 6.3 - Aquisição e análise de imagens para caracterização da microestrutura porosa do coque. a) imagem individual, b) imagem montada, c) imagem binária após segmentação.



Maiores detalhes a respeito da técnica de caracterização de microestrutura utilizada na caracterização dos coques dessa tese poderão ser apreciados na dissertação de mestrado do Engenheiro Anderson Agra, a qual está atualmente em desenvolvimento no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

6.2.2.3 Análise da microtextura

A análise da textura ótica do coque foi realizada a partir de partículas com tamanho entre 1 e 0,2 mm, as quais foram embutidas em resina epóxi e polidas conforme a norma ASTM D 3997. As superfícies polidas das amostras foram examinadas utilizando microscópio óptico de luz refletida, com o uso de polarizador. A análise da textura do coque foi realizada com base em 500 contagens. A classificação que será adotada é descrita na norma ASTM D 5061, a qual faz a subdivisão das diferentes categorias de texturas óticas encontrados nas amostras de coque da seguinte maneira: Matriz - isotrópica, incipiente, circular, lenticular e banda; Inclusões – inerte orgânico preservado, inerte orgânico semifundido e matéria mineral. Com base nos dados da textura ótica do coque o Índice de Anisotropia (IA) será calculado de

acordo com Flores *et al.* (2017). Maiores detalhes a respeito da técnica podem ser obtidos em Flores (2014).

Tabela 6.1 - Parâmetros obtidos na caracterização da microestrutura porosa do coque.

Parâmetros	Representação	Descrição básica
Porosidade	 <p>Alta Baixa</p>	Contagem da área ocupada por <i>pixels</i> pretos em relação a área total considerada
Número de poros por mm ²		Quantidade de poros medidos por uma determinada área da imagem
Diâmetro Equivalente (μm ²)		Diâmetro de um círculo perfeito que equivale a área do poro
Circularidade $C = \frac{4\pi \times A}{P^2}$		Fator atrelado a forma do poro, que faz relação entre área e perímetro. Circularidade = 1 para círculos perfeitos.
Poros irregulares por tamanho (% em área)		Percentual da área total de poros ocupada por poros com diâmetro equivalente superior a 300 μm
Poros irregulares por forma (% em área)		Percentual da área de poros ocupada por poros com circularidade inferior a 0,2

6.2.2.4 Resistência Mecânica

Tamanho médio e formação de finos

Após os ensaios de coqueificação as amostras de coque foram estabilizadas a partir de uma série de três quedas de uma altura de 1,8 m de altura. Após a estabilização das amostras realizou-se a classificação granulométrica e a determinação do tamanho médio do coque (TM) a partir da Equação 6.1.

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

Equação 6.1

onde, a, b, c...j são as aberturas das sucessivas peneiras e A, B, C...J são os valores percentuais acumulados da massa retida nas peneiras. O percentual mássico de coque com granulometria inferior a 9,5 mm foi considerado e utilizado como índice de formação de finos.

Ensaio de tamboramento (tambor tipo "I")

O teste foi realizado em tambor tipo "I", com as mesmas características do teste padrão de resistência mecânica após reação (ASTM D 5341). Basicamente, o ensaio consiste em submeter uma amostra de 200 g de coque com granulometria entre 19-22,4 mm a 600 revoluções (20 rpm). A amostra obtida após o teste é peneirada em malha de seção quadrada, com dimensão de 9,5 mm. O índice, denominado nesse trabalho como $I_{600/9,5}$, foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 9,5 mm e a massa inicial antes do teste de tambor vezes cem. Quanto mais alto os valores do índice $I_{600/9,5}$, maior a resistência mecânica do coque.

6.2.2.5 Reatividade e resistência mecânica após reação

Teste padrão de reatividade ao CO₂ (Coke Reactivity Index-CRI)

O ensaio é realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. De forma sucinta, uma amostra de 200 g de coque, com granulometria entre 22,4 e 19 mm, é submetida durante 2 horas a um fluxo de 5 l/min de CO₂ em temperatura de 1100 °C. Após o ensaio o coque é resfriado sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se ao final a perda de massa da amostra devido à reação de Boudouard ($C+CO_2 = 2CO$). O *CRI* é determinado pela relação entre a perda de massa da amostra e sua massa inicial vezes cem.

Ensaio de resistência mecânica após a reação (Coke Strength After Reaction-CSR)

O ensaio é realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ASTM D 5341. Para determinar o *CSR* do coque, a mesma amostra utilizada no teste de reatividade é submetida a 600 revoluções (20 rpm) em um tambor tipo "I". Após o teste o coque é peneirado em malha de seção quadrada com dimensão de 9,5 mm. O índice de resistência após reação é obtido através da relação entre a massa retida na peneira e a massa inicial antes do teste vezes cem.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Caracterização dos coques individuais

6.3.1.1 Rendimento e composição química

A Tabela 6.2 apresenta os resultados de rendimento, cinzas e enxofre dos coques produzidos a partir dos carvões individuais. O rendimento do coque é definido como a razão entre massa de coque produzido e a massa de carvão carregado no forno, e está intimamente associado ao teor de matéria volátil dos carvões. Nota-se que o rendimento em coque produzido com carvão nacional foi de 66,4%, valor superior ao coque CAV-AV, enquanto os rendimentos dos coques produzidos com carvões de médio volátil são mais elevados. Embora o rendimento em coque para o carvão nacional seja maior, é importante destacar que isso é resultado do seu maior teor de matéria mineral, a qual tem perdas mínimas de massa durante a coqueificação. Assim, quando comparados os rendimentos em base isenta de cinzas, o carvão americano resulta em massa carbonosa de coque cerca de 5% maior que o carvão brasileiro. O rendimento em coque de um carvão é extremamente importante do ponto de vista tecnológico, uma vez que representa fator econômico importante para as usinas.

Tabela 6.2 - Rendimento e composição química dos coques individuais.

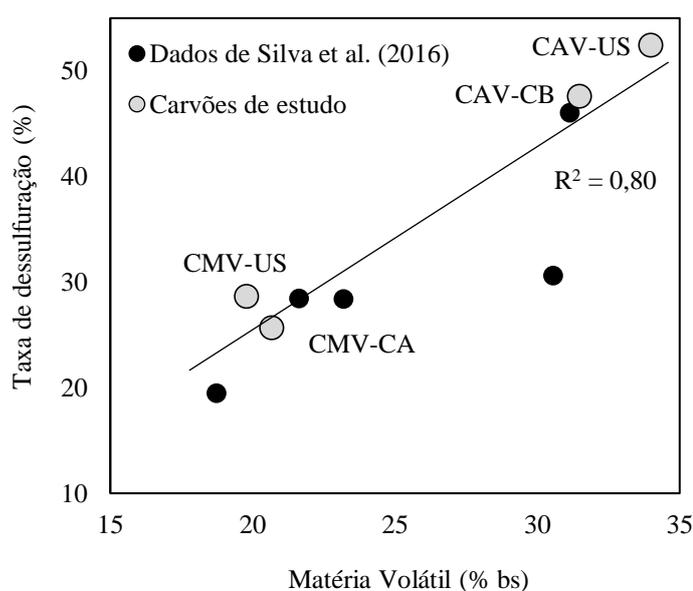
	CAV-CB	CAV-US	CMV-CA	CMV-US
Rendimento (% bs)	71,5	69,3	80,6	81,8
Rendimento (% bsic)	58,5	63,3	70,9	72,4
Cinzas (% bs)	18,20	8,66	12,08	11,20
S total (% bsic)	1,23	0,72	0,49	0,81

Os teores de cinzas e enxofre dos coques individuais refletem os valores observados nos carvões (Tabela 4.2). Todavia, é interessante observar que durante a coqueificação, carvões liberam parte do enxofre de sua estrutura na forma de voláteis (H_2S e compostos variados no alcatrão). Essa perda de enxofre ocorre majoritariamente devido a redução da pirita ($FeS_2 \rightarrow FeS$) ou pela decomposição de grupos orgânicos contendo enxofre (MOCHIZUKI et al., 2013). Silva *et al.* (2016) propuseram que a taxa de dessulfuração, ou seja, o percentual de enxofre perdido durante a coqueificação de um carvão ou aditivo carbonoso pode ser calculado de acordo com a Equação 6.2.

$$\text{Taxa de dessulfuração (\%)} = 100 - \frac{\%S_{\text{coque}} \times \text{rendimento}}{\%S_{\text{carvão}}} \quad \text{Equação 6.2}$$

A Figura 6.4 apresenta a taxa de dessulfuração em função do percentual de voláteis dos carvões. De modo geral, os carvões de estudo se enquadram na tendência de aumento da taxa de dessulfuração para valores maiores de matéria volátil, conforme observado por Silva *et al.* (2016). Nota-se que o carvão americano apresenta taxa de dessulfuração ligeiramente acima da taxa do carvão brasileiro. Essa diferença pode estar atrelada ao fato do carvão da camada Barro Branco possuir enxofre de origem majoritariamente pirítica (FALLAVENA *et al.*, 2012; KALKREUTH *et al.*, 2006, 2010), que apresenta menor dessulfuração em relação a compostos orgânicos.

Figura 6.4 - Taxa de dessulfuração dos carvões durante a coqueificação.



6.3.1.2 Microestrutura porosa

A Figura 6.5a-h mostra as micrografias dos coques individuais. A matriz carbonosa é identificada pelas regiões mais claras na imagem, enquanto os poros correspondem as áreas em cinza escuro (poros preenchidos com resina) e preto (poros não preenchidos). A Tabela 6.3 e a Figura 6.6a-b apresentam o resultado da caracterização quantitativa dos fatores de interesse da microestrutura porosa desses coques.

Figura 6.5 - Micrografias da estrutura porosa dos coques individuais. a e b) CAV-CB, c e d) CAV-US, e e f) CMV-CA, g e h) CMV-US. Matriz carbonosa regiões mais claras na imagem, poros correspondem as áreas em cinza escuro (poros preenchidos com resina) e preto (poros não preenchidos).

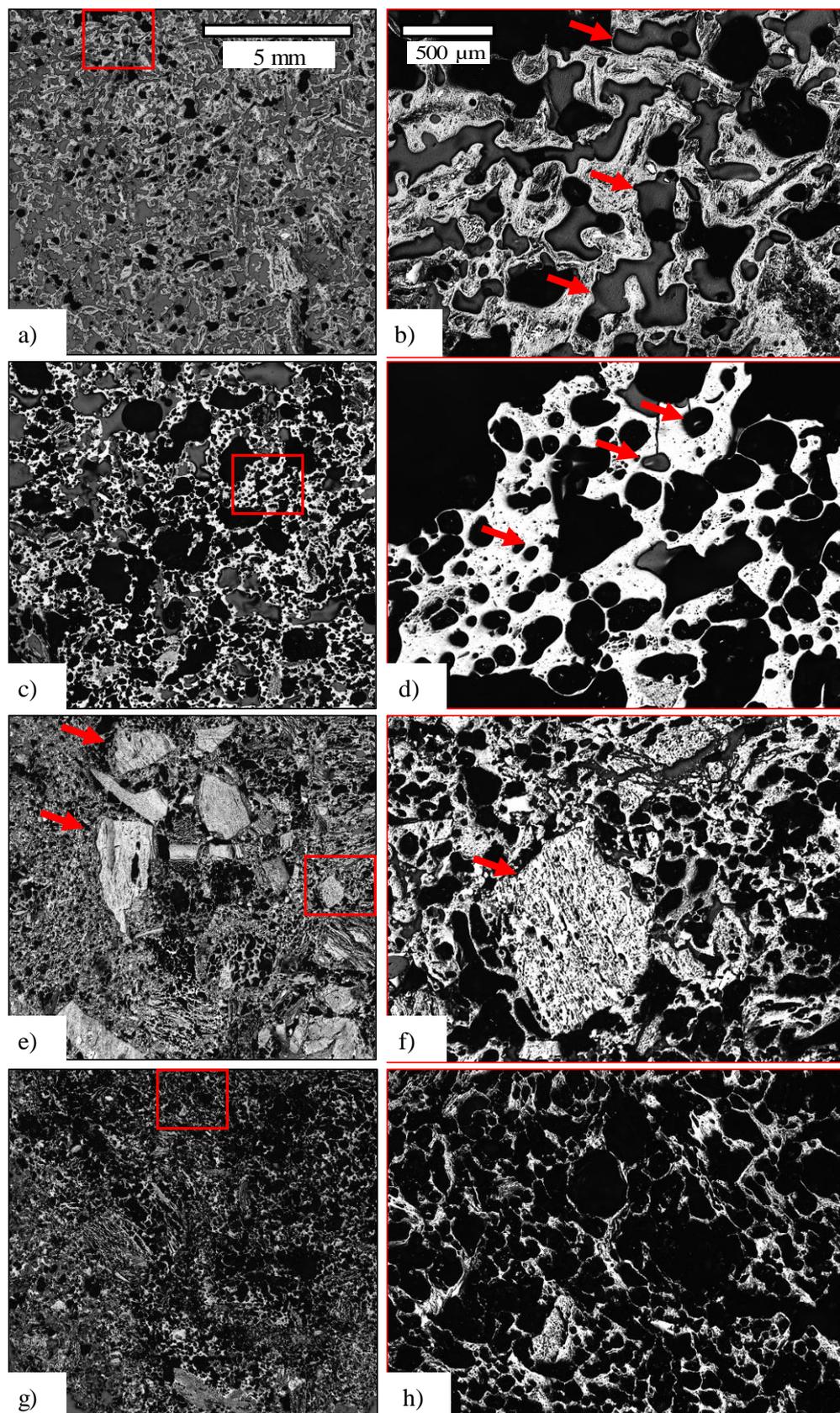
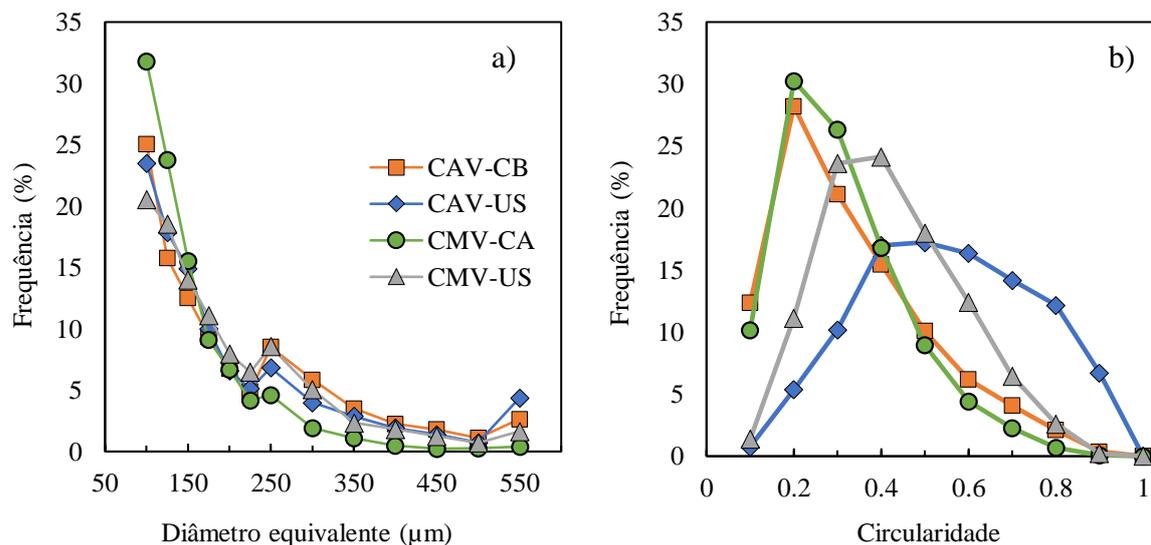


Tabela 6.3 - Caracterização da microestrutura porosa dos coques individuais.

Parâmetros	CAV-CB	CAV-US	CMV-CA	CMV-US
Porosidade (%)	64,7	69,9	53,8	75,9
Número de poros por mm ²	12	12	20	17
Diâmetro equivalente médio (μm ²)	255	264	181	230
Poros irregulares por tamanho (% em área)	59	64	24	48
Poros irregulares por forma (% em área)	37	21	45	19
Poros irregulares por ambos os fatores (% em área)	21	5	9	12
Total de poros irregulares (% em área)	74	66	61	56

Figura 6.6 - Distribuição do a) diâmetro equivalente e b) circularidade dos poros dos coques individuais.



O coque produzido com carvão nacional possui porosidade inferior (64,7%) ao coque gerado com carvão americano de mesmo *rank* (69,9%), porém, ambos os coques possuem densidade de poros (12 poros por mm²) e distribuição de tamanho de poros (Figura 6.6a) similares. A forma dos poros gerados a partir desses dois carvões se distinguem consideravelmente (Figura 6.6b). O coque gerado a partir do carvão americano apresenta uma grande população de poros com circularidade entre 0,4 e 0,8. Já para o carvão nacional, a maior parte dos poros possui circularidade entre 0,1 e 0,5. Isso fica evidente ao se observar as micrografias apresentadas na Figura 6.5b e Figura 6.5d (setas indicativas), as quais mostram que os poros do CAV-US se aproximam de círculos, enquanto os do CAV-CB tem caráter irregular.

Conforme mencionado no item 6.2.2.2, a caracterização da microestrutura dos coques foi realizada a partir da observação ao microscópio ótico de 5 partículas de 19-22,4 mm, selecionadas aleatoriamente dentro de uma amostra representativa de cada coque. De modo geral, os desvios entre partículas de uma mesma amostra para os parâmetros quantitativos da análise de microestrutura são baixos. Contudo, o coque produzido com carvão nacional foi o

que apresentou a microestrutura mais heterogênea entre as amostras, resultando em desvios ligeiramente superiores. A Figura 6.7a-d mostra macrografias que comparam a estrutura de grandes áreas dos coques individuais logo após a coqueificação. Os coques foram posicionados na imagem de cima para baixo de acordo com a direção parede→centro relativo ao interior da retorta de coqueificação. Em todas as amostras é possível observar que a região central do coque possui maior porosidade em relação a áreas próximas a parede. Isso ocorre devido as reações de coqueificação acontecerem de acordo com a transferência de calor na carga no sentido parede→centro, formando duas camadas plásticas, as quais avançam em sentidos opostos e em direção ao centro (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). O encontro dessas camadas resulta em grande concentração de fase líquida e elevadas taxas de desvolatilização, resultando na formação de uma estrutura mais porosa no centro dos coques. Embora esse seja um fenômeno comum a todas as coqueificações, a Figura 6.7a mostra que o coque produzido com carvão nacional apresenta uma zona porosa muito mais extensa que as demais amostras, a qual é formada por uma vasta concentração de poros/vazios de escala milimétrica. Essa heterogeneidade macroscópica resulta nas diferenças percebidas também na análise microestrutural do coque CAV-CB. A Figura 6.8a-b faz um comparativo entre as regiões de baixa (55%) e alta (77%) porosidade do coque produzido com carvão Barro Branco.

Figura 6.7 - Fotografia da estrutura dos coques individuais após a coqueificação. a) CAV-CB, b) CAV-US, c) CMV-CA e d) CMV-US.

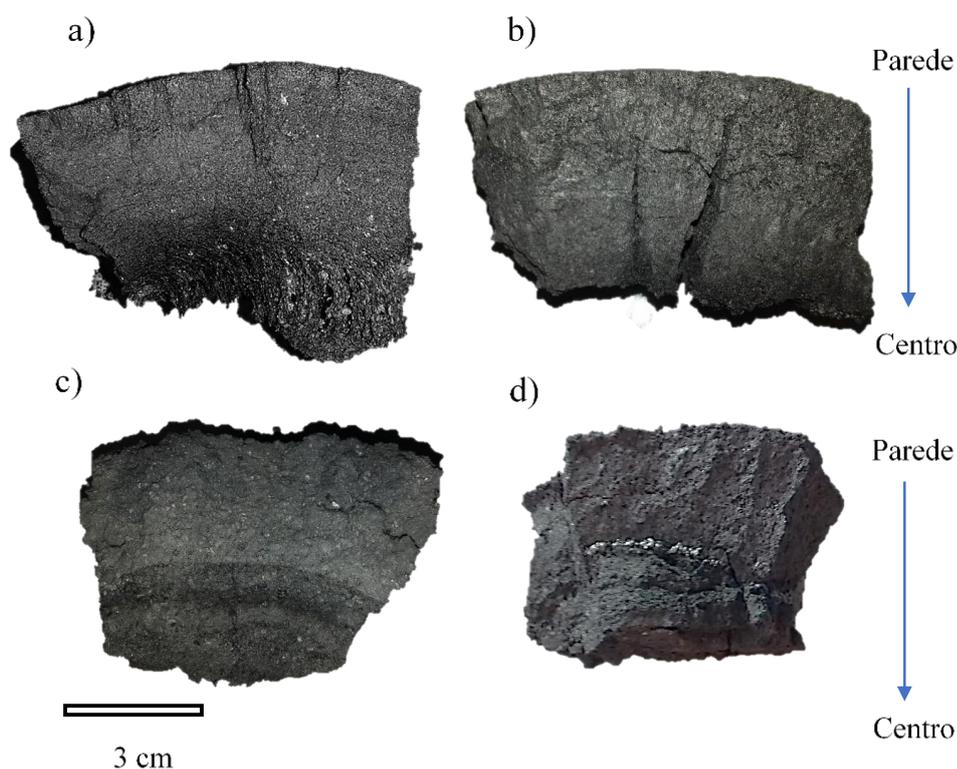
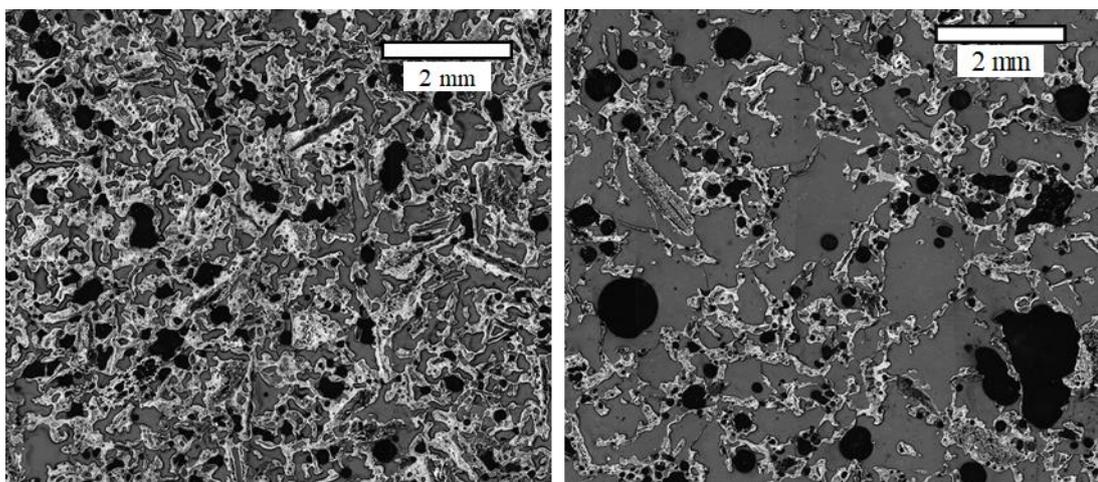


Figura 6.8 - Comparativo entre áreas de baixa e alta porosidade do coque produzido com carvão nacional. a) Porosidade = 55%, b) Porosidade = 77%.



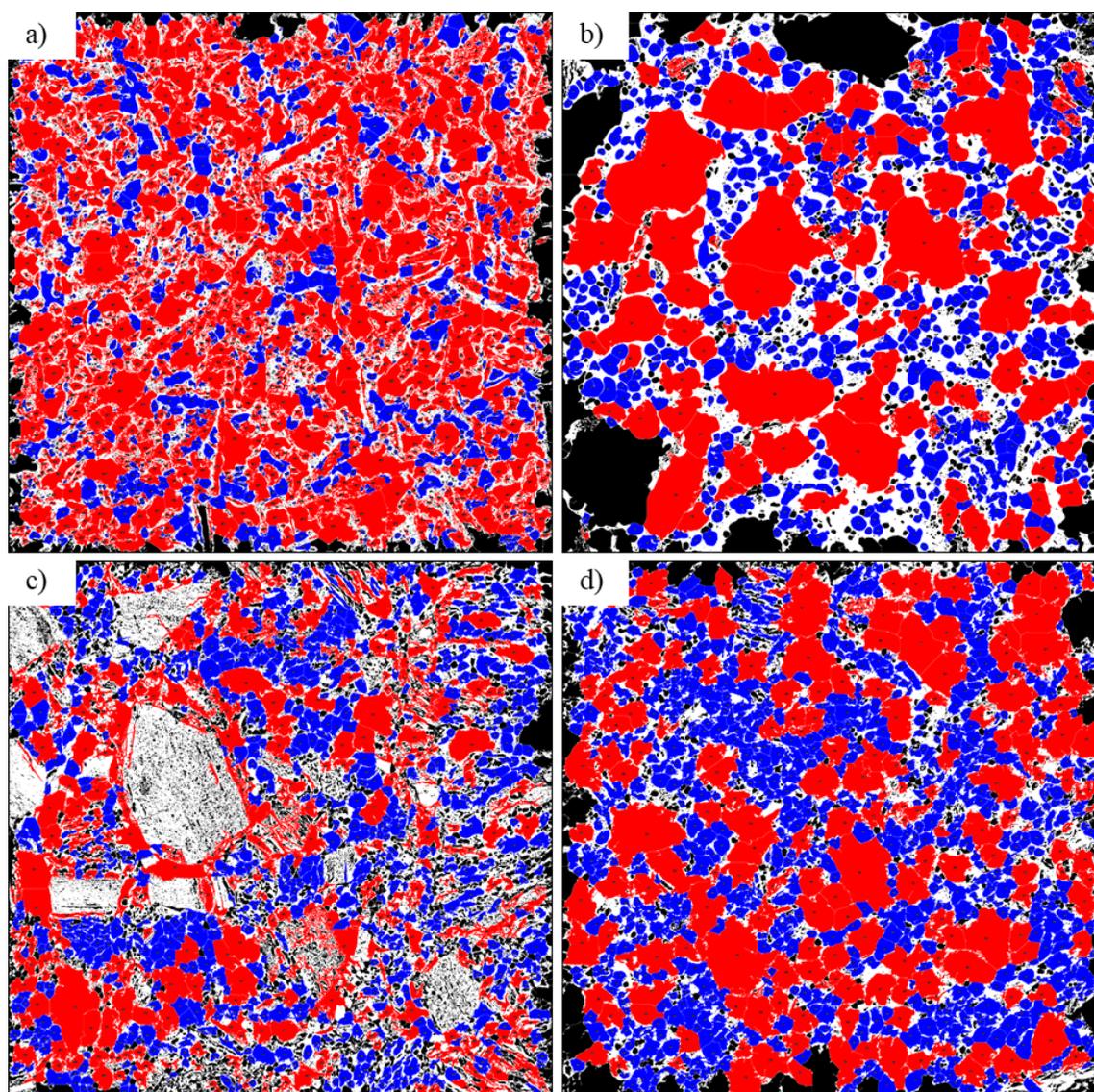
A separação da microestrutura em poros regulares e irregulares busca discriminar aqueles poros que podem ser mais nocivos a qualidade do coque, em especial a sua resistência mecânica. Essa separação foi realizada com base em estudos que apontam que poros com diâmetro equivalente superior a 300 μm e circularidade inferior a 0,2 são mais nocivos a resistência mecânica (ANDRIOPOULOS et al., 2003; KUBOTA et al., 2011a; MENG et al., 2017). A Figura 6.9 mostra o resultado da segmentação da microestrutura porosa dos coques individuais em poros regulares (azul) e irregulares (vermelho). Nas imagens, as áreas em branco são a matriz carbonosa do coque e as áreas em preto são poros não incluídos na análise.

Na Tabela 6.3 se percebe que o coque produzido com carvão nacional possui a maior fração volumétrica de poros considerados irregulares (74%), sendo 59% de sua porosidade resultante de poros de tamanho considerado excessivo e 37% considerados com forma inadequada. Existe ainda uma fração de poros que se enquadra como irregular tanto por tamanho como por forma, que para o coque CAV-CB foi de 21%, valor bem acima dos demais coques. Já o coque produzido com carvão americano possui 66% de sua porosidade ocupada por poros irregulares, majoritariamente devido a tamanho.

O coque gerado a partir do carvão canadense apresenta a menor porosidade entre as amostras (Tabela 6.3). A porosidade desse coque é constituída por uma alta densidade de poros (20 poros mm^2) com tamanho pequeno (Figura 6.6a) e com baixa circularidade (Figura 6.6b). Conforme discutido no Capítulo IV, o carvão MV-CA possui uma elevada quantidade de componentes do grupo maceral inertinita (Tabela 4.4), típico de carvões canadenses (PEARSON, 1980). Esses componentes macerais sofrem pouca ou nenhuma transformação

durante a coqueificação, preservando suas características morfológicas. Isso pode ser observado nas micrografias da Figura 6.5e-f (setas indicativas), onde os componentes inertes do coque podem ser distinguidos pelo seu relevo e bordas com ângulos retos, típicos de materiais não fundidos. Esses componentes são mais densos que o restante da matriz carbonosa, contribuindo para uma microestrutura menos porosa. No entanto, os poros presentes nesses constituintes geralmente são pequenos e alongados, justificando sua uma maior população de poros pequenos e com baixa circularidade. Esse coque apresenta 61% de sua porosidade relativa a poros considerados irregulares, majoritariamente atrelados a forma. Nota-se na Figura 6.9c que esses poros estão associados a contabilização de poros relativos aos componentes inertes do coque ou a regiões próximas a esses inertes.

Figura 6.9 - Segmentação da microestrutura dos coques individuais em poros regulares (azul) e irregulares (vermelho). a) CAV-CB, b) CAV-US, c) CMV-CA e d) CMV-US. Matriz carbonosa (áreas em branco) e poros não incluídos na análise (áreas em preto).



O coque produzido a partir do carvão americano de médio volátil apresentou a maior porosidade entre os coques individuais (Tabela 6.3). Contudo, esse coque possui valores de densidade (17 poros mm²) e tamanho médio de poros intermediários aos coques oriundos dos carvões de alto volátil e ao coque CMV-CA. A Figura 6.6b revela ainda que esse coque possui a maioria de seus poros com circularidade entre 0,3 e 0,6. Outra característica peculiar a esse coque é a presença de paredes carbonosas mais finas em relação as demais amostras, conforme se pode apreciar na Figura 6.5g-h. Embora possua a maior porosidade, o coque CMV-US apresenta a mais baixa fração volumétrica de poros considerados irregulares (56%), sendo em sua maioria resultante de poros grandes.

6.3.1.3 *Microtextura Ótica*

A Tabela 6.4 mostra o resultado da quantificação da textura ótica dos coques individuais. Componentes anisotrópicos são dominantes na matriz fundida de todos os coques individuais de estudo, com tamanho e forma variando de acordo com o *rank* do carvão de origem. Coques produzidos a partir dos carvões de alto volátil, como AV-CB e AV-US, tendem a apresentar textura dominada por carbono anisotrópico incipiente (domínios com tamanho < 0,5 µm) ou circular/mosaico (domínios entre 0,5-2 µm) como principais componentes. Essas características resultam nos baixos índices anisotrópicos observados para esses coques. É interessante, contudo, observar que os coques CAV-CB e CAV-US apresentam microtextura ótica relativamente distinta para carvões iso-*rank*. O coque produzido com carvão nacional possui maior quantidade de componentes circulares, distribuídos na classificação fino (0,5-1 µm) e médio (1-1,5 µm). Já o coque CAV-US possui sua matriz dominada por carbono anisotrópico incipiente, com menores quantidades de componentes circulares. Além disso, o coque gerado a partir do carvão americano, apresenta cercar de 11% de carbono isotrópico. Isso indica que o coque produzido com carvão nacional possui uma matriz carbonosa mais bem organizada em relação ao coque CAV-US. Em relação a presença de inclusões, ambos os coques apresentam quantidades relativamente semelhantes de inertes orgânicos. O percentual de inertes orgânicos dos coques é ligeiramente superior ao observado nos carvões de origem (Tabela 4.4), o que é coerente com a menor perda de massa desses constituintes em relação a macerais dos grupos da vitrinita e liptinita durante aquecimento (BORREGO et al., 2000).

Tabela 6.4 - Microtextura ótica dos coques individuais.

	CAV-CB		CAV-US		CMV-CA		CMV-US	
	% vol.	% vol. ii						
Matriz								
Isotrópico	0,0	0,0	9,5	11,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Incipiente	0,0	0,0	60,5	73,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Circular Fino	17,7	24,6	9,1	11,1	12,1	20,1	9,3	11,5
Circular Médio	54,0	74,9	3,2	3,8	21,1	35,2	13,1	16,1
Circular Grosso	0,4	0,5	0,0	0,0	16,6	27,7	4,1	5,1
Lenticular Fino	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	10,7	18,3	22,6
Lenticular Médio	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	5,7	9,3	11,5
Lenticular Grosso	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,6	6,3	7,8
Banda Fina	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2	6,5
Banda Média	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,6	10,6
Banda Grossa	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	8,3
Inclusões								
Orgânico preservado	14,3		13,8		29,4		15,3	
Orgânico fundido	3,8		4,0		9,4		2,2	
Inorgânico	9,8		0,0		1,1		1,5	
Índice de anisotropia	300		203		317		393	

ii = base isenta de inclusões

As diferenças de tamanho das texturas óticas dos coques de médio volátil podem ser claramente atribuídas a composição petrográfica dos carvões de origem, quer pelos percentuais de macerais da inertinita e/ou pela dispersão das classes da vitrinita. O coque CMV-CA, originado a partir do carvão canadense rico em inertinita (33,3% - Tabela 4.4), apresenta o mais elevado percentual de componentes inertes no coque (38,4%), sendo em sua maioria componentes que preservam a morfologia do maceral de origem sem sinais de amolecimento. A matriz anisotrópica desse coque é dominada majoritariamente por componentes circulares, com menores quantidades de domínios lenticulares finos (1-3 μm) e médios (3-8 μm). Já a matriz do coque CMV-US, apresenta uma larga distribuição de componentes anisotrópicos, com prevalência ligeiramente maior de texturas lenticulares, mas com presença importante de texturas circulares e bandas (largos domínios com tamanho geralmente variando entre 10 e 25 μm), resultando no maior índice anisotrópico entre as amostras (393). Essa mais alta dispersão de texturas está intimamente relacionada a dispersão de classes de vitrinita do carvão de origem (Figura 4.6). O mais alto índice anisotrópico dessa amostra indica que sua estrutura carbonosa é a mais bem organizada entre todos os coques individuais.

6.3.1.4 Índices Tecnológicos

Embora industrialmente a produção de coque seja realizada a partir de misturas, e que, como apresentado no Capítulo V, os carvões interajam durante a etapa de coqueificação,

conhecer a qualidade de coques produzidos com carvões individuais é importante para se compreender e prever qual contribuição de cada carvão na qualidade de coques produzidos com misturas. A Tabela 6.5 apresenta os índices tecnológicos dos coques individuais, os quais visam caracterizar a resistência mecânica a frio (tamanho médio, índice de formação de finos, resistência ao tamboramento), reatividade ao CO₂ e resistência mecânica após reação.

Tabela 6.5 - Índices tecnológicos dos coques produzidos a partir dos carvões individuais.

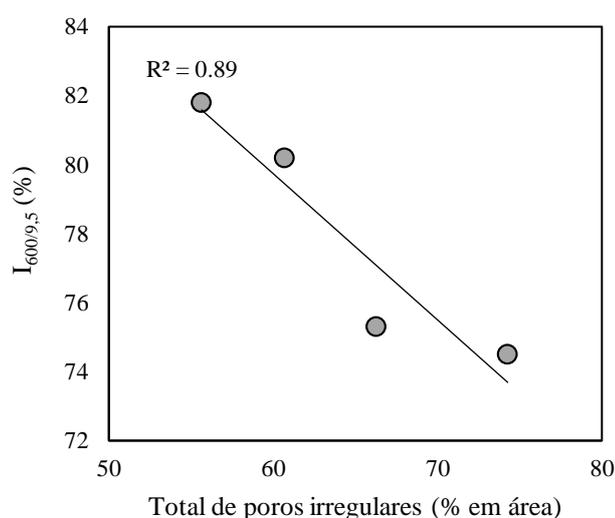
		CAV-CB	CAV-US	CMV-CA	CMV-US
Tamanho Médio	(mm)	47,6	49,4	50,6	53,4
Índice formação de finos		6,6	4,0	3,3	1,8
Resistência ao tamboramento (I _{600/9,5})		74,5	75,3	80,2	81,8
Índice de reatividade ao CO ₂ (CRI)	(%)	35,4	27,6	23,9	22,6
Resistência mecânica após reação (CSR)		35,7	53,3	56,9	59,9

O tamanho médio dos coques individuais variou entre 47,6 a 53,4 mm, sendo que o coque produzido a partir do carvão nacional apresentou o menor tamanho médio entre as 4 amostras (Tabela 6.5). O tamanho médio do coque está diretamente relacionado a formação de trincas no material, as quais surgem no coque devido ao gradiente térmico horizontal (parede → centro) existente em coqueiras industriais e também no forno laboratorial utilizado na fabricação dos coques individuais (vide Figura 6.2b). Esse gradiente térmico resulta em fenômenos de dilatação/contração diferencial, gerando tensões na massa carbonosa que culminam na formação das trincas (JENKINS; MAHONEY, 2010; JENKINS; MAHONEY; KEATING, 2010; JENKINS; SHAW; MAHONEY, 2010; NOMURA; ARIMA, 2013b). De acordo com Jenkins *et al.* (2010), características dos carvões como fluidez e cinzas tem efeito positivo sobre o tamanho médio do coque, enquanto a presença de vitrinitas com refletância inferior a 1,15% resultam em efeito negativo. No entanto, esses fatores não parecem justificar o menor tamanho médio do carvão nacional, pois esse possui a maior fluidez e o maior teor de cinzas entre as amostras e têm vitrinitas com refletância similar ao carvão americano, que produziu coque com tamanho médio superior. A explicação para o menor tamanho médio e maior índice de formação de finos do coque CAV-CB parece estar atrelada a sua estrutura excessivamente porosa e frágil imediatamente após a coqueificação. Conforme descrito anteriormente, esse coque apresenta uma zona porosa muito mais extensa que os demais coques, formada por uma grande concentração de poros/vazios de escala milimétrica (Figura 6.7a). Assim, durante o processo de estabilização (3 quedas sucessivas de 1,8 m), essa zona porosa e frágil gera maiores quantidades de finos, consequentemente reduzindo o tamanho médio do material. Esse tipo de fragmentação é extremamente negativo do ponto de vista tecnológico, pois resulta na formação

de finos que muitas vezes são perdidos ao longo do transporte coqueiras → alto-forno. Contudo, é preciso se manter em mente que esse tipo de estrutura não é esperada em coques produzidos a partir de misturas com participação do carvão Barro Branco, devido a mais baixa fluidez do sistema.

O índice de tamboramento ($I_{600/9,5}$) dos coques individuais variou entre 74,5 a 81,8%, sendo que mais uma vez o coque produzido a partir do carvão Barro Branco apresentou a resistência mecânica mais baixa entre as amostras (Tabela 6.5). Apesar disso, a diferença entre os dois coques de alto volátil é pequena, e guarda relativa incerteza devido ao erro associado a esse tipo de ensaio (cerca de 2%). Geralmente, a resistência mecânica a frio de coques pode ser atrelada a fatores relativos à sua microestrutura porosa. Kubota *et al.* (2011) mostraram que coques com maior presença do que eles chamaram de “poros conectados” (circularidade < 0,2), resultam em baixa resistência mecânica ao tamboramento. De forma similar, a Figura 6.10 mostra um alto fator de explicação ($R^2 = 0,89$) entre a resistência mecânica dos coques individuais e a fração de área ocupada por poros considerados irregulares. Dessa forma, é possível atribuir a mais baixa resistência mecânica do coque produzido com carvão nacional a grande formação de poros com tamanho excessivo e forma irregular.

Figura 6.10 - Correlação entre a resistência mecânica ao tamboramento e poros irregulares presentes nos coques individuais.

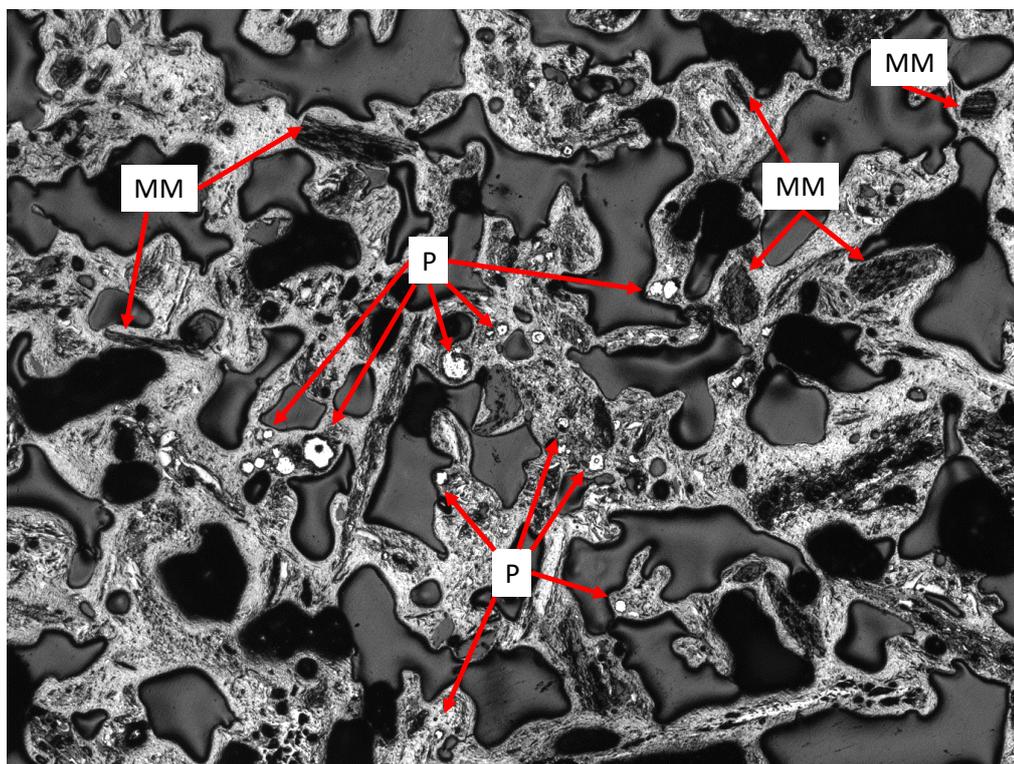


A reatividade dos coques individuais variou entre 22,6 e 35,4%, sendo o coque CAV-CB o mais reativo entre as amostras (Tabela 6.5). A reatividade ao CO_2 de coques metalúrgicos geralmente está atrelada ao grau de organização da sua estrutura carbonosa (FLORES *et al.*, 2017b; PUSZ; BUSZKO, 2012), que por sua vez tem íntima relação com *rank* dos carvões, e a

presença de fases minerais catalíticas (GRIGORE et al., 2006). O coque produzido com carvão nacional possui maior grau de anisotropia quando comparado ao coque CAV-US (Tabela 6.4), indicando maior organização da matriz carbonosa. Além disso, o coque CAV-US possui textura ótica dominada por carbono anisotrópico incipiente e carbono isotrópico, componentes esses que possuem maiores áreas microporosas em relação as demais texturas. Assim, a larga diferença de reatividade observada entre essas duas amostras não pode ser atrelada simplesmente a natureza do carbono presente nos coques.

As fases minerais presentes nos coques não foram analisadas nesse estudo. Todavia, é possível esperar que fases minerais tipicamente associadas a catálise, tais como, ferro metálico, sulfetos de ferro e óxidos de ferro, estejam presentes no coque produzido a partir do carvão Barro Branco, uma vez que foram identificadas em outros estudos em carvões de mesma origem (KALKREUTH et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013b). Além disso, inúmeros modelos preditivos da reatividade de coques levam em consideração a composição química das cinzas dos carvões (NORTH et al., 2018). Na maioria desses modelos, óxidos básicos, tais como MgO, Fe₂O₃, CaO, K₂O e Na₂O são considerados catalíticos da reação de gaseificação do coque. Na Tabela 4.3 (página 89), nota-se que percentualmente, a composição química das cinzas do carvão nacional não apresenta diferenças importantes em relação aos outros carvões, em especial no comparativo com o carvão AV-US. Contudo, é preciso se ter em mente que a quantidade de matéria mineral presente no carvão nacional é bastante superior aos outros carvões de estudo e assim possíveis fases minerais catalíticas estarão presentes em maior quantidade no coque. O tamanho das partículas e a associação da matéria mineral no coque são outros dois fatores importantes em relação a possíveis efeitos catalíticos (GRIGORE, 2007). Em relação a esses dois fatores, observou-se quantidades mais elevadas de matéria mineral finamente dispersa na matriz do coque produzido com carvão nacional (Figura 6.11). Essa matéria mineral está principalmente sob a forma de partículas discretas de pirita (P) ou associada as cavidades celulares de componentes inertes (MM). Dessa forma, é plausível acreditar que a maior reatividade do coque CAV-CB esteja associada a compostos catalíticos. Para se comprovar essa hipótese estudos específicos necessitam ser realizados para determinar as fases minerais presentes no coque.

Figura 6.11 – Identificação da presença de fases minerais na estrutura do coque produzida a partir do carvão nacional. (P) pirita, (MM) outras fases minerais.



A resistência mecânica após reação dos coques individuais variou entre 35,7 e 59,9%, sendo que o coque produzido com carvão nacional mostrou a mais baixa resistência entre todas as amostras. Esse fato não é surpreendente, uma vez que a resistência mecânica após a reação pode ser descrita como uma função da reatividade e da resistência mecânica antes da reação dos coques (FLORES et al., 2017b; SAKUROVS; BURKE, 2011). Dessa forma a justificativa para o baixo valor de CSR do coque CAV-CB reside nos fatores já mencionados que justificam sua baixa resistência mecânica e alta reatividade.

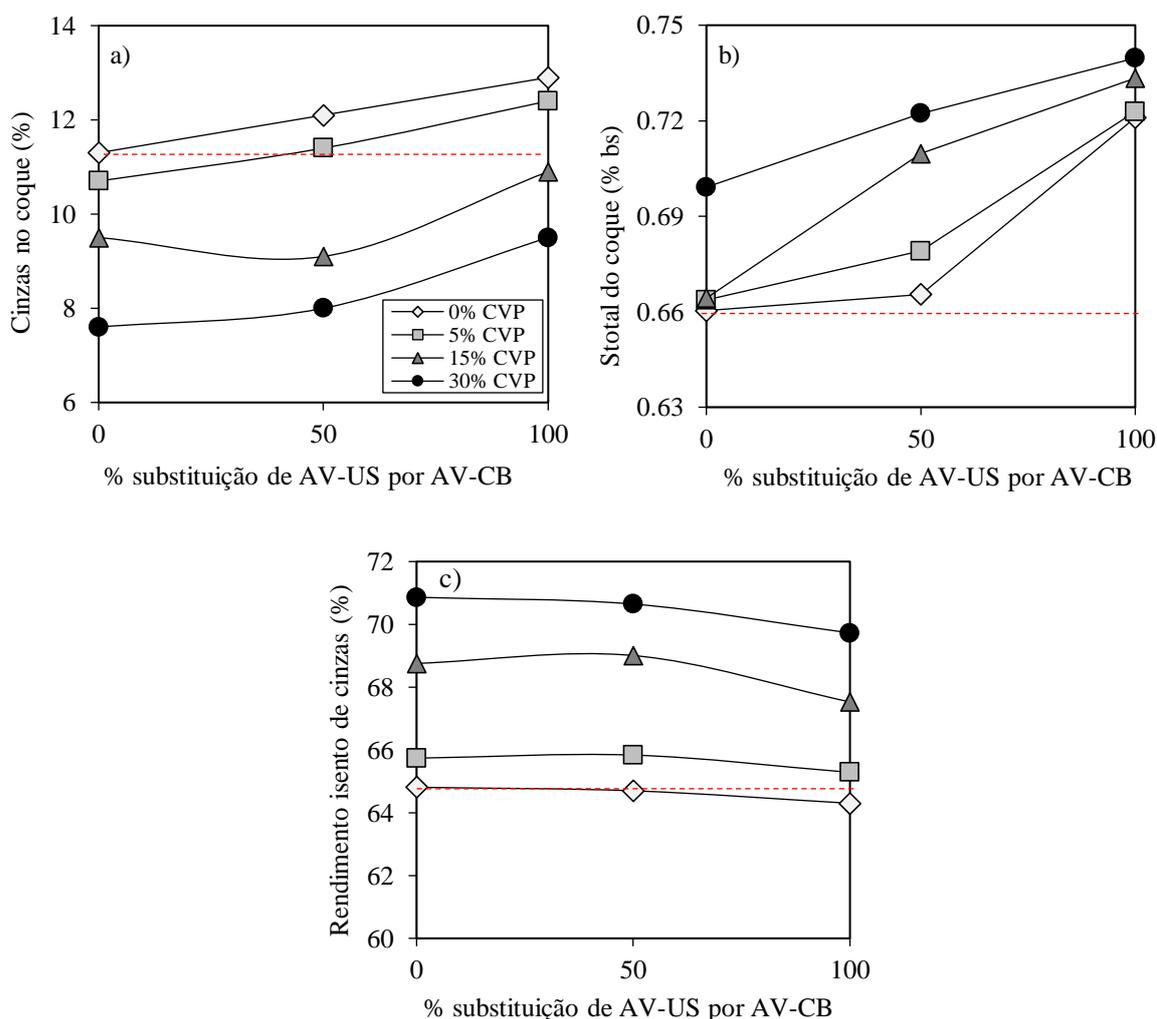
6.3.2 Influência do carvão da camada Barro Branco em coques produzidos com misturas industriais

6.3.2.1 Composição química e rendimento

Conforme esperado, a substituição do carvão importado AV-US pelo carvão nacional resultou na produção de coques com teor de cinzas mais elevado (Figura 6.12a). Esse aumento foi de até 1,9% para a total substituição do carvão importado. De acordo com YURIN *et al.* (2011), o aumento de 1% de cinzas resulta em elevação de 1,3% do *coke rate* dos altos-fornos. No entanto, a adição de coque de petróleo reduz o teor de cinzas do coque de forma substancial,

chegando a uma redução de aproximadamente 4% para adições de 30% de CVP. Assim, se adotado como referência o teor de cinzas do coque produzido a partir da mistura base (11,3% - linha pontilhada - Figura 6.12a), nota-se que a adição de teores acima de 15% de CVP viabilizam a substituição parcial e total do carvão importado, mantendo-se os teores de cinzas do coque abaixo da amostra referência.

Figura 6.12 – Variação da composição química e rendimento do coque devido a substituição do carvão importado AV-US por nacional AV-CB. a) Teor de cinzas; b) Teor de enxofre do coque; c) Rendimento. Linhas pontilhadas indicam os valores referentes ao coque referência (M0-0).



A Figura 6.12b apresenta os resultados de enxofre total dos coques produzidos a partir de misturas. Nota-se que tanto a substituição de carvão importado por nacional, como a adição de coque de petróleo elevam o teor de enxofre no coque. Embora o teor de enxofre no coque verde de petróleo seja relativamente baixo (0,87%), inferior até mesmo a alguns carvões da mistura (Tabela 4.2), Silva *et al.* (2016) mostraram que esse material apresenta baixa taxa de dessulfuração durante coqueificação. Desse modo, o uso combinado dos dois materiais resulta em aumento de enxofre no coque em torno de 0,02 (para substituição parcial) e 0,05%

(substituição total). Coques com teores mais elevados de enxofre resultam em perdas de *coke rate* (cerca de 0,3% de aumento para cada 0,1 de enxofre) e impactam no custo de dessulfuração do gusa (YURIN et al., 2011). Assim, para viabilizar o uso de carvão nacional se faz necessário utilizar maiores quantidades de carvões de baixo enxofre nas misturas, ou buscar aditivos carbonosos que cumpram esse papel. O uso de produtos derivados de biomassa é uma alternativa, uma vez que em geral esses materiais possuem baixos teores de cinzas enxofre. Essa alternativa vem ganhando notoriedade no meio acadêmico (SUOPAJÄRVI et al., 2018), embora o material insira dificuldades adicionais à fabricação do coque (FLORES et al., 2016).

A Figura 6.12c apresenta o rendimento de coque em função do percentual de substituição de carvão importado por nacional para as misturas contendo diferentes teores de CVP. A substituição do carvão AV-US por AV-CB apresenta uma diminuição do rendimento do coque de 0,5%. Contudo, a adição de CVP eleva de forma acentuada o rendimento do coque, sendo que uma adição de apenas 5% do material já é suficiente para repor perdas de rendimento causadas pela inserção de carvão nacional.

6.3.2.2 *Microestrutura porosa*

A Tabela 6.6 mostra os parâmetros da análise de microestrutura dos coques produzidos a partir das misturas. A substituição do carvão americano por nacional resulta em evidente diminuição da porosidade dos coques, com variações de 2,2 e 3,6%. Da mesma forma, a adição de coque de petróleo resulta em reduções de porosidade na faixa de 0,6 a 6,9%. A diminuição da porosidade do coque devido a presença do carvão Barro Branco está possivelmente atrelada a maior fluidez do carvão, que como mostrado no Capítulo V, resulta em forte aumento da fluidez também das misturas. Assim, acredita-se que durante a coqueificação a maior quantidade de fase plástica de baixa viscosidade produzida pelo carvão Barro Branco auxilie no preenchimento de vazios entre partículas, reduzindo a porosidade do coque. Já a diminuição de porosidade observada devido a inserção de coque de petróleo está provavelmente atrelada a sua estrutura mais densa em relação a matriz carbonosa. A Figura 6.13 mostra um comparativo entre as estruturas da matriz carbonosa e do aditivo.

As diferenças em relação a número de poros por mm^2 , diâmetro equivalente e distribuição de tamanhos de poros entre as amostras de coque produzidos a partir de misturas foram negligenciáveis e não apresentam tendências claras relativas a substituição do carvão americano ou, mesmo, a adição de coque de petróleo (Tabela 6.6). Contudo, observa-se que o uso de carvão Barro Branco resulta em aumento no volume de poros irregulares, os quais estão associados

majoritariamente a fatores de forma. A Figura 6.14a-c compara a distribuição de circularidade dos poros para misturas produzidas com diferentes teores de coque de petróleo. De modo geral, a substituição do carvão americano aumenta a quantidade de poros com baixa circularidade, em especial na faixa considerada crítica ($< 0,2$). Isso é mais evidente para a amostra contendo alto teor de inertes (M100-30).

Tabela 6.6 - Microestrutura dos coques produzidos a partir de misturas.

Parâmetros	M0-0	M100-0	M0-15	M100-15	M0-30	M100-30
Porosidade (%)	66,5	63,5	65,9	62,3	59,6	57,4
Número de poros por mm ²	18	16	16	17	17	15
Diâmetro equivalente médio (μm ²)	211	217	219	210	204	212
Poros irregulares por tamanho (% em área)	36	47	48	44	37	44
Poros irregulares por forma (% em área)	23	37	29	41	29	43
Poros irregulares por ambos os fatores (% em área)	13	22	16	21	13	19
Total de poros irregulares (% em área)	46	62	61	64	53	68

Figura 6.13 - Comparativo entre a estrutura morfológica da matriz carbonosa e do coque verde de petróleo.

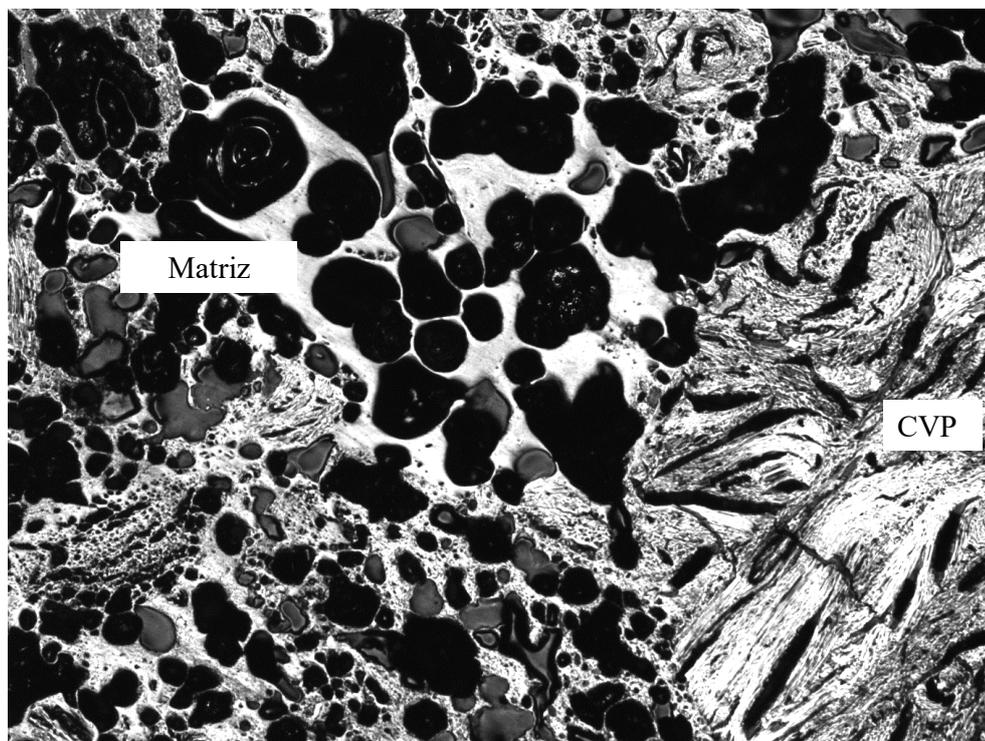
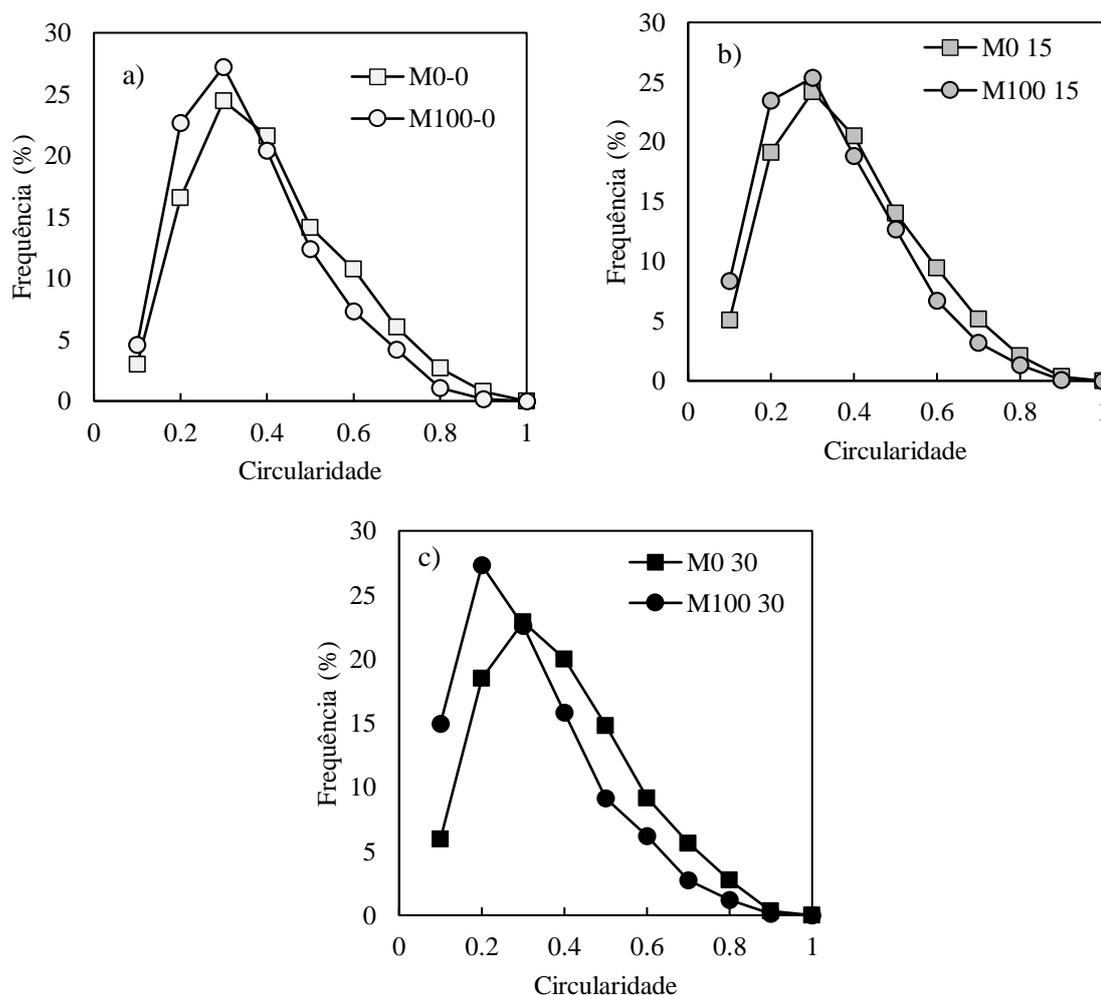


Figura 6.14 - Distribuição de circularidade dos poros dos coques produzidos a partir de misturas. Misturas com a) 0% CVP, b) 15% CVP, c) 30% CVP.



A formação de poros irregulares devido ao aumento de Barro Branco nas misturas é condizente com o tipo de estrutura formada na coqueificação individual desse carvão. Embora tenha-se observado a redução de porosidade dos coques com o aumento do carvão Barro Branco, e que isso possivelmente esteja atrelado a uma melhora do preenchimento de espaços vazios interpartículas, a estrutura porosa do coque herdada de partículas do carvão nacional permanece resultando em poros irregulares.

6.3.2.3 Microtextura Ótica

A microtextura dos coques produzidos a partir das misturas de carvões é altamente dominada pela presença de domínios circulares e lenticulares, conforme mostra a Tabela 6.7. Nessa caracterização não foi incluída a participação de inertes, nem mesmo coque verde de petróleo, afim de se buscar diferenças apenas na matriz carbonosa. Todavia, os resultados indicam que a maior inserção de carvão nacional tem pouca, ou nenhuma influência na

formação da microtextura dos coques. A adição de coque de petróleo aparentemente resulta numa diminuição da dispersão de classes de componentes texturais. Flores et al. (2017) demonstrou que a microtextura de coques produzidos a partir de misturas reflete diretamente a textura de seus componentes individuais. Assim era esperado que ao se substituir nas misturas o carvão americano por Barro Branco aumentasse os percentuais de componentes circulares e lenticulares às custas da diminuição dos domínios isotrópicos e incipientes. Contudo, as pequenas diferenças percentuais entre as amostras e a falta de uma tendência inequívoca não permite que se façam afirmações a esse respeito do efeito do carvão Barro Branco.

Tabela 6.7 - Microtextura dos coques produzidos a partir de misturas.

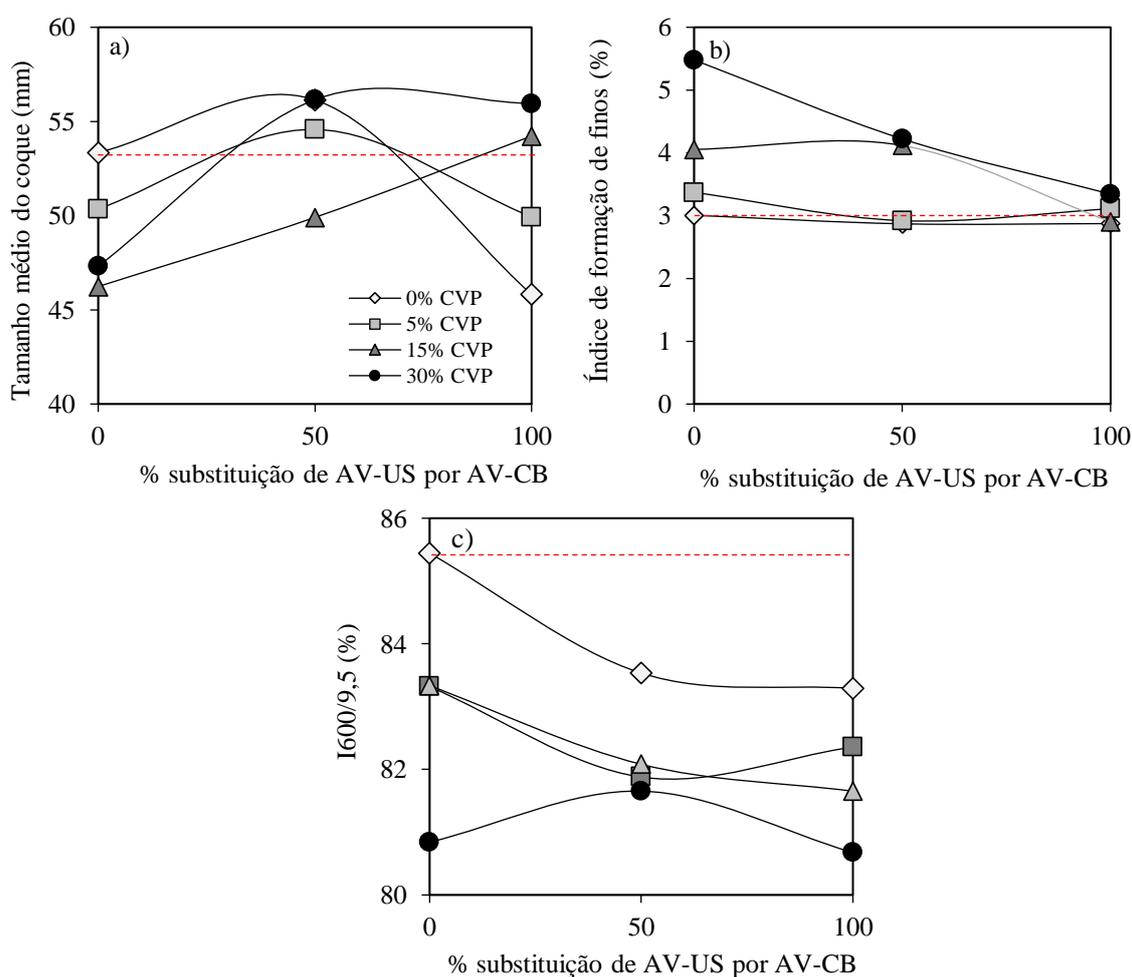
	Isotrópico	Incipiente	Circular	Lenticular	Bandas	Índice de anisotropia
	% em volume livre de inclusões					
M0-0	0,6	7,0	72,2	15,4	4,9	317
M50-0	3,5	6,9	78,5	10,0	1,2	298
M100-0	2,3	6,8	66,8	20,9	3,2	316
M0-15	2,1	5,1	78,8	9,4	4,6	309
M50-15	1,5	4,9	79,4	9,7	3,9	308
M100-15	1,2	5,0	80,6	10,1	3,1	309
M0-30	0,0	0,6	82,4	13,5	3,5	320
M50-30	0,0	0,6	82,4	13,5	3,5	320
M100-30	0,0	0,0	80,8	14,8	2,7	315

6.3.2.4 Resistência mecânica a frio

A Figura 6.15a mostra as variações no tamanho médio dos coques em função do percentual de substituição dos carvões e dos teores de CVP nas misturas. Os resultados apontam dois tipos de tendências. A primeira ocorre nos coques com baixa quantidade de inertes, com até 5% de CVP. Nessas misturas a inserção parcial (50%) do carvão nacional aumenta o tamanho médio dos coques. No entanto, ao se substituir completamente o carvão AV-US ocorre uma diminuição importante do tamanho médio do coque. Já para coques com nível mais elevado de inertes, com até 30% de adição de CVP, a substituição parcial ou total do carvão importado produz coques com tamanho médio superior. Alterações positivas no tamanho médio dos coques são indicativos de um menor nível de trincas, suscetibilidade a fraturas e formação de finos. É importante salientar que mesmo para níveis de 100% de substituição não se observou nas amostras de coque zonas de elevada porosidade, conforme visto no coque individual do carvão Barro Branco. Logo, os resultados da Figura 6.15a indicam que o uso de carvão nacional pode gerar coques mais adequados para uso em altos-fornos, especialmente em condições de alta concentração de inertes.

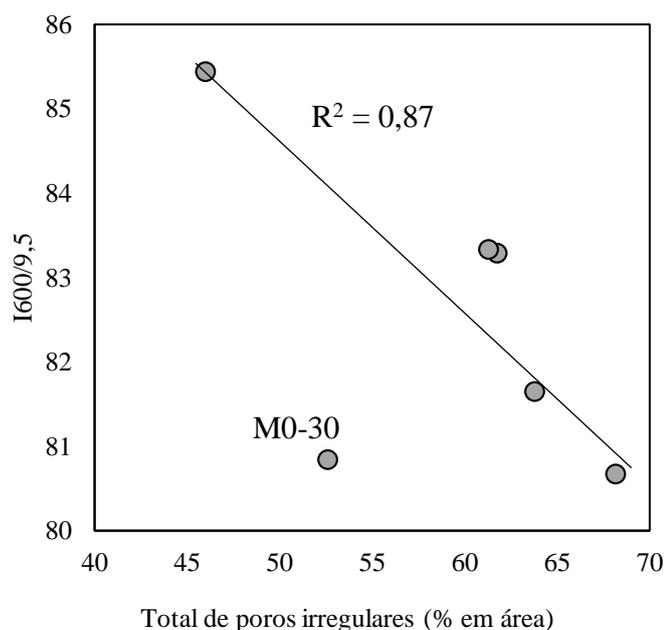
A Figura 6.15b apresenta o índice de formação de finos dos coques. Observa-se claramente que a formação de finos está intimamente correlacionada a presença de inertes na mistura, uma vez que quanto maior o teor de CVP, maior a formação de finos. A substituição de carvão importado não altera de forma importante a formação de finos para misturas com baixo teor de coque de petróleo. No entanto, para as misturas com adições de 15 e 30% de CVP, a inserção do carvão nacional reduz de forma substancial a formação de finos do coque. Esse resultado está possivelmente associado ao aumento das propriedades termoplásticas das misturas contendo maiores percentuais de Barro Branco, resultando em uma melhor aglutinação de partículas inertes. A formação de finos é indesejada na produção de coque, pois aumenta a perda de material no transporte até os altos-fornos. Além disso, finos são indesejados no interior dos altos-fornos e são rejeitados como matéria-prima do forno. Assim, o uso de carvão nacional em misturas contendo alta concentração de inertes pode auxiliar na redução da geração de finos, e conseqüentemente no aumento do rendimento de coque de alto-forno.

Figura 6.15 - Variação da resistência mecânica do coque devido a substituição do carvão importado AV-US por nacional AV-CB. a) tamanho médio; b) formação de finos no coque. Linhas pontilhadas indicam os valores referentes ao coque referência (M0-0).



A Figura 6.15c apresenta o resultado do ensaio de tamboramento para os coques de estudo. De modo geral, a substituição do carvão importado leva a uma redução da resistência mecânica do coque. Essa redução foi de aproximadamente 2,2 pontos percentuais para coques sem adição de CVP e diminuiu ao passo que o teor de coque de petróleo aumenta de 0 a 15%. Para a amostra contendo 30% do aditivo é possível observar até mesmo um ligeiro aumento da resistência mecânica com a substituição parcial do carvão importado. Esses resultados indicam que a substituição parcial ou total do carvão importado pode resultar em manutenção ou aumento de qualidade em coques com alto teor de coque verde de petróleo.

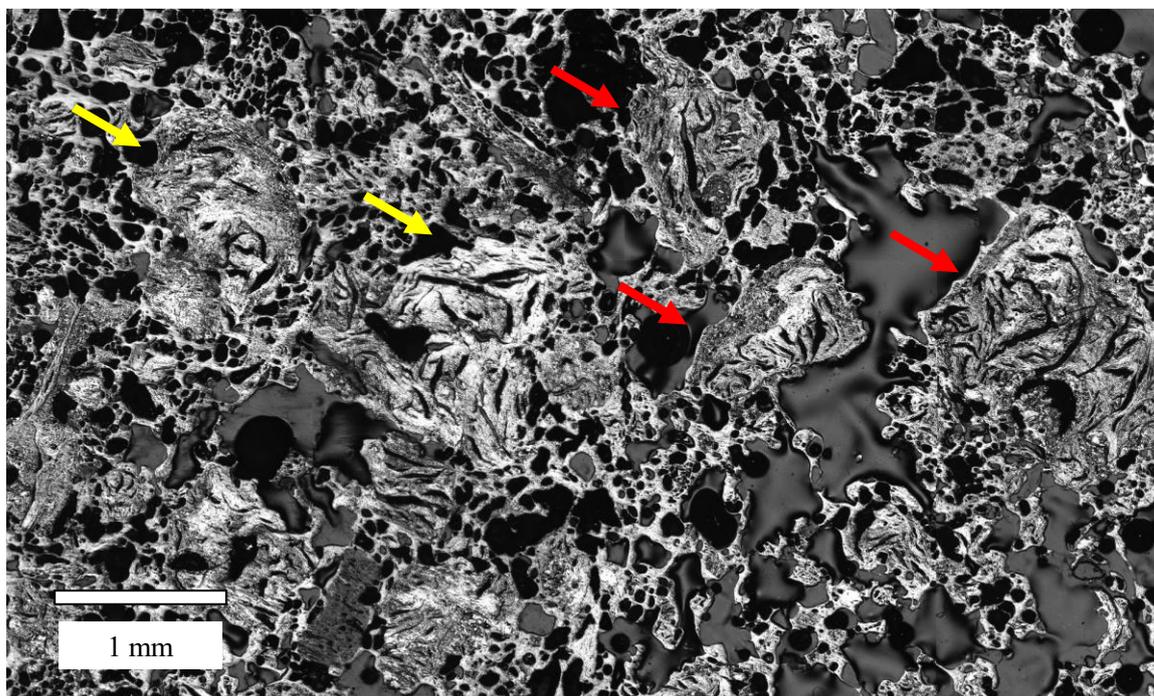
Figura 6.16 - Relação entre a resistência mecânica e a presença de poros irregulares nos coques produzidos a partir de misturas.



A resistência mecânica dos coques das séries M0 e M100, para teores de 0, 15 e 30% de CVP podem ser explicadas majoritariamente por sua microestrutura porosa. A Figura 6.16 mostra a estreita relação entre os percentuais volumétricos de poros irregulares e a resistência mecânica dos coques. Contudo, a amostra M0-30, que apresenta cerca de 53 % do volume dos poros considerados irregulares, tem resistência muito inferior a tendência apresentada. Possivelmente, em misturas com elevado teor de inertes e com baixa fluidez (nesse caso MF = 40 ddpm) o mecanismo de degradação do coque esteja atrelado a fatores não mensurados pela análise microestrutural realizada nesse estudo. Uma das hipóteses, é que mesmo possuindo uma microestrutura porosa organizada, coques com baixa capacidade aglutinante irão apresentar interfaces matriz/inerte de baixa qualidade conforme definido por Barriocanal *et al.* (1994, 1995). A Figura 6.17 mostra uma região da microestrutura da amostra M0-30, onde se percebe partículas de coque de petróleo com diferentes graus de aglutinação pela matriz

carbonosa. As setas em amarelo indicam partículas bem aglutinadas, com qualidade de interface considerada alta (pouca ou nenhuma fissura/vazio entre matriz e componente). Em contrapartida, as setas vermelhas indicam partículas com interface matriz/inerte de baixa qualidade, as quais se atribui o baixo valor de resistência da amostra.

Figura 6.17 - Interfaces entre matriz e partículas de coque de petróleo. Amostra M0-30 (setas amarelas indicam alta qualidade de interface e setas vermelhas indicam interfaces de qualidade baixa)

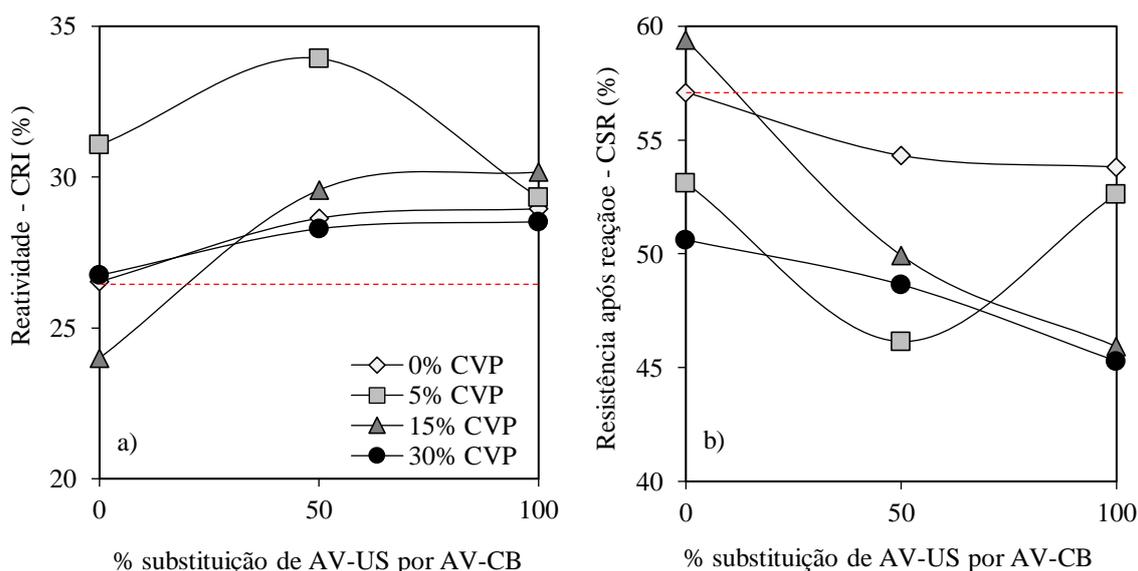


6.3.2.5 Reatividade e resistência mecânica após reação

A Figura 6.18a mostra o resultado do teste de reatividade ao CO_2 para os diferentes coques de estudo. Observa-se que a substituição parcial ou total do carvão AV-US por AV-CB resulta em um ligeiro aumento de reatividade para os coques, com exceção da amostra M100-5. Os testes de reatividade não são conclusivos com respeito à influência da adição CVP, uma vez que não se identificou uma tendência óbvia entre reatividade e o percentual de CVP. O teste de reatividade é um dos mais importantes parâmetros de controle da qualidade do coque. No interior dos altos-fornos o coque está submetido à reação com CO_2 . Essa reação é desejada, uma vez que produz gás redutor (CO) para a redução do minério de ferro. No entanto, coques que apresentam elevada reatividade estão sujeitos a uma maior degradação granulométrica devido à fragilização de sua estrutura carbonosa. A causa do aumento de reatividade devido a substituição do carvão americano não pode ser atrelada a fatores relacionados a estrutura carbonosa do coque, uma vez que não foram percebidas diferenças importantes na microtextura desses coques. Assim, conforme discutido na caracterização dos coques individuais, acredita-

se que a maior reatividade das misturas com participação do carvão Barro Branco se deve a fatores relacionados a compostos minerais, os quais devem ser mais abundantes nesse carvão. A Figura 6.18b mostra o teste de resistência mecânica após reação, onde de forma geral se percebe que a inserção do carvão nacional reduz a resistência a quente do coque. Esse resultado é explicado pela combinação da maior reatividade e menor resistência mecânica antes da reação dos coques com carvão nacional.

Figura 6.18 - Variação da reatividade e da resistência mecânica após reação dos coques produzidos com misturas. a) reatividade; b) resistência mecânica após reação.



6.4 DISCUSSÃO

A Tabela 6.8 é proposta para auxiliar na avaliação do potencial de utilização do carvão nacional na fabricação de coque, comparando os resultados de qualidade obtidos a partir da coqueificação de misturas com e sem Barro Branco, e com baixo (0% CVP) e alto teores de adição de inertes (30% CVP). Os valores atribuídos na tabela resultam da diferença absoluta entre os parâmetros de qualidade obtidos para esses coques. Por exemplo, na condição de baixo teor de inertes, coques produzidos com carvão americano apresentam rendimento de 0,5% a mais que o coque gerado com carvão nacional. De modo geral, os resultados obtidos indicam que o uso de carvão da camada Barro Branco, nas condições testadas, resulta em diminuição dos parâmetros de qualidade do coque em comparação ao carvão importado. Isso fica evidenciado devido a sua maior quantidade de cinzas e enxofre, além da redução da resistência mecânica antes e após a reação do coque e do aumento da reatividade ao CO_2 . No entanto, é notório que o uso de carvão nacional é favorecido em misturas contendo elevados teores de

inertes, nas quais pode-se observar ganhos relativos em relação a resistência mecânica dos coques produzidos com o carvão americano de alto volátil.

Tabela 6.8 - Comparativo das diferenças de qualidade de coques produzidos com carvão importado e carvão Barro Branco.

Parâmetros de qualidade do coque	Baixa concentração de CVP		Alta concentração de CVP	
	Mistura com carvão alto volátil americano	Mistura com carvão Barro Branco	Mistura com carvão alto volátil americano	Mistura com carvão Barro Branco
Rendimento (isento de cinzas)	+ 0,5%	0	+1,2%	0
Rendimento de coque + 9,5 mm	+ 0,4%	0	0	1
Cinzas	0	+ 1,6%	0	+ 1,9%
Enxofre	0	+ 0,06%	0	+ 0,04%
Tamanho médio	+ 7,5 mm	0	0	+ 8,7%
Resistência mecânica a frio	+ 2,1%	0	0	+ 0,3%
Reatividade	0	+ 2,5%	0	+ 1,8%
Resistência mecânica a quente	+3,3%	0	+ 5,3%	0

A piora na resistência mecânica dos coques devido ao uso de carvão nacional está fortemente atrelada ao tipo de estrutura porosa (microestrutura) resultante da sua coqueificação. Poros irregulares, especialmente com baixa circularidade foram observados tanto no coque individual, como nas misturas com maior participação de Barro Branco. Isso possivelmente está associado a baixa viscosidade na massa fluida gerada durante a carbonização desse carvão. De acordo com Steel *et al.* (2017), a baixa viscosidade da fase líquida apresenta maior probabilidade de formação de poros alongados, que são o resultado do coalescimento de bolhas maiores e do fluxo gasoso proveniente das reações de pirólise. Poros com essas características diminuem drasticamente a resistência mecânica da matriz carbonosa (KUBOTA *et al.*, 2011b; SAITO *et al.*, 2014). Assim, as elevadas características termoplásticas do carvão nacional não favorecem a formação de estruturas resistentes no coque em condições de baixa concentração de inertes. No entanto, em misturas com quantidades elevadas de inertes a ocorrência de defeitos é maior, e a estrutura porosa passa a ser menos importante para a resistência mecânica do coque. Esses defeitos são causados pela falta de dilatação e de formação de massa plástica durante a coqueificação das partículas inertes, gerando vazios próximos a superfície dessas partículas. Sob essas condições, a elevada termoplaticidade do carvão Barro Branco pode ser benéfica, uma vez que a baixa viscosidade da fase líquida que se forma durante a sua coqueificação facilita a migração e preenchimento dos espaços vazios. Essa hipótese é coerente

com a gradual redução de porosidade observada com o aumento de carvão Barro Branco nas misturas (Tabela 6.6).

É importante salientar, todavia, que mesmo em coques com elevada quantidade de inertes, os resultados desse estudo não apontam para ganhos consideráveis de resistência mecânica. É da crença do autor que o uso do carvão nacional em misturas para a fabricação de coque deva ser limitado a valores inferiores ao testado nesse estudo. A quantidade ideal deve ser otimizada dentro da realidade de cada mistura, mas a ideia central baseia-se no aproveitamento da capacidade plástica do carvão nacional, sem que ele tenha um forte papel estrutural na matriz carbonosa. Essa visão é semelhante à prática de aditivos com alta capacidade ligante, tais como piche, alcatrões, *hypercoal*, etc. (NOMURA; ARIMA, 2017; TAKANOHASHI; SHISHIDO; SAITO, 2008), os quais são adicionados em geral até teores de 5% em misturas.

A matriz carbonosa gerada pelo carvão Barro Branco, mostra domínios anisotrópicos mais bem desenvolvido que o carvão americano de mesmo *rank* utilizado nesse estudo. A maior anisotropia de materiais carbonosos é uma evidência da maior organização em nível molecular do carbono, a qual está atrelada a menores taxas de gaseificação (CHIU, 1982; FLORES et al., 2017c; VOGT; DEPOUX, 1990). No entanto, os resultados apresentados ao longo do capítulo evidenciaram a maior reatividade do coque produzido com carvão nacional. Essa característica parece estar relacionada a componentes presentes na matéria mineral do carvão, os quais estão finamente dispersos pela matriz carbonosa. Dessa forma, estudos de caracterização das fases minerais presentes em carvões e coques, bem com sua relação com a reatividade se fazem necessários para se entender os mecanismos que regem a maior reatividade do coque produzido com carvão da camada Barro Branco. Contudo, ao se planejar misturas para o aproveitamento do carvão Barro Branco é necessário se manter em mente possíveis efeitos negativos em relação a reatividade.

6.5 CONCLUSÕES

O Capítulo VI dessa tese tratou de avaliar os efeitos da substituição do carvão importado AV-US por carvão da camada Barro Branco na qualidade de coques produzidos em escala laboratorial. A introdução de carvão nacional foi associada à adição de coque verde de petróleo, a qual foi realizada visando a manutenção dos teores de cinzas do coque em patamares industrialmente aceitáveis.

Para misturas com baixo teor de inertes, a microestrutura porosa do coque é majoritariamente responsável pelo controle da resistência mecânica do material. Nessas condições a elevada termoplasticidade do carvão Barro Branco resulta na formação de uma microestrutura formada por poros grandes e com baixa circularidade, os quais resultam em perda de resistência. Já em coques com maior teor de inertes, a elevada mobilidade da fase plástica do carvão nacional resulta em redução de defeitos/vazios deixados pela falta de aglutinação das partículas inertes, ocasionando ligeira melhora dos indicadores de resistência mecânica.

A microtextura gerada a partir da coqueificação do carvão nacional é dominada por constituintes tipo circulares/mosaicos. Em comparação ao carvão americano de mesmo *rank*, o coque gerado com carvão Barro Branco apresenta maior grau de anisotropia, indicando uma estrutura carbonosa mais bem organizada em nível molecular. Contudo, nas condições avaliadas o uso de carvão nacional resulta em elevação da reatividade do coque, a qual possivelmente está associada a maior presença de compostos catalíticos.

De modo geral, os resultados obtidos indicam que o uso de carvão da camada Barro Branco ocasiona aumento nos teores de cinzas e enxofre, redução da resistência mecânica antes e após reação e aumento da reatividade ao CO₂, demonstrando a piora dos indicadores de qualidade do coque. Contudo, o uso de carvão nacional, associado a adição de pequenas quantidades (5%) de coque verde de petróleo, é suficiente para manter o teor de cinzas e o rendimento do coque em patamares aceitáveis industrialmente. Fica evidente que o impacto negativo do carvão Barro Branco na qualidade do coque diminui em misturas contendo elevados teores de inertes. Dessa forma, a inserção de carvão nacional apresenta alta viabilidade técnica na produção de coques com elevado teor de coque verde de petróleo, uma vez que esse carvão reduz problemas de aglutinação das partículas inertes, gerando coque com qualidade similar ao produzido com carvões importados.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES FINAIS DA TESE

Os resultados obtidos nessa tese revelaram que o carvão da camada Barro Branco apresenta propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas quando comparado a carvões coqueificáveis importados. De fato, suas propriedades de fluidez e dilatação podem ser consideradas anômalas dentro de um amplo espectro de carvões mundiais. Essas características são oriundas da impregnação por compostos lipídicos de componentes petrográficos do grupo da vitrinita, resultando em elevado teor de hidrogênio, alta intensidade de fluorescência e o maior rendimento de extração.

Os estudos de interação revelaram que o carvão da camada Barro Branco promove aumento de plasticidade em misturas acima do previsto por modelos aditivos, evidenciando a elevada sinergia entre os carvões. Esses resultados foram atrelados a transferência de certa quantidade de material plastificante sob a forma líquida ou volátil entre o carvão Barro Branco e os demais carvões. Portanto, a ação do carvão Barro Branco em misturas de carvões é semelhante à de aditivos com alta capacidade ligante.

Os coques produzidos com carvão Barro Branco apresentaram qualidade inferior (menor resistência a frio e a quente e maior reatividade) à coques gerados apenas com carvões importados. A perda de resistência mecânica a frio foi majoritariamente associada a estrutura porosa dos coques produzidos com carvão nacional, a qual é caracterizada por elevada quantidade de poros grandes e com forma irregular (baixa circularidade). A matriz carbonosa de coques gerados com carvão nacional apresenta domínios anisotrópicos mais desenvolvidos em relação aos coques produzidos apenas com carvões importados. Todavia, observou-se aumento de reatividade do coque com o uso de carvão Barro Branco, fato que foi atrelado a possível presença de maiores quantidades de fases minerais catalíticas nesse carvão. Ainda assim, a inserção de carvão Barro Branco na produção de coques com elevado teor de coque verde de petróleo apresenta alta viabilidade técnica, uma vez que esse carvão reduz problemas de aglutinação das partículas inertes, gerando coque com qualidade similar ao produzido com carvões importados. Portanto, a inserção de carvão nacional na siderurgia brasileira é viável do ponto de vista técnico, especialmente no atual cenário de aumento do uso de matérias inertes.

TRABALHOS FUTUROS

- 1) Aprofunda estudos da estrutura química do carvão Barro Branco para se estabelecer mecanismos de coqueificação: esses estudos devem ser realizados a partir da separação do carvão em macromolécula e fase molecular. Pontos de interesse, estabelecer a densidade de ligações cruzadas na estrutura macromolecular, determinar a distribuição de massa molecular dos componentes presentes na fase molecular, determinar as formas de distribuição do hidrogênio na estrutura do carvão, avaliar a capacidade de doação de hidrogênio de cada uma das fases, etc.
- 2) Investigar a composição mineral de coques produzidos com carvão Barro Branco: esses estudos devem ser realizados a partir da obtenção de cinzas de baixa temperatura de coques produzidos com carvão nacional, seguido de uma avaliação das fases minerais via difração de raios-x. Dessa forma é possível verificar a presença de fases consideradas catalíticas sobre a reação de Boudouard.
- 3) Investigar se variações granulométricas e/ou efeitos oxidativos podem reduzir a termoplaticidade do carvão Barro Branco: ambos aspectos podem ser teoricamente utilizados para controlar a intensidade do fenômeno termoplástico e assim controlar efeitos negativos na microestrutura porosa.
- 4) Investigar a interação entre carvão Barro Branco e carvão vegetal: conforme mencionado nesse estudo, a inserção de carvão nacional eleva teores de enxofre no coque. Assim se faz necessário avaliar materiais com baixo teor de enxofre como forma de compensação do uso do carvão nacional. O uso de biomassa como aditivo em conjunto ao carvão nacional é benéfico também do ponto de vista de cinzas.
- 5) Investigar a qualidade de interfaces entre o carvão nacional e materiais inertes: esses estudos podem permitir uma melhor avaliação da capacidade ligante do carvão nacional.
- 6) Investigar o uso do carvão Barro Branco como aditivo em misturas, de modo a otimizar sua utilização para a fabricação de coque: esse estudo tem caráter tecnológico e visa estabelecer qual a melhor quantidade de Barro Branco dentro de cenários industriais. Recomenda-se que estes estudos sejam realizados em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL (ABCM). **Carvão mineral – Dados estatísticos – Ano base: 2015**. 2016.
- ALONSO, M.J.G. *et al.* Systematic effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 479, n. 13, p. 413–428. 2001.
- ALPERN, B.; SOUSA, M. J. L. De. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 3–41. 2002.
- ALVAREZ, R.; CASAL, M. D.; CANGA, C.S. On the relationship between coal plasticity and thermogravimetric analysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 67, p. 23–40. 2003.
- ANDRIOPOULOS, N. *et al.* Micro-properties of Australian Coking Coals. **ISIJ International**, v. 43, n. 10, p. 1528–1537. 2003.
- BARBIERI, C.C.T. *et al.* O simulador da zona de combustão do alto-forno do Laboratório de Siderurgia da UFRGS – Uma nova ferramenta na seleção de carvões para injeção. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, Criciúma, 2017.
- BARRIOCANAL, C. *et al.* The characterization of interfaces between textural components in metallurgical cokes. **Fuel**, v. 73, n. 12, p. 1842–1847, 1994.
- BARRIOCANAL, C. *et al.* The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. **Fuel Processing Technology**, v. 3820, n. 95, p. 3–8, 1995.
- BENEDICT, L.G.; THOMPSON, R. R. Coke/carbon reactions in the study of factors affecting coke quality. **International Journal of Coal Geology**, v. 1, p. 19–34. 1980.
- BERMEJO, J. *et al.* Evidence for hydrogen donor-acceptor behaviour of 9,10-dihydroanthracene in thermal reactions with coals and pitches. **Fuel**, v. 24, p. 157–162. 1990.
- BERTLING, H. Coal and coke for blast furnaces. **ISIJ International**, v. 39, n. 7, p. 617–624. 1999.
- BORREGO, A.G. *et al.* Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals. **Energy and Fuels**, v. 14, n. 1, p. 117–126. 2000.

BROOKS, J.D.; TAYLOR, G.H. The formation of graphitizing carbons from carbons from the liquid phase. **Carbon**, v. 3, p. 185–193. 1965.

BROWN, H.R.; WATERS, P.L. The function of solvent extraction products in the coking process I - Yields, properties and mode of release of chloroform extracts. **Fuel**, v. 45, p. 17–38. 1966.

BUSTIN, R. M. *et al.* **Coal petrology its principles, methods, and applications**, Geological Association of Canada, 1983.

CALDEIRA, J.G. Coal resources, production and use in Brazil. In: OSBORNE, D. (Ed.). **The coal handbook, Volume 2: coal utilization**. Woodhead, 2013. p. 118-145.

CASTRO-MARCANO, F. *et al.* A molecular model for Illinois No. 6 Argonne Premium coal : Moving toward capturing the continuum structure, v. 95, n. 6, p. 35–49. 2012.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Roadmap tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional : 2012 a 2035**, Brasília, 2012.

CHATTERJEE, A. **Beyond the Blast Furnace**. CRC Press, 1993. p.133.

CHERMIN, H.A.G.; KREVELEN, D.W. Chemical structure and properties of coal, XVII. A mathematical model of coal pyrolysis. **Fuel**, v. 36, p. 85-104. 1957.

CHOUDHURY, N. *et al.* Microscopic evaluation of coal and coke for metallurgical usage, **Current Science**, v. 94, n. 1. 2008.

CLEMENS, A.H.; MATHESON, T.W. The effect of selected additives and treatments on Gieseler fluidity in coals. **Fuel**, v. 74, n. 1, p. 57–62. 1995.

COELHO R. J. *et al.* Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 57, n. 1, p. 27-32. 2004.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). **Carvão no Brasil**. Apresentação da CPRM no Seminário sobre o atual conhecimento de depósitos de carvão no Brasil. Sindicato Industria e Extração de Carvão. Criciúma: 2005.

CORDOVA, M. De; MADIAS, J.; BARREIRO, J. Review on Modeling of Coal Blends for

Prediction of Coke Quality. **AISTech 2016 Proceedings**, n. Ii, p. 297–310, 2016.

CORRÊA DA SILVA, Z. C. The rank evaluation of South Brazilian Gondwana coals on the basis of different chemical and physical parameters. **International Journal of Coal Geology**, v. 13, p. 21–39. 1989.

COSTA, J.B. *et al.* A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 132, p. 51–59. 2014.

CREANEY, S.; PEARSON, D.E.; MARCONI, L.G. Anomalous coking properties of the Wolgan Seam, NSW Australia Stephen. **Fuel**, v. 59, n. June, p. 438–440. 1980.

CURRAN, J. Fundamental factors influencing coke strength. 2009. Tese de doutorado, The University of Newcastle, Newcastle, Austrália.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Balanco mineral brasileiro**. Brasilia: 2001.

DERBYSHIRE, F. *et al.* Molecular structure of coals : A debate. **Fuel**, v. 68, p. 1091–1106. 1989.

DÍAZ-FAES, E. *et al.* Characterization of different origin coking coals and their blends by Gieseler plasticity and TGA. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 203–208. 2007.

DIESSEL, C.F.K. Carbonization reactions of inertinite macerals in Australian coals. **Fuel**, v. 62, n. 8, p. 883–892. 1983.

_____. **Coal-Bearing Depositional Systems**, Springer-Verlag, 1992.

_____; GAMMIDGE, L.C.A. Comparison of fusible inertinite in Carboniferous and Permian coals. In: 6th NEW ZEALAND COAL CONFERENCE PROCEEDINGS, 1995, p. 23–32.

_____; WOLFF-FISCHER, E. Coal and coke petrographic investigations into the fusibility of Carboniferous and Permian coking coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 9, n. 1, p. 87–108. 1987.

_____; PICKEL, W. **6th ICCP Course Organic Petrology**, 2013.

DÍEZ, M.A. *et al.* Hydrogen donor and acceptor abilities of pitches from coal and petroleum evaluated by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 830, n. 1, p. 155–164. 1999.

_____; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 389–412. 2002.

_____; _____; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, v. 96, p. 306–313, 2012.

DONSKOI, E. *et al.* Novel optical image analysis coke characterisation and its application to study of the relationships between coke Structure, coke strength and parent coal composition. **Fuel**, v. 208, p. 281–295, 2017.

DRYDEN, I.G.C.; PANKHURST, K.S. Plastic softening of coking coals on heating. **Fuel**, v. 35, p. 363–366. 1955.

DUFFY, J.J. *et al.* Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 3 – Evidence and role of pore coalescence in the mechanism for pressure generation. **Fuel**, v. 103, p. 711–718. 2013.

_____; MAHONEY, M. R.; STEEL, K. M. Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2 – A study of binary coal blends and specific additives. **Fuel**, v. 89, p. 1600-1615. 2009.

FALLAVENA, V.L.V *et al.* Acidic peroxidation of Brazilian coal: desulfurization and estimation of the forms of sulfur. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1135–1143. 2012.

FALLAVENA, V.L.V *et al.* Determination of mineral matter in Brazilian coals by thermal treatments. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 41-50. 2014.

FITZGERALD, B.Y.D. The kinetics of coal carbonization in the plastic state. **Transaction of the Faraday Society**, v. 52, p. 362–369. 1955.

FLORES, B.D. *et al.* Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97-105. 2016.

FLORES, B.D. *et al.* How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal

- blending and coke quality. **Fuel Processing Technology**, v. 164, p. 13–23. 2017.
- FLORES, B.D. *et al.* On the reduction behavior , structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 238–245. 2017.
- FLORES, B.D. Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque. 2014. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- FLORES, I.V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. 2014. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- FONG, W.S. *et al.* Plastic behaviour of coal under rapid-heating high-temperature conditions. **Fuel**, v. 65, p. 195–201. 1986.
- FORREST, M.; MARSH, H. Composition of pore-wall material in metal-lurgical coke: Considerations of strength, gasification and thermal stress. **Fuel**, v. 60, n. 5, p. 418–422. 1981.
- FORTIN, F.; ROUZAUD, J.N. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization. **Fuel**, v. 73, n. 6, p. 795–809. 1994.
- FRANCHI, J.; SÍGOLO, J.; MOTTA, J.F. Diagnósticos das turfas no Brasil: Histórico da utilização, classificação, geologia e dados econômicos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 1–Suplemento, p. 179–190. 2006.
- GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. **Modern Blast Furnace Ironmaking - an introduction**. 2.ed. IOS Press, 2009.
- GIVEN, P.H. An Essay on the Organic Geochemistry of Coal. In: GORBATY M.L.; LARSEN J.W.; WENDER I (Ed.). **Coal Science - Volume 3**. Academi Press, 1984. p. 65-339.
- GIVEN, P.H. *et al.* The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate. **Fuel**, v. 65, n. 2, p. 155–163. 1986.

GOMES, C.J.B. The use of mineral national coal in Brazilian steel industry: past and future. In: 43º SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Belo Horizonte, 2013.

GORBATY, M. L. Prominent frontiers of coal science: past, present and future. **Fuel**, v. 73, n. 12, p. 1819–1828. 1994.

GOSCINSKI, J.S.; GRAY, R.J.; ROBINSON, J.W. A review of American coal quality and its effect on coke reactivity and after reaction strength of cokes. **Journal of Coal Quality**, v. 4, n. 2, p. 21–29. 1985.

GRANSDEN, J.F. *et al.* Applications of microscopy to coke making. **International Journal of Coal Geology**, v. 19, p. 77–107. 1991.

GRAY, R.J.; DEVANNEY, K.F. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial application. **International Journal of Coal Geology**, v. 6, p. 277–297. 1986.

GRIGORE, M. *et al.* Influence of mineral matter on coke reactivity with carbon. **ISIJ International**, v. 46, n. 4, p. 503–512, 2006.

GRIGORE, M. Factors influencing coke gasification with carbon dioxide. 2007. Tese de doutorado, University of New South Wales, Sydney, Austrália., 2007.

GRINT, A. *et al.* Role and composition of the mobile phase in coal. **Fuel**, v. 64, p. 1355-1361. 1985.

GUELTON, N. The prediction of the Gieseler characteristics of coal blends. **Fuel**, v. 209, p. 661–673, 2017.

GUDENAU, H.W.; MEIER, L.; SCHEMMANN, V. Coke quality requirements for modern blast furnace operation. In: IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1998, p. 1067-1072.

GUERRERO, A.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. **International Journal of Coal Geology**, v. 147–148, p. 105–114, 2015.

GUO, Y.; BUSTIN, R.M. Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. **International Journal of Coal Geology**, v. 36, p. 259-275. 1998.

- HAENEL, M.W. Recent progress in coal structure research. **Fuel**, v. 71, p. 1211–1223. 1992.
- HALL, J. Tighter supply drives up interest in high-fluidity coking coals. **S&P Global Platts**. Disponível em: < <https://www.platts.com/latest-news/metals/singapore/tighter-supply-drives-up-interest-in-high-fluidity-27378837> >. Acessado em: 17/11/2017.
- HAYASHI, Y. *et al.* Evaluation of coal thermoplastic and dilatation behavior with coke pore structure analysis. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 2, p. 118–126. 2014.
- HAYASHIZAKI, H. *et al.* Observation of the coal thermoplastic layer using μ -focus X-ray CT and sole-heated oven. **ISIJ International**, v. 54, n. 11, p. 2477–2483. 2014.
- HAYS; PATRICK, J. W.; WALKER. Pore structure development during carbonization Behaviour of single coals. **Fuel**, 1976. v. 55, p. 297–302.
- HIRAKI, K. *et al.* Numerical Analysis of 3-D microstructure of coke using micro X-ray CT. **ISIJ International**, v. 52, n. 11, p. 1966–1972. 2012.
- HOLZ, M.; KALKREUTH, W.; ROLIM, S.B.A. Extension of the Paraná Basin to offshore Brazil: Implications for coalbed methane evaluation. **Marine and Petroleum Geology**, v. 27, n. 5, p. 1119–1132. 2010.
- INSTITUTO AÇO BRASIL (IABr). **Anuário Estatístico**. Rio de Janeiro, 2017.
- INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY (ICCP). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 77, n. 5, p. 349–358. 1998.
- _____. Classification of liptinite (ICCP System 1994). **International Journal of Coal Geology**, 2017. v. 169, p. 40–61.
- _____. The new inertinite classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 80, p. 459–471. 2001.
- IGLESIA, M.J. *et al.* Control of the chemical structure of perhydrous coals ; FTIR and Py-GC / MS investigation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 1–34. 2002.
- _____; *et al.* The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 841–871, 2001.
- IGNASIAK, B. S.; FRYER, J. F.; JADERNIK, P. Polymeric structure of coal.2. Structure and thermoplasticity of sulphur- rich Rasa lignite. **Fuel**, 1978. v. 57, p. 578–584.

IINO, M. *et al.* Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature. **Fuel**, 1988.

_____. Characterization of the extracts and residues from CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent extraction. **Fuel**, v. 68, n. 12, p. 1588–1593, 1989.

_____. Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials. **Fuel Processing Technology**, v. 62, p. 89-101. 2000.

ISIJ - THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN. Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 2016. **ISIJ International**, v. 57, n. 6, p. 957–969. 2017.

JARDIM, J. C. Energy strategies for ironmaking and mining – future vision. The use of mineral national coal in Brazilian steel industry: past and future. In: 43° SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Belo Horizonte, 2013.

JENKINS, D. R.; MAHONEY, M. R. Fissure formation in coke. 2: Effect of heating rate, shrinkage and coke strength. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1663–1674, 2010.

JENKINS, D. R.; MAHONEY, M. R. A mechanistic model for the softening of coking coal and its use for predicting the dilatation of blends. **Fuel**, v. 153, p. 585–594, 2015.

JENKINS, D. R.; MAHONEY, M. R.; KEATING, J. C. Fissure formation in coke . 1 : The mechanism of fissuring. **Fuel**, v. 89, n. 7, p. 1654–1662, 2010.

JENKINS, D. R.; SHAW, D. E.; MAHONEY, M. R. Fissure formation in coke. 3: Coke size distribution and statistical analysis. **Fuel**, [s. l.], v. 89, n. 7, p. 1675–1689, 2010. JONES, D.T.; WHEELER, R.V. The composition of coal, III. **Journal of the Chemical Society**, v. 107, p. 1318-1324. 1915.

_____; _____. The constitution of coal. **Journal of the Chemical Society**, v. 109, p. 707-714. 1916.

KAEGI, D.D.; VALIA, H.S.; HARRISON, C.H.H. Maceral behaviour and coal carbonisation. In: 47th IRONMAKING CONFERENCE, ISS- AIME, 1988, p. 339–349.

KALKREUTH, W. *et al.* The application of FAMM (Fluorescence Alteration of Multiple Macerals) analyses for evaluating rank of Paraná Basin coals, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 57, n. 3–4, p. 167–185. 2004.

_____ *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, n. 1–2, p. 79–116. 2006.

_____ *et al.* Exploring the possibilities of using Brazilian subbituminous coals for blast furnace pulverized fuel injection. **Fuel**, v. 84, p. 763–772. 2005.

_____ *et al.* Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, 2010. v. 84, n. 3–4, p. 213–236.

_____; LOURENZI, P.S.; OSÓRIO, E. **Recursos Minerais no Brasil**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016.

KAYE J.C.A.; HORTON A.E. Composition and preparation of blends for making metallurgical coke. In: COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, COKE OVEN TECHNIQUES, INFORMATION SYMPOSIUM, Luxembourg, 1975.

KIDENA, K. *et al.* Studies on the bond cleavage reactions of coal molecules and coal model compounds. **Fuel Processing Technology**, v. 74, p. 93–105. 2001.

_____ *et al.* Study on plasticity of maceral concentrates in terms of their structural features. **Energy and Fuels**, v. 16, n. 5, p. 1231–1238. 2002.

_____; MURATA, S.; NOMURA, M. Studies on the Chemical Structural Change during Carbonization Process. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 3, p. 672–678. 1996.

_____; _____; _____. Investigation on coal plasticity: correlation of the plasticity and a TGA-derived parameter. **Energy and Fuels**, v.12, n. 4, p. 782–787. 1998.

KOMAKI, I.; ITAGAKI, S.; MIURA, T. **Structure and thermoplasticity of coal**, Nova Publishers, 2005.

KREVELEN, D.W.van. **Coal: typology, chemistry, physics, constitution**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 1993.

KUBOTA, Y. *et al.* Effects of coal inertinite size on coke strength. **ISIJ International**, v. 48, n. 5, p. 563–571. 2008.

_____ *et al.* Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore

Structure. **ISIJ International**, v. 51, n. 11, p. 1800–1808. 2011.

KUMAR, D.; KUMAR, D. **Management of Coking Coal Resources**. Amsterdam: Elsevier, 2016.

LAGGOUN-DÉFARGE, F. et al. Coking properties of perhydrous low-rank vitrains. Influence of pyrolysis conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 67, n. 2, p. 263–276, 2003.

LARSEN, J.W.; KOVAC, J. Polymer structure of bituminous coals. **Organic Chemistry of Coal**, v. 71, n. 71, p. 36–49. 1978.

_____; LI, S. Measuring the Hydrogen Donor Reactivity and Capacity of Coals. **Energy and Fuels**, v. 12, p. 830–831. 1998.

LEVANDOWSKI, J.H. Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001-CL-RS, jazida Chico Lomã, e sua relação com Coalbed Methane associado. 2013. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LIN, M.F.; HONG, M.T. The effect properties of coal blend fluidity of coke on the. **Fuel**, v. 65, p. 307–311. 1986.

LIN, R. *et al.* The chemistry of vitrinite fluorescence. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 5, p. 393–399. 1987.

_____; DAVIS, A. The chemistry of coal maceral fluorescence: with special reference to the huminite/vitrinite group. **The Pennsylvania State University Special Research Report**, 1988. p. 1–278.

_____ *et al.* Vitrinite secondary fluorescence: its chemistry and relation to the development of a mobile phase and thermoplasticity in coal. **International Journal of Coal Geology**, v. 6, p. 215–228. 1986.

LLOYD, W. G. et al. Estimates of fluid properties of high volatile bituminous coals. **Fuel**, v. 69, n. 10, p. 1257–1270, 1990.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke Quality and Production**. 2nd ed. Butterworth & Co, 1989.

LU, L.; DEVASAHAYAM, S.; SAHAJWALLA, V. Coal resources, production and use in Brazil. In: OSBORNE, D. (Ed.). **The coal handbook, Volume 2: coal utilization**. Woodhead, 2013. p. 118-145.

LU, T.; LAMAN, G. A preliminary comparison of coal classification and processing. **44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors**, 2012. p. 103–114.

LYALYUK, V.P. *et al.* Preparation of coking batch. **Coke and Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 271-286. 2011.

LYNCH, L.J. *et al.* The molecular basis of coal thermoplasticity. **Fuel**, v. 67, p. 579–583. 1988.
_____; WEBSTER, D.S. Plasticity of coal studied with nuclear magnetic resonance. **Fuel**, v. 58, p. 235–237. 1979.

MACHADO, J.G.M.S. *et al.* Reactivity and conversion behaviour of Brazilian and imported coals, charcoal and blends in view of their injection into blast furnaces. **Steel Research International**, v. 81, p. 9-16. 2010.

MACKOWSKY, M.T. Coke microscopy. In: STACH, E. *et al.* (Ed.) **Stach's Textbook of Coal Petrology**. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1982.

MADIAS, J.; CORDOVA, M. Nonrecovery/Heat Recovery Cokemaking: A Review of Recent Developments. In: AISTECH PROCEEDINGS - VOLUME I, 2011.

MARCELO, R.R. *et al.* Caracterização e aplicação de finos de carvão de Santa Catarina na injeção em alto forno siderúrgico. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, Criciúma, 2017.

MARQUES-TOIGO, M.; CORRÊA DA SILVA, Z. On the origin of Gondwanic South Brazilian coal measures. **Comunicacões dos Serviços Geológicos de Portugal**: 70, 1984. p.151– 160.

MAROTO-VALER, M. M. *et al.* The Role of Semifusinite in Plasticity Development for a Coking Coal. **Energy and Fuels**, v. 12, n. 5, p. 1040–1046. 1998.

_____; ANDRESÉN, J.M.; SNAPE, C.E. In-situ ¹H NMR investigation of particle size , mild oxidation , and heating regime effects on plasticity development during coal carbonization. **Energy and Fuels**, v. 11, n. 1, p. 236–244. 1997.

_____; _____. Quantification by in situ of the contributions from pyridine-extractables and metaplast to the generation of coal plasticity. **Fuel**, v. 76, n. 13, p. 1301–1308. 1997.

MARSH, H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development: Part 1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals. **Fuel**, v. 52, p. 205–212. 1973.

MARSH, H.; CLARKE, D.E. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons. In: MARSH, H. (Ed.). **Introduction to carbon science**. Butterworths, 1989. p. 37-73.

_____; NEAVEL, R.C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 15. A common stage in mechanisms of coal liquefaction and of coal blends for coke making. **Fuel**, v. 59, n. 7, p. 511–513. 1980.

MARZEC, A. *et al.* Bituminous coal extraction in terms of electron-donor and -acceptor interactions in the solvent/coal system. **Fuel Processing Technology**, v. 2, p. 35-44. 1979.

_____. Macromolecular and molecular model of coal structure. **Fuel Processing Technology**, v. 14, p. 39–46. 1986.

_____. Towards an understanding of the coal structure: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 77–78, p. 25–32. 2002.

_____; SCHULTEN, H.R. Structure and reactivity of coals field-ionization mass-spectrometry viewpoint. **Fuel**, v. 73, n. 8, p. 1294–1305. 1994.

MATHESON, W. *et al.* Oxidation studies of high fluidity coals. **Fuel**, v. 68, p. 1162–1167. 1989.

MATHEWS, J.P.; BURGESS-CLIFFORD, C.; PAINTER, P. Interactions of Illinois No. 6 bituminous coal with solvents: A review of solvent swelling and extraction literature. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1279–1294. 2015.

_____; CHAFFEE, A.L. The molecular representations of coal – A review. **Fuel**, v. 96, p. 1–14. 2012.

_____; DUIN, A.C.T.; CHAFFEE, A.L. The utility of coal molecular models. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 4, p. 718–728. 2011.

MENENDEZ, J.A.; ALVAREZ, R.; PIS, J.J. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 26, p. 117–121. 1999.

MENG, F. et al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. **Powder Technology**, v. 320, p. 249–256, 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acessado em: 19/11/2017.

MIURA, Y. The science of cokemaking technology and its development in Japan. **The Coke Oven Managers' Association Year-Book**, p. 292–311.1978.

MIYAZU, T. et al. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for coke making. In: INTERNATIONAL IRON AND STEEL CONGRESS, 1974, Dusseldorf.

MOCHIZUKI, Y. et al. The fate of sulfur in coal during carbonization and its effect on coal fluidity. **International Journal of Coal Geology**, v. 120, p. 50–56, 2013.

MORELAND, A.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. Optical anisotropy in cokes from high-rank coals. **Fuel**, v. 67, n. 5, p. 730–732. 1988.

NEAVEL, R. C. Coal plasticity mechanism: inferences from liquefaction studies . In: GORBATY M.L.; LARSEN J.W.; WENDER I (Ed.). **Coal Science - Volume 1**. Academic Press, 1982. p.1-17.

NEWMAN, J. Paleoenvironments, coal properties, and their Interrelationship in Paparoa and Selected Brunner Coal Measures on the West Coast of the South Island. 1985. University of Canterbury, 1985.

NIEKERK, D.; MATHEWS, J.P. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 73–82. 2010.

NISHIOKA, M. The associated molecular nature of bituminous coal. **Fuel**, v. 71, p. 941–948. 1992.

_____; LARSEN, J.W. Association of Aromatic Structures in Coals. **Energy and Fuels**, v. 4, n. 1, p. 100–106. 1990.

NOMURA, S. *et al.* Viscoelastic properties of coal in the thermoplastic phase. **Fuel**, v. 78, n.

13, p. 1583–1589. 1999.

_____; ARIMA, T. Effect of coke contraction on mean coke size. **Fuel**, v. 105, p. 176–183. 2013.

_____; ARIMA, T. Influence of binder (coal tar and pitch) addition on coal caking property and coke strength. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 369–375, 2017.

_____; THOMAS, K.M. Fundamental aspects of coal structural changes in the thermoplastic phase. **Fuel**, v. 77, n. 8, p. 829–836. 1998.

O'BRIEN, G. *et al.* Quantifying the influence that the composition of the individual coal grains in coke oven feed has on coke quality. **Acarp Project C16047**, 2010.

OLIVEIRA, J.S.; KALKREUTH, W. Sequence stratigraphy, organic petrology and chemistry applied to the upper and lower coal seams in the Candiota Coalfield, Paraná Basin, RS, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3–4, p. 258–268. 2010.

OLIVEIRA, M.L.S. *et al.* Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 314–325. 2012.

_____ *et al.* Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes. **International Journal of Coal Geology**, v. 116–117, p. 75–92. 2013.

OSBORNE, D. **The coal handbook - Towards cleaner production Volume 2: coal utilisation**. Woodhead Publishing, 2013.

OSÓRIO, E. Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã para a produção de coque. 1997. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

_____ *et al.* Evaluation of petrology and reactivity of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI). **International Journal of Coal Geology**, v. 68, p. 14-29. 2006.

_____ *et al.* Non-isothermal combustion behaviour of coals blends in thermobalance as seen by optical microscopy. **Thermochimica Acta**, v. 475, p. 1-7. 2008.

OUCHI, K. *et al.* Relation between fluidity and solvent extraction yield of coals. **Fuel**, v. 62, p. 1227-1229. 1983.

_____ *et al.* Pyridine extractable material from bituminous coal , its donor properties its effect on plastic properties. **Fuel**, v. 68, p. 735–740. 1989.

PAINTER, P.C. *et al.* Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. **Applied Spectroscopy**, v. 35, n. 5, p. 475–485. 1981.

PATRICK, J.W.; REYNOLDS, M.J.; SHAW, F.H. Development of optical anisotropy vitrains during carbonization. **Fuel**, v. 52, p. 198–204. 1973.

_____; WALKER, A. The relation between vitrain properties the development of optical anisotropy during carbonization. **Fuel**, v. 70, p. 465-470. 1991.

_____; _____. Porosity and strength of carbon materials. In: Patrick, J.W. (Ed.). **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**, Edward Arnold, 1995, p. 195– 208.

PEARSON, D.E. The quality of western Canadian coking coal. **Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin**, v. 73, p. 70–84. 1980.

_____. Influence of geology on CSR (coke strength after reaction with CO₂). Western Canadian Coal Geoscience. **Advances in Western Canadian Coal Geoscience**. Alberta Research Council Info. Series, 103, p. 174-183. 1989.

_____; DIXON, S.; WALKER, R. Influence of fluorescing vitrinite on the fluidity of some Bowen Basin coals. **Posters and marketing material**. Disponível em: < www.coalpetrography.com>. Acessado em: 19/11/2017.

PIERRON, E.D.; REES, O.W.; CLARK, G.L. Plastic properties of coal. **Illinois state geological survey**, 1959. v. Circular 2.

PUSZ, S. *et al.* Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, n. 3–4, p. 356–362. 2009.

PUSZ, S.; BUSZKO, R. Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland. **International Journal of Coal Geology**, v. 90–91, p. 43–49. 2012.

RAPOSO, F.L. Q. Caracterização tecnológica de carvão da Mina de Leão-II (Camada Inferior)

para a geração de carvões pulverizados de injeção em ventaneiras(PCI), Brasil-RS. 2015. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre.

RILEY, J.T. **Routine coal and coke analysis: collection, interpretation, and use of analytical data**. 2nd Edition. ASTM International, 2014.

ROBERTS, M.J. *et al.* Influence of maceral composition on the structure, properties and behaviour of chars derived from South African coals. **Fuel**, v. 142, p. 9–20. 2015.

ROUZAUD J.N.; OBERLIN, A. The characterization of coals and cokes by transmission electron microscopy. In: CHARCOSET, H. (Ed.). **Advanced Methodologies in Coal Characterization**, Elsevier, 1990. pp. 311–355.

RUIZ, S.I.; CRELLING, J. **Applied coal petrology**. Elsevier, 2008.

RYAN, B.; GRANSDEN, J.; PRICE, J. Fluidity of western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. **Geological Fieldwork**, p. 27-1-17. 1997.

SAITO, Y. *et al.* Effect of Random Pore Shape, Arrangement and Non-adhesion Grain Boundaries on Coke Strength. **Tetsu-to-Hagane**, v. 100, n. 2, p. 140–147, 2014.

SAKUROVS, R. *et al.* Molecular mobility during pyrolysis of Australian bituminous coals. **Energy and Fuels**, v. 1, n. 2, p. 167–172. 1987.

_____; LYNCH J.L.; WESLEY A.B. Molecular structure and conformational stability of coals. **American Chemical Society Division Fuel Chemistry**, p. 702–713. 1989.

_____. Direct evidence that the thermoplastic properties of blends are modified by interactions between the component coals. **Fuel**, v. 76, n. 7, p. 615–621. 1997.

_____. Interactions between a bituminous coal and aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. v. 624, n. 10, p. 631–636. 1998.

_____; BURKE, L. Influence of gas composition on the reactivity of cokes. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1220–1224, 2011.

_____. Interactions between coking coals in blends☆. **Fuel**, v. 82, n. 4, p. 439–450, 2003.

_____. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. **Fuel**, v. 79, p. 379–389.

2000.

_____. Interactions between coking coals and plastics during co-pyrolysis. **Fuel**, v. 82, p. 1911–1916. 2003.

_____; LYNCH, L.J.; MAHER, T.P. The prediction of the fusibility of coal blends. **Fuel Processing Technology**, v. 37, n. 3, p. 255–269. 1994.

SASAKI, M.; TAKAHASHI, R.; MOCHIDA, I. Relation between the fluorescence intensity of vitrinites and the fluidity of coals. **Fuel**, v. 69, n. 4, p. 529–532. 1990.

SAXENA, S.C. Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 16, n. 1, p. 55–94. 1990.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J.; EUSNER, G. Recent developments in coal petrography. **Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Committee**, v. 20, p. 89–112. 1961.

SEEBAUER, V.; PETEK, J.; STAUDINGER, G. Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 76, n. 13, p. 1277–1282. 1997.

SEKI, H. *et al.* Fluidity of coal residues after extraction with mixed solvents. **Fuel**, v. 68, p. 978–982. 1989.

SEKINE, Y.; SUMOMOZAWA, F.; SHISHIDO, T. Coking technology using heavy oil residue and hyper coal. **ISIJ International**, v. 54, p. 2446–2453. 2014.

SHINN, H. From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure. **Fuel**, v. 63, p. 1187–1196. 1984.

SILVA, G.L.R.S. *et al.* Use of free swelling index for determining rate of desulphurization of coking process. In: AISTECH PROCEEDINGS, 2016.

SILVA, M.B.; KALKREUTH, W.; HOLZ, M. Coal petrology of coal seams from the Leão-Butiá Coalfield, Lower Permian of the Paraná Basin, Brazil — Implications for coal facies interpretations. **International Journal of Coal Geology**, v. 73, p. 331–358. 2008.

SIMÃO, G.; KALKREUTH, W. O Carvão da jazida de Morungava-Rs; caracterização petrográfica, química e tecnológica das camadas de carvão do poço de exploração CBM 001-MO-RS O carvão da jazida de Morungava-RS. **Pesquisas em Geociências**, v. 44, n. 2, p. 323–

343. 2017.

SMĘDOWSKI, Ł.; KRZESIŃSKA, M. Molecular oriented domains (MOD) and their effect on technological parameters within the structure of cokes produced from binary and ternary coal blends. **International Journal of Coal Geology**, v. 111, p. 90–97. 2013.

_____; PIECHACZEK, M. Impact of weathering on coal properties and evolution of coke quality described by optical and mechanical parameters. **International Journal of Coal Geology**, v. 168, p. 119–130. 2016.

_____ *et al.* Development of ordered structures in the high-temperature (HT) cokes from binary and ternary coal blends studied by means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Energy Fuel**, v. 25, n. 7. 2011.

SHERER, S.J.G. Energy strategies for ironmaking and mining – future vision. The use of mineral national coal in Brazilian steel industry: past and future. In: 43° SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Belo Horizonte, 2013.

SMITH, K. L. *et al.* **The Structure and Reaction Processes of Coal**. Plenum Publishing corporation, 1994.

SOLOMON, P.R. *et al.* General model of coal devolatilization. **Energy and Fuels**, v. 2, p. 405–422. 1988.

_____ *et al.* An empirical model for coal fluidity based on a macromolecular network pyrolysis model. **Energy & Fuels**, v. 6, p. 143–154. 1992.

_____; FLETCHER, T.H.; PUGMIRE, R.J. Progress in coal pyrolysis. **Fuel**, v. 72, n. 5, p. 587–597. 1993.

_____; SERIO, M.A.; SUUBERG, E.M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 18, p. 133–220. 1992.

SPEIGHT, J.G. **The chemistry and Technology of Coal**. 3rd ed. CRC Press, 2013.

STACH, E. *et al.* **Stach's textbook of coal petrology**. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1982.

STANGER, R. *et al.* Changes in solvent-extracted matter for heated coal during metaplast formation using high-range mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 11, p. 7101–7113. 2015.

STEEL, K.M. *et al.* Use of rheometry and ¹H NMR spectroscopy for understanding the mechanisms behind the generation of coking pressure. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 5, p. 1250–1256. 2004.

_____ *et al.* Evidence for network formation during the carbonization of coal from the combination of rheometry and ¹H NMR techniques. **Fuel**, v. 85, n. 12–13, p. 1821–1830. 2006.

_____ *et al.* Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part IV - Further evidence of the role of bubble coalescence in the mechanism for pressure generation. **Fuel**, v. 129, p. 102–110. 2014.

_____ *et al.* Use of rheometry and micro-CT analysis to understand pore structure development in coke. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 106–113. 2017.

STREZOV, V.; LUCAS, J.A.; STREZOV, L. Investigation of the swelling pressure development during slow pyrolysis of thermoplastic coals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 88–95. 2005.

SUOPAJÄRVI, H. *et al.* Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO₂ steel production technologies. **Applied Energy**, v. 213, n. January, p. 384–407, 2018.

TAKANOHASHI, T. *et al.* Effect of heavy solvent-soluble constituents on coal fluidity. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 5, p. 913–917. 1998.

_____; SHISHIDO, T.; SAITO, I. Effects of hypercoal addition on coke strength and thermoplasticity of coal blends. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1779–1783, 2008.

TAYLOR, G.H.; LIU, S.Y.; DIESSEL, C.F.K. The cold-climate origin of inertinite-rich Gondwana coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 11, p. 1–22. 1989.

TEICHMÜLLER, M. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. **International Journal of Coal Geology**, v. 12, n. 1–4, p. 1–87. 1989.

_____; DURAND, B. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peats and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis. **International Journal of Coal Geology**, v. 2, p. 197–230. 1983.

THOMAS, L. **Coal Geology**. 2nd ed. Wiley-Blackwell, 2013.

- TIWARI, H. P. *et al.* Potential use of high ash Indian medium coking coal in stamp charged coke making. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, p. 1–11. 2017
- TRAN, Q. A. *et al.* The impacts of mild pyrolysis and solvent extraction on coking coal thermoplasticity. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9293–9302
- TRAN, Q. A. *et al.* Linking thermoplastic development and swelling with molecular weight changes of a coking coal and its pyrolysis products. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3906–3916. 2016.
- VOGT, D.; DEPOUX, M. Coke reactivity prediction by texture analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 24, p. 99–105. 1990.
- WANG, S. *et al.* Application and thermal properties of hydrogen-rich bark coal. **Fuel**, v. 162, p. 121–127. 2015.
- WARD, C.R.; LI, Z.; GURBA, L.W. Variations in elemental composition of macerals with vitrinite reflectance and organic sulphur in the Greta coal measures, New South Wales, Australia. **International Journal of Coal Geology**, v. 69, n. 3, p. 205–219. 2007.
- _____; _____. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, n. 3, p. 157–165. 2008.
- WHITE, C. M. *et al.* Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent for extraction of coal and coal-related materials. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 1105–1106, 1997.
- WINAN, R. E.; CRELLING, J. C. Chemistry and characterization of coal macerals. v 252, 1984.
- WIJAYA, N.; ZHANG, L. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 1, p. 1–16. 2011.
- XIE, K. **Structure and reactivity of coal**. Springer, 2014.
- XIE, W. *et al.* Associations of physical, chemical with thermal changes during coking as coal heats - Experiments on coal maceral concentrates. **Fuel**, v. 147, p. 1–8. 2015.

WORLD COAL ASSOCIATION (WCA). **Basic coal facts**. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/basic-coal-facts>>. Acessado em: 17/11/2017.

YOKONO, T. *et al.* Hydrogen donor and acceptor ability of coal and pitch-factors governing mesophase development from low rank coal during carbonization. **Carbon**, v. 22, n. 6, p. 623–624. 1984.

_____. *et al.* Hydrogen transfer reaction during carbonization of coal pitch. **Transaction ISIJ**, v. 26, p. 512–518. 1986.

_____; MARSH, H.; YOKONO, M. Hydrogen donor and acceptor abilities of pitch: 1H n.m.r. study of hydrogen transfer anthracene. **Fuel**, v. 60, p. 607–611. 1981.

YOSHIDA, T.; TAKANOHASHI, T. Interactions among different fractions in the thermoplastic state of Goonyella coking coal. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 349–356. 2004.

YU, J.; LUCAS, J.A.; WALL, T.F. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties : A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 135–170. 2007.

YURIN, N. I. *et al.* Influence of coke quality on blast furnace performance. **Steel Transl.**, v. 41, n. 11, p. 924–927, 2011.

ZUBKOVA, V.; CZAPLICKA, M. Changes in the structure of plasticized coals caused by extraction with dichloromethane. **Fuel**, v. 96, p. 298-305. 2012.

APÊNDICE

Tabela A.1 - Caracterização da mistura de carvões colombianos (MI-CO) e do coque verde de petróleo (CVP).

		MI-CO	CVP
Origem		Colômbia	Brasil
Matéria Volátil	% bs (% bsic)	26,0 (28,6)	11,2 (11,2)
Cinzas	% bs	9,1	0,2
C	(% bsic)	88,84	91,98
H		5,43	4,16
N		2,00	2,54
O*		2,79	0,44
S total		0,94	0,87
Rm	%	1,05	-
Vitrinita	% vol. imm	84,5	-
Liptinita		0,4	-
Inertinita		15,1	-
TA	°C	408	-
TMF		449	-
TR		486	-
MF	ddpm	197	-
MD	%	19	-
SiO ₂	%	59,6	-
Al ₂ O ₃		24,16	-
Fe ₂ O ₃		4,81	-
TiO ₂		1,56	-
MnO		0,02	-
MgO		0,42	-
CaO		1,93	-
Na ₂ O		0,04	-
K ₂ O		0,95	-
P ₂ O ₅		0,98	-
SO ₃		2,47	-

Tabela A.2 - Equipamentos utilizados na caracterização dos carvões.

Análise	Equipamento (Marca/Modelo)	Local de realização da análise
Imediata	Macrotermobalança (Leco/TGA 701)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Elementar	Analisador elementar (Elementar/vario MACRO)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Extração por solvente	Soxhlet	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
FRX	Espectrômetro (Rigaku/RIX 2000)	Laboratório Fluorescência De Raios X - Instituto De Geociências - UFRGS
Petrografia (rank e refletância)	Microscópio ótico (Leica/DM6000)	Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo - Instituto de Geociências - UFRGS
Petrografia (fluorescência espectral)	Microscópio ótico	Instituto Nacional del Carbón - INCAR
Termogravimetria	Termobalança (NETZSCH/STA 409 PC Luxx)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Platometria	Plastômetro Gieseler (Praiser/6300 Dual System)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Dilatometria	Dilatômetro Audibert-Arnu (Praiser/6300 Dual System)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Coqueificação	Unidade de coqueificação (fabricação própria)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Análise de microestrutura e microtextura	Microscópio ótico (Leica/DM6000)	Núcleo de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo - Instituto de Geociências – UFRGS/ Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Teste de queda	Unidade de coqueificação (fabricação própria)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Teste de tamboramento	Tambor tipo I (fabricação própria) mesmo do CSR	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS
Teste de reatividade	Forno CRI (fabricação própria)	Laboratório de Siderurgia - Departamento de metalurgia - UFRGS

Tabela A.3 - Propriedades plásticas das misturas de carvões.

Misturas	TA	TMF	TR	MF	Log MF	IP
MB	413	452	489	228	2,36	76
M50-0	410	451	498	548	2,74	88
M100-0	405	447	493	1327	3,12	88
M0-5	412	454	492	165	2,22	79
M50-5	410	450	491	359	2,56	80
M100-5	407	449	490	1024	3,01	83
M0-15	413	451	486	121	2,08	73
M50-15	413	452	488	236	2,37	75
M100-15	412	451	490	591	2,77	79
M0-30	414	448	483	45	1,66	69
M50-30	418	453	490	88	1,95	72
M100-30	421	455	492	319	2,50	80

TA= temperatura de amolecimento; TMF= temperatura máxima fluidez; TR= temperatura de Ressolidificação; MF= máxima fluidez; IP= intervalo plástico

Tabela A.4 - Propriedades de dilatação das misturas de carvões.

Misturas	T1	T2	T3	MC	MD
MB	390	435	465	-19,7	16,7
M50-0	333	436	467	-18,9	30,2
M100-0	323	434	467	-18,8	49,4
M0-5	390	434	467	-19,3	13,0
M50-5	390	437	465	-18,1	17,4
M100-5	390	437	469	-15,3	36,3
M0-15	388	439	467	-18,3	-8,6
M50-15	386	436	468	-16,4	7,3
M100-15	387	442	475	-15,2	0,2
M0-30	392	458	ND	-16,0	ND
M50-30	391	469	ND	-14,5	ND
M100-30	383	462	ND	-9,8	ND

T1= Temperatura amolecimento; T2= Temperatura máx. contração; T3= Temperatura máx. dilatação; MC= Máx. contração; MD= Máx. dilatação.

Figura A.1 - Curvas de plastometria das misturas binárias. a) AV-CB/AV-US, b) MV-CA, c) AV-CB/MV-US.

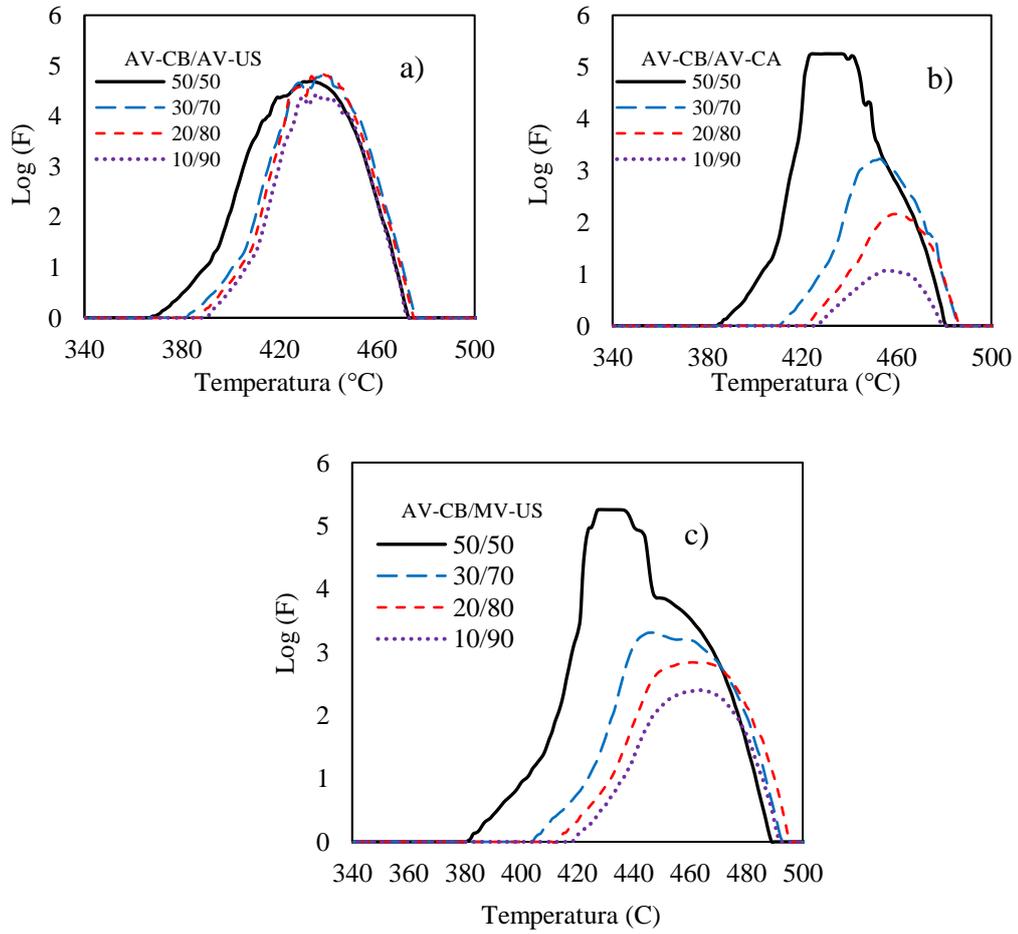


Figura A. 2 - Plasticidade das misturas com substituição de carvão americano (AV-US) por carvão Barro Branco (AV CB) e adição de a) 0%, b) 5%, c) 15% e d) 30% de coque verde de petróleo.

