

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

DANIEL RIGON ORELLANA

INCORPORAÇÃO DE MOINHA DE CARVÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE
COQUES EM FORNO PILOTO

Porto Alegre

2016

DANIEL RIGON ORELLANA

INCORPORAÇÃO DE MOINHA DE CARVÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE
COQUES EM FORNO PILOTO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais – PPGE3M – na área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MINAS E MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Vice Coordenador: Afonso Reguly

CIP - Catalogação na Publicação

Orellana, Daniel
Incorporação de moinha de carvão vegetal na
produção de coques em forno piloto / Daniel Orellana.
-- 2016.
114 f.

Orientador: Eduardo Osório.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. coque metalúrgico. 2. moinha de carvão
vegetal. 3. coqueificação. 4. forno piloto. I. Osório,
Eduardo, orient. II. Título.

DANIEL RIGON ORELLANA

INCORPORAÇÃO DE MOINHA DE CARVÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE
COQUES EM FORNO PILOTO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais – PPGE3M – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Eduardo Osório

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: 21/12/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado – DEMM/UFC

Dra. Juliana Gonçalves Pohlmann – PROMEC/UFRGS

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

Dedico este trabalho à minha família,
a meus amigos, colegas de laboratório e a
todos os professores que tive ao longo da vida

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo carinho, apoio e compreensão.

À Miriam Goldschmidt, uma pessoa importante para mim durante essa jornada, por seu companheirismo, carinho e auxílio nas revisões, traduções e correções de meus artigos.

Ao meu professor e orientador, Dr. Eduardo Osório, por ter aberto as portas do Laboratório de Siderurgia (LaSid), ter me passado muito de seu conhecimento e me apoiado ao longo de minha vida acadêmica.

Ao professor Dr. Antônio Cezar Faria Vilela, pelo seu exemplo de trajetória a ser seguida na academia e por aceitar-me como integrante do LaSid.

À pesquisadora Dra. Ángeles Gómez Borrego, por sua acolhida, recepção e orientação, nos 3 meses em que estive integrado junto ao Instituto Nacional del Carbón (INCAR) na Espanha, e aos demais pesquisadores do INCAR, Adrià, Justyna e Marian por sua cordialidade. Ao técnico Dionísio Garcia por toda sua cortesia no ensinamento e auxílio no preparo de minhas amostras para as análises de microscopia óptica. Muchísimas gracias.

Ao professor Victor Zymła, por seus valiosos ensinamentos passados durante suas vindas ao Brasil e por suas discussões e sugestões para o aprimoramento de meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais (PPGE3M), pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa e formação e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela provisão da bolsa de mestrado (projeto 830373/1999-3) e bolsa de desenvolvimento tecnológico e inovação no exterior júnior (projeto 551374/2010-1).

Aos amigos e colegas de laboratório Bruno Flores, Ismael Vemdrame e Juliana Pohlmann, pelas discussões, sugestões e auxílio durante a execução de minhas atividades

À Usina Gerdau Ouro Branco, e toda sua equipe de colaboradores da planta piloto de síter e coque e do laboratório de matérias-primas, em especial ao Eng. Guilherme Ruggio da Silva Lizzieiro, pela disponibilização de suas instalações, análises e matérias-primas.

Aos bolsistas que passaram pelo LaSid - Redução, durante o período de 2013 a 2016, e me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

John Fitzgerald Kennedy

RESUMO

A reutilização de resíduos e sua destinação são desafios seguidamente enfrentados na indústria. Por ser extensa e empregar uma grande variedade de processos, matérias-primas e insumos, a cadeia do aço se beneficia por ter ampla flexibilidade e diversas possibilidades de reintrodução de compostos em sua rota de fabricação. Resíduos carbonosos, por exemplo, podem ser parcialmente usados em misturas de carvões no processo de coqueificação dependendo do tamanho e da composição química. Este trabalho, teve como objetivo, avaliar a influência da adição de moinha de carvão vegetal em uma mistura de carvões para a produção de coques em forno piloto de coqueificação e determinar os teores máximos de incorporação suportados pela mistura, avaliando parâmetros de qualidade do coque. Para isso, a moinha de carvão vegetal de eucalipto foi introduzida em duas frações granulométricas distintas, uma composta por partículas mais grosseiras (fração G) e outra composta por partículas mais finas (fração F), e caracterizado juntamente com a mistura utilizada. Posteriormente, os coques produzidos em forno piloto também foram caracterizados através de diversas análises: imediata, elementar, área superficial, porosidade, textura óptica, reatividade em termobalança, CRI/CSR e $DI_{150/15}$. Os resultados atingidos mostraram que inserção da fração G de moinha comprometeu menos os parâmetros de qualidade dos coques com carvão vegetal. Teores de até 3% de moinha foram suportados para essa distribuição de tamanho de partícula enquanto que para a fração F, somente 1%. Outro fator observado foi que os coques produzidos com adição de moinha de carvão vegetal não tiveram queda significativa no teor de enxofre, a exceção da amostra contendo 10% de carvão vegetal na fração G. Em todas as amostras com moinha de carvão vegetal também foi possível notar o aumento da área superficial em relação ao coque de referência. Os testes termogravimétricos dinâmicos também trouxeram informações relevantes a respeito das temperaturas e taxas aparentes de reações dos coques feitos com moinha de carvão vegetal.

Palavras-chave: Coque metalúrgico, moinha de carvão vegetal, coqueificação, forno piloto.

ABSTRACT

The reuse of waste materials and its destination are challenges continuously faced for industry. For being far-flung and apply a huge variety of process, raw materials and inputs, the steel supply chain benefits from having a high flexibility and many possibilities of reintroducing compounds in its manufacturing route. For example, carbonaceous materials can be used partially in coal blends for cokemaking process depending on particle size and chemical composition. The current work aimed to evaluate the influence of adding fine charcoal to a coal blend for coke production in a pilot oven and to determine the maximum content tolerated for the blend, assessing coke quality parameters. For this, a eucalyptus charcoal residue was introduced in two different size distributions, one composed of coarser particles (fraction G) and another of finer (fraction F), and characterized together with the coal blend used. Afterwards, the cokes produced in pilot oven were also characterized through several analyzes: proximate, ultimate, surface area, porosity, optical texture, reactivity on thermobalance, CRI/CSR e $DI_{150/15}$. The results achieved showed that the insertion of charcoal on fraction G compromised less the quality parameters of cokes with charcoal. Contents up to 3% of charcoal were tolerated for this particle size distribution while for fraction F, only 1%. Another point noticed was that the coke produced with charcoal addition had no significant drop on sulfur content, with the exception of the coke sample with 10% of charcoal and fraction G. In all samples with charcoal it was also possible to see an increase on surface area in relation to the reference coke. The dynamic thermogravimetric tests also provided relevant information regarding to the temperatures and apparent reaction rates of cokes made with charcoal.

Keywords: Metallurgical coke, fine charcoal, cokemaking process, pilot oven

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – a) Principais polos consumidores de carvão vegetal no Brasil; b) e consumo industrial por setor.	24
Figura 2 – a) Formação do carvão; b) Avanço do rank.	30
Figura 3 – Influência da adição de três diferentes inertes no coeficiente de contração do coque.	35
Figura 4 – a) Consumo de coque no alto-forno; b) Processos de degradação do coque no alto-forno.	43
Figura 5 – Diagrama de Miyazu, Okuyama e Fujuyama (MOF).	51
Figura 6 – CSR vs: a) Cinzas; b) Matéria Volátil; c) CSN; d) LTGK; e) Máx Fluidez; f) Refletância da vitrinita; g) Reativos/Inertes; h) V11+V12; i) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; j) Índice de alcalinidade.	52
Figura 7 – Fluxograma das principais atividades realizadas.	53
Figura 8 - a) Pátio de carvões da usina; b) Ponto de amostragem da mistura base de carvões.	54
Figura 9 – Frações granulométricas da moinha de carvão vegetal utilizadas: a) Fração F; b) Fração G.	55
Figura 10 – a) Desenho do forno piloto; b) Sistema de monitoramento das temperaturas do forno.	58
Figura 11 – Coqueificação em forno piloto: a) Homogeneização das misturas; b) Tremonha carregada e c) sendo posicionada para o descarregamento; d) interior do forno antes; e) e após o processo de coqueificação; f) e g) descarregamento do coque; h) apagamento do coque com água; i) coques produzidos.	59
Figura 12 – Condições dos ensaios de reatividade em termobalança feitos no INCAR.	62
Figura 13 – a) analisador e corpo de prova usados nos ensaios feitos no LaSid; b) condições dos ensaios.	63
Figura 14 – Equipamentos usados nos ensaios de CRI/CSR.	64

Figura 15 – a) Proporção ideal de reativos e inertes para cada V-tipo; b) Resistência ideal dos macerais reativos.	64
Figura 16 – Distribuição granulométrica da moinha de carvão vegetal: a) Fração F; b) Fração G.	66
Figura 17 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal em MB1 no: a) Índice de basicidade (IB); b) Índice de basicidade modificado (IBM).	71
Figura 18 – Histograma de refletância da vitrinita da mistura base de carvões MB1.	72
Figura 19 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal no teor de cinzas dos coques.	76
Figura 20 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal no teor de enxofre dos coques.	77
Figura 21 – Estimativa do teor de enxofre total encontrado nos coques.	78
Figura 22 – Relação entre a porosidade e o diâmetro do poro dos coques feitos com a fração F de moinha.	79
Figura 23 – Relação entre a porosidade e o diâmetro do poro dos coques feitos com a fração G de moinha.	80
Figura 24 – Subdivisão do percentual da porosidade total dos coques em função do diâmetro de poro (dp) para a fração F (a) e G (b).	81
Figura 25 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal na porosidade.	81
Figura 26 – MEV da fração F com aumento de: a)15x; b)756x; c)1380x; d)348x; e)1850x; f)10900x.	82
Figura 27 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal na área superficial.	83
Figura 28 – Resultados das análises de textura de coque para os coques feitos com MB1.	85
Figura 29 – Texturas inertes isotrópicas observadas nos coques: a), b) e c) CMB1; d) e e) CF1; f) CF5; g), h) e i) CF10.	87
Figura 30 – Efeito da adição de moinha de carvão vegetal na taxa aparente de reação ($T_{ap,reação}$) para a fração F (a) e para fração G (b); Influência do aumento de temperatura na região A de a) e b), nas $T_{ap,reação}$ dos coques feitos com a fração F (c) e fração G (d).	88
Figura 31 – Influência do aumento de temperatura na taxa aparente de reação dos coques.	90
Figura 32 – Ensaios isotérmicos a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c).	92

Figura 33 – Partículas de carvão vegetal presentes nos cilindros de coque feitos com a fração F (a) e G (b).	93
Figura 34 – Ensaio isotérmico a 1100°C: a) Fração F; b) Fração G.	94
Figura 35 – Influência da adição de moínha de carvão vegetal no CRI e CSR dos coques.	97
Figura 36 – Índice de inertes CBI e índice de resistência SI de MB1.	100
Figura 37 – Influência da adição de moínha de carvão vegetal na resistência mecânica a frio.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção brasileira de ferro-gusa	26
Tabela 2 – Principais características dos equipamentos para produção do carvão vegetal em escala industrial.	27
Tabela 3 – Produtos da carbonização da madeira, rendimento em % mássico.	28
Tabela 4 – Intervalo de propriedades dos carvões usados nas coquearias brasileiras.....	34
Tabela 5 – Estudos de aditivos e resíduos para a inserção em misturas de carvões.....	36
Tabela 6 – Trabalhos com adição de carvão vegetal (cinza) e biomassa (branco) em misturas ou em carvões individuais nos últimos 15 anos.	37
Tabela 7 – Funções, mecanismos de degradação e requisitos do coque de cada zona do alto-forno.	44
Tabela 8 – Principais parâmetros de qualidade do coque para uso em altos-fornos em diversos países.	46
Tabela 9 – Parâmetros dos principais testes de tambor.	49
Tabela 10 – Fragilidades microestruturais e mecanismos de falha observados em fractografia de coque.....	50
Tabela 11 – Resultados das análises imediata das matérias-primas.....	68
Tabela 12 – Resultados das análises elementar das matérias-primas.....	68
Tabela 13 – Resultados das análises químicas das cinzas por FRX.....	70
Tabela 14 – Composição maceral das misturas base de carvões.....	73
Tabela 15 – Análise Imediata dos coques produzidos em forno piloto de coqueificação.....	74
Tabela 16 – Principais dados obtidos através das análises termogravimétricas realizadas.....	96

LISTA DE SIGLAS

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas

ACARP – *Australian Coal Association Research Program* – Programa de pesquisa da associação australiana de carvão

ASTM – *American Society for Testing and Materials* – Sociedade americana de testes e materiais

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CBI – *Composition balance index* – índice de inertes da mistura

CCP – *Composite coking potencial* – potencial coqueificante do compósito

CGEE – Centro de gestão e estudos estratégicos

CRI – *Coke reactivity index* – índice de reatividade do coque

CSN – *Crucible swelling number* – número correspondente ao inchamento do cadinho

CSR – *Coke strength after reaction* – resistência após reação do coque

CVP – coque verde de petróleo

DI_{150/15} – *Drum index* – índice de tambor (para resistência mecânica a frio)

DPC – *Drying pyrolysis cooling*

FRX – Espectroscopia de fluorescência de raios-X

IABr – Instituto do Aço Brasil

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores

IBM – Índice de basicidade modificado

INCAR – *Instituto Nacional del Carbón*

ISO – *International Organization for Standardization* – Organização Internacional de Normalização

LAPROM – Laboratório de Processamento Mineral

LaSid – Laboratório de Siderurgia

LTGK – *Low temperature Gray-King assay* – Ensaio de Gray-King em baixa temperatura

MME – Ministério de Minas e Energia

NSC – Nippon Steel Corporation

PCI – *Pulverized coal injection* – Injeção de carvão pulverizado

SI – *Strength index* – Índice de resistência

SINDIFER – Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais

TG – Termogravimetria

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WSA – *World Steel Association* – Associação mundial do aço

LISTA DE SÍMBOLOS

σ – Desvio Padrão

A_V – Alto Volátil

bsic – Base seca e isenta de cinzas

B_V – Baixo Volátil

dp – Diâmetro de poro

R_m – Refletância média da vitrinita

$T_{ap.reaç}$ – Taxa aparente de reação

CO_2 – Dióxido de carbono

C_{fix} – Carbono fixo

CZ – Cinzas

imm – Isento de matéria mineral

MV – Matéria volátil

M_V = Médio volátil

N_2 – Nitrogênio

S – Enxofre

P – Fósforo

t – Tonelada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
3. REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1 SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL	24
3.2 ASPECTOS DA PRODUÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	26
3.3 CARVÃO MINERAL	29
3.4 CARVÕES PARA SIDERURGIA	32
3.5 COQUEIFICAÇÃO E O USO DE ADITIVOS NO PROCESSO	34
3.6 COQUE	41
3.6.1 O que é o coque e suas funções no alto-forno	42
3.6.2 Testes de caracterização do coque	45
3.6.3 Modelos de previsão de qualidade do coque	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	54
4.2 AMOSTRAGEM DAS MATÉRIAS-PRIMAS	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	55
4.3.1 Análise granulométrica	55
4.3.2 Análise imediata	56
4.3.3 Análise elementar	56
4.3.4 Análise química das cinzas	56
4.3.5 Análise da refletância da vitrinita	56
4.3.6 Análise de macerais	57
4.4 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS	57
4.5 COQUEIFICAÇÃO EM FORNO PILOTO	57
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COQUES	59

4.6.1	Análise imediata	59
4.6.2	Análise de enxofre total	60
4.6.3	Porosimetria de intrusão de mercúrio	60
4.6.4	Análise de área superficial (BET)	60
4.6.5	Análise petrográfica	60
4.6.6	Análise termogravimétrica (TG)	61
4.6.7	Reatividade e resistência após reação (CRI/CSR)	63
4.6.8	Resistência mecânica a frio (DI_{150/15})	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	66
5.1.1	Análise granulométrica	66
5.1.2	Análise imediata	68
5.1.3	Análise elementar	68
5.1.4	Análise química das cinzas	69
5.1.5	Análise de refletância da vitrinita	71
5.1.6	Análise de macerais	72
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COQUES	73
5.2.1	Análise imediata	74
5.2.2	Análise de enxofre total	76
5.2.3	Porosimetria de intrusão de mercúrio	79
5.2.4	Análise de área superficial (BET)	83
5.2.5	Análise petrográfica	84
5.2.6	Análise termogravimétrica (TG)	87
5.2.7	Reatividade e resistência após reação (CRI/CSR)	97
5.2.8	Resistência mecânica a frio (DI_{150/15})	99
6.	CONCLUSÕES	103
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105

REFERÊNCIAS	106
--------------------------	-----

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a siderurgia brasileira tem sido vista como referência mundial por ter um grande diferencial: o emprego de altos-fornos a carvão vegetal, além da rota tradicional via alto-forno a coque, para a produção de aço de maneira mais sustentável. A maior parte da fabricação de aço no Brasil em usinas integradas é dependente do carvão mineral importado, matéria-prima para a manufatura do coque e também para a injeção nas ventaneiras dos altos-fornos. Em 2015 foram importadas 21,5 Mt de carvão mineral e consumidas, respectivamente, 10,37 Mt de carvão coqueificável e 3,82 Mt de carvão para PCI pela siderurgia brasileira (IABr, 2016). Parte do excedente pode ter sido comercializado no mercado interno para indústrias de outros ramos e também na formação de estoque das usinas siderúrgicas.

Embora a maior parcela do aço bruto brasileiro seja proveniente de usinas integradas a coque, estima-se que quase 10% da produção seja oriunda da rota a carvão vegetal (IABr, 2015). Esse percentual é proveniente não apenas de usinas integradas a carvão vegetal, mas majoritariamente da participação de produtores independentes de gusa. Segundo relatório do SINDIFER, em 2015 a produção de ferro-gusa das integradas a carvão vegetal correspondeu a 8% do total das usinas integradas, sendo 92% a parcela das integradas a coque. Já a participação na produção total de ferro-gusa do Brasil, das integradas a carvão vegetal, representou 6,9% enquanto que os produtores independentes, 13,4%.

O grande diferencial de ter parte da produção de gusa baseada no uso de carvão vegetal está na grande disponibilidade de recursos florestais. O clima e as condições fundiárias, aliadas aos fatores de investimento em pesquisa e desenvolvimento, verticalização do setor florestal e qualidade de mão de obra empregada, favorecem a silvicultura brasileira a ter uma maior produtividade por hectare e, como resultado, um menor ciclo de colheita em relação a outros países (ABRAF, 2013). Entretanto, a carbonização, o manuseio e a fragmentação do carvão vegetal para o abastecimento de usinas independentes e integradas de produção de gusa e ferroligas geram resíduos carbonosos finos, comumente chamado de moinha, ou fora das especificações granulométricas para o reaproveitamento em outros processos metalúrgicos (PCI, aglomeração, briquetagem, sinterização, etc).

Uma rota pouco explorada para a utilização de resíduos carbonosos de carvão vegetal e biomassas é o uso em pequenas quantidades em processos de coqueificação. Segundo Mathieson et al. (2011) o uso de carvão vegetal em misturas de carvões para a coqueificação

poderia reduzir as emissões de CO₂ para a atmosfera em até 5%. Porém, a incorporação de aditivos carbonosos inertes no processo de coqueificação tradicional faz com que o inchamento e a plasticidade necessários para a aglomeração dessas partículas sejam maiores que os para partículas de carvão mineral (LOISON, FOCH & BOYER, 1989). Por isso, é fundamental ter conhecimento e controle de como o carvão vegetal pode ser melhor aproveitado em coquearias em termos de tamanho e teores máximos de incorporação em misturas de carvões que podem ser tolerados sem que haja o comprometimento das propriedades do coque.

Quase todos os aditivos inertes a coqueificação, como por exemplo o carvão vegetal, precisam ter o tamanho controlado uma vez que partículas inertes consideradas grandes podem atuar como pontos críticos para nucleação e propagação de trincas, fragilizando a resistência mecânica do coque (GRAY, 1991). Isso ocorre porque durante a ressolidificação da massa plástica tensões desiguais se manifestam nos pontos de contato da matriz carbonosa e das partículas inertes, resultado dos diferentes coeficientes de contrações de cada elemento, favorecendo a fissuração do coque (LOISON, FOCH & BOYER, 1989). Além disso, o tamanho médio do coque também pode ser influenciado pela granulometria do material inerte adicionado.

A quantidade de carvão vegetal na mistura também é outro fator relevante a ser observado pois os aditivos inertes, quando finamente acrescentados à misturas de carvões, influenciam na coesão do coque. O uso de análises petrográficas para a previsão do fator de estabilidade do coque proposto por Schapiro, e posteriormente adaptado e aplicado para a estimativa da resistência mecânica a frio (DI) pelos japoneses, sugere que há um limite ótimo no qual a quantidade de inertes de uma mistura atinge um valor de máxima resistência (SUNDHOLM et al., 1999). A inclusão de qualquer proporção de carvão vegetal, fora de tal limite, acarreta em um decréscimo da resistência mecânica do coque.

Uma das primeiras tentativas feitas e encontradas na literatura para a inserção de carvão vegetal em misturas de carvões para a produção de coque em forno piloto foi realizada na Austrália (BHP, 2001). Posteriormente, MacPhee et al., (2009) também avaliaram em que condições e teores de até 10% a adição de carvão vegetal pudesse ser praticável para produzir coques com qualidade industrial aceitável. A influência da adição de partículas finas de carvão vegetal, usadas em três cortes granulométricos específicos em carvões coqueificáveis individuais (A_v , M_v e B_v) também foi estudada para determinar o impacto nas propriedades plásticas dos carvões e ópticas dos semicoques por Guerrero, Diez & Borrego (2015). Recentemente, os efeitos da adição de carvão vegetal em dois tamanhos de partículas, em um

carvão coqueificável rico em vitrinita para a fabricação de coques laboratoriais foram examinados em termos de reatividade (FLORES et al., 2016). Ruggio et al. (2016) também avaliaram a utilização de moinha de carvão vegetal em forno piloto para produção de biocoques.

Esta dissertação difere-se dos demais trabalhos com carvão vegetal por estudar o efeito da adição de uma moinha, resíduo dos finos de carvão vegetal, agregando-a em duas frações granulométricas bem diferentes, a uma mesma mistura de carvões coqueificáveis, e avaliando os efeitos da incorporação na qualidade do coque produzido em forno piloto de coqueificação.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar os principais efeitos da incorporação parcial de moinha de carvão vegetal de eucalipto a uma mistura de carvões coqueificáveis, em coques produzidos em forno piloto de coqueificação. Além disso, também foram investigados os impactos resultantes da adição de duas diferentes frações granulométricas de moinha nas propriedades que definem a qualidade do coque.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar as duas frações granulométricas de moinha de carvão vegetal escolhidas assim como a mistura base de carvões utilizada, e os coques fabricados com a incorporação parcial da moinha, e correlacionar os dados das análises de caracterização das matérias-primas com os dados obtidos nas análises de caracterização dos coques;
- Definir qual das duas frações granulométricas de carvão vegetal pode ser melhor aproveitada na produção de coques em escala piloto e quais os limites de adição de cada uma delas, sem que haja o comprometimento da qualidade do coque;
- Utilizar algumas técnicas de caracterização que usualmente não são aplicadas em ambientes industriais (petrografia, porosimetria por intrusão de mercúrio e área superficial) e podem agregar informações importantes para o aprofundamento de comportamentos constatados nas análises rotineiras.

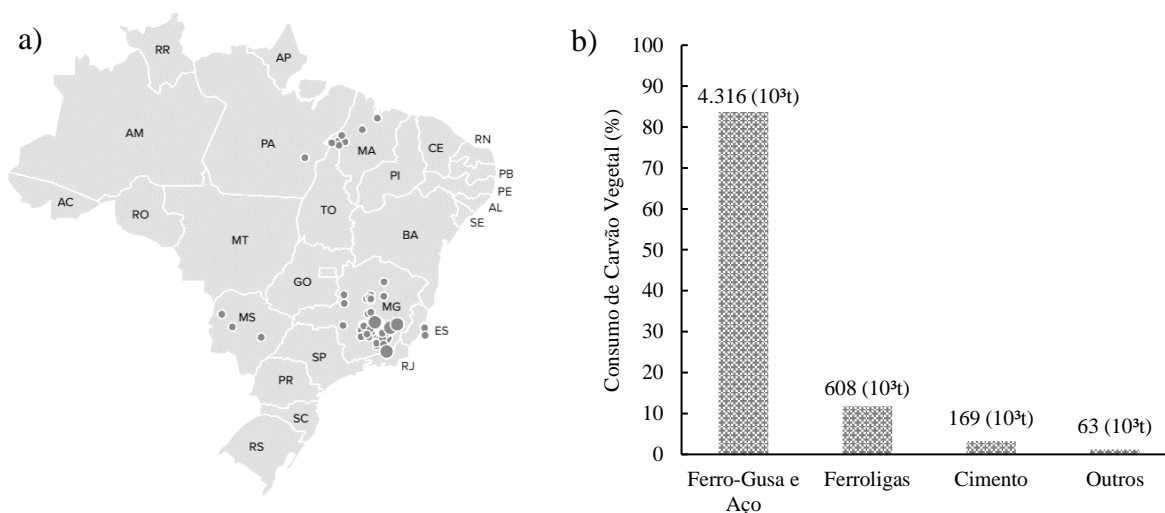
3. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi elaborada com base nos assuntos que relacionam os objetivos gerais deste trabalho aos temas que já foram estudados até o presente momento no que se refere ao uso de carvão vegetal, e também de outros aditivos carbonosos, no processo de coqueificação. As 4 seções principais tratam basicamente de: a siderurgia a carvão vegetal (3.1); aspectos da produção do carvão vegetal (3.2); carvão mineral (3.3); carvões para a siderurgia (3.4); coqueificação e o uso de aditivos no processo (3.5); coque (3.6).

3.1 SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL

Um dos maiores diferenciais da cadeia produtiva do aço no Brasil é sem dúvida o emprego do carvão vegetal. A maior parte do carvão vegetal é consumida em Minas Gerais (Figura 1a), devido à grande quantidade de produtores independentes de ferro-gusa, usinas integradas a carvão vegetal e indústrias de ferroligas, presentes no estado. A Figura 1b mostra o percentual e a quantidade (5.156 mil toneladas) de carvão vegetal consumidos pelo setor industrial em 2015, de acordo com cada tipo de indústria. O setor da siderurgia (ferro-gusa e aço) representa 83,7% do consumo, seguido pelo de ferroligas, 11,8%, e indústria cimenteira, 3,3%.

Figura 1 – a) Principais polos consumidores de carvão vegetal no Brasil; b) e consumo industrial por setor.



Fonte: IBÁ (2015).

Fonte: MME (2016).

Em 2015, 10% do aço brasileiro foi produzido a partir de carvão vegetal e foram cultivados 842,4 mil hectares de áreas de reflorestamento para a produção de carvão vegetal. O carvão vegetal usado pela maioria das usinas brasileiras provém de florestas plantadas próprias (86%), terceiros (10%) e resíduos florestais (4%) devidamente legalizados (IABr, 2016). Entretanto, algumas das técnicas ainda empregadas no Brasil para a carbonização desses recursos florestais são bem rudimentares, e acabam desperdiçando o calor gerado nos fornos assim como seus subprodutos.

A indústria siderúrgica brasileira iniciou-se no século XIX e até quase meados do século XX o carvão vegetal foi a única fonte termorreduzidora dos seus altos-fornos. Somente após o nascimento da Companhia Siderúrgica Nacional, passou-se a usar coque no Brasil. No entanto, foi a partir de 1965 que a siderurgia a carvão vegetal se expandiu devido a fatores como a ampliação do mercado de exportação de ferro-gusa, incentivos governamentais para o reflorestamento sustentável e expressivo aumento de custos de importação do coque e do carvão mineral (CGEE, 2015). Com o passar do tempo o Brasil se desenvolveu e o parque siderúrgico nacional avançou muito em termos de tamanho, produção e na criação de novos produtos. A indústria brasileira do aço conta com 29 usinas (14 integradas e 15 semi-integradas) e capacidade instalada de produção de aço bruto de 48,9 Mt/ano, sendo a 8ª maior produtora mundial e fabricando o equivalente a 33 Mt/ano (IABr, 2016).

Embora existam algumas usinas integradas a carvão vegetal no Brasil, a maior parcela do ferro-gusa brasileiro, fabricado a partir de carvão vegetal, é proveniente de produtores independentes e está concentrada em 5 estados: Minas Gerais (59,5%), Maranhão e Pará (30,0%), Espírito Santo (5%) e Mato Grosso do Sul (5,5%). Conforme De Paula (2014), o número de altos-fornos de produtores independentes vem caindo nos últimos anos (de 2009 a 2014, o número caiu de 163 para 148). No Brasil existem cerca de 125 indústrias que utilizam carvão vegetal no processo de produção de ferro-gusa, ferroligas e aço, considerando-se os produtores que não estão operando no momento, mas podem voltar a operar (IBA, 2015). A Tabela 1 apresenta a produção brasileira de ferro-gusa de usinas integradas e independentes.

Tabela 1 – Produção brasileira de ferro-gusa.

ANO	USINAS INTEGRADAS								PRODUTORES INDEPENDENTES		
	A Coque	% a	% b	A Carvão Vegetal	% c	% d	Total Integradas	% e	Carvão Vegetal	% f	TOTAL
2011	25.334.200	91,8	75,8	2.256.500	8,2	6,8	27.590.700	82,6	5.824.004	17,4	33.414.704
2012	24.482.000	91,3	75,7	2.318.790	8,6	7,2	26.800.790	82,8	5.548.051	17,2	32.348.841
2013	23.923.456	91,3	75,8	2.283.244	8,7	7,2	26.206.700	83,0	5.352.074	16,9	31.558.774
2014	24.599.200	91,4	77,0	2.313.692	8,6	7,2	26.912.892	84,2	5.035.952	15,8	31.948.844
2015	25.592.800	92,0	79,7	2.210.600	8,0	6,9	27.803.400	86,6	4.306.998	13,4	32.110.398

*a = % das integradas a coque sobre o total de produção das usinas integradas; b = % da produção das integradas a coque sobre o total da produção de ferro-gusa; c = % da produção das usinas integradas a carvão vegetal sobre a produção total das integradas; d = % da produção das usinas integradas a carvão vegetal sobre a produção total de ferro-gusa; e = % da produção das usinas integradas sobre a produção total de ferro-gusa; f = % da produção das usinas independentes sobre a produção total de ferro-gusa.

Fonte: SINDIFER (2015).

A existência de produtores independentes de ferro-gusa a base de altos-fornos a carvão vegetal no Brasil decorre de alguns fatores: a) custo de capital ao alcance de empreendedores de pequeno e médio porte; b) tecnologia de redução simples e dominada, com engenharia e detalhes de domínio público; c) processo capaz de utilizar parte das fontes de ferro e carbono não necessariamente adequadas aos grandes altos-fornos (hematitinha e carvão vegetal); d) disponibilidade de material lenhoso oriundo de abertura de fronteiras agrícolas, resíduos de florestas de celulose e de plantios (CGEE, 2010).

3.2 ASPECTOS DA PRODUÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

A produção do carvão vegetal se dá através de diferentes fornos e processos, como: forno circular de alvenaria (rabo quente ou forno circular modificado); forno retangular de alvenaria; processo de retorta (forno vertical contínuo); processo DPC; e processos em cilindros metálicos. Grande parte dos fornos que produzem carvão vegetal no Brasil, ainda são fornos de “rabo quente”. Algumas das principais características de cada forno podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais características dos equipamentos para produção do carvão vegetal em escala industrial.

Tipo de Forno	Forno de Rabo Quente	Forno Circular	Forno Retangular de Alvenaria	Forno Vertical Contínuo	DPC
Capacidade de produção típica (t/mês forno)	5	5 a 12	42	450	57
Quantidade típica de fornos de uma UPC	100	250	40	1	30
Produção típica de uma UPC (t/mês)	469	1.875	1.688	450	1.710
Investimento típico (R\$/t ano instalada)	14	22	237	648	250
Rendimento gravimétrico (% de t de CV/t de madeira seca)	25	25 a 39	30 a 37	35 a 40	35 a 40
Geração de derivados biocarboquímicos (kg/t de CV)	Muito baixa recuperação	Baixa recuperação	70 a 120	250	250
Participação na produção no Brasil em 2008	> 60%	~ 20%	> 10%	0%	0%
Carbono fixo no CV (%)	~73%	~83%	~83%	~85%	70 a 75%
Ciclo de produção (dias)	5 a 7 dias	5 a 6	11 a 13	ND	3
Vida útil (anos)	2 a 3	2 a 3	20 a 25 (estrutura) - 5 a 10 (paredes)	ND	ND

Fonte: Rizzo (2009).

No Brasil, o carvão vegetal é feito em sua maior parte pela carbonização de florestas de *eucalyptus*. Segundo Rezende (2006 *apud* Santos & Hatakeyama, 2012) o processo de carbonização da madeira de eucalipto para a geração do carvão vegetal pode ser dividido em quatro etapas básicas:

- I – Secagem: ocorre até 110°C, quando apenas a umidade é liberada;
- II – Torrefação: ocorre entre 110 e 250°C, sendo que, na temperatura de 180°C, tem início a liberação da água de constituição pela decomposição da celulose e hemicelulose. Pouco peso é perdido até 250°C. Forma-se o tiço ou madeira torrada;
- III – Carbonização: ocorre entre 250 e 350°C, e, com a intensificação da decomposição da celulose e hemicelulose, ocorre expressiva perda de peso, formando-se gás, óleo e água. Ao atingir a temperatura de 350°C, o carvão possui 75% de carbono fixo e se considera que a carbonização está praticamente completa;
- IV – Fixação: dos 350°C em diante, ocorre redução gradual na liberação de voláteis, principalmente gases combustíveis, continuando a fixação do carbono. Os principais produtos obtidos na carbonização da madeira e seus percentuais em base seca podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 – Produtos da carbonização da madeira, rendimento em % mássico.

% base seca								Total
Carvão (80% C _{fix})	33,0	Ácido Pirolenhoso	35,5	Alcatrão Insolúvel	6,5	Gases não condensáveis	25,0	100,0
		(Ácido acético)	(5,0)			(Hidrogênio – 0,63%)	(0,16)	
		(Metanol)	(2,0)			(CO – 34%)	(8,5)	
		(Alcatrão solúvel)	(5,0)			(CO ₂ – 62%)	(15,5)	
		(Água e outros)	(23,5)			(Metano – 2,43%)	(0,61)	
						(Etano – 0,13%)	(0,03)	
						(Outros – 0,81%)	(0,20)	

Fonte: Santos & Hatakeyama (2012).

A qualidade do carvão vegetal produzido é determinada por suas propriedades físicas e químicas: densidade, poder calorífico superior, resistência mecânica ou friabilidade, umidade e composição química (C_{fix}, CZ e MV). No entanto, a friabilidade do carvão vegetal — que varia em função da umidade da madeira, temperatura final de carbonização, taxa de aquecimento dos fornos e do diâmetro e comprimento da madeira — é uma das propriedades mais importantes para o seu manuseio, transporte e uso (CETEC, 1982).

Por apresentar alta friabilidade, o carvão vegetal sofre uma considerável degradação durante a sua produção e utilização, devido a abrasão e queda, e acaba se fragmentando em partículas menores. Em usinas siderúrgicas integradas com altos-fornos a carvão vegetal, durante o manuseio, desde a produção até a sua entrada no alto-forno, estima-se que sejam gerados em torno de 25% em peso de finos abaixo de 10 mm de diâmetro (OLIVEIRA, 1988 *apud* MACHADO & DE ANDRADE, 2004). Esses 25% estão distribuídos nas seguintes etapas: carvoeira (3,7%); carregamento e transporte (5,3%); peneiramento (9,7%); armazenagem (6,3%).

Grande parte dos finos de carvão vegetal, também denominados de “moinha” de carvão vegetal, é pouco usada nos processos normais de redução, devido a incorporação de impurezas (CETEC, 1982). Isso evidencia a importância de mais estudos que viabilizem o seu aproveitamento no processo siderúrgico, principalmente ao considerar os inúmeros produtores de pequeno e médio porte de ferro-gusa distribuídos no Brasil.

A moinha, fração fina que compõe a mistura de partículas de carvão vegetal (referência atual até 9,52 mm) é intrínseca a produção, mas limitada para uso nas usinas, precisa ter a

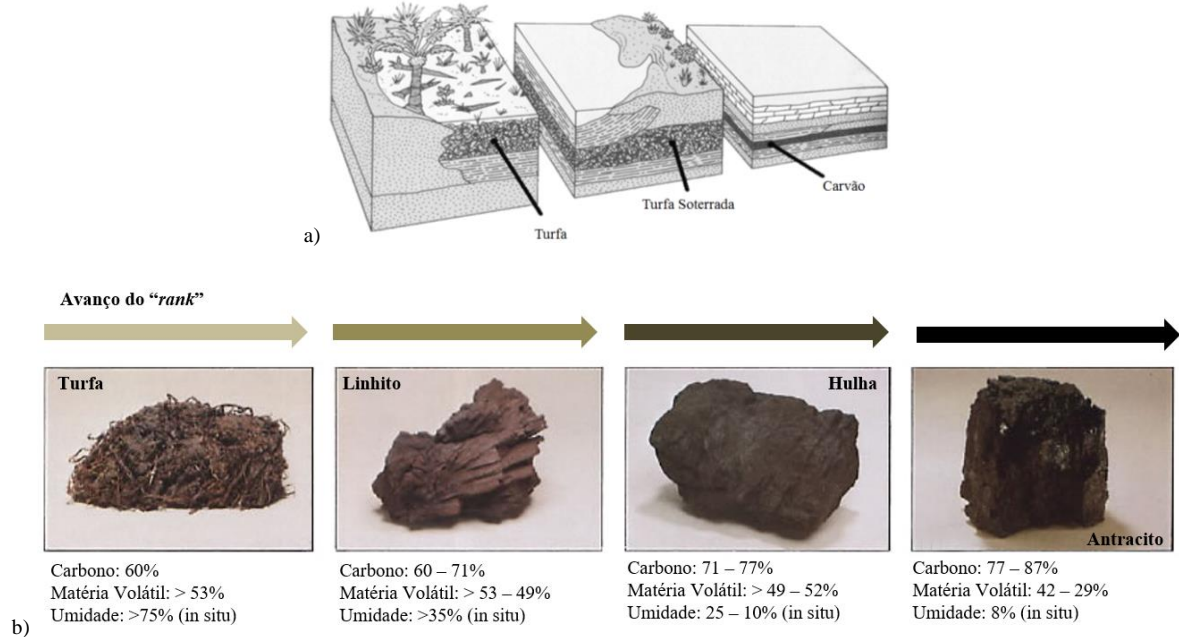
menor quantidade possível de contaminantes indesejáveis ao processo ao qual será empregada (RODRIGUEZ, 2010).

Dentre algumas das alternativas tecnológicas estudadas para a utilização de finos de carvão vegetal na siderurgia pode-se destacar a injeção através das ventaneiras dos altos-fornos (MACHADO & DE ANDRADE, 2004; MACHADO, OSÓRIO & VILELA, 2010; POHLMANN et al., 2016). A técnica de injeção de finos permite em usinas integradas uma economia na fabricação de ferro-gusa devido, principalmente, à redução do consumo de carvão bruto importado. Processos de aglomeração, sinterização, briquetagem, biorecarburação do aço em forno-panela e o uso na indústria cimenteira também podem ser alternativas para o uso de finos de carvão vegetal (CETEC, 1982). No entanto, o uso de moinha de carvão vegetal também pode encontrar uma boa aplicação na incorporação em misturas de carvões para a fabricação de coques em coquearias, briquetes, pelotização, etc.

3.3 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é uma rocha sedimentar orgânica formada por detritos vegetais solidificados. O acúmulo desses detritos ao longo do tempo em ambientes pantanosos deu origem ao que se chama de turfa, o primeiro estágio de transformação do carvão. Com o passar do tempo, o soterramento prolongado dessa matéria orgânica foi sendo afetado por uma série de processos químicos e físicos, sofridos desde a deposição até a consolidação dos sedimentos. Esse processo todo é conhecido como diagênese do carvão ou carbonificação. O estágio da transformação de um carvão, que pode ser associado com sua maturidade, determina suas principais características químicas e físicas (Figura 2).

Figura 2 – a) Formação do carvão; b) Avanço do *rank*.



Fonte: a) Borrego (2012); b) Underground coal (2016).

Segundo Suárez-Ruiz e Crelling (1991), as propriedades de um carvão podem ser relacionadas a três parâmetros geológicos independentes:

Rank – Representa o grau de metamorfismo ao qual a massa original de detritos vegetais (turfa) foi exposta durante sua história geológica. Depende da máxima temperatura ao qual foi submetida, da pressão e do tempo que permaneceu nessa condição. Para a maioria dos carvões presume a profundidade do soterramento e o gradiente térmico predominantes durante a carbonificação.

Tipo – Representa a natureza dos detritos vegetais dos quais a turfa tinha provido, incluindo a mistura de componentes vegetais (madeira, folhas, algas etc) envolvida e o grau de degradação ao qual foram sujeitas antes do soterramento. Os componentes individuais das plantas existentes no carvão, e em alguns casos fragmentos ou outros materiais derivados deles, são citados como macerais.

Categoria (grade) – O *grade* do carvão representa a dimensão ao qual a acumulação de resíduos vegetais foi mantida livre de contaminação por material inorgânico (matéria mineral), incluindo períodos antes do soterramento (i.e. durante a agregação da turfa), depois do soterramento e durante o avanço do *rank*. Um carvão com alto *grade* é, portanto, um carvão que independentemente do seu *rank* ou tipo, apresenta um baixo teor de matéria mineral e, conseqüentemente, um elevado teor de matéria orgânica.

O carvão é uma rocha heterogênea constituída de uma fração orgânica (majoritária) e outra inorgânica. A fração orgânica e seus constituintes inerentes é estudada e classificada pela petrografia, um ramo da petrologia que aplica essencialmente análises ópticas para caracterizar o carvão. Os constituintes orgânicos do carvão são chamados de macerais. Os constituintes inorgânicos são todos os elementos na forma mineral (principalmente Si, Al e Fe) além de elementos traços (exceto C, H, O, N e S) (ZENG, 2011). Os macerais de um carvão são classificados em três grupos principais, ou por apresentarem origem semelhante (grupo da liptinita) ou por diferenças no estado de preservação (grupo da vitrinita/huminita e grupo da inertinita).

Vitrinita/huminita – Macerais de origem majoritária de lignina e celulose, e minoritária de taninos e géis húmicos coloidais formados durante a diagênese por alterações térmicas. Derivados de tecidos estruturais de raízes, talos, ramos e folhas, têm estrutura química constituída principalmente por compostos aromáticos e hidroaromáticos em carvões de baixo *rank*. Com o aumento do *rank*, a aromaticidade, o ordenamento estrutural molecular e a condensação também aumentam. O termo huminita é utilizado para carvões de baixo *rank* (linhito a subbetuminoso) enquanto o termo vitrinita é empregado em carvões de médio e alto *rank* (betuminoso a antracito). No geral, o grupo de macerais da vitrinita/huminita é o que apresenta os maiores teores de oxigênio, ademais de ser o mais abundante na maioria dos carvões. Além disso, a vitrinita é um maceral susceptível à liquefação e tem comportamento reativo durante a carbonização, sendo o principal componente reativo em carvões coqueificáveis. O *rank* dos carvões é comumente expressado em termos da refletância da vitrinita. Em carvões de baixo e médio *rank* a refletância das vitrinitas apresenta coloração cinza intermediária (SUÁREZ-RUIZ & CRELLING, 1991; SMITH et al., 1994; BORREGO, 2012; THOMAS, 2013; WOODHEAD PUBLISHING, 2013).

Liptinita – Abrange todas as partes quimicamente diferentes das plantas como esporos, cutículas, paredes celulares de suberina, resinas e ceras polimerizadas, óleos e gorduras de origem vegetal, alguns produtos de degradação e produtos de geração secundária durante o processo de carbonificação. Os macerais da liptinita contêm os maiores teores de hidrocarbonetos, usualmente apresentam caráter de natureza alifática e são reativos durante a carbonização. Quando submetidos ao processo de coqueificação, contribuem muito com a fluidez e a produção de subprodutos carboquímicos (alcatrão e gases) devido ao alto teor de hidrogênio. Apresentam coloração escura sob luz refletida e têm a menor refletância entre os

grupos de macerais. Além disso, atuam como “amolecedores” durante o estágio plástico dos carvões e auxiliam na melhora das propriedades do coque quando associados à vitrinita.

Inertinita – grupo de macerais proveniente da matéria vegetal que foi fortemente alterada e degradada em condições oxidantes, antes de sua deposição, ou por reações de redução-oxidação e processos químicos e bioquímicos no estágio de turfa. Dentre os grupos de macerais são os que possuem a maior concentração de carbono e oxigênio, e a menor de hidrogênio. Os macerais da inertinita têm alto grau de aromatização e são constituídos principalmente por estruturas de caráter aromático, com grande reticulação. Os componentes deste grupo são os menos reativos na carbonização e apresentam coloração cinza ou branca-acinzentada, até amarelada, quando submetidos à reflexão em luz branca. A refletância é dependente da composição química dos macerais do grupo e a inertinita geralmente tem a maior refletância dentre os demais grupos (vitrinita e inertinita). As subdivisões dos macerais da inertinita dependem da presença ou não de estruturas vegetais, ou se elas representam material fragmentado.

Em termos de dureza, os diversos macerais e grupos de macerais reagem distintamente quando sob tensão. Enquanto a vitrinita é frágil e fratura com facilidade, a liptinita e a inertinita são mais duras e resistentes. Sendo assim, na britagem de um carvão é comum encontrar percentuais maiores de vitrinita concentrado em frações finas, e inertinita concentrada em frações mais grossas (THOMAS, 2013).

3.4 CARVÕES PARA SIDERURGIA

Os carvões minerais têm vital importância para a produção de aço através da rota de altos-fornos a coque, já que aproximadamente 70% de todo aço produzido anualmente no mundo, e 78,2% no Brasil, depende do carvão mineral (IABr, 2016; WSA).

A produção das usinas integradas a coque faz também com que o Brasil seja um grande importador de carvão mineral para uso siderúrgico. Conforme o MME houve uma queda de 4,7% no consumo de carvão para uso siderúrgico devido à desaceleração do setor em 2015. Até 2014, as importações de carvão metalúrgico e carvão vapor não eram divididas e os dados do MME divergiam consideravelmente dos apresentados pelo IABr. Segundo o IABr, em 2015, o volume das importações brasileiras de carvões alcançou a barreira de 21,5 Mt e o consumo de carvões, coqueificáveis e para PCI, somou respectivamente 10,37 Mt e 3,82 Mt.

As classificações internacionais de carvões, científicas e comerciais, normalmente baseiam-se em critérios químicos e geológicos, agrupando os carvões pelo *rank* ou através de propriedades de interesse. Tabelas de classificações de carvões para uso tecnológico em combustão costumam trazer valores de análise imediata, refletância da vitrinita, poder calorífico, fusibilidade das cinzas, comportamento térmico, enquanto tabelas para uso metalúrgico reúnem parâmetros aglutinantes e coqueificantes dos carvões (inchamento, contração e dilatação, fluidez) além de parâmetros físicos (índice de moabilidade).

No geral, as usinas costumam usar em suas misturas, de sete a dez carvões (RIZZO, 2009). Tais carvões têm diferentes origens, composição química e propriedades coqueificantes, e são classificados conforme seu teor de matéria volátil. Carvões sem propriedades coqueificantes também podem e costumam ser empregados parcialmente em misturas para coqueificação ou são injetados pulverizados através das ventaneiras dos altos-fornos. Os principais componentes das misturas coqueificáveis, costumam ser:

- Carvões baixo voláteis (B_v): apresentam teor de matéria volátil entre 14 e 22% (bsic). Proporcionam boa resistência mecânica ao coque, embora sejam limitados na mistura, pois podem causar aumento da pressão nas câmaras de coqueificação, danificando os refratários dos fornos;
- Carvões médio voláteis (M_v): apresentam teor de matéria volátil entre 22 e 31% (bsic). São os principais carvões da mistura, pois geralmente apresentam as melhores propriedades para coqueificação. Possuem amplo intervalo plástico, o que proporciona boa sobreposição de intervalos de temperatura durante a fluidez dos componentes da mistura;
- Carvões alto voláteis (A_v): apresentam teor de matéria volátil entre 31 e 40% (bsic). São carvões de baixo grau de carbonificação que conferem uma maior reatividade e menor resistência ao coque. São mais abundantes e, geralmente, têm alta fluidez;
- Carvão *soft*: o termo *soft* é empregado para carvões de menor custo de mercado, e que apresentam fracas propriedades aglutinantes ou alguma propriedade fora das especificações normais para o processo, tal como teor de cinza ou enxofre;
- Aditivos inertes: antracito, coque de petróleo, finos de coque e carvão vegetal são materiais carbonosos inertes que em determinadas quantidades e tamanho de partícula podem reduzir a formação de fissuras no coque;
- Aditivos reativos: piches, alcatrões, plásticos, são materiais reativos que agem nas propriedades plásticas da mistura geralmente aumentando a fluidez.

As características das misturas de carvões variam em cada empresa e são função da qualidade do coque que se deseja produzir. Conforme Jardim (2012), alguns valores de referência da siderurgia brasileiras estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Intervalo de propriedades dos carvões usados nas coquearias brasileiras.

$U_{(máx)}$	MV	$CZ_{(máx)}$	$S_{(máx)}$	$P_{(máx)}$	Refletância (Rm)	Fluidez (ddpm)	Dilatação	FSI
10%	14 – 35%	10 – 12%	0,8%	0,1%	1,10 – 1,20%	2,5 – 3,5	70 – 120	6

Fonte: Jardim (2012).

3.5 COQUEIFICAÇÃO E O USO DE ADITIVOS NO PROCESSO

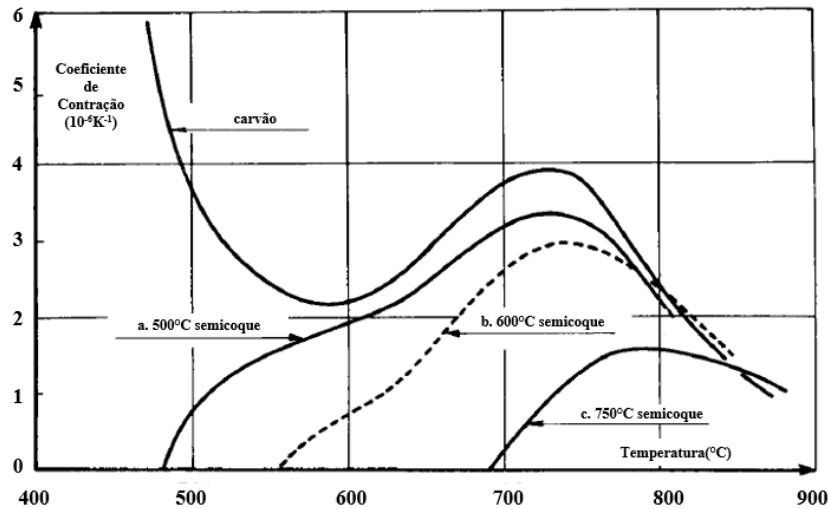
O processo de coqueificação realizado em fornos verticais inicia-se com o carregamento da mistura de carvões em forno preaquecido (1000 – 1200°C) e em ausência de ar. O carregamento é feito pela parte superior dos fornos e a carga de carvões desce por ação da gravidade de tremonhas que se movem sobre trilhos acima dos fornos. Logo, uma guia é utilizada para nivelar a carga e então o processo de aquecimento da mistura para a produção de coque segue. Durante o aquecimento da mistura, diversos fenômenos físicos e químicos ocorrem (desgaseificação, amolecimento, inchamento, ressolidificação e contração) até que a mistura de carvões se transforme no produto final, o coque. Mais informações podem ser encontradas em Loison, Foch & Boyer (1989).

O uso de aditivos e resíduos, inertes ou não ao processo de coqueificação, é uma prática antiga em coquearias. Antracito, coque de petróleo e semicoque foram bastante estudados e passaram a ser incorporados em baixos teores a misturas de carvões para produção de coque, depois que o efeito antifissurante ficou comprovado (DÍAZ, 1994; MARANHA, 2011). No entanto, conforme Loison, Foch & Boyer (1989), a incorporação de aditivos inertes ao processo de coqueificação sempre deve levar em conta alguns aspectos: a dispersão de ultrafinos em uma massa que não é muito fluída pode inibir a fusibilidade da mistura; duas partículas inertes que estão em contato uma com a outra não fundem juntas, então essa proximidade constitui-se em um ponto frágil. O primeiro efeito é diretamente proporcional a concentração de inertes, enquanto que o segundo é proporcional ao quadrado. Isso explica a redução na coesão do coque quanto a adição de inertes é aumentada excessivamente.

Dependendo do tipo de inerte adicionado a mistura de carvões, a taxa de contração do coque se altera de maneira diferente. A Figura 3 mostra os coeficientes de contração de três

tipos de inertes adicionados a uma mistura. Segundo Loison, Foch & Boyer (1989) existem inertes que:

Figura 3 – Influência da adição de três diferentes inertes no coeficiente de contração do coque.



Fonte: Loison, Foch & Boyer (1989).

a) reduzem o primeiro valor máximo da taxa de contração, porém não modificam as curvas de contração acima de 550°C. Esses inertes minimizam a fissuração de carvões A_v , mas como conservam a segunda taxa máxima de contração, não evitam que a fissuração continue ocorrendo no centro da carga. Consequentemente acabam comprometendo a produção de coques de alta qualidade, quando incorporados;

b) reduzem ambas as curvas de máxima e mínima contração por volta de 600°C, contudo não modificam a curva de máxima entre 700-750°C. Isso faz com que a fissuração na interface do coque e das paredes do forno seja amenizada, assim como inertes do tipo a), pelo mesmo mecanismo. Entretanto a variação na taxa de contração entre o valor mínimo a 600°C e o máximo a 700°C é acentuada, e, assim sendo, cresce a fissuração na região do centro da carga. Diferentemente dos inertes do tipo a), inertes do tipo b) não provocam melhora considerável nas propriedades mecânicas;

c) reduzem a taxa de contração em todas as temperaturas. Consequentemente combatem simultaneamente ambos mecanismos de fissuração, nas paredes do forno e no centro da carga. Por isso, esses inertes podem gerar coques de baixa tendência a fissuração (algo impossível em inertes do tipo a) e b)), no entanto, não podem causar um efeito considerável no primeiro mecanismo porque esse tipo de inerte deve ser limitado a teores de até 10% para que não haja prejuízos na coesão.

Pearson (1980) relacionou a refletância máxima da vitrinita de carvões coqueificáveis do oeste canadense com o a composição percentual de inertes. O ponto máximo da linha de razão ideal, em que a composição de inertes do carvão é a maior (chegando a 30%), ocorreu com a refletância da vitrinita sendo igual a 0,9. Os carvões que tinham valores de refletância acima e abaixo de 0,9 suportaram menores quantidades de inertes.

Nos últimos tempos diversos tipos de aditivos têm sido estudados para a incorporação em misturas de carvões para a coqueificação. A Tabela 5 traz alguns dos trabalhos realizados recentemente, e outros nos últimos 20 anos, com vários aditivos carbonosos. Já a Tabela 6 apresenta os trabalhos feitos somente com incorporação de carvão vegetal em carvões ou misturas, empregados na siderurgia, e os parâmetros preestabelecidos.

Tabela 5 – Estudos de aditivos e resíduos para a inserção em misturas de carvões.

Aditivo/Resíduo	Ano	Título do Trabalho
Biomassa	2013	<i>Evaluation of CO2-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends</i>
	2013	<i>Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal</i>
	2008	<i>Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties</i>
Pneu	2015	<i>Recycling tyre wastes as additives in industrial coal blends for cokemaking</i>
	2006	<i>Study on improving quality of coke co-coked with addition of waste tire</i>
Plásticos Recicláveis e Óleo de Cozinha	2016	<i>The effect of recycled plastics and cooking oil on coke quality</i>
Coque de Petróleo	2013	<i>Use of petroleum coke as na additive in metallurgical coke making</i>
	1997	<i>Characterization of petroleum coke as additive in metallurgical cokemaking. Influence on metallurgical coke quality</i>
Alcatrão	2010	<i>Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2 - a study of binary coal blends and specific additives</i>
Finos de PCI	2012	<i>The effect of additives on coking pressure and coke quality</i>
Briquetes	2016	<i>Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke</i>

Tabela 6 – Trabalhos com adição de carvão vegetal (cinza) e biomassa (branco) em misturas ou em carvões individuais nos últimos 15 anos.

	BHP ⁽¹⁾	CANMET ⁽²⁾	CSN ⁽³⁾	CANMET ^(4,5)		INCAR ⁽⁶⁾	GERDAU ⁽⁷⁾	INCAR ⁽⁸⁾	LaSid ⁽⁹⁾	GERDAU ⁽¹⁰⁾
Ano	2001	2008		2010	2012	2013	2014		2016	
Escala (P – Piloto; L - Laboratorial; I – Industrial)	P	L	P e I	P	P	L	P	L	L	P
Tamanho de Partícula (mm)	-2,0	-9,5+6,3 -0,25	-	-1,0+0,6	-9,5+6,4 -3,4+2,4 -0,07	-2,0 (94%) -2,0 (98%)	-2,83 (100%) -2,83 (70%)	-0,212+0,08 -0,08+0,02 -0,02	-4,0+3,0 -1,00	-2,83 (100%) -2,83 (70%)
Teores Adicionados (%)	5 - 10	2 - 5 - 10	2 - 4 - 6	2 - 3 - 5	0,75 - 1,50 - 2,25 - 3,00 - 5,00	2 - 4 - 8 - 12	2 - 5 - 10 - 15	3 - 5 - 8	2 - 4 - 8 - 12	
Carvão Individual/Mistura de Carvões	Mistura	Mistura 1: 25% B _v , 30% M _v , 45%, A _v Mistura 2: 20% B _v , 80% A _v Mistura 3: 30% B _v , 70% A _v	Carvão M _v	Mistura	Mistura	Mistura	Mistura	Carvões M _v de Baixa, Média e Alta Fluidez	Carvão M _v	Mistura
T _{final} de coqueificação (°C)	1020	1100	980	-	1200	1100	1200	-	1000	1200
Tipo de Forno / Capacidade do Forno	Parede Móvel / 400 kg	Forno Carbolite / 13,6 kg – Forno de soleira / 13,6 - 11,3 kg	Parede Móvel / 200 kg	-	Parede Móvel / 350 kg	Parede Móvel / 17 kg	Parede Móvel / 250 kg	-	Forno Resistivo / 1 kg	Parede Móvel / 250 kg
Densidade de carga (kg/m ³)	825	-	789	-	820-825	776 - 785	-	-	800	-
Análises Realizadas	DI ^{150/15} , DI ^{30/15} , M10, M40, I10, I20, CRI/CSR, Estabilidade, Dureza	Imediata, Elementar, Química das Cinzas, Fluidez, Dilatometria, Textura, CRI/CSR	Imediata, S, Fluidez, FSI, DI ^{150/15} , Tamanho Médio, CRI	TG	Imediata, Elementar, AQC, Macerais, Fluidez, Dilatometria, FSI, Pressão nas Paredes dos Fornos, Tamanho Médio, Densidade, I10, I20, I40, CRI/CSR, Estabilidade, Dureza	Imediata, Elementar, AQC, Granulométrica, Fluidez, Densidade de Carga, Textura Óptica, TG, DI ^{150/15} , DI ^{150/5} , CRI/CSR, Porosidade	Imediata, S, Química das Cinzas, Fluidez, CRI/CSR, DI	Imediata, Elementar, Macerais, Refletância, Fluidez, Textura Óptica	Imediata, Elementar, Química das Cinzas, Macerais, Área Superficial, TG, Textura Óptica, MEV	Química das Cinzas, Tamanho Médio, CSR, DI, S

Fonte: 1) BHP; 2) MacPhee et al.; 3) Da Silva et al.; 4) Ng et al.; 5) Ng et al.; 6) Montiano et al.; 7) Silva; 8) Guerrero et al.; 9) Flores et al.; 10) Da Silva.

Um dos primeiros trabalhos analisando a influência da adição de carvão vegetal foi feito por Sakurovs (2000), que avaliou o efeito da incorporação nas propriedades plásticas de um carvão, e verificou que a fluidez reduziu quanto maior foi o tamanho médio da partícula de carvão vegetal adicionada. Comportamento semelhante ao de outros aditivos inertes previamente estudados na coqueificação. Posteriormente, algumas pesquisas testando o uso em misturas para a coqueificação foram feitas em fornos piloto.

O trabalho preliminar realizado pela BHP, em 2001, não apresentou resultados promissores em relação a adição de carvão vegetal no processo de coqueificação. Embora o tamanho médio tenha aumentado, a resistência do coque resultante e o CRI/CSR foram fortemente deteriorados, desaconselhando a incorporação dos teores testados. No entanto, foi sugerida uma pesquisa mais detalhada a respeito da influência do tamanho de partícula do carvão vegetal e da inserção de teores mais baixos.

Posteriormente, em 2008, no CANMET, as conclusões expostas por MacPhee et al. (2009) foram que a introdução de carvão vegetal “fino” em uma mistura gera coques de baixa qualidade e isso poderia ser causa da alta concentração de óxido de cálcio assim como outros constituintes das cinzas do carvão vegetal que afetam na reatividade ao CO_2 . Além disso, dentro de um intervalo de variações pequenas da mistura, a composição não afeta a qualidade do coque e partículas maiores de carvão vegetal produzem coques melhores, prejudicando menos a sua qualidade. O uso de partículas maiores foi indicado como ponto de interesse para futuros trabalhos.

A incorporação de diversos tipos de biomassa realizada por Da Silva et al. (2008) nas misturas da Companhia Siderúrgica Nacional teve como conclusões que a biomassa de casca de farelos de soja crua, quando adicionada em até 4%, manteve inalterada a resistência mecânica a frio e a reatividade do coque. As sete biomassas testadas, com teor de introdução de 6%, alteraram a reatividade dos coques. Essa alteração foi mais significativa para o carvão vegetal e as cascas de soja, coco e macadâmia. A mistura com 6% de palha de arroz produziu um aumento no tamanho médio do coque sem alteração da resistência mecânica a frio, porém elevou o teor de cinzas. Os testes feitos em escala piloto foram confirmados posteriormente em escala industrial.

A avaliação da reatividade feita por Ng et al. (2010) no CANMET através de termogravimetria concluiu que coques preparados com a incorporação de 2% e 3% têm reatividade ao CO_2 similar à reatividade da mistura de carvões de referência (sem carvão vegetal). A incorporação de 5% de carvão vegetal na mistura, reduziu a temperatura inicial de

gaseificação e acelerou a cinética das reações a 1000°C. Também foi estimada a quantidade de redução das emissões de CO₂, caso 5% de carvão vegetal fosse usado em misturas para coqueificação, e encontrada uma boa correlação entre o índice de alcalinidade e a reatividade medida nos coques. Foi levantado que o índice de alcalinidade poderia ser usado para estimar a quantidade máxima de carvão vegetal a ser permitida na mistura, sem que houvesse um comprometimento das propriedades de resistência a quente do coque. No outro trabalho feito também por Ng et al. (2012), observou-se que a substituição de carvão mineral por carvão vegetal na mistura reduziu significativamente a pressão nas paredes dos fornos durante a coqueificação. A presença de carvão vegetal com tamanho de partícula entre -9,5+2,4 mm trouxe um aumento considerável no nível de finos de coque (*small coke* < 12,5 mm), enquanto que a adição de partículas “finas” manteve as propriedades de resistência mecânica a frio do coque (Estabilidade e Dureza ASTM e I₄₀ e I₁₀ IRSID) inalteradas, porém, com efeito prejudicial bem maior em termos de CRI/CSR quando partículas “finas” foram introduzidas na mistura.

Em trabalho realizado por Montiano et al. (2014) no INCAR, adicionando dois resíduos lenhosos (biomassa de castanheira e de pinheiro) a duas misturas usadas na coqueificação, concluiu-se que, independentemente do tipo de biomassa usada, houve uma queda na fluidez da mistura de acordo com o teor adicionado. A decomposição térmica também foi analisada e foi verificado que interações insignificantes ou nenhuma ocorrem entre a mistura de carvões e as biomassas durante o aquecimento. Ademais, também foi apurado que a densidade de carga se reduziu com o aumento da quantidade de biomassa na mistura e a qualidade do coque foi afetada quando 5% de biomassa foi adicionada, e isso foi acompanhado pelo aumento da porosidade dos coques. A adição dos resíduos estudados, sem nenhum tratamento prévio para o aumento da densidade foi recomendada a ser mantida em baixas proporções (< 2%).

Em 2014, em trabalho executado por Silva (2014) na GERDAU, foi notada novamente a influência danosa da adição de carvão vegetal nas propriedades plásticas da mistura bem como em parâmetros da qualidade do coque (CRI/CSR e DI). O tamanho de partícula afetou mais a resistência mecânica do coque a partir de 4%, quando a fração de carvão vegetal composta por partículas mais grosseiras, perdeu 4,6 pontos de DI. Uma queda semelhante só foi constatada quando 8% de carvão vegetal grosso (70% < 2,83 mm) foi incorporado. Em relação aos valores de CRI e CSR, houve um aumento e diminuição, respectivamente, proporcional ao teor de carvão vegetal adicionado. Não foi possível ver diferenças significativas para os valores de CRI e CSR nos tamanhos de partículas de carvão vegetal testados. Também foi confirmada uma

queda significativa do teor de enxofre dos coques somente a partir da adição de 4% de carvão vegetal.

No estudo conduzido por Guerrero et al. (2015) no INCAR, adicionando partículas de carvão vegetal, com tamanhos bem controlados, a bons carvões coqueificáveis foram reveladas diferenças significativas nas propriedades plásticas das misturas de carvão e carvão vegetal e na textura ótica dos semicoques correspondentes. A redução na fluidez do carvão com a inserção de carvão vegetal foi indicada como sendo dependente não apenas do *rank* do carvão e das propriedades de fluidez da vitrinita, mas também da quantidade de inertinita e da razão ideal de componentes reativos e inertes do carvão. Carvões com razão de macerais reativos e inertes maiores foram capazes de incorporar teores de carvão vegetal maiores já que o efeito em suas propriedades plásticas foi menos prejudicial. A redução na fluidez da mistura devido a adição de carvão vegetal foi relacionada ao tamanho de partícula do carvão vegetal. Quanto menores as partículas de carvão vegetal, maior foi a supressão da fluidez do carvão. Inserções de carvão vegetal no intervalo de partículas desse estudo causaram a diminuição nas texturas óticas dos semicoques que poderiam trazer qualquer aumento na reatividade, resultante da adição de biomassa. A incorporação de partículas “pequenas” de carvão vegetal, de tamanho similar a inertodetrinita, causou uma grande redução no tamanho dos componentes de textura ótica, quando comparada a adição de partículas maiores de carvão vegetal.

Em trabalho feito por Flores et al. (2015) em escala laboratorial no LaSid, foi comprovado que a adição de carvão vegetal a um carvão coqueificável em experimentos isotérmicos e não isotérmicos resultou no aumento da reatividade dos coques. O controle da quantidade e do tamanho de partícula do carvão vegetal foi fundamental para manter a reatividade dos coques dentro de certos limites. Sob gaseificação isotérmica, os coques com adição de 3% da granulometria fina (-1 mm) e 5% da granulometria grossa (-4+3 mm) se comportaram de maneira parecida. A influência do carvão vegetal na temperatura limite de gaseificação para produzir um coque similar ao de referência pareceu adequada somente com a adição de 3% de carvão vegetal grosso. Análises microscópicas também indicaram que as partículas de carvão vegetal foram completamente consumidas antes da matriz carbonosa do coque durante os testes de gaseificação. Como resultado de tal comportamento, foi levantado que o tamanho de partícula do carvão vegetal certamente prejudicaria a resistência do coque durante a gaseificação, fazendo com que quanto maiores as partículas de carvão vegetal, maiores as chances de fratura do coque. Devido a ambos efeitos, seria necessário otimizar o tamanho de partícula ideal do carvão vegetal adicionado para produzir coques com reatividade

e resistência mecânica aceitáveis. Além disso, baseado nas mudanças observadas causadas pela adição de carvão vegetal, qualquer tentativa de introdução em misturas de carvões sem prejudicar a reatividade do coque terá que enfrentar dois desafios: o aumento da área superficial disponível para gaseificação e a diminuição da ordem estrutural do coque. No ponto de vista dos pesquisadores, ambos aspectos podem ser contornados pela adição e seleção de biomassas apropriadas, pelo processo de carbonização e o recobrimento das partículas de carvão vegetal com aditivos adequados. A seleção adequada de carvões da mistura também teria papel importante no uso de carvão vegetal para a coqueificação.

No trabalho publicado por Da Silva et al. (2016) e efetuado na GERDAU, as conclusões atingidas pela adição de moinha de carvão vegetal em misturas de carvões para a coqueificação foram: a adição de carvão vegetal reduz o custo das misturas (fato que depende dos valores atuais de mercado) além de ser uma matéria-prima nacional, evitando a necessidade de grandes estoques nas empresas; o desgaste para britar o carvão vegetal é baixo devido à alta friabilidade do carvão vegetal; e o balanço ambiental é positivo.

Para Hanrot et al. (2009), o uso de carvão vegetal em misturas de carvões para coqueificação tem dupla vantagem: ser uma fonte carbonosa renovável e neutra no balanço de emissões de CO₂; e reduzir a temperatura da zona de reserva térmica do alto-forno devido ao aumento da reatividade do coque. Um decréscimo de 100 a 200°C na temperatura limite da reação de Boudouard ao usar carvão vegetal é esperado. A adição de 3% de carvão vegetal, em uma mistura carregada por gravidade e com fluidez suficiente, mantém as propriedades do coque a um nível satisfatório, porém reduz a temperatura de gaseificação em 100°C.

3.6 COQUE

O coque usualmente é produzido em fornos de coqueificação com recuperação de subprodutos ou sem (fornos com aproveitamento de calor para geração de energia). Coques com alta qualidade para altos-fornos devem ter algumas características importantes: baixo teor de umidade, poucas impurezas e cinzas, alta resistência e baixa reatividade, além de distribuição granulométrica uniforme. Essas características são conferidas através da seleção adequada da mistura de carvões e pela otimização das condições de coqueificação (tamanho de partícula, densidade de carga e taxa de aquecimento do forno) (LUNDGREN, 2010). Segundo Nakamura (*apud* Diez, Alvarez & Barriocanal, 2002) a resistência após reação do coque (CSR) depende 70% da mistura e cerca de 30% das condições de processo da coqueificação.

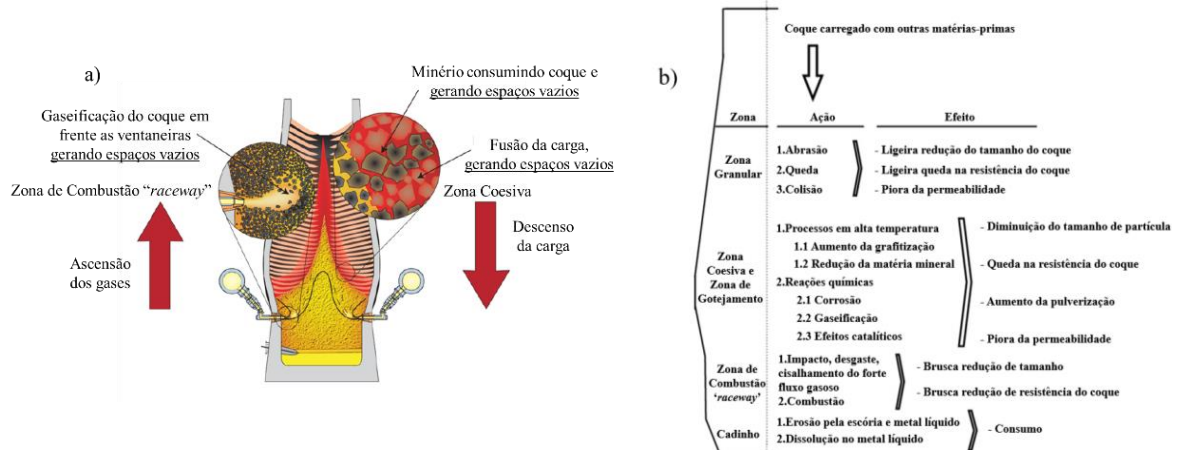
3.6.1 O que é o coque e suas funções no alto-forno

O coque é um material sólido de estrutura porosa, infusível e frágil, porém com alta resistência mecânica. Produto da carbonização de carvões, é utilizado como matéria-prima em grandes altos-fornos. Segundo Babich et al. (2008) e Geerdes, Toxopeus & Vliet (2009), o coque tem funções fundamentais dentro dos reatores, pois atua como:

- combustível, fornecendo calor para as reações químicas endotérmicas de redução do minério de ferro, assim como para o preaquecimento e fusão da carga, e também para o aquecimento dos produtos líquidos;
- agente redutor, produzindo e regenerando gases (essencialmente CO, CO₂, H₂ e N₂) para a redução dos óxidos ferrosos;
- suporte permeável, agindo como o único material sólido no alto-forno que sustenta a carga metálica e fornece um leito permeável necessário para que gases transpassem e ascendam pela cuba do alto-forno e para o gotejamento da escória e do metal líquido até o cadinho;
- carburizador, provendo o carbono para o metal líquido;
- filtro, retendo a fuligem e a poeira transportada pelos gases que são geradas no cadinho do alto-forno.

No alto-forno, é o consumo de coque que faz com que espaços vazios sejam criados e a carga se mova dentro do reator. Esses espaços são originados de maneira distinta, dependendo da zona do alto-forno, como podem ser vistos na Figura 4a. Além disso, como o alto-forno apresenta um perfil térmico interno e estrutural heterogêneo, os mecanismos de degradação que o coque está sujeito também variam de acordo com as regiões do alto-forno. A Figura 4b mostra as ações que o coque está sujeito e os efeitos resultantes em cada uma das zonas.

Figura 4 – a) Consumo de coque no alto-forno; b) Processos de degradação do coque no alto-forno.



Fonte: a) Geerdes, Toxopeus & Vliet (2009); b) Li et al. (2014).

Na zona de carregamento, fraturas e desgaste por abrasão ocorrem devido à queda do coque da tremonha. Já na zona granular, o coque permanece quase inalterado, separado entre as camadas intercaladas de minério e coque, porém sua degradação se dá principalmente por abrasão (por causa do carregamento mecânico) e leve gaseificação. Na zona coesiva, o contato entre os materiais amolecidos, e parcialmente fundidos, e o coque se torna mais intenso, aumentando o desgaste mecânico na superfície externa das partículas de coque. É na zona de gotejamento que as partículas de coque têm uma função ativa e fundamental na redução dos óxidos ferrosos remanescentes e aumentam o teor de carbono do ferro através da dissolução do carbono do coque no banho metálico. Na zona de combustão, a energia cinética do sopro cria uma cavidade em frente a cada ventaneira e as partículas de coque circulam em alta velocidade nessa região semivazia enquanto são gaseificadas com outros redutores (carvão, óleo e gás natural). Poeira e fuligem são transportadas para cima pelo fluxo gasoso. Coque e finos de carvão que são gerados na zona de combustão se gaseificam por completo ou são soprados para fora da zona de combustão para o leito de coque. Finalmente, no cadinho, uma zona quase estagnada se cria no centro do forno, chamada de homem morto. Nessa zona, metal líquido e escória se acumulam. A Tabela 7 resume as principais funções do coque em cada zona do alto-forno assim como os mecanismos de degradação e os requisitos necessários (GEERDES, TOXOPEUS & VLIET, 2009).

Tabela 7 – Funções, mecanismos de degradação e requisitos do coque de cada zona do alto-forno.

Zona do alto-forno	Função do coque	Mecanismo de degradação do coque	Requisitos do coque
Zona de carregamento		- Impacto - Abrasão	- Distribuição granulométrica uniforme - Resistência à fratura - Resistência à abrasão
Zona granular	- Dar permeabilidade aos gases	- Deposição de álcalis - Solicitação mecânica - Abrasão	- Tamanho e estabilidade - Resistência mecânica - Resistência à abrasão
Zona coesiva	- Suportar a carga - Dar permeabilidade aos gases	- Gaseificação pelo CO ₂ - Abrasão	- Distribuição granulométrica - Baixa reatividade ao CO ₂ - Alta resistência após reação
Zona de gotejamento	- Escoar a escória e o metal líquido	- Gaseificação pelo CO ₂ - Abrasão - Ataque dos álcalis e reações das cinzas	- Distribuição granulométrica - Baixa reatividade ao CO ₂ - Resistência à abrasão
Zona de combustão	- Geração de CO	- Combustão - Coque térmico - Grafitização - Abrasão e Impacto	- Resistência à choque térmico e solicitação mecânica - Resistência à abrasão
Cadinho	- Suportar a carga - Escoar a escória e o metal líquido - Carburar o metal líquido	- Grafitização - Dissolução no metal líquido - Solicitação mecânica	- Distribuição granulométrica - Resistência mecânica - Resistência à abrasão - Solubilização do carbono

Fonte: Geerdes, Toxopeus & Vliet (2009).

Segundo Li et al. (2014), a resistência do coque cai significativamente durante seu descenso no alto-forno, ocasionando uma série de problemas: a) na zona granular, a redução da resistência do coque aumenta a geração de partículas finas de coque e poeira, fazendo que a resistência ao fluxo gasoso ascendente seja maior; b) na camada de coque da zona coesiva, a geração de finos de coque também faz com que haja um aumento da resistência ao fluxo gasoso, que por sua vez afeta a distribuição gasosa na tubulação levando a arreamentos e engaiolamentos da carga; c) na zona de gotejamento, finos de coque e ferro fundido se unem dificultando a fusão nesta zona; d) na zona das ventaneiras, causa a redução da profundidade da zona de combustão e o aumento da altura da zona, e a permeabilidade piora com a deposição de metal líquido fundido e escória sob as ventaneiras, queimando-as e bloqueando-as; e e) no cadinho, o ar não consegue atingir o centro do cadinho, reduzindo a temperatura do cadinho e deteriorando a fluidez do metal líquido e da escória.

3.6.2 Testes de caracterização do coque

Testes de caracterização existem para quase todas as características físicas do coque, mas o significado das diversas propriedades para propósitos específicos e a dependência das características do carvão e do processo de carbonização empregados não são geralmente reconhecidos (MAYERES *apud* CALLCOTT & CALLCOTT, 2008). Os testes rotineiramente empregados visam garantir as propriedades químicas e físicas para que a operação do alto-forno não tenha a marcha prejudicada.

Análises químicas

A caracterização química básica do coque é feita, assim como para carvões, através de análise imediata e análise elementar. No geral, os parâmetros químicos de qualidade do coque mais importantes e controlados são os teores de cinzas, enxofre e matéria volátil.

As cinzas do coque são oriundas da matéria mineral dos carvões e, em quantidades elevadas, reduzem o teor de carbono disponível no coque além de acarretarem na geração de mais escória dentro do alto-forno. Mais escória, significa mais energia necessária para a sua fusão e maiores quantidades de fluxantes para torná-la líquida (GEERDES, TOXOPEUS & VLIET, 2009).

O enxofre presente no coque também provém dos carvões, logo seu controle é feito através da cuidadosa seleção dos carvões da mistura. Como o enxofre no carvão está distribuído entre a matéria orgânica e as cinzas, e a maior parte da volatilização acontece somente acima dos 1400°C, a solução mais simples e viável para limitar o teor no coque é o controle dos carvões da mistura. No entanto, a dessulfuração também pode ser feita em temperaturas mais baixas (~700°C) se a carbonização for realizada sob fluxo de hidrogênio ou vapor de água e se os pedaços forem suficientemente pequenos para que o gás de arraste se difunda até o interior (LOISON, FOCH & BOYER, 1989).

A matéria volátil dos coques serve como indicativo se o processo de coqueificação foi bem realizado. Coques costumam ter teores de matéria volátil entre 0,5 e 2%. Segundo Loison, Foch & Boyer (1989), enquanto os carvões divergem consideravelmente em seu teor de matéria volátil, alguns semicoques feitos sob as mesmas temperaturas têm o teor de matéria volátil bastante semelhante. Essas diferenças são ligeiramente maiores para carvões ricos em oxigênio, o que é explicado pela contribuição da massa relativamente elevada do CO e da H₂O na matéria volátil residual. A Tabela 8 traz alguns dos principais parâmetros de qualidade do coque para uso em grandes altos-fornos e seus intervalos de aceitação em diferentes países.

Tabela 8 – Principais parâmetros de qualidade do coque para uso em altos-fornos em diversos países.

PARÂMETRO	BR*	AU	GBR	FIN	EUA	CHN	RUS	UCR
Cinzas	10,5 (9,9-11,5)	12,0	10,5 (10,0-11,0)	9,25 (9,0-9,5)	8,25 (8,0-8,5)	13,5	11,45 (10,7-12,2)	11,5
Enxofre	0,6	0,4	0,6 (0,5-0,7)	0,6 (0,5-0,7)	0,8 (0,7-0,9)	0,6	0,75 (0,4-1,1)	1,29
Matéria Volátil	-	1,2	0,85 (0,7-1,0)	0,45 (0,4-0,5)	0,8 (0,4-1,2)	1,25 (1,0-1,5)	0,75 (0,4-1,1)	1,0
M40	-	85,0	83,75 (80,0-87,5)	81,5 (76,0-87,0)	87,0	88,0 (86,0-90,0)	69,0 (68,0-70,0)	69,0
M10	-	6,0	6,8 (5,7-7,9)	5,9 (4,9-6,9)	5,8	6,0 (5,0-7,0)	8,75 (8,5-9,0)	8,6 (7,6-8,6)
CSR	>65	>70	>62	>65	>65	>68	>48	<35
CRI	<24	<20	<27	<25	<22	<26	<34	>42

*BR = Brasil, AU = Austrália, GBR = Grã-Bretanha, FIN = Finlândia, EUA = Estados Unidos, CHN = China, RUS = Rússia, UCR = Ucrânia.

Fonte: Gulyaev, Barskii & Rudnitskii (2012); *D'Abreu (2009).

Além das análises químicas de caracterização, análises mecânicas, ópticas e físico-químicas, da estrutura e do comportamento do coque, também costumam ser realizadas. A seguir serão abordadas algumas dessas análises e como elas podem se associar aos mecanismos de degradação do coque.

Porosimetria

A porosidade é medida através de métodos de contagem, manuais ou automatizados, ou penetração volumétrica. A precisão analítica dos métodos de contagem é melhor quanto maior o número de medidas. Nesses métodos costumam ser contados: número de poros, perímetro dos poros e espessura das paredes. É difícil relacionar propriedades do coque à porosidade, mas algumas vezes é possível associá-las à natureza do carvão de origem e à carbonização. Algumas relações podem ser encontradas entre a resistência e os poros grandes. É possível aumentar a porosidade dos coques aumentando a taxa de aquecimento do forno ou reduzindo bastante a densidade de carga. Ambas ações afetam a habilidade de aglomerar efetivamente os materiais inertes e infusíveis na matriz do coque (CALLCOTT & CALLCOTT, 2008).

Coques com poros de parede grossas fraturam menos facilmente, e também friccionam menos que coques com poros de parede fina. No entanto, poros com paredes finas são melhores para o alto-forno. A porosidade do coque no alto-forno é aproximadamente 55%.

A porosimetria de penetração, assim como a contagem visual do número e das dimensões dos poros, traz uma medida do volume efetivo dos poros e é feita forçando mercúrio ou hélio sob pressão em uma amostra fragmentada de coque. Microporosidade (poros abaixo

de 5-10 nm) e macroporosidade (poros entre 10 nm e 20 μm) são estudados usando porosimetria de intrusão de mercúrio. O grau ao qual o fluido penetra no coque tem analogia com a reação de consumo de CO_2 . Se o CO_2 não consegue penetrar no coque então as reações superficiais são favorecidas e sua redução de tamanho se dá lentamente. Entretanto, se o CO_2 consegue penetrar fundo no coque, as reações com o carbono também acontecem dentro do coque fazendo que seu consumo seja mais rápido.

Área superficial

A área superficial de materiais carbonosos porosos e grafites é geralmente determinada pela adsorção de gás, medida através da teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET), uma das primeiras teorias a descrever a adsorção de gases através de multicamadas para uma enorme gama de materiais sólidos, porosos ou não.

A área superficial está ligada à reatividade do coque. No entanto, ainda não é claro se as principais reações de gaseificação do coque ocorrem em sua superfície, progredindo em direção ao interior ou no interior. Uma das principais considerações é se os gases necessários para as reações e os gases produzidos durante a reação estão disponíveis livremente para migrarem para dentro ou para fora do coque (CALLCOTT & CALLCOTT, 2008).

Análise petrográfica

A carbonização de misturas de carvões produz coques, que por sua vez apresentam uma ampla variedade de texturas microscópicas. O termo “textura” está relacionado a propriedades ópticas carbonosas enquanto o termo denominado “estrutura”, com a quantidade e o tamanho dos poros e das paredes do coque. Muitas propriedades do carbono como sua capacidade de se grafitizar, reatividade ao CO_2 em altas temperaturas e resistência são relacionadas às propriedades ópticas das formas carbonosas do coque. Texturas isotrópicas do coque são mais reativas que texturas anisotrópicas. De maneira geral, quanto mais alto o grau de anisotropia óptica, menor a reatividade.

As características petrográficas do coque revelam muito a respeito de sua composição e estrutura e podem ser usadas para avaliar sua formação e comportamento. Industrialmente, a petrografia de coque é usada no controle de qualidade e na solução de problemas (SUÁREZ-RUIZ & CRELLING, 1991).

Reatividade e resistência após reação (CRI/CSR)

A reatividade e a resistência após reação (CRI/CSR) são dois dos parâmetros de maior importância na avaliação da qualidade do coque para uso em grandes altos-fornos. Existe uma correlação bem aceita entre ambos parâmetros, todavia desvios da linearidade podem ocorrer devido a diferenças dos efeitos catalíticos da matéria mineral, principalmente o teor de Fe_2O_3 . Sakurovs, French & Grigore (2012), avaliaram o efeito do teste padrão NSC de reatividade, desenvolvido pelos japoneses, na mineralogia do coque e verificaram que a gaseificação com CO_2 altera as quantidades de quase todos os componentes da matéria mineral dos coques reduzindo principalmente a fração de material amorfo com um aumento concomitantemente de mulita. Qualquer tentativa de relacionar a reatividade NSC com a composição da matéria mineral precisa incluir a propensão da matéria mineral ser alterada durante o teste de reatividade.

Testes feitos em laboratório também têm fornecido boa representatividade na estimativa dos valores de CRI e CSR, como por exemplo o teste ECE-INCAR (MENENDEZ, ALVAREZ & PIS, 1999). Atualmente, novas maneiras de determinação estão sendo estudadas, visando obter a mesma equivalência do teste padrão de CRI/CSR desenvolvido pelos japoneses da NSC, alterando para isso alguns parâmetros como: tempo de análise, temperatura de reação e a granulometria da amostra de coque (MACPHEE et al., 2013; BERKUTOV et al., 2015; WANG et al., 2016). No entanto, alguns autores criticam que os testes convencionais existentes de resistência a quente não dão garantia real do desempenho do coque em alto-forno.

Testes de resistência mecânica a frio

Os testes de tambor têm sido utilizados há anos por sua simplicidade e praticidade na hora de fornecer dados sobre a resistência mecânica de coques. Segundo Andriopoulos, Dukino & Sakurovs (2002) a maioria dos mecanismos de fratura observados em testes de resistência mecânica de coques em tambor se deve às quedas ocasionadas dentro dos tambores. A ausência das quedas causaria uma degradação mínima para os coques. Por isso, alguns autores contestam os índices de resistência de tambor que associam a abrasão a outros mecanismos de fratura, uma vez que a abrasão não é medida de maneira direta. Os testes de tambor mais utilizados e seus principais parâmetros podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros dos principais testes de tambor.

Índice	Massa de amostra (kg)	Tamanho Inicial (mm)	Malha das Peneiras (mm)	Tambor (mm)	Hastes (mm)	Velocidade (rev/min)	Nº de rev.	Índices
ASTM	10	-75+50,8	Abertura quadrangular (75,63,50,38,25,6.3)	Cir: 910 Com: 457	Duas 51 x 6	24	1400	Estabilidade: %+25 mm Dureza: %+6,4 mm
MICUM	25	+20	Abertura circular (40,20,10)	Cir: 1000 Com: 1000	Quatro 100 x 10	25	100	M40 = %+40 mm M10 = %-10 mm
IRSID*							500*	I20 = %+20 mm I10 = %-10 mm
JISa	10	+50	Abertura quadrangular (25,15)	Cir: 1500 Com: 1500	Seis 250 x 9	15	30	DI ³⁰ ₅₀ = %+50 mm DI ³⁰ ₁₅ = %+15 mm
JISb		+25					150	DI ¹⁵⁰ ₅₀ = %+50 mm DI ¹⁵⁰ ₁₅ = %+15 mm
SBRC	15	+16	Abertura quadrangular					K

*Continuação do teste MICUM, retornando o material após 100 rev., até 500 rev.; cir = circunferência; com = comprimento.

Fonte: Andriopoulos, Dukino & Sakurovs (2002).

A abertura da malha da peneira usada para determinar os índices de cada teste interfere no grau de influência de dois dos principais mecanismos de degradação do coque: abrasão e fratura. Índices baseados em abertura de malhas pequenas, tais como o de dureza ASTM, MICUM (M10), IRSID (I10) e SBRC (K), são considerados indicadores de abrasão enquanto que índices baseados em peneiras com aberturas de malha maiores, como JIS (DI¹⁵⁰₅₀ DI³⁰₅₀) e MICUM (M40), são mais indicados para fraturas por impacto (ANDRIOPOULOS, DUKINO & SAKUROVS, 2002).

Grande parte das pesquisas sobre o efeito da espessura da parede do poro e das propriedades de resistência mecânica do coque foram feitas nos anos 70, início dos anos 80. No entanto, recentemente, técnicas avançadas de mecânica da fratura por fractografia que eram utilizadas apenas em materiais “homogêneos”, como aço e cerâmicos, têm sido empregadas para entender o comportamento de fraturas e tensões as quais os coques estão expostos. Roest, Lomas & Mahoney (2015) realizaram enforamentos em forno piloto em dois carvões individuais diferentes e conseguiram rastrear a origem das fraturas além de sugerirem que tipo de fratura ou solitação os coques foram sujeitos, bem como a intensidade da força e a direção das tensões. A Tabela 10 traz uma lista de mecanismos de falhas observados por fractografia de coque.

Tabela 10 – Fragilidades microestruturais e mecanismos de falha observados em fratrografia de coque.

Mecanismo de Falha	Descrição
Crescimento externo da fissura	Perfil de fissura existente formado no coque durante sua produção
Fratura concóide	Quebra de um material frágil quando a fratura não percorre nenhum plano natural de separação
Falha por sobrecarga	Falha instantânea catastrófica de um material, frequentemente devido a um impacto repentino, e que resulta no material apresentando um comportamento frágil
Fissura transgranular	Fissura por clivagem através de um grão
Fissura intergranular	Fissuras que ocorrem em volta do grão
União/Englobamento do Inerte	Quão bem o inerte ou a matéria mineral estão ligados fisicamente à microestrutura do coque
Tamanho do Inerte	O tamanho do inerte e o grau com que ele está ligado à microestrutura podem ter efeitos significativos nas propriedades do coque
Crescimento interno da fissura	Termo criado para descrever fissuras encontradas em componentes derivados de macerais reativos na face fraturada
Poros aglomerados	Medido como a área percentual do total de faces fraturadas analisadas
Ruptura da parede dos poros e vazios aglomerados	Medido como a área percentual do total da face fraturada analisada. Realizado considerando o poro como um resultado direto da fase plástica e gerado em componentes derivados de macerais reativos do coque. O vazio não é necessariamente gerado durante a fase de coque mas pode ser o resultado de uma interação inerte com outras secções da microestrutura, resultando em vazios ou regiões vazias em termos de sub-micron.
Porosidade na interface de componentes derivados de macerais reativos e inertes	Registrado como a porcentagem presente no limite entre os componentes derivados de macerais reativos e os componentes derivados de macerais inertes. Isso foi considerado como o principal parâmetro nas análises de resistência do coque.

Fonte: Roest et al. (2015).

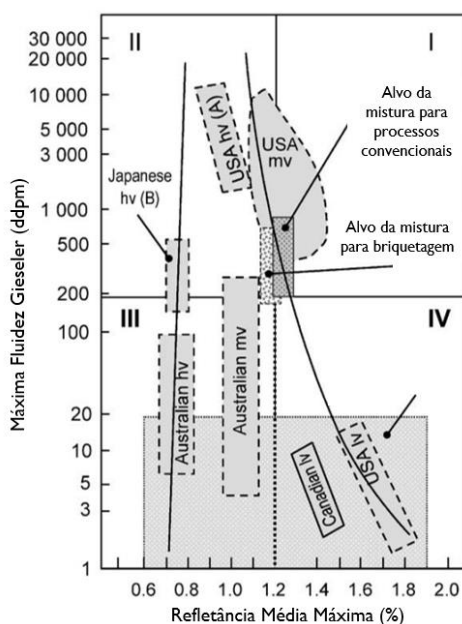
3.6.3 Modelos de previsão de qualidade do coque

O emprego de modelos matemáticos para a prever parâmetros da qualidade do coque não é recente e talvez seja uma das aplicações de maior êxito do uso da petrografia na produção de coques. A previsão através da petrografia é feita através de três passos: o primeiro envolve a identificação dos grupos de macerais dos carvões, depois ocorre a classificação através de categorias (reativos, inertes e semi-inertes) e, por fim, o *rank* é determinado pela refletância da vitrinita, para que seja estimada a resistência do coque. Uma boa revisão bibliográfica a respeito de diversos modelos de previsão foi feita por Diez, Alvarez & Barriocanal (2002).

Um dos primeiros modelos para previsão de qualidade do coque foi desenvolvido pelos russos em 1957. Alguns anos mais tarde foi proposto o primeiro modelo de estabilidade do coque ASTM, elaborado por Schapiro. Esse modelo veio então a ser remodelado por Schapiro e Gray usando dados de carvões usados pela U.S. Steel e teve grande disseminação por considerar o índice de inertes (CBI – *Composition balance index*), um parâmetro aglutinante, e o índice de resistência (SI – *Strength index*), um parâmetro do *rank*, como índices aditivos, evitando a necessidade de testes em escala piloto.

Outro modelo de previsão da qualidade do coque bem conhecido foi criado pela Nippon Kokan (NKK). Esse método agregou a refletância da vitrinita à fluidez máxima medida através do plastômetro de Gieseler. No diagrama, construído como função desses dois parâmetros, o ponto caracterizando a mistura de carvões precisa estar no retângulo definido pelos limites de refletância (1.2 e 1.3) e máxima fluidez (entre 60 e 1000 ddpm para $DI^{30}_{15} \geq 90$ e entre 200 e 10000 ddpm para $DI^{30}_{15} \geq 92$). Com isso, a qualidade do coque é garantida para o uso em alto-forno. O diagrama de Miyazu, Okuyama e Fukuyama (MOF) também divide os carvões em 4 quadrantes. Os carvões do I e II quadrantes fornecem fluidez adequada a mistura enquanto que carvões do IV são usados para ajustar o *rank* da mistura. Os carvões do III quadrante, de baixo *rank*, têm pouca fluidez e são usados apenas como fonte de carbono para a mistura (Figura 5).

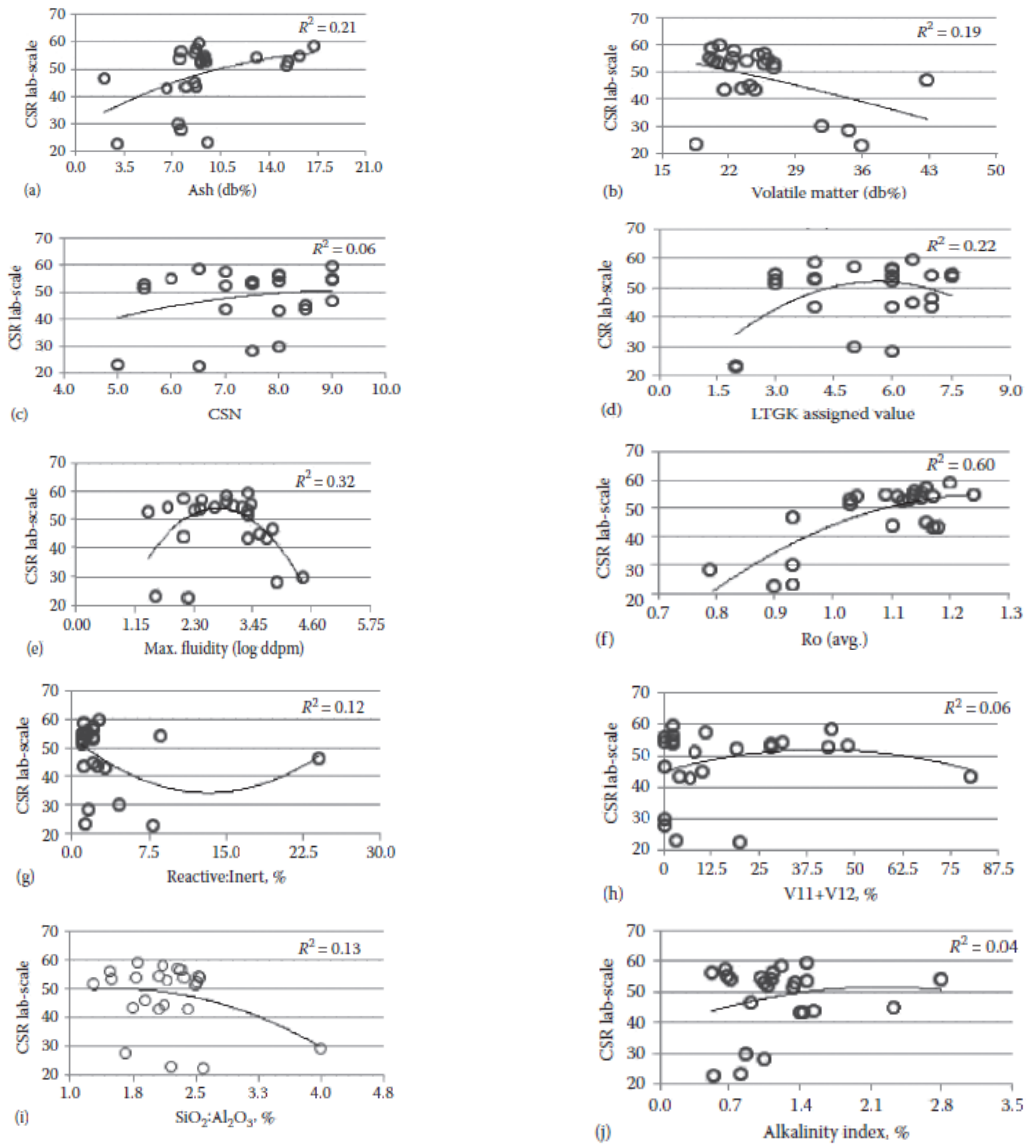
Figura 5 – Diagrama de Miyazu, Okuyama e Fujuyama (MOF).



Recentemente um novo modelo de previsão da qualidade do coque, chamado de potencial coqueificante do compósito ou CCP (sigla para *composite coking potencial*), baseado na estimativa do CSR e nas propriedades dos carvões, foi desenvolvido por Tiwari, Banerjee & Saxena (2013) para garantir a compatibilidade de um carvão ou uma mistura para a coqueificação, e também para simplificar os critérios de seleção de carvões. O modelo tem como objetivo otimizar a proporção de carvões *prime* (carvões com boas propriedades para uso em coqueificação e geralmente com custo mais elevado) em misturas — que são influenciadas por diversas propriedades coqueificantes — e tem sido usado para elaborar misturas em coquearias sem recuperação de subprodutos, a partir de carvões mais baratos, sem comprometer a qualidade mínima necessária do coque para uso em alto-forno. O modelo CCP de seleção de

misturas é mais robusto que os modelos antigos. A Figura 6 traz alguns dos efeitos observados das propriedades dos carvões na resistência após reação do coque (CSR) em testes realizados em forno piloto a partir de 24 carvões.

Figura 6 – CSR vs: a) Cinzas; b) Matéria Volátil; c) CSN; d) LTGK; e) Máx Fluidez; f) Refletância da vitrinita; g) Reativos/Inertes; h) V11+V12; i) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; j) Índice de alcalinidade.



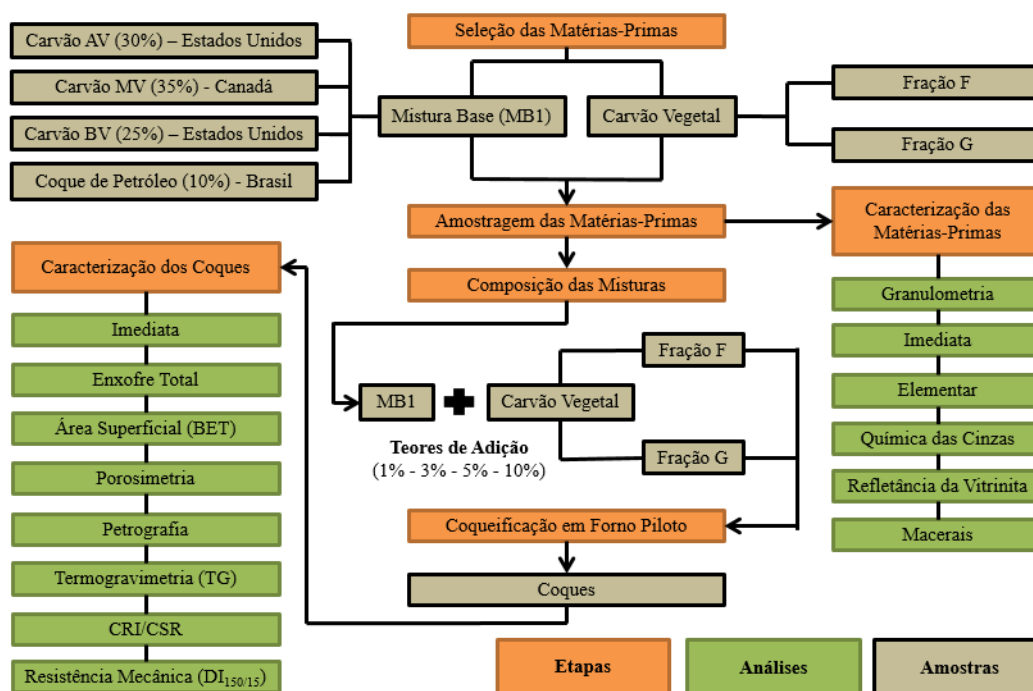
Fonte: Riazi & Gupta (2015).

Com base nos parâmetros incorporados ao modelo CCP é possível ver que muitas das variáveis avaliadas apresentam um coeficiente de correlação muito baixo em relação ao CSR, dificultando a inserção e uso em modelos de previsão de qualidade do coque.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais atividades realizadas durante este trabalho em termos de etapas, análises e amostras, tanto para a caracterização das matérias-primas quanto para a caracterização dos coques, aparecem resumidas no fluxograma da Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma das principais atividades realizadas.



A primeira etapa deste estudo foi a seleção das matérias-primas que foram utilizadas. Uma vez definidas, a conseguinte etapa realizada foi a amostragem de cada uma das matérias-primas na Gerdau Usina Ouro Branco, na cidade de Ouro Branco (MG). Posteriormente, cotas representativas de cada uma das matérias-primas empregadas foram separadas para as análises de caracterização definidas: granulométrica, imediata, elementar, química das cinzas (FRX), refletância da vitrinita e macerais. Ao mesmo tempo em que a etapa de caracterização era realizada, deu-se início a composição das misturas que seriam enforadas para a etapa de coqueificação em forno piloto. A última etapa executada foi a de caracterização dos coques produzidos, a partir das misturas elaboradas, conforme as seguintes análises: imediata, enxofre total, área superficial (BET), porosimetria de intrusão de mercúrio, petrografia, reatividade em termobalança, reatividade e resistência após reação (CRI/CSR) e resistência mecânica a frio (DI_{150/15}). Algumas das análises de caracterização das matérias-primas e dos coques foram executadas na Espanha no Instituto Nacional del Carbón (INCAR), parceiro do Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS.

4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A seleção das matérias-primas utilizadas seguiu critérios de escolha da área de redução da Gerdau Usina Ouro Branco. Os carvões selecionados para a elaboração da mistura base de carvões foram três: um carvão alto volátil americano do estado da Virgínia Ocidental, um carvão médio volátil canadense da província da Colúmbia Britânica e um carvão baixo volátil americano do estado do Alabama, além de um coque de petróleo brasileiro. Os teores de cada um dos carvões (30% A_V - Estados Unidos, 35% M_V - Canadá, 25% B_V - Estados Unidos) e do coque de petróleo (10%) na preparação da mistura base de carvões também adotaram critérios de interesse da empresa. Os três carvões escolhidos costumam ser frequentemente empregados em misturas nas coquearias tradicionais (fornos verticais) da usina.

A moinha de carvão vegetal de eucalipto estudada era proveniente de uma das unidades florestais da Gerdau em Minas Gerais. Devido a moinha apresentar uma distribuição granulométrica que inviabilizava o seu uso em outros processos na usina, decidiu-se fragmentá-la e usá-la em duas frações: uma fração, como recebida, composta por partículas mais grosseiras (Fração G) e outra contendo partículas menores (Fração F).

4.2 AMOSTRAGEM DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A etapa de amostragem dos carvões que constituíam a mistura base foi realizada no pátio de carvões da usina (Figura 8a) desviando o sentido da correia transportadora de carvões (Figura 8b), que segue para o misturador, após os carvões saírem dos silos. Anteriormente à estocagem nos silos, todos os carvões foram submetidos ao processo de britagem, utilizando britador de martelos, para a redução granulométrica ($80\% < 2,83 \text{ mm}$) e adequação ao processo de coqueificação tradicional (*by-product*).

Figura 8 – a) Pátio de carvões da usina; b) Ponto de amostragem da mistura base de carvões.



Estima-se que mais de três toneladas de mistura base tenha sido coletada e carregada na caçamba de um caminhão, para o transporte e a realização dos testes na unidade piloto da usina. A moinha de carvão vegetal foi enviada para a Gerdau Usina Ouro Branco pela unidade florestal da empresa.

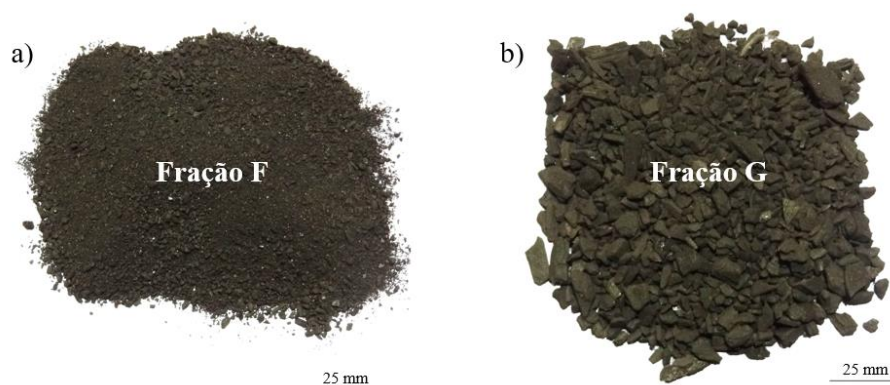
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As análises realizadas para a caracterização das matérias-primas serão descritas brevemente a seguir, assim como as normas empregadas em cada uma das análises e o local onde foram feitas.

4.3.1 Análise granulométrica

Para o conhecimento da distribuição dos tamanhos de partículas, condição importante em processos de coqueificação ao se introduzir aditivos carbonosos fragmentados a misturas de carvões, foi feita uma análise granulométrica das duas frações de moinha de carvão vegetal que haviam sido previamente separadas (Figura 9).

Figura 9 – Frações granulométricas da moinha de carvão vegetal utilizadas: a) Fração F; b) Fração G.



A realização das análises granulométricas, nas duas frações de carvão vegetal, foi feita a seco utilizando uma quantidade de amostra entre 250 e 300 g, previamente quarteadas, e um vibrador de peneiras. No vibrador foram colocadas sobrepostas ao fundo 7 peneiras, com tamanhos de abertura de malha de: 0,5 – 1,0 – 1,4 – 2,8 – 4,0 – 6,3 – 9,5 mm. Durante 15 minutos, e sob frequência de 12 Hz, as partículas de carvão vegetal foram separadas por ação da gravidade. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS.

Como os três carvões e o coque de petróleo, utilizados para compor a mistura base, já apresentavam uma granulometria bem definida para o consumo na coqueria da usina

(80% < 2,83 mm) ao saírem dos silos de estocagem, não foi realizada nenhuma análise granulométrica nesses materiais.

4.3.2 Análise imediata

As análises imediatas das matérias-primas foram executadas no INCAR com 1 g de cada amostra, com granulometria inferior a 250 μm , em um analisador termogravimétrico, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D7582 - 12 para a determinação da quantidade de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo das amostras.

4.3.3 Análise elementar

As análises elementares realizadas nas matérias-primas também foram realizadas no INCAR seguindo os procedimentos da norma ASTM D5373 - 14, para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, e ASTM D4239 - 14, para determinação do enxofre total, empregando o método A de combustão (1350°C) descrito na norma. A granulometria das matérias-primas utilizada em ambas as normas para as análises foi menor que 250 μm . Para a mudança de base dos dados e determinação em base seca foi seguida a norma ASTM D3180 - 15.

4.3.4 Análise química das cinzas

As análises químicas das cinzas das matérias-primas via fluorescência de raios-X (FRX) foram feitas no Laboratório de Geociências da UFRGS. As cinzas das matérias-primas foram geradas de acordo com a norma ASTM D3174 - 12 e cominuídas até 75 μm para estas análises. As pastilhas vítreas foram preparadas com 1 g de cinzas do material e 7 g de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e fundidas a 1200°C. Todas as amostras foram submetidas a requeima a 750°C por uma hora. Também foram feitas análises de perda ao fogo das cinzas geradas, conforme a ASTM D7348 - 13 para correção dos valores obtidos na FRX. Todas as análises de FRX utilizaram os padrões disponíveis no Laboratório de Geociências.

4.3.5 Análise da refletância da vitrinita

Para a preparação das pastilhas da mistura base de carvões que seriam observadas em microscópio, uma quantidade representativa de amostra de cerca de 10 g, com tamanho de partícula entre 1 mm e 212 μm , foi preparada para o embutimento em resina, lixamento e polimento. O método de confecção das pastilhas foi efetuado segundo a norma ISO 7404/2. As análises foram feitas em um microscópio de luz refletida, calibrado a cada 50 medidas e com fotômetro, fazendo a imersão da lente objetiva em óleo e verificando a refletância da

vitritina em 250 pontos. Estas análises foram feitas no INCAR de acordo com a norma ISO 7404-5.

4.3.6 Análise de macerais

As amostras elaboradas para as análises de refletância da vitritina também foram usadas para a determinação de suas composições de macerais (vitritina, lipnita e inertinita), matéria mineral e coque de petróleo. Nesta análise, conduzida pelo INCAR, 500 pontos foram classificados adotando a norma ISO 7404-3 como referência.

4.4 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

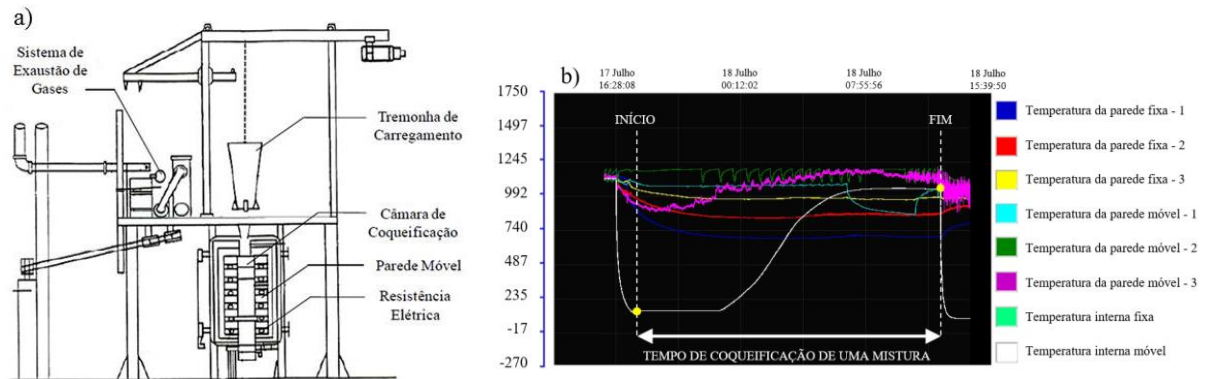
Com o fim de avaliar a influência do teor de carvão vegetal e do tamanho de partícula na mistura base de carvões (30% A_V , 35% M_V , 25% B_V e 10% CVP), teores mássicos de 1, 3, 5 e 10% de moinha de carvão vegetal da fração F e da fração G foram incorporados à mistura base. Esses teores mássicos de moinha foram estipulados a partir de percentuais que possivelmente poderiam ser praticáveis na rotina industrial. A quantidade de mistura (mistura base + % moinha de carvão vegetal) definida para cada enformamento em forno piloto foi de 130 kg. Além disso, também foi efetuado o enformamento individual da mistura base de carvões, sem nenhum percentual de adição de carvão vegetal.

Todos os enformamentos foram programados para serem feitos em série e num intervalo de tempo de aproximadamente 30 dias. Como a quantidade de mistura base coletada para a realização dos ensaios em forno piloto excedeu o volume necessário para a execução dos 9 ensaios programados. A mistura base de carvões utilizada será denominada de MB1.

4.5 COQUEIFICAÇÃO EM FORNO PILOTO

Todos os enformamentos das misturas foram realizados em um forno piloto de coqueificação de parede móvel, e aquecimento feito por resistências elétricas, com volume útil de 0,35 m³ e dimensões internas da câmara de 930 mm de comprimento, 450,5 mm de largura e 830 mm de altura. O carregamento desse forno é feito através de um orifício localizado na parte superior do equipamento e executado com auxílio de uma tremonha, que transfere a mistura de carvões para o interior da câmara de coqueificação por ação da gravidade. A Figura 10a mostra um desenho de uma das vistas principais do forno piloto utilizado, juntamente com alguns de seus elementos.

Figura 10 – a) Desenho do forno piloto; b) Sistema de monitoramento das temperaturas do forno.



Fonte: Flores (2014).

O forno piloto de coqueificação também dispunha de uma guia para nivelamento da carga (logo após o carregamento do forno), um carro guia (para desenformamento do coque), um local para extinção do coque com jatos de água e um sistema de monitoramento de temperatura de diferentes zonas do forno (Figura 10b). A linha branca contínua mostra a variação da temperatura (eixo vertical) em função do tempo (eixo horizontal) de uma mistura enformada, medida por um termopar posicionado no centro da carga. Todos os enformamentos tiveram perfis similares e os parâmetros definidos para os testes em forno piloto foram: tempo de coqueificação, 20 horas; temperatura do forno, 1100°C; quantidade de carga enformada, 130 kg.

Previamente aos enformamentos, as misturas definidas na seção 4.4 foram preparadas e homogeneizadas sobre uma chapa de aço com o auxílio de pás, fazendo pilhas para mesclar a mistura base de carvões com a quantidade de carvão vegetal definida. A Figura 11 apresenta fotos do procedimento de produção dos coques em forno piloto, desde a homogeneização das matérias-primas até a obtenção do produto final (coque).

Figura 11 – Coqueificação em forno piloto: a) Homogeneização das misturas; b) Tremonha carregada e c) sendo posicionada para o descarregamento; d) interior do forno antes; e) e após o processo de coqueificação; f) e g) descarregamento do coque; h) apagamento do coque com água; i) coques produzidos.



4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COQUES

As análises realizadas para a caracterização dos coques serão descritas brevemente a seguir, assim como as normas ou procedimentos empregados em cada uma das análises, e o local onde foram executadas. Como os coques produzidos em forno piloto apresentam uma distribuição de tamanho de partícula bem ampla e desuniforme, um peneirador dupla calha foi usado para classificar granulometricamente esse material. Oito telas, com abertura quadrada de 100, 75, 63, 50, 37,5, 25, 19 e 13,2 mm, serviram para separar os coques por tamanho e, posteriormente, para compor alíquotas de cada enformamento que seriam destinadas aos ensaios de caracterização.

A composição de alíquotas representativas usadas nos ensaios de caracterização de coque foi feita adotando os procedimentos internos da Usina Gerdau Ouro Branco. Para isso, o material passante nas telas de 100, 19 e 13,2 mm foi desconsiderado. A média ponderada da quantidade de amostra passante em cada grelha (75, 63, 50, 37,5 e 25 mm) foi então calculada para a constituição das alíquotas representativas reservadas para cada análise. Os ensaios de tambor ($DI_{150/15}$), análises químicas (análise imediata e teor de enxofre) e demais análises, foram feitos a partir de uma alíquota de 10 kg de coque, cada.

4.6.1 Análise imediata

A análise imediata utilizada para a caracterização dos coques segue a mesma norma utilizada para carvões ASTM D7582 - 12 e foi realizada pelo Laboratório de Matérias-Primas

da Usina Gerdau Ouro Branco. Essa análise foi feita a partir da alíquota reservada para as análises químicas, britando os 10 kg de amostra numa única vez, em britador de mandíbulas, e passando o material em um quarteador tipo Jones para posterior secagem do coque em estufa.

4.6.2 Análise de enxofre total

A preparação das amostras para análise imediata, descritas anteriormente, forneceu massa suficiente para as análises de enxofre total. Os teores de enxofre total dos coques foram quantificados seguindo a norma ASTM D4239 - 14 pelo Laboratório de Matérias-Primas da Usina Gerdau Ouro Branco.

4.6.3 Porosimetria de intrusão de mercúrio

Para as análises de porosimetria de intrusão de mercúrio foram utilizadas cerca de 0,7 g de coque, com tamanho de partícula entre 1,0 e 3,1 mm. Os coques foram preparados a partir da alíquota representativa de 10 kg reservada para as demais análises. Essa massa foi britada em um britador de mandíbulas e separada usando caixilhos com aberturas de malha de 19,0 e 22,4 mm. Em torno de 30 a 40 g de coque retidos entre essas malhas foram fragmentados manualmente em grahl com pistilo de aço, até a granulometria final determinada para essa técnica (-3,1+1,0 mm). O equipamento escolhido para estas análises era capaz de medir poros com tamanho de 0,003 a 1100 μm , e os ensaios de cada amostra foram feitos simultaneamente sob alta e baixa pressão pelo INCAR.

4.6.4 Análise de área superficial (BET)

As análises de área superficial também foram feitas com partículas de coque entre 3,1 e 1,0 mm. O procedimento para obtenção das amostras foi idêntico ao descrito na seção 4.6.3. O método isotérmico de adsorção de nitrogênio a -196°C foi adotado e, previamente a cada análise, as amostras sofreram um processo de degaseificação a vácuo por 20 horas a 350°C para a remoção dos gases condensáveis e da umidade que poderiam possivelmente interferir no acesso do gás adsorvente durante as análises. Nestas análises, a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregada nos dados de adsorção e o intervalo de pressões de adsorção adotado (p/po) foi de 0,05 a 0,30. As análises foram executadas no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

4.6.5 Análise petrográfica

Para as análises petrográficas dos coques, 30 g de amostra, com granulometria entre 19,0 mm e 22,4 mm, obtidas após a britagem da alíquota representativa de 10 kg, foram cominuídas abaixo de 1 mm para a preparação de pastilhas. A metodologia empregada para a

elaboração das pastilhas com as amostras de coque a serem analisadas em microscópio óptico também adotou a norma ISO 7404/2. Para a realização destas análises um microscópio óptico de luz refletida com polarizador foi utilizado e foram classificados 500 pontos para cada uma das amostras de coque. A análise seguiu os procedimentos descritos na norma ASTM D5061 - 07 para a determinação dos componentes texturais do coque e foi feita com a imersão da lente objetiva em óleo e aumento de 500 vezes. As análises foram feitas no INCAR.

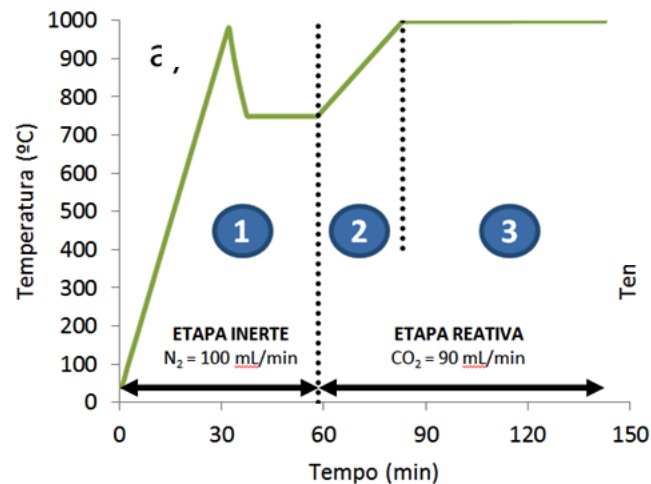
A classificação dos componentes orgânicos das inclusões (“*filler phase*”) adotada pela ASTM D5061 - 07 (Pequeno < 50 μm e Grande > 50 μm) foi modificada e será apresentada como (Inertes Fino e Grosso, Inertinita Pequena (< 15 μm) e Carvão Vegetal).

4.6.6 Análise termogravimétrica (TG)

Os coques usados para as análises de perda de massa em termobalança foram retirados da alíquota de 10 kg, britada em britador de mandíbulas e com tamanho de partícula entre 19,0 e 22,4 mm. As partículas de coque foram selecionadas ao acaso e as análises termogravimétricas foram realizadas com corpos de prova cilíndricos e com as amostras cominuídas (< 212 μm) para avaliar a influência da adição de carvão vegetal quando a estrutura do coque é preservada ou não.

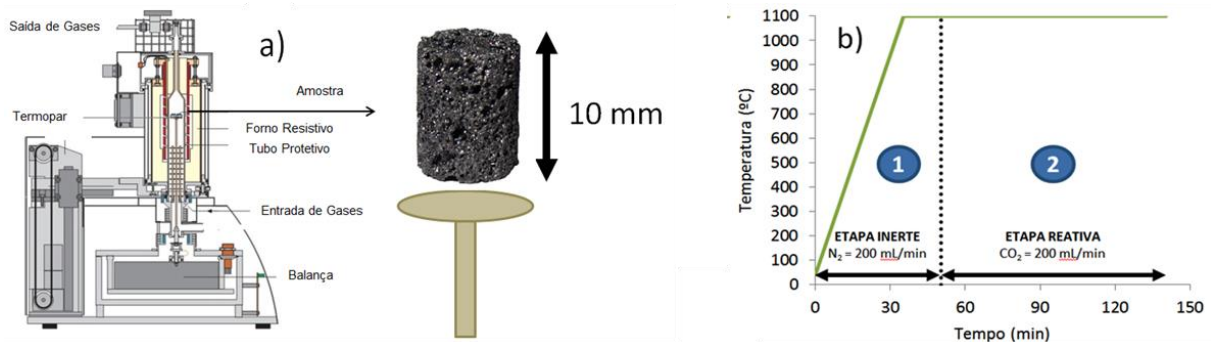
As análises com as amostras cominuídas foram feitas no INCAR, em um analisador para pequenas quantidades, usando em torno de 7 mg. Essas análises foram divididas em três etapas. A etapa 1 foi feita em atmosfera inerte (N_2 a 100 mL/min) com taxa de aquecimento de 30°C/min desde 40°C até 1000°C para que toda a umidade e matéria volátil fosse eliminada, e então tiveram sua temperatura reduzida a 750°C. Após um intervalo de 20 min em isoterma a 750°C, o N_2 foi substituído por CO_2 (gás reativo), com vazão de 90 mL/min, dando início as etapas reativas 2 e 3. Na etapa 2, etapa dinâmica, a temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10°C/min até 1000°C, e por fim estabilizada durante 60 minutos (etapa 3) em um estágio isotérmico. A Figura 12 traz um esquema da programação de aquecimento usada nos experimentos feitos no INCAR, que é semelhante ao empregado por Diez & Borrego (2013) para avaliar a reatividade ao CO_2 de coques com biomassa e carvão vegetal.

Figura 12 – Condições dos ensaios de reatividade em termobalança feitos no INCAR.



As demais análises foram feitas em outro analisador termogravimétrico no LaSid, adequado para o emprego de pequenos fragmentos e preservando parte da estrutura porosa do coque, utilizando um cadinho tipo prato. Os corpos de prova foram extraídos com o auxílio de uma serra copo diamantada, acoplada a uma furadeira, de coques com tamanho de partícula entre 22,4 e 19,0 mm, e tiveram suas extremidades (base e topo) lixadas e aplanadas ficando com altura de 10 mm (Figura 13a). Os testes de reatividade nos coques com formato cilíndrico foram todos isotérmicos e a temperatura definida nesses ensaios foi de 1100°C (temperatura do teste de CRI). Ensaios preliminares em temperaturas de 900, 1000 e 1100°C também foram realizados nas amostras CMB1, CF5, CF10, CG5 e CG10. Os ensaios também foram divididos em etapas: inerte e reativa. Na etapa 1, as amostras foram aquecidas em atmosfera inerte (N₂ = 200 mL/min) de 40°C a 1100°C e, atingida a temperatura, mantidas em uma isoterma por mais 15 min. Ao final dos 15 min a 1100°C, o N₂ foi substituído por CO₂ com a mesma vazão (200 mL/min), dando início a etapa 2 e reagindo durante 90 min. Esse mesmo ensaio também foi realizado interrompendo a etapa reativa após 20 min. As condições de tempo, temperatura e vazão de gases destes ensaios podem ser observadas na Figura 13b. Todos os ensaios com as amostras de coques em formato cilíndrico a 1100°C foram realizados em duplicata. A massa das amostras variou entre 340 e 460 mg.

Figura 13 – a) analisador e corpo de prova usados nos ensaios feitos no LaSid; b) condições dos ensaios.



A variação da massa em função do tempo de todas as amostras, em ambos analisadores, devido à reação de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$) foi usada para o cálculo da conversão (X), segundo a equação 1, onde: m_o é a massa inicial de coque (expressa em mg ou g, dependendo do analisador), após a perda da umidade e desvolatilização, no último instante de tempo da etapa inerte; e m_t é a massa de coque em qualquer instante de tempo ou temperatura (em mg ou g), durante a etapa reativa. Tanto m_o quanto m_t foram utilizados em base isenta de cinzas.

$$X = \left(\frac{m_o - m_t}{m_o} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Os valores das conversões verificados serão apresentados em percentual, ou seja, quanto mais próximo a 100% maior o grau de conversão entre o carbono do coque e o CO_2 injetado. A conversão pode ser interpretada de maneira análoga ao teste de CRI já que esse teste também se baseia na variação de massa das partículas de coque sob dadas condições de tempo, temperatura e vazão de gases.

Para a determinação da taxa aparente de reação ($T_{ap,reaç}$) a equação 2 foi empregada. Nela, m_o refere-se à massa inicial de coque no último instante da etapa inerte, dm/dt representa a variação de massa em função do tempo, e os valores foram multiplicados por uma constante (100) para terem seus valores amplificados numericamente. Conforme as unidades, usando m_o e dm na mesma escala, a taxa aparente de reação será apresentada na grandeza de min^{-1} .

$$T_{ap,reaç} = - \frac{1}{m_o} \cdot \frac{dm}{dt} \cdot 100 \quad (2)$$

4.6.7 Reatividade e resistência após reação (CRI/CSR)

Os ensaios de reatividade (CRI) e resistência após reação (CSR) foram feitos de acordo com a norma ASTM D5341/5341M - 14 pelo Laboratório de Matérias-Primas da Usina Gerdau Ouro Branco. Os 200 g de coque com granulometria entre 19,0 e 22,4 mm foram tirados da

amostra representativa de 10 kg separada e britada em britador de mandíbulas para as demais análises. A Figura 14 mostra os equipamentos onde foram executadas tais análises.

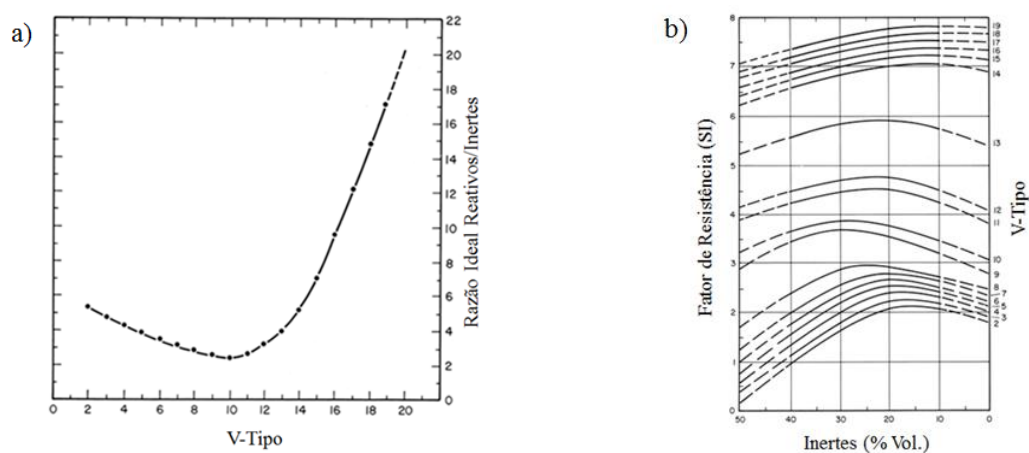
Figura 14 – Equipamentos usados nos ensaios de CRI/CSR.



4.6.8 Resistência mecânica a frio (DI_{150/15})

Estimativas baseadas no modelo petrográfico, criado a partir de carvões americanos por Schapiro, Gray & Eusner (1961) para previsão da estabilidade ASTM de coques foram feitas. Esse modelo, fundamentado no conceito de macerais reativos e inertes, que atuam respectivamente como aglutinante e agregado, utiliza o histograma de refletância da vitrinita e dados da análise de macerais para calcular o índice de inertes (CBI) e o índice de resistência (SI) de carvões individuais ou misturas. A Figura 15a mostra a linha com a razão ideal de componentes reativos e inertes para cada classe de refletância da vitrinita (V-tipo), empregada no cálculo do CBI. As classes, ou V-tipos, são subdivisões empregadas para agrupar as vitrinitas de acordo com a refletância medida. Cada V-tipo corresponde a um intervalo de refletância de 0,1%, sendo, por exemplo, V5 o vitrinóide equivalente as medições de refletância contabilizadas no intervalo de 0,5% a 0,6%. A Figura 15b traz as linhas de isoestabilidade de cada V-tipo usadas para o cálculo do índice de resistência SI.

Figura 15 – a) Proporção ideal de reativos e inertes para cada V-tipo; b) Resistência ideal dos macerais reativos.



Fonte: Zimmerman (1979).

Para o cálculo do índice de inertes CBI, índice de resistência SI e percentual de matéria mineral (segundo a fórmula de Parr) as equações (3), (4) e (5) foram utilizadas:

$$\text{CBI} = \text{Inertes (\%)} / \frac{P_1}{M_1} + \frac{P_2}{M_2} + \dots \frac{P_n}{M_n} \quad (3)$$

$$K_T = (K_1 \times P_1) + (K_2 \times P_2) + \dots (K_n \times P_n) / P_T \quad (4)$$

$$\text{Matéria Mineral}_{(\text{PARR})} = 1,08 \times \text{CZ} + 0,55 \times S_{\text{pir}} \quad (5)$$

P_1, P_2, P_n , representam o percentual de reativos em cada classe (V-tipo); M_1, M_2, M_n , a proporção ideal de inertes e reativos para cada V-tipo; K_1, K_2, K_n , os índices de resistência de cada V-tipo; P_T , o total de reativos da mistura; CZ, o percentual de cinzas; S_{pir} , o percentual de enxofre pirítico.

As análises de resistência mecânica a frio ($DI_{150/15}$) foram feitas no Laboratório de Matérias-Primas da Usina Gerdau Ouro Branco com incrementos representativos compostos por 10 kg de coque, extraídos via média ponderada do material passante nas grelhas de 75, 63, 50, 37,5 e 25 mm (ver seção 4.6), diretamente colocados em um tambor de aço de dimensões 1,5 m x 1,5 m. As amostras foram submetidas a 150 revoluções e, posteriormente, verificou-se o percentual de partículas maiores que 15 mm para obtenção do índice de $DI_{150/15}$. Os testes foram feitos em via única e, devido a dificuldades operacionais, os coques não puderam ser estabilizados, como determina a norma japonesa adotada JIS K 2151. A ausência da estabilização do coque pode acarretar em valores menores no índice de DI.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

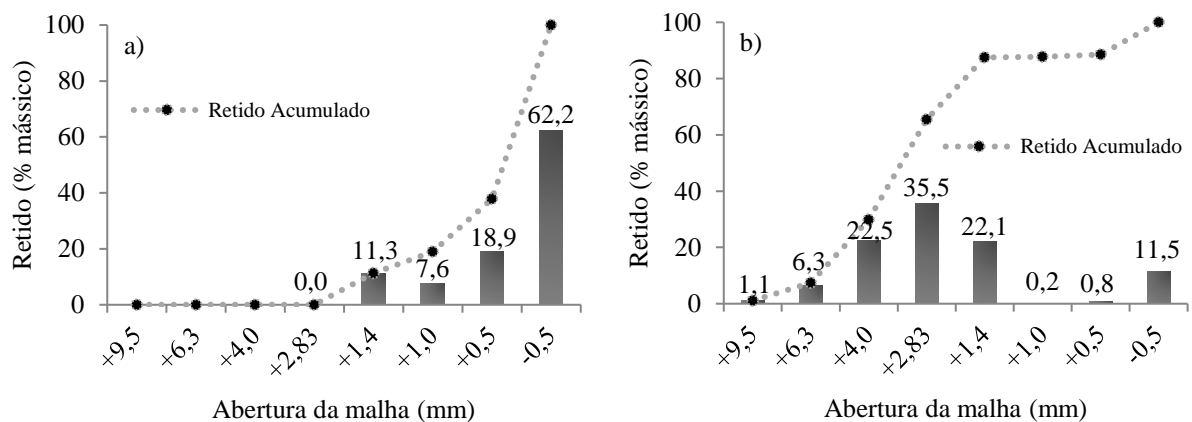
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das análises de caracterização das matérias-primas bem como os resultados dos coques produzidos com a adição de carvão vegetal.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Análise granulométrica

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos nas análises granulométricas feitas nas frações F e G de moinha de carvão vegetal. As barras apresentam o percentual de partículas retidas em cada malha, com seu respectivo valor indicado logo acima, e a linha pontilhada fornece o percentual de partículas acumuladas, da peneira com maior tamanho de abertura de malha (+9,5 mm) para a peneira com menor tamanho de abertura (-0,5 mm).

Figura 16 – Distribuição granulométrica da moinha de carvão vegetal: a) Fração F; b) Fração G.



A partir dos resultados da Figura 16, e também por constatação visual (Figura 9 p.55), foi possível observar que tanto a fração F quanto a fração G de moinha de carvão vegetal diferem bastante em termos de tamanho de partícula. Enquanto a fração F tem 81,1% de suas partículas menores que 1 mm, a fração G era composta majoritariamente por partículas maiores que 1,4 mm (87,5%). Além disso, a quantidade de partículas inferiores a 0,5 mm representou apenas 11,5% da fração G ao passo que essa proporção para a fração F foi de 62,2%, ou seja, 4,4 vezes mais. A fração G também apresentou 65,4% de partículas maiores que 2,83 mm (granulometria usual máxima desejada para carvões minerais que fazem parte da mistura a coqueificar em processos tradicionais).

O controle da dosagem de aditivos inertes, como é considerado o carvão vegetal, em misturas de carvões coqueificáveis geralmente é monitorado e mantido em baixas proporções, com base em experiências práticas, já que mudanças significativas na quantidade ideal desses aditivos podem causar, posteriormente, uma deterioração nas características físicas e mecânicas do coque (INFORMATION SYMPOSIUM ON COKE OVEN TECHNIQUES, 1975)

A utilização de aditivos inertes ao processo de coqueificação já foi estudada por outros autores e é de consenso que ela afeta as propriedades plásticas dos carvões. Segundo Kennedy (*apud* Sakurovs, 2000), quanto mais fino o material inerte, maior a inibição das propriedades termoplásticas dos carvões, devido a maior área superficial dessas partículas e a proximidade delas com as partículas de carvão mineral. Esse efeito foi verificado por Guerrero et al. (2015) que ao adicionarem carvão vegetal, em três cortes (-212+80 μm ; -80+20 μm ; -20 μm) granulométricos e quatro teores, a diferentes carvões betuminosos notaram um comportamento de queda exponencial das propriedades plásticas dos carvões, sugerindo que tal queda fosse resultado não apenas do tamanho de partícula, mas também do tipo de cada carvão em que são incorporadas.

Matsumura et al. (2008) observaram ao compactar resíduos de biomassas lenhosas, com tamanho de partícula inferior a 3 mm, e adicioná-los em diferentes tamanhos que a área de contato entre as partículas inertes briquetadas e o coque é menor quanto maior o briquete, bem como os efeitos adversos resultantes da adição de partículas maiores nas propriedades plásticas do carvão. Com o aumento do tamanho das partículas incorporadas, o número de defeitos no coque diminui até um ponto em que não há efeito sobre a resistência do coque.

MacPhee et al. (2009) também quantificaram alguns efeitos do tamanho de partícula de um carvão vegetal, nas propriedades de três diferentes misturas de carvões coqueificáveis, separando-o em duas frações (-0,25 mm e -9,5+6,3 mm) e adicionando em teores de 2%, 5% e 10%. No entanto, o uso de diferentes tamanhos de partículas de carvão vegetal não pode ser avaliado comparativamente nesse estudo, uma vez que para cada uma de suas misturas foi escolhido apenas um tamanho de partícula a ser adicionado, e cada uma delas era composta por carvões com diferentes proporções.

5.1.2 Análise imediata

A Tabela 11 apresenta os resultados das análises imediatas das matérias-primas.

Tabela 11 – Resultados das análises imediata das matérias-primas.

	Mistura Base		Moinha de Carvão Vegetal	
	MB1	Fração F	Fração G	
Cinza (% bs)	7,1	10,9	6,4	
Matéria Volátil (% bsic)	28,8	24,4	25,8	
Carbono Fixo (% bsic)	71,2	75,6	74,2	

*bs = base seca; bsic = base seca isento de cinzas.

Ao comparar os resultados das frações de moinha de carvão vegetal observou-se que o teor de cinzas da fração F em relação à fração G foi superior, 4,5% a mais, enquanto MB1 apresentou um teor de cinza 0,7% maior que a fração G. O teor de cinzas mais elevado na fração F pode ser resultado da incorporação de sílica após a preparação do material, durante a coleta, no entanto, representa um valor dentro do habitual na usina para moinha de carvão vegetal.

A faixa de teor de cinzas da mistura base estava dentro dos limites normalmente utilizados para misturas de carvões para produção de coque em coquearias convencionais. A quantidade de matéria volátil verificada na fração F foi inferior à fração G enquanto o teor de carbono fixo da fração F foi ligeiramente superior. A quantidade de matéria volátil na MB1 foi superior à fração F e à fração G de carvão vegetal.

5.1.3 Análise elementar

A Tabela 12 exhibe os resultados das análises elementares das matérias-primas em base seca e isenta de cinzas. O percentual de oxigênio foi calculado por diferença, segundo a equação 6, onde O representa o percentual de oxigênio, C de carbono, H de hidrogênio, S_t de enxofre total e CZ de cinzas, de cada amostra.

$$O = 100 - (C + H + N + S_t + CZ) \quad (6)$$

Tabela 12 – Resultados das análises elementar das matérias-primas.

	Mistura Base		Moinha de Carvão Vegetal	
	MB1	Fração F	Fração G	
Carbono (% bsic)	89,27	92,88	89,99	
Hidrogênio (% bsic)	5,08	3,04	3,05	
Nitrogênio (% bsic)	1,89	0,82	0,87	
Oxigênio (% bsic)*	4,56	13,00	14,63	
Enxofre total (% bsic)	0,82	0,06	0,05	

*Oxigênio calculado por diferença; bsic = base seca isento de cinzas.

Com base na Tabela 12 foi possível observar que a diferença entre o teor de carbono das frações F e G de moinha de carvão vegetal foi de 2,89%. O hidrogênio, outro constituinte orgânico importante das matérias-primas, responsável pelas reações que favorecem as propriedades plásticas dos carvões, foi superior na mistura base de carvões, porém se manteve igual nas frações F e G.

Outra diferença verificada foi o teor de nitrogênio, presente em menores proporções nas frações de moinha de carvão vegetal. Além disso, cabe destacar que o teor de oxigênio observado nas frações F e G foi bem superior à mistura de carvões MB1. Biomassas têm tipicamente teores de oxigênio mais elevados e o oxigênio presente nos carvões geralmente é inibidor das propriedades plásticas. A fração F apresentou uma menor quantidade desse elemento em comparação à fração G. Isso também foi observado por MacPhee et al. (2009) em suas análises elementares, em que o carvão vegetal com menor tamanho de partícula (-0,25 mm) teve teor de oxigênio inferior ao carvão vegetal contendo partículas mais grosseiras (-9,5+6,3 mm).

O baixo teor de enxofre total, característica química importante e favorável para o uso de carvão vegetal em processos de coqueificação, pode ser nitidamente observado nas duas frações de moinha. A diferença entre a fração F e a fração G, é praticamente inexistente e muito semelhante à encontrada por MacPhee et al. (2009).

5.1.4 Análise química das cinzas

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram os principais elementos, expressos na forma de óxidos, presentes nas cinzas das matérias-primas e o índice de basicidade (IB) de cada amostra calculado de acordo com a equação 7. O índice de basicidade é uma razão entre os óxidos que são ou se comportam como básicos e ácidos, e serve como indicador da atividade catalítica dos componentes químicos inorgânicos das cinzas (DIEZ & BORREGO, 2013).

$$IB = \frac{(Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (7)$$

As determinações dos compostos foram feitas através de fluorescência de raios X (FRX) e nelas foi possível notar que a quantidade de silício (representado na forma de SiO₂) presente na mistura base de carvões, em torno de 49,29% (MB1), foi superior a quantidade contida em ambas as frações da moinha de carvão vegetal. Além disso, o valor de silício observado na fração de carvão vegetal com partículas menores, fração F, é maior que o verificado na fração G.

Os elementos encontrados em maiores proporções em MB1 (equivalente a 86,32% das cinzas) foram, respectivamente: Si, Al e Fe; enquanto para a fração F (86,77%) de moinha: Si, Fe, Ca e Al; e para a fração G (82,23%): Ca, Si, Fe e Al.

Tabela 13 – Resultados das análises químicas das cinzas por FRX.

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	SO ₃	P.F.	IB*
MB1	49,29	28,98	8,05	2,54	0,87	-	2,16	0,46	1,59	0,05	2,72	3,30	0,17
Fração F	41,47	10,31	18,63	16,36	2,60	-	3,62	0,97	0,66	0,61	3,21	1,57	0,80
Fração G	28,90	9,17	14,80	29,36	4,65	-	3,37	1,92	0,48	0,86	2,50	3,98	1,37

P.F. = Perda ao fogo; IB* = Índice de basicidade (valor adimensional).

Os teores de óxido de cálcio observados nas duas frações de carvão vegetal estiveram bem acima dos valores observados em MB1. A proporção de CaO encontrada na fração G foi quase o dobro da verificada na fração F.

Montiano et al. (2014) sugeriram que a presença de alguns elementos químicos, como cálcio e magnésio, na forma de óxidos, talvez possa explicar uma maior reatividade em coques produzidos com adição de resíduos lenhosos (biomassas), uma vez que esses óxidos catalisam a reação de Boudouard. Para MacPhee et al. (2009), o teor de cálcio encontrado na madeira e, posteriormente, no carvão vegetal gerado ao final de sua carbonização, pode ser inevitavelmente um potencial limitante à incorporação de carvão vegetal ou qualquer outro tipo de biomassa à misturas de carvões para a produção de coques.

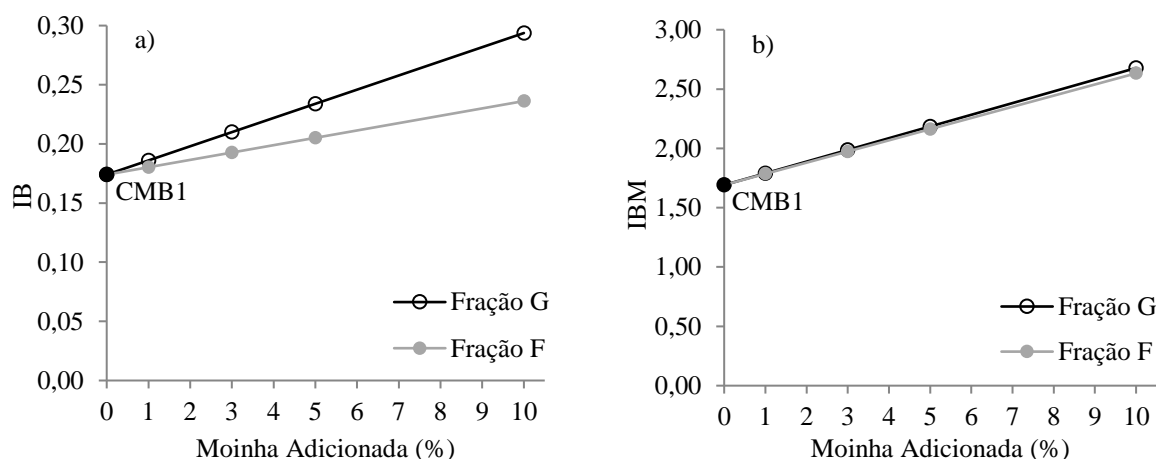
Conforme Diez & Borrego (2013) é consenso e aceito que a matéria mineral do carvão e a maneira como ela está dispersa e distribuída no material inerte afeta a fluidez da mistura e as propriedades do coque. De maneira geral, carvões ricos em óxidos que se comportam como ácidos (Al₂O₃) ou são ácidos (SiO₂) produzem coques menos reativos que carvões ricos em óxidos básicos (Fe₂O₃, CaO e MgO) ou em álcalis (Na₂O e K₂O).

Vários autores (Sakawa, Sakurai & Hara (1982); Yoshida & Hoshino (1984); Price (1988)) já parametrizaram diferentes equações matemáticas de previsão da qualidade do coque levando em conta a quantidade dos óxidos (IB) presentes nas cinzas dos carvões e adicionando fatores como refletância média da vitrinita, máxima fluidez, refletância máxima da vitrinita, percentual de inertes de natureza orgânica, teor de cinzas e matéria volátil, dilatação, intervalo plástico, para estimarem a resistência após reação (CSR) de coques. Esses modelos consideram o CSR como uma variável aditiva, embora diversos autores discordem e não o considerem como tal (DIEZ, ALVAREZ & BARRIOCANAL, 2002).

A Figura 17a traz uma estimativa do efeito da adição das frações granulométricas F e G de moinha de carvão vegetal no índice de basicidade da mistura base (MB1), considerando o índice de basicidade como uma variável aditiva. Um aumento progressivo e mais acentuado para a fração G era esperado e isso pôde ser visto pela maior inclinação da reta em comparação a fração F. Considerando que as frações F e G tiveram índices de basicidade e teores de cinzas distintos (Tabela 11 p.68), pôde-se verificar que a proporção entre a quantidade de óxidos básicos e ácidos (índice de basicidade) e o teor de cinzas e matéria volátil das frações de carvão vegetal foi semelhante para ambas as frações adicionadas a MB1. Isso pode ser visto de maneira mais clara na Figura 17b, onde foi calculado o índice de basicidade modificado, sugerido por Price et al. (1994), que leva em conta o teor de cinzas e matéria volátil presente nas amostras, e é calculado segundo a equação 8:

$$IBM = \frac{100 Cz}{(100-MV)} \times \frac{(Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (8)$$

Figura 17 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal em MB1 no: a) Índice de basicidade (IB); b) Índice de basicidade modificado (IBM).



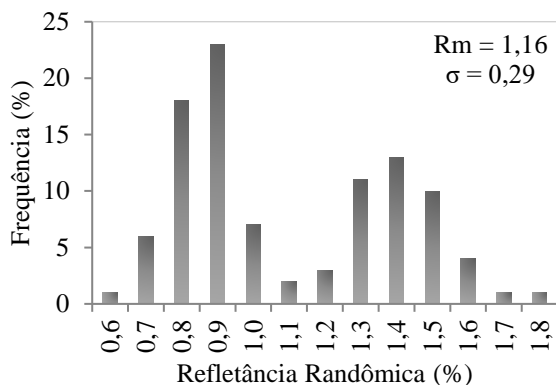
Os resultados observados na Figura 17b mostram que o índice de basicidade estimado segundo a fórmula de Price teve resultados praticamente iguais ao comparar-se a adição da fração F e da fração G de moinha a MB1.

5.1.5 Análise de refletância da vitrinita

O histograma da análise de refletância da vitrinita da mistura base de carvões MB1 pode ser conferido na Figura 18. Também é possível observar a refletância média (R_m) e o desvio padrão populacional (σ). Analisando o gráfico pôde verificar-se que MB1 apresentou uma faixa de valores de refletância de vitrinita bem ampla, de 0,6 a 1,8, típica de misturas de carvões elaboradas com carvões de diferentes graus de carbonificação ou diagênese (“rank”). O desvio

padrão encontrado em misturas de carvões geralmente é superior ao verificado em amostras de carvões individuais.

Figura 18 – Histograma de refletância da vitrinita da mistura base de carvões MB1.



Como foi possível ver, a forma do histograma de MB1 apresenta maior frequência de refletância da vitrinita entre as faixas de 0,8 – 0,9 e 1,3 – 1,5. Com base no banco de dados da empresa, os valores de refletância média dos três carvões que compõem as misturas base são: 0,82 (carvão alto volátil americano); 1,28 (carvão médio volátil canadense); e 1,32 (carvão baixo volátil americano).

Esperava-se encontrar uma frequência maior para os valores de MB1 na faixa de refletância da vitrinita entre 1,2 a 1,4, uma vez que 2/3 da mistura base era composta por carvões com refletância próxima a esse intervalo. Entretanto, isso é apenas uma pressuposição baseada nos dados do histórico da empresa já que não foi possível realizar o histograma de refletância da vitrinita individualmente para cada carvão. Segundo Pearson (1991) como o teor de vitrinita de carvões empregados em misturas pode diferir de maneira considerável, e isso não é levado em conta, tais estimativas de proporcionalidade são frequentemente equivocadas. Além disso, em casos onde há sobreposição dos V-tipos de diferentes carvões, é ainda mais difícil de estabelecer as proporções de cada carvão baseado na distribuição da vitrinita da mistura.

5.1.6 Análise de macerais

O resultado da análise de macerais da mistura base de carvões MB1 em percentual volumétrico isento de material mineral pode ser visto na Tabela 14. Esse tipo de análise é importante pois identifica a composição maceral da mistura assim como a presença de elementos indesejáveis ou contaminantes.

O cálculo da quantidade de macerais reativos foi feito conforme a equação sugerida por Schapiro, Gray e Eusner (1961) que soma os percentuais dos grupos de macerais da vitrinita, liptinita e parte da inertinita (1/3 da semifusinita). A quantidade de macerais inertes foi

determinada pelo somatório dos demais macerais da inertinita (e considerando apenas 2/3 da semifusinita), coque de petróleo e a matéria mineral de MB1, calculada pela fórmula de Parr. Algumas considerações assumidas para os cálculos da quantidade de inertes serão comentados posteriormente (seção 5.2 caracterização dos coques).

Tabela 14 – Composição maceral das misturas base de carvões.

		MB1	
Composição Maceral (% vol imm)	Vitrinita	59,6	
	Liptinita	5,5	
	Inertinita	Fusinita	5,1
		Semifusinita	12,1
		Macrinita	1,8
		Micrinita	4,1
		Secretinita	0,2
		Inertodetrinita	0,6
	Coque de Petróleo	10,9	
	Macerais Reativos (%)		66,8*
Macerais Inertes (%)		33,2*	
Proporção Reativos/Inertes		2,01*	

*calculados considerando o percentual de matéria mineral segundo Parr.

Conforme pode ser visto na Tabela 14, os percentuais volumétricos observados de vitrinita e liptinita na mistura base MB1 somaram 65,1%. Os 10,9% de coque de petróleo verificados em MB1 estão de acordo com a quantidade adicionada à mistura.

Flores (2014), em seu estudo de avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório, verificou que a quantidade de macerais do grupo da inertinita caiu com a diminuição do tamanho de partícula de seus carvões e a quantidade de vitrinita aumentou em frações granulométricas mais finas. Os carvões A_v e B_v empregados nesse estudo tinham a mesma origem geográfica dos carvões usados na mistura base MB1 e a compreensão da concentração de partículas inertes em diferentes frações granulométricas pode ser importante no ajuste dos britadores, prevenindo que partículas grosseiras sejam geradas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COQUES

Os resultados de caracterização dos coques produzidos em forno piloto de coqueificação estão apresentados nesta seção. As amostras de coque foram nomeadas com a letra C, seguida de outra letra (F – para fração F; G – para fração G), indicando a fração de carvão vegetal

incorporada a mistura base de carvões, e um número, representando o teor de carvão vegetal adicionado a cada mistura base de carvões. Para o coque produzido sem nenhuma adição de carvão vegetal, foi mantida a denominação MB1 acrescidas da letra C no início.

Nesta seção, algumas estimativas de parâmetros da qualidade do coque serão mostradas, supondo que algumas propriedades possam ter comportamento aditivo e também para tentar observar alguma tendência, baseado na caracterização das matérias-primas.

5.2.1 Análise imediata

A Tabela 15 mostra os resultados das análises imediatas dos teores de cinzas, matéria volátil e carbono fixo dos coques, expressos em base seca.

Tabela 15 – Análise Imediata dos coques produzidos em forno piloto de coqueificação.

		MV	CZ	C _{fix}				
		(% em base seca)						
COQUES	CMB1	1,2	9,7	89,1				
	CF1	1,3	9,0	89,7	CG1	1,4	8,9	89,7
	CF3	1,4	9,2	89,4	CG3	1,4	9,4	89,2
	CF5	1,3	9,5	89,2	CG5	1,4	9,7	88,9
	CF10	1,7	10,0	88,3	CG10	1,7	9,6	88,7

* MV = Matéria Volátil; CZ = Cinzas; C_{fix} = Carbono fixo.

Segundo os resultados dos coques feitos com a MB1 é possível visualizar que os teores de matéria volátil dos coques tiveram variabilidade de 0,5%, sendo o menor valor verificado em CMB1 (1,2%) e o maior (1,7%) nos coques feitos com 10% de carvão vegetal, CF10 e CG10. De modo geral, os teores de matéria volátil tiveram valores considerados aceitáveis na prática e que indicam que o processo de coqueificação foi bem realizado. Segundo Loison, Foch & Boyer (1989) até mesmo quando um coque é “perfeitamente” carbonizado, seu teor de matéria volátil fica entre 1,0 – 1,5%, podendo chegar a até 2% (valor considerado alto na prática industrial).

A influência da adição de moinha de carvão vegetal no teor de cinzas dos coques pode ser vista no gráfico da Figura 19. A Figura 19 apresenta o comportamento verificado nos coques feitos com MB1, avaliando o uso das diferentes frações granulométricas de carvão vegetal. As linhas contínuas horizontais apresentadas representam uma estimativa do teor de cinzas que se esperava nos coques. Todos os pontos observados revelam os valores mensurados, e o ponto destacado em preto, simbolizam o valor verificado para o coque produzido sem a adição de carvão vegetal. Os teores de cinzas observados nos coques ficaram dentro da faixa de uso de

altos-fornos presentes em países como Austrália, Inglaterra, China, Rússia e Ucrânia. (GULYAEV, BARSKII & RUDNITSKII, 2012)

As estimativas dos teores de cinzas presente nos coques, utilizando as equações 9 e 10, foram feitas de acordo com a equação 11, onde X representa a quantidade percentual de carvão vegetal adicionado a mistura, CZ_{MB} e MV_{MB} , o teor de cinzas e matéria volátil presente na mistura base de carvões e CZ_{CV} e MV_{CV} , o teor de cinzas e matéria volátil da fração granulométrica de carvão vegetal, respectivamente. Para tais estimativas foram considerados os teores de cinzas e matéria volátil das matérias-primas em base seca.

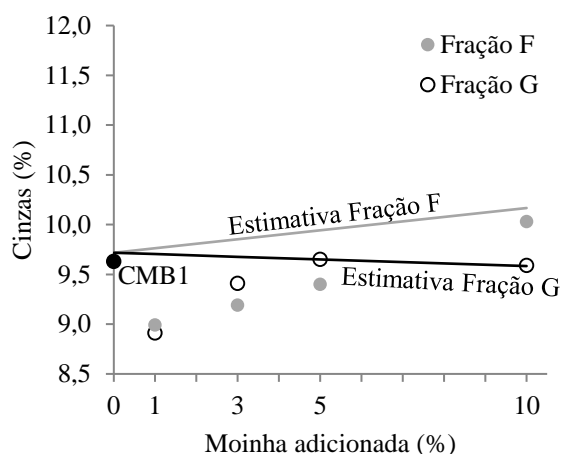
$$CZ_{(mistura)} = (1 - X).CZ_{MB} + X.CZ_{CV} \quad (9)$$

$$MV_{(mistura)} = (1 - X).MV_{MB} + X.MV_{CV} \quad (10)$$

$$Cinzas_{(coque)} = [CZ_{(mistura)} / (100 - MV_{(mistura)})] * 100 \quad (11)$$

Na Figura 19 observa-se que os coques fabricados com a fração G de moinha foram os que tiveram seus valores medidos mais próximos aos valores previstos. Embora uma tendência de crescimento do teor de cinzas para a fração F foi notada, com o aumento da quantidade de moinha, os pontos observados nessa fração se afastaram bastante da linha de valores estimados, mostrando uma maior dispersão em relação à equação linear utilizada (equação 11). Em contrapartida, os pontos verificados para a fração G, tiveram menor dispersão, se aproximando mais aos valores estimados a exceção da amostra de coque contendo 1% de carvão vegetal CG1. Outro fato constatado foi que os teores de cinzas dos coques feitos com 3% e 5% de moinha tiveram valores ligeiramente mais elevados para a fração G que para a fração F, divergindo com o que foi mostrado nos resultados das análises imediatas das matérias-primas (Tabela 11 p.68) já que a quantidade de cinzas da fração G de carvão vegetal foi de 6,4%, ao passo que para a fração F, 10,9%. Isso talvez possa ser explicado pela distribuição granulométrica da fração F ser composta majoritariamente por partículas pequenas e uma variação mais ampla no teor de cinzas é mais provável que ocorra em distribuições granulométricas compostas por partículas menores de moinha.

Figura 19 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal no teor de cinzas dos coques.



Considerando que o teor de cinzas do coque é um parâmetro químico importante verificado para o uso em alto-forno, a execução de enforamentos de carvões individuais em planta piloto poderia ser uma prática complementar para análise das cinzas de misturas de carvões.

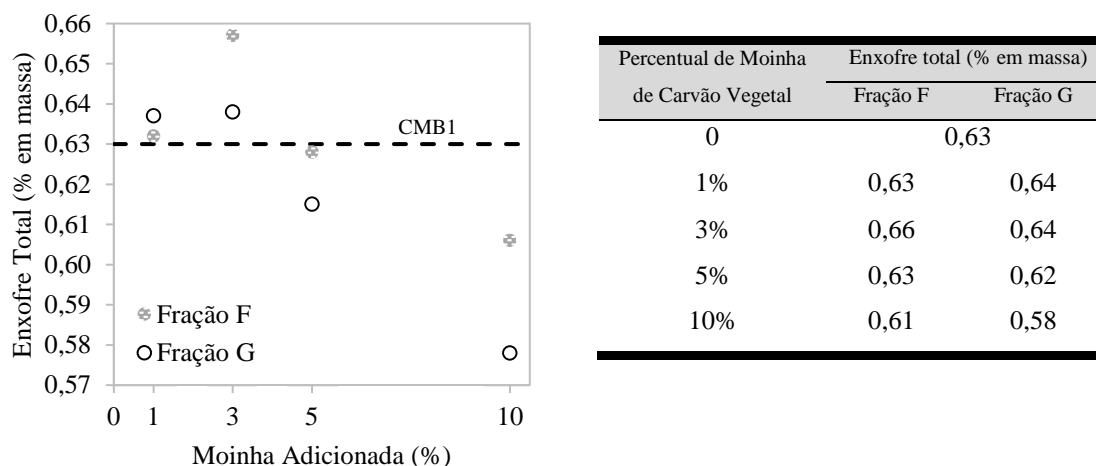
Da Silva et al. (2008), avaliaram o uso de 7 tipos de biomassa para substituição parcial de carvão mineral, e analisou o comportamento do teor de matéria volátil e das cinzas de coques produzidos com adição de 2%, 4% e 6% no forno-piloto de coqueificação. A tendência de aumento das cinzas presentes nos coques foi vista em duas biomassas, as quais continham teores de cinzas bem elevados.

5.2.2 Análise de enxofre total

Os resultados dos teores de enxofre total encontrados nas 9 amostras de coques produzidas com e sem adição de moinha de carvão vegetal podem ser conferidos na Figura 20. A linha horizontal pontilhada representa o valor determinado para o coque sem adição de moinha de carvão vegetal (CMB1).

Observou-se que não houve efeito da distribuição granulométrica das duas moinhas de carvão vegetal sobre o teor de enxofre dos coques. Esses resultados estão coerentes com as análises elementares realizadas nas matérias-primas (Tabela 12 p.68) nas quais foi possível constatar que tanto a fração F quanto a fração G de moinha tinham quantidades praticamente idênticas de enxofre total.

Figura 20 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal no teor de enxofre dos coques.



Com base nos resultados observados na Figura 20 notou-se que os teores de enxofre total dos coques produzidos com carvão vegetal encontraram-se bem próximos aos valores do coque de referência CMB1 (sem adição de moinha). Esperava-se obter uma queda mais expressiva nos teores de enxofre total encontrados nos coques contendo adição de 5% e 10% de carvão vegetal, entretanto, o afastamento maior em relação ao coque sem adição de moinha (linha pontilhada) foi visto apenas na amostra contendo 10% de carvão vegetal incorporado com a fração G (CG10). Segundo Guo, Fu & Wang (2007), o enxofre é emitido na coqueificação no intervalo de temperatura de 300 a 600°C e aproximadamente 70% do enxofre dos carvões permanece no coque (ZHAO *apud* GUO, FU & WANG, 2007).

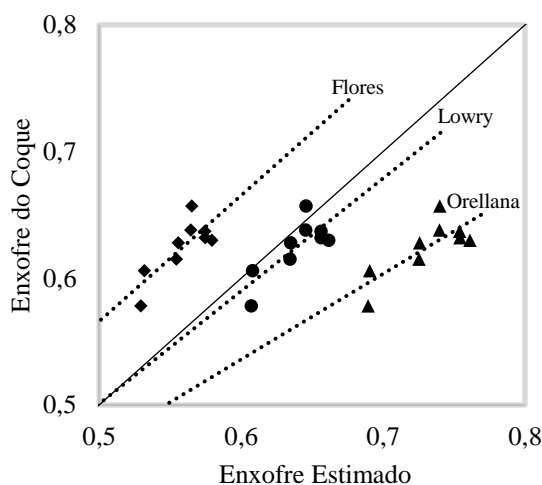
Diversos modelos matemáticos de estimativa de teor de enxofre no coque, baseados na quantidade de enxofre presentes nos carvões, já foram criados. No entanto, grande parte das equações propostas sugerem coeficientes e variáveis particulares para determinar o teor de enxofre remanescente no coque. A Figura 21 traz um exemplo de duas equações para a previsão do teor de enxofre de coques, uma sugerida por Lowry em 1945 (*apud* Loison, Foch & Boyer, 1989) (equação 12) e outra por Flores (2014) (equação 13).

$$S_{\text{coque}} = 0,759 \times (S_{\text{carvão}}) + 0,084 \quad (12)$$

$$S_{\text{coque}} = 0,744 \times (S_{\text{carvão}}) - 0,011 \times (MV_{\text{carvão em bsc}}) + 0,33 \quad (13)$$

Nessas equações, os parâmetros de teor de enxofre no carvão ($S_{\text{carvão}}$) e matéria volátil presente no carvão ($MV_{\text{carvão em bsc}}$) em base seca e isenta de cinza, foram substituídos pelos teores de enxofre e matéria volátil da mistura base de carvões MB1 e das frações F e G de carvão vegetal. Assim foi possível calcular proporcionalmente os teores estimados de enxofre encontrados nos coques e compará-los com os verificados na prática.

Figura 21 – Estimativa do teor de enxofre total encontrado nos coques.



Embora a fórmula sugerida por Lowry tenha um afastamento em relação à previsão perfeita - linha diagonal preta - a medida que o teor de enxofre cresce, ela foi a equação que mais próxima manteve os valores estimados aos valores reais. No entanto, tal estimativa se adaptou melhor apenas para os coques produzidos com adição de carvão vegetal na fração G ($R^2 = 0,95$).

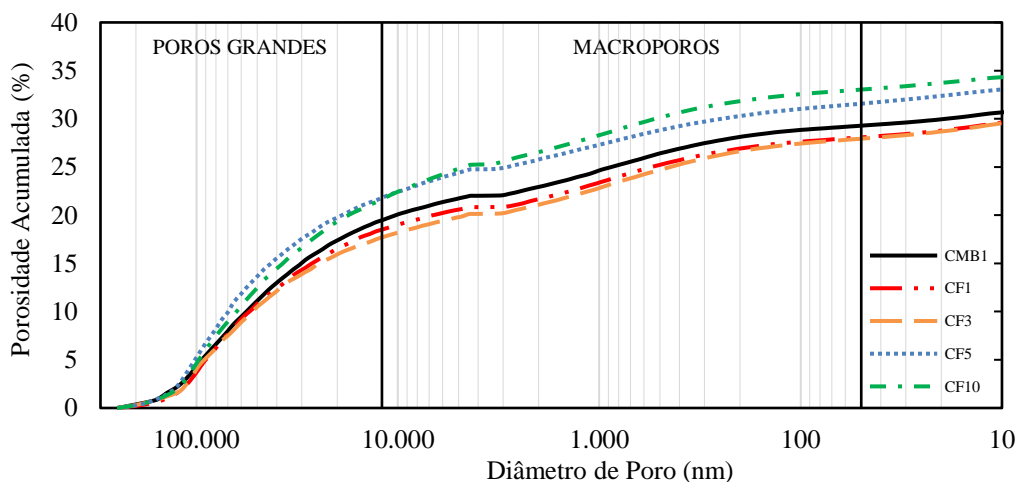
Outro ponto a se destacar foi a equação proposta por Flores, que além de levar em consideração a quantidade de enxofre de cada carvão também ponderou a proporção de matéria volátil presente nos carvões. Com base na Figura 21, foi possível ver que o afastamento em relação à linha diagonal preta da equação de Flores foi maior que o afastamento da equação sugerida por Lowry, conseqüentemente, a correlação entre os valores estimados e os valores reais foi menor. Todavia, a reta da equação criada por Flores mostra um paralelismo muito mais semelhante aos valores ideais (linha diagonal preta), ou seja, a inclinação dessa reta ficou mais parecida ao modelo ideal. Uma correção no termo independente, que é somado a equação 13 (0,33), traria uma correlação de estimativa do teor de enxofre melhor que a equação de Lowry para os coques produzidos tanto com a adição da fração F de carvão vegetal quanto da fração G.

Outra estimativa baseada na quantidade de enxofre presente em cada mistura e o valor real observado em cada coque (Orellana) também foi graficada na Figura 21, entretanto, a equação que melhor modelou a relação entre os valores reais de enxofre e os valores estimados ficou muito distante da linha diagonal preta, fazendo com que a correlação encontrada para ela fosse muito fraca.

5.2.3 Porosimetria de intrusão de mercúrio

A Figura 22 traz os valores percentuais da porosidade de mercúrio acumulada em função do diâmetro do poro para os coques produzidos com a adição da fração F de carvão vegetal a MB1. As duas linhas verticais pretas no gráfico delimitam os poros grandes e os macroporos, considerados como maiores que 12000 nm, e entre 12000 nm e 50 nm, respectivamente.

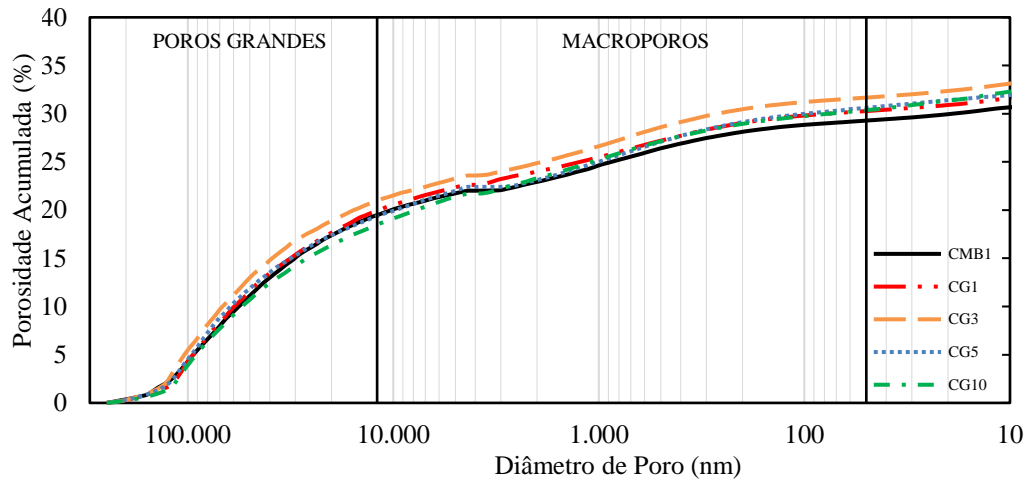
Figura 22 – Relação entre a porosidade e o diâmetro do poro dos coques feitos com a fração F de moinha.



A porosidade total acumulada foi maior na faixa de poros grandes (17-22%) que na faixa de macroporos (10-12%). Os coques produzidos com 1% e 3% de moinha de carvão vegetal, CF1 e CF3, apresentaram uma porosidade total acumulada mais próxima ao coque de referência CMB1, no intervalo de poros grandes, quando equiparados a CF5 e a CF10. Na lacuna de macroporos foi notado um afastamento dos coques contendo 5% e 10% de carvão vegetal a medida que o diâmetro de poro decresceu, comportamento oposto ao de CF1 e CF3. Segundo Patrick (1983) a estrutura porosa do coque é a principal causa de fraturas e isso tem grande influência na resistência do coque. Geralmente, quanto maiores são os defeitos na estrutura do coque maior a significância.

Os coques feitos com a fração G de carvão vegetal mantiveram suas linhas bem mais próximas com a redução do diâmetro de poro quando comparados com a fração F (Figura 23), mostrando uma menor variabilidade da porosidade total acumulada em função do teor de carvão vegetal adicionado. O percentual de porosidade acumulada, no intervalo de poros grandes, foi maior para a amostra CG3 e menor para CG10 enquanto que no intervalo de macroporos quem teve a maior e a menor porosidade percentual acumulada, ao final do intervalo foi, respectivamente, CG3 e CMB1.

Figura 23 – Relação entre a porosidade e o diâmetro do poro dos coques feitos com a fração G de moinha.



A porosidade é uma característica da estrutura do coque geralmente associada a fatores que determinam a qualidade do coque como resistência mecânica e reatividade. Segundo Loison, Foch & Boyer (1989) o fenômeno que produz a porosidade no coque precisa ser considerado em três escalas diferentes: porosidade grossa, macroporosidade e microporosidade.

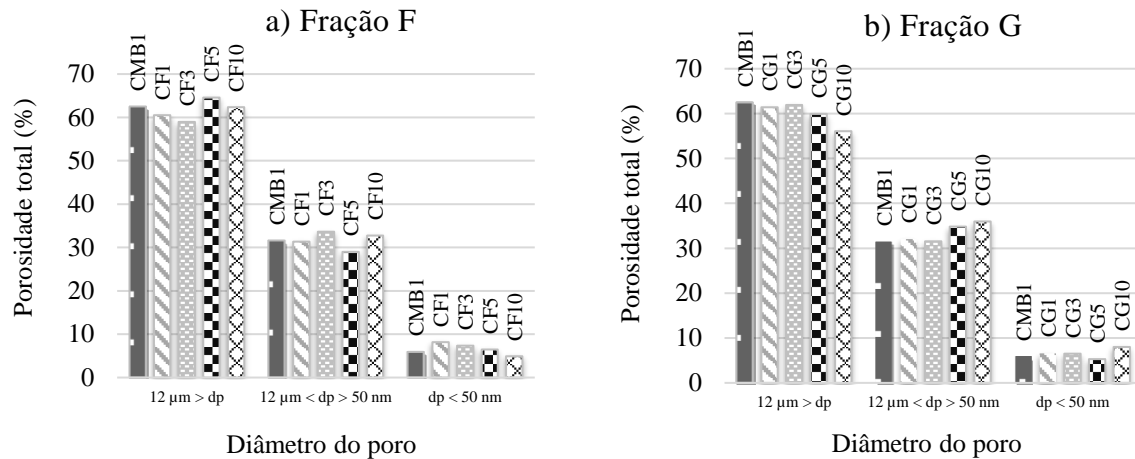
A porosidade grossa está associada a bolhas de gases, de tamanho superior a $10\ \mu\text{m}$ (10000 nm), as quais são aprisionadas no semicoque no momento da ressolidificação, e que representam quase 50% do volume do coque. A formação de tais bolhas depende de fatores relacionados ao tipo de carvão (como viscosidade e tensão superficial no estágio plástico), a parâmetros de aquecimento e, principalmente, a densidade da carga no forno de coqueificação. Já a macroporosidade, indica o conjunto de poros acessíveis através de aberturas em um intervalo de dimensões entre $10 - 20\ \mu\text{m}$ (10000 – 20000 nm) e 10 nm, constituindo menos de 10% do volume do coque e tem papel importante por sua influência nas reações de gaseificação, porém sua relação de formação com a temperatura não é muito clara ou bem explicada (LOISON, FOCH & BOYER, 1989).

Os resultados podem ser conferidos na Figura 24, que apresenta uma outra maneira de analisar os resultados, em que a porosidade acumulada em cada faixa (poros grandes e macroporos) foi dividida pela porosidade total de cada amostra e separada em 3 grupos, conforme o diâmetro do poro (dp): $dp > 12\ \mu\text{m}$ (poros grandes); $12\ \mu\text{m} < dp < 50\ \text{nm}$ (macroporos); e $dp < 50\ \text{nm}$.

O gráfico da Figura 24a, representando a fração F de moinha adicionada a MB1, mostrou que de maneira geral a porosidade total dos coques teve um comportamento estável nas três faixas de tamanho de poro. Os poros grandes e os macroporos das 4 amostras de coque com carvão vegetal tiveram variações insignificativas em relação a porosidade total observada no

coque sem carvão vegetal (CMB1). O desvio padrão amostral para a fração F nas três subdivisões de diâmetro foi de: 2,1 ($dp < 12 \mu m$), 1,8 ($12 \mu m < dp > 50 nm$) e 1,2 ($dp < 50 nm$).

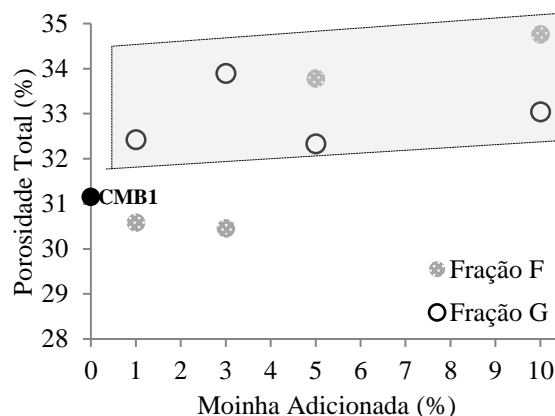
Figura 24 – Subdivisão do percentual da porosidade total dos coques em função do diâmetro de poro (dp) para a fração F (a) e G (b).



No gráfico da Figura 24b, relativo a fração G de moinha, os coques CG1, CG3, CG5 e CG10 tiveram queda no percentual da porosidade total na faixa de poros grandes ($dp > 12 \mu m$) e aumento na faixa de macroporos ($12 \mu m < dp > 50 nm$) em relação à CMB1. No entanto, apenas CG10 apresentou queda significativa na quantidade de poros grande enquanto que, para os macroporos, CG5 e CG10 foram os coques com aumento significativo. A porosidade total na faixa de diâmetro de poro inferior a 50 nm teve aumento relevante somente para CG10. O desvio padrão amostral para a fração G, nos três intervalos foi de: 2,1 ($dp < 12 \mu m$), 2,1 ($12 \mu m < dp > 50 nm$) e 1,0 ($dp < 50 nm$).

A partir do gráfico da Figura 25 é possível observar a influenciada adição de moinha de carvão vegetal na porosidade total de todas as amostras de coque produzidas.

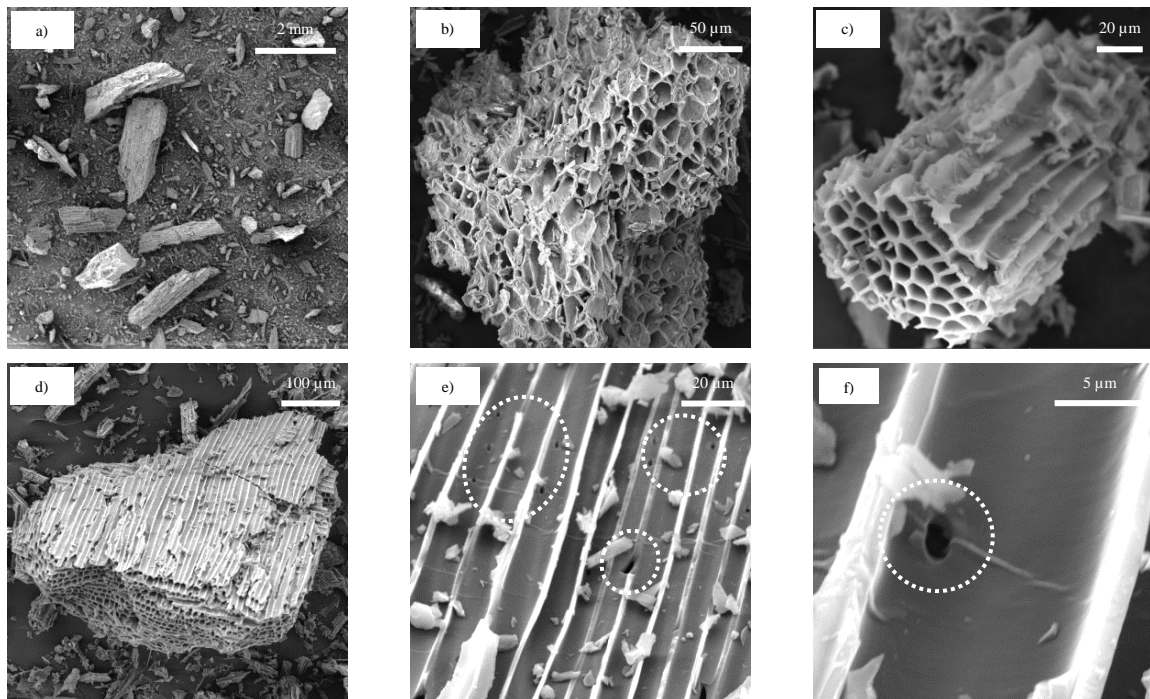
Figura 25 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal na porosidade.



No geral, houve um aumento de porosidade total dos coques. Esse aumento, não foi visto apenas em duas amostras, contendo 1 e 3% de moinha de carvão vegetal adicionados na fração F. Os demais resultados graficados na caixa pontilhada cinza estão acima do valor observado para CMB1 mas, apesar disso, ainda apresentaram valores de porosidade total para dentro da faixa esperada para coques metalúrgicos (porosidade total acumulada 30 – 45%) (ZYMLA, 2013).

Ao se adicionar carvão vegetal a uma mistura de carvões, incorpora-se um material mais poroso, com poros na ordem de meso e microporos. Durante a coqueificação, a massa de carvão da mistura ao passar pelo estágio plástico bloqueia grande parte da porosidade do carvão vegetal. Acredita-se que, por isso, os efeitos que eram esperados de diferenças na porosidade total entre as frações utilizadas foram difíceis de se notar. A Figura 26 mostra algumas fotos feitas por MEV com detalhes da microestrutura porosa, na forma de vacúolos, da fração F de moinha de carvão vegetal, e com diferentes aumentos. A Figura 26a exibe as partículas com um pequeno aumento. Em b), c) e d) observa-se com maior nitidez a estrutura celular típica e bem definida do carvão vegetal. Em maiores aumentos, e) e f), é possível perceber os poros, resultantes da desvolatilização, distribuídos entre os canais da parede celular e produzidos durante a carbonização do eucalipto.

Figura 26 – MEV da fração F com aumento de: a)15x; b)756x; c)1380x; d)348x; e)1850x; f)10900x.

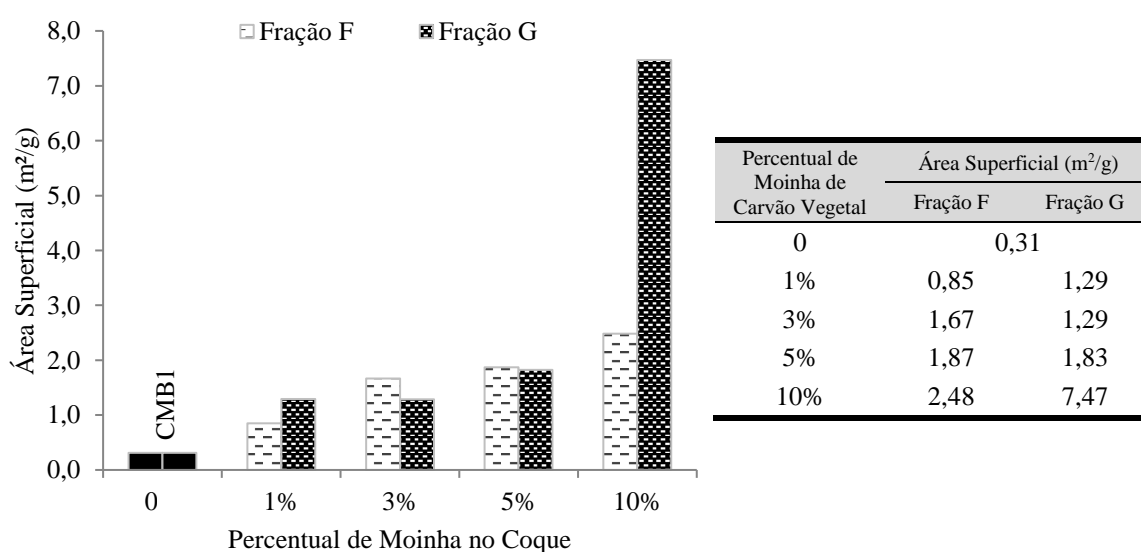


Patrick & Walker (1989) tentaram correlacionar a macroporividade com a resistência mecânica e inferiram que são diversos os fatores que atuam como as principais causas de defeitos do coque, tais como: a quantidade de material sólido disponível para suportar tensões mecânicas, tamanho, forma, orientação e o número de poros.

5.2.4 Análise de área superficial (BET)

Os efeitos da adição da fração F e G, de moinha de carvão vegetal, em MB1 na área superficial dos coques podem ser vistos graficados e em forma de tabela na Figura 27.

Figura 27 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal na área superficial.



Para ambas frações e todos os teores de moinha de carvão vegetal adicionados a MB1 (Figura 27) foi possível ver que a incorporação de moinha aumentou a área superficial dos coques. Esse incremento na área superficial pôde ser visto de forma mais progressiva e clara para os coques feitos com a adição da fração F de moinha de carvão vegetal a mistura base MB1, onde o valor máximo de área superficial atingido foi para a amostra contendo 10% de moinha (CF10) e com área de 2,48 m²/g.

A inclusão de partículas mais grosseiras (fração G) de moinha de carvão vegetal resultou em um comportamento mais variado e, conseqüentemente, muito menos previsível na área superficial dos coques quando comparados à fração F. Enquanto a adição de 1% e 3% da fração G aumentou de maneira igual à área superficial dos coques, o acréscimo de 10% acarretou num crescimento desproporcional de mais de 20 vezes na área superficial de CG10, se comparado a CMB1. Embora uma repetição do ensaio com essa amostra tenha sido realizada, o valor de área superficial obtido foi muito acima dos demais valores observados.

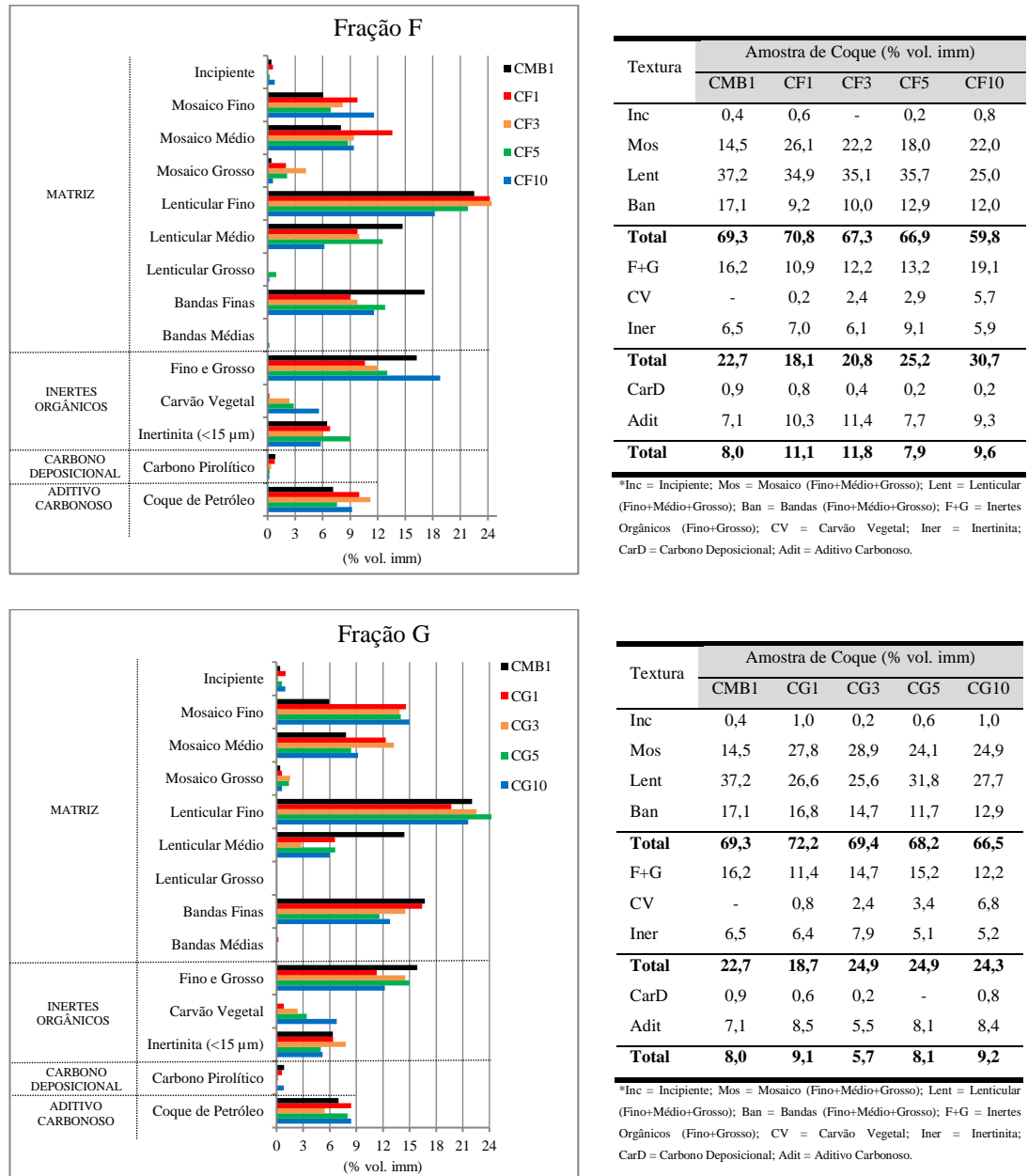
Comparando os coques feitos com a fração F e G pôde-se notar que a diferença entre as áreas superficiais desses coques foi maior na fração F apenas para os teores de 3% e 5% de adição de moinha. Flores et al. (2016) conseguiram verificar o aumento da área superficial de coques laboratoriais quando adicionou carvão vegetal com tamanho inferior a 1 mm a um carvão coqueificável M_V , tanto através da adsorção ao N_2 quanto ao CO_2 . No entanto, ao acrescentar partículas mais grosseiras (-4+3 mm) ao mesmo carvão, o crescimento progressivo da área superficial, em função do teor de carvão vegetal incorporado, só foi visto quando CO_2 foi utilizado como gás de adsorção. Outro ponto observado foi a pequena diferença de área superficial do carvão vegetal quando adsorvido ao CO_2 , em comparação aos valores determinados ao N_2 .

5.2.5 Análise petrográfica

Os resultados das análises de textura dos coques podem ser vistos nos gráficos e nas tabelas da Figura 28. As tabelas ao lado de cada gráfico apresentam os valores de cada faixa, somando os valores da matriz (fino, médio e grosso) das texturas anisotrópicas mosaico, lenticular e bandas. As tabelas estão divididas em três caixas, cada uma delas representando uma categoria: matriz, na parte superior; inclusões, no centro da tabela; e outros materiais, na parte inferior. Os gráficos também apresentam linhas pontilhadas, delimitando as divisões: matriz, inclusões (inertes orgânicos fino e grosso, carvão vegetal e inertinita) e outros materiais (carbono deposicional e aditivo carbonoso).

Comparando os dados dos coques feitos com a adição da fração F e da fração G de moinha de carvão vegetal à mistura base de carvões MB1, se viu que o teor volumétrico total da matriz, dos coques feitos com a fração F, ficou entre 59,8 e 70,8%; e para a fração G, entre 66,5 e 72,2%. Essa maior diferença entre o maior e o menor percentual volumétrico dos coques produzidos com adição da fração F pôde ser observada apenas para a amostra CF10. O aumento na quantidade de inertes orgânicos (fino (<50 μm) e grosso (>50 μm); e partículas de carvão vegetal) verificados em CF10 justificou essa queda no percentual volumétrico da matriz, uma vez que um maior percentual de texturas inertes era esperado para as amostras de coque contendo 10% de moinha de carvão vegetal. No entanto, a amostra contendo 10% de moinha com a fração G (CG10) não teve um aumento tão significativo de inertes orgânicos quando comparado à amostra sem adição de moinha (CMB1).

Figura 28 – Resultados das análises de textura de coque para os coques feitos com MB1.



As principais alterações texturais da matriz em relação a CMB1, quando as frações de moinha F e G foram adicionadas, foram: aumento de texturas do tipo mosaico (maior aumento notado nos coques produzidos com a fração G, especialmente em texturas finas); pequena variação no percentual volumétrico das texturas do tipo lenticular nos coques produzidos com a fração F, a exceção de CF10 (que teve uma redução considerável na quantidade de lenticulas finas e médias), e queda no percentual volumétrico de texturas lenticulares na fração G (queda mais pronunciada verificada em texturas médias); redução no volume de texturas do tipo banda, (com decaimento mais pronunciado na fração F).

No geral, a adição de moinha favoreceu a formação de texturas menores (do tipo mosaico), e que são mais reativas, ao mesmo tempo que para os coques feitos com a fração F houve uma diminuição do percentual volumétrico de texturas maiores (do tipo banda), e que são menos reativas que as texturas mosaico e lenticulares, e uma conservação das texturas lenticulares. Para a matriz dos coques feitos com a adição da fração G houve um mantimento das texturas tipo banda e uma diminuição das texturas lenticulares, tudo isso em relação a CMB1. Esses resultados mostraram alterações significativas na matriz dos coques, diferentemente do que havia sido verificado por MacPhee et al. (2009), e algumas tendências distintas dos resultados encontradas por Flores et al. (2016).

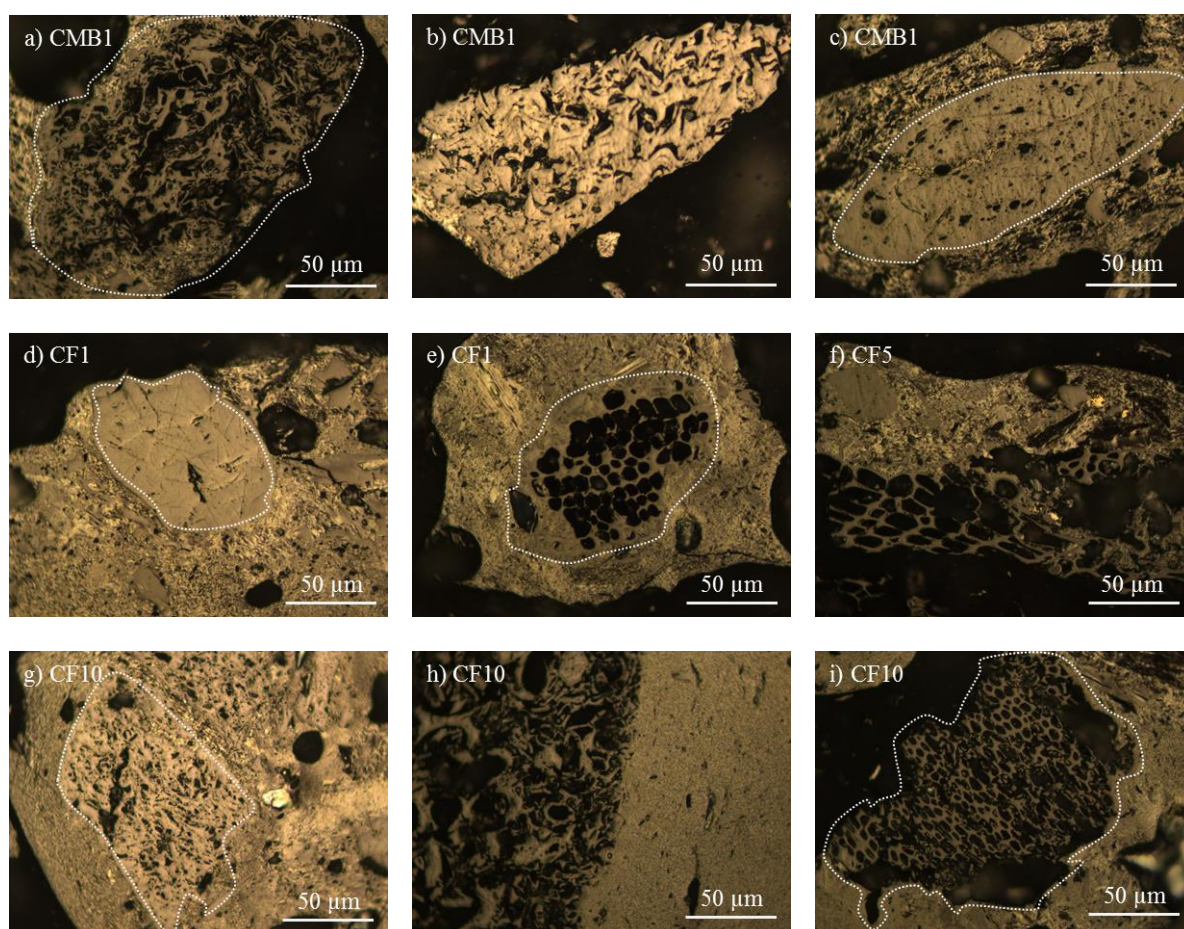
Com relação às inclusões (tabela central) e outros materiais (tabela inferior) pôde ser constatado que: a quantidade de inertes orgânicos, somando apenas os componentes finos e grossos, e as partículas de carvão vegetal, permaneceu num percentual volumétrico igual ou inferior ao coque de referência (CMB1) quando a fração F foi acrescentada, salvo CF10, enquanto que em relação aos coques feitos com adição da fração G houve um incremento nessa quantidade a partir de CG3; a quantidade média de inertinita (<15 µm), proveniente dos carvões usados na mistura base, permaneceu em 6,6%; o carbono deposicional verificado em todas as amostras permaneceu abaixo de 1%; a proporção de coque de petróleo variou entre 7,1 e 11,4%. Em termos de reatividade, texturas inertes de carvão vegetal tendem a ser mais reativas que texturas isotrópicas e anisotrópicas da matriz do coque (FUJI *apud* DIEZ et al., 2002).

A diferenciação das texturas das inclusões, em especial os inertes orgânicos (fino e grosso), agrupados e encontrados no coque referência CMB1 e nos coques com adição de carvão vegetal, não foi tão fácil pois em alguns casos as partículas de carvão vegetal podem ser confundidas com outras texturas inertes provenientes da mistura base de carvões. A fusinita no coque pode ter um relevo reluzente, o qual também é esperado nas partículas de carvão vegetal, entretanto algumas características relacionadas ao processo de formação podem auxiliar na diferenciação. Flores et al. (2016) verificaram que quase a metade dos inertes orgânicos grossos revelaram um alto relevo polido, indicando que uma quantidade significativa de inertinita do carvão produz inertes orgânicos com alto relevo.

Segundo Gray & Devanney (1986), a maior parte das texturas inertes orgânicas são isotrópicas e têm sua forma preservada durante a carbonização. As imagens da Figura 29 – a), b) e c) – mostram algumas texturas inertes observadas no microscópio do coque referência CMB1 com aumento de 500x. Já as fotos d) e e); f); h) e i); registraram, respectivamente, texturas inertes encontradas nos coques CF1, CF5 e CF10, todos feitos com a incorporação da

fração F de moinha de carvão vegetal. A Figura 29 – d) mostra uma partícula orgânica inerte grossa ($> 50 \mu\text{m}$), aderida à parte mais externa da matriz do coque enquanto em e) e f) foi possível ver as estruturas bem preservadas e facilmente reconhecidas do carvão vegetal. Na Figura 29 – e), embora a partícula de carvão vegetal seja considerada grossa ($> 50 \mu\text{m}$), consegue-se vê-la bem unida à matriz, diferentemente do que pode ser visualizado em f), onde a partícula de carvão vegetal está aderida a partes mais externas da matriz. As fotos g) e h) da Figura 29 apresentam mais duas texturas inertes orgânicas isotrópicas, sendo a parte da esquerda de h) bem semelhante à a). Em i) mais uma amostra de como partículas inertes grandes de moinha de carvão vegetal são dificilmente aglomeradas pela matriz carbonosa.

Figura 29 – Texturas inertes isotrópicas observadas nos coques: a), b) e c) CMB1; d) e e) CF1; f) CF5; g), h) e i) CF10.

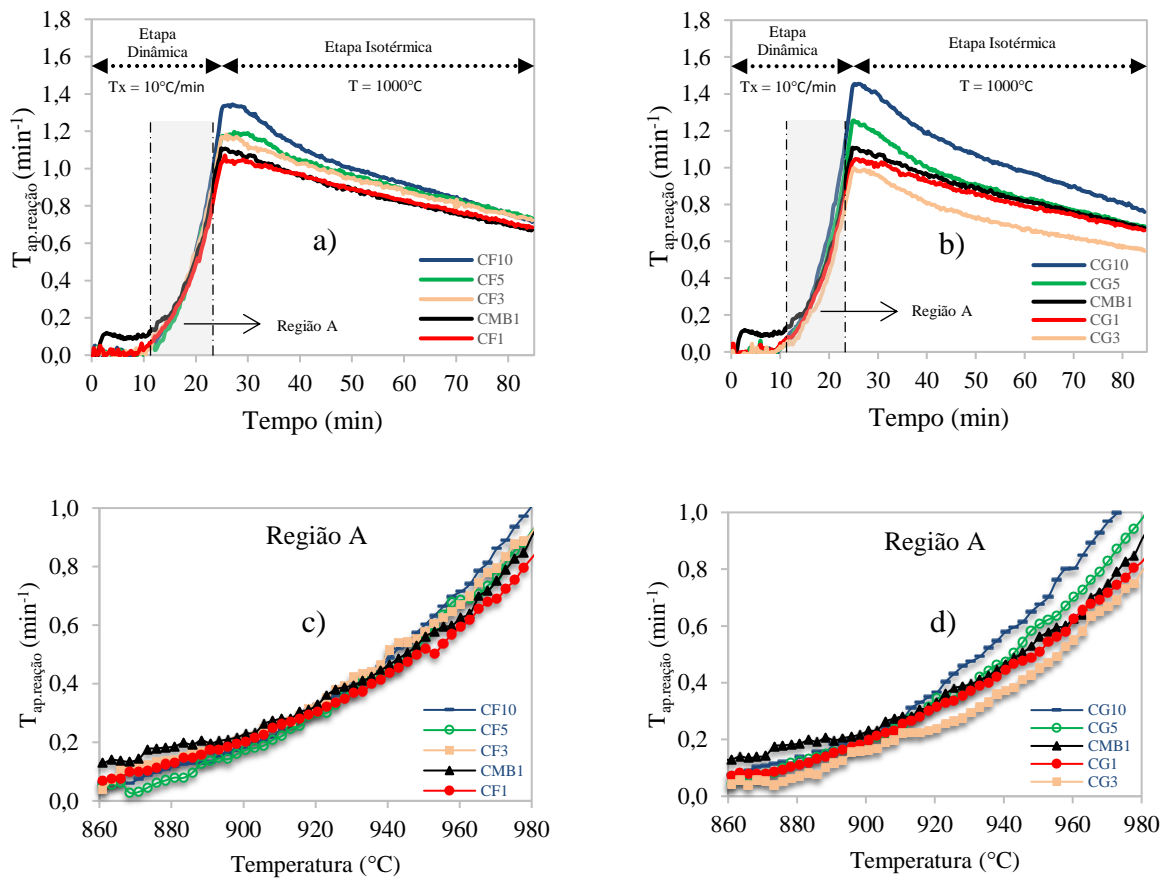


5.2.6 Análise termogravimétrica (TG)

Inicialmente as análises termogravimétricas foram feitas para avaliar o efeito da incorporação de carvão vegetal na taxa aparente de reação ($T_{ap.reação}$) ao CO_2 das amostras, de modo que a estrutura porosa dos coques não estivesse preservada, e usando para isso o material com granulometria inferior a $212 \mu\text{m}$. As taxas aparentes de reação dos coques foram calculadas

para toda a etapa reativa (Figura 12 p.62) e podem ser vistas na Figura 30. A Figura 30 – a) e b) traz os perfis das taxas aparentes de reação dos coques elaborados com a adição da fração F e fração G de moinha de carvão vegetal em função do tempo, respectivamente, enquanto c) e d) mostram o comportamento das curvas de $T_{ap.reação}$ em relação à temperatura, no intervalo dinâmico (não isotérmico) denominado de região A.

Figura 30 – Efeito da adição de moinha de carvão vegetal na taxa aparente de reação ($T_{ap.reação}$) para a fração F (a) e para fração G (b); Influência do aumento de temperatura na região A de a) e b), nas $T_{ap.reação}$ dos coques feitos com a fração F (c) e fração G (d).



De maneira qualitativa, o que se pôde perceber ao analisar os perfis das taxas aparentes de reação em função do tempo dos gráficos da Figura 30 – a) e b) foi que todas as curvas revelaram um mesmo formato característico em que as taxas aparentes de reação se elevam com o aumento de temperatura até atingirem um valor máximo, quando a temperatura chega a 1000°C . Logo em seguida, os valores decaem até atingirem uma estabilidade, durante o decorrer da etapa isotérmica. Conforme Diez & Borrego (2013) isso ocorre porque com o progresso da reação de consumo do carbono, a disponibilidade de área superficial ativa reduz devido à queda no número de potenciais sítios de gaseificação por massa residual e ao acúmulo de estruturas carbonosas mais ordenadas e sítios mais resistentes ao CO_2 .

A partir dos gráficos verificou-se que durante a etapa inicial de gaseificação (primeiros 25 min) existem pequenas diferenças nas taxas aparentes de reação das amostras as quais vão se ampliando como consequência do aumento da temperatura (região A). Isso ficou mais evidente ao analisar os gráficos c) e d) da Figura 30, onde se constatou que essas diferenças foram maiores para os coques produzidos com a fração G, além de se iniciarem em temperaturas mais baixas (aproximadamente 910°C). As taxas aparentes de reação dos coques produzidos com a fração F estiveram bem sobrepostas e passaram a assumir valores distintos somente após 940°C. Comparando ambas frações de moinha de carvão vegetal, os coques produzidos com a fração G tiveram as médias das taxas aparente de reação maiores para os teores de 1 e 3% enquanto que os feitos a partir de F foram superiores nos teores de 5 e 10%.

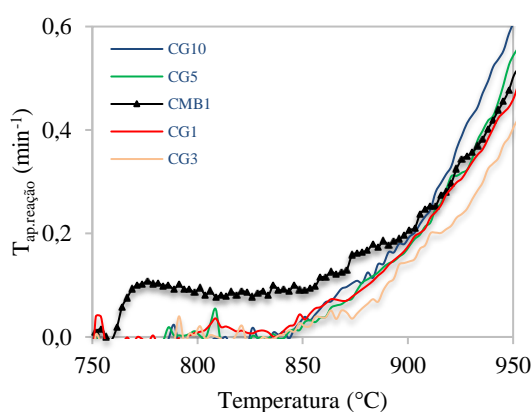
Como era esperado, os coques produzidos com 10% de moinha (CF10 e CG10) foram os que alcançaram as maiores taxas aparentes de reação e também os que tiveram as maiores conversões dentre os demais ao final dos ensaios. As amostras de coque feitas com a fração F tiveram menor variabilidade em termos da maior e da menor taxa máxima aparente de reação. Além disso, as taxas aparentes de reação dos coques CF5 e CF3, e CMB1 e CF1, ficaram praticamente iguais umas às outras, transcorridos 10 min ($t = 35$ min) da etapa isotérmica. Nos coques produzidos com a fração G, a variabilidade entre a maior e a menor taxa máxima foi bem mais pronunciada assim como as diferenças entre as taxas aparentes de reações ao final dos testes.

MacPhee et al. (2009) e Diez & Borrego (2013) ponderam a respeito dos efeitos catalíticos de alguns óxidos (CaO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O e K_2O) presentes nas cinzas das biomassas na reatividade, no entanto, os cálculos de estimativa do índice de basicidade modificado – IBM – feitos anteriormente (Figura 17b p.71) não permitiram sustentar tais afirmações. Também não se pode rejeitar completamente a hipótese de não ter havido nenhuma influência de algum desses óxidos durante a gaseificação, uma vez que não foram feitas análises químicas mais detalhadas nas cinzas dos coques. Conforme Grigore et al. (2009), as fases catalisadoras da matéria mineral têm forte influência na taxa aparente de reação nos estágios iniciais. Assim que a gaseificação avança, esse efeito é reduzido como consequência da diminuição da superfície de contato entre a matriz carbonosa e o catalisador, causada pelo consumo de carbono ao redor das partículas catalisadoras. Tudo isso, faz com que a área superficial passe a ter então uma interferência maior na reatividade do coque com o decorrer da gaseificação.

Os coques com 5% e 10% de moinha de carvão vegetal (CG5 e CG10) se afastaram mais das amostras CMB1, CG1 e CG3, no início da etapa isotérmica. Ng et al. (2010) não verificaram diferenças de reatividade ao CO₂ em termobalança em coques elaborados com a adição de 2 e 3% de carvão vegetal em relação a uma amostra de referência. Um evento interessante que pôde-se notar na Figura 30b foi o perfil da amostra CG5, que apresenta uma taxa aparente de reação moderadamente maior que CMB1 e CG1, porém transcorridos 15 min da etapa isotérmica ($t = 40$ min) ocorreu uma queda acentuada de sua taxa aparente de reação, igualando-se a taxa de CMB1 e CG1, e indicando provavelmente o final do consumo de todo carvão vegetal presente na amostra. Um perfil parecido também foi observado para CG10, contudo, a taxa aparente de reação desse coque se manteve mais alta que todas as outras até o final do teste.

Um outro evento observado na Figura 31 foi o crescimento da taxa aparente de reação de CMB1 logo no início da etapa reativa ($T=760^{\circ}\text{C}$). A taxa aparente de reação de CMB1 teve um rápido incremento e permaneceu praticamente constante de 770°C a 856°C , com taxa de $0,1 \text{ min}^{-1}$, porém a conversão de CMB1 foi inferior a 1% nesse mesmo intervalo. A Figura 31 mostra esse evento em função da temperatura para os coques produzidos com a fração G de moinha.

Figura 31 – Influência do aumento de temperatura na taxa aparente de reação dos coques.



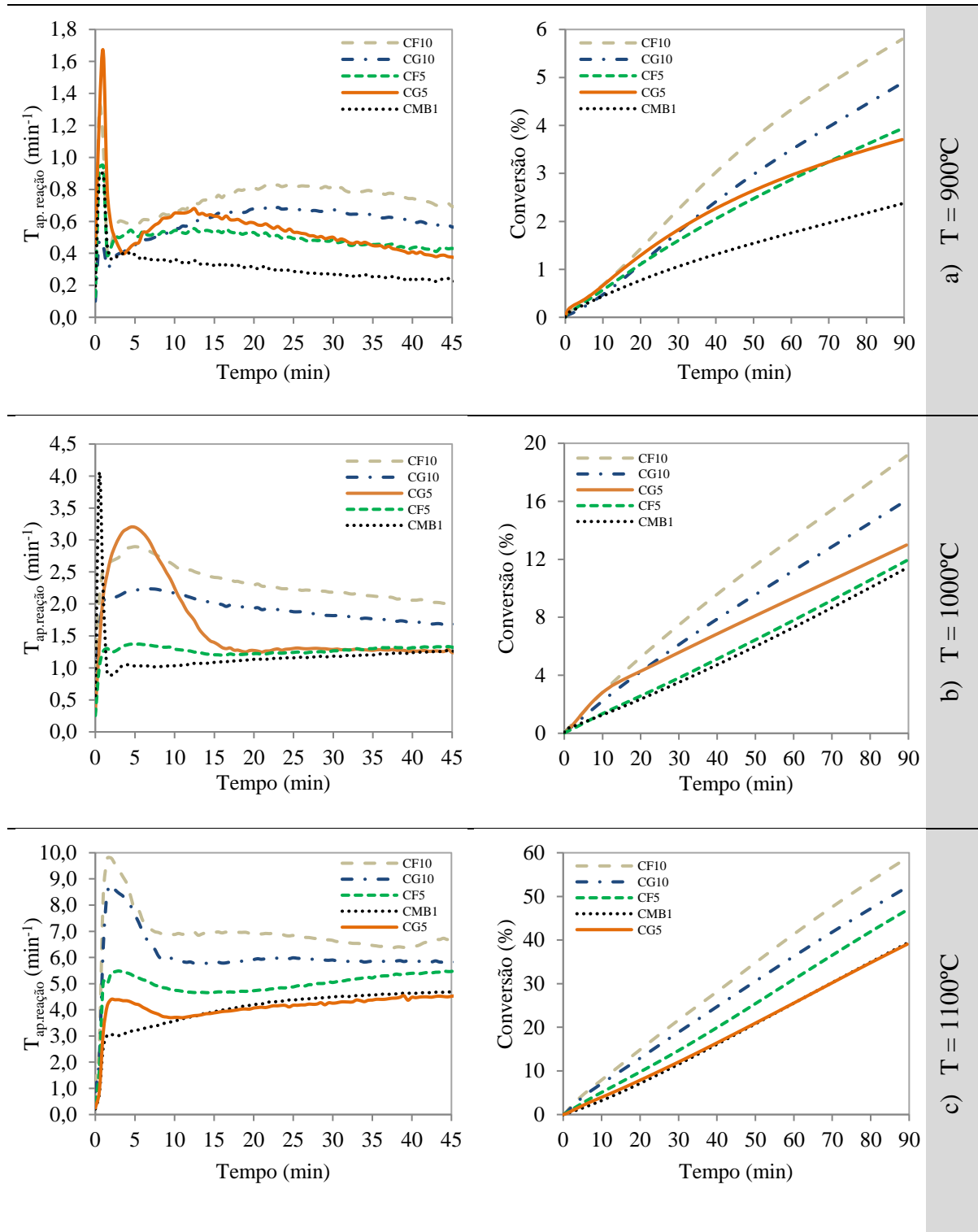
A taxa aparente inicial mais elevada de CMB1 fez com que a conversão também alcançasse um percentual superior aos coques CG1, CG3 e CG5, e também a CF1, CF3, CF5 e CF10, nos primeiros 25 min (Figura 30 - a e b). Ao final da etapa dinâmica, e com o transcorrer da etapa isotérmica, a taxa aparente de reação de CMB1 ficou abaixo de CG5 e CG10, e CF3, CF5 e CF10. Isso fez com que a conversão dessas amostras se elevasse e se mantivesse superior a conversão de CMB1 após 30 minutos ($t=55$ min) e ao final do ensaio, na temperatura final

($X_{Tf/30 \text{ min}}$ e X_{final}). Mais informações e detalhes de todas as análises termogravimétricas podem ser conferidos na Tabela 16 ao final desta seção.

Atribuir e definir um único fator como determinante para o aumento da taxa aparente de reação pode levar a conclusões equivocadas. Foi evidente que o teor de carvão vegetal teve influência no crescimento da taxa aparente de reação, porém em alguns casos as taxas aparentes de reação dos coques ficaram muito próximas, como por exemplo: CF3 e CF5; CMB1 e CG1. Para Diez & Borrego (2013), que avaliaram os efeitos da adição de biomassas e de carvão vegetal em um carvão coqueificável, de modo geral, há uma série de fatores que contribuem para o aumento da reatividade nos coques. Teor de oxigênio, composição química das cinzas das matérias-primas, inibição das propriedades plásticas da mistura carbonizada, presença de partículas isotrópicas porosas da biomassa assim como a microporosidade do coque, impactam na reatividade do coque de maneira conjunta.

Os ensaios termogravimétricos isotérmicos, utilizando corpos de prova de coque em formato cilíndrico (Figura 13a p.63), foram feitos nas amostras CMB1, CF5, CF10, CG5 e CG10, em três temperaturas (900, 1000 e 1100°C). A rampa de aquecimento dos ensaios a 900 e 1000°C teve um patamar de 5 min a 1100°C sob atmosfera inerte e depois um período de 10 minutos de estabilização na temperatura final da isoterma. As vazões de gases foram idênticas às descritas na Figura 13b (p.63). Os resultados finais das taxas aparentes de reação e da conversão em função do tempo para as três temperaturas podem ser vistos na Figura 32. Os gráficos referentes às taxas aparentes de reação foram segmentados após 45 minutos do início da etapa reativa já que as taxas permaneceram praticamente iguais ao final do intervalo, não sofrendo grandes alterações.

Figura 32 – Ensaio isotérmicos a 900°C (a), 1000°C (b) e 1100°C (c).

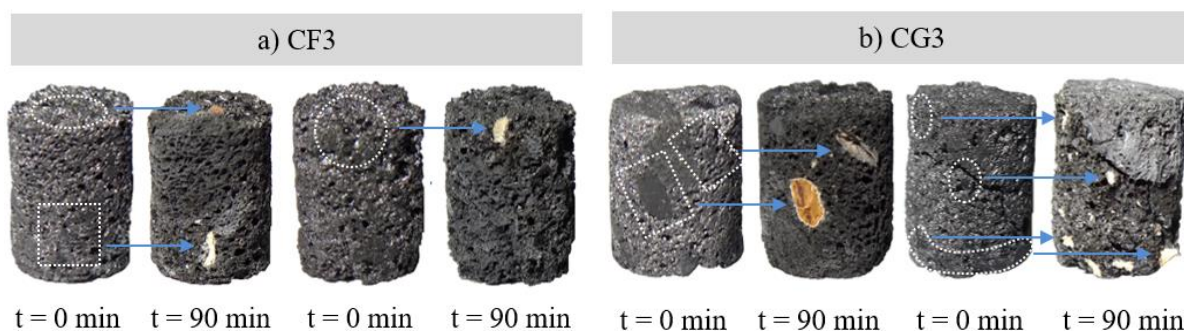


Analisando os gráficos da Figura 32 e a Tabela 16 (p.96) pôde-se verificar que as taxas aparentes de reação foram maiores em temperaturas mais elevadas e, por conseguinte, o grau de conversão (X_{final}) ao final dos ensaios. A 900, 1000 e 1100°C, as taxas aparentes de reação assumiram valores mais altos para os coques contendo 10% de moinha de carvão vegetal.

Além disso, nos ensaios a 900°C, as médias das taxas aparentes de reação foram superiores nos coques feitos com a fração F ao longo dos 90 minutos de ensaio. Não houve uma diferença considerável entre as médias das taxas aparentes de reação inicial (referente aos primeiros 30 minutos) dos coques com 5% e 10% de moinha de carvão vegetal, CG5 e CG10. Isso mascarou o efeito da quantidade de moinha a 900°C para a fração G durante a etapa inicial. Nessa temperatura as médias das taxas aparentes de reação nos primeiros 30 minutos ($T_{ap.reação\ inicial}$) analisadas foram, em min^{-1} , CMB1 (0,35) < CF5 (0,52) < CG10 (0,58) < CG5 (0,60) < CF10 (0,73) e as conversões ao final dos ensaios, em %, CMB1 (2,4) < CG5 (3,7) < CF5 (3,9) < CG10 (4,9) < CF10 (5,8). Segundo Sakurovs, French & Grigore (2011), tanto a 900°C quanto a 1100°C, os mecanismos que alteram a matéria mineral e afetam a reatividade em coques são similares.

Nos ensaios realizados a 1000°C, as taxas aparentes de reação tiveram valores numericamente maiores que a 900°C, entretanto, as taxas aparentes de reação permaneceram quase inalteradas ao longo dos 90 minutos da gaseificação, a exceção da amostra CG5 que teve um pico bem pronunciado nos 15 minutos iniciais de reação com CO_2 . Isso provavelmente pode ter sido ocasionado por uma partícula graúda de carvão vegetal, preferencialmente consumida, presente na superfície mais externa de um dos cilindros de coque de CG5, que corresponde à média de dois ensaios isotérmicos. Analisando individualmente as amostras verificou-se que apenas um dos cilindros de coque de CG5 teve esse perfil atípico inicial. Os coques feitos com a fração G revelaram uma maior porção de partículas visíveis de carvão vegetal em comparação aos elaborados com a fração F, e parte dessas partículas ficaram mais sobressalientes também nas amostras cilíndricas de coque. Isso também pôde ser comprovado em outras amostras de coque. As imagens da Figura 33 mostram CF3 e CG3 antes ($t = 0\text{ min}$) e depois ($t = 90\text{ min}$) dos ensaios isotérmicos a 1100°C e as áreas que continham partículas de carvão vegetal e foram preferivelmente atacadas.

Figura 33 – Partículas de carvão vegetal presentes nos cilindros de coque feitos com a fração F (a) e G (b).

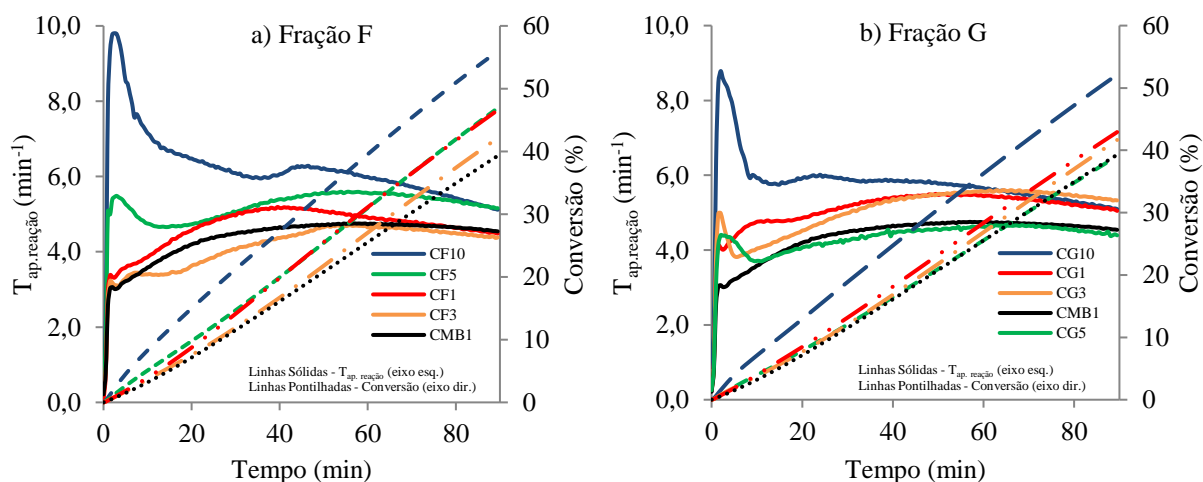


Para os coques examinados a 1000°C, as médias das taxas aparentes de reação iniciais analisadas foram CMB1 (1,15) < CF5 (1,24) < CG5 (1,82) < CG10 (1,99) < CF10 (2,43), em min^{-1} , e CMB1 (11,4) < CF5 (11,9) < CG5 (13,0) < CG10 (16,1) < CF10 (19,1) as conversões finais em % depois de 90 minutos de ensaio.

Finalmente, a 1100°C, os coques exibiram um perfil característico mais parecido entre si em que as taxas aparentes de reação atingiram seu valor máximo e depois se equilibraram com o transcorrer da gaseificação. A 1100°C verificou-se que as médias das taxas aparentes de reação iniciais, calculadas nos primeiros 30 minutos, apresentaram diferenças significativas maiores entre os coques produzidos com a fração F e a fração G. Isso fez com que a temperatura escolhida para a realização dos ensaios isotérmicos nas demais amostras fosse 1100°C. As médias das taxas aparentes de reação iniciais foram, em min^{-1} , CMB1 (3,74) < CG5 (3,92) < CF5 (4,77) < CG10 (6,15) < CF10 (6,92) enquanto a conversão, em %, ao final dos ensaios testes foi CG5 (39,0) < CMB1 (39,3) < CF5 (46,9) < CG10 (52,1) < CF10 (56,0).

Os resultados dos ensaios isotérmicos a 1100°C de todos os coques estão representados na Figura 34. Para os coques elaborados a partir da fração F de moinha de carvão vegetal, CF10 e CF5, foram respectivamente as amostras com as taxas aparentes de reação (médias e iniciais) maiores. Em todos os coques produzidos com a fração F pôde-se notar a influência da adição de moinha no aumento da taxa aparente de reação, à exceção de CF3 que apresentou valores inferiores a CMB1. Ao final dos experimentos as conversões de CF5 e CF1 ficaram bem próximas, porém abaixo de CF10. CMB1 teve a menor conversão final seguida de CF3.

Figura 34 – Ensaios isotérmicos a 1100°C: a) Fração F; b) Fração G.



Todos os coques feitos com a fração G de moinha tiveram taxas aparentes de reação inicial superiores a CMB1. Não se pôde constatar uma uniformidade em que o aumento do teor

de carvão vegetal presente nos coques retratasse uma maior taxa de reação inicial já que CG1 e CG3 alcançaram taxas aparentes de reação inicial superiores a CG5. As conversões dos coques ao final dos ensaios ficaram bem mais próximas para os coques CG1, CG3, CG5 e CMB1, em comparação a CF1, CF3, CF5 e CMB1.

Verificando a quantidade de moinha adicionada em ambas frações o que se pôde averiguar nos ensaios isotérmicos a 1100°C foi que as taxas aparentes de reação (inicial e média) foram menores, em teores de 1% e 3%, para os coques feitos com a fração F de moinha e, em teores de 5% e 10%, para os coques feitos com a incorporação da fração G. Analisando os dados de petrografia pôde-se apurar uma certa coerência com os resultados de reatividade. Os percentuais volumétricos das texturas mais reativas, inertes orgânicos fino e grosso além de partículas de carvão vegetal (Figura 28 p.85), somados foram menores em CF1, CF3 e CG10 em comparação aos coques com mesmo teor de carvão vegetal (CG1, CG3 e CF10). No entanto, para os coques contendo 5% de moinha foi observado um comportamento oposto. O coque com maior taxa aparente de reação (CF5) teve uma quantidade ligeiramente menor dessas partículas mais reativas assim como apontou componentes texturais da matriz menos reativos em comparação a CG5.

Na fração G, a adição de 10% de moinha foi a que causou maior impacto na taxa aparente de reação (inicial e média). Isso provavelmente pode ter sido ocasionado não só pela quantidade de moinha presente no coque mas também pela área superficial de CG10, muito maior do que a dos demais coques, como visto anteriormente (Figura 27 p.83).

Tabela 16 – Principais dados obtidos através das análises termogravimétricas realizadas.

Unidade		Fração F					Fração G				
		CMB1	CF1	CF3	CF5	CF10	CG1	CG3	CG5	CG10	
T _{ap.reaç inicial}	(min ⁻¹)	0,43	0,38	0,42	0,41	0,45	0,38	0,34	0,42	0,49	*INCAR
T _{ap.reaç (média)}	(min ⁻¹)	0,70	0,68	0,73	0,74	0,78	0,66	0,58	0,71	0,83	
T _{ap.reaç máx}	(min ⁻¹)	1,11	1,07	1,18	1,20	1,34	1,05	1,00	1,26	1,45	
X _{Tap.reaç máx}	(%)	8,0	6,5	7,5	8,7	10,1	6,5	6,6	6,6	7,5	
X _{Tf/30 min}	(%)	37,0	35,3	38,1	38,3	41,3	34,4	31,9	37,9	44,5	
X _{final}	(%)	59,0	57,6	61,7	62,3	65,7	55,9	49,9	60,3	70,4	
T _{ap.reaç inicial}	(min ⁻¹)	3,74	4,10	3,44	4,77	6,92	4,60	4,27	3,92	6,15	LaSid (T = 1100°C)
T _{ap.reaç (média)}	(min ⁻¹)	4,35	4,62	4,15	5,20	6,20	5,09	5,04	4,33	5,78	
T _{ap.reaç máx}	(min ⁻¹)	4,75	5,19	4,71	5,60	9,81	5,51	5,61	4,68	8,78	
X _{Tap.reaç máx}	(%)	22,9	19,5	24,1	28,5	2,2	24,8	29,1	27,9	1,5	
X _{Tf/30 min}	(%)	11,5	14,1	11,9	14,7	21,2	13,2	12,1	12,0	18,9	
X _{final}	(%)	39,3	46,6	42,1	46,9	56,0	42,9	41,7	39,0	52,1	
T _{ap.reaç inicial}	(min ⁻¹)	1,15	-	-	1,24	2,43*	-	-	1,82	1,99	LaSid (T = 1000°C)
T _{ap.reaç (média)}	(min ⁻¹)	1,26	-	-	1,32	2,12*	-	-	1,44	1,78	
T _{ap.reaç máx}	(min ⁻¹)	4,03	-	-	1,41	2,90*	-	-	3,20	2,25	
X _{Tap.reaç máx}	(%)	0,3	-	-	17,7	1,5*	-	-	1,3	1,5	
X _{Tf/30 min}	(%)	3,5	-	-	3,8	7,5*	-	-	5,6	6,1	
X _{final}	(%)	11,4	-	-	11,9	19,1*	-	-	13,0	16,1	
T _{ap.reaç inicial}	(min ⁻¹)	0,35	-	-	0,52	0,73*	-	-	0,60	0,58	LaSid (T = 900°C)
T _{ap.reaç (média)}	(min ⁻¹)	0,26	-	-	0,44	0,64*	-	-	0,41	0,54	
T _{ap.reaç máx}	(min ⁻¹)	0,90	-	-	0,95	1,30*	-	-	1,66	0,69	
X _{Tap.reaç máx}	(%)	0,1	-	-	0,1	0,1*	-	-	0,2	1,3	
X _{Tf/30 min}	(%)	1,1	-	-	1,6	2,2*	-	-	1,8	1,8	
X _{final}	(%)	2,4	-	-	3,9	5,8*	-	-	3,7	4,9	

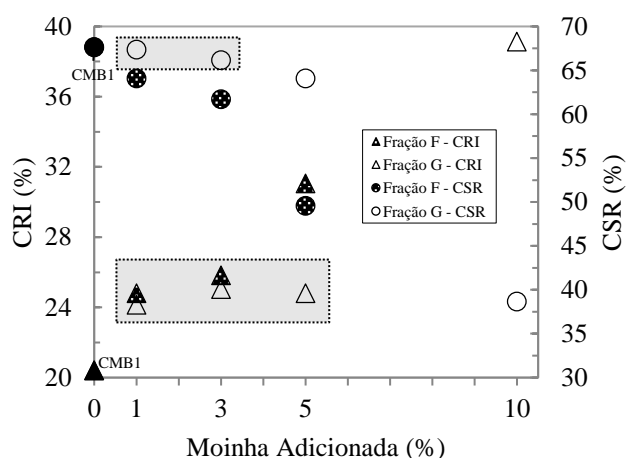
*Observação: os resultados apresentados nesta tabela trazem uma média de dois experimentos, a exceção das amostras assinaladas com * que foram realizadas em via única. A série de testes executada no INCAR foi toda feita em via única.

*teste feito em via única. Legenda: T_{ap.reaç inicial} = média da taxa aparente de reação nos 30 primeiros minutos; T_{ap.reaç (média)} = média da taxa aparente de reação ao longo de todo ensaio; T_{ap.reaç máx} = máxima taxa aparente de reação; X_{Tap.reaç máx} = Conversão na máxima taxa aparente de reação; X_{Tf/30 min} = Conversão após 30 minutos na temperatura final do ensaio; X_{final} = Conversão ao final do ensaio;

5.2.7 Reatividade e resistência após reação (CRI/CSR)

Os efeitos da incorporação de moinha de carvão vegetal na reatividade NSC dos coques (CRI) produzidos com a mistura base de carvões MB1 assim como na resistência após reação (CSR) podem ser vistos no gráfico de 3 eixos da Figura 35. Como comentado anteriormente, a amostra de coque contendo 10% de moinha na fração F (CF10) não teve seus valores de CRI e CSR mensurados e a faixa de valores de CRI e CSR para uso industrial varia de acordo com o alto-forno e com especificações de qualidade de cada empresa (Tabela 8 p.46).

Figura 35 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal no CRI e CSR dos coques.



Com base nos resultados da Figura 35 notou-se que a adição de qualquer percentual de moinha de carvão vegetal alterou significativamente a reatividade (CRI) dos coques tanto quando a fração F foi usada assim como quando a fração G, em relação a amostra de referência CMB1, sem moinha. A influência do tamanho de partícula no CRI teve um comportamento muito parecido em ambas frações para os teores de 1% e 3%, no entanto, a partir de 5% o impacto já foi consideravelmente diferente. Isso pôde ser observado na região cinza tracejada, na parte inferior da Figura 35, que mostra que houve uma certa estabilidade nos valores de CRI dos coques produzidos com a fração G e com teores de 1%, 3% e 5% de carvão vegetal.

Os coques produzidos com adição de partículas menores de moinha de carvão vegetal (fração F) tiveram reatividades maiores nos testes de CRI e a amostra contendo 10% de moinha na fração G foi a mais reativa entre as demais. Nos ensaios de área superficial (seção 5.2 caracterização dos coques), essa amostra foi a que apresentou a maior área superficial e o efeito na taxa aparente de reação também pôde ser verificado nos ensaios isotérmicos a 1100°C (Tabela 16 p.96). A variação no CRI dos coques produzidos com 5% de moinha talvez pudesse ser explicada por uma maior área superficial da moinha de fração F, entretanto, os resultados observados nas análises de área superficial mostraram apenas uma ligeira diferença entre CF5

e CG5. Comparando alguns resultados de CF5 e CG5 se pôde constatar que a porosidade total de CF5 bem como a taxa aparente de reação média (dos ensaios isotérmicos a 1100°C em termobalança) foi maior, todavia confrontando as análises petrográficas não foi possível detectar grandes diferenças entre os coques. Em termos de textura, a matriz de CG5 teve uma quantidade mais elevada de texturas mosaico e de inclusões inertes orgânicas, o que a tornaria mais reativa que CF5 e não contribuiria para explicar as diferenças de CRI.

O aumento de CRI em função da adição de carvão vegetal foi justificado por MacPhee et al. (2009) como podendo ser consequência do teor de óxido de cálcio além de outros óxidos constituintes presentes nas cinzas do carvão vegetal. Montiano et al. (2014) também defenderam que os óxidos de cálcio e magnésio presentes nas cinzas das biomassas podem ser os prováveis ocasionadores do aumento de reatividade. No entanto, essa suposição não pôde ser reafirmada, com base nos resultados constatados (seção 5.1 caracterização das matérias-primas).

A utilização de coques mais reativos altera a zona de reserva térmica do alto-forno. Segundo Nomura et al. (2005), a gaseificação desses coques, por ocorrer em temperaturas mais baixas, altera o equilíbrio da reação de redução da wustita ($\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Fe}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$) para a direita, favorecendo a formação de CO_2 no topo e melhorando o aproveitamento do carbono do coque para a redução dos óxidos de ferro. A utilização de coques mais reativos é vista como um tema a ser enfrentado num futuro próximo na siderurgia. Para Ariyama (2014) os altos-fornos a coque continuarão sendo a principal rota para a produção de metal líquido nos próximos anos, entretanto, poderão ter tamanho e temperatura interna reduzidos e empregarão coques mais reativos. Nessa suposição, a alta resistência física atualmente requerida de algumas matérias-primas da carga do forno não será necessária devido a baixa altura do reator e porque a possibilidade de arreamento pela pressão do topo poderá ser ajustada.

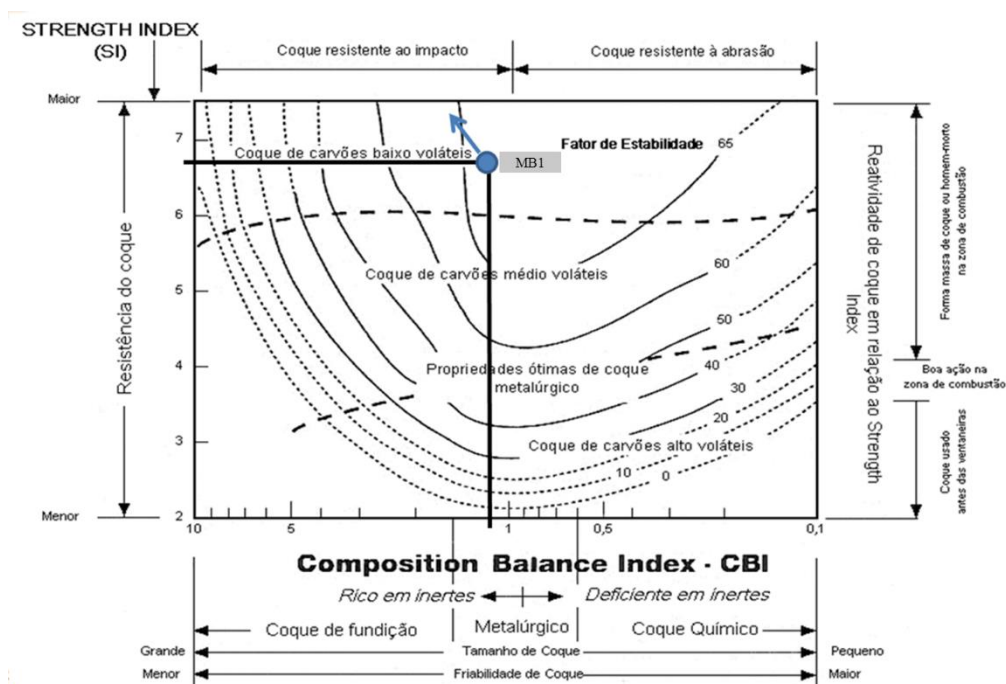
Em relação à resistência após reação (CSR), a Figura 35 sinalizou que para teores de 1% e 3% de moinha na fração G não houve alteração na resistênica após reação dos coques em relação à CMB1. A redução no valor do CSR dos coques feitos com a incorporação da fração F foi muito mais acentuada em comparação à fração G. Além disso, todos os coques feitos com carvão vegetal na fração F tiveram diminuição significativa (valores maiores que o limite de repetibilidade estipulado em norma) no valor do CSR. Para que o decaimento de CSR fosse notado, apenas 1% de moinhana fração F foi necessário ao passo que para a fração G, somente 5% acarretou queda.

A correlação entre os valores de CRI e CSR já é bem aceita por diversos autores. Menendez, Alvarez & Pis (1999) demonstraram analisando mais de 60 tipos de misturas de carvões que o CRI e o CSR apresentam um alto coeficiente de determinação ($R^2 = 0,977$), no entanto, para coques com reatividades elevadas ($CRI > 60$) uma menor correlação é esperada. Na Figura 35, o valor de R^2 determinado foi de 0,95 indicando uma ótima correlação entre o CRI e o CSR dessas amostras.

5.2.8 Resistência mecânica a frio ($DI_{150/15}$)

Com base no resultado da análise de refletância da vitrinita da mistura base de carvões MB1 (Figura 18 p.72) e usando os gráficos de proporção ideal de inertes para cada V-tipo (Figura 15 p.64) e o fator de resistência ideal das linhas de isoestabilidade de cada V-tipo (Figura 15) foi possível estimar o índice de inertes CBI e o índice de resistência SI da mistura base. A quantidade de inertes considerada para a mistura MB1 foi de 33,2% (Tabela 14 p.73). Esse valor foi calculado excluindo o percentual de matéria mineral estabelecido pela fórmula de Parr, que leva em conta o teor de cinzas de MB1 (7,1%) bem como o enxofre pirítico (0,82%). Embora apenas parte do enxofre total seja composto por enxofre pirítico, para a determinação do teor de matéria mineral da mistura foi usado o valor de enxofre total no cálculo. Além disso, para que o percentual volumétrico de matéria mineral pudesse ser calculado, e posteriormente descontado dos resultados da análise de macerais, o percentual mássico de matéria mineral foi dividido pela densidade de 2,35 g/cm³ (valor extraído do livro Coal Geology, 2013). A Figura 36 mostra onde aproximadamente estaria posicionada a mistura base de carvões MB1 e para onde seria deslocado o ponto, caso mais partículas inertes fossem incorporadas à mistura (seta azul).

Figura 36 - Índice de inertes CBI e índice de resistência SI de MB1.

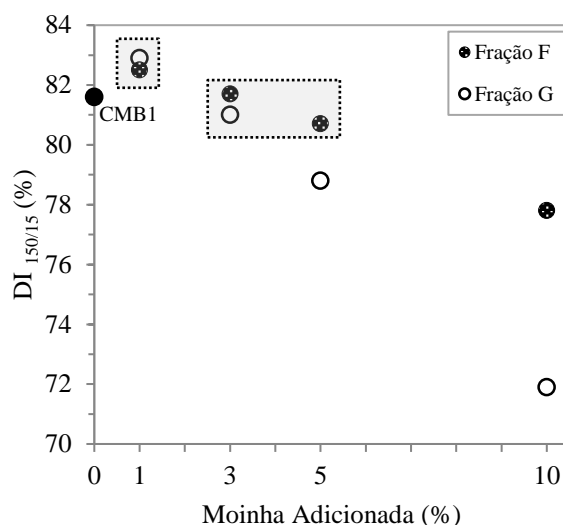


Fonte: Adaptado de Jardim (2012).

Segundo os cálculos feitos para a previsão do índice de inertes verificou-se que a mistura principal MB1 já continha uma quantidade de inertes acima da considerada ideal ($CBI = 1$). Se MB1 fosse deficitária no teor de inertes, provavelmente suportaria melhor a adição das partículas de moinha de carvão vegetal, sem o comprometimento da resistência dos coques. O índice de resistência SI estimado teve um valor alto (6,85), o que é benéfico em termos de resistência para o coque. Segundo Diez, Alvarez & Barriocanal (2002), fatores de estabilidade ASTM são possíveis de se prever com base no CBI (parâmetro de aglutinação) e no SI (parâmetro do *rank*), restringindo a necessidade de testes em escala piloto.

Os efeitos da adição de moinha de carvão vegetal em testes de tambor para a determinação da resistência mecânica a frio dos coques também foram avaliados e podem ser vistos na Figura 37. As duas janelas pontilhadas mostram os valores de $DI_{150/15}$ das amostras que não tiveram variações significativas em relação à amostra de referência (CMB1), sem adição de moinha. Embora os testes tenham sido realizados em via única, os limites de tolerância tomados como base para os percentuais de partículas maiores que 15 mm foram de 1,5 (para percentuais acima de 80%) e 2,5 (para percentuais de 70% a 80%). Esses limites são utilizados como referência quando testes em duplicatas são feitos.

Figura 37 – Influência da adição de moinha de carvão vegetal na resistência mecânica a frio.



Conforme pôde ser notado, os coques elaborados com a adição da fração F de carvão vegetal tiveram uma queda na resistência mecânica a frio menos acentuada em relação aos coques feitos com a fração G. Isso ocorre devido ao fato de que as partículas de carvão vegetal, assim como a maioria de outros aditivos inertes, são mais facilmente aglomeradas e incorporadas pela massa plástica da mistura base de carvões durante o processo de coqueificação quando têm distribuições granulométricas mais finas, caso da fração F. Conforme Guerrero et al. (2015), quanto menor o tamanho de partícula do carvão vegetal, maior a superfície de contato com o metaplasto e, portanto, maiores as chances de interação entre a matriz e os componentes inertes.

Segundo Gray (1991), partículas inertes grosseiras — de 2 a 4 mm — são pontos de nucleação de trincas e estão frequentemente mal ligadas à estrutura do coque. Alguns exemplos dessas ligações entre as partículas de carvão vegetal e a matriz carbonosa do coque foram exibidos na Figura 29 – f) e i) (p.87) e também puderam ser constatados nos coques produzidos com a fração F. Como a fração G continha uma maior quantidade de partículas grosseiras, esse efeito mais pronunciado na redução dos valores de $DI_{150/15}$ já era aguardado e pôde ser confirmado. Montiano et al. (2014) adicionando resíduos de lascas de pinheiro e castanheira a misturas de carvões também constataram uma redução nos valores de $DI_{150/15}$, atribuindo a diminuição da resistência do coque a uma distribuição granulométrica mais fina dos coques feitos com pinheiro.

A inserção de até 5% de carvão vegetal na fração F manteve os valores de $DI_{150/15}$ bem próximos ao verificado para a amostra de referência, sem carvão vegetal (CMB1), não afetando

a qualidade dos coques. Todavia, a fração G, com o mesmo percentual adicionado à mistura base MB1, deteriorou a resistência do coque reduzindo o $DI_{150/15}$ de 81,6% para 78,8%. Outro ponto que pôde ser observado foi que a presença de 10% de moinha de carvão vegetal na mistura base de carvões comprometeu a resistência dos coques em ambas frações avaliadas. Essa piora no $DI_{150/15}$ foi mais grave para os coques produzidos com partículas maiores (fração G) uma vez que a incorporação de 10% de carvão vegetal na fração F resultou em uma perda de 81,6% para 77,8% de $DI_{150/15}$ em relação a CMB1. Os gráficos de porosidade (Figura 24 p.81) mostraram que a amostra CG10 foi a que apresentou redução significativa em relação a CMB1 na quantidade de poros grandes, entretanto, suspeita-se que a forma dos poros tenha maior impacto nos mecanismos de fissuração do coque.

A adição de 1% moinha de carvão vegetal, levou a um acréscimo dos valores de $DI_{150/15}$ em relação ao coque referência CMB1 nas duas frações analisadas, entretanto, não se pôde afirmar que esse ganho de $DI_{150/15}$ foi considerado significativo, com base nos limites de tolerância citados anteriormente. Matsumura et al. (2008) repararam que a inserção de 1% de biomassa não compactada com tamanho de 0,4 mm e 0,8 mm diminui a resistência dos coques enquanto que quando partículas compactadas de 11 mm e 15 mm foram adicionadas na mesma proporção, não houve nenhuma piora na resistência dos coques. Ainda conforme Matsumura et al. (2008), para que seja possível aumentar os teores de adição de biomassa sem o comprometimento da resistência mecânica dos coques é preciso reduzir a área de contato entre a biomassa e o coque, e a compactação da biomassa poderia fazer isso aumentando o tamanho de partícula e a densidade.

Um dos primeiros trabalhos realizados na indústria com a adição de carvão vegetal em forno piloto, feito no centro de pesquisa australiano da BHP (2001), sugeriu que a adição de teores inferiores a 1% de carvão vegetal poderia aumentar o tamanho dos coques sem comprometer a resistência mecânica a frio e a quente. Entretanto, nesses mesmos experimentos, os teores testados de carvão vegetal no coque (5% e 10%) mostraram uma degradação da qualidade do coque muito maior que a vista neste trabalho, desaconselhando o uso de carvão vegetal na produção de coques para altos-fornos.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os aspectos observados e analisados, a caracterização das matérias-primas e a incorporação de moinha de carvão vegetal nas duas frações granulométricas selecionadas para este trabalho (fração F e fração G) e nos teores adicionados (1%, 3%, 5% e 10%), trouxe como principais resultados:

- A fração F apresentou um teor relativamente elevado de cinzas em comparação a fração G e o teor de cinzas dos coques produzidos aumentou de maneira linear com a quantidade de moinha adicionada apenas para a fração F;
- Os baixos teores de enxofre total verificados em ambas frações de moinha de carvão vegetal não reduziram de maneira significativa os teores de enxofre dos coques (exceto CG10);
- As análises de macerais e de refletância da vitrinita permitiram observar que a mistura base de carvões poderia ter sido melhor projetada para que uma maior quantidade de inertes fosse suportada;
- A adição de ambas moinhas favoreceu a formação de texturas menores, do tipo mosaico, e que são mais reativas nas matrizes dos coques. Para a fração F houve uma diminuição do percentual volumétrico de texturas tipo banda enquanto que para a fração G houve redução nas texturas lenticulares;
- As análises petrográficas ajudaram parcialmente a explicar os efeitos de diferença de reatividade verificados nos ensaios isotérmicos (1100°C) diferenciando os coques produzidos com a fração F e com a fração G;
- O aumento da reatividade (CRI). A adição de 1% e 3% de moinha, em qualquer tamanho (fração F ou G), alterou o CRI de maneira semelhante. A reatividade dos coques feitos com a fração F se mostrou consideravelmente maior apenas quando 5% de carvão vegetal foi adicionado;
- Uma queda na resistência após reação (CSR) dos coques com maiores proporções de moinha. A fração G mostrou-se menos prejudicial a incorporação na mistura base de carvões em estudo, em termos de CSR, suportando até 3% de adição sem comprometimento da qualidade do coque;
- A inalteração no índice de resistência mecânica a frio dos coques $DI_{150/15}$ para teores de até 5% de moinha na fração F e 3% na fração G;
- A moinha de carvão vegetal composta por partículas mais grosseiras (fração G) foi a que melhor foi suportada pela mistura base de carvões estudada, em termos de deterioração das

principais propriedades do coque. O uso de até 3% de moinha na fração G não afetou de maneira comprometedora os principais parâmetros de qualidade do coque;

- A adição da fração F de moinha foi a que mais comprometeu a qualidade do coque. Teores acima de 1% reduziram significativamente o CSR do coque.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho fez com que novas ideias para futuros trabalhos fossem pensadas, como por exemplo:

- Adicionar partículas de carvão vegetal, em diferentes tamanhos, impregnadas com alcatrão e avaliar os efeitos e as interações nas propriedades físicas e químicas dos coques;
- Avaliar o uso de um sistema de aglomeração para a utilização das partículas menores (fração F) de carvão vegetal, consequentemente aumentando a densidade de carga e facilitando o manuseio industrial, para a fabricação de coques não só com moinha de carvão vegetal aglomerada/briquetada, mas também com outros resíduos carbonosos;
- Determinar como a forma dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas das matérias-primas afeta a reatividade e quais os compostos que exercem maior impacto nela;
- Analisar o efeito de outras misturas de carvões, variando as proporções de macerais reativos e inertes delas, a fim de aumentar a incorporação de carvão vegetal;
- Estudar o efeito da incorporação de outras biomassas com diferentes características no processo de coqueificação.

REFERÊNCIAS

LIVROS

BABICH, A. et al. **Ironmaking**: textbook. 1 ed. Aachen: Mainz, 2008.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Information Symposium on Coke oven techniques**. Luxemburgo, 1975.

D'ABREU, J.C. **Estudo setorial da siderurgia**: Indicadores da siderurgia brasileira contextualização internacional. 1 ed. Rio de Janeiro: Lucky, 2009.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. V. D. **Modern blast furnace ironmaking**: an introduction. 2 ed. Amsterdã: IOS Press, 2009.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke quality and production**. 2 ed. Cambridge: Butterworths, 1989.

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

RIAZI, M. R.; GUPTA, R. **Coal production and processing technology**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

RIZZO, E.M.S. **Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno**. 1 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2009.

SMITH, K. Lee et al. **The structure and reaction processes of coal**. 1 ed. Nova Iorque: Plenum Press, 1994.

SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J.C. **Applied coal petrology**: the role of petrology in coal utilization. 1 ed. Amsterdã: Elsevier/Academic Press, 2008.

THOMAS, L. **Coal geology**. 2 ed. Chichester: Wiley-Blackwell, 2012.

ZIMMERMAN, R.E. **Evaluating and testing the coking properties of coal**. 1 ed. San Francisco: Miller Freeman Publications, 1979.

CAPÍTULO DE LIVRO

SUNDHOLM, J.L. et al. Manufacture of metallurgical coke and recovery of coal chemicals. In: The AISE Steel Foundation.

ZENG, Fangui. Organic and inorganic geochemistry of coal.

ZENG, Fangui. (2011). Organic and inorganic chemistry of coal. Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat, I.

ARTIGOS DE PERIÓDICOS

ARIYAMA, Tatsuro. Current subjects of steel industry in Japan and redesigning of ironmaking process for future. **Innovation of ironmaking technologies and future international collaboration**, Tokyo, 2014. BERKUTOV, N. A. et al. Quality assessment of metallurgical coke: fast determination of reactivity and postreactive strength. **Coke and Chemistry**, v. 58(6), p. 200-203, Set. 2015.

DA SILVA, Guilherme Ruggio Liziero et al. Utilização de finos de carvão vegetal para produção de biocoque metalúrgico. **46º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas (ABM Week)**, Rio de Janeiro, Set. 2016.

DA SILVA, Agenor Medrado et al. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral na fabricação do coque na coqueria da CSN. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5(1), p. 40-45, Jul./Set. 2008.

DIEZ, María Antonia; ALVAREZ, Ramon; BARRIOCANAL, Carmen. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 50(1-4), p. 389-412, Mai. 2002.

DIEZ, María Antonia; BORREGO, Ángeles Gómez. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, v. 113, p. 59-68, Jun. 2013.

FLORES, Bruno Deves et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97-105, Jan. 2017.

GRAY, Ralph Joseph. Some petrographic applications to coal, coke and carbons. **Organic Geochemistry**, v. 17(4), p. 535-555, 1991.

GRAY, Ralph Joseph.; DEVANNEY, Kevin F. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 6(3), p. 277-297, Set. 1986.

GRIGORE, Mihaela et al. Coke gasification: The influence and behavior of inherent catalytic mineral matter. **Energy & Fuels**, v. 23(4), p. 2075-2058, Mar. 2009.

GUERRERO, Adrià; DIEZ, María Antonia; BORREGO, Ángeles Gómez. 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, Jul. 2015.

GULYAEV, V. M.; BARSKII, V. D.; RUDNITSKII, A. G. European quality requirements on blast-furnace coke. **Coke and Chemistry**, v. 55(10), p. 372-376, Set. 2012.

GUO, Zhancheng; FU, Zhixin; WANG, Shenxiang. Sulfur distribution in coke and sulfur removal during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88(10), p. 935-941, Mai. 2007.

HANROT, F. et al. CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials. **1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco - Energy**, Madri, 2009.

LI, Kejiang et al. The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: a review. **Fuel**, v. 133(30), p. 194-215, Mai. 2014.

MACHADO, Flávio Silva; DE ANDRADE, Azarias Machado. Propriedades termoquímicas dos finos de carvão vegetal e de carvão mineral para a injeção nas ventaneiras de altos-fornos siderúrgicos. **Biomassa & Energia**, v. 1(4), p. 353-363, 2004.

MACHADO, Janaína Gonçalves Maria da Silva; OSÓRIO, Eduardo; VILELA, Antônio Cezar Faria. Reactivity of brazilian coal, charcoal, imported coal and blends aiming to their injection into blast furnaces. **Materials Research**, v. 13(3), p. 287-292, Jul./Set. 2010.

MACPHEE, J. A. et al. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. **Fuel Processing Technology**, v. 90(1), p. 16-20, Jan. 2009.

MACPHEE, Tony et al. Small scale determination of metallurgical coke CSR. **Fuel**, v. 114, p. 229-234, Dez. 2013.

MARANHA, Sílvio Pererira Diniz. Efeito da utilização de material inerte nas misturas de carvão a coqueificar. **41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas**, Vila Velha, Set. 2011.

MATHIESON, John G et al. Use of biomass in the iron and steel industry – an australian perspective. **1st International conference on energy efficiency and CO₂ reduction in the steel industry (EECR Steel 2011)**, Dusseldorf, Jul. 2011.

MATSUMURA, Takehiro et al. Carbonization behaviour of wood biomass and resulting metallurgical coke properties. **ISIJ International**, v. 48(5), p. 572-577, Fev. 2008.

MENÉDEZ, José Ángel; ÁLVAREZ, Ramón; PIS, José Juan. Determination of metallurgical coke reactivity at INCAR: NSC and ECE-INCAR reactivity tests. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 26(2), p. 117-121, Jul. 2013.

MONTIANO, María de Garabandal et al. Influence of biomass in metallurgical coke quality. **Fuel**, v. 116, p. 175-182, Ago. 2013.

NG, Ka Wing et al. Incorporation of charcoal in coking coal blend – a study of the effects on carbonization conditions and coke quality. **AISTech 2012** (Proceedings of the Iron & Steel Technology Conference), Atlanta, p. 225-236, Mai. 2012.

NG, Ka Wing et al. Reactivity of bio-coke with CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 801-804, Set. 2010.

NOMURA, Seiji et al. Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke. **ISIJ International**, v. 45(3), p. 316-324, Jan. 2005.

PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: its significance, measurement, and control. **Carbon**, v. 27, p. 117-123, 1989.

PATRICK, J. W. Microscopy of porosity in metallurgical cokes. **Journal of Microscopy**, v. 132, p. 333-343, 1983.

PEARSON, Dave E. The quality of western canadian coking coal. **Coal Mining and Technology**, Victoria, p. 1-15, 1980.

PEARSON, Dave E. Probability analysis of blended coking coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 19, p. 109-119, 1991.

POHLMANN, Juliana Gonçalves et al. Combustion of eucalyptus charcoals and coals of similar volatile yields aiming at blast furnace injection in a CO₂ mitigation environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 1-11, Mai. 2016.

PRICE, John T. et al. Minerals in coal and high temperature properties of coke. **Ironmaking Conference Proceedings**, v.53, p. 79-87, 1994.

- ROEST, Richard et al. Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Part 1: Cokes of single coal origin. **Fuel**, v. 180, p. 785-793, Jan. 2016.
- SAKUROVS, Richard. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. **Fuel**, v. 79, p. 379-389, Fev. 2000.
- SAKUROVS, Richard; GRIGORE, Mihaela; FRENCH, David. Effect of the NSC reactivity test on coke mineralogy. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 201-205, Ago. 2011.
- SANTOS, Sueli de Fátima de Oliveira Miranda; HATAKEYAMA, Kazuo. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Produção**, v. 22(2), p. 309-321, Mar. 2012.
- SCHAPIRO, N.; GRAY, R. J.; EUSNER, G. R. Recent Developments in coal petrography. **Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Conference**, v. 20, p. 89-112, 1961.
- SILVA, Agenor Medrado et al. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral na fabricação do coque na coqueria da CSN. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 5(1), p. 40-45, Jul. 2008.
- TIWARI, H. P.; BANERJEE, P. K.; SAXENA, V. K. A novel technique for assessing the coking potential of coals/coal blends for non-recovery coke making process. **Fuel**, v. 107, p. 615-622, Dez. 2012.
- ULANOVSKII, M. L.; MIROSHNICHENKO, D. V. Sulfur in coal and its influence on the quality and consumption of coke in the blast furnace. **Coke and Chemistry**, v. 51(2), p. 51-56, Fev. 2008.
- WANG, Qi et al. A new testing and evaluating method of cokes with greatly varied CRI and CSR. **Fuel**, v. 182, p. 879-885, Mai. 2016.

TESES, DISSERTAÇÕES E OUTROS TRABALHOS ACADÊMICOS

- DÍAZ, José Angel Menéndez. **El coque de petróleo como aditivo en la producción de coques metalúrgicos**. 1994. 161 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Energía, Universidad de Oviedo, Oviedo, 1994.
- FLORES, Bruno Deves. **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. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FLORES, Ismael Vemdrame. **Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório.** 2014. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

LUNDGREN, Maria. **Blast furnace coke properties and the influence on off-gas dust.** 2010. 54 f. Tese de licenciatura – Departamento de Engenharia Química e Geociências, Divisão de Metalurgia Extrativa, Universidade Tecnológica de Luleå, Luleå, 2010.

SILVA, Agenor Medrado. **Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno.** 2008. 147 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

SILVA, Robson Aparecido. **Produção de bio coque metalúrgico.** 2014. 88 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Faculdade Santa Rita, Conselheiro Lafaiete, 2014.

RELATÓRIOS TÉCNICOS

ANDRIOPOULOS, N.; DUKINO, R.; SAKUROVS, R. **The strength controlling properties of coke and their relationship to tumble drum indices and coal type.** 97 p. 2002. ACARP Project C9060.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012.** Brasília, 2013. 146 p. Disponível em: <<http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/3910>>.

BHP. **Appendix D: the use of charcoal in coking coal blends.** Newcastle, 2001.

CALLCOTT, R.; CALLCOTT, T. **Coke: its constitution and utilization**. 318 p. 2008. ACARP Report C11017.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Siderurgia no Brasil 2010 - 2025**. Brasília, 2010. 112 p. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=6831>>.

_____. **Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil: subsídios para revisão do plano siderurgia**. Brasília, 2015. 150 p. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/Carvao_Vegetal_WEB_02102015_10225.pdf>.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico 2016**. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **Relatório de sustentabilidade 2016**. Disponível em: <www.acobrasil.org.br/sustentabilidade>. Acesso: 25 de nov. de 2016.

INDÚSTRIA BRA.SILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2015: ano base 2014**. 2015. 80 p. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf>.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço energético nacional 2016: ano base 2015**. Brasília, 2016. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>.

NÚCLEO DE ESTUDOS DE ECONOMIAS DE BAIXO CARBONO. Produção independente de ferro-gusa (“guseiros”). Ribeirão Preto, 2014. 82 p.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DO FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Anuário estatístico 2015**. Belo Horizonte. 24 p. Disponível em: <http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/ANUARIO_CB_2015_WEB.pdf>.

NOTAS DE AULA

BORREGO, Angeles. **Curso de Petrografia e Orígen del Carbón**, 2012.

JARDIM, Júlio Cesar. **Curso de Carvão Aplicado à Fabricação de Coque e Alto-Forno**, 2012.

ZYMLA, Victor. **Lesson 1 - Coke properties**, 2013.

HOMEPAGE

UNDERGROUND COAL. **Underground Coal.** Disponível em:
 <<http://www.undergroundcoal.com.au/outburst/rank.aspx>>. Acesso em 16 de Setembro de 2016.

NORMAS UTILIZADAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7348 - 13**: standard test methods for loss on ignition (LOI) of solid combustion residues 1. 2010.

_____. **ASTM D3174 - 12**: standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. 2011.

_____. **ASTM D5061 - 07**: standard test method for microscopical determination of the textural components of metallurgical coke. 2012.

_____. **ASTM D7582 - 12**: standard test methods for proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis. 2012.

_____. **ASTM D5373 - 14**: standard test methods for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in analysis samples of coal and carbon in analysis samples of coal and coke. 2013.

_____. **ASTM D5341/D5341M - 14**: standard test method for measuring coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR). 2014.

_____. **ASTM D4239 - 14**: standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion. 2014.

_____. **ASTM D3180 - 15**: standard practice for calculating coal and coke analyses from as-determined to different bases. 2015.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 7404/2**: methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - part 2: method of preparing coal samples. 1994.

_____. **ISO 7404-3**: methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - part 3: method of determining maceral group composition. 1994.

_____. **ISO 7404-5**: methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite

- part 5: method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. 1994.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **JIS K 2151**: coke - testing methods. 2004.