

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais–PPGE3M

MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE: DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES
DOS CARVÕES DE ORIGEM E RELAÇÃO COM A SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Anderson Azevedo Agra

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais–PPGE3M

MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE: DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES
DOS CARVÕES DE ORIGEM E RELAÇÃO COM A SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Anderson Azevedo Agra

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre

2019

ANDERSON AZEVEDO AGRA

MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE: DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES
DOS CARVÕES DE ORIGEM E RELAÇÃO COM A SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e Pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Osório

BANCA EXAMINADORA

Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva – Gerdauro Branco

Prof. Dr. Afonso Reguly – PPGE3M/UFRGS

Dr. Bruno Deves Flores – UFRGS

Dedico este trabalho a minha mãe, minha vó, minha namorada e todas as pessoas que me apoiaram e torcem pelo meu sucesso nesta jornada.

AGRADECIMENTO

Primeiramente gostaria de agradecer ao Professor Eduardo Osório, meu orientador e amigo, pela confiança na execução desse trabalho.

Agradeço ao Professor Antônio Vilela, coordenador do LaSid, por ter aberto as portas do laboratório, ao qual faço parte da equipe desde a graduação.

Gostaria de agradecer ao Dr. Guilherme Silva da Gerdau Usina Ouro Branco, pela confiança na execução desse trabalho e pelas inúmeras contribuições técnicas.

Agradeço de forma muito especial ao meu colega e amigo, Dr. Bruno Flores, pelo incentivo, orientação e ricas discussões técnicas ao longo desse trabalho, que permitiram melhorar a qualidade do estudo.

Quero expressar minha sincera gratidão ao meu amigo e Engenheiro Anderson Nicolodi, que me auxiliou em diversos experimentos dessa dissertação, no desenvolvimento da metodologia de análise de imagens, além das discussões técnicas que enriqueceram o trabalho.

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

Agradeço ao Professor Afonso Reguly, pelas correções e sugestões de melhoria dessa dissertação.

Aos vários bolsistas de iniciação científica que me auxiliaram nas atividades experimentais ao longo desse trabalho, em especial, Jamile Guarda, Gustavo Oliveira, Thiago Marques, Guilherme Kienetz e Augusto Lachini.

Aos colegas do LaSid, Alessandro Gums, Hector Picarte, Juliana Pohlman e Matheus Fraga, pela amizade e companheirismo ao longo dessa jornada.

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

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

Quero agradecer a minha namorada, Vitória Lagranha, pelo amor, amizade e apoio que permitiram com que eu concluísse essa etapa mais facilmente.

Agraço a minha avó, Nadir Maia, pelo amor, incentivo e cuidado que permitiu com que eu chegasse até aqui.

Por fim, quero agradecer a minha mãe, Aínda Azevedo, pelo amor, incentivo e educação, que sempre foi a base para que eu pudesse superar qualquer desafio.

“Não imite os antigos.
Continue buscando
o que eles buscavam.”
Matsuo Bashô

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	17
RESUMO	19
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. CARVÃO MINERAL.....	25
3.1.1. Formação e composição do carvão mineral	25
3.1.2. Ensaios de caracterização e normas de classificação de carvão	27
3.2. COQUEIFICAÇÃO	28
3.2.1. Fundamentos de coqueificação.....	29
3.2.2. Fatores que controlam a termoplasticidade dos carvões	32
3.3. COQUE NO ALTO-FORNO	33
3.3.1. Funções do coque no alto-forno	34
3.3.2. Solicitações sofridas pelo coque dentro dos altos-fornos.....	35
3.3.4. Microtextura do coque.....	42
3.4. MICROESTRUTURA POROSA DE COQUE.....	45
3.4.1. Formação da microestrutura porosa de coque	45
3.4.2. Heterogeneidade da microestrutura porosa do coque.....	47
3.4.3. Microscopia ótica associada a análise de imagem para caracterização microestrutural do coque	48
3.4.4. Parâmetros experimentais e microestruturais utilizados com vistas a caracterizar a microestrutura do coque	54
3.4.4. Efeito da microestrutura porosa na resistência mecânica do coque metalúrgico ...	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1. CARVÕES UTILIZADOS NO ESTUDO	67
4.2. ENSAIOS DE COQUEIFICAÇÃO	69
4.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO COQUE	71

4.3.1. Ensaio de caracterização química dos coques.....	72
4.3.2. Ensaio de caracterização física dos coques.....	72
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA MICROTTEXTURA DO COQUE.....	74
4.5. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	74
4.5.1. Preparação das amostras para análise em microscopia ótica.....	74
4.5.2. Obtenção e composição das imagens	75
4.5.3. Algoritmo para obtenção dos parâmetros microestruturais.....	75
4.5.4. Parâmetros experimentais para análise da microestrutura porosa do coque	83
4.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS COQUES ESTUDADOS.....	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS COQUES DE ESTUDO	85
5.1.1. Caracterização química dos coques	85
5.1.2. Caracterização físicas dos coques.....	87
5.1.3. Síntese dos ensaios tecnológicos dos coques	92
5.2. MICROTTEXTURA DOS COQUES	92
5.2.1. Caracterização da microtextura do coque.....	92
5.3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE.....	95
5.3.1. Efeito do tamanho da área analisada	95
5.3.2. Efeito do tamanho de partícula do coque	98
5.3.3. Efeito do número de número de plugs analisados	100
5.3.4. Síntese dos parâmetros experimentais otimizados para caracterização da microestrutura porosa do coque.....	101
5.4. MICROESTRUTURA POROSA DOS COQUES.....	101
5.4.1. Caracterização microestrutural dos coques estudados.....	101
5.4.2. Influência das propriedades dos carvões na microestrutura porosa do coque.....	106
5.4.3. Confluência dos parâmetros microestruturais com outros modelos de qualidade do coque.....	109
5.6. INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA POROSA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO COQUE SEM SEGMENTAÇÃO DE INERTES	112
5.6.1. Relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica do coque..	112

5.6.2. Relações de múltiplos parâmetros microestruturais e resistência mecânica a frio	114
5.6.3. Relações entre resistência mecânica e o volume de poros críticos.....	118
5.7. MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE COM SEGMENTAÇÃO DE INERTES	121
5.7.1. Caracterização da microestrutura porosa dos coques laboratoriais com segmentação de inertes	123
5.7.2. Relação de múltiplos parâmetros microestruturais com segmentação de inertes e a resistência mecânica do coque.....	124
5.7.3. Regressão multivariada dos parâmetros microestruturais com segmentação de inertes e a resistência mecânica do coque	126
5.7.4. Relações das áreas críticas à resistência mecânica e os índices dos ensaios de qualidade de coque	128
6. CONCLUSÕES	131
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	134
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
TRABALHOS PUBLICADOS	148

LISTA DE ABREVIATURAS

A_{C-I} = área crítica total no ensaio de tamboramento (I_{600})

A_{C-S} = área crítica total no ensaio de compressão diametral (S)

A_{CT-X} = área crítica total no ensaio X (genérico)

$A_{FMAX>1,5}$ = área crítica de RDCI com diâmetro máximo Feret maior que 1,5 mm

APB (%) = área de poros de borda

A_{RDCI} (%) = percentual da área de RDCI na matriz carbonosa do coque

bs = base seca

bsic = base seca isenta de cinzas

$C_{(-)}$ = circularidade

$C < 0,2$ = circularidade inferior a 0,2 (crítica)

C_{A1} = coque laboratorial produzido pelo carvão A1

C_{A2} = coque laboratorial produzido pelo carvão A2

C_{A2-p} = coque de escala piloto produzido pelo carvão A2

CBI = índice ideal de inertes (*compositional balance index*)

C_F = carbono fixo

C_{M1} = coque laboratorial produzido pelo carvão M1

C_{M2} = coque laboratorial produzido pelo carvão M2

C_{M2-p} = coque de escala piloto produzido pelo carvão M2

C_{MC1} = coque laboratorial produzido pelo carvão MC1

C_{MC1-p} = coque de escala piloto produzido pelo carvão MC1

C_{MC2} = coque laboratorial produzido pelo carvão MC2

C_{MC2-p} = coque de escala piloto produzido pelo carvão MC2

CRI (%) = índice do ensaio de reatividade (*coke reactivity index*)

CSR (%) = índice do ensaio de resistência a quente (*coke strength after reaction*)

Cz = cinzas

$ddpm$ = *dial divisions per minute*

D_{eq} (μm) = diâmetro equivalente (para poros)

$D_{eq > 300 \mu m}$ = diâmetro equivalente maior que 300 μm (crítico para poros)

D_{eq-I} (mm) = diâmetro equivalente (para RDCI)

DI (%) = índice do ensaio de tamboramento (*drum index*)

F (-) = razão Feret

F_{max} (μm ou mm) = diâmetro máximo de Feret (para poros ou RDCI)

I^* = Macerais do grupo da Inertinita + Coque de petróleo

I_{600} (%) = índice do ensaio de tamboramento (I_{600})

IA (%) = índice de anistropia

imm = isento de matéria mineral

IP = intervalo plástico

L = Liptinita

$LaSid$ = Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

MF = máxima fluidez.

MM = Matéria Mineral

MV = Matéria volátil

$N_{(\text{poros/mm}^2)}$ = número de poros por área

$P_{(\%)}$ = porosidade

$P_{(\mu\text{m ou mm})}$ = perímetro (para poros ou RDCI)

R = coeficiente de correlação

R/I = razão de componentes reativos e inertes

R^2 = coeficiente de determinação

RDCI = regiões derivadas de componentes inertes

RDCR = regiões derivadas de componentes reativas

R_m = refletância média da vitrinita

S = tensão de compressão diametral

TM = tamanho médio de partículas de coque

V = Vitrinita

$W_{(\mu\text{m})}$ = espessura de parede

% Vol. = Percentual volumétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais ensaios de caracterização de carvões coqueificáveis.	27
Figura 2 - Fenômenos físico-químicos desenvolvido pelo carvão no processo de coqueificação.	29
Figura 3 - Ilustração da formação dos produtos de desvolatilização primária por craqueamento.	30
Figura 4 - Alto-forno esquemático representando as entradas das matérias-primas e saída dos produtos.	34
Figura 5 - Solicitações que coque é submetido nas zonas do alto-forno.	36
Figura 6 - Relação da dilatação do carvão no estágio plástico com a formação de poros conectados.	46
Figura 7 - Gradiente térmico das distintas regiões da massa coqueificada.	47
Figura 8 - Relações entre parâmetro microestruturais e resistência mecânica nas distintas regiões do coque.	48
Figura 9 - (a) Imagem digital da microestrutura de coque metalúrgico, (b) histograma da imagem pelo software ImageJ e (c) reconstrução do gráfico do histograma de intensidades de pixels.	52
Figura 10 - (a) Imagem digital de uma região de coque metalúrgico (b) os pixels que compõem a imagem digital em escala de cinza e (c) pixels em escala binária da imagem digital.	53
Figura 11 - Operação de segmentação Watershed para separação de objetos tocantes realizada no ImageJ.	54
Figura 12 - Relação entre tensão de compressão diametral medida e estimada.	59
Figura 13 - Relação entre tensão de compressão (S) e número de poros por área (N), pela razão da espessura de parede média (W) e tamanho médio de poros, medidos pela interceptação (I).	61
Figura 14 - Relações de poros de baixa circularidade com diferentes índices de resistência mecânica para ensaios de tamboramento.	63
Figura 15 - Relação da área e perímetro médio dos inertes com a resistência mecânica.	66
Figura 16 - Fluxograma da metodologia de estudo.	67
Figura 17 - Aparato laboratorial de coqueificação do LaSid.	70

Figura 18 - (a) Forno de coqueificação planta piloto Usina Gerdau Ouro Branco, (b) denformamento do coque, (c) extinção a úmido do coque e (d) aparato de estabilização do coque.....	71
Figura 19 - Ilustração do processo de obtenção de imagens em microscópio ótico e composição.....	75
Figura 20 - Passos de operações para obtenção dos parâmetros da microestrutura porosa do coque.....	77
Figura 21 - Passos de operações para obtenção dos parâmetros da microestrutura porosa do coque.....	78
Figura 22 - Microestrutura porosa do coque metalúrgico (a) segmentação Threshold e (b) segmentação dos poros críticos a resistência mecânica.....	81
Figura 23 - Parâmetros experimentais avaliados no desenvolvimento da metodologia de análise de microestrutura porosa.	83
Figura 24 - Índice CRI dos coques laboratoriais	86
Figura 25 - Ensaio de tamboramento (I_{600}) para os coques de escala laboratorial.	88
Figura 26 - Relação entre ensaios de tamboramento I_{600} e DI para os coques de escala piloto.	89
Figura 27 - Índice CSR para os coques de escala laboratorial.	91
Figura 28 - Relação entre o CSR medido no ensaio de resistência a quente e o CSR calculado.	92
Figura 29 - Relação dos índices de anisotropia das microtexturas e CRI dos coques laboratoriais.	94
Figura 30 - Área de poros de borda (APB) em função da área analisada na análise da microestrutura porosa do coque metalúrgico.....	98
Figura 31 - Mapeamento de poros críticos para diferentes granulometrias de coque analisado (a) 0,5-1,0 mm; (b) 2,73-6,5 mm e (c) 19,0-22,5 mm.	99
Figura 32 - Influência do número de plugs analisados na variação dos parâmetros microestruturais medidos.....	101
Figura 33 - Microestrutura porosa dos coques estudados (imagens binárias).	105
Figura 34 - Relações entre parâmetros microestruturais com as propriedades dos carvões de origem.	107
Figura 35 - Relação dos CBI dos de origem carvões com a porosidade e circularidade dos poros do coque.....	110

Figura 36 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica dos coques de estudo.....	116
Figura 37 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica dos coques não saturados em inertes.....	117
Figura 38 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica no ensaio de tamboramento para os coques não saturados em inertes.	118
Figura 39 - Mapeamento dos poros críticos dos coques laboratoriais de estudo.	119
Figura 40 - Relações dos poros críticos dos coques laboratoriais com (a) índice de tamboramento, (b) tensão de compressão diametral, (c) índice de tamboramento apenas para coques não saturados em inertes e (d) tensão de compressão apenas para coques não saturados em inertes.....	121
Figura 41 - RDCI provenientes de macerais da inertinina (vermelho) e do coque de petróleo (amarelo).....	122
Figura 42 -Relação entre os índices medidos e estimados nos testes de (a) tamboramento e (b) compressão diametral.	125
Figura 43 - Relações entre os parâmetros dos ensaios mecânicos, medidos e calculados pelas regressões multivariadas (a) tamboramento e (b) compressão diametral.....	127
Figura 44 - Relações entre os índices dos ensaios de resistência mecânica e as (a) Equação 27 – I_{600} e (b) Equação 28 – S.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de carvões pelas normas ISO 11760 e ASTM D 388.	28
Tabela 2 - Parâmetros aplicados por diversos autores em ensaios de compressão diametral de coques.	41
Tabela 3 - Índices de qualidade de coque praticados no Brasil e no mundo.	42
Tabela 4 - Classificação de texturas de regiões derivadas de componentes reativos (RDCR).	43
Tabela 5 - Classificação de texturas de regiões derivadas de componentes inertes (RDCI).	44
Tabela 6 - Parâmetros experimentais utilizados por diversos autores na caracterização da microestrutura do coque por microscopia ótica.	55
Tabela 7 - Relações entre resistência do material poroso e sua resistência inerente.	60
Tabela 8 -Análise imediata dos carvões individuais e misturas de estudo.	68
Tabela 9 - Nomeclatura dos coques laboratoriais.	69
Tabela 10 - Nomeclatura dos coques piloto.	71
Tabela 11 - Ensaios de caracterização química dos coques de estudo.	72
Tabela 12 - Classificações das microtexturas do coque metalúrgico.	74
Tabela 13 - Parâmetros avaliados da microestrutura porosa de coque (RDCR).	80
Tabela 14 - Parâmetros microestruturais para as RDCI.	82
Tabela 15 - Caracterização química dos coques laboratoriais por análise imediata e de enxofre.	85
Tabela 16 - Análise granulométrica dos coques escala laboratorial.	87
Tabela 17 - Dados do ensaio de tensão de compressão diametral para os coques de escala laboratorial.	90
Tabela 18 - Caracterização da microtextura dos coques laboratoriais.	93
Tabela 19 - Parâmetros de microestrutura em função da área de plug analisada.	97
Tabela 20 -Parâmetros de microestrutura em função do tamanho de partículas de coque analisado.	98
Tabela 21 - Parâmetros de microestrutura em função do número de plugs de coque analisado.	100
Tabela 22 - Caracterização microestrutural dos coques laboratoriais de estudo.	102

Tabela 23 - Relações das propriedades dos carvões objetivadas no diagrama MOF e parâmetros microestruturais de coque.	111
Tabela 24 - Relações entre os índices de tamboramento (I_{600}) e tensão de compressão diametral (S) com diversos parâmetros microestruturais do coque.	112
Tabela 25 - Relações da resistência a compressão (S) com parâmetros microestruturais dos coques laboratoriais de estudo.	115
Tabela 26 - Poros críticos a resistência mecânica dos coques laboratoriais estudados.	119
Tabela 27 - Caracterização microestrutural das RDCR dos coques laboratoriais com segmentação de inertes.	123
Tabela 28 - Parâmetros microestruturais das RDCI dos coques laboratoriais estudados.	124

RESUMO

A marcha do alto-forno a coque está intimamente relacionada com as propriedades do coque metalúrgico, principalmente a sua resistência mecânica. A resistência mecânica de um material frágil e poroso, como o coque, é governada especialmente pelas propriedades da matriz e pela distribuição espacial entre matriz carbonosa e os poros, definida como microestrutura. Dessa forma, a posse de uma ferramenta metodológica que permita a caracterização da microestrutura do coque é de grande valia para compreensão dos potenciais mecanismo de falhas frente a solicitações mecânicas e definir melhores estratégias de composição de misturas de carvões para produção de coque, visando atingir microestruturas adequadas. Nesse trabalho, foi desenvolvido uma metodologia de caracterização microestrutural de coque metalúrgico por microscopia ótica associada a análise de imagens. Devido à sua grande heterogeneidade microestrutural, as melhores condições de granulometria das partículas de coque, número de amostras analisadas (plugs) e área de campo analisada de cada plug foram definidas. Coques produzidos em escala laboratorial e piloto, com carvões de propriedades distintas, foram caracterizados a partir da metodologia desenvolvida. Foi identificado nesse trabalho que a microestrutura porosa dos coques é controlada majoritariamente pelas propriedades dos carvões, onde: carvões de alta plasticidade (>1000 ddpm), com alto conteúdo de matéria volátil ($>30\%$) e com índice CBI menor que 1 ($CBI < 1$), geram coques de alta porosidade e com poros de tamanho excessivo; carvões de baixa fluidez (< 200 ddpm) e com alta concentração de inerte ($R/I < 1,4$ e $CBI > 1$) dão origem a coques de baixa porosidade e com poros pequenos e aciculares; os carvões que produzem coques com as microestruturas mais adequadas possuem fluidez no intervalo de 200 a 1000 ddpm, com CBI próximo à unidade. Os coques gerados por esses carvões possuem baixa porosidade, poros pequenos e com formatos adequados. A descrição da resistência mecânica pelos parâmetros microestruturais dos coques, através das equações descritas na literatura, foi possível apenas para aqueles provenientes de carvões com concentração de inertes inferior a 40% (não saturados em inertes). Para a descrição do comportamento mecânico dos coques saturados em inertes, foi necessário a inclusão de parâmetros relativo as regiões derivadas dos componentes inertes. Correlações entre os índices dos ensaios de resistência mecânica e dos parâmetros microestruturais foram realizadas com sucesso por três abordagens: (1) modificações de equações da literatura, (2) regressões multivariadas e (3) relações com as áreas mais críticas da resistência mecânica dos coques. A

partir dos resultados obtidos nesse trabalho demonstrou-se que a utilização da metodologia desenvolvida permite a caracterização representativa da microestrutural porosa dos coques e os parâmetros provenientes dessa análise podem ser relacionados com a resistência mecânica a frio desse material. Destaca-se ainda que essa dissertação está alinhada com as tendências dos trabalhos atuais de automatização, troca de dados e simulação, tipicamente classificados no conceito da indústria 4.0.

Palavras-Chave: coqueificação, coque metalúrgico, carvão, microestrutura, porosidade.

ABSTRACT

The appropriate performance of blast furnace is closely related to the coke quality, mainly its mechanical strength. The strength of a porous and brittle material like coke in turn is especial govern by the properties of the matrix and the spatial distribution of the coke carbonaceous matrix and its porosity, defined as coke microstructure. Due to its great microstructural heterogeneity, the best particle size conditions of the coke particles, the number of analyzed samples (plugs) and the field area analyzed of each plug were defined. Metallurgical cokes produced in laboratory scale and pilot – with parent coals of different properties – were characterized from the developed procedure. It was identified in this work that the porous microstructure of the cokes is controlled mainly by the properties of the coals, in which: coals with high plasticity (> 1000 ddpm), high volatile matter ($> 30\%$) and CBI index less than 1 ($\text{CBI} < 1$), generate high porosity cokes and large pores size; coals with low plasticity (< 200 ddpm) and high inert content ($R / I < 1.4$ and $\text{CBI} > 1$) give rise to low porosity cokes, however with low roundness pores; coals that produce cokes with the most adequate microstructures, therefore, have fluidity in the range of 200 to 1000 ddpm, with CBI close to unity. Cokes produced from these coals present low porosity, small pores and adequate formats. The description of the mechanical strength by the microstructural parameters of the cokes, through the equations described in the literature, was only possible for those coming from coals with inert concentrations of less than 40% (no saturated in inerts). For the description of the mechanical behavior of the saturated cokes in inert, it was necessary to include parameters regarding the regions derived from the inert components. Correlations between the indexes of the mechanical strength tests and the microstructural parameters were successfully performed by three approaches: (1) modifications of the literature equations, (2) multivariate regressions and (3) relations with the most critical areas of mechanical strength of cokes. It is also worth noting that this dissertation is in line with current trends in automation, data exchange and simulation, typically classified in concept industry 4.0.

Keywords: cokemaking, coke, coal, microstructure, porosity.

1. INTRODUÇÃO

A principal rota de fabricação de aço no mundo baseia-se na produção de ferro-primário pela tecnologia do alto-forno, em que a utilização de materiais redutores possibilita a conversão do minério de ferro em ferro-gusa. No ano de 2018 foram produzidos no Brasil 34,735 Mt de aço bruto, onde a rota por usinas integradas, que possuem aciarias à oxigênio (LD)/EOF, representaram cerca de 79% desse montante (IAB, 2019). O processo de coqueificação, dentro de todas as etapas de fabricação de aço, é a que tem a maior repercussão no custo final do produto. Segundo Coelho *et al.* (2004), apenas os custos relativos as matérias-primas para produção de coque representam cerca de 40% do custo final do ferro-gusa nas usinas integradas.

Além do impacto econômico, o coque metalúrgico também exerce fundamental importância técnica no processo de fabricação do ferro-primário, cumprindo funções inviáveis para qualquer outro material redutor (BABICH, *et al.* 2008). Por essa razão, as propriedades do coque têm influência direta no desempenho do alto-forno. Por esses motivos, a qualidade dessa matéria-prima é rigorosamente controlada através de ensaios empíricos normatizados, onde as variáveis respostas são índices relacionados a capacidade do material de suportar as solicitações exercidas nos ensaios. Basicamente, a qualidade requerida pelo coque metalúrgico, para o bom desempenho do alto-forno, é a coexistência de elevada resistência mecânica e baixa reatividade ao CO₂.

Duas propriedades fundamentais do coque metalúrgico são reconhecidas como as controladoras do desempenho mecânico e químico desse material, a saber, microtextura e microestrutura porosa. O coque metalúrgico é composto por uma matriz carbonosa e poros que volumetricamente variam de 40 e 70%. A natureza do carbono da matriz do coque, bem como sua organização cristalina e grau de anisotropia, observadas em microscópios ótico equipados com luz polarizada, são parâmetros da microtextura do coque. O ensaio de caracterização da microtextura do coque é normatizado e os índices obtidos por esse são frequentemente relacionados com as propriedades dos carvões de origem e com a reatividade dos coques (FLORES, *et al.* 2017; PATRICK, *et al.* 1979).

O termo microestrutura porosa do coque refere-se à distribuição espacial da matriz carbonosa do coque e sua porosidade. Em diversos trabalhos já foi demonstrado que os parâmetros microestruturais controlam a resistência mecânica do coque (SATO, *et al.* 1998; HAYS, *et al.* 1976). Métodos de picnometria e porosimetria de mercúrio podem ser utilizados para avaliar a porosidade e a distribuição de tamanho de poros dos coques metalúrgicos. No entanto, os dados adquiridos por essas análises são limitados a uma faixa restrita de tamanhos de poros, além de não informar parâmetros importantes da microestrutura, tais como, a forma dos poros e espessura das paredes. Em vista disso, a caracterização mais completa da microestrutura porosa do coque é realizada através de técnicas de microscopia ótica associada à análise de imagem.

Diferente do que ocorre para microtextura, não existe uma norma que padroniza a metodologia de caracterização da microestrutura porosa do coque. A dificuldade nessa caracterização consiste na heterogeneidade de parâmetros físicos, como a porosidade e densidade aparente ao longo das distintas regiões do coque, resultado do elevado gradiente térmico existente durante o processo de coqueificação (PUSZ, *et al.* 2010; LOISON, *et al.* 1989).

Diversas relações foram desenvolvidas entre parâmetros microestruturais e índices de ensaios de resistência mecânica, no entanto identifica-se que essas relações são fortemente dependentes dos métodos de caracterização microestrutural. A extensão da utilização dessas relações, portanto, é fortemente limitada. Além disso, apesar de existirem estudos que mostraram isoladamente a influência de parâmetros microestruturais das regiões derivadas de componentes reativos e inertes, não existe uma relação eficaz que unifique a contribuição dessas duas regiões.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia de caracterização representativa da microestrutura porosa de coques metalúrgicos, a partir de técnicas de microscopia ótica associada à análise de imagem, de forma a entender como as propriedades dos carvões de origem influenciam nos parâmetros microestruturais, bem como, relacionar esses parâmetros com a sua resistência mecânica.

Objetivo Específicos

Além do objetivo geral dessa dissertação, os seguintes objetivos específicos também foram buscados, a partir da metodologia de estudo proposta:

- Realizar a otimização dos parâmetros experimentais da metodologia de caracterização microestrutural dos coques, a saber, área das imagens, granulometria das partículas de coques analisadas e número de amostras analisadas.
- Estabelecer relações entre as propriedades dos carvões de origem e os parâmetros microestruturais dos coques produzidos a partir desses.
- Avaliar a aplicabilidade de relações da literatura, entre parâmetros microestruturais do coque e sua resistência mecânica a frio.
- Caracterizar a microestrutura dos coques através de parâmetros que descrevam as áreas derivadas de componentes reativos e inertes.
- Unificar parâmetros microestruturais das regiões derivadas de componentes reativos e inertes dos coques para a descrição completa do seu comportamento mecânico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visando o cumprimento dos objetivos apresentados anteriormente, serão apresentados nos próximos itens, como embasamento teórico, a revisão de dados encontrados na literatura pertinente a carvão mineral para uso siderúrgico, coqueificação, funções do coque no alto-forno e o estado da arte de estudos de microestrutura porosa de coque.

3.1. CARVÃO MINERAL

3.1.1. Formação e composição do carvão mineral

A comissão Econômica Europeia das Nações Unidas (UNECE) (ALPERN; SOUZA, 2002) e a *International Organization for Standardization* (ISO 11760) definem carvão como uma rocha sedimentar carbonosa essencialmente derivada de restos de plantas com matéria mineral associada, expressa como teor de cinzas que deve ser menor ou igual a 50% em massa (base seca). Geologicamente os carvões podem ser classificados, dependendo da sua origem e do tipo de matéria orgânica, como carvões sapropélicos e húmicos. Este último é o mais abundante e o tipo empregado para geração de energia e na siderurgia (foco deste trabalho). Os carvões húmicos foram formados a milhares de anos a partir de plantas terrestres que acumularam-se na forma de turfeiras em áreas alagadas. Quatro períodos geológicos se destacam por terem sido os principais momentos de formação de carvões, são eles: Carbonífero, Permiano, Jurássico e Cretáceo. A maior parte das reservas mundiais, no entanto, são do período Carbonífero (BORREGO, 2012).

A formação dos carvões tem início no acúmulo de plantas terrestres em áreas alagadas, onde a presença da água cobre a matéria vegetal, protegendo-a da ação do oxigênio. A decomposição parcial da matéria vegetal ocorre seguida por ação bacteriana e de fungos. Uma combinação de tempo, pressão e calor, se encarrega da transformação da matéria vegetal soterrada até a formação do carvão. Esse processo de transformação é denominado carbonificação. Inicialmente esse processo é majoritariamente bioquímico e posteriormente geoquímico. Os diferentes estágios da carbonificação são: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. Ao longo do avanço desses estágios ocorrem

simultaneamente a diminuição da umidade e matéria volátil, enquanto há um aumento do carbono (enriquecimento), poder calorífico e densidade (BUSTIN, *et al.* 1983).

A grandeza que visa determinar o nível de modificação que o material foi submetido ao longo da sua transformação é chamada grau de carbonificação ou *rank*. Essa é uma das propriedades mais importantes de conhecimento de um carvão. O *rank* pode ser determinado através da medida do teor de matéria volátil, poder calorífico, carbono fixo, teor de hidrogênio e refletância da vitrinita.

O carvão é um material heterogêneo e isso pode ser observado em diferentes escalas de observação. Stopes em 1919 (BUSTIN, *et al.* 1983; PANAITESCU; PREDEANU, 1999) descreveu pela primeira vez os litotipos, como bandas reconhecíveis macroscopicamente, distinguidas principalmente pelo brilho que formam no carvão. A classificação do ICCP-Stopes considera quatro tipos de litotipos, são eles: Vitrênio, Clarênio, Durênio e Fusênio. Os litotipos possuem propriedades distintas e são agregados de componentes menores, os macerais.

Os macerais são constituintes orgânicos dos carvões, distinguíveis por microscopia ótica e oriundos da matéria vegetal que deu a origem aos carvões, como folhas, resinas e caules, etc. Os macerais foram definidos pela primeira vez por Stopes em 1935. De acordo com suas características óticas, os macerais podem ser classificados nos seguintes grupos (BUSTIN *et al.* 1983; WINANS; CRELLING, 1984):

- (1) Vitrinitas – estruturas derivadas das paredes celulares das plantas, composta principalmente de polímeros de lignina. É o grupo maceral mais abundante nos carvões.
- (2) Liptinita - estrutura derivada das partes resinosas das plantas. Presentes nos carvões em teores de até 15%.
- (3) Inertinita - estruturas derivadas de partes vegetais que sofreram intensas alterações e degradações ao longo da carbonificação. Macerais do grupo da inertinita estão presentes nos carvões em teores que tipicamente variam entre 5 e 40%.

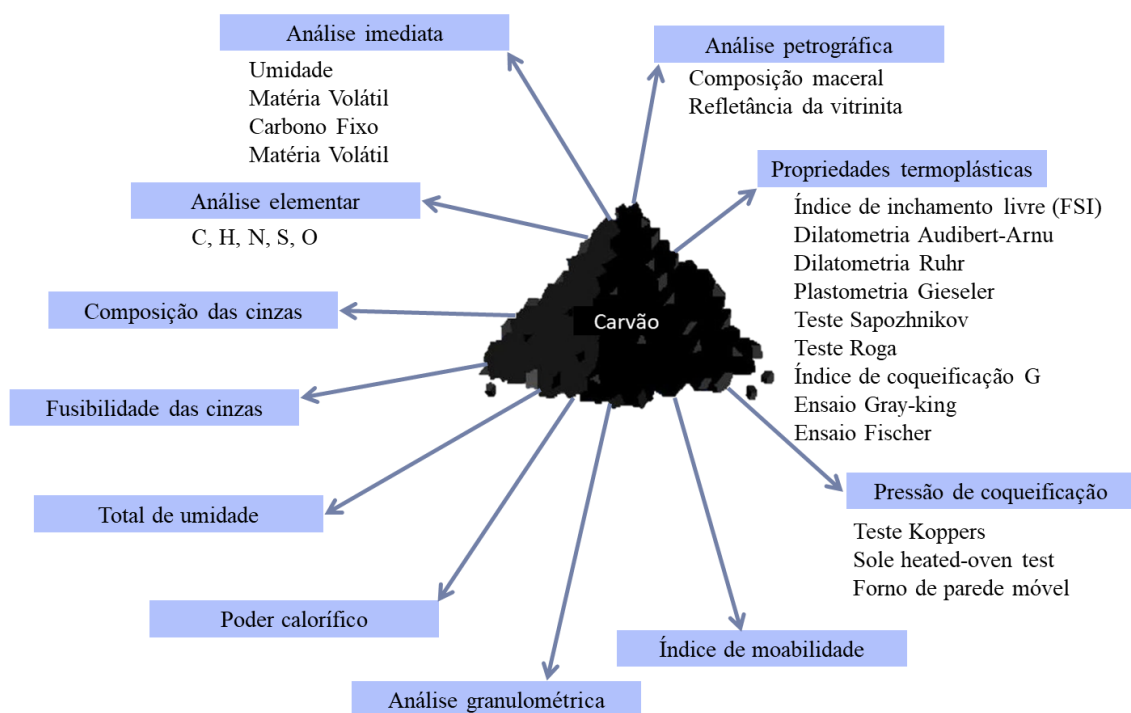
Os grupos macerais possuem propriedades químicas e físicas distintas, as quais afetam de forma importante as características tecnológicas dos carvões, como por exemplo, na capacidade coqueificante.

A fração inorgânica do carvão é constituída pela matéria mineral (ordenamento cristalino) e fases amorfas e fluidas. Em especial, a matéria mineral tem grande importância para na aplicação, não só pela sua quantidade, como também pelos elementos que a compõem, sendo composta, principalmente, pelos minerais silicatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos, sulfetos, sulfatos e fosfatos (GRIGORE, 2007). De especial interesse estão sulfetos e sulfatos, uma vez que o enxofre é um elemento nocivo para a qualidade do aço, além dos compostos catalisadores da reação de gaseificação do coque com o CO₂ (GRIGORE, *et al.* 2006; PRICE; LLIFFE, 1994).

3.1.2. Ensaios de caracterização e normas de classificação de carvão

Os diversos testes aplicados para obter as propriedades dos carvões podem ser agrupados como ensaios de caracterização da: matéria orgânica, matéria inorgânica, propriedades físicas, propriedades petrográficas e propriedades termoplásticas frente a coqueificação. A Figura 1 ilustra os principais ensaios utilizados na caracterização de carvões para uso na fabricação de coque (PAJARES; DÍEZ, 2014).

Figura 1 - Principais ensaios de caracterização de carvões coqueificáveis.



Fonte: Adaptado de PAJARES; DÍEZ, 2014.

As normas de classificação de carvões baseiam-se nas propriedades e nas aplicações. Com vistas de aplicação para coqueificação, as normas de carvões mais utilizadas são a norte-americana (ASTM D388) e a internacional (ISO 11760). Geralmente utiliza-se a classificação geral do *rank* em ordem crescente: turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso, semi-antracito e antracito. O *rank* nas diferentes normas pode ser medido por matéria volátil, carbono fixo, poder calorífico ou pelo poder refletor da vitrinita. Juntamente com o *rank* a composição, elemental e petrográfica, determina a possível aplicação do carvão. A Tabela 1 apresenta a classificação de carvão ISO 11760 e ASTM D 388.

Tabela 1 - Classificação de carvões pelas normas ISO 11760 e ASTM D 388.

ISO 11760 2005	ASTM	Rr (%)	M.V. daf%	C daf % vitrite	Umidade (%)	P.C.S. (MJkg ⁻¹) maf%	Intervalo de aplicação dos parâmetros de rank
	Peat	0.2	68				
			64	ca. 60	ca. 75		
Lignito C	Lignite	0.3	60			16.74	
			56		ca. 35		
Lignito B	Subbituminoso C	0.4	52			23.02	
	Bit B	0.5	48	ca. 71	ca. 25		
			44	ca. 77	ca. 8-10	29.30	
	D	0.6	44				
	C	0.7	40				
	B	0.8	36				
	A	1.0	32				
Bituminoso	High Vol. bituminous	1.2	28	ca. 87		36.21	
	Medium Volatile Bitumin.	1.4	24				
	Low Volatile Bitumin.	1.6	20				
	A	1.8	16				
	Semi-Anthrac.	2.0	12				
Antracito	C	3.0	8	ca. 91		36.21	
	Anthracite	4.0	4				
	B						
	A						
	Meta-A.						

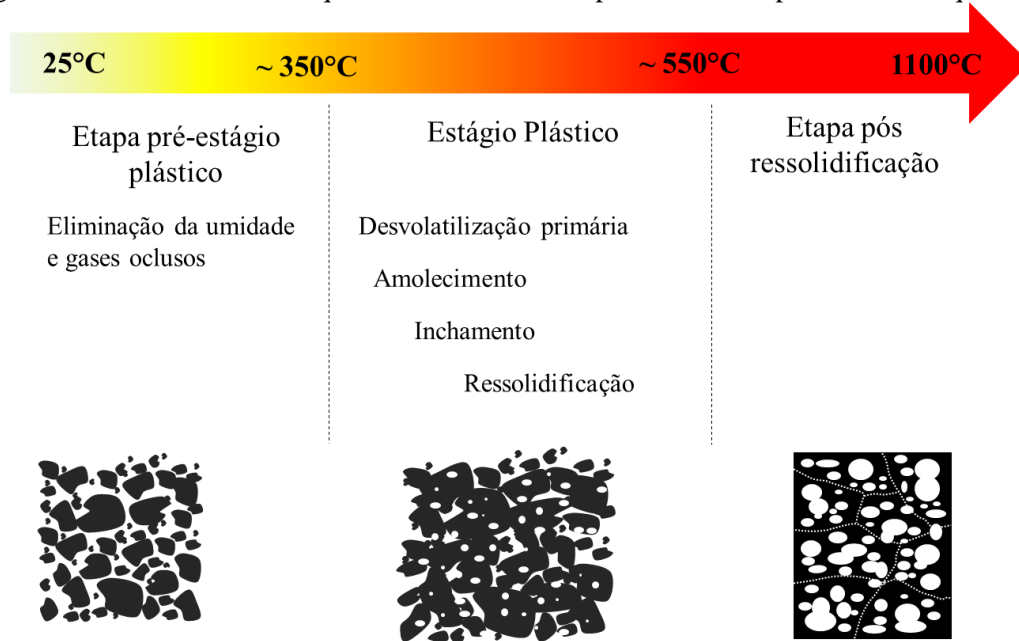
3.2. COQUEIFICAÇÃO

A coqueificação é um processo no qual o carvão mineral particulado é aquecido na ausência de ar, libera seus voláteis, gerando como produtos gás (gás de coqueria), líquidos (alcatrão) e um produto sólido poroso, resistente e infusível denominado coque. Essa parte da revisão tem como objetivo apresentar os fenômenos do processo de coqueificação e a dependência com as diferentes propriedades dos carvões, bem como apresentar as principais tecnologias de produção de coque a nível industrial.

3.2.1. Fundamentos de coqueificação

No processo de coqueificação os carvões são submetidos a altas temperaturas e ao longo do aquecimento diferentes fenômenos físico-químicos ocorrem. Esses fenômenos e as faixas de temperatura que elas ocorrem são ilustradas na Figura 2.

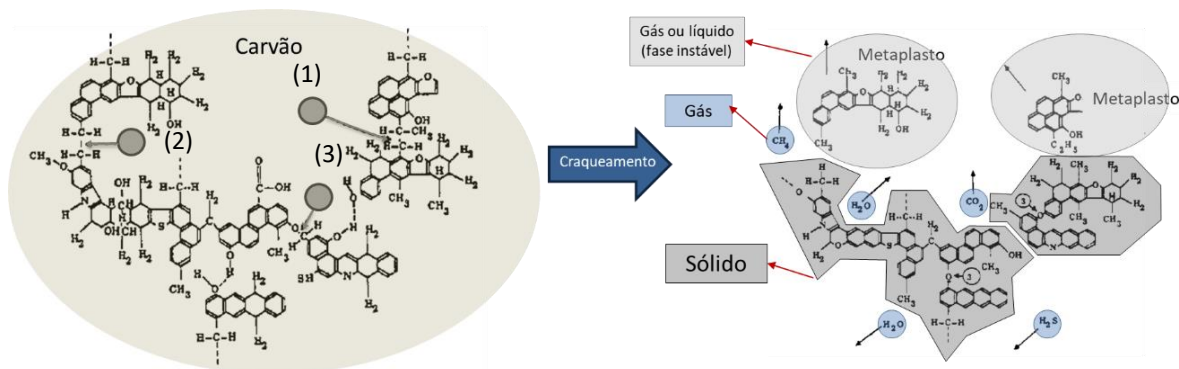
Figura 2 - Fenômenos físico-químicos desenvolvido pelo carvão no processo de coqueificação.



Inicialmente, no aquecimento do carvão da temperatura ambiente até cerca de 350 °C, ocorre a eliminação da umidade e de gases oclusos da estrutura do carvão. Esse intervalo é chamado de etapa pré-estágio plástico. No prosseguimento do aquecimento o carvão atinge o estágio plástico. Nesta etapa ocorrem as transformações mais importantes da formação do coque e por esse motivo segue extensivamente sendo estudada. Um aprofundamento sobre o tema pode ser obtido nas referências Flores (2018) e KOMAKI *et al.* (2005). O intervalo plástico geralmente ocorre entre 350 e 550 °C para os carvões coqueificáveis. Os fenômenos do intervalo plástico são descritos a seguir:

Desvolatilização primária: a desvolatilização é o processo em altas temperaturas no qual o carvão é submetido a decomposição térmica, gerando uma fração mais rica em carbono, denominada char e uma fração volátil mais rica em hidrogênio que o carvão de origem. Os gases gerados pela desvolatilização primária são principalmente óxidos de carbono, hidrocarbonetos, hidrogênio e vapor de água. A Figura 3 ilustra o processo de formação dos produtos da desvolatilização primária (SOLOMON, *et al.* 1988).

Figura 3 - Ilustração da formação dos produtos de desvolatilização primária por craqueamento.



Fonte: adaptado de SOLOMON, et al. 1988

Na Figura 3 o carvão é representado por uma macromolécula, composta por cadeias aromáticas e hidroaromáticas, ligadas por estruturas alifáticas. Ao submeter o carvão ao aquecimento, as ligações mais fracas (alifáticas (1) e (2) e heteroatômicas (3)) se rompem produzindo fragmentos moleculares menores. Essa quebra das ligações da estrutura da macromolécula é denominada craqueamento. Como resultado do craqueamento ocorrem a formação de componentes de baixas massa molecular, se apresentando como gases (CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2S , etc.) e componentes com massa molecular intermediário, podendo ser líquidos ou gasosos. Por fim, uma estrutura organizada sólida que dá origem ao semi-coque (LOISON, et al. 1989; SOLOMON, et al. 1988). A fração líquida da fase instável é denominada metaplasto, que após ser formada é submetida a reações secundárias de pirólise, dando origem a moléculas pequenas (gás) ou se associando (reações repolimerização) e formando moléculas grandes (sólido) (VAN KREVELEN, 1956). Mais sobre mecanismos de desvolatilização pode ser encontrado nas referências Saxena, 1990 e Solomon, *et al.* 1988.

Amolecimento e inchamento: ao atingir temperaturas de aquecimento próxima a $350\text{ }^\circ\text{C}$ é observado que carvões coqueificáveis apresentam amolecimento, que está relacionado apenas com a perda de resistência do material com o aumento da temperatura, análogo ao que ocorre com polímeros e, portanto, um fenômeno puramente físico e não está relacionado com nenhuma decomposição (LOISON, et al.1989; LYNCH, et al. 1988). Em seguida as reações de pirólise progressivamente decompõem a estrutura original do carvão dando origem a compostos gasosos, líquidos e sólidos. A fração líquida, denominada metaplasto e de comportamento Não-Newtoniano (READ, *et al.* 1985), é pouco estável e sua existência é transiente, parte é volatilizada e outra parte é transformada em semi-coque (VAN KREVELEN, 1956). A partir

da presença do metaplasto no sistema ocorre o fenômeno de dissolução do carvão pela fração líquida, esse fenômeno é denominado solvólise e tem grande influência na fusão dos carvões (LOISON, *et al.* 1989). O inchamento dos carvões ocorre como uma consequência do amolecimento, formação de metaplasto e desvolatilização do carvão. Com a progressiva formação de fase plástica, concomitantemente com a desvolatilização, ocorre o aumento da pressão de gás, levando à formação de bolhas e ao inchamento (DUFFY, *et al.* 2010). O inchamento é desejado, uma vez que esse fenômeno tem vínculo direto com a capacidade de aglutinação entre as partes reativas das partículas e das frações inertes, no entanto o excesso de inchamento pode causar aumento de pressão nas paredes de fornos industriais de coqueificação, levando a uma série de problemas operacionais e de segurança (GUELTON; ROZHKOVA, 2015).

Ressolificação: no intervalo plástico as reações de pirólise transformam o metaplasto progressivamente em voláteis e semi-coque. Durante esse período as reações de craqueamento e repolimerização são competitivas. Quando o sistema atinge temperaturas próximas a 450-500 °C a taxa das reações de craqueamento é baixa, devido a uma deficiência de hidrogênio e aumento de estabilidade das ligações químicas, ao passo que as reações de condensação continuam. Assim, a massa molecular aumenta muito rapidamente desenvolvendo uma rede contínua de ligações químicas, principalmente aromáticas. O produto sólido poroso obtido é denominado semi-coque (LOISON, *et al.* 1989). Com o progressivo aumento da temperatura as moléculas do metaplasto tem tendência a se associar em grupos paralelos, apresentando ordem cristalina e por isso são comumente chamadas de cristais líquidos (MARSH; MENENDEZ, 1989). Os domínios dessas fases isotrópicas e anisotrópicas que determinam a microtextura do coque produzido. Mais sobre a formação de microtextura pode ser encontrado na referência Fortin e Rouzaud (1994).

Etapa pós ressolificação: no intervalo de temperaturas entre 550-1100 °C ocorrem os fenômenos de desvolatilização secundária e contração. A desvolatilização secundária é caracterizada pela quebra de ligações mais fortes e visa aumentar o grau de organização do semi-coque. Os principais gases liberados nessa etapa são hidrogênio e oxigênio. Ao final do estágio plástico (~550°C) o semi-coque possui aproximadamente 9% de matéria volátil remanescente, que é em grande parte liberada ao atingir 1000 °C. A liberação de espécies voláteis como hidrogênio e oxigênio permite que as estruturas se organizem de maneira mais efetiva, causando uma contração volumétrica. (LOISON, *et al.* 1989). Após a eliminação da

matéria volátil residual do semi-coque, o processo de coqueificação é concluído, com a formação do coque.

3.2.2. Fatores que controlam a termoplasticidade dos carvões

A termoplasticidade é o conjunto de fenômenos que ocorrem durante o aquecimento dos carvões e resultam na formação de uma fase plástica, dando aos carvões coqueificáveis um caráter fluido, sendo influenciada pelas propriedades do carvão como *rank*, composição maceral, composição elementar e por fatores de processo como taxa de aquecimento e granulometria. A influência dos principais parâmetros será brevemente descrita a seguir.

Influência do Rank: em geral é observado desenvolvimento de estágio plástico, nos intervalos de aquecimento tipicamente utilizados em coqueificação, apenas para carvões com matéria volátil entre 15 e 40%. Carvões com matéria volátil inferior a 15% possuem ligações entre moléculas suficientemente forte para não produzir fase plástica no aquecimento. Por outro lado, carvões com matéria volátil superior a 40% possuem elevada concentração de hidroxilas na sua estrutura, que favorecem as reações de reticulação e formação de estruturas sólidas. Dentro do intervalo de 15 a 40%, o *rank* afeta o intervalo plástico aumentando as temperaturas de máxima fluidez do carvão (temperatura onde se encontra a maior quantidade de fase plástica no sistema) e temperatura de ressolificação (temperatura onde não há mais fase plástica no sistema). A temperatura de amolecimento não é afetada pelo *rank*, uma vez que é um fenômeno fundamentalmente físico, como relatado anteriormente (LOISON, *et al.* 1989).

Influência dos macerais: os macerais do grupo da liptinita apresentam grande plasticidade quando submetidos ao aquecimento devido a sua estrutura mais favorável a formação de fase plástica e maior conteúdo de matéria volátil que os macerais dos demais grupos. No entanto, quem majoritariamente contribui para a formação do estágio plástico dos carvões são os macerais do grupo da vitrinita, uma vez que compõem a maior parte da composição petrográfica (LOISON, *et al.* 1989). Dessa forma, o comportamento dos macerais desse grupo é semelhante à do carvão como um todo, contribuindo para o estágio plástico naqueles *ranks* anteriormente citados. Os macerais do grupo da inertinita permanecem infusível durante o processo de coqueificação, exceto pelo maceral denominado semifusinita. Esse maceral, em específico, apresenta características intermediárias entre os macerais do grupo da vitrinita e da inertinita e conforme os estudos de Schapiro *et al.* (1961), um terço desse maceral contribui para a formação de fase plástica.

Os macerais que contribuem para o estágio plástico serão denominados nesse trabalho como reativos (ao estágio plástico) e aqueles que não contribuem serão chamados de inertes (ao estágio plástico). Portanto, os macerais reativos são todos do grupo da vitrinita e liptinita e um terço da semifusinita. Os macerais inertes serão todos os macerais do grupo da inertinita, exceto um terço da semifusinita.

Influência da taxa de aquecimento: estudos realizados em ensaio de plastometria Gieseler (LOISON, *et al.* 1989) e análise térmica de ressonância magnética de prótons (PMRTA) (SAKUROVS, 2000) mostraram que o aumento da taxa de aquecimento favorece a formação do estágio plástico. Isso implica que carvões que não apresentam estágio plástico em taxa de aquecimento convencional de coqueificação (3 °C/min) podem manifestar amolecimento em elevadas taxas de aquecimento (SAXENA, 1990), como é o caso da taxa de aquecimento que carvões injetados (PCI) são submetidos. A explicação para tais fenômenos tem fundamentação cinética, visto que com o aumento da taxa de aquecimento as reações de pirólise ocorrem em mais alta temperatura, uma vez que não tem tempo para acontecer nas mesmas temperaturas que em baixas taxas de aquecimento (LOISON, *et al.* 1989).

Influência do tamanho das partículas: a granulometria das partículas de carvão tem forte influência no processo de coqueificação, uma vez que afeta a densidade de carga e o desenvolvimento do estágio plástico. Em geral é observado que a diminuição do tamanho das partículas causa redução da plasticidade, já que o escape dos voláteis é facilitado, e por isso o tempo para a ocorrência de reações secundárias de pirólise é limitado. Além disso, com a diminuição da granulometria podem ocorrer alterações na composição maceral dos carvões, devido a concentração de macerais de determinadas durezas, alterando significativamente seu comportamento em coqueificação. Mais sobre a influência do tamanho das partículas sobre as propriedades de carvão para fabricação de coque pode ser obtido em Flores, (2014).

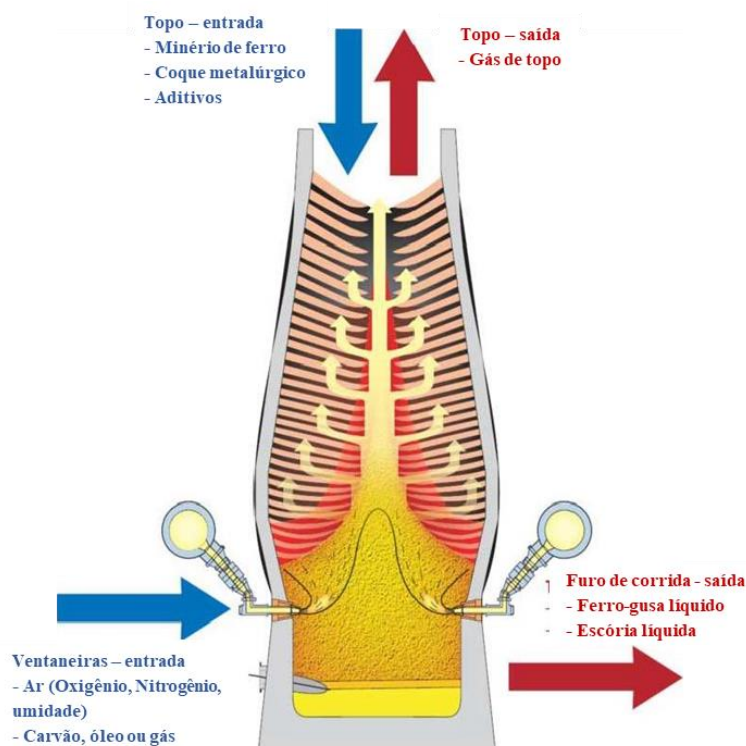
3.3. COQUE NO ALTO-FORNO

O presente item busca explorar o comportamento do coque dentro do alto-forno, descrevendo suas funções no processo, solicitações sofridas e os principais testes realizados para a classificação da qualidade do coque.

3.3.1. Funções do coque no alto-forno

O alto-forno é um reator de contracorrente onde é produzido o ferro-primário (ferro-gusa). As matérias-primas do processo, além do minério de ferro (minério bitolado, pelota e sinter), são materiais combustíveis (coque metalúrgico e carvão pulverizado) e materiais aditivos (fundentes, escorificantes e fluxantes). Essas matérias-primas são carregadas no reator pela parte superior, em camadas intercaladas de minério de ferro e coque metalúrgico. Na parte inferior do forno é injetado, através de ventaneiras, ar aquecido (geralmente enriquecido com oxigênio), juntamente com combustíveis auxiliares, como carvão pulverizado (PCI - *pulverized coal injection*)(GEERDES, *et al.* 2009). O contato entre o gás aquecido ascendente e o coque descendente proporciona a geração de gases redutores responsáveis pela redução dos óxidos de ferro à ferro metálico. Esse se deposita na parte inferior do reator como um banho líquido com alto teor de carbono (ferro-gusa). A Figura 4 apresenta um esquema de um alto-forno ilustrando as matérias-primas de entrada e os produtos gerados.

Figura 4 - Alto-forno esquemático representando as entradas das matérias-primas e saída dos produtos.



Fonte: adaptado de GEERDES, *et al.* (2009).

Dentro do alto-forno o coque desempenha diversas funções fundamentais, tais como (YAMAZAKI, 2012; BABICH, *et al.* 2008):

Gerador de gases redutores: a gaseificação do coque gera e regenera gases redutores (CO e H₂) responsáveis pela conversão dos óxidos de ferro à ferro metálico.

Material combustível: as reações de combustão do coque são fortemente exotérmicas, gerando calor para as reações de redução dos óxidos e fusão do ferro metálico.

Carburante do ferro-gusa: o coque remanescente no cadinho é dissolvido pelo banho metálico, enriquecendo o teor de carbono do ferro-gusa.

Papel estrutural: o coque realiza o suporte das camadas da carga metálica, gerando leitões permeáveis a passagem dos gases ascendentes.

A tecnologia do PCI possibilitou a redução do consumo do coque, aliado ao aumento da produtividade do alto-forno (HUTNY, *et al.* 1996). As principais vantagens do PCI são tanto econômicas, pela utilização de carvões não coqueificáveis, como ambientais, devido a diminuição da geração de gases poluentes no processo de coqueificação e possibilidade da utilização de biomassas na injeção (POHLMANN, 2014).

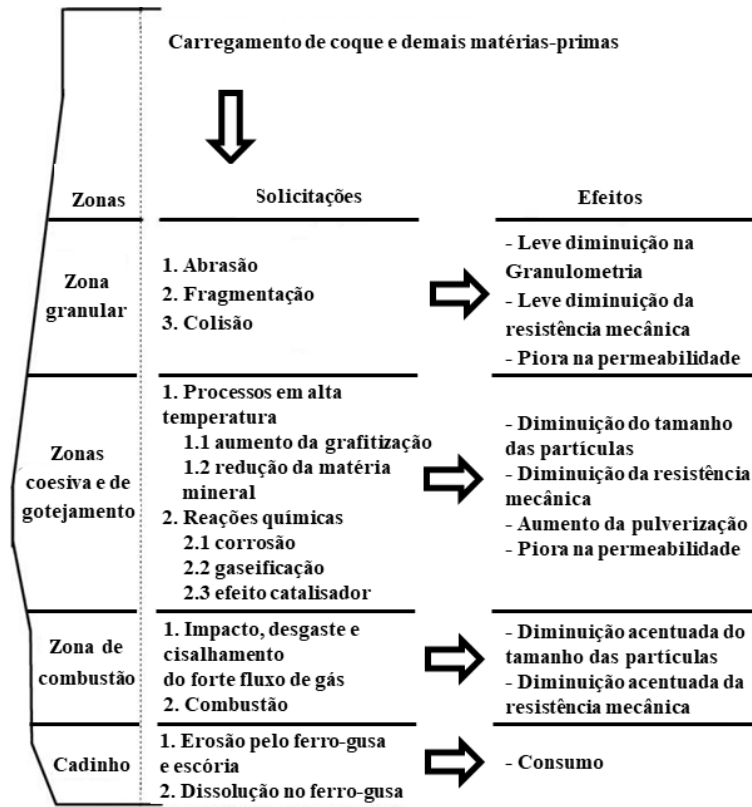
Os combustíveis auxiliares injetados no alto-forno também contribuem para a geração de gases redutores e fornecimento de calor para o processo. A função estrutural executada pelo coque, no entanto, não é alcançada pela utilização desses materiais. Tendo isso em vista, e como uma fração do coque é parcialmente substituída com a utilização de PCI, a resistência mecânica do coque deve ser extremamente controlada para assegurar o suportar da carga metálica e permeabilidade a passagem de gases. Além disso, os altos-fornos modernos estão aumentando cada vez mais de dimensões e como consequência existe a contínua necessidade de acréscimo da qualidade do coque. Como os carvões mais adequados para a produção de coque estão cada vez mais escassos, é natural o aumento do preço desses materiais. Esses dois pontos cominam na necessidade do aprofundamento dos estudos das solicitações sofridas pelo coque dentro do alto-forno, objetivando a produção de coques que suprem as necessidades requeridas para o processo, no entanto com baixo custo.

3.3.2. Solicitações sofridas pelo coque dentro dos altos-fornos

A melhor compreensão sobre as solicitações sofridas pelo coque dentro dos altos-fornos foi possível a partir de estudos da dissecação desses reatores. Os estudos mais importantes nesse sentido foram realizados no Japão (DUPERRAY, 1989; SASAKI, 1977). Ao longo da descida

das matérias-primas no alto-forno, o coque é submetido a diferentes tipos de solicitações mecânicas e químicas, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Solicitações que coque é submetido nas zonas do alto-forno.



Fonte: adaptado de LI *et al.* (2014).

As primeiras solicitações que o coque sofre ocorrem antes mesmo de entrar no alto-forno. No seu deslocamento do pátio de matérias-primas, por meio de correias transportadoras, até seu carregamento no topo do reator, o coque é submetido a solicitações de impacto e abrasão, que causam fratura volumétrica e geração de finos. Dentro do alto-forno, quando o coque ainda está na zona granular (região de mais baixa temperatura onde as cargas ainda permanecem sólidas) os principais mecanismos de degradação são ataque por elementos recirculantes e solicitações mecânicas como abrasão e impacto. Como resultado ocorre uma leve diminuição da granulometria e da resistência mecânica do coque. A geração de finos ocasiona o aumento da resistência a passagem do fluxo de gás (LI, *et al.* 2014; GEERDES, *et al.* 2009). Na zona coesiva (região onde a carga metálica começa a amolecer e deformar) os gases ascendentes passam exclusivamente pelas camadas de coque (janelas de coque). Nesse momento a gaseificação com o CO₂ é bastante acentuada, bem como a abrasão. Como resultado é observado a diminuição da resistência mecânica e do tamanho das partículas de coque, bem

como piora na permeabilidade do alto-forno. Esses efeitos são ainda mais acentuados na zona de gotejamento (região onde ferro-gusa e escória líquida estão presentes nos interstícios do coque sólido). Nesse ponto do processo as temperaturas atingem até 1500°C, ocasionando o aumento da grafitização e redução dos óxidos de matéria mineral do coque. Na zona de combustão (região onde ocorre a combustão dos combustíveis pelo ar aquecido injetado nas ventaneiras) ocorrem as maiores degradações do coque, com a diminuição acentuada da granulometria e resistência mecânica, ocasionados pela combustão e desgastes causados pelo forte fluxo gasoso. Por fim, no cadinho (onde encontram-se o ferro-gusa líquido e a escória) o coque é dissolvido e consumido, enriquecendo o teor de carbono do ferro-gusa (LI, *et al.* 2014; GEERDES, *et al.* 2009).

3.3.3. Qualidade do coque e ensaios tecnológicos

Para cumprir as funções requeridas dentro do alto-forno e suportar as solicitações, o coque precisa apresentar determinadas propriedades. Essas propriedades podem ser resumidas, de maneira simplificada, em uma elevada resistência mecânica e estabilidade química. Para mensurar essas propriedades e classificar os coques quanto a sua aplicação, uma série de ensaios foram normatizados e são aplicados rotineiramente nas indústrias com o objetivo de medir a qualidade do coque. Esses ensaios podem ser agrupados como segue:

Ensaio químico dos coques: os ensaios químicos dos coques visam caracterizar sua composição e também avaliar sua estabilidade frente a reações que ocorrem no interior do alto-forno, como a gaseificação do coque com o CO₂. A caracterização química se baseia na medida principalmente de teores de cinzas, matéria volátil e enxofre. Ensaios que buscam avaliar a gaseificação do coque frente a reação com o CO₂ (reação de Boudouard) são chamados ensaios de reatividade, uma vez que se baseiam na velocidade relativa dessas reações.

Ensaio físico dos coques: os ensaios físicos dos coques visam caracterizar esse material quanto a sua distribuição granulométrica e também mensurar a capacidade de suportar as solicitações mecânicas, sem que ocorra redução excessiva do tamanho das partículas e/ou formação de finos demasiada. Dois grupos principais de ensaios de resistência mecânica são aplicados para coques, dinâmicos e estáticos (RAGAN; MARSH, 1980). Ensaios dinâmicos são os mais aplicados nas indústrias e a variável resposta dos testes são índices de degradação. Os principais ensaios dinâmicos são ensaios de tamboramento e queda (*shatter test*). Ensaios estáticos são ensaios mais fundamentados nas propriedades mecânicas dos materiais, tendo

como resposta desses ensaios valores de força, pressão ou energia para a ruptura do corpo de prova. Os principais ensaios estáticos para coques são compressão diametral e axial.

Os resultados obtidos pelos ensaios comumente aplicados na indústria são chamados de índices tecnológicos. Uma descrição dos principais ensaios tecnológicos químicos e físicos que convergem com o objetivo desse estudo serão descritos a seguir.

Ensaio de composição química: a composição química da parte orgânica do coque é caracterizada através de análises imediata e elementar. É desejado que o coque tenha teores de cinza e enxofre adequados, pois tem grande influência nos parâmetros de operação e na qualidade do ferro-gusa. O teor de cinzas tipicamente utilizado para coques é menor que 11%, valores superiores a esse são indesejados pela elevada geração de escória, a qual impacta no *fuel rate* (quantidade de redutor necessária para produção de 1 tonelada de ferro-gusa) e na produtividade do alto-forno. O enxofre total praticando se encontra na faixa de 0,6 a 0,7%, no entanto é desejado o menor teor possível deste elemento, pois o coque é a maior fonte desse elemento nas matérias-primas da produção do ferro-gusa (D'ABREU, 2009). A relação entre o enxofre contido em um dado carvão e no coque produzido por este, é dada pela taxa de dessulfuração, que pode ser calculada conforme Equação 1 abaixo (SILVA, 2016).

$$\text{Taxa de dessulfuração (\%)} = 100 - \frac{\%S_{\text{coque}} \times \text{rendimento}}{\%S_{\text{carvão}}} \quad (1)$$

Ensaio de reatividade: ensaios de reatividade visam avaliar a cinética da reação do coque com o CO₂ (reação de *Boudouard*) em determinadas condições. Coques com reatividade elevada são indesejados no alto-forno, pois são rapidamente consumidos e degradados, prejudicando o desempenho do processo e elevando o *fuel rate*. A reatividade é influenciada por diversos parâmetros, tais como: temperatura, tipo de atmosfera gasosa, pressão, tamanho de partícula, estrutura porosa, textura e composição mineral (LOISON, *et al.* 1989). Os ensaios laboratoriais que visam mensurar essa propriedade se baseiam na gaseificação de uma massa de coque em uma atmosfera com CO₂ (ou mistura de gases) em elevadas temperaturas (entre 1000 e 1200 °C). O ensaio mais utilizado para medir essa propriedade foi desenvolvido pela *Nippon Steel Corporation* e é denominado *Coke Reactivity Index* (CRI). O ensaio consiste em submeter uma amostra de 200g com granulometria entre 19 e 21 mm a uma atmosfera de 5L/min de CO₂ por 120 min. Após o término do ensaio o índice CRI é dado pela Equação 2. A faixa de valor ideal para coques utilizados em altos-fornos está na faixa de 20 a 26%

(D'ABREU, 2009). Onde M_i é a massa inicial de coque no ensaio e M_f é a massa medida após o ensaio.

$$CRI = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \cdot 100 \quad (2)$$

Ensaio de queda (*Shatter test*): o teste de queda é um dos ensaios mais antigos aplicados para a caracterização de coques, e embora esteja obsoleto para coques metalúrgicos, a prática se mantém para coques de fundição (LOISON, *et al.* 1989). Esse teste dinâmico tem como objetivo caracterizar a resistência do coque a degradação por impacto. A maior limitação do teste consiste em não considerar outros tipos de solicitações, como abrasão, de maneira que existe grande distância com a realidade observada dentro dos altos-fornos. A resistência a impacto é governada principalmente pelo número de microtrincas existentes no coque (RAGAN; MARSH, 1980). A energia do impacto, causada pela queda de uma determinada altura, pode levar a propagação das microtrincas existentes no coque, e resultam na sua fragmentação. O ensaio consiste em realizar repetidas quedas de uma massa de coque conhecida, com distribuição granulométrica também conhecida. Após a sequência de quedas é realizado uma nova distribuição granulométrica.

Ensaio de tamboramento: ensaios de resistência mecânica realizados em tambor são os testes dinâmicos mais comumente aplicados a coque. Diversos testes de tamboramento foram padronizados por diferentes instituições normativas, tais como ASTM (*American Society for Testing and Material*), JIS (*Japanese Industrial Standards*), IRSID (*French Research Institute of Siderurgy*) e Micum. Embora haja diferenças quanto as massas e granulometria de partículas de coque, em cada norma anteriormente citadas, o princípio dos testes segue o mesmo: introdução de esforços mecânicos variados devido à rotação de uma determinada massa de coque em tambores. Esses esforços mecânicos causam fratura das partículas de coque por solicitações de impacto (fratura volumétrica) e abrasão (geração de finos) (LOISON, *et al.* 1989). Após a realização do ensaio o material é peneirado de maneira a obter o índice de material retido ou passante em dado tamanho específico. Embora esse tipo de teste seja o mais aplicado industrialmente, algumas limitações foram temas de estudos (ANDRIOPOULOS, 2002; RAGAN; MARSH 1980).

Ensaio de compressão diametral: esse tipo de ensaio é tipicamente utilizado em estudos que buscam relacionar a resistência mecânica do coque com parâmetros estruturais, uma vez que se trata de um ensaio estático e relacionar-se melhor com as propriedades

fundamentais do material. Os primeiros trabalhos mais detalhados utilizando ensaio de compressão diametral foram realizados em uma série de estudos sobre a resistência mecânica de coques metalúrgicos (PATRICK; STANCEY, 1971, 1972, 1975, 1976 e 1977; PATRICK *et al.* 1971 e 1972). O ensaio de compressão diametral submete o corpo de prova a tensões de compressão no sentido de aplicação de força, enquanto no plano perpendicular surgem tensões trativas. Por essa razão esse teste é tipicamente utilizado como uma maneira indireta para a medida da resistência a tração de materiais frágeis como concreto (KOURKOULIS, *et al.* 2013). Os parâmetros do ensaio, além do tamanho do corpo de prova (diâmetro e altura), são o número de amostras utilizadas e a velocidade de avanço da máquina de compressão. A Tabela 2 compila parâmetros de ensaios, praticados por uma série de autores que utilizaram o ensaio de compressão diametral para estudos da microestrutura porosa de coque. Geralmente o resultado reportado é a tensão de ruptura do material, que é função da força e área onde a tensão é aplicada, conforme Equação 3:

$$S = \frac{2P}{\pi dl} \quad (3)$$

Onde, S é a tensão de ruptura, P é a força aplicada na ruptura do corpo de prova e d e l são o diâmetro e o comprimento do cilindro, respectivamente.

Tabela 2 - Parâmetros aplicados por diversos autores em ensaios de compressão diametral de coques.

Referência	d (mm)	l (mm)	n	v (mm/min)
PATRICK e STACEY (1975)	10	9	40	0,5
PATRICK, <i>et al.</i> (1980)	10	9 - 10	40 - 50	0,5
NISHIOKA e YOSHIDA (1983)	10	9	40	0,5
PATRICK e WALKER (1985)	10	10	35-50	0,5
HAYS (1989)	10	10	35-50	0,5
MORELAND, <i>et al.</i> (1989)	10	10	>30	0,5
CLARKE, <i>et al.</i> (1991)	10	10	50	0,5
BARRIOCANAL, <i>et al.</i> (1993)	10	10	30-40	0,5
OSÓRIO (1997)	10-15	10	50	0,5
SATO, <i>et al.</i> (1998)	10	7	30	0,5
HIRAKI, <i>et al.</i> (2011)	18	5 - 7	9 - 11	2
ZHANG, <i>et al.</i> (2012)	15	5-7	-	0,5
SAITO, <i>et al.</i> (2014)	10	10	-	-
XING, <i>et al.</i> (2015)	8	8	-	-
UCHIDA, <i>et al.</i> (2016)	25	15	-	-
MENG, <i>et al.</i> (2017)	8	8	20	2
SAITO, <i>et al.</i> (2017)	19	5	-	-
XING, <i>et al.</i> (2019)	8	8	50	0,5

d = diâmetro do corpo de prova; l = altura do corpo de prova; n = número de corpos de prova e V = velocidade de avanço da máquina.

Ensaio de resistência a quente: esse ensaio visa avaliar a resistência do coque após a reação de gaseificação com o CO₂ (reação de *Boudouard*). O ensaio mais aplicado nas indústrias com esse objetivo é o *Coke Strength after Reaction (CSR)*, desenvolvido pela *Nippon Steel Corporation*. Esse ensaio mecânico é realizado em tambor com a amostra resultante do ensaio CRI. O tambor utilizado tem 700 mm de altura e 130 mm de diâmetro, onde uma rotação de 20 rpm é aplicada por 30 min. O índice CSR é dado pela porcentagem de coque com granulometria superior a 10 mm. Assim como o ensaio de tamboramento anteriormente explicado, as solicitações aplicadas ao coque nesse teste são de impacto e abrasão. Devido a gaseificação que as partículas foram submetidas previamente no ensaio CRI, a geração de finos nesse ensaio é superior à observada no ensaio de tamboramento antes da reação. Observa-se que quanto maior o consumo sofrido pelo coque na gaseificação, menor tende a ser sua resistência a quente. Alguns autores demonstraram que o índice CSR pode ser entendido como

uma combinação da reatividade do ensaio CRI, com a resistência mecânica a frio medida no ensaio de tambor (KOVAL, *et al.* 2018; SAKUROVS; BURKE, 2011).

A Tabela 3 apresenta um compilado de índices de qualidade de coque praticados no Brasil (D'ABREU, 2009) e nas demais regiões do mundo (DÍEZ, *et al.* 2002). Os índices de qualidade dependem do desenvolvimento dos altos-fornos, uma vez que maiores reatores ou taxas de injeção de carvão mais elevadas trazem a necessidade de coques de maior qualidade. De maneira geral os índices são semelhantes nas diferentes regiões, exceto para o CSR. Como pode ser observado Tabela 3, em relação à média das regiões, a Austrália destaca-se pela operação com elevados índices de CSR, ao contrário do Japão, que apresentou, segundo a fonte, a prática dos menores índices de CSR.

Tabela 3 - Índices de qualidade de coque praticados no Brasil e no mundo.

Índices	Brasil ¹	Europa ²	Austrália ²	EUA ²	Japão ²
Tamanho Médio (mm)	47-56	47 - 70	50	50	45 - 60
M40 (+60 mm)	n.a	> 78 - > 88	85	n.a	n.a
M10 (+60 mm)	n.a	< 5 - < 8	6,5	n.a	n.a
I40	n.a	53 - 55	n.a	n.a	n.a
I10	n.a	> 77,5	n.a	n.a	n.a
DI150/15	83 - 86	n.a	84,4	n.a	83 - 85
ASTM “Stability”	n.a	n.a	63,6	60	n.a
CSR	65 - 69	> 60	74,1	61	50 - 65
CRI	20 - 26	20 - 30	17,7	23	n.a

Fonte: ¹D' ABREU (2009); ²adaptado de DIEZ (2002).

3.3.4. Microtextura do coque

A qualidade do coque é caracterizada pelos índices dos testes tecnológicos apresentados anteriormente. No entanto, duas propriedades fundamentais do coque são as responsáveis por esta qualidade, são elas: microtextura e microestrutura porosa. A formação da microestrutura, métodos de medida e relações com qualidade de coque será extensivamente discutido no próximo item. Por ora será dada ênfase a microtextura.

A microtextura está relacionada com a natureza do carbono no coque, sua organização cristalina e grau de anisotropia. Na etapa de ressolidificação, o carbono da matriz do semi-coque

se organiza em sítios ordenados de forma preferencial, seguindo os mecanismos descritos por Fortin e Rouzaud (1994). A observação de amostras de coque em microscópio ótico equipados com polarizador de luz permite a identificação dessas estruturas. O método de medida da microtextura consiste na contagem de pontos na amostra de coque (embutida, lixada e polida), semelhante ao procedimento de análise maceral para carvões. A distinção entre as diferentes texturas do coque leva em conta tamanho, morfologia e orientação das estruturas cristalinas.

A Tabela 4 apresenta a classificação das texturas das regiões derivadas de componentes reativos (RDCR), que é dada pelas dimensões e formas dos domínios. Na Tabela 5 ainda são apresentadas informações quanto as propriedades típicas dos carvões de origem para cada tipo de microtextura. Essas informações dos carvões de origem são a quantidade de matéria volátil (alta, média e baixa) e a classificação dos V-tipos, definida por Schapiro *et al.* (1961) (descrita no item 3.3.5).

Tabela 4 - Classificação de texturas de regiões derivadas de componentes reativos (RDCR).

Regiões derivadas de componentes reativos (RDCR)	Dimensões dos domínios		Carvão de origem	
	Largura (μm)	Comprimento/Largura	V-tipo	Matéria volátil
Isotrópico	0	-	6,7	alta
Incipiente (anisotrópico)	0,5	L=W	8	alta
Circular (anisotrópico)				
Circular fino	0,5-1,0	L=W	9	alta
Circular médio	1,0-1,5	L=W	10	alta
Circular grosseiro	1,5-2,0	L<2W	11	média alta
Lenticular (anisotrópico)				
Lenticular fino	1,0-3,0	$L \geq 2W, L < 4W$	12	média alta
Lenticular médio	3,0-8,0	$L > 2W, L < 4W$	13	média
Lenticular grosseiro	8,0-12,0	$L > 2W, L \leq 4W$	14	média baixa
Bandas (anisotrópico)				
Bandas fino	2,0-12,0	$L > 4W$	15	média baixa
Bandas médio	12,0-25,0	$L > 4W$	16	baixa
Bandas grosseiro	25,0+	$L > 4W$	17,18	baixa

Fonte: adaptado de GRAY *et al.* (1986).

Na Tabela 5 é apresentada a classificação das microextruturas para as regiões derivadas de componentes inertes (RDCI), sejam eles oriundos do próprio carvão (inertes orgânicos

derivados de macerais do grupo da inertinita e inorgânicos derivados da matéria mineral) ou de origem externa (materiais adicionados às misturas de carvões).

A dependência das propriedades dos carvões com o tipo de microtextura formada foi demonstrada em diversos trabalhos (PUSZ, *et al.* 2009; FORTIN, *et al.* 1994; GRAY, *et al.* 1986; PATRICK, *et al.* 1980 e 1991), onde foi identificado que as propriedades coqueificantes são importantes no desenvolvimento da anisotropia, no entanto, o *rank* é o parâmetro mais importante no desenvolvimento da textura dos coques (PUSZ, *et al.* 2009; PATRICK, *et al.* 1979).

Tabela 5 - Classificação de texturas de regiões derivadas de componentes inertes (RDCI).

Regiões derivadas de componentes inertes (RDCI)	Tamanho (μm)	Material precursor
Inertes orgânicos		
Finos	<50	Micrinita, macrinita, inertadentrinita
Grosseiros	>50	Semifusinita, fusinita, macrinita
Inertes diversos		
Carvão oxidado (coque)	-	Carvão oxidado
Vitrinita não coqueificada (coque)	-	Vitrinita de rank muito alto ou baixo
Carbono pirolítico	-	Carbono pirolítico
Aditivos inertes		
Finos de Coque (breeze)	-	Coque metalúrgico
Antracito	-	Carvão antracito
Coque de petróleo	-	Coque de petróleo
Inertes inorgânicos		
Finos	<50	Matéria mineral
Grosseiros	>50	Matéria mineral

Fonte: adaptado de GRAY *et al.* (1986).

Conforme citado anteriormente, a microtextura tem um papel importante nas propriedades desenvolvidas pelo coque. Em reatividade é observado que estruturas menos ordenadas apresentam número de imperfeições superficiais maiores, sendo estas suscetíveis à ataques de gases oxidantes (CO_2). A ordenação cristalina da matriz do coque é maior para estruturas de maior anisotropia, e por tanto, essas apresentam menor reatividade (FLORES, *et al.* 2017; FUJITA, *et al.* 1983; KOKA, *et al.* 1981).

Embora menos importante, a microtextura também influencia na resistência mecânica. Observa-se que as estruturas com geometria mais favoráveis (circulares e lenticulares) possuem melhor comportamento quando submetidas a esforços mecânicos, uma vez que são capazes de absorver impactos internamente. Estruturas mais ordenadas tem tendência a propagação de trincas, contribuindo para a fratura do coque (FLORES, *et al.* 2017; SHARMA, *et al.* 2005).

3.4. MICROESTRUTURA POROSA DE COQUE

O coque metalúrgico é caracterizado pela sua elevada porosidade, comumente relatados na literatura valores típicos entre 40 a 70%. A relação entre os vazios (poros) e a matriz do coque é denominada microestrutura ou estrutura porosa de coque. Nesse item será descrito como a microestrutura porosa do coque é formada, a heterogeneidade microestrutural, métodos de obtenção dos parâmetros microestruturais e relações com resistência mecânica.

3.4.1. Formação da microestrutura porosa de coque

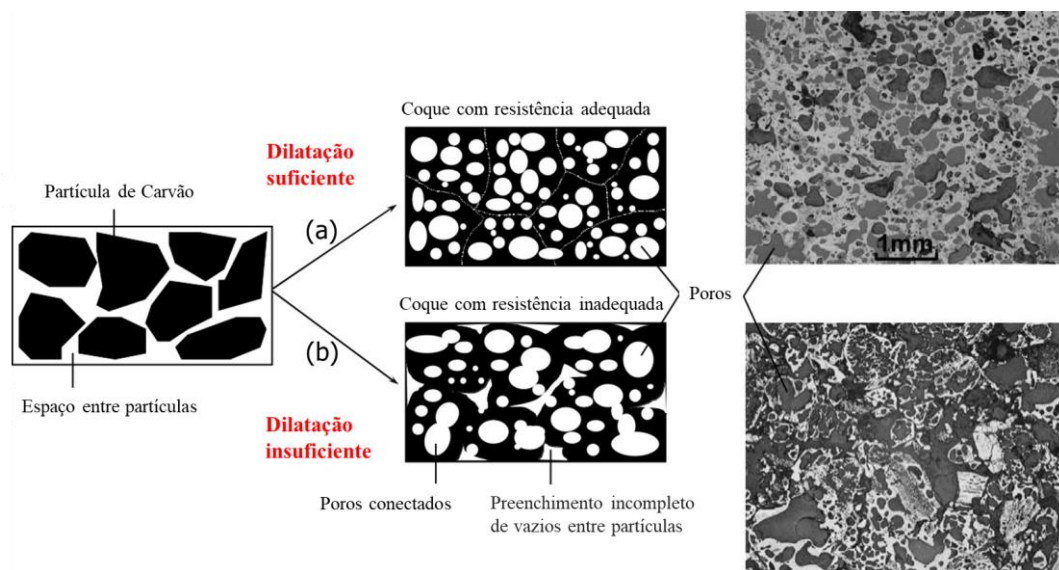
Durante o processo de carbonização de carvões coqueificáveis ocorre o desenvolvimento do intervalo plástico, que é caracterizado pela decomposição térmica do material, resultando na formação de uma fase líquida e liberação de voláteis. A combinação da presença da fase líquida de baixa permeabilidade e a desvolatilização causa o inchamento da massa plástica e aglutinação das partículas, formando a matriz do coque. Os poros do coque se desenvolvem durante o estágio plástico, quando na etapa de ressolidificação as bolhas de gases dão lugar a vazios (os poros). O sistema de poros no coque é, portanto, o efeito residual da ação borbulhante, que efetivamente redistribui os espaços preenchidos por gases em espaços vazios (PATRICK;HANSON, 2002). A microestrutura do coque está praticamente definida ao final do estágio plástico, exceto por uma transformação geométrica de contração (10 ou 12%) devido a desvolatilização secundária, comentada anteriormente (LOISON, *et al.* 1989). Por essa razão as propriedades termoplásticas dos carvões são predominantemente as mais importantes na formação da microestrutura porosa dos coques (SATO, *et al.* 1998;HAYS, *et al.*1976).

A formação da microestrutura porosa, crescimento e coalescimento dos poros depende da viscosidade da fase plástica formada e da pressão de gás liberado (TOISHI, *et al.* 2013). Carvões de elevada concentração de vitrinita, geram na carbonização uma fase plástica de alta fluidez, caracterizada por uma baixa viscosidade, favorecendo a rápida expansão e coalescimento de bolhas. Essas condições possibilitam a conectividade dos poros da estrutura

do coque formado. Por outro lado, o aumento de macerais do grupo da inertinita leva a diminuição da fluidez, caracterizada por um aumento da viscosidade aparente. Essas condições dificultam a expansão e ocasionam a formação de estrutura de menor porosidade e poros conectados (STEEL, *et al.* 2017). O aumento da pressão interna de gás, causado pela liberação dos voláteis, tem forte influência no desenvolvimento da microestrutura porosa do coque, causando aumento do volume de poros (PATRICK;HANSON, 2002) e modificando seu tamanho e forma, causando distorção dos macroporos na direção perpendicular à parede do forno (NOMURA; THOMAS, 1996).

Outra interpretação para a formação de poros conectados foi feita por NOMURA *et al.* (2004), onde relacionou-se a conectividade de poros com a dilatação do carvão no estágio plástico. A Figura 6 ilustra duas possíveis situações na formação dos poros: (a) o carvão em temperaturas antes da dilatação apresenta espaço entre as partículas, que é reduzido logo no início da dilatação devido a formação de bolhas de gases no interior das partículas. O livre crescimento e coalescimento das bolhas de gás é restringido pela suficiente dilatação de cada partícula de carvão. Ao final do estágio plástico, na ressolidificação, as bolhas de gases dão lugar aos poros e as partículas estão em contato devido a aglutinação adequada do sistema. (b) no caso da existência de carvões de dilatação insuficiente, os espaços entre partículas permanecerão ao final da ressolidificação. Adicionalmente, ocorre a formação de poros conectado devido ao coalescimento de poros e rompimento das bolhas no contato com os espaços entre partículas pela falta de dilatação (NOMURA, 2019; NOMURA, *et al.* 2004).

Figura 6 - Relação da dilatação do carvão no estágio plástico com a formação de poros conectados.

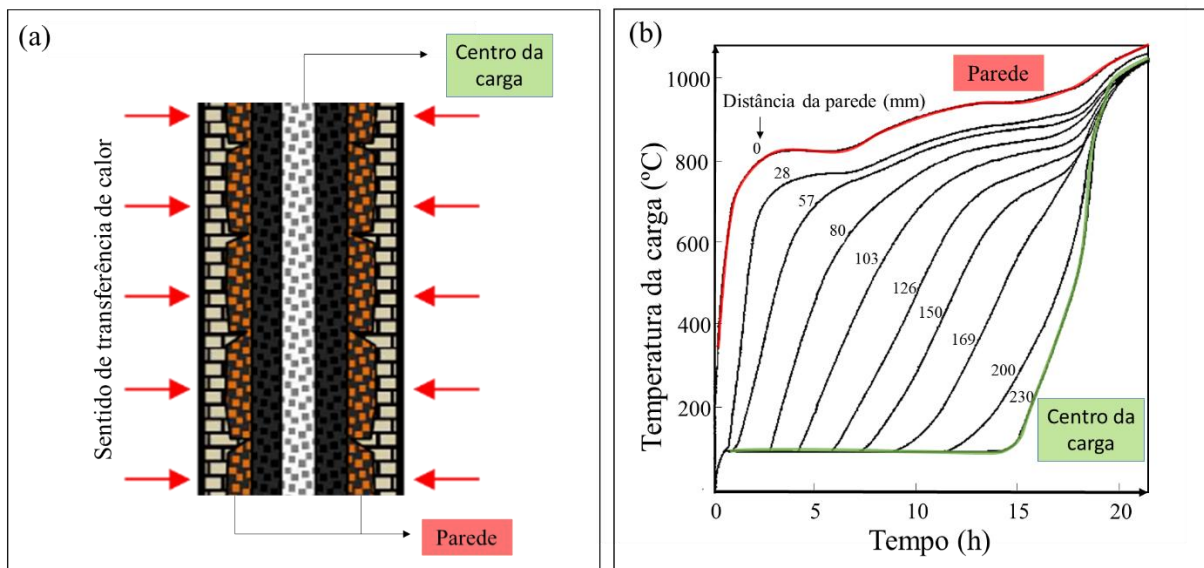


Fonte: adaptado de NOMURA, 2019.

3.4.2. Heterogeneidade da microestrutura porosa do coque

O gradiente térmico entre as regiões da massa de carvão na coqueificação, tem como consequência a heterogeneidade observada na microestrutura do coque. Isso ocorre porque o estágio plástico se desenvolve em diferentes momentos nas distintas áreas do material carbonizado. A Figura 7 ilustra um perfil térmico do processo de coqueificação, onde as temperaturas de distintas regiões da carga são monitoradas (LOISON, *et al.* 1989). Como pode ser observado, a taxa de aquecimento é maior nas regiões próxima as paredes das câmaras de coqueificação e diminui em sentido ao centro, mantendo taxa média de aquecimento entre 2 e 5°C/min. O gradiente térmico é máximo logo no começo do processo e diminui regularmente ao longo da coqueificação (LOISON, *et al.* 1989). Essa diferença na taxa de aquecimento, gradiente térmico e concentração de voláteis no centro da carga, ocasiona heterogeneidade microestrutural, que pode ser observada na variação da densidade aparente, porosidade e resistência mecânica do coque (HIRAKI, *et al.* 2011; PUSZ, *et al.* 2010; PATRICK; WALKER, 1989; NISHIOKA; YOSHIDA, 1983; PATRICK; STANCEY, 1971 e 1972).

Figura 7 - Gradiente térmico das distintas regiões da massa coqueificada.



Fonte: (a) adaptado de FLORES (2018) e (b) adaptado de LOISON *et al.* (1989).

Patrick e Walker (1972) realizaram a caracterização de um coque segmentando em 5 regiões, divididas da parede em direção ao centro da carga. Foi encontrado que a densidade aparente diminui no sentido da parede para o centro, resultando em uma diminuição, no mesmo sentido, da tensão de compressão diametral. As relações aparentes dessas propriedades demonstraram que a densidade aparente e tensão de compressão diametral, para esse estudo, foram 87 e 61% daquelas medidas da região próxima as paredes do coque, respectivamente

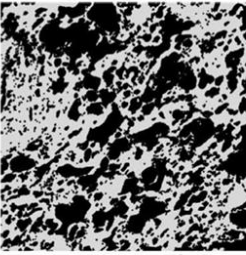
(Figura 8a) (PATRICK; WALKER, 1972). Posteriormente, Nishioka e Yoshida (1983) realizaram um estudo semelhante, onde um coque foi subdividido em 10 regiões em que verificou-se a ocorrência do aumento de porosidade no sentido da parede para o centro da carga, concomitantemente com a diminuição da resistência mecânica (microresistência e ensaio de compressão diametral) (NISHIOKA;YOSHIDA, 1983).

Em estudo mais recente, Hiraki *et al.* (2011) encontraram resultados semelhantes. A caracterização do coque na parte mais próxima a parede teve porosidade inferior e resistência mecânica superior àquela encontrada no centro da carga (Figura 8b). De um modo geral pode ser descrito, portanto, que ocorre uma diminuição na densidade aparente e aumento da porosidade do coque no sentido da parede em direção ao centro da carga. Esse aumento de porosidade, aliado a diminuição da espessura de parede e aumento do número de grandes poros resulta na diminuição da resistência mecânica no mesmo sentido (FLORES, 2018).

Figura 8 - Relações entre parâmetro microestruturais e resistência mecânica nas distintas regiões do coque.

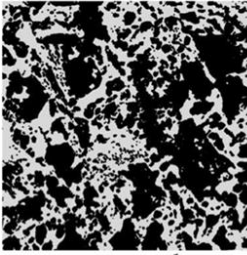
(a) Posição da amostra de coque	Tensão de compressão (MPa)	Tensão de compressão relativa	Densidade aparente (kg/m ³)	Densidade aparente relativa
Parede	4,10	1,00	859	1,00
Seção 2	3,62	0,88	828	0,96
Seção 3	3,65	0,89	825	0,96
Seção 4	3,35	0,82	805	0,94
Centro	2,50	0,61	744	0,87

(b) Parâmetro	Unidade	Parede	Centro
Porosidade média	%	52,1	60,8
Espessura de parede média	mm	0,070	0,061
Circularidade média	-	0,183	0,117
Tensão de compressão	MPa	6,81	5,04



Parede

1 mm



Centro

1 mm

Fonte: adaptado de (a) PATRICK;WALKER (1972) e (b) HIRAKI *et al.* (2011).

3.4.3. Microscopia ótica associada a análise de imagem para caracterização microestrutural do coque

Devido a importância da microestrutura porosa para a resistência mecânica do coque, muitos trabalhos focaram a atenção na tentativa de medir os parâmetros estruturais desse material. Inicialmente as abordagens visaram medir os parâmetros mais lógicos da

microestrutura: porosidade e tamanho de poros. Para isso as técnicas tipicamente utilizadas eram relação de densidades aparente e real (com água, mercúrio, etc.) para porosidade (JIS K 2151; ASTM D 167-93) e porosimetria de mercúrio (ASTM D4404-18) para obter também a distribuição do tamanho dos poros (FONG;HONG, 1986; NIOSHIOKA;YOSHIDA, 1983; PATRICK; STACEY 1971 e 1972). No entanto, logo foi visto a limitação dessas técnicas, como por exemplo a faixa de tamanho de poros detectada pela porosimetria de mercúrio (FLORES, 2014) e os valores de porosidade das técnicas de relação de densidades, que são geralmente menores que a porosidade real do material (BENNET, *et al.* 2012;GRANT, *et al.* 1991). Somado a isso, os estudos mais aprofundados com resistência mecânica trouxeram a necessidade do conhecimento de outros parâmetros microestruturais, como espessura de parede e forma dos poros, como será discutido mais à frente. Com vistas a superar essas dificuldades, foi dado início aos estudos de microscopia ótica associada a análise de imagem para obtenção de parâmetros da microestrutura porosa do coque.

Inicialmente a utilização de microscópios óticos foi usada para observações qualitativas da microestrutura porosa de coque (SIMMERSBACK, 1914; MOTT;WHEELER 1930 e 1939). Depois, medidas quantitativas de parâmetros microestruturais foram realizadas manualmente (BAYER;HANSE, 1963; ABRAMSKI; MACKOWSKY, 1952). A automatização de obtenção de parâmetros microestruturais foi possível após o desenvolvimento de softwares específicos para essa aplicação. A primeira ferramenta empregada com esse objetivo foi a *Quantimet 720*. Pitt e Harvey (1972) analisando uma série de coques, demonstraram a viabilidade da obtenção de dados como porosidade, tamanho de poros e espessura de parede com boa precisão. Mais tarde tais informações foram confirmadas por outros trabalhos e a utilização do *Quantimet 720* foi vista com alto potencial (WILLMERS;STACEY, 1973, 1974). Na mesma época, Gray (1976), avaliou diferentes métodos de medidas de porosidade, distribuição de tamanho de poros e espessura de parede, apontando vantagens das técnicas automatizadas de análise de imagem na obtenção de propriedades microestruturais com maiores detalhes e acurácia. Posteriormente, o grupo de pesquisa da *British Carbonization Research Association* utilizou a ferramenta *Quantimet 720* para caracterização da microestrutura de coques em escala laboratorial (PATRICK, *et al.* 1977) piloto e industrial (PATRICK, *et al.* 1980).

As técnicas de análise de imagem consistem, basicamente, em quatro passos fundamentais (GOMES, 2001):

1. **Aquisição de imagem:** técnicas de microscopia e sistema de captura de imagem com câmeras de alta resolução.
2. **Pré-processamento:** correções nas imagens digitais, removendo sombreamento e distorções.
3. **Segmentação:** técnicas que definem os objetos a serem medidos, classificando em plano principal e de fundo.
4. **Pós-processamento:** correções da segmentação, quando observado que não está adequada. Exemplos são eliminação de pixels isolados ou separação de objetos que se tocam, etc.
5. **Extração de atributos/parâmetros:** obtenção dos parâmetros geométricos como perímetros, formas, dimensões e etc.
6. **Reconhecimento de padrões e classificação:** etapa final da análise de imagem, possibilitando agrupar as amostras analisadas a partir dos atributos (parâmetros) obtidos, classificando-os quanto a um critério escolhido.

O avanço das tecnologias de computação permitiu a otimização dos quatro passos de análise de imagem citados acima. Como por exemplo, melhores microscópios, câmeras com resolução maior, processamentos mais rápidos, ferramentas de análise de imagem mais apuradas e etc. Isso motivou diversos estudos mais recentes a utilizarem microscopia ótica, associada a novas técnicas de análise de imagens para obtenção de parâmetros microestruturais de coque e relacionar com sua qualidade (XING, *et al.* 2019 e 2015; GHOSH, *et al.* 2018 e 2017; SAITO, *et al.* 2017; MENG, *et al.* 2017; DONSKOI, *et al.* 2017; NYATHI, *et al.* 2013; BENNET, *et al.* 2012; HIRAKI, *et al.* 2011; KUBOTA, *et al.* 2011; ANDRIOPOULOS, *et al.* 2003 e 2002; SATO, *et al.* 1998).

As imagens obtidas por câmeras digitais acopladas a microscópios óticos podem ser compreendidas como matrizes, cujos índices de linhas e colunas identificam pontos das imagens. Para uma dada matriz (imagem) os elementos de cada coordenada (linha e coluna) são os *pixels* (*picture elements* – elementos de figura). A análise de imagens baseia-se em realizar operações, que consistem basicamente em segmentação (binarização) e extração de atributos (medição de parâmetro). Uma série de ferramentas tipicamente utilizadas para análise de imagem de coques será descrita a seguir.

Transformação de imagem para base 8-bits: essa operação visa converter uma imagem RGB para a base 8-bits. O parâmetro influenciado neste ponto é chamado de

profundidade de bits, que significa o número de informações de cores disponíveis para cada *pixel* da imagem. Uma imagem em base 8-bits, contém justamente 8 bits para representação de cores em cada *pixel*, ou seja, 2^8 resultando em 256 tonalidades possíveis, sendo conhecidas como imagens em tons de cinza. Uma imagem em base RGB, é constituída por três canais de cores, isso significa 256 valores para cada canal, resultando em 16 milhões de tonalidades possíveis. A conversão da imagem em base RGB para 8-bits, portanto, permite a simplificação das imagens em valores possíveis para cada *pixel*, possibilitando realizar as operações de segmentação pelos tons de cinza.

Definição da escala (pixels/ μm): a definição da escala é uma operação simples, porém fundamental, uma vez que determina a correta medição de todos parâmetros extraídos da análise de imagem. O software de análise de imagem realiza todas as medidas com relação a contagem de pixels. Nesse passo é definido a relação entre o valor dos *pixels* e uma unidade estabelecida. Para isso, realiza-se uma medida linear em uma imagem, geralmente uma reta, de dimensão e unidade conhecidas e verifica-se seu correspondente em quantidades de *pixels*. No caso das imagens utilizadas nesse trabalho foi verificado que são necessários 1088 *pixels* para representar uma reta com comprimento de 2000 μm , resultando na escala 1088/2000 ou 0,544 pixels/ μm .

Segmentação do primeiro plano e plano de fundo (Threshold): a segmentação Threshold consiste em transformar as imagens em tons de cinza em imagens binárias, segmentando os objetos que serão medidos (poros). Geralmente são denominados como plano principal (matriz carbonosa de coque) e plano de fundo (região porosa do coque). Como mencionado anteriormente, as imagens em tons de cinza são representadas por 256 possíveis tonalidades e uma maneira de analisa-las é através da distribuição de intensidade de *pixels* em um histograma. O histograma é dado pela função discreta apresentada na Equação 4. Nessa equação k representa o nível de cinza, variando de 0 (preto) a 255 (branco); n_k o número de *pixels* na imagem com nível de cinza k ; n o número total de *pixels* na imagem e $p(k)$ a estimativa de probabilidade de ocorrência do nível de cinza. O somatório das probabilidades de ocorrência é igual a unidade, isto é, $\sum_k p(k) = 1$ (KAREN, 2012).

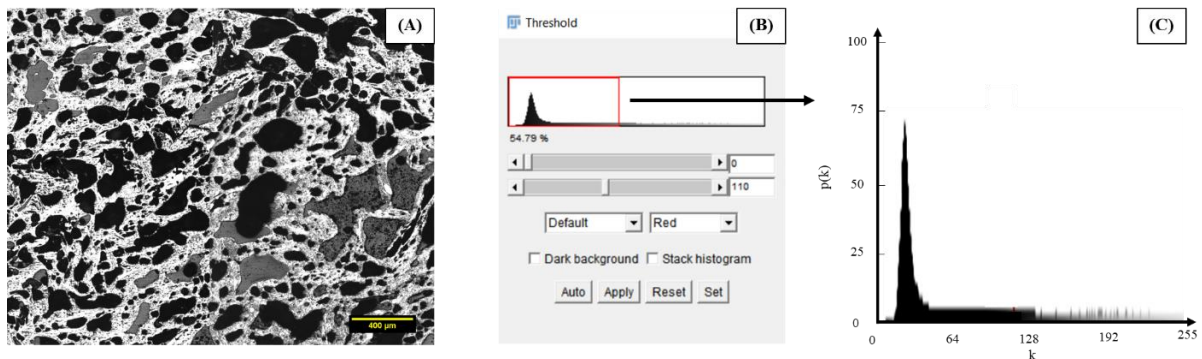
$$p(K) = \frac{n_k}{n} \quad (4)$$

Na Figura 9a é apresentado uma imagem em tons de cinza da microestrutura de um coque metalúrgico. Nessa imagem as regiões com tonalidades mais claras, representam a matriz

carbonosa do coque e as regiões cinzas e mais escuras (pretas) os poros com e sem preenchimento de resina, respectivamente. Na Figura 9b encontra-se o gráfico do histograma de intensidades dos *pixels* da imagem gerado pelo software ImageJ. Esse gráfico foi reconstruído e apresentado de forma mais clara na Figura 10c. No eixo horizontal encontra-se as 256 possíveis intensidades para os *pixels* e no eixo vertical a probabilidade de ocorrência dos tons de cinza dado pela Equação 4.

Como pode ser observado na Figura 9c, o histograma das intensidades de *pixels* da imagem do coque o classifica como uma imagem escura, onde a maior concentração de ocorrências encontra-se na extremidade esquerda (baixos valores de intensidade de *pixel*). Esses *pixels* representam justamente os poros do coque, sejam eles preenchidos por resina (região cinza na imagem) ou não (região preta na foto). As demais ocorrências de intensidades representam os *pixels* da matriz carbonosa, que não se concentram ao redor de um único valor, devido a anisotropia do coque.

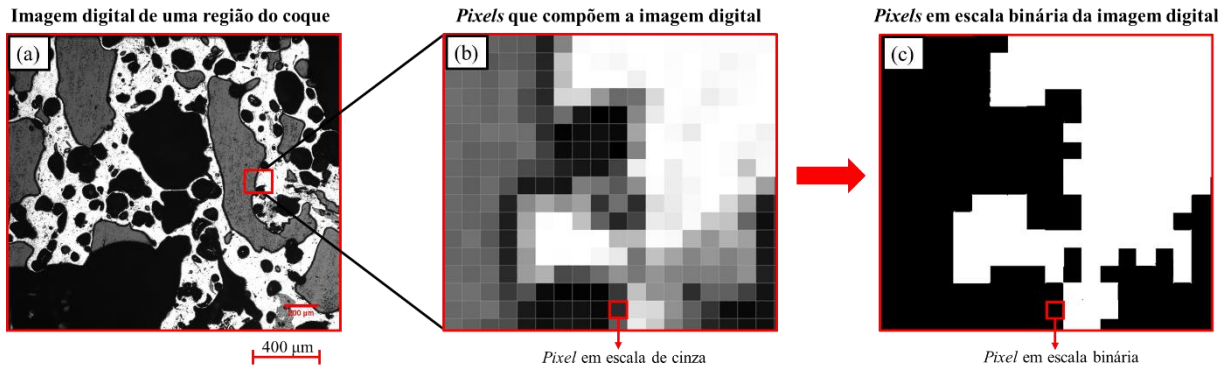
Figura 9 - (a) Imagem digital da microestrutura de coque metalúrgico, (b) histograma da imagem pelo software ImageJ e (c) reconstrução do gráfico do histograma de intensidades de *pixels*.



O processo de segmentação Threshold consiste em separar a imagem em duas possíveis regiões a partir de um valor de corte de intensidade de *pixel*. Por exemplo, na Figura 10b a imagem foi segmentada no valor de intensidade de *pixel* de 110. Isso transformará a imagem de tons de cinza ($2^8=256$ possibilidades de tonalidade) para uma imagem binária ($2^1=2$ possibilidades de tonalidade). Esse procedimento é também chamado de binarização e resulta em dois possíveis valores para os pixels 1 e 0. Os pixels da imagem em tons de cinza com valor superior a 110 (valor de corte) passarão a ter valor 1. Esses *pixels* representam a matriz carbonosa do coque na imagem binarizada. Os pixels da imagem em tons de cinza com valor inferior a 110, passarão a ter valor 0. Esses pixels representam os poros do coque na imagem binarizada. Na Figura 10 é apresentado (a) uma imagem digital de uma região de um coque

metalúrgico, (b) uma ampliação onde pode ser identificado os *pixels* que compõem a imagem em tons de cinza e (c) a mesma região representada de forma binária.

Figura 10 - (a) Imagem digital de uma região de coque metalúrgico (b) os *pixels* que compõem a imagem digital em escala de cinza e (c) *pixels* em escala binária da imagem digital.

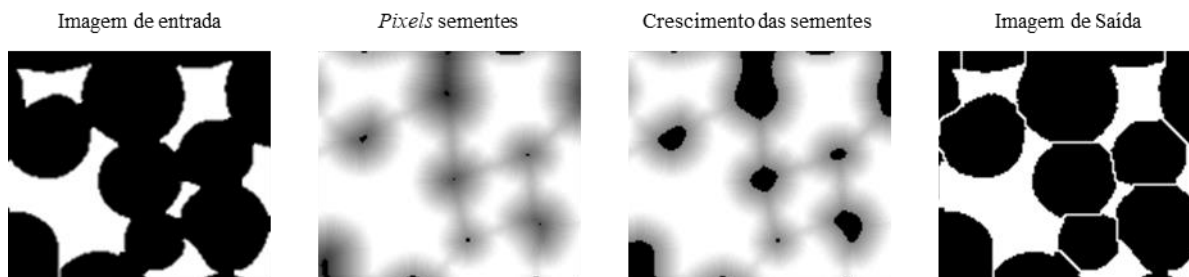


Eliminação de resíduos da segmentação: esses procedimentos têm objetivo de corrigir defeitos pontuais residuais da segmentação, sendo chamados genericamente de pós-processamento. Basicamente existem dois tipos de operações de pós-processamento, são as lógicas e morfológicas. As operações lógicas são realizadas *pixel a pixel*, enquanto as operações morfológicas são realizadas localmente, onde o *pixel* da imagem de saída é função do valor dos *pixels* em uma vizinhança da imagem de entrada (PACIORNKI, 2010). Ferramentas de eliminação de resíduos localmente (morfológicas) tipicamente aplicadas a correção de imagens binárias de coque são: erosão, dilatação, abertura, fechamento e média. Na erosão (*erode*), cada *pixel* branco da imagem de entrada é convertido em preto na imagem de saída, se não houver no mínimo um *pixel* branco na região vizinha do *pixel*. Na dilatação (*dilate*), cada *pixel* preto da imagem de entrada é convertido em branco, se houver no mínimo um vizinho branco na região próxima ao *pixel*. As operações de abertura (*open*), são sequências de ciclos de erosão seguida por dilatação, enquanto o fechamento (*close*), é uma sequência de ciclos de dilatação seguida por erosão. Por fim, na operação de média (*median*) a redução do ruído da imagem é realizada substituindo cada *pixel* pela média dos valores do *pixel* da vizinhança.

Definição dos contornos entre objetos tocantes: a definição dos contornos de objetos tocantes é realizada por uma operação morfológica baseada no mapa de distâncias Euclidianas (MDE) de imagem, denominado *Watershed* (divisor de águas). A segmentação *Watershed*, no contexto da análise de microestrutura de coque, pode ser aplicada para definir os contornos dos poros. Essa operação consiste em calcular o MDE da imagem binária e substituir o ponto central de cada objeto por um *pixel* “semente”. Esse *pixel* será incrementado, aumentando sua área, até

tocar nos *pixels* provenientes dos outros objetos. Nesses pontos de encontro são realizados os contornos da segmentação *watershed*. A Figura 11 ilustra os passos da operação de definição de contornos pela ferramenta *watershed*.

Figura 11 - Operação de segmentação *Watershed* para separação de objetos tocantes realiza no ImageJ.



Fonte: site ImageJ

Extração de atributos (medição dos parâmetros): a partir da segmentação dos objetos e definição dos seus contornos, a extração dos atributos (medição dos parâmetros), como os que serão apresentados a seguir, pode ser realizada. Nesse ponto os *softwares* de análise de imagens permitem a definição dos poros que serão medidos, filtrando-os por tamanho e forma. Frequentemente pode ser interessante a análise de poros apenas de determinadas características, como será discutido no decorrer desse trabalho.

3.4.4. Parâmetros experimentais e microestruturais utilizados com vistas a caracterizar a microestrutura do coque

Diferente do que ocorre para a análise de microtextura de coque, para microestrutura porosa não existe um procedimento normatizado que para obtenção de parâmetros microestruturais. Dessa maneira, em cada trabalho é realizado a análise de uma maneira particular. No entanto, os parâmetros experimentais como número de plugs analisadas, número de imagens, granulometria das amostras, magnificação utilizada, entre outras, tem influência direta na representatividade da análise, visto a grande heterogeneidade do coque. Um levantamento dos parâmetros experimentais utilizados pelos principais trabalhos dedicados a caracterizar a microestrutura porosa do coque por microscopia ótica associado a análise de imagens é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros experimentais utilizados por diversos autores na caracterização da microestrutura do coque por microscopia ótica.

Autores	Número de plugs	Número total de imagens	Magnificação	Granulometria amostra (mm)
XING <i>et al.</i> (2017)	40	40	5x**	-
SAITO <i>et al.</i> (2017)	-	20	-	10
MENG <i>et al.</i> (2017)	5	60	5x**	8
GHOSH <i>et al.</i> (2017)	3*	60*	1000x;500x;320	>2,8*
XING <i>et al.</i> (2015)	60	60	5x**	19-21
NYATHI <i>et al.</i> (2013)	-	100	40x**	15-16*
BENNET <i>et al.</i> (2012)	20	-	20x**	20
JENKINS (2011)	24	-	10x,16x,25x,50x	~15
GUPTA <i>et al.</i> (2011)	20	-	20x**	20
HIRAKI <i>et al.</i> (2011)	2	12	-	60
CURRAN (2009)	10	100	-	19-21
ANDRIOPOULOS <i>et al.</i> (2003)	20	200	10x**	19 - 21
ANDRIOPOULOS <i>et al.</i> (2002)	5	50	10x**	8,5*
SATO <i>et al.</i> (1998)	20	300	4x**	10
NOMURA e THOMAS (1996)	5	-	4x**	-
GRANT <i>et al.</i> (1991)	-	40	12,8x	-
BRATEK e WILK (1990)	-	-	60x,250x e 1250x	10
PATRICK e WALKER (1989)	60	200	2,5x**	15*
PATRICK <i>et al.</i> (1980)	25	50	2,5x**	10
PATRICK e STACEY (1976)	25	40	2,5x**	10
PATRICK e STACEY (1975)	-	500	300x	20

*Maior valor utilizado; **Magnificação referente a lente objetiva.

Os parâmetros microestruturais obtidos por análise de imagens e utilizados para relacionar com a qualidade dos coques são apresentados a seguir.

Porosidade (P): relação de área entre os *pixels* que representam os poros (com valor zero) e os *pixels* totais da imagem, conforme Equação 5.

$$P (\%) = \frac{\sum \text{Área pixels pretos}}{\sum \text{Área todos pixels}} \quad (5)$$

Tamanho médio de poros (T_m): relação entre área total ocupada pelos *pixels* dos poros (com valor zero) e o número total de poros contabilizados, conforme Equação 6.

$$T_m (\text{mm}) = \frac{\sum \text{Área pixels pretos (mm)}}{\sum \text{Número de poros}} \quad (6)$$

Tamanho e perímetro de poro: contabilidade da área (tamanho) e do contorno (perímetro) de cada poro presente na imagem. A área dos poros tipicamente é representada pelo diâmetro de um círculo com área equivalente ao poro em questão. A Equação 7 define o diâmetro equivalente (D_{eq}) em função da área dos poros (A). Esse parâmetro é calculado para os poros individualmente, e para a amostra como um todo, utilizando o tamanho médio (T_m) como a área dos poros.

$$D_{eq} \text{ (mm)} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (7)$$

Espessura de parede: medida linear de *pixels* que representam a matriz carbonosa (com valor 1) do coque, entre dois poros, em uma direção específica.

Fator de forma: relações entre área e perímetro dos poros (circularidade) ou entre dimensões maiores e menores medidas em um poro (relação de Feret). A expressão que define circularidade (C) é apresentada na Equação 8 e leva em conta a área (A) e o perímetro (P) do poro. A relação de Feret (F) é apresentada Equação 9 e leva em conta o diâmetro máximo (F_{max}) e mínimo (F_{min}) de Feret, de um poro. O diâmetro máximo de Feret é definido como a distância entre duas retas mais distantes que tangenciam o contorno de um objeto. O diâmetro mínimo de Feret, que pode ser definido analogamente ao máximo, como a distância entre duas retas mais próximas que tangenciam o contorno de um objeto.

$$C = \frac{4\pi \cdot A}{P^2} \quad (8)$$

$$F = \frac{F_{max}}{F_{min}} \quad (9)$$

3.4.4. Efeito da microestrutura porosa na resistência mecânica do coque metalúrgico

Dentro das classificações de propriedades mecânicas de materiais, o coque metalúrgico é identificado como um material frágil. Isso quer dizer que a quantidade de energia absorvida por esse material, na forma de deformação plástica, quando submetido a uma solicitação mecânica é pequena. Adicionalmente o coque é caracterizado por sua elevada porosidade, cuja influência negativa na resistência mecânica de materiais frágeis foi demonstrada por Griffith (1920), no seu trabalho da teoria das concentrações de tensões ocasionada por defeitos microscópicos.

Para coques metalúrgicos as primeiras relações entre parâmetros da microestrutura porosa e resistência mecânica foram realizadas através da relação entre a porosidade, medida pela densidade aparente, e a tensão de compressão diametral (PATRICK; STACEY, 1972). Foi observado que o aumento da porosidade (diminuição da densidade aparente), causa a redução da resistência mecânica do coque. Posteriormente, utilizando parâmetros microestruturais obtidos por microscopia ótica associada a análise de imagem, foram testadas relações com a resistência mecânica. Essas relações foram, inicialmente, utilizadas para resistência mecânica medida através de tensão de compressão diametral. A Equação 10, anteriormente aplicada para materiais cerâmicos (KNUDSEN, 1959; RYSHKEWITCH, 1953), foi sugerida para obter a relação entre tensão de compressão diametral e porosidade (PATRICK; STACEY, 1975). Segundo esta equação a resistência mecânica do coque (S) está atrelada com a sua resistência mecânica inerente (S₀) e a porosidade (p), através de uma relação exponencial. No entanto, o emprego desta relação não demonstrou correlação satisfatória. A explicação para o baixo coeficiente de correlação se deve ao fato que materiais com porosidade superior a 5% não podem ser caracterizados apenas pelo valor de porosidade, uma vez que outros fatores geométricos, tais como tamanho e forma dos poros tem grande efeito na resistência mecânica do material (BROWN, *et al.* 1964).

Os estudos conduzidos pelo grupo de pesquisa da *British Carbonization Research Association*, para coques de escala laboratorial (PATRICK; STACEY, 1977), piloto e industrial (PATRICK, *et al.* 1980), demonstram os efeitos dos diversos parâmetros microestruturais na resistência mecânica destes materiais. Nesses estudos, foi observado que nenhum parâmetro microestrutural, individualmente, é capaz de relacionar-se com a resistência mecânica do coque de forma a explicar seu comportamento. A partir disso, foi sugerido o emprego de relações com múltiplos parâmetros microestruturais, que se basearam, inicialmente, em variações das Equações 10 e 11.

(1) Relações da porosidade do coque e tensão de compressão diametral (Equação 10):

$$S = S_0 \exp(-bp) \quad (10)$$

(2) Relação de múltiplos parâmetros microestruturais e a tensão de compressão diametral (Equação 11):

$$S \times N = k \frac{W}{I} - C \quad (11)$$

A Equação 11 sugere que a resistência mecânica do coque tem relação direta com a espessura de parede da matriz carbonosa (w), inversa com o tamanho médio dos poros, medida por uma linha que o intercepta (I) e o número de poros (N) em uma área de $5,95 \text{ mm}^2$. Nessa equação K e C são constantes. Grant *et al.* (1991) observaram que a resistência mecânica do coque decresce com o aumento do tamanho dos poros, concordando com os trabalhos anteriores de PATRICK *et al.* (1975;1980;1983;1989). No entanto, em relação ao número de poros por área (N) e a espessura de parede (W), os dois trabalhos foram controversos. Enquanto PATRICK *et al.* (1975;1980;1983;1989) afirmaram que o aumento da espessura de parede e a diminuição do número de poros por área favorecem a resistência mecânica, GRANT *et al.* (1991) observaram o contrário. Os autores propuseram que essas discordâncias se devem ao fato do tamanho dos poros ser o fator dominante na resistência mecânica de coque.

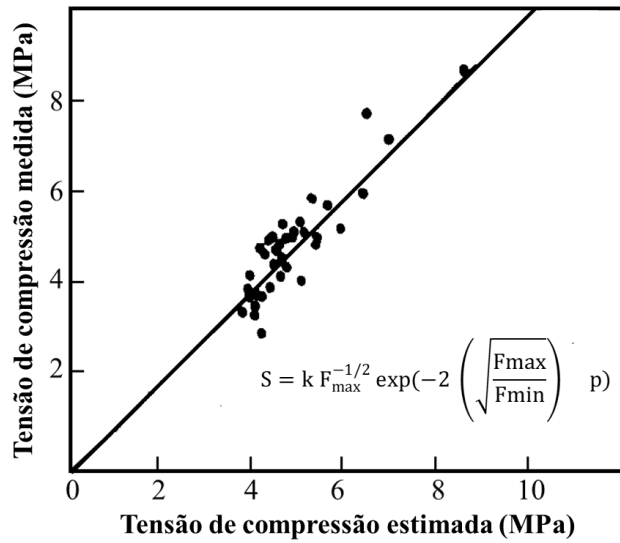
A seguir será explorado os principais trabalhos de modificação das relações entre porosidade e resistência mecânica (do tipo Equação 10) e depois as relações de múltiplas variáveis (do tipo Equação 11).

Relações da porosidade e resistência mecânica: como mencionado anteriormente, os trabalhos desenvolvidos com o emprego da Equação 10 não obtiveram coeficientes de relação satisfatórios ($r = 0,48$). Tendo isso em vista, outros fatores, além da porosidade, foram incluídos na equação para prever a resistência mecânica do coque medida no ensaio de compressão diametral. Segundo a teoria de Griffith (1920) a resistência mecânica (S) de um material é inversamente proporcional a raiz quadrada do tamanho de trinca crítica (c) que leva tal material a ruptura ($S \propto C^{-1/2}$). A partir dessa afirmação, Patrick (1983) propôs substituir o fator S_0 da Equação 10 pela relação inversa da raiz quadrada da maior dimensão de um poro, dada pelo Feret máximo F_{\max} ($S_0 \propto F_{\max}^{-1/2}$). Na sequência, a raiz quadrada da razão de Feret ($\frac{F_{\max}}{F_{\min}}$) foi incluída substituindo a constante b da Equação 10. O resultado dessas modificações é apresentado na equação 12 a seguir:

$$S = k F_{\max}^{-1/2} \exp\left(-2 \sqrt{\frac{F_{\max}}{F_{\min}}} p\right) \quad (12)$$

A relação entre a tensão de compressão diametral medida e estimada pela Equação 12 é apresentada na Figura 12. Segundo Patrick (1983) o erro associado a estimativa dada pela formula é da mesma ordem do erro do ensaio de compressão diametral.

Figura 12 - Relação entre tensão de compressão diametral medida e estimada.



Fonte: adaptado de Patrick (1989).

Nishioka e Yoshida (1983) sugeriram utilizar o índice de microresistência (65 mesh) como um parâmetro relacionado com a resistência do material sem a influência da porosidade (S_0 da Equação 10), resultando na Equação 13. Nessa equação S representa a resistência a tensão de compressão diametral (kgf/cm^2), MI o índice de microresistência (65 mesh) e p a fração de porosidade do coque.

$$S = (11,4MI - 114) \exp(-4,2P) \quad (13)$$

Além das relações exponenciais, Pitt e Rumsey (1980) aplicaram em coques metalúrgicos, outros tipos de equações tipicamente utilizadas para estimar a resistência mecânica de materiais porosos (S), em função da sua porosidade (p) (Tabela 7).

Tabela 7 - Relações entre resistência do material poroso e sua resistência inerente.

Relações	S/S ₀	Comentário
1	(1 - p)	Poros uniformemente distribuídos e resistência mecânica proporcionalmente a porosidade.
2.1 - Eudier (1962)	$1 - 1,21p^{2/3}$	Relação apenas com porosidade para $p \leq 52\%$ (2.1) e relação incluindo o raio dos poros (r) e a distância entre o centro de poros adjacentes (d) para $p > 52\%$ (2.2).
2.2 - Eudier (1962)	$1 + \pi(a/d)^2 - 2 \left[(a/d)^2 - \frac{1}{4} \right]^{1/2} - 4(a/d)^2 \text{sen}^{-1}(a/2d)$	
3 - McAdam (1967)	$X/(1 + 0,437p + 2,41 p^{5/3})$ onde x = relação 2	Modificação da relação 2, incluindo a concentração de tensão dos poros da vizinhança, assumindo comportamento linear elástico.
4 - Haynes (1971)	$(1-p)/(1+3p)$	Modificação da relação 1, levando em conta a concentração de tensão dos poros vizinhos, mas assumindo uma possível ductilidade da matriz.

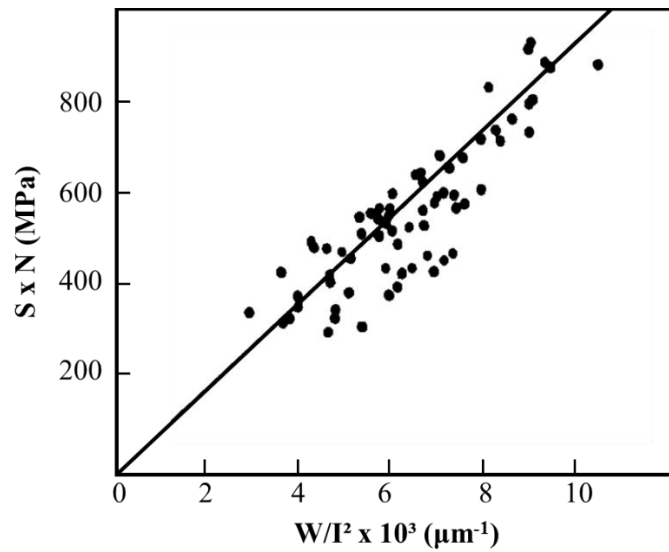
Fonte: adaptado de PITT e RUMSEY (1980).

Relação de múltiplos parâmetros microestruturais e a tensão de compressão: as relações de múltiplos parâmetros microestruturais são empíricas, realizadas a partir de observações da influência de cada parâmetro sobre a resistência mecânica do coque e geralmente aplicadas para prever índices de resistência mecânica dos ensaios de compressão diametral. Patrick *et. al.* (1980) relacionou diversos parâmetros microestruturais com a resistência mecânica de coques laboratoriais e industriais. A partir das observações da influência de cada parâmetro sobre a resistência mecânica, foi sugerido relacionar a tensão de compressão diametral (S) e o número de poros (N) pela razão da espessura média de poros (w) e o tamanho médio de poros, medida por uma linha que o intercepta (I). Essa relação foi utilizada por Hartwell *et. al.* (1981), onde obtiveram coeficiente de correlação de 0,87.

Patrick (1983) aplicou a Equação 11, definindo 1412 e 651 para os valores das constantes K e C, respectivamente, e obtendo correlação entre o índice medido e estimado de 0,80. Posteriormente, seguindo a mesma ideia, Patrick e Walker (1989) sugeriram uma nova relação empírica, modificando apenas pela potência do tamanho dos poros (Equação 14). Utilizando $k = 10^3 \mu\text{m}^{-1}$, $C = 23$ foram encontrados coeficiente de correlação (r) de 0,95 entre o índice medido e estimado (Figura 13).

$$S \times N = k \frac{W}{I^2} - C \quad (14)$$

Figura 13 - Relação entre tensão de compressão (S) e número de poros por área (N), pela razão da espessura de parede média (W) e tamanho médio de poros, medidos pela interceptação (I).



Fonte: adaptado de Patrick (1989)

Andriopoulos *et al.* (2003) demonstraram a relação da razão da espessura de parede (W) e o tamanho dos poros (diâmetro equivalente - D_{eq}) com a resistência mecânica medida no ensaio de tensão compacta (ASTM E561). Mais recentemente, Meng *et al.* (2017) sugeriram modificar essa relação, acrescentando parâmetros referentes a forma dos poros, conforme a Equação 15. Nesta equação, o parâmetro S^+ (%) relacionado com a resistência mecânica, é diretamente proporcional a espessura de parede (W), fator de distribuição de tamanho dos poros (S_F), fator de rugosidade dos poros (R_F) e inversamente proporcional a porosidade (p) e o diâmetro equivalente (D_{eq}).

$$S^+ = \frac{W.S_F.R_F}{p.D_{eq}} \quad (15)$$

Essas equações apresentadas sugerem relações entre parâmetros microestruturais e resistência mecânica medida através de ensaios de compressão diametral (principalmente). No entanto, conforme discutido anteriormente, nas industriais siderúrgicas o principalmente ensaios de avaliação de resistência mecânica de coque são ensaios de tamboramento. Os principais trabalhos que exploraram relações entre parâmetros microestruturais e ensaios de tamboramento serão explorados a seguir.

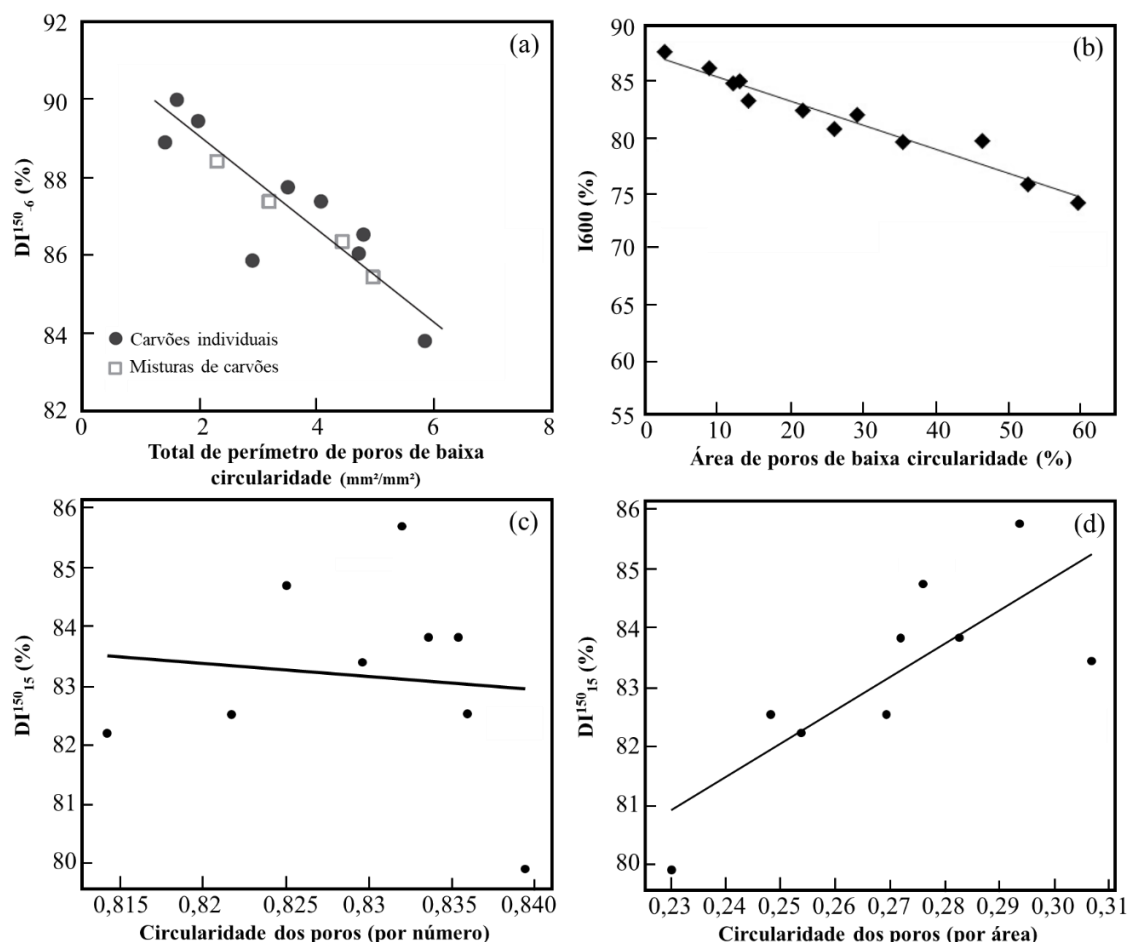
Parâmetros microestruturais e resistência de coque em ensaios de tamboramento: os primeiros trabalhos que buscaram relacionar parâmetros microestruturais com índices de tamboramento basearam-se na porosidade (Equação 16). Nessa equação DI_{15}^{30} é o índice do

ensaio de tamboramento, MI o índice de microresistência (65 mesh) e P a fração de porosidade do coque. Empregando para as constantes k e n valores de 0,81 e 0,60, respectivamente, foi obtido coeficiente de correlação de 0,80 (NISHIOKA;YOSHIDA, 1983).

$$DI_{15}^{30} = 100 \exp(-k\{(11,4MI - 114) \exp(-4,2P)\}^{-n}) \quad (16)$$

Mais tarde, Kubota *et al.* (2011) demonstraram que poros conectados são defeitos determinantes na resistência mecânica de coques em ensaio de tamboramento. Poros conectados são tipicamente caracterizados por baixa circularidade (conceito explicado no item 3.4.3). Neste trabalho, os autores estudaram o efeito de poros com circularidade inferior a 0,1, 0,2 e 0,3, na resistência mecânica do coque medida no ensaio de tamboramento DI_{60}^{150} foi determinado que a segmentação em circularidade inferior a 0,2 apresenta boa correlação ($r = 0,9$) com a resistência mecânica no ensaio de tamboramento (Figura 14a). Posteriormente Xing *et al.* (2015), também estudando o efeito de poros de baixa circularidade, relacionaram o índice de tamboramento (I_{600}) com poros de baixa circularidade. No entanto, utilizaram o percentual de área ocupada por esses poros (Figura 14b). Na ocasião, foi sugerido que poros de baixa circularidade seriam poros com circularidade menor que 0,1. Mais recentemente Donskoi *et al.* (2017) demonstraram que a relação entre a circularidade média do coque e o índice do ensaio de tamboramento DI_{60}^{150} (Figura 14c $r = -0,10$) pode ser melhorada se for ponderada pela área dos poros (Figura 14d $r = 0,79$).

Figura 14 - Relações de poros de baixa circularidade com diferentes índices de resistência mecânica para ensaios de tamboramento.



Fonte: adaptado de (a) KUBOTA *et al.* (2011), (b) XING *et al.* (2015), (c) e (d) DONSKOI *et al.* (2017).

Os trabalhos até agora apresentados exploraram parâmetros referente a microestrutura do coque no que diz respeito a sua matriz. Isto é, regiões derivadas de componentes reativos (RDCR). No entanto, as regiões derivadas de componentes inertes (RDCI), sejam oriunda de macerais inertes ou aditivos inertes, têm grande efeito na resistência mecânica. As principais implicações desses materiais no coque são problemas de interface, heterogeneidade de dureza, tensões internas e etc. Os principais trabalhos que exploraram os efeitos de RDCI na microestrutura do coque serão revisados a seguir.

Efeitos de inertes na microestrutura do coque e resistência mecânica: Patrick e Stacey (1977) estudaram a adição de materiais inertes distintos (finos de coque, coque de petróleo e sílica) em misturas de carvão para produção de coque e demonstram que estes têm diferentes efeitos na microestrutura e, conseqüentemente, na resistência mecânica de coque. A adição de finos de coque provocou melhora da resistência mecânica (microresistência e

compressão diametral) para baixas concentrações de adição. O aumento do volume de finos de coques adicionados a mistura provoca deterioração na resistência mecânica. Para o coque de petróleo, resultados semelhantes foram encontrados, no entanto, o benefício em resistência mecânica foi observado para adições de até 30% no teste de microresistência e 50% no ensaio de compressão diametral. Segundo os autores, a melhor capacidade de incorporação de coque de petróleo no sistema se deve a presença de componentes reativos na sua matéria volátil, consideravelmente maior que dos finos de coque, possibilitando melhor ligação com as RDCR. Os parâmetros microestruturais, porosidade e tamanho de poros, medidos por porosimetria de mercúrio, de maneira geral, foram reduzidos pela adição dos materiais inertes. No entanto, as elevadas variações das medidas dos parâmetros microestruturais não deram segurança para afirmar o efeito dos inertes nos parâmetros microestruturais.

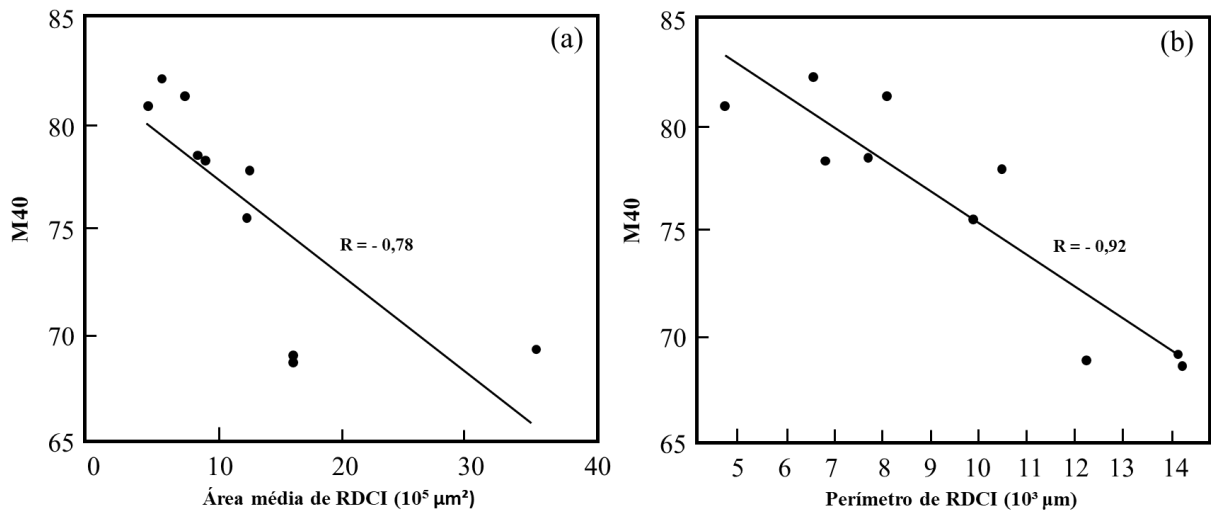
Posteriormente, outros trabalhos também estudaram os efeitos de aditivos inertes em misturas de carvões para produção de coque e as consequências na resistência mecânica desse material (AGRA, *et al.* 2017; ALVAREZ, *et al.* 1998; MENÉNDEZ, *et al.* 1997). De uma maneira geral, verifica-se que existem teores de inertes que otimizam a resistência mecânica do coque. Essas observações concordando com o modelo de Schapiro *et al.* (1961), que afirmar que para um dado carvão existe um teor de inertes ideal que otimiza a resistência mecânica, sendo função da composição petrográfica e do *rank* do carvão. Além das propriedades dos carvões, estes trabalhos também mostraram que as características dos aditivos, como granulometria e matéria volátil, influenciam na capacidade de adição de inertes para uma dada mistura de carvões.

Barriocanal *et al.* (1994 e 1995) desenvolveram um método de avaliar interfaces entre distintas regiões, ou domínios de microtextura do coque, através de um índice de interfaces. Nestes trabalhos, foi demonstrado que a variação da qualidade da interface, dada por esse índice, é a responsável pelo decréscimo da resistência mecânica, devido a adição de materiais inertes em uma mistura de carvões para produção de coque. A partir disso, foi demonstrado que a utilização de aditivos com granulometrias menores resulta em melhor desempenho mecânico dos coques. Andriopoulos *et al.* (2003) estudaram propriedades mecânicas das regiões derivadas de componentes inertes (RDCI) e verificaram que, em geral, estas regiões apresentam dureza e módulo de Young superiores as regiões derivadas de componentes reativos (RDCR). Neste mesmo trabalho, foi verificado que o aumento do teor de inertes está atrelado a uma simultânea diminuição do tamanho médio dos poros e incremento da relação da espessura de

parede e tamanho de poros (W/D_{eq}). Segundo as relações anteriormente apresentadas, esses efeitos, causados pela adição de inertes, deveriam resultar no aumento da resistência mecânica do coque. No entanto, Kubota *et. al.* (2008) mostraram que ocorre a redução na resistência mecânica do coque, em ensaio de tamboramento, com o aumento do tamanho dos aditivos inertes. Esse resultado indica que há um efeito volumétrico na introdução desses materiais na microestrutura. Kubota *et. al.* (2008) calcularam, a partir disso, o tamanho de trinca crítica para os coques, fazendo uma analogia com o tamanho de defeito crítico da teoria de Griffith (1920). Chegou-se ao resultado que inertes com dimensão superior a 1,5 mm seriam os mais críticos para a resistência mecânica, devido ao tensionamento que esses materiais causam na matriz do coque. Em síntese, apesar do aumento do teor de inerte ocasionar a melhora relativa de propriedades da matriz do coque, isto é, diminuição do tamanho de poros e aumento da espessura de parede (ANDRIOPOULOS, *et. al.* 2003), a presença desse material ocasiona deterioração da resistência mecânica, devido as interfaces entre as RDCR e RDCI (BARRIOCANAL, *et. al.* 1994 e 1995) e distorções e tensionamento da matriz causada pelo volume do inerte (KUBOTA, *et. al.* 2008).

Donskoi *et. al.* (2017) reforçou o conceito de tamanho de inerte crítico no valor de 1,5 mm. Nesse trabalho foi verificado a relação entre o conteúdo de inertes, segmentado em diferentes tamanhos, e a resistência mecânica no ensaio de tamboramento. Foi encontrado que o volume de inertes com tamanho superior a 1229 μm de diâmetro equivalente (D_{eq}), apresentam as maiores correlações ($r = -0,9$) com o decréscimo observado no ensaio de tamboramento. Como inertes são tipicamente alongados (em média 1,7 de razão entre comprimento e largura), representa-se melhor estes por retângulos com a área equivalente, ao invés de círculos. Para esta área e com a razão entre comprimento e largura, quem melhor representa tal inerte é um retângulo com dimensões de 0,86 mm x 1,48 mm (DONSKOI, *et. al.* 2017). Considerando as variações de dimensões entre o retângulo ideal e o formato aleatório do inerte, pode-se considerar o valor do comprimento muito próximo aquele valor crítico encontrado por Kubota *et. al.* (2008) de 1,5 mm. A relação entre a área e perímetro das RDCI, segmentadas na área descrita, mostrou boa relação com o índice de tamboramento (M40) (Figura 15) (DONSKOI, *et. al.* 2017).

Figura 15 - Relação da área e perímetro médio dos inertes com a resistência mecânica.

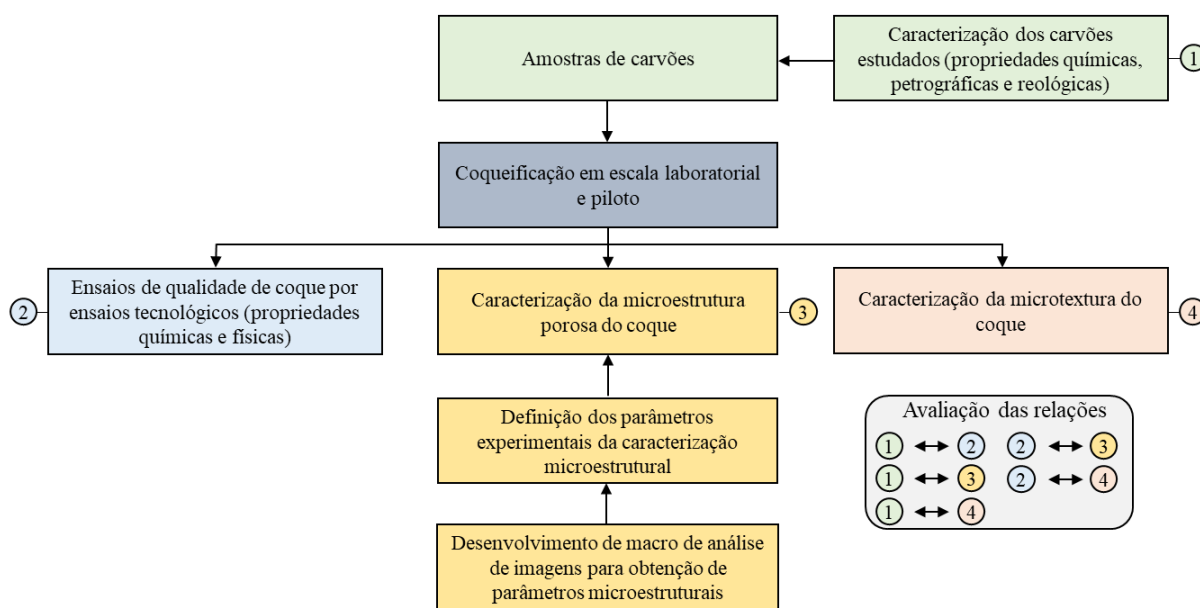


Fonte: adaptado de Donskoi *et. al.* (2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e conjuntos de metodologias utilizados para o cumprimento dos objetivos expressos no capítulo 2. O fluxo geral, ilustrado na Figura 16, contém os grupos de técnicas empregadas para a caracterização dos carvões e dos coques produzidos em escala de laboratório e piloto. Como pode ser observado, os carvões foram caracterizados por análises químicas, termoplásticas e petrográficas. Enquanto os coques foram caracterizados química e fisicamente, gerando os índices tecnológicos e análise de microtextura e microestrutura porosa. Em seguida, realizou-se para os coques laboratoriais relações destes índices tecnológicos com os parâmetros obtidos nos ensaios de microtextura e microestrutura. A análise de caracterização da microestrutura porosa do coque foi desenvolvida, a partir de uma macro no *software* ImageJ e definição de parâmetros experimentais para otimização da representatividade da técnica. Em seguida serão explorados com mais detalhes cada etapa das metodologias aplicadas nesse estudo.

Figura 16 - Fluxograma da metodologia de estudo.



4.1. CARVÕES UTILIZADOS NO ESTUDO

Para o desenvolvimento desse trabalho foram selecionados quatro carvões individuais e duas misturas de carvões com propriedades distintas, visando a produção de coques com diferentes níveis de porosidades e outros parâmetros microestruturais. Na Tabela 8 são apresentadas as propriedades obtidas pelas análises imediata (ASTM D7582), petrográfica para

determinação de *rank* (ISO 7405/5-1984) e composição maceral (ISO 7403-3/1984), e plastometria Gieseler (ASTM D2639). Segundo a norma ASTM D388, os carvões do estudo podem ser classificados como: A1 e A2 carvões betuminosos de alta matéria volátil, M1 e M2 carvões betuminosos de média matéria volátil e MC1 e MC2 misturas de carvões com médio teor de matéria volátil.

Tabela 8 -Análise imediata dos carvões individuais e misturas de estudo.

Carvões	MV bsic (%)	Cz bs (%)	C_F bs (%)	Rm (%)	V Vol.% imm	L Vol.% imm	I* Vol.% imm	MM Vol.%	IP (°C)	MF (ddpm)
A1	38,8	7,5	56,6	0,912	83,0	3,0	14,0	7,2	103	46334
A2	36,8	6,8	58,8	0,841	78,0	10,0	11,9	4,4	84	11952
M1	22,6	9,6	70,0	1,159	64,4	0,0	35,6	10,0	44	3
M2	22,8	9,5	70,0	1,207	81,3	0,4	18,3	7,2	77	320
MC1	27,6	8,7	66,0	1,018	78,8	0,9	20,3	7,6	78	274
MC2	22,5	6,5	72,5	1,119	60,1	3,4	36,5	10,8	78	327

MV = Matéria volátil; Cz = Cinzas; C_F = Carbono Fixo, bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas; Rm = refletância média da vitrinita; V = Vitrinita; L = Liptinita; I* = Macerais do grupo da Inertinita + Coque de petróleo; MM = Matéria Mineral; % Vol. = Percentual volumétrico; imm = isento de matéria mineral; IP = intervalo plástico e MF = máxima fluidez.

Dos carvões utilizados nesse estudo M1 e MC2 apresentaram composição petrográfica com os maiores teores de materiais inertes com 35,6 e 36,5%, respectivamente. Os inertes do carvão M1 tem origem em macerais do grupo da inertinita, característica dos carvões canadenses (MASTALAREZ; BUSTIN, 1997), já os inertes presentes na mistura de carvões MC2 se devem, majoritariamente, a uma elevada adição de coque de petróleo (CP). O teor de inertes nos carvões tem grande influência na qualidade do coque e será explorado mais à frente neste trabalho.

Os carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) apresentam as propriedades termoplásticas mais desenvolvidas entre as amostras estudadas, caracterizados por elevada fluidez e largo intervalo plástico. O carvão de médio volátil M1 apresenta propriedades termoplásticas limitadas, com máxima fluidez de 3 ddpm e intervalo plástico de 44°C. Esse comportamento plástico pode ser atribuído ao elevado conteúdo de macerais do grupo da inertinita, uma vez que a maior parte dos macerais desse grupo não colaboram para a produção de metaplasto na carbonização e ainda atuam adsorvem o mesmo do sistema. Como consequência ocorre redução significativa da plasticidade (FERNANDEZ, *et al.* 2010; LOISON, *et al.* 1989). As amostras M2, MC1 e MC2 apresentaram comportamento semelhantes, com valor de máxima fluidez dentro do intervalo considerado adequado para produção de coque de alta qualidade (200 a 100 ddpm) (DÍEZ, *et al.* 2002).

4.2. ENSAIOS DE COQUEIFICAÇÃO

Duas escalas de coqueificação foram realizadas nesse estudo, laboratorial e piloto. As principais características desses dois ensaios serão descritos nos tópicos abaixo.

Coqueificação laboratorial: os ensaios de coqueificação laboratorial foram realizados em forno elétrico resistivo, utilizando uma retorta metálica com capacidade de até 7 kg de carvão. A densidade de carga foi ajustada para $780 \pm 10 \text{ kg/m}^3$, valor próximo ao tipicamente utilizado industrialmente. O forno é pré-aquecido a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e após a introdução da retorta executa-se aquecimento com taxa de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1020 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. O controle de temperatura é realizado *online*, a partir de dois termopares alocados na amostra, próximo a parede da retorta e no centro da carga. O ensaio é encerrado 2h após o centro da carga alcançar a temperatura final de $1020 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. O resfriamento praticado neste ensaio foi realizado com fluxo de $3 \text{ L}/\text{min}$ de nitrogênio. A Figura 17 mostra o aparato de coqueificação do Laboratório de Siderurgia da UFRGS. A nomenclatura adotada para os coques laboratoriais, produzidos a partir dos carvões da Tabela 8, é apresenta na Tabela 9.

Tabela 9 - Nomeclatura dos coques laboratoriais.

Carvão	A1	A2	M1	M2	MC1	MC2
Coque	C _{A1}	C _{A2}	C _{M1}	C _{M2}	C _{MC1}	C _{MC2}

Os coques laboratoriais produzidos, com cerca de 5 kg de massa, foram estabilizados a partir de três quedas consecutivas de uma altura de 1,80 m, em uma chapa de aço. Em seguida, os coques foram classificados granulometricamente, a partir do peneiramento, utilizando peneiras de seção quadrada com as seguintes aberturas: 63,0, 50,8, 45,0, 37,5, 31,5, 19,1, 9,5, e 1,0 mm. O tamanho médio (TM) dos coques foi calculado conforme a Equação 17.

Figura 17 - Aparato laboratorial de coqueificação do LaSid.



$$TM = \frac{(B(a-c)+C(b-d)+\dots+J(h-k) +100j)}{200} \quad (17)$$

onde, a, b, c...j são as aberturas das sucessivas peneiras e A, B, C...J são os valores percentuais acumulados da massa retida nas peneiras.

A partir da análise granulométrica classificou-se os coques como: coque metalúrgico (maior que 19,1 mm), *small* coque (entre 19,5 e 9,5 mm) e finos (menor que 9,5 mm).

Coqueificação em escala piloto: os ensaios de coqueificação em escala piloto foram realizados em forno elétrico resistivo de parede móvel, localizado na planta piloto da Usina Gerdau Ouro Branco (Figura 18a). A massa em cada enforamento foi de 150 kg de carvão seco, ao qual adicionou-se 8% de umidade. O forno foi pré-aquecido a 1100 °C e o carregamento foi realizado por gravidade, através de uma tremonha. A temperatura do processo foi controlada através de termopares individuais para cada resistências localiza na parede do forno (seis zonas), além de um termopar localizado no centro da carga. Os ensaios tiveram duração de 20h e o desenforamento foi realizado com auxílio do carro de desenforamento (Figura 18b). Em seguida, o material foi levado a rampa de extinção, onde o apagado a úmido foi conduzido pelo uso de *sprays* d'água (Figura 18c). Os coques foram mantidos aproximadamente 24h na rampa

de resfriamento e em seguida submetidos ao procedimento de estabilização, através de quedas consecutivas de uma altura de 3 m no aparato apresentado na Figura 18d.

A nomenclatura adotada para os coques de escala piloto, produzidos a partir dos carvões da Tabela 8, é apresenta na Tabela 10.

Tabela 10 - Nomeclatura dos coques piloto.

Carvão	A2	M2	MC1	MC2
Coque	C_{A2-p}	C_{M2-p}	C_{MC1-p}	C_{MC2-p}

Figura 18 - (a) Forno de coqueificação planta piloto Usina Gerdau Ouro Branco, (b) denformamento do coque, (c) extinção a úmido do coque e (d) aparato de estabilização do coque.



4.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO COQUE

Os coques foram submetidos a ensaios de caracterização das propriedades químicas (análise imediata, análise de enxofre total e reatividade ao CO_2 -CRI) e físicas (resistência a frio, ensaio de queda, tamboramento, compressão diametral e resistência a quente-CSR). Esses

ensaios fornecem os índices tecnológicos que foram relacionados com as propriedades dos carvões de origem e parâmetros da microtextura e microestrutura porosa dos coques.

A preparação das amostras para os ensaios de caracterização das propriedades químicas e físicas dos coques foi realizada a partir de procedimentos de homogeneização e quarteamento. As adequações granulométricas, quando necessárias, foram conduzidas com auxílio de britador de mandíbulas e moagem (moinho de rolos e gral + pistilo).

4.3.1. Ensaios de caracterização química dos coques

Na Tabela 11 são apresentados os ensaios de caracterização química aplicados para os coques de estudo, juntamente com as normas seguidas, parâmetros obtidos e locais onde os ensaios foram realizados.

Tabela 11 - Ensaios de caracterização química dos coques de estudo.

Ensaio	Norma	Parâmetros obtidos	Local de realização
Análise imediata	ASTM 7582	Teores de matéria volátil, cinzas e carbono fixo	LaSid - UFRGS
Análise de enxofre	ASTM D 4239	Teor de enxofre total	Usina Gerdau Ouro Branco e LTM - UFRGS
Reatividade ao CO ₂ - CRI	ASTM D 5341*	Índice CRI	LaSid - UFRGS

LaSid = Laboratório de Siderurgia; LTM = Laboratório de Tecnologia Mineral e ambiental; *baseado

4.3.2. Ensaios de caracterização física dos coques

Teste de queda (*Shatter Test*): trata-se de um ensaio de resistência mecânica dinâmico, ao qual foi realizado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS, a partir de cinco quedas consecutivas de uma altura de 1,80 m sob uma chapa de aço, da massa integral de coque classificada granulometricamente (item 4.3). Posteriormente, realizou-se novamente a classificação granulométrica, e a redução no tamanho médio do coque (TM) é relacionada com a sua resistência mecânica. Quanto menor este índice, menos o material é suscetível a fragmentação por este tipo de solicitação.

Teste de Tamboramento (Tambor I): trata-se de um ensaio de resistência mecânica dinâmico, ao qual foi realizado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS a partir de uma massa de 150 g de coque com granulometria entre 22,4 e 19,0 mm. Essas partículas foram submetidas a 600 revoluções (20 rpm) em um tambor tipo “I” com as mesmas dimensões do teste padrão

(ASTM D 5341). Após o ensaio, a massa de coque é peneirada em malha de seção quadrada com abertura de 9,5 mm. O índice I_{600} foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 9,5 mm e a massa inicial do teste de tambor vezes cem. O resultado é reportado como a média da duplicata, onde o erro (diferença entre as duas análises) de todos os ensaios foi inferior a 1,0%. O ensaio foi realizado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

Teste de Compressão Diametral: trata-se de um ensaio de resistência mecânica estático, ao qual foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS. Inicialmente foi definido o número mínimo de amostras necessárias para a obtenção de valores confiáveis. Para isso foi utilizado como referência a amostra com o maior desvio padrão, obtido em ensaios preliminares realizados com todos os coques (caso mais crítico). A partir deste valor (s), a Equação 18 foi utilizada buscando obter o número mínimo de amostras (n) necessárias para que a média amostral não esteja mais distante que um valor especificado (E) da média da população, com certo nível de confiança, dado pelo valor crítico ($Z_{\alpha/2}$). A partir disso, definiu-se que vinte corpos de prova (descritos adiante) produzidos para cada amostra são suficientes para assegurar, com grau de 90% de confiança, que a média da amostral não difere mais que 1,0 MPa da média verdadeira da população.

$$n = \left(\frac{S \cdot Z_{\alpha/2}}{E} \right)^2 \quad (18)$$

Os corpos de prova utilizados nesses ensaios foram em forma de cilindros de coque (8 mm de diâmetro e altura), produzidos a partir de partículas de CRI (granulometria entre 22,4 e 19,0 mm), com auxílio de serra tipo copo. O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaio universal (INSTRON 3382), com célula de carga de 5 kN e velocidade de avanço 0,5 mm/min. Um *software* vinculado a máquina de ensaio monitora a força aplicada no ensaio, fornecendo tais dados. Neste trabalho a resistência mecânica, medida pelo ensaio de compressão diametral, será dada pelo índice S, que é a tensão de compressão diametral (MPa) média dos 20 ensaios realizados. Para calcular a tensão, utilizou-se a força de ruptura, caracterizada por um alívio brusco, devido a ruptura do material, no diagrama fornecido pelo *software*. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS.

Teste Resistência a Quente: trata-se de um ensaio de resistência mecânica dinâmico, ao qual foi realizado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS a partir de partículas de coque provenientes do ensaio de reatividade (CRI). Essas partículas foram submetidas ao ensaio de tamboramento, conforme a norma ASTM D 5341. O teste consiste em submeter as partículas a

600 revoluções (20 rpm), em um tambor tipo “I”. Após o ensaio a massa de coque é peneirado em malha de seção quadrada, com abertura de 9,5 mm. O índice CSR foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 9,5 mm e a massa inicial do teste de tambor vezes cem. O resultado é reportado como a média da duplicata. O ensaio foi realizado no Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA MICROTTEXTURA DO COQUE

Partículas de coque (entre 1 e 0,2 mm) foram embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas conforme a norma ASTM D 3997. A análise da superfície das amostras foi realizada em microscópio ótico de luz refletida (Leica), com uso de polarizador de luz. A classificação realizada é baseada em 500 pontos de análise e segue a norma ASTM D 5061. As texturas serão classificadas conforme a Tabela 12. Com base nesses dados, o índice de anisotropia ótica (IA) será calculado, seguindo os procedimentos encontrados na referência Flores *et al.* (2017).

Tabela 12 - Classificações das microtexturas do coque metalúrgico.

Região	Classificação
Região derivadas de componentes reativos (RDCR)	isotrópica, incipiente, circular, lenticular e bandas
Regiões derivadas de componentes inertes (RDCI)	inertes orgânicos preservados, inerte inorgânico semi-fundidos e matéria mineral

4.5. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.5.1. Preparação das amostras para análise em microscopia ótica

Para observar as partículas de coque no microscópio ótico é necessário obter uma superfície plana e polida, de forma que a luz incidente na superfície da amostra reflita completamente para a lente ocular do microscópio (observação) ou câmera (captura das imagens para análise de imagem), de forma que a distinção entre a matriz carbonosa e os poros que compõem a microestrutura do coque seja consistente. Para isso, as partículas de coque devem ser embutidas com resina em um molde, produzindo um *plug* que passará por processos de lixamento e polimento para análise em microscópio ótico. O método de preparação do *plug* de coque será descrito a seguir.

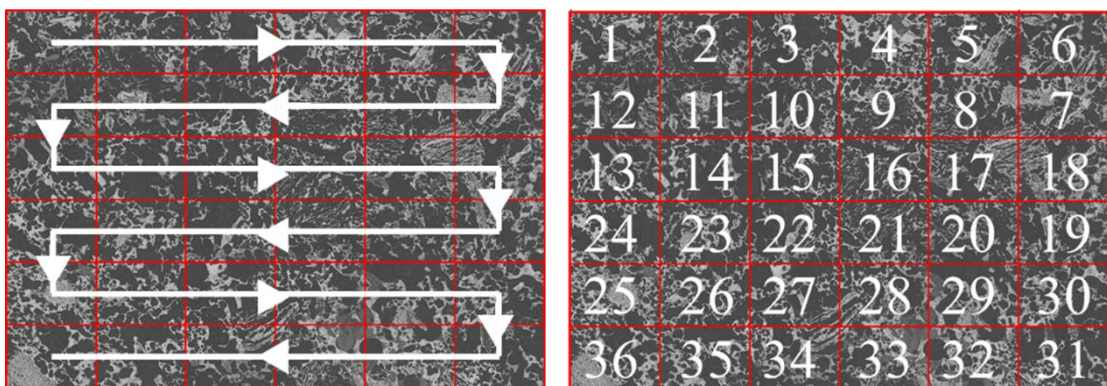
Três tamanhos de partículas de coque foram utilizados para a confecção do *plug*: 22,4 a 19,0 mm; 6,5-2,73 mm e 1,0-0,5 mm, sendo essas uma das variáveis de estudo da metodologia.

Essas partículas foram inseridas em moldes de silicone (\varnothing 30 mm), juntamente com resina epóxi bisfenol e endurecedor poliamina alifática, na proporção volumétrica de 5:1. Os moldes com as partículas de coque e resina foram alocados em dessecador sob vácuo, visando facilitar a penetração da resina nos poros do coque. A cura da resina + endurecedor leva cerca de 12h. Após os *plugs* estão prontos para serem preparados, seguindo processo de lixamento (80, 180, 400, 600 e 1200 mesh) e polimento (suspensão de alumina 0,5 e 0,03 μm) utilizando uma politriz Aropol E-200.

4.5.2. Obtenção e composição das imagens

A captura das imagens foi realizada em microscópio ótico, modelo Leica DM6000 M, utilizando lente ocular com magnificação de 10x e lente objetiva com magnificação de 5x, totalizando um aumento de 50x. As imagens obtidas têm dimensões de 2500x1800 μm com resolução de 0,544 pixels/ μm . Visando avaliar o efeito da área das imagens, utilizou-se da estratégia de tirar fotos em sequência no plano X-Y, com auxílio de uma mesa motorizada, e posteriormente realizar a composição. A Figura 19 ilustra como essas imagens foram obtidas, onde as coordenadas do início do campo de captura é o mesmo do final da foto que a antecede. A montagem das imagens foi realizada através do *software* Adobe Photoshop, conservando a resolução original.

Figura 19 - Ilustração do processo de obtenção de imagens em microscópio ótico e composição.



4.5.3. Algoritmo para obtenção dos parâmetros microestruturais

A análise das imagens obtidas em microscópio ótico, conforme descrito anteriormente, foi efetuada através do desenvolvimento de uma macro no *software* de domínio público ImageJ (*National Institutes of Health*). Esse *software* possui arquitetura aberta, possibilitando a expansão por *plugins* e *macros* em linguagem de programação Java. Na ciência da computação as *macros* são entendidas como regras ou padrões que especificam como uma sequência de

dados de entrada (*input*) são tratadas para obter dados de saída (*output*). No caso da análise das imagens da microestrutura do coque, os dados de entrada são os valores dos *pixels*, e os dados de saída são os parâmetros microestruturais.

Duas abordagens de análise de imagem para caracterização da microestrutura do coque foram avaliadas nesse estudo e são apresentadas no fluxograma da Figura 20. A distinção entre as duas abordagens consiste na segmentação das regiões derivadas de componentes inertes. A Figura 21a representa uma imagem típica da microestrutura do coque, em tons de cinza, que é utilizada como imagem de entrada (*input*) e obtida pelos métodos anteriormente descritos. A partir dessa imagem são realizados passos de segmentações e ajustes na imagem que visam extrair os parâmetros microestruturais desejados. Primeiramente a imagem em tons de cinza da microestrutura do coque é segmentada em matriz carbonosa (branco) e os poros (preto), através da segmentação *threshold* e resultando em uma imagem binária (Figura 21b). Essa imagem, após eliminado os resíduos de segmentação, foi utilizada como base para obtenção dos parâmetros microestruturais, seguindo os demais passos presentes no fluxograma da Figura 20. A outra abordagem inicia com a mesma Figura 21a, realiza a segmentação *threshold* e obtêm a Figura 19b. No entanto, nesse passo as regiões derivadas de componentes inertes são segmentadas por morfologia e pintadas de branco. Esse procedimento resulta duas outras imagens: a Figura 21c ao qual as áreas das RDCI (pintadas de branco) estão presentes juntamente com as RDCR e a Figura 21d, onde apenas as RDCI (pintadas de branco) estão presentes. Essas duas imagens foram utilizadas para obter os parâmetros microestruturais das RDCR e RDCI, respectivamente. A descrição das principais ferramentas utilizadas nesse algoritmo foi apresentada no item 3.4.3.

Figura 20 - Passos de operações para obtenção dos parâmetros da microestrutura porosa do coque

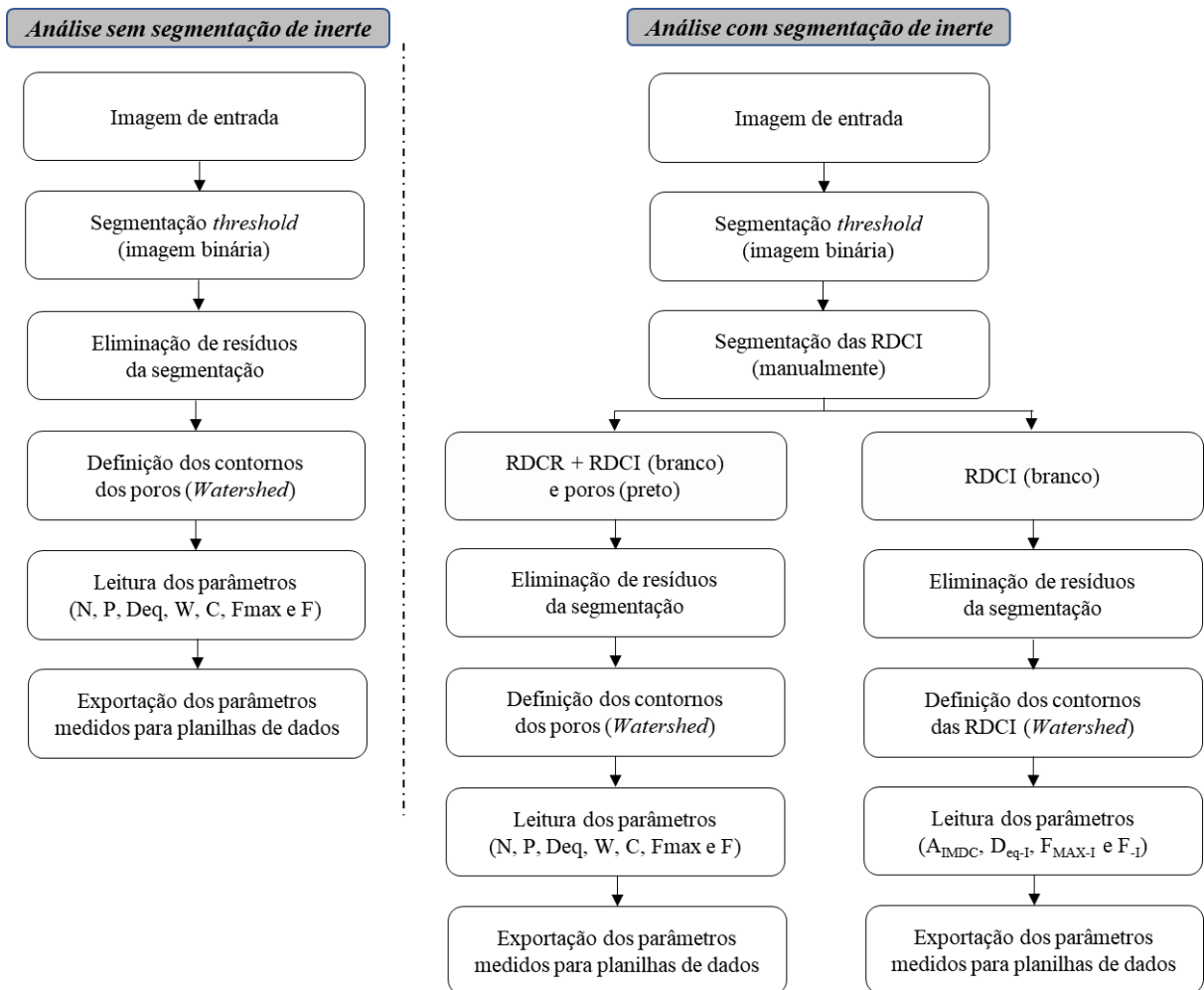
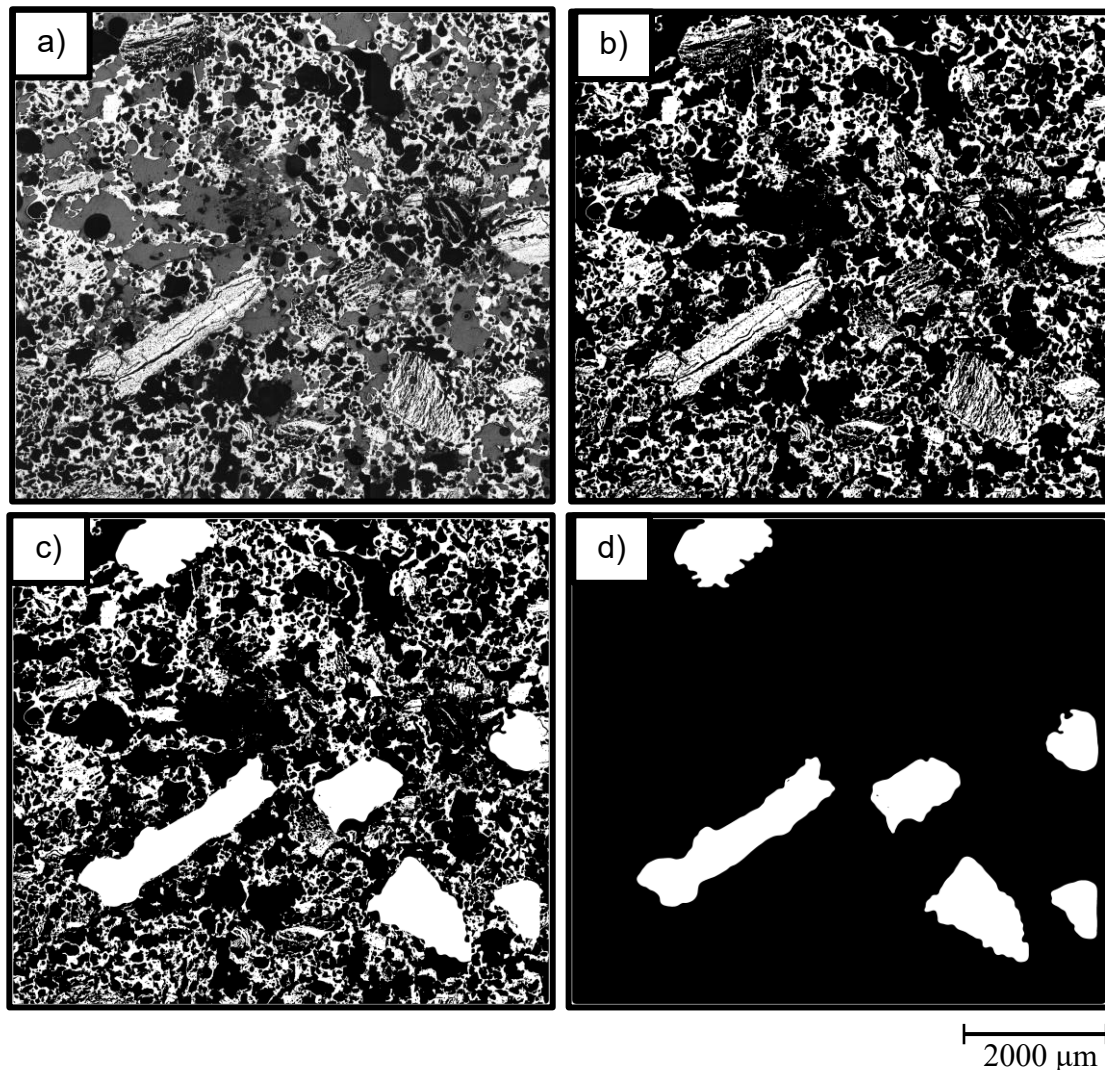


Figura 21 - Passos de operações para obtenção dos parâmetros da microestrutura porosa do coque.






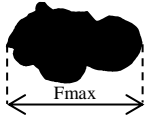



Neste trabalho, os poros com área inferior a $8000 \mu\text{m}^2$ (área equivalente a um círculo de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de diâmetro) não foram contabilizados. O volume dos poros com tamanho inferior a $100 \mu\text{m}$ somam cerca de 5%, sendo função do tipo de carvão que lhe deu origem. Além disso, são justamente os poros maiores que $100 \mu\text{m}$ os mais influentes na resistência mecânica do coque (DONSKOI, *et al.* 2017; YAMAMOTO, *et al.* 2006).

Análise das RDCR: os parâmetros microestruturais obtidos pela macro para as RDCR podem ser relativos a amostra como um todo (global) ou aos poros individualmente. Os parâmetros de interesse na análise global da microestrutura porosa do coque são: porosidade, número de poros por área, diâmetro equivalente médio, circularidade média, diâmetro Feret máximo, relação Feret e espessura média de parede. No entanto, a análise do diâmetro equivalente e da circularidade de cada poro específico, permite a segmentação dos poros mais

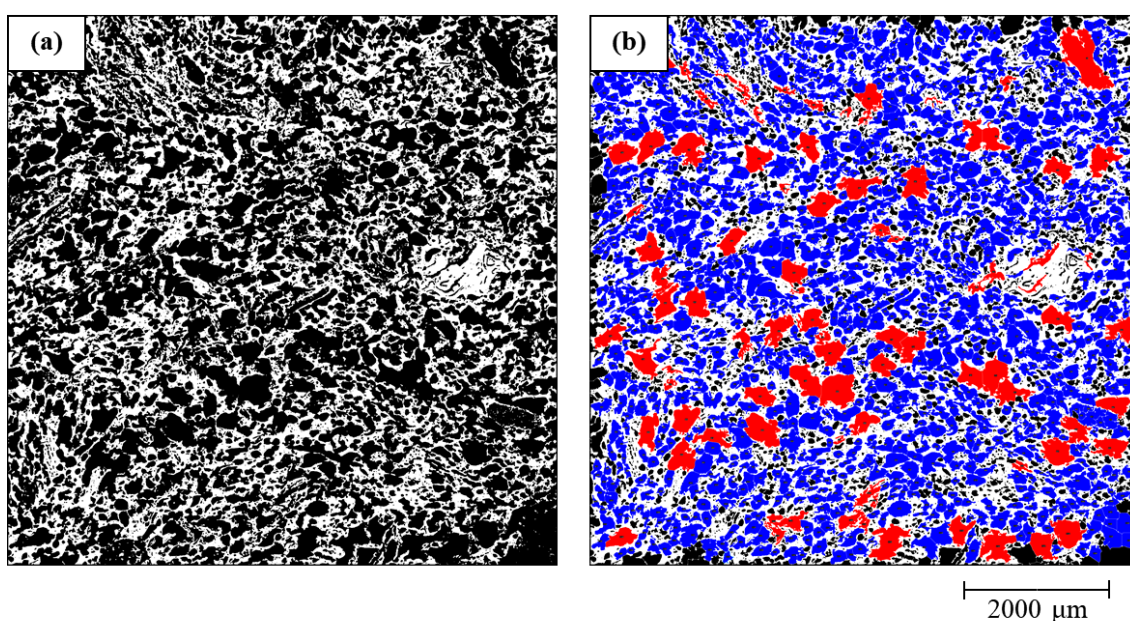
críticos a resistência mecânica. Essa segmentação foi realizada com base em trabalhos que apontam que poros com diâmetro equivalente superior a 300 μm e/ou com circularidade inferior a 0,2 são os mais nocivos a resistência mecânica do coque (DONSKOI, *et al.* 2017; MENG, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2011). Esses parâmetros microestruturais são apresentados na Tabela 13 juntamente com uma representação gráfica e descrição básica.

Tabela 13 - Parâmetros avaliados da microestrutura porosa de coque (RDCR).

Parâmetros	Representação	Descrição básica
Porosidade		Contagem da área ocupada por <i>pixels</i> pretos em relação a área total considerada.
Número de poros por mm ²		Quantidade de poros medidos por uma determinada área da imagem.
Diâmetro Equivalente (μm)		Diâmetro de um círculo perfeito que equivale a área do poro. Poros com $Deq > 300\mu m$ são classificados como críticos a resistência mecânica.
Circularidade $C = \frac{4\pi \times A}{P^2}$		Fator atrelado a forma do poro, que faz relação entre área e perímetro. Circularidade = 1 para círculos perfeitos. Poros com $C < 0,2$ são classificados como críticos a resistência mecânica.
Espessura de parede (μm)		Comprimento médio de retas que cruzam as paredes dos coques em dada direção.
Diâmetro máximo de Feret (μm)		A distância entre duas retas mais distantes que tangenciam o contorno de um objeto.
Relação Feret = $\frac{F_{max}}{F_{min}}$		A razão entre as retas mais distantes e mais próximas que tangenciam o contorno de um objeto.



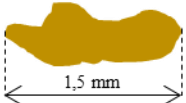

Na Figura 22a é apresentada uma imagem binária de um coque metalúrgico, onde as áreas em branco representam a matriz carbonosa do coque e em preto os poros do coque. Na Figura 22b encontra-se o mapeamento dos poros críticos a resistência mecânica desse coque. As regiões em branco representam a matriz carbonosa do coque, em azul os poros de tamanho e forma adequados e em vermelho os poros de tamanho e/ou forma críticos a resistência mecânica. As regiões em preto são áreas não medidos na análise.

Figura 22 - Microestrutura porosa do coque metalúrgico (a) segmentação Threshold e (b) segmentação dos poros críticos a resistência mecânica.



Análise das RDCI: a análise das RDCI levou em conta apenas àquelas com área superior $160 \mu\text{m}^2$ (D_{eq}), devido à dificuldade atrelada a identificação correta das RDCI com áreas inferiores a esta na magnificação utilizada e sem uso de polarizador de luz. Os parâmetros medidos para a amostra como um todo e para cada RDCI, são mostrados na Tabela 14. As RDCI com F_{max} superior a $1,5 \text{ mm}$ foram classificados críticos a resistência mecânica (KUBOTA, *et al.* 2008), bem como as regiões com perímetro $> 1000 \mu\text{m}$.


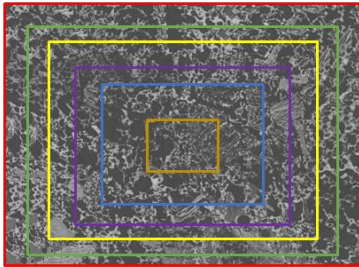
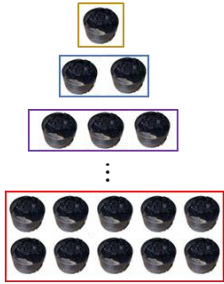
Tabela 14 - Parâmetros microestruturais para as RDCI.

Parâmetros	Representação	Descrição básica
Diâmetro Equivalente (μm)		Diâmetro de um círculo perfeito que equivale a área do inerte.
Área RDCI (%)		Percentual de área ocupada pelas RDCI na área total da matriz carbonosa do coque.
Diâmetro máximo de Feret (mm)		A distância entre duas retas mais distantes que tangenciam o contorno de um objeto. Quando o $F_{\text{max}} > 1,5 \text{ mm}$, esta RDCI é classificado como crítico.
Perímetro (mm)		Medida do contorno de uma RDCI. Quando o perímetro $> 1000\mu\text{m}$, esta RDCI é classificada como crítica.

4.5.4. Parâmetros experimentais para análise da microestrutura porosa do coque

Os parâmetros experimentais empregados na caracterização da microestrutura porosa do coque, tais como o tamanho das partículas utilizadas para confecção do plug, a área das imagens capturadas de cada plug e o número de amostras analisadas, devem ser definidos, de forma a otimizar a análise com melhor relação em representatividade e praticidade. Tendo isso em vista, esses parâmetros foram analisados conforme a Figura 23. Para esses testes, selecionou-se o coque C_{CM1}, uma vez que a mistura de carvões MC1 possui características semelhantes às aquelas tipicamente utilizadas nas usinas siderúrgicas para produção de coque metalúrgico. Além disso, a escolha pela definição dos parâmetros com base em um coque laboratorial, baseou-se na maior heterogeneidade microestrutural do coque nesta escala, devido ao volume de carvão utilizado na coqueificação. Portanto, os parâmetros definidos para esta escala podem, com segurança, ser extrapolados para as demais escalas de coqueificação.

Figura 23 - Parâmetros experimentais avaliados no desenvolvimento da metodologia de análise de microestrutura porosa.

Tamanho das partículas	Área analisada	Número de amostras
		
1,0 – 0,5 mm ■ 6,5 – 2,73 mm ■ 22,4 – 19,0 mm ■	4,8 mm ² ■ 56,8 mm ² ■ 15,2 mm ² ■ 75,3 mm ² ■ 35,3 mm ² ■ 95,1 mm ² ■	1 Partícula ■ : 2 Partículas ■ : 3 Partículas ■ 10 Partículas ■

4.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS COQUES ESTUDADOS

A metodologia de caracterização microestrutural dos coques desenvolvida nesse trabalho foi empregada aos coques de escala laboratorial e piloto. A partir dos parâmetros microestruturais desses coques, as seguintes práticas foram realizadas:

- Buscou-se identificar como as propriedades dos carvões de origem dos coques se relacionam com os parâmetros microestruturais, tentando entender quais propriedades influenciam preferencialmente em determinados parâmetros da microestrutura do coque. Além disso, procurou-se identificar a confluência entre

outros modelos de previsão de qualidade de coque e os parâmetros microestruturais obtidos pela metodologia desenvolvida.

- Os índices de resistência mecânica a frio do coque nos ensaios tecnológicos foram confrontados com os dados da caracterização microestrutural, onde as relações tentaram evidenciar quais parâmetros da microestrutura colaboram para a maior ou menor capacidade de suportar as solicitações mecânicas presentes nos diferentes ensaios.
- Desenvolvimento de relações matemática entre os índices dos ensaios de resistência mecânica e os parâmetros microestruturais.
- Desenvolvimento de relações matemática entre os índices dos ensaios de resistência mecânica e as áreas mais críticas a resistência mecânica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS COQUES DE ESTUDO

Este item tem como objetivo apresentar os resultados dos testes tecnológicos aplicados aos coques produzidos em escala laboratorial e piloto. Discussão sobre os índices, relações com as propriedades dos carvões de origem e com a microtextura e microestrutura dos coques será realizada posteriormente.

5.1.1. Caracterização química dos coques

Análise imediata e de enxofre: na Tabela 15 são apresentados os teores de matéria volátil, cinzas, carbono fixo e enxofre total, dos coques laboratoriais e pilotos. Conforme pode ser observado, os teores residuais de matéria volátil dos coques laboratoriais foram próximos a 2% (bsic), com pouca variação entre as amostras. Para os coques de escala piloto, entretanto, identificou-se variações mais significativas, onde o coque C_{MC1-p} apresentou 1,5% e o coque C_{M2-p} 3,2% (bsic). Isso indica o melhor controle do processo de carbonização de escala laboratorial.

Tabela 15 - Caracterização química dos coques laboratoriais por análise imediata e de enxofre.

Coque	MV _{bsic} (%)	MV _{bs} (%)	CZ _{bs} (%)	C _F _{bs} (%)	S (%)
CA1	2,0	1,8	11,0	87,3	0,77
CA2	1,8	1,6	10,7	87,7	0,70
CM1	2,0	1,8	11,9	86,2	0,34
CM2	1,8	1,6	11,9	86,4	0,70
CMC1	1,9	1,7	11,5	86,8	0,65
CMC2	1,8	1,6	8,3	90,1	0,69
CA2-p	2,8	2,5	9,9	87,6	0,71
CM2-p	3,2	2,8	11,5	85,7	0,62
CMC1-p	1,5	1,3	10,9	87,8	0,62
CMC2-p	2,0	1,9	7,9	90,2	0,71

MV = Material volátil; CZ = Cinzas; C_F = Carbono Fixo, bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas.

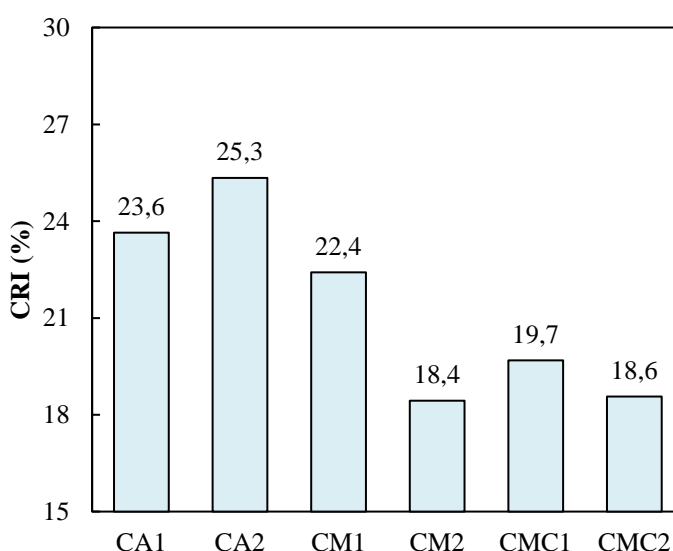
Os teores de cinzas de todos os coques estudados estão dentro do intervalo requerido para aplicação em altos-fornos (entre 8 e 12%) (LEONARDO *et al.* 1996 apud DÍEZ, *et al.* 2002). Entre os analisados, os coques $CMC2$ e $CMC2-p$ apresentaram teores de cinzas mais baixos,

próximas a 8%. Isso se deve as elevadas adições de coque de petróleo que propiciam composições de misturas de baixos teores de cinzas, como a mistura de carvões MC2 (FLORES, 2018; AGRA, *et al.* 2017).

Segundo D'ABREU (2009), o teor de enxofre tipicamente utilizados para utilização de coques nos altos-fornos brasileiros encontra-se no intervalo de 0,6-0,7%. Conforme pode ser visto na Tabela 15, todos os coques apresentam teores de enxofre próximos a esse intervalo, exceto o C_{A1}, com valor ligeiramente superior e C_{M1}, com valor significativamente inferior.

Reatividade ao CO₂: na Figura 24 são apresentados os índices dos ensaios de reatividade ao CO₂ (CRI) realizados para os coques laboratoriais. Os índices variaram de 25,3 a 18,4%, para os coques C_{A2} e C_{M2}, respectivamente. Conforme comentando anteriormente a temperatura de execução desses ensaios de reatividade foi ligeiramente inferior a descrita na normal. Por essa razão os índices CRI para todos os coques foram reduzidos, comparado aos índices que teriam se os ensaios fossem realizados na temperatura normatizada. Essa pequena diferença de temperatura (~50°C) é suficiente para que a gaseificação dos coques seja alterada devido à forte influência da temperatura na cinética das reações. No entanto, os índices serão utilizados de maneira comparativa para os coques laboratoriais submetidos ao ensaio nas mesmas condições.

Figura 24 - Índice CRI dos coques laboratoriais



De uma maneira geral, foi identificado que os coques produzidos a partir dos carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) geraram os coques mais reativos, seguido pelo coque produzido pelo carvão com elevado conteúdo de inertes orgânicos (M1). O carvão M2 gerou o

coque menos reativo entre todos analisados. A reatividade dos coques basicamente dependente dos componentes minerais da sua matéria inorgânica e da microtextura do coque. A relação entre a caracterização microtextural dos coques laboratoriais e os índices CRI obtidos nesse ensaio será discutida posteriormente.

5.1.2. Caracterização físicas dos coques

Classificação granulométrica dos coques e teste de queda: a Tabela 16 apresenta informações quanto a classificação granulométrica dos coques laboratoriais, no qual o percentual de cada classe é apresentado como: coque metalúrgico, *small* coque e finos de coque (conforme item 4.3). Juntamente com essas informações, são apresentados os tamanhos médios dos coques, antes e após o teste de queda, bem como o percentual de redução desse parâmetro e o aumento do conteúdo de finos. A granulometria do coque é fortemente limitada pela escala, sendo assim, esse item não tem o objetivo de classificar a granulometria dos coques com referência naquelas requeridas para aplicação em altos-fornos (como da Tabela 3). No entanto, a comparação entre os tamanhos médios e percentual de cada classe é válida.

Tabela 16 - Análise granulométrica dos coques escala laboratorial.

	C _{A1}	C _{A2}	C _{M1}	C _{M2}	C _{MC1}	C _{MC2}
Coque metalúrgico (%)	91,3	93,1	93,6	96,5	94,1	96,5
Small Coque (%)	3,9	3,1	1,9	1,9	2,8	1,0
Finos de Coque (%)	4,8	3,9	4,5	1,6	3,1	2,5
TM (mm) antes	42,9	45,6	37,2	43,7	38,9	38,5
TM (mm) depois	39,4	37,5	31,1	40,7	36,0	37,9
Varição TM (%)	8,2	17,6	16,4	6,9	7,5	1,5
Aumento de Finos (%)	2,4	0,8	2,2	1,1	1,6	0,7

TM = Tamanho Médio

Entre os coques analisados, as amostras C_{M2} e C_{MC2} apresentaram o maior volume de material classificado como coque metalúrgico (95,5%). O maior percentual de finos de coque foi gerado pelas amostras C_{A1} e C_M, com valores respectivos de 4,8 e 4,5%. Os maiores TM foram encontrados para os coques C_{A2} e C_{M2}, sendo 45,6 e 43,7 mm, respectivamente.

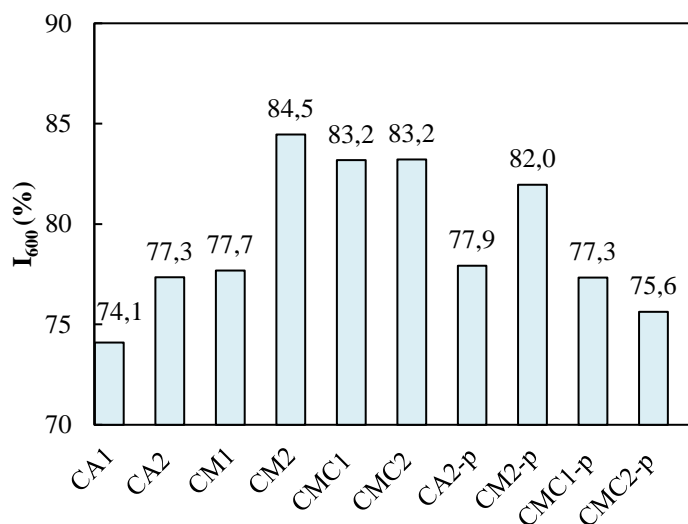
Após o teste de queda, verificou-se que C_{M2} manteve-se com TM elevado (40,7 mm), repercutindo em apenas 6,9% de redução nesse parâmetro e 1,1% de aumento de finos. Por outro lado, o coque C_{A2} apresentou a maior redução do TM observada (17,6 mm), resultando

no TM pós teste de queda de 37,5 mm. No entanto, o aumento de finos para essa amostra não foi elevado, significando que as partículas fragmentaram-se em menores, no entanto, com pouca geração de finos.

A geração de finos nesse teste não tem um significado físico claro, uma vez que o principal mecanismo responsável pela formação de finos é a abrasão, inexistente nesse ensaio (LOISON, *et al.* 1989). A variação do tamanho médio, por outro lado, é a informação mais importante. Ela indica a capacidade do material a suportar as degradações de impacto, típicas em transportes dos coques e carregamento nos altos-fornos. Tendo isso em vista, foi possível observar que os coques C_{MC2} e C_{M2} apresentaram as melhores propriedades mecânicas nesse teste. Em contrapartida, os coques C_{A2} e C_{M1} apresentaram pior desempenho no teste, com maior redução do TM dos coques.

Teste de tamboramento (I_{600}): na Figura 25 são apresentados os índices de tamboramento (I_{600}) dos coques laboratoriais e de escala piloto. Os índices do ensaio variaram de 84,5 a 74,1% para os coques laboratoriais, valores respectivos a C_{M2} e C_A . Os coques de escala piloto apresentaram I_{600} entre 82,0 a 75,6%, valores correspondentes aos coques C_{M2-p} e C_{MC2-p} , respectivamente.

Figura 25 - Ensaio de tamboramento (I_{600}) para os coques de escala laboratorial.



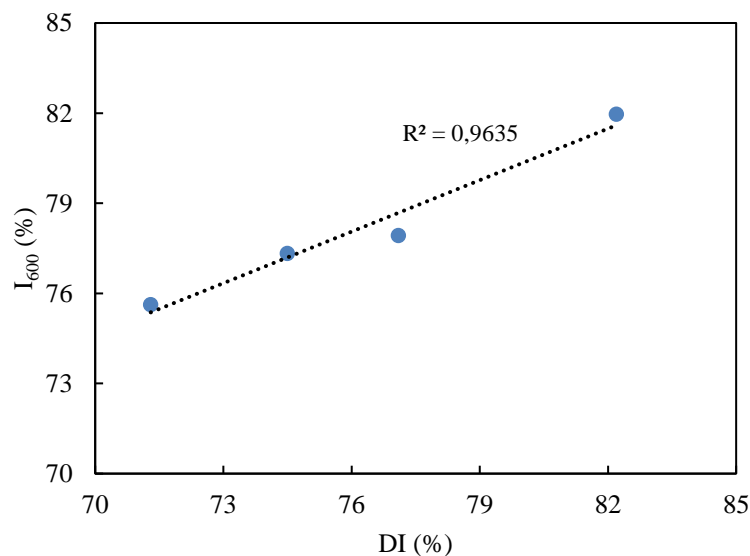
Como pode ser observado na Figura 22, os coques tiveram comportamento análogo nos ensaios de tamboramento e de teste de queda. Os coques C_{M2} , C_{MC1} e C_{MC2} , apresentaram os maiores índices de resistência mecânica no teste, enquanto os coques produzidos a partir dos

carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) e com alto conteúdo de inertes orgânicos (M1), os mais baixos índices.

Para os coques de escala piloto o coque produzido a partir do carvão M2 apresentou, assim como na escala laboratorial, o maior índice de resistência no ensaio de tamboramento I_{600} . Entretanto, algumas inversões nos índices de tamboramento foram observadas, principalmente quando comparado os índices obtidos para os coques de misturas (C_{MC1-p} e C_{MC2-p}), que apresentaram resistência mecânica inferior ao coque produzido a partir do carvão de alta matéria volátil (C_{A1}). Essas inversões serão discutidas posteriormente no texto.

Relação entre testes de tamboramento I_{600} e DI: o ensaio de resistência mecânica mais utilizado nas indústrias siderúrgicas no Brasil para avaliação de coque metalúrgico é denominado “*Drum Index*” (DI), padronizado pela norma JIS K2151. Esse ensaio utiliza 10 kg de amostra de coque, quantidade significativamente superior à obtida na coqueificação laboratorial empregada nesse estudo. Visando identificar a correspondência do índice DI com o índice I_{600} os coques de escala piloto (submetidos a ambos ensaios) foram tomados como referência. Conforme pode ser observado na Figura 26 a relação entre esses índices é bastante elevada, ($r^2 = 0,96$). Dessa forma, as relações que serão estudadas para o ensaio de tamboramento I_{600} , podem ser extrapoladas para a aplicação nos índices do ensaio DI.

Figura 26 - Relação entre ensaios de tamboramento I_{600} e DI para os coques de escala piloto.



Teste de compressão diametral: na Tabela 17 são apresentados os resultados do teste de compressão diametral, realizados para os coques laboratoriais. Além da tensão média de

compressão diametral, a tabela ainda informa parâmetros estatísticos do ensaio, como o erro padrão, desvio padrão, coeficiente de variação e intervalo de confiança (para $\alpha = 90\%$).

Tabela 17 - Dados do ensaio de tensão de compressão diametral para os coques de escala laboratorial.

	C_{A1}	C_{A2}	C_{M1}	C_{M2}	C_{MC1}	C_{MC2}
Tensão de Compressão diametral (MPa)	6,3	6,0	8,6	9,8	8,2	8,2
Erro padrão (MPa)	0,5	0,6	0,5	0,4	0,6	0,6
Desvio Padrão (MPa)	2,4	2,7	2,3	1,8	2,6	2,8
Coeficiente de Variação (%)	38,4	45,3	27,1	18,8	31,2	33,6
Intervalo de confiança (\bar{x}, 0,9) (MPa)	0,9	1,1	0,9	0,7	1,0	1,1

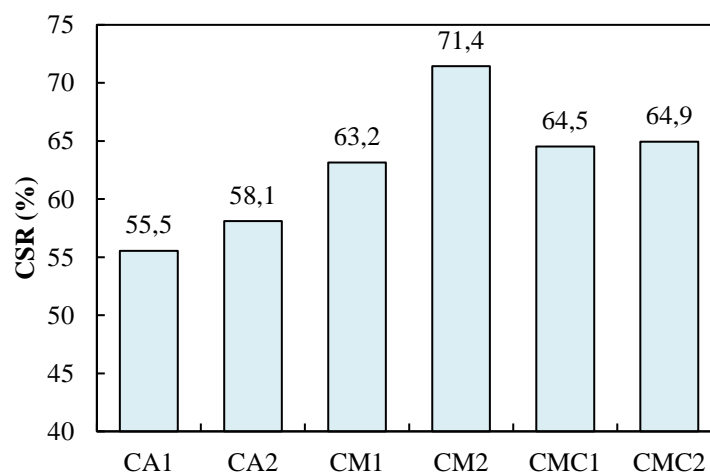
As médias da tensão de compressão diametral (S) dos coques variaram de 9,8 a 6,0 MPa, valores correspondentes, respectivamente, as amostras C_{M2} e C_{A2} . Como pode ser observado, os desvios padrões dos ensaios foram relativamente elevados. No entanto, os valores para os erros padrões, parâmetros tipicamente reportados em ensaio desse tipo, são da ordem dos valores encontrados na literatura. Dessa forma, pode-se assegurar que a causa dos desvios padrões, relativamente elevados, são reflexos da heterogeneidade do coque, como discutido no item 3.4.2, e não por imprecisão do ensaio realizado. Além disso, os desvios padrões dos coques não podem ser comparados, uma vez que esse parâmetro é fortemente influenciado pelo valor da média da amostra. A comparação mais correta entre a variabilidade das amostras é indicada pelo coeficiente de variação, definido pela razão do desvio padrão e média amostral. A partir desses parâmetros, foi possível identificar que os coques produzidos a partir dos carvões de alta matéria volátil ($A1$ e $A2$) apresentaram as maiores variabilidades para os valores de tensão de compressão diametral, seguido pelos coques produzidos pelas misturas de carvões ($MC1$ e $MC2$). A elevada variabilidade dos coques C_{A1} e C_{A2} é resultante da heterogeneidade microestrutural, que é amplificada pelo elevado conteúdo de matéria volátil dos carvões de origem desses coques e refletem na resistência mecânica, como mostrado por HIRAKI, *et al.* 2011. Para os coques C_{MC1} e C_{MC2} , a causa, provavelmente, está atrelada as propriedades distintas dos diversos carvões que compõem essas misturas. Apesar disso, o intervalo de confiança (90%) para todos ensaios, manteve-se próximo a 1 MPa, assegurando que a avaliação da resistência mecânica nesse ensaio pode ser realiza pela média da tensão de compressão diametral.

Como pode ser observado na Tabela 17, o comportamento dos coques no ensaio de compressão diametral seguiu padrão semelhante aos demais ensaios de resistência mecânica

anteriormente discutidos. O coque C_{M2} apresentou o maior índice de resistência mecânica entre todas as amostras medidas, enquanto os coques C_{A1} e C_{A2} os piores desempenhos no ensaio. É interessante notar, no entanto, que o coque C_{M1} , que apresentou baixa resistência nos testes dinâmicos, no ensaio de compressão diametral foi observado índice de resistência superior aos coques das misturas (C_{MC1} e C_{MC2}). Posteriormente, pela luz dos parâmetros microestruturais, será discutido esse ponto.

Teste de resistência a quente: os índices CSR dos coques laboratoriais são apresentados na Figura 27. A resistência a quente (CSR) dos coques variou de 71,4% para o coque C_{M2} até 55,5% para o coque C_{A1} . Foi possível observar que os coques que tiveram altos índices de resistência a frio (I_{600}) apresentaram também as maiores resistências a quente. No entanto, a resistência a quente é compreendida como uma composição das propriedades de resistência a frio e a reatividade do coque. Por tal motivo, embora C_{A2} e C_{M1} tenham índices de resistência a frio I_{600} semelhantes (Figura 25), a maior reatividade do coque C_{A2} (Figura 24) implica no menor índice de resistência a quente (CSR). Em outras palavras, embora tenham a mesma capacidade de suportar as solicitações de abrasão do ensaio de tamboramento a frio, a maior degradação da estrutura, na gaseificação com o CO_2 , resultou na menor resistência do coque C_{A2} .

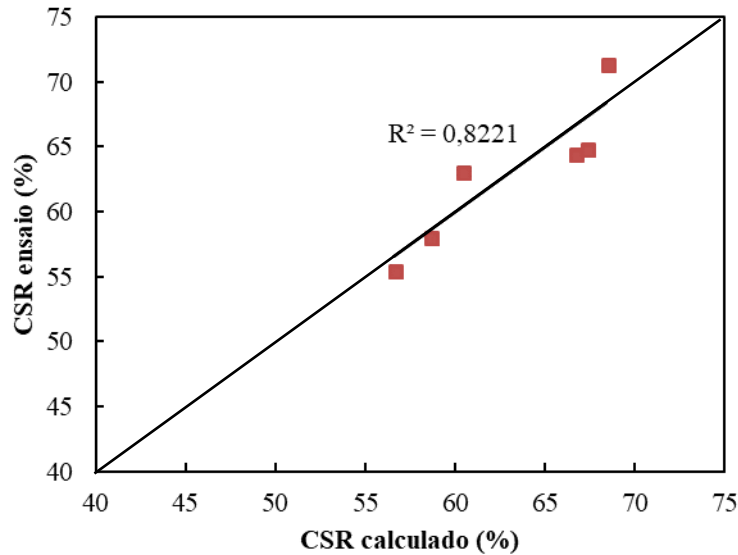
Figura 27 - Índice CSR para os coques de escala laboratorial.



Em virtude desses argumentos, alguns autores sugeriram calcular o índice CSR através de equações, cujos argumentos são os índices de resistência a frio (I_{600}) e o índice CRI (KOVAL, *et al.* 2018; SAKUROVS;BURKE, 2011). Essas equações foram adaptadas

(Equação 19) para as condições desse trabalho e utilizadas para descrever o índice CSR, a partir dos índices I_{600} e CRI (Figura 28).

Figura 28 - Relação entre o CSR medido no ensaio de resistência a quente e o CSR calculado.



$$CSR_{CALC} = 3,13 + 0,855 \cdot I_{600} - 0,516 \cdot CRI \quad (19)$$

5.1.3. Síntese dos ensaios tecnológicos dos coques

A partir da caracterização química e física dos coques observou-se que os melhores desempenhos (qualidade) foram obtidas pelas amostras produzidas a partir dos carvões que mais se aproximam dos requisitos de qualidade do diagrama MOF (M2, MC1 e MC2). Isto é, fluidez máxima dentro do intervalo de 200 e 1000 ddpm e o *rank* entre 1,2 e 1,3% (DIEZ, *et al.* 2012). Uma discussão mais aprofundada sobre a qualidade dos coques será realizada posteriormente, pela luz da microtextura (reatividade) e microestrutura porosa (resistência mecânica).

5.2. MICROTTEXTURA DOS COQUES

5.2.1. Caracterização da microtextura do coque

A Tabela 18 mostra o resultado da caracterização da microtextura ótica dos coques laboratoriais, onde são apresentados os domínios da matriz e inclusões, além do índice de anisotropia.

Tabela 18 - Caracterização da microtextura dos coques laboratoriais.

	C_{A1}	C_{A2}	C_{M1}	C_{M2}	C_{MC1}	C_{MC2}
Matriz (vol.%)						
Isotrópico	0,0	5,9	0,8	0,0	0,4	0,4
Incipiente	1,6	42,0	0,8	0,4	3,6	3,3
Circular Fino	69,7	27,5	12,3	4,7	17,1	8,2
Circular Médio	10,2	2,4	13,8	5,1	20,7	16,0
Circular Grosso	3,1	1,6	16,9	4,7	12	4,8
<i>Circular Total</i>	83,1	31,4	42,9	14,4	49,8	29,0
Lenticular Fino	0,0	0,0	6,5	20,6	15,6	11,2
Lenticular Médio	0,0	1,2	4,2	26,8	4,7	9,3
Lenticular Grosso	0,0	1,2	0,4	8,6	3,3	6,3
<i>Lenticular Total</i>	0,0	2,4	11,1	56,0	23,6	26,8
Banda Fina	0,0	0,0	0,4	4,7	0,4	0,4
Banda Média	0,0	0,0	0,0	3,9	0,7	1,5
Banda Grossa	0,0	0,0	0,0	1,9	0	0,4
<i>Banda Total</i>	0,0	0,0	0,4	10,5	1,1	2,2
Total	84,6	81,6	55,9	81,3	78,5	61,7
Inclusões (vol.%)						
Orgânico preservado	12,2	12,5	29,5	14,4	10,9	10,4
Orgânico semifundido	3,1	5,1	12,6	3,5	7,3	2,2
Inorgânico	0,0	0,8	1,1	0,8	3,3	1,5
CP	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	24,2
Total	15,4	18,4	44,1	18,7	21,5	38,3
Índice de anisotropia						
	298,1	237,0	317,1	394,3	327,0	344,0

vol. = volume

Conforme pode ser observado os domínios anisotrópicos foram majoritários para todos os coques, variando de tamanho e forma de acordo com o *rank* dos carvões de origem. Os coques provenientes dos carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) apresentaram os menores índices anisotrópicos entre os coques estudados, como esperado. Entre esses, identificou-se que o coque C_{A2} apresenta maior concentração de componentes incipientes, enquanto o C_{A1} exibiu alta concentração de domínios circulares, especialmente finos. Como apresentado na Tabela 8,

o *rank* do carvão A1 é ligeiramente superior ao A2, resultando na maior anisotropia observada para o coque C_{A1} .

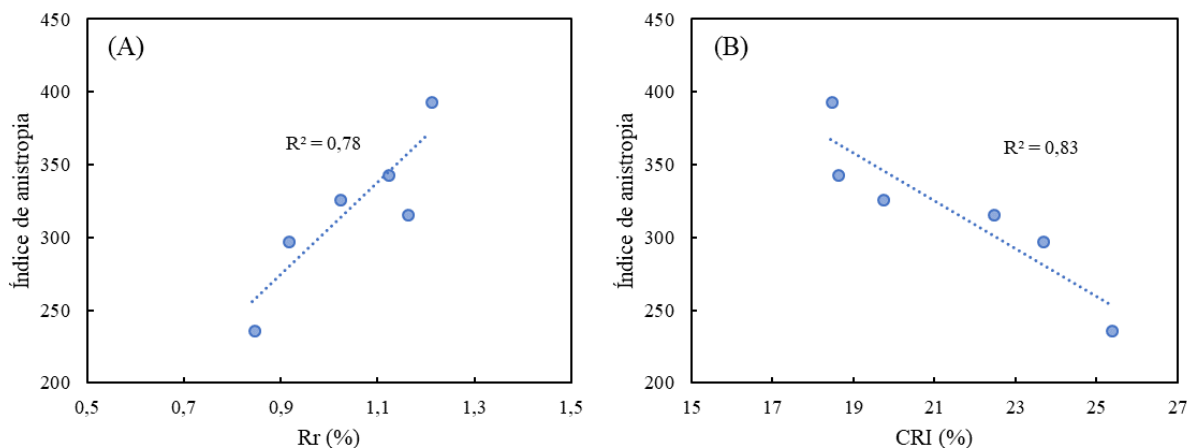
Para os coques C_{M1} e C_{M2} foi identificado larga distribuição de texturas, resultado da maior variedade de refletâncias observadas para as vitrinitas dos carvões de origem desses coques. O coque C_{M1} apresentou a maior concentração de texturas circulares, enquanto o C_{M2} teve maior presença de componentes lenticulares e de bandas, resultando no coque com maior anisotropia entre os estudados. A análise das inclusões mostrou a elevada presença de componentes orgânicos preservados e semifundidos no coque C_{M1} , oriundos dos macerais do grupo da inertinita como mostrado na Tabela 8.

Como pode ser observado na Tabela 18, os coques produzidos a partir de misturas de carvões (MC1 e MC2) apresentaram as mais largas distribuições de componentes justamente por se tratarem de coques produzidos a partir de carvões com variados *ranks*. Para esses coques foi possível identificar a presença de componentes de todos níveis de anisotropia, embora a maior concentração tenha sido para circulares e lenticulares. Para o coque C_{MC2} foi observado elevada concentração de inclusões, majoritariamente, como comentado anteriormente, proveniente de coque de petróleo (24,2%).

5.2.2. Relação da microtextura com os carvões de origem e a reatividade dos coques

O índice de anisotropia (IA) dos coques foi calculado, com base na caracterização da microtextura dos coques, conforme os procedimentos encontrados em Flores, *et al.* (2017). As relações com o *rank* dos carvões de origem e o índice CRI dos coques foram realizadas e apresentadas nas Figuras 29a-b.

Figura 29 - Relação dos índices de anisotropia das microtexturas e CRI dos coques laboratoriais.



A anisotropia dos coques, conforme discutido anteriormente, é fortemente relacionada com o grau de carbonificação dos carvões de origem. Como observa-se na Figura 29a, o aumento do *rank* dos carvões resulta na maior anisotropia das texturas dos coques, concordando com as observações realizadas por Patrick, *et al.* (1979).

A anisotropia dos coques também exercer papel importante na cinética da gaseificação com o CO₂. Os resultados observados na Figura 29b, mostram que o aumento da anisotropia do coque leva a uma redução da reatividade do material ao CO₂. Resultados semelhantes também foram encontrados por trabalhos anteriores (FLORES, *et al.* 2017; SHARMA, *et al.* 2005; VOGT;DEPOUX, 1981; SCHAPIRO;GRAY, 1963), onde a microtextura foi relacionada com o grau de organização do carbono do coque, sugerindo que domínios menos organizados (menores IA), possuem mais sítios suscetíveis a oxidação por reação gasosa.

5.3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE

Este item apresentará a avaliação dos parâmetros experimentais da metodologia de caracterização da microestrutura porosa do coque. Nos próximos subitens, serão descritas as relações dos parâmetros microestruturais com: (1) a área das fotos das microestruturas dos coques avaliadas nas análises de imagens; (2) a granulometria das partículas de coque utilizadas na confecção dos plugs; (3) o número de plugs avaliados para cada amostra de coque. O objetivo é obter a otimização desses parâmetros, de modo a realizar a caracterização microestrutural de modo prático, porém de maneira representativa, contornando a heterogeneidade dos coques.

5.3.1. Efeito do tamanho da área analisada

O tamanho da área das imagens analisadas na caracterização da microestrutura do coque, tem relação direta com a representatividade do teste, uma vez que imagens com pequenas dimensões podem ser preenchidas por regiões que não representam a amostra como um todo. Por exemplo, se as dimensões forem limitadas, como um único campo obtido na captura de uma foto com uma câmera acoplada a um microscópio ótico, pode-se ter uma RDCI que preencha completamente a imagem. Uma imagem com essas características, obviamente não representa a amostra. Alternativamente, pode-se realizar a captura de diversos campos aleatórios de um mesmo plug e posteriormente realizar a média para representar tal plug. No entanto, outra limitação nessa abordagem é observada na análise de imagens com dimensões

restritas existe um percentual elevado de poros não completamente revelados, isto é, que estão nas bordas da imagem. Esses poros podem trazer problemas na representatividade da análise, pelos seguintes motivos: (1) se não forem considerados na análise a medida de porosidade será subestimada, uma vez que o *software* irá considerar tais áreas como parede, erroneamente; (2) se esses poros forem contabilizados, as medidas de tamanho e forma média dos poros da amostra serão erroneamente mensuradas, pois o *software* não tem a dimensão nem a forma completa de tais poros; (3) como os poros maiores tendem a ser os mais presentes nas bordas negligenciar as medidas desses poros descaracteriza as amostras. Em vistas de contornar esses problemas, a solução é compor imagens de grandes dimensões a partir da montagem de fotos individuais tiradas em sequência no plano X-Y, mantendo a resolução original. A otimização desse parâmetro é a menor área de imagem necessária para realizar a caracterização de uma amostra de maneira representativa.

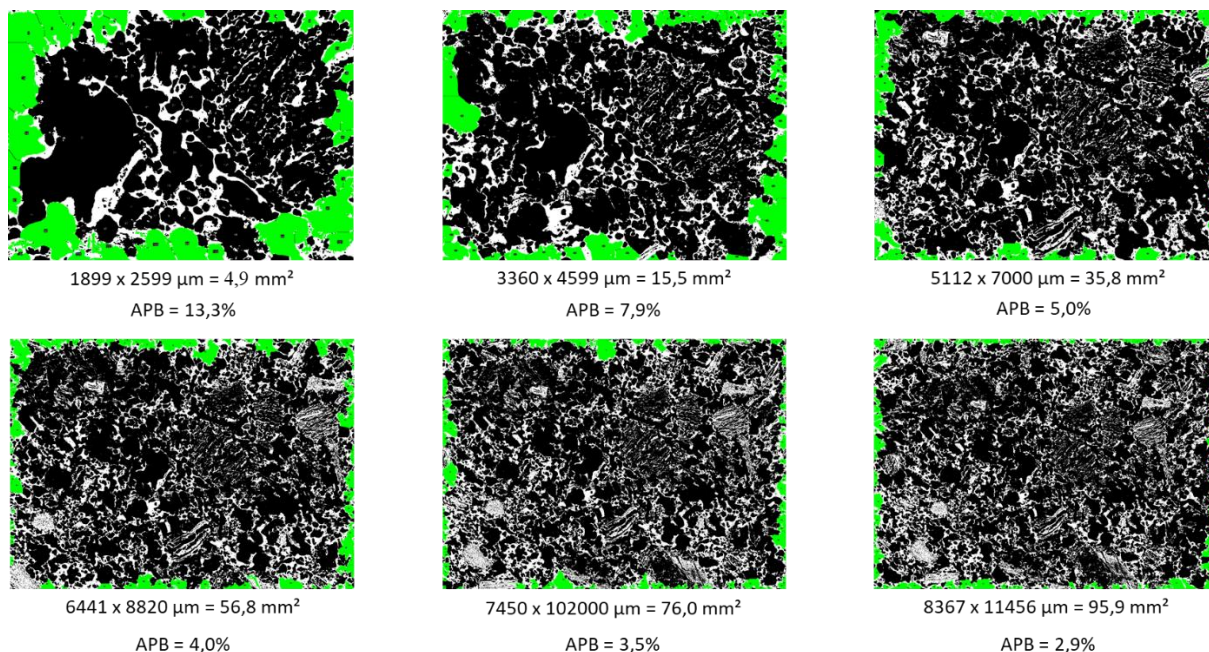
Um coque metalúrgico foi caracterizado, a partir de dez plugs confeccionados com partículas com granulometria do ensaio de CRI (22,4 – 19,0 mm), onde imagens com diferentes dimensões foram utilizadas para realizar a análise das imagens. O resultado do efeito do tamanho das imagens analisadas nos parâmetros microestruturais é apresentado na Tabela 19. Podemos considerar a área analisada do plug de coque, como uma fração amostral da população total, que seria toda a área da partícula embutida (incluindo as áreas não expostas no plug). Uma vez que não é praticável avaliar essa área total (população), considerou-se a maior área medida como a referência, uma vez que ela se aproxima mais da população, fornecendo o menor erro possível. A partir disso, comparou-se os parâmetros obtidos com as áreas menores em função dos valores obtidos na maior área avaliada (95,9 mm²). As áreas avaliadas (de 4,9 a 95,9 mm²) correspondem, aproximadamente, de 1 a 21 fotos individuais capturadas pela câmera acoplada no microscópio utilizado neste trabalho. A variação apresentada na Tabela 24, consiste na razão, da diferença entre o parâmetro medido com determinada área e com 95,7 mm², e a média do parâmetro nas duas áreas analisadas.

Tabela 19 - Parâmetros de microestrutura em função da área de plug analisada.

Área analisada (mm ²)	Número de poros (mm ²)		Porosidade (%)		Diâmetro equivalente (µm)	
	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)
4,9	16,7	2,1	55,6	10,2	205,7	4,1
15,5	18,1	5,9	61,2	0,6	207,4	3,2
35,8	17,5	2,3	62,7	1,8	213,7	0,2
56,8	17,5	2,6	61,8	0,4	211,8	1,1
76,0	17,3	1,1	60,9	1,0	212,0	1,1
95,9	17,1	0,0	61,6	0,0	214,2	0,0

Em geral foi observado que o aumento da área analisada resulta em menores variações da medição de todos parâmetros. As maiores variações concentram-se em áreas inferiores a 15,5 mm², uma vez que a quantidade de poros de borda tem maior importância quanto menor a dimensão da área de análise. Isso é demonstrado visualmente na Figura 30, onde as regiões pintadas de verde são poros periférico das imagens (poros de borda), que quando não considerados na análise, são automaticamente classificados como parte da matriz carbonosa. Na Figura 30, também é demonstrado a área ocupada por esses poros de borda (APB). Como pode ser observado, em uma única imagem (~4,9 mm²), a quantidade de poros periféricos tem grande importância, representando 13,3% da área total dos poros. As análises das imagens com dimensões a partir de 35,8 mm² apresentam variações dos parâmetros microestruturais significativamente menores. No entanto, a variação da porosidade permanece relativamente elevada, se estabilizando a partir do uso de imagens com ao menos 56,8 mm². As análises com imagens de 56,8 mm² apresentam APB de 4,0%. Conforme observa-se na Figura 30 a APB obtidas para as análises com 95,9 mm² é de 2,9%. Ou seja, não compensa aumentar área analisada em quase o dobro da dimensão, para esse ganho relativamente baixo de representatividade, a custo do elevado aumento no tempo de processamento da análise. Portanto, para a caracterização microestrutural do coque, imagens com área de 56,8 mm² são adequadas. A utilização de imagens com áreas superiores a essa pode ser praticada para aplicações específicas, como estudos de RDCI.

Figura 30 - Área de poros de borda (APB) em função da área analisada na análise da microestrutura porosa do coque metalúrgico.



APB = Área de poros de borda

5.3.2. Efeito do tamanho de partícula do coque

O plug utilizado para captura das imagens por microscopia ótica, geralmente é produzido a partir de partículas de coque com grandes dimensões, comparada com as partículas tipicamente empregadas para a caracterização da microtextura, por exemplo (Tabela 6). A desvantagem da utilização de partículas de grandes dimensões consiste no fato de que cada partícula utilizada na confecção do plug representa uma única região do coque. A confecção de um plug a partir de menores granulometrias de coque, no entanto, possibilitam em um único plug a presença de partículas oriundas de diversas regiões do coque. Em outras palavras, a diminuição da granulometria pode possibilitar o aumento da representatividade da análise. Para verificar isso, foram avaliadas 10 plugs produzidos a partir de três granulometrias distintas: 1,0-0,5; 6,5-2,73; 22,4-19,0 mm. Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 20.

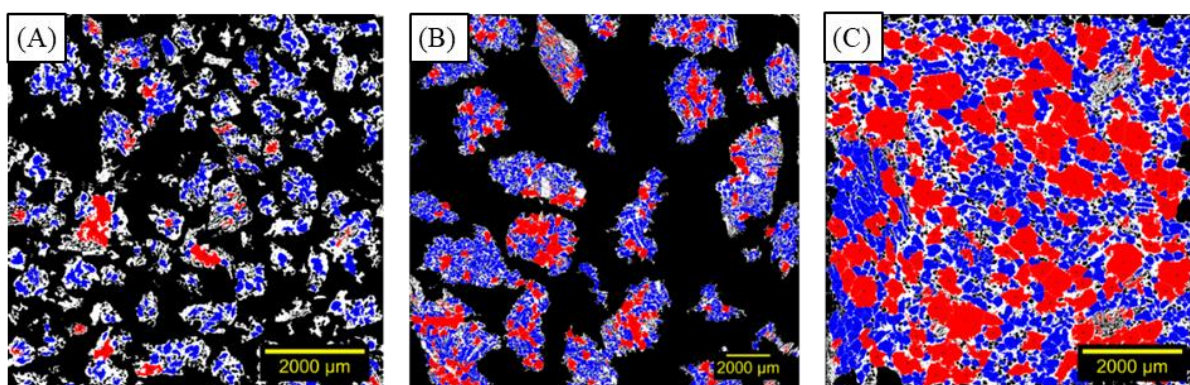
Tabela 20 -Parâmetros de microestrutura em função do tamanho de partículas de coque analisado.

Granulometria (mm)	Porosidade (%)	Deq médio (μm)	Poros críticos (% de área)	
			Deq > 300 μm	C < 0,2
0,5-1,0	38,2	171,8	17,2	10,9
2,73-6,5	55,4	196,4	32,0	5,5
19,0-22,5	65,3	212,0	41,0	17,6

Deq = diâmetro equivalente; C = Circularidade.

A Tabela 20 demonstra que a granulometria das partículas de coque utilizadas na caracterização microestrutural exerce forte influência nos parâmetros medidos. De modo geral, o uso de partículas menores resulta na diminuição da porosidade e do tamanho dos poros analisados. O volume de poros críticos (critérios apresentados na Tabela 13) também diminui com a utilização de granulometrias menores. Essas informações também podem ser observadas visualmente através da Figura 31, onde as regiões em vermelho (poros críticos) representam menor volume para as partículas menores de coque.

Figura 31 - Mapeamento de poros críticos para diferentes granulometrias de coque analisado (a) 0,5-1,0 mm; (b) 2,73-6,5 mm e (c) 19,0-22,5 mm.



A redução dos parâmetros microestruturais está atrelada a fragmentação dos poros das partículas de coque no processo de moagem, principalmente aqueles mais suscetíveis a ruptura (poros críticos). Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Nyathi, *et al.* (2013). Portanto, embora menores tamanhos de partícula possam resultar em aumento de representatividade (maior diversidade de regiões do coque), a caracterização da microestrutura do coque deve ser realizada em partículas com maior tamanho, pois preservam melhor a microestrutura original do coque, sobretudo os poros mais críticos a resistência mecânica.

A partir do exposto, conclui-se que, entre as granulometrias testadas, as partículas típicas do ensaio de CRI/CSR (19,0-22,4 mm) apresentam as condições ótimas para a caracterização da microestrutura do coque. Esse tamanho de partícula apresenta como vantagens, ainda, o fato de já serem geradas rotineiramente para outros ensaios de caracterização nas usinas siderúrgicas e maior praticidade na automatização da quantificação dos parâmetros microestruturais.

5.3.3. Efeito do número de número de plugs analisados

Analogamente ao tamanho da área de coque capturada na análise microestrutural, o número de plugs utilizados na caracterização do coque também reflete diretamente na representatividade do ensaio. Intuitivamente concluímos que o maior número de amostras analisadas minimiza o erro da análise, extrapolando, se pudéssemos caracterizar o coque integralmente a representatividade do ensaio seria perfeita. No entanto, a análise completa do coque não é viável. Dessa maneira, a caracterização microestrutural de um coque foi realizada a partir da análise de 10 plugs, e verificou-se como os parâmetros variaram em relação as médias (de 1 a 10), tendo como referência o maior valor analisados (média das 10 amostras), conforme a Tabela 21. A variação apresentada nessa tabela, consiste na razão da diferença entre o parâmetro medido com determinado número de plugs e o com o maior número de amostras analisadas (10 plugs), pela média do parâmetro nos dois números de plugs analisados. Os plugs foram produzidos com partículas com granulometria entre 19,0 e 22,4 mm e para cada amostra foi analisado a área de 56,8 mm², como definido anteriormente.

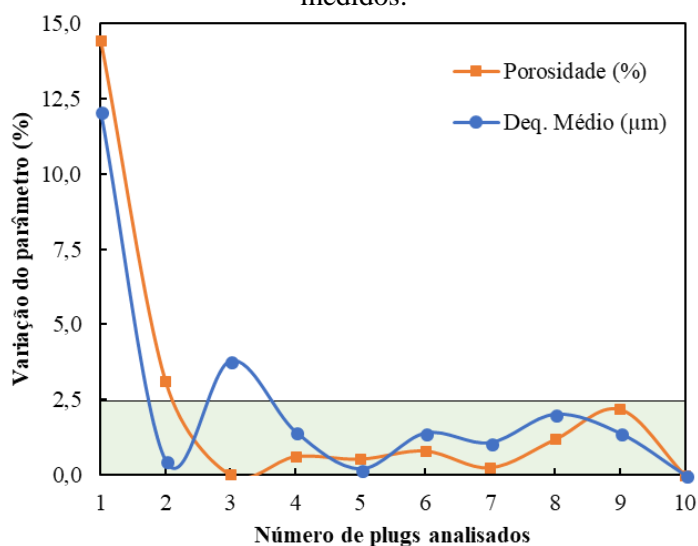
Tabela 21 - Parâmetros de microestrutura em função do número de plugs de coque analisado.

Número de amostras	Número de poros (mm ²)		Porosidade real (%)		Diâmetro equivalente (µm)	
	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)	Valor	Variação (%)
1	15,5	10,2	70,5	14,4	239,3	12,1
2	16,5	4,2	59,2	3,1	213,1	0,5
3	15,9	7,6	61,0	0,0	220,2	3,8
4	16,9	1,7	61,4	0,6	215,1	1,4
5	17,1	0,5	60,7	0,5	212,5	0,2
6	17,5	1,9	60,5	0,8	209,1	1,4
7	17,5	1,8	60,9	0,3	209,8	1,1
8	17,7	2,8	60,3	1,2	207,8	2,0
9	17,3	0,7	59,7	2,2	209,1	1,4
10	17,2	0,0	61,0	0,0	212,0	0,0

Conforme pode ser observado na Tabela 21, a variação relativa (erro) dos parâmetros microestruturais diminui com o aumento do número de plugs analisados. A partir da análise de quatro plugs ocorre uma redução significativa dos erros relativos, chegando a valores inferiores a 2,5% (Figura 32). Interessante destacar, que a análise de quantidades superiores de plugs não apresenta vantagens significativas devido a uma relativa estabilização dos valores. Assim pode-se estabelecer que a análise de ao menos 4 plugs é suficiente para descrever a heterogeneidade

do coque em relação aos parâmetros microestruturais, utilizando os outros parâmetros experimentais definidos, de granulometria e área de imagem analisada. Para esse estudo, adotou-se como padrão a análise de 5 plugs de coque, onde o uso do quinto plug representa uma pequena margem de segurança em relação ao valor otimizado.

Figura 32 - Influência do número de plugs analisados na variação dos parâmetros microestruturais medidos.



5.3.4. Síntese dos parâmetros experimentais otimizados para caracterização da microestrutura porosa do coque

Os últimos itens demonstraram que a caracterização representativa da microestrutura porosa do coque metalúrgico via microscopia ótica associada à análise de imagens pode ser realizada a partir do exame de pelo menos 5 plugs de coque, produzidos a partir de partículas de coque com granulometria entre 19 e 22,4 mm, onde para cada plug deve ser analisado 56,8 mm². A área total de coque analisada seguindo esses parâmetros é de 284 mm², área equivalente a 58 imagens individuais capturas pela câmera digital acoplada ao microscópio ótico.

5.4. MICROESTRUTURA POROSA DOS COQUES

5.4.1. Caracterização microestrutural dos coques estudados

Os coques de escala laboratorial e piloto tiveram suas microestruturas caracterizadas conforme o procedimento anteriormente descrito, e seus parâmetros microestruturais são apresentados na Tabela 22. Na tabela encontram-se informações dos coques quanto ao número de poros por milímetro quadrado (N), porosidade (P), diâmetro equivalente médio dos poros

(D_{eq}), espessura média da parede da matriz carbonosa do coque (W), circularidade média (C), diâmetro máximo de Feret (F_{MAX}) e relação Feret (F), conforme definidos na Tabela 13.

Tabela 22 - Caracterização microestrutural dos coques laboratoriais de estudo.

Coque	N (poros/mm ²)	P (%)	D_{eq} (μ m)	W (μ m)	C (-)	F_{MAX} (μ m)	F (-)
C _{A1}	12,0	66,6	257,1	91,5	0,53	312,9	1,58
C _{A2}	12,3	65,1	250,8	111,0	0,60	293,9	1,56
C _{M1}	18,8	51,9	185,2	110,3	0,37	257,9	1,71
C _{M2}	15,0	54,1	214,8	109,2	0,46	278,3	1,63
C _{MC1}	17,4	61,3	207,5	90,4	0,38	272,7	1,62
C _{MC2}	14,7	51,1	206,4	111,1	0,30	280,1	1,67
C _{A2-p}	9,0	70,7	297,9	101,8	0,69	314,3	1,54
C _{M2-p}	14,4	67,0	237,1	87,7	0,39	293,0	1,58
C _{MC1-p}	16,1	68,0	227,0	81,4	0,41	290,9	1,61
C _{MC2-p}	11,7	66,7	262,9	100,4	0,36	317,4	1,60

N = número poros por mm²; P = porosidade; D_{eq} = diâmetro equivalente; W = espessura de parede; C = circularidade; F_{MAX} = Diâmetro máximo de Feret; F = relação Feret (diâmetro máximo de Feret/diâmetro mínimo de Feret).

O parâmetro número de poros por área (N) dos coques laboratoriais variou de 12,0 a 18,8, valores correspondentes aos coques C_{A1} e C_{M1}, respectivamente. Esses mesmos coques apresentaram os extremos casos de porosidade e tamanhos de poros, entre os laboratoriais analisados. A amostra C_{A1} foi caracterizada como a de mais alta porosidade (66,6%) e com maiores poros (257,1 μ m), enquanto C_{M1} a de mais baixa porosidade (51,9%) e com menores poros (185,2 μ m). Esses parâmetros microestruturais, número de poros por área, porosidade e tamanho de poros, são fortemente relacionados. Porto exemplo, de uma maneira geral é intuitivo pensar que quanto maior o tamanho dos poros, maior é a porosidade. No entanto, isso pode não proceder, pois também dependem do número de poros por área e da espessura das paredes do material. A título de exemplo pode ser observado os parâmetros dos coques C_{MC1} e C_{MC2} Tabela 22. Os tamanhos dos poros desses coques são semelhantes, 207,5 e 206,4 μ m, respectivamente, no entanto possuem porosidades bastante distintas. Isso se deve ao maior número de poros por área e conseqüentemente menor espessura das paredes apresentado pelo coque C_{MC1}. Isso evidencia a dificuldade de descrever a microestrutura porosa do coque por qualquer parâmetro individual.

Os coques produzidos em escala piloto apresentaram microestruturas menos adequadas para desempenho mecânico, como será discutido posteriormente. Em geral, foi identificado que

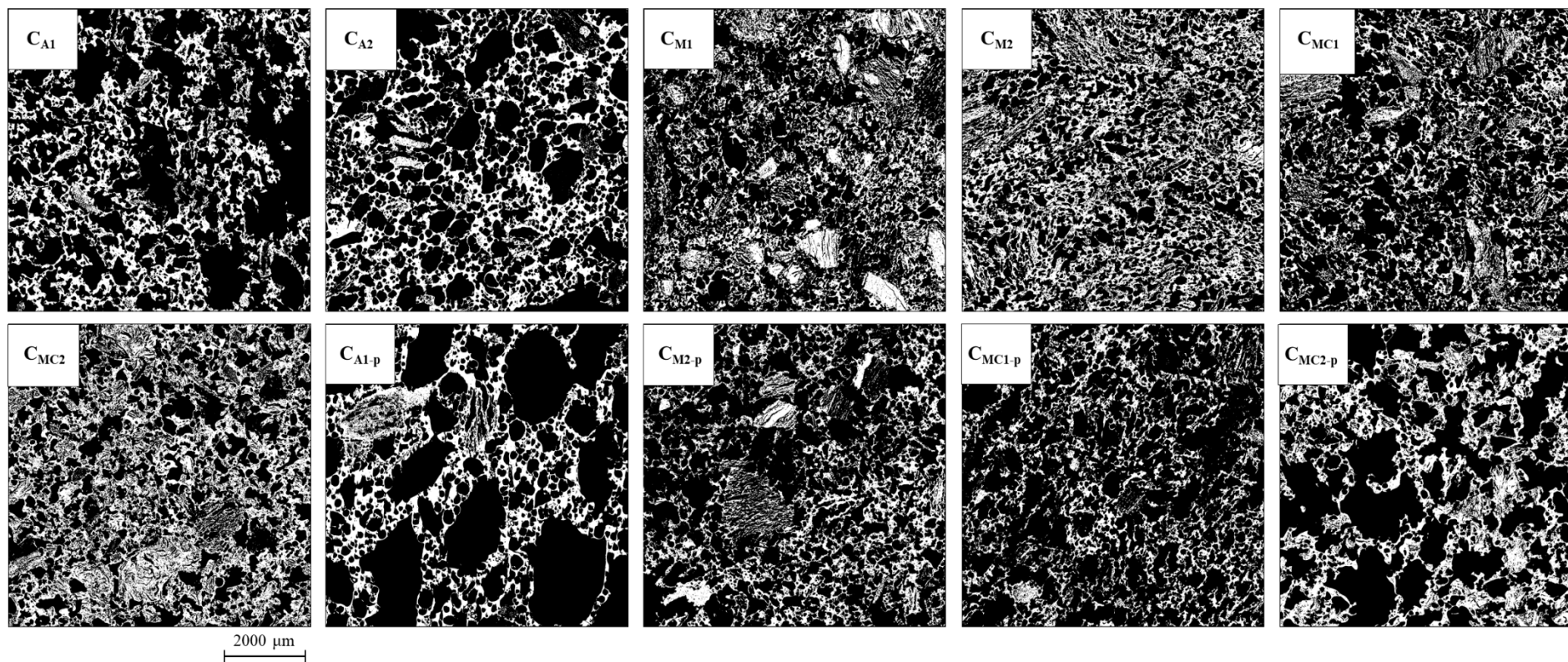
os coques de escala piloto são mais porosos, possuem poros maiores e com paredes da matriz carbonosa menos espessas, que seus correspondentes da escala laboratorial. A variação mais notável foi observada para os coques produzidos pela mistura de carvões MC2, onde a porosidade e o tamanho dos poros foram cerca de 30% maiores para o coque da escala piloto. Os parâmetros microestruturais dependem tanto das propriedades dos carvões, quanto dos parâmetros operacionais do processo de coqueificação. Essas variações microestruturais observadas se devem, portanto, a diferenças entre os dois processos de coqueificação, já que ambos os coques foram produzidos a partir das mesmas amostras de carvões. Um desses parâmetros operacionais é a densidade de carga. Na escala laboratorial a densidade de carga foi ajustada para $780 \pm 10 \text{ kg/m}^3$, enquanto na escala piloto o parâmetro não foi controlado após o carregamento por gravidade, e, portanto, o processo de coqueificação foi possivelmente realizado com densidade significativamente inferior à laboratorial. A influência da densidade de carga sobre os parâmetros microestruturais do coque foi demonstrada por Meng *et al.* (2017), onde foi verificado que processos de coqueificação que utilizam densidades de carga maiores, resultam em coques com estruturas mais adequadas, compostas por baixa porosidade, pequenos poros e com paredes da matriz carbonosa mais espessas.

Os outros parâmetros microestruturais apresentados na Tabela 22 são referentes a forma dos poros dos coques. É intuitivo pensar que os poros mais adequados são poros com formas próximas a de um círculo. O desvio dessa idealidade é medido pelos seguintes parâmetros: circularidade (C); diferença entre diâmetro equivalente (D_{eq}) e Feret máximo (F_{MAX}); e relação Feret (F). A circularidade dos coques laboratoriais variou de 0,60 para o coque C_{A2} a 0,30, para o coque C_{MC2} . Pelo ponto de vista dos outros fatores de forma, relação Feret (F) e a diferença entre o D_{eq} e F_{MAX} , também foi observado que os poros do coque C_{A2} apresentam as formas mais adequadas. No entanto, para esses parâmetros o coque C_{M1} superou o coque C_{MC2} , apresentam piores fatores de forma para os poros, caracterizados por maior relação Feret e maior diferença entre D_{eq} e F_{MAX} . Para os coques da escala piloto foi identificado poros com formas mais adequadas que seus correspondentes da escala laboratorial. Essa afirmação é embasada pela maior circularidade média e menor relação Feret, conforme pode ser observado na Tabela 22. O parâmetro circularidade dos poros é calculado relacionando a área e o perímetro dos poros (conforme Tabela 13). Dessa maneira, quanto mais sinuoso for o contorno do poro, maior tende a ser seu perímetro, e menor sua circularidade. A relação Feret, por outro lado, não leva em conta o perímetro, mas sim a razão entre a maior e a menor dimensão do poro. E por fim, a diferença entre D_{eq} e F_{MAX} , tem o objetivo de quantificar a diferença entre a maior

dimensão de um poro (dada pelo F_{\max}) e o diâmetro que equivale a área desse poro. Em outras palavras, quantifica quão distante a forma dos poros está da aproximação de um círculo.

Além dos dados numéricos presentes na Tabela 22, também é possível observar essas informações visualmente através das microestruturas dos coques apresentadas na Figura 33. Nessas imagens, as regiões em branco representam a matriz carbonosa e em preto os poros dos coques. Como pode ser verificado, os coques laboratoriais C_{A1} e C_{A2} apresentam microestruturas composta por elevado volume de poros de grandes. O coque C_{M1} , por outro lado, possui baixa porosidade, no entanto com grande volume de regiões derivadas de componentes inertes (RDCI), caracterizadas por áreas densas de contornos retos, típicas de materiais não fundidos. Os coques laboratoriais dos carvões M2 e MC1 apresentaram estruturas mais regulares, com poros de dimensões menores, no entanto o coque C_{M2} com paredes mais espessas e menor porosidade. O coque C_{MC2} apresentou baixa porosidade e elevado volume de RDCI, nesse caso, oriunda de coque de petróleo. E por fim, verifica-se visualmente as informações contidas na Tabela 22, que indicam que os coques produzidos na escala piloto geraram coques com estruturas mais porosas e composta por poros maiores que os seus correspondentes de escala laboratorial.

Figura 33 - Microestrutura porosa dos coques estudados (imagens binárias).

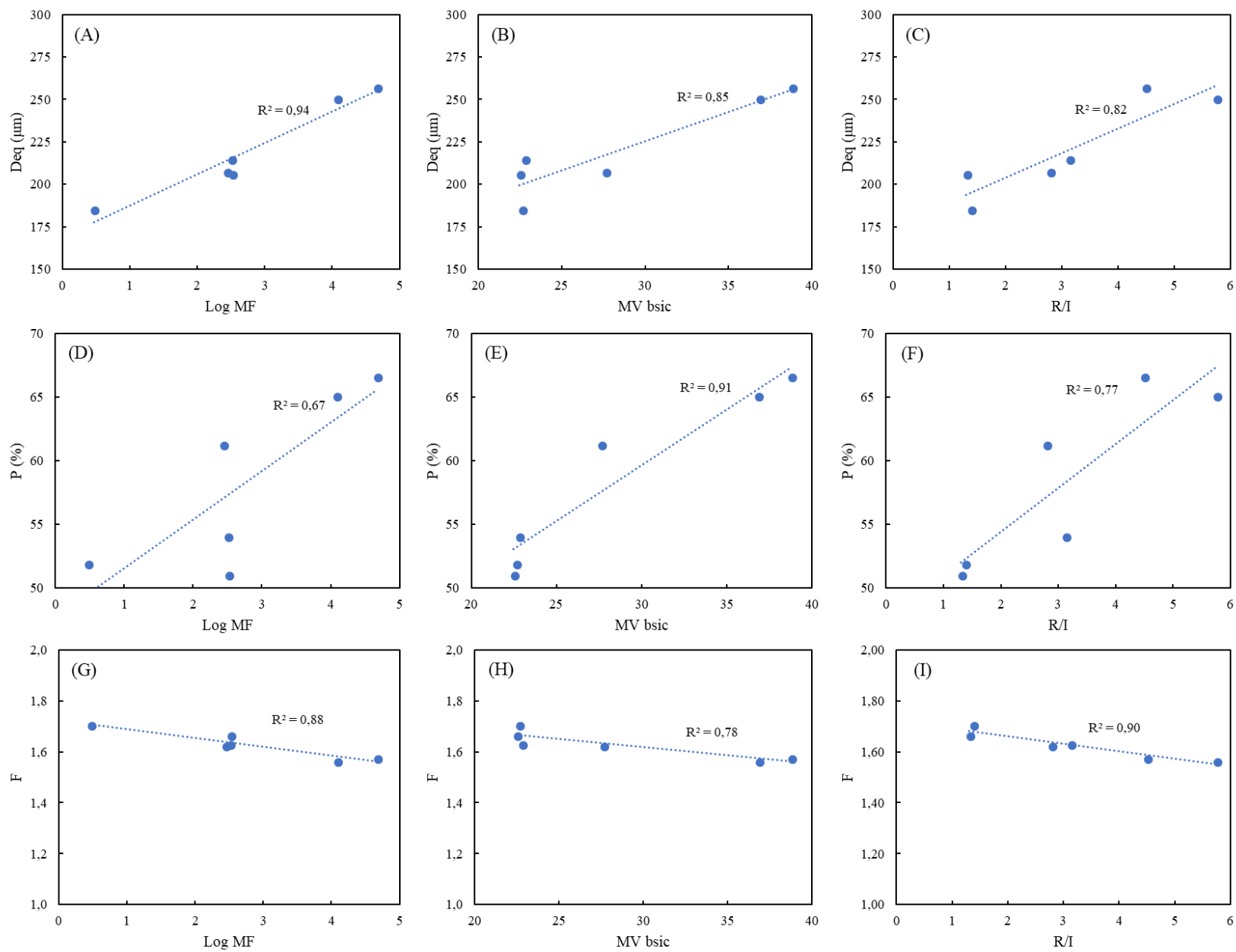


5.4.2. Influência das propriedades dos carvões na microestrutura porosa do coque

Como discutido anteriormente, tanto as propriedades dos carvões de origem, quanto os parâmetros operacionais do processo de coqueificação, exercem um papel importante no desenvolvimento da microestrutura porosa dos coques. Esse item buscará demonstrar como as propriedades dos carvões de estudo, apresentadas no Tabela 8, estão relacionadas com os parâmetros microestruturais dos coques, obtidos através da metodologia desenvolvida (item 5.4.1). Essas relações são apresentadas na Figura 34a-i.

Conforme pode ser observado, o tamanho dos poros dos coques (D_{eq}) é fortemente dependente da plasticidade (Figura 34a), bem como do conteúdo de matéria volátil (Figura 34b) e relação de componentes reativos e da inertes na composição maceral dos carvões de origem (Figura 34c). Carvões com elevada fluidez e alta matéria volátil, como A1 e A2, tendem a formar coques com poros grandes. Isso porque, a concomitância de fluidez elevada e alto teor de matéria volátil possibilitam maior crescimento e coalescimento de bolhas no estágio plástico no processo de carbonização dos carvões (TOISHI, *et al.* 2013; PATRICK;HANSON, 2002). A relação de componentes reativos e inertes (R/I) também exerce papel importante no desenvolvimento do tamanho dos poros, uma vez que quanto maior for a concentração de componentes reativos, isto é, que contribuem para o desenvolvimento do estágio plástico, maior é a plasticidade dos carvões, possibilitando, conseqüentemente, poros maiores. Por outro lado, a diminuição dessa relação, ocasionada pela presença de componentes inertes, resulta na formação de microestruturas compostas por pequenos tamanhos de poros, como os coques C_{M1} e C_{MC2} (STEEL, *et al.* 2017). A presença desses componentes tem, no entanto, efeitos na forma dos poros, como será discutido adiante.

Figura 34 - Relações entre parâmetros microestruturais com as propriedades dos carvões de origem.



A porosidade dos coques também é influenciada pelas propriedades dos carvões, conforme podemos ver nas relações das Figuras 34d-f. Entre as relações testadas, a porosidade pareceu relacionar-se melhor com a matéria volátil dos carvões (Figura 34e), onde o coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,91. Para porosidade e a fluidez não foi possível verificar boa correlação quando analisados todos os coques, no entanto o coeficiente de determinação dessa relação passa de 0,67 para 0,88, quando analisados apenas os coques individuais. Isto, porque ambas as misturas MC1 e MC2 possuem fluidez semelhante (2,4 e 2,5, respectivamente), no entanto, os coques produzidos por esses possuem porosidades bem distintas (61,3 e 51,1%).

A partir dessa observação dois pontos podem ser elencados como responsáveis por essa variação: (1) as misturas são compostas por carvões com uma variedade muito grande de propriedades (MV, MF e R/I), e o comportamento médio (resultado dos ensaios de caracterização) talvez não seja suficiente para relacionar com a porosidade dos coques; (2) os componentes inertes dos carvões tem comportamento distinto quanto a matéria volátil e fluidez, causando efeitos diferentes nos parâmetros microestruturais. Isto é, inertes orgânicos, como macerais do grupo da inertinita, possuem forte influência na termoplaticidade dos carvões, reduzindo significativamente a fluidez no estágio plástico (FERNÁNDEZ *et al.* 2010; LOISON, *et al.* 1989). Por outro lado, materiais aditivos como coque de petróleo (em alta concentração na mistura MC2), considerados inertes nesse trabalho, possuem comportamento diferente na carbonização, uma vez que contribuem, de maneira não desprezível, no desenvolvimento do estágio plástico dos carvões (MENÉNDEZ, *et al.* 1996).

Para esse caso específico, a diferença de porosidade entre os coques C_{MC1} e C_{MC2} , pode ser atribuída à elevada presença de RDCI no carvão MC2, as quais são compostas principalmente de coque de petróleo, resultando em áreas densas que diminuem a porosidade do coque. Todavia, para os casos específicos dos carvões individuais, foi possível identificar que a presença de alta matéria volátil e elevada plasticidade resulta em coques bastante porosos (~70%), enquanto carvões de baixo teor de matéria volátil produzem coques de baixa porosidade (~50%).

Por fim, as Figuras 34g-i apresentam as relações entre as propriedades dos carvões e a forma dos poros das microestruturas dos coques, quantificada pela relação Feret. Como pode ser observado nas relações, a forma dos poros é favorecida (menor relação Feret) pela maior fluidez e razão R/I dos carvões de origem. Poros de forma irregulares, caracterizados por baixa

circularidade ou elevada relação Feret, têm basicamente duas origens: poros conectados, devido a dilatação insuficiente durante a carbonização (NOMURA *et al.* 2004) ou poros provenientes de regiões derivadas de componentes inertes. A dilatação dos carvões é dependente tanto da fluidez, quanto da pressão de desvolatilização (DUFFY, *et al.* 2010). Por essa razão, os poros apresentam formas mais adequadas (menor fator Feret e maior circularidade) para carvões com maior fluidez e matéria volátil. Quanto aos poros aciculares das RDCI é mais lógico, quanto menor a concentração de materiais inertes na composição maceral dos carvões de origem, maior será a relação R/I, e menos RDCI estarão presentes nos coques.

5.4.3. Confluência dos parâmetros microestruturais com outros modelos de qualidade do coque

Dois dos principais modelos de previsão de qualidade são o diagrama MOF e o índice ideal de inerte - CBI. Esses dois modelos utilizam como dados de entrada, as mesmas propriedades de carvões anteriormente relacionadas com parâmetros microestruturais. A partir disso, nesse subitem será investigado a concordância desses modelos com os parâmetros microestruturais dos coques.

Índice ideal de inertes (*Composition Balance Index – CBI*): este modelo consiste na ideia que exista uma relação ideal entre componentes derivados de materiais reativos e inertes, para um carvão de um dado *rank*, que otimize a resistência mecânica a frio do coque. O índice CBI é calculado pela razão entre os componentes inertes existentes no carvão e o conteúdo ideal, calculado conforme Shapiro *et al.* (1961).

O índice CBI dos carvões de origem foram relacionados com os parâmetros microestruturais dos coques e apresentados nas Figuras 35a e b. Os resultados dessas relações indicam que carvões com CBI menor do que a unidade ($CBI < 1$), isto é, carvões com escassez de inerte, resultam em coques de alta porosidade, como os coques C_{A1} e C_{A2} . Esse resultado está de acordo o descrito por Schapiro *et al.* (1961). Por outro lado, carvões com $CBI > 1$, ou seja, com excesso de inertes, geram coques de baixa porosidade, no entanto com poros aciculares, com alta relação Feret, como os coques C_{M1} e C_{MC2} . Os carvões com CBI próximo a unidade, com conteúdo de inerte próximo ao teor ideal, produzem coques com porosidade intermediária e com forma mais adequada.

Figura 35 - Relação dos CBI dos de origem carvões com a porosidade e circularidade dos poros do coque.

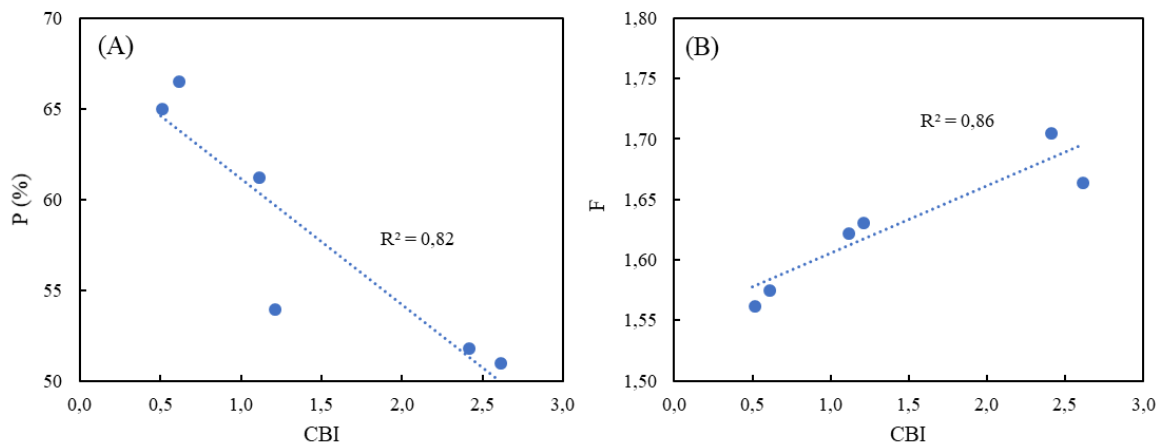


Diagrama MOF: segundo esse modelo a resistência mecânica do coque é controlada pelo *rank* e a fluidez dos carvões de origem. As propriedades alvo dos carvões, para que o coque produzido por esse tenha elevada resistência mecânica, são: fluidez máxima entre 200 e 1000 ddpm e o *rank* entre 1,2 e 1,3% (DIEZ, *et al.* 2002). Devido às dificuldades em relacionar propriedades de misturas de carvões com parâmetros microestruturais, conforme discutidas anteriormente, nesse tópico apenas serão tratados os carvões individuais e dos coques produzidos por esses.

As propriedades dos carvões individuais, como *rank* e máxima fluidez (Tabela 8), foram retomadas na Tabela 23, juntamente com parâmetros microestruturais, retirados da Tabela 22. Como pode ser observado, os carvões de alta matéria volátil, A1 e A2, apresentam *rank* inferior e plasticidade superior ao objetivado no diagrama MOF. Os coques produzidos por esses carvões foram caracterizados como de alta porosidade e com poros de grandes tamanhos. Por outro lado, o carvão M1, que embora possua *rank* próximo ao desejado, apresentou fluidez escassa, devido ao seu alto conteúdo de inertes. Como resultado o coque produzido por esse carvão possui baixa porosidade, no entanto, de formas não regulares, com baixa circularidade. O carvão M2 possui *rank* e fluidez dentro do intervalo requerido pelo modelo, resultando no coque com a microestrutura mais adequada entre os coques estudados, com baixa porosidade, poros pequenos e com formas adequadas.

Tabela 23 - Relações das propriedades dos carvões objetivadas no diagrama MOF e parâmetros microestruturais de coque.

	Carvões		Coques		
	Rm	log (MF)	P (%)	D _{eq} (µm)	C
A1	0,91	4,7	66,6	257,1	0,53
A2	0,84	4,1	65,1	250,8	0,60
M1	1,16	0,5	51,9	185,2	0,37
M2	1,21	2,5	54,1	214,8	0,46

Fluidez > 1000 ddpm

Fluidez < 200 ddpm

Fluidez entre 200-1000 ddpm

5.4.4. Síntese da relação das propriedades dos carvões de origem com a microestrutura dos coques

Os últimos itens buscaram demonstrar as relações existentes entre as propriedades dos carvões de estudado e os parâmetros microestruturais dos coques. Foi possível identificar que a microestrutura porosa dos coques é controlada pelas propriedades dos carvões, principalmente propriedades termoplásticas e composição maceral, corroborando as afirmações de trabalhos anteriores (STEEL, *et al.* 2017; SATO, *et al.* 1998; HAYS, *et al.* 1976).

A partir do exame da confluência dos parâmetros microestruturais com outros modelos de previsão de qualidade de coque, foi possível verificar que:

- Carvões de alta plasticidade (>1000 ddpm), com alto conteúdo de matéria volátil (>30%) e com índice CBI menor que 1 (CBI < 1), tendem gerar coques de alta porosidade e com poros de tamanho excessivo.
- Carvões de baixa fluidez (< 200 ddpm) e com alta concentração de inerte (R/I < 1,4 e CBI >1), geram coques com microestrutura de baixa porosidade e com poros pequenos, no entanto, de formas aciculares, caracterizada por baixa circularidade e alta relação Feret.
- Os carvões com fluidez no intervalo de 200 a 1000 ddpm e CBI próximo a unidade, resultam em coques com microestruturas mais adequadas, composta por baixa porosidade, poros pequenos e com bons fatores de forma.

5.6. INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA POROSA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO COQUE SEM SEGMENTAÇÃO DE INERTES

Esse item tem como objetivo investigar as relações existentes entre os parâmetros microestruturais, seguindo a metodologia do fluxograma da Figura 20 sem segmentação de inertes, e os índices dos ensaios de caracterização mecânica dos coques. Inicialmente foi verificado as relações dos parâmetros microestruturais, isoladamente, sobre os índices dos ensaios mecânicos. Em seguida, duas abordagens foram avaliadas: relações a partir de equações da literatura (apresentadas no item 3.4.4) e relações a partir do volume de poros críticos a resistência mecânica (definidos na Tabela 13). Para essas investigações foi escolhido utilizar apenas os coques laboratoriais, uma vez que nestes ensaios o controle dos parâmetros operacionais é mais simples, devido a menor escala, possibilitando isolar tais fatores.

5.6.1. Relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica do coque

Com vistas a entender como a microestrutura porosa do coque influencia no seu comportamento mecânico dinâmico (tamboramento) e estático (compressão diametral), uma série de relações entre parâmetros microestruturais e os índices dos testes de resistência mecânica foram realizado e apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Relações entre os índices de tamboramento (I_{600}) e tensão de compressão diametral (S) com diversos parâmetros microestruturais do coque.

		N (Poros/mm ²)	P (%)	D _{eq} (μm)	W (μm)	C	F _{max} (μm)	F
I₆₀₀	R	0,41	-0,59	-0,56	0,20	-0,57	-0,53	0,37
	R²	0,17	0,35	0,31	0,04	0,32	0,28	0,14
S	R	0,68	-0,82	-0,80	0,27	-0,66	-0,73	0,73
	R²	0,47	0,67	0,64	0,07	0,43	0,54	0,53

R = Coeficiente de correlação; R² = Coeficiente de determinação.

Como pode ser observado na Tabela 24, nenhum parâmetro microestrutural individualmente é capaz de relacionar-se individualmente com os índices obtidos nos ensaios de forma a descrever a resistência mecânica do coque. Essa falta de correspondência concorda com trabalhos anteriores (PATRICK, *et al.* 1980); PATRICK e STACEY, 1977), e é caracterizada por baixos coeficientes de correlação (R) e determinação (R²) das relações entre essas série de variáveis (parâmetros microestruturais x índices dos ensaios mecânicos).

Do ponto de vista estatístico, relações entre duas variáveis apresentam forte ou muito correlações quando o coeficiente R é superior a 0,7 e 0,9, respectivamente (HINKLE, *et al.* 2003). Para o caso do índice de ensaio de tamboramento I_{600} , nenhum parâmetro individual mostrou correlações de tais intensidades. Apesar disso, o sinal do coeficiente de correlação permite identificar se um dado parâmetro microestrutural influencia negativamente ou positivamente a resistência mecânica do coque. Dessa maneira, foi possível observar que a resistência mecânica do coque no ensaio de tamboramento é afetada negativamente pela porosidade, tamanho dos poros e diâmetro Feret máximo. Por outro lado, foi positivamente influenciada pelo número de poros por área e espessura de parede. Os fatores de forma circularidade e relação Feret apresentaram sinais de correlação contrários ao intuitivo e descrito na literatura. Possivelmente, isso se deve a matriz experimental desse estudo. Conforme podem-se avaliar na Tabela 22, os coques com os melhores coeficientes de forma, isto é, maiores circularidades e menores relações Feret, são os coques de alta porosidade e com poros de grande tamanho. Em virtude disso, acredita-se que esses parâmetros com efeitos mais significativos (porosidade, diâmetro equivalente) possam ter mascarado o verdadeiro efeito dos fatores de forma.

A análise feita para o índice de tamboramento pode ser analogamente realizada para o ensaio de compressão diametral (S). O mesmo raciocínio da influência dos parâmetros na resistência mecânica, dada pelo sinal do coeficiente de correlação, pode ser feito. Verificou-se, portanto, que a porosidade, diâmetro equivalente e diâmetro máximo de Feret contribui de maneira negativa no índice de resistência mecânica no ensaio de compressão diametral (sinal negativo). Em contrapartida, o número de poros por área e a espessura de parede atuam beneficiando a resistência mecânica do coque nesse ensaio. Da mesma maneira que ocorreu para o caso do índice de tamboramento, para a tensão de compressão diametral também verificou-se que as relações com os fatores de forma foram inversos ao esperado. Analogamente, entende-se que a causa dessa inversão é ocasionada pela inviabilidade de fixar os demais parâmetros microestruturais, que têm mais influência na resistência mecânica.

Diferentemente do descrito para o tamboramento, algumas relações de parâmetros microestruturais, individualmente, resultaram em correlações fortes com o índice de resistência a compressão diametral ($0,7 > R > 0,9$) (HINKLE, *et al.* 2003). Casos da porosidade, diâmetro equivalente, diâmetro máximo de Feret e relação Feret. Essas correlações relativamente elevadas são creditadas a matriz de coques desse estudo, que possuem características muito

distintas entre si, provenientes de carvões com propriedades variadas. Para a realidade industrial, onde são utilizadas misturas que possuem características semelhantes, a descrição do comportamento de resistência mecânica por parâmetros microestruturais necessita de outras estratégias. Entre essas estratégias estão a combinação de múltiplos parâmetros microestruturais e identificação de características da microestrutura mais susceptíveis a ruptura frente a uma solicitação mecânica. Essas abordagens serão discutidas a seguir nos próximos itens.

5.6.2. Relações de múltiplos parâmetros microestruturais e resistência mecânica a frio

No item 3.4.4 foram revisadas diversas abordagens de relações entre parâmetros microestruturais e a resistência mecânica do coque, principalmente medidas por ensaios de compressão diametral. Nesse item será realizada uma discussão sobre a aplicação dessas equações aos coques desse estudo e posteriormente apresentar uma equação que melhor se adapta aos parâmetros obtidos pela metodologia desenvolvida, estendendo a utilização, também, para o índice de tamboramento.

Relações entre a tensão de compressão diametral e os parâmetros microestruturais: as principais relações, descritas na literatura, entre as propriedades microestruturais e a tensão de compressão diametral, são apresentadas na Tabela 25. Nessa tabela são informadas as relações de proporcionalidade entre os parâmetros microestruturais e a resistência do coque. A partir dessas relações, uma série de equações foram realizadas e apresentadas na tabela. Os coeficientes de correlação e determinação servem como quantificadores do poder de descrição da resistência mecânica pelas equações testadas.

Tabela 25 - Relações da resistência a compressão (S) com parâmetros microestruturais dos coques laboratoriais de estudo.

Referência	Relação	Equação adaptada	R	R ²
-	$S \propto (1-p)$	R1 $S = 16,99 \mathbf{R1} + 0,78$	0,82	0,67
Eudier (1962)	$S \propto 1 - 1,21p^{2/3}$	R2 $S = 17,53 \mathbf{R2} + 5,13$	0,81	0,66
McAdam (1967)	$S \propto 1 - 1,21p^{2/3}/(1 + 0,437p + 2,41 p^{5/3})$	R3 $S = 31,54 \mathbf{R3} + 5,61$	0,79	0,63
Haynes (1971)	$S \propto (1-p)/(1+3p)$	R4 $S = 31,541 \mathbf{R4} + 3,02$	0,80	0,64
Patrick e Stacey (1975)	$S \propto \exp(-bp)$	R5 $S = 30,27 \mathbf{R5} - 9,06$	0,81	0,66
Patrick (1983)	$S \propto F_{\max}^{-1/2} \exp(-2(F)^{0,5} p)$	R6 $S = 490,60 \mathbf{R6} + 1,17$	0,81	0,66
Patrick (1983)	$S.N \propto W/D_{eq}$	R7 $S.N = 326,53 \mathbf{R7} - 36,13$	0,77	0,60
Patrick e Walker (1989)	$S.N \propto 10^3 W/D_{eq}^2$	R8 $S.N = 48,63 \mathbf{R8} + 11,49$	0,84	0,70
Andriopoulos et al. (2003)	$S \propto W/D_{eq}$	R9 $S = 11,29 \mathbf{R9} + 2,45$	0,67	0,45
Meng (2017)	$S \propto W.S_f.R_f/p.D_{eq}$	R10 $S = 4,13 \mathbf{R10} + 4,92$	0,50	0,25

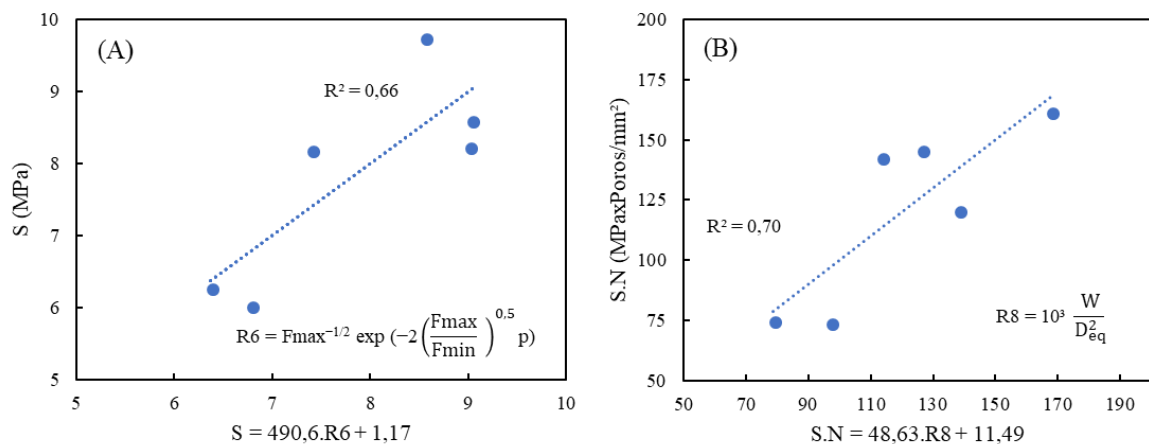
As relações iniciais (R1 a R5) são tipicamente utilizadas para descrição do comportamento mecânico de materiais porosos em geral. Nessas, admite-se que a porosidade sozinha é suficiente para explicar a capacidade do material de suportar tensão antes da ruptura. A relação R6, por sua vez, é uma adaptação da R5, adicionando a essa, parâmetros relativos ao tamanho (F_{\max}) e forma dos poros (F). As relações R7 a R10, utilizam múltiplos parâmetros microestruturais para descrever o comportamento mecânico do coque.

As equações produzidas a partir das relações que levam em conta apenas a porosidade (R1 a R5), apresentaram correlações fortes com o índice de resistência a compressão diametral ($0,7 < R < 0,9$) (HINKLE, *et al.* 2003). Diferindo dos resultados obtidos por Patrick (1983), em que a relação R5 foi aplicada à uma série de coques, incluindo amostras de escalas laboratoriais, piloto e industrial ($R = 0,48$). Como comentando anteriormente, para os coques do presente estudo, a descrição da resistência mecânica apenas pela porosidade apresenta bom nível de correlação, no entanto, entende-se que se deve ao nível de porosidade bastante distinto entre os materiais. Para os casos industriais, onde a porosidade concentra-se em um intervalo bem

restrito, essas relações com um único fator não são suficientes. Brown, *et al.* 1964, mostrou que a descrição do comportamento mecânica, por meio de parâmetros microestruturais, para materiais com porosidade do nível coque metalúrgico, deve levar em conta outros parâmetros microestruturais, como o tamanho e a formas dos poros, como as relações R6 a R10.

Entre essas, a relação R8 apresentou a melhor adaptação para os dados desse trabalho, com coeficiente de correlação de 0,84. A tensão de compressão (S) e o produto da tensão de compressão e o número de poros (S.N) foram relacionados com as duas equações que melhor ajustaram-se aos dados desse trabalho (Figura 36).

Figura 36 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica dos coques de estudo.

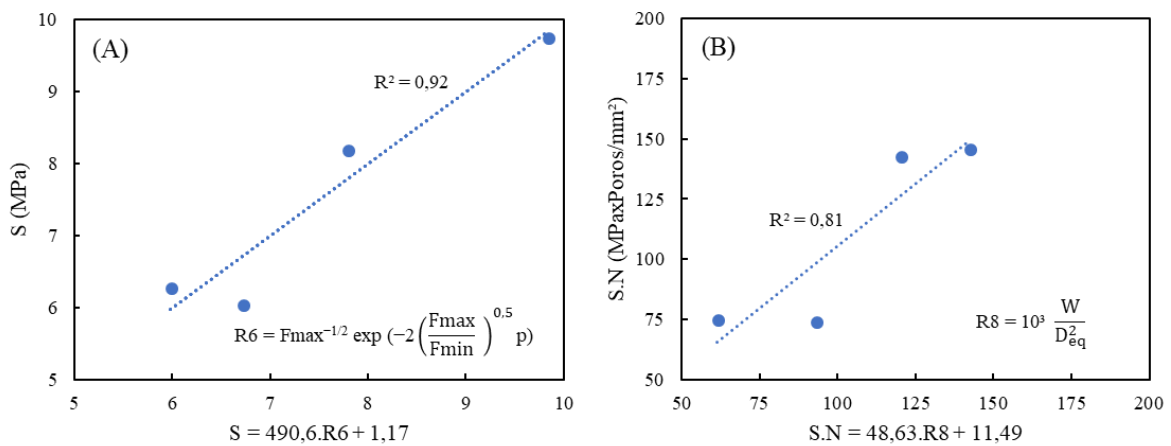


Como pode ser observado na Figura 36, as relações obtidas em ambas abordagens (R6 e R8), não foram suficientemente altas para afirmar, com segurança, que os parâmetros microestruturais utilizados por elas, são responsáveis pela descrição do comportamento mecânico do coque. Conforme foi descrito no item 3.4.4 da revisão, a microestrutura do coque é composta pela matriz carbonosa e pelos poros. Quanto aos poros, os parâmetros relevantes são: o volume ocupado por poros, tamanho e forma dos poros. Esses parâmetros são contemplados pelas relações R6 e R8. Por outro lado, a matriz carbonosa do coque, do ponto de vista da microestrutura, é composta basicamente por duas regiões: regiões derivadas de componentes reativos (RDCR) e inertes (RDCI). Nenhuma das relações da Tabela 25 faz tal distinção ou contempla parâmetros que descrevam as RDCI.

Conforme pode ser visto na Tabela 18, os coques C_{M1} e C_{MC2} apresentam cerca de 40%, em volume, das matrizes carbonosas compostas por inclusões, que são frações do coque análogas as regiões derivadas de componentes inertes (RDCI) definidas nessa metodologia de

caracterização microestrutural do coque. Isso quer dizer que, a descrição do comportamento mecânico desses coques, apenas por parâmetros referentes às RDCR, é insuficiente, pois os efeitos resultantes das RDCI não podem ser negligenciados. Esses materiais serão classificados nesse trabalho como coques saturados em inerte. Para testar essa hipótese, portanto, as mesmas relações utilizadas na Figura 36, foram repetidas, agora apenas para os coques não saturados em inertes (Figura 37).

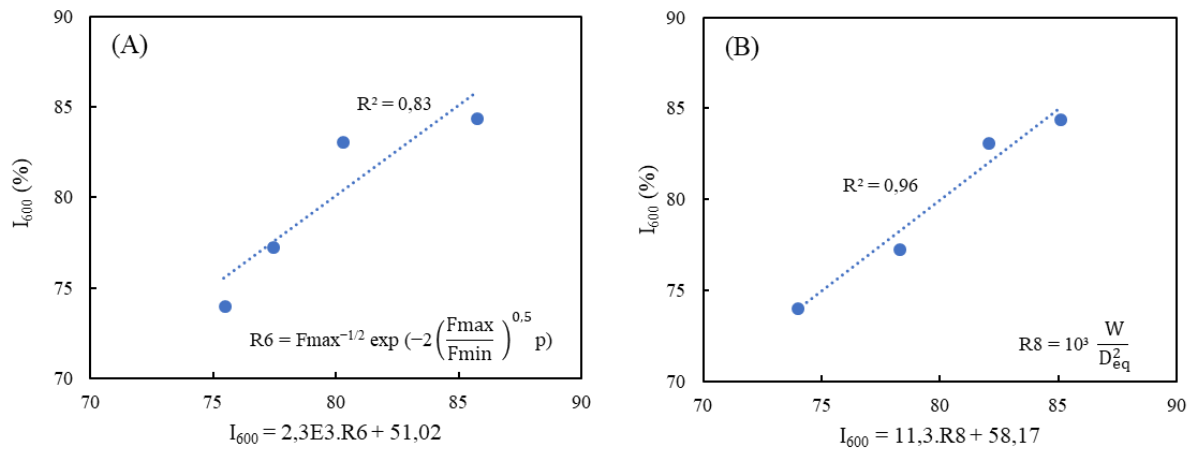
Figura 37 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica dos coques não saturados em inertes.



As novas relações apresentaram significativo aumento nos coeficientes de determinação em comparação com as relações com todos os coques. Para os coques não saturados em inertes, portanto, os parâmetros relacionados com as RDCR do coque parecem ser suficientes para descrever o comportamento mecânico do material.

Relações entre o índice de tamboramento e os parâmetros microestruturais: conforme comentando anteriormente, os ensaios mais utilizados industrialmente para quantificar a resistência mecânica a frio do coque são ensaios de tamboramento. Portanto, embora as relações da Tabela 25 tenham sido formuladas para descrever o comportamento do coque no ensaio estático de compressão diametral, a adaptação das duas melhores relações foi sugerida, com vistas a prever o índice de tamboramento I_{600} dos coques não saturados em inertes (Figura 38).

Figura 38 - Relações de parâmetros microestruturais com a resistência mecânica no ensaio de tamboramento para os coques não saturados em inertes.



A Figura 38 mostra que os coques não saturados em inertes conseguem ter seus índices de tamboramento (I_{600}) descritos, com boa correlação, a partir dos parâmetros microestruturais das RDCR. Embora, deva-se ressaltar que essas relações foram realizadas com apenas quatro amostras, os elevados coeficientes de correlações obtidos para ambos ensaios, tamboramento (Figura 38) e compressão diametral (Figura 37), indicam que a possibilidade da descrição completa do comportamento mecânico do coque, incluso para coques produzidos a partir de carvões ricos em inertes, desde que adicionado a essas relações fatores que expressem a contribuição das RDCI.

5.6.3. Relações entre resistência mecânica e o volume de poros críticos

Outra interpretação para descrever o comportamento mecânico do coque metalúrgico, pode ser realizada através da quantificação dos poros mais susceptíveis a ruptura devido a uma tensão aplicada. Essa abordagem dá mais importância as características microestruturais com maior potencial de falha, do que à média dos parâmetros microestruturais. Para esse estudo foram classificados os poros críticos a partir de critérios de tamanho e forma (Tabela 13). Estudos anteriores apontaram que poros com diâmetro equivalente superior a $300 \mu\text{m}$ e circularidade inferior a 0,2 são os mais críticos a resistência mecânica (MENG, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2011).

A caracterização dos poros críticos dos coques, classificados conforme os critérios da Tabela 13, é apresentada na Tabela 26. Nessa tabela são informados dados referentes ao percentual numérico, ou frequência de ocorrência dos poros críticos e o percentual de área

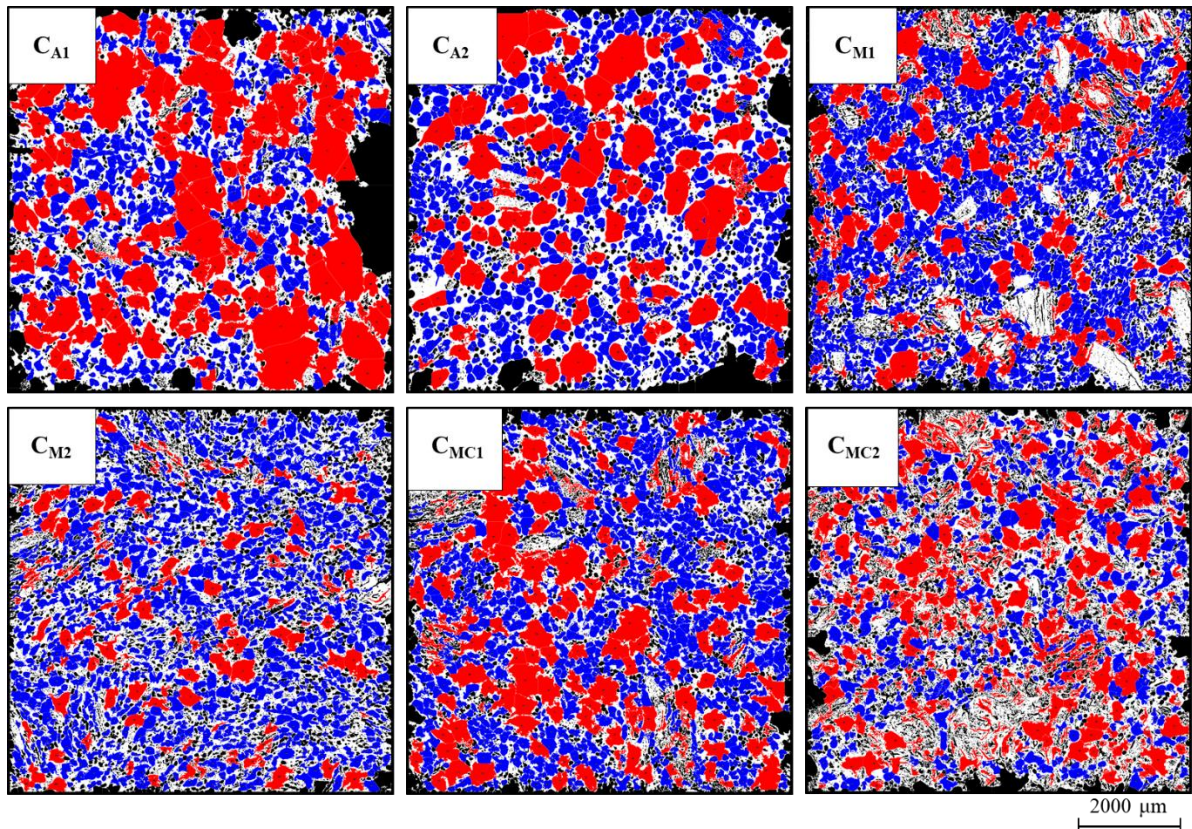
ocupada pelos mesmos. Alternativamente, esses dados podem ser visualmente observados no mapeamento dos poros críticos da Figura 39.

Nessas imagens as regiões em branco representam a matriz carbonosa do coque, em azul os poros classificados como adequados, em vermelho os poros críticos e em preto as áreas não analisadas.

Tabela 26 - Poros críticos a resistência mecânica dos coques laboratoriais estudados.

Coque	Percentual numérico			Percentual de área		
	$D_{eq} > 300 \mu\text{m}$	$C < 0,2$	TOTAL	$D_{eq} > 300 \mu\text{m}$	$C < 0,2$	TOTAL
C_{A1}	19,6	3,5	22,0	61,1	6,0	62,3
C_{A2}	15,4	3,9	18,5	59,5	4,5	61,1
C_{M1}	6,1	14,2	18,9	27,7	17,5	39,8
C_{M2}	11,4	6,4	16,9	41,7	8,9	46,1
C_{MC1}	10,0	12,8	20,7	40,5	18,1	49,4
C_{MC2}	10,3	37,0	43,0	43,8	41,9	65,7

Figura 39 - Mapeamento dos poros críticos dos coques laboratoriais de estudo.



Como discutido anteriormente, a microestrutura dos coques C_{A1} e C_{A2} é composta por elevada concentração de poros de grandes dimensões. Tais informações são corroboradas pelos dados da Tabela 26, que indicam que os poros críticos por tamanho ($D_{eq} > 300 \mu\text{m}$) representam 19,6 e 15,4% dos poros medidos para esses coques, respectivamente. Como tratam-se de poros de grandes dimensões, volumetricamente estes representam, na devida ordem, 61,1 e 59,5%.

Os coques C_{M2} e C_{MC1} , com os melhores comportamentos mecânicos entre os materiais estudados, apresentam percentuais volumétricos totais de poros críticos inferiores aos coques produzidos pelos carvões de alta matéria volátil, com valores respectivos de 46,1 e 49,4%. Nestes coques, majoritariamente, os poros são classificados como críticos pelo critério de tamanho.

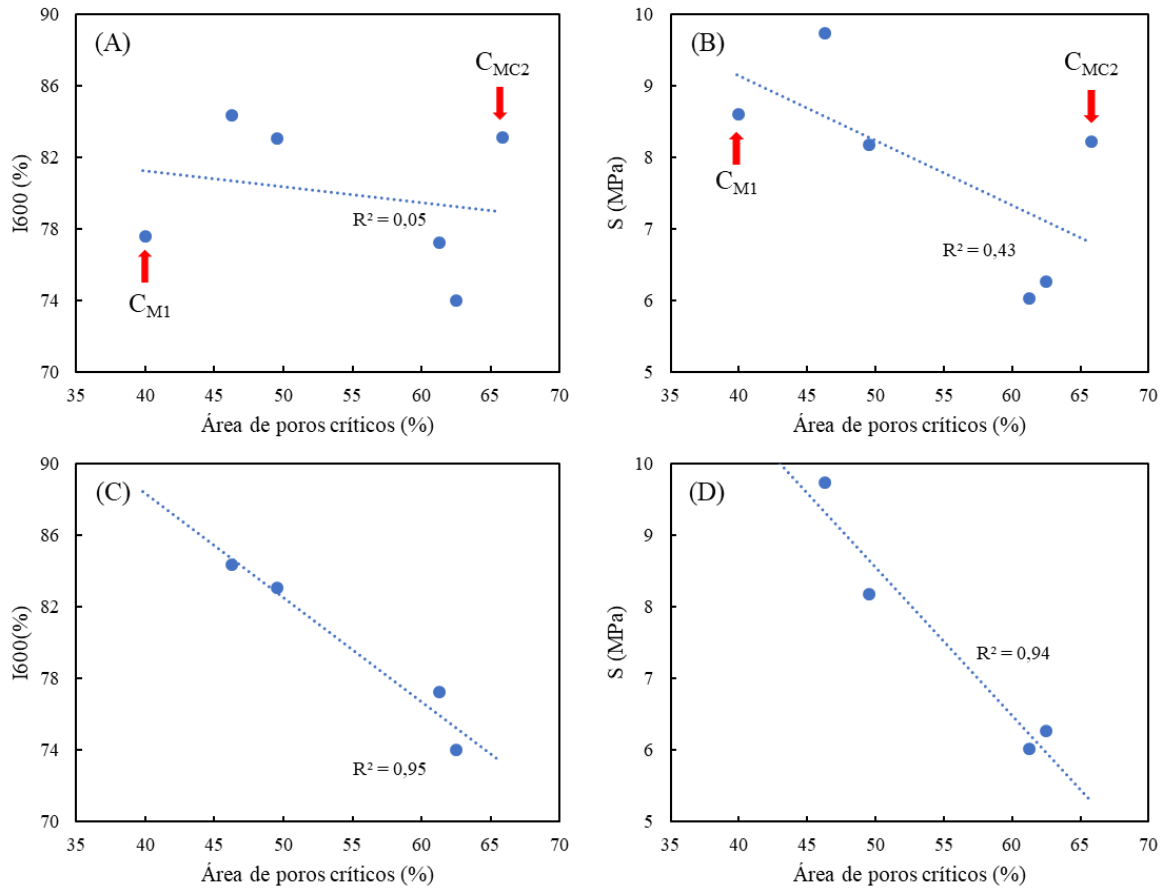
Os coques oriundos dos carvões com alto conteúdo de inertes, C_{M1} e C_{MC2} , possuem poros de pequenas dimensões, no entanto com elevada quantidade de poros de forma acicular. Para o caso do coque C_{M1} , esses poros são provenientes das RDCI (macerais do grupo da inertinita) e por características, apresentam pequenas dimensões. Por essa razão, a contribuição desses para as áreas críticas é pequena. Para o caso do coque C_{MC2} , também foi possível identificar elevada concentração de poros críticos por critério de forma, sendo o maior entre os coques analisados. Esses poros, no entanto, apresentam dimensões superiores aos poros das RDCI do coque C_{M1} , por tratar-se de regiões provenientes de coque de petróleo. Assim, esses poros contribuem de forma mais significativa na área total de poros críticos.

Relação dos poros críticos com os índices dos ensaios mecânicos dos coques: as relações entre o volume dos poros críticos e os índices dos ensaios de resistência a frio dos coques (I_{600} e S) são apresentadas nas Figuras 40a e b. Como pode ser observado, os índices de determinação dessas relações são baixos, principalmente para a relação com o índice I_{600} . A partir da análise criteriosa das relações, dois pontos podem ser identificados como os mais discrepantes, que são justamente os coques C_{M1} e C_{MC2} saturados em inertes. Pela caracterização dos poros críticos, o coque C_{M1} deveria apresentar resistência mecânica superior e o coque C_{MC2} inferior, à obtida.

Essas relações foram refeitas eliminando os coques saturados em inertes, identificando que o grau de correspondência das relações aumentou significativamente (Figuras 40c e d). A partir desses resultados, duas ações podem ser realizadas para melhoria dessas relações: (1) o

ponderamento diferenciado para os poros críticos por tamanho e forma e (2) introdução de parâmetros relativos as RDCI.

Figura 40 - Relações dos poros críticos dos coques laboratoriais com (a) índice de tamboramento, (b) tensão de compressão diametral, (c) índice de tamboramento apenas para coques não saturados em inertes e (d) tensão de compressão apenas para coques não saturados em inertes.



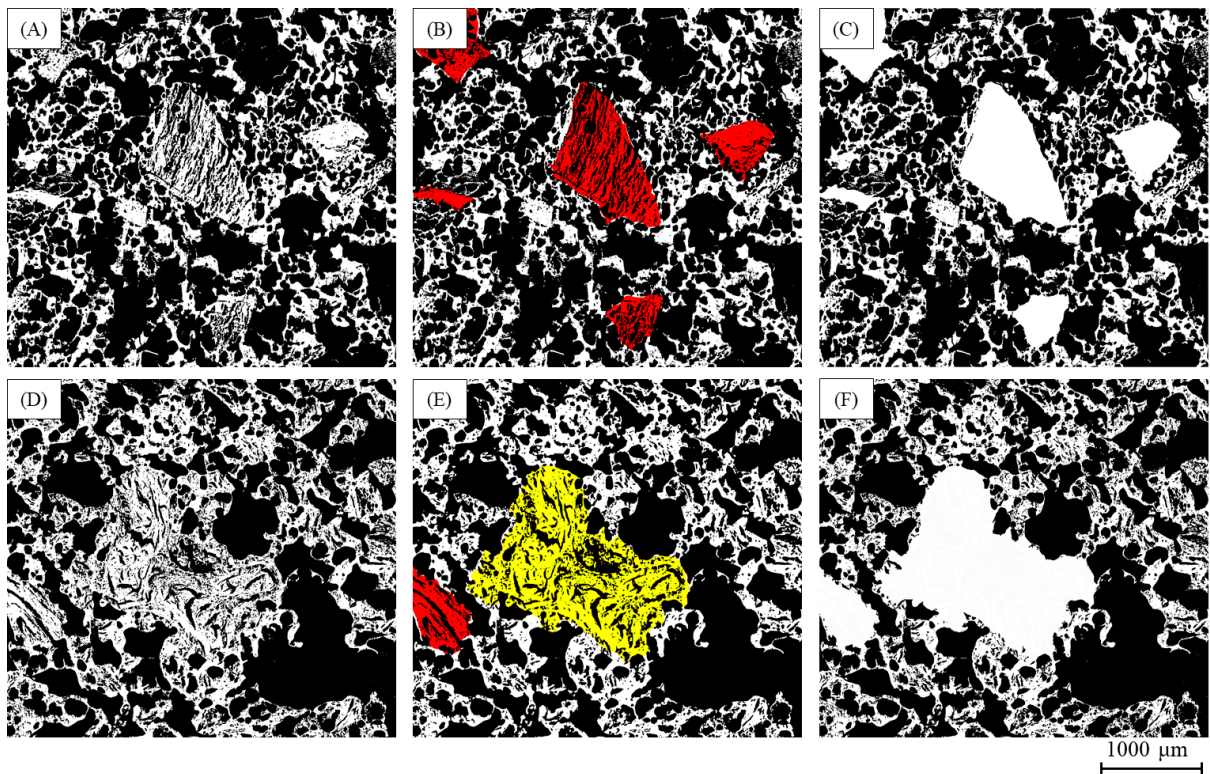
5.7. MICROESTRUTURA POROSA DO COQUE COM SEGMENTAÇÃO DE INERTES

Dois exemplos de RDCI dos coques C_{M1} e C_{MC2} são apresentados nas Figuras 41a e d, respectivamente. A identificação dessas regiões, sem a utilização de polarizador, é possível apenas pelas características de formas. Essas regiões foram destacadas em vermelho (derivadas de macerais do grupo da inertinita) e amarelo (áreas provenientes do aditivo coque de petróleo), nas Figuras 41b e e. As RDCI provenientes de macerais da inertinita (vermelhas) são caracterizadas por áreas densas, com contornos retos e aparente relevo. Essas áreas apresentam poros pequenos, geralmente de baixa circularidade (alongadas) e a interface entre essas regiões inertes e reativas não apresenta uma transição suave. Por outro lado, as RDCI provenientes do

coque de petróleo (amarelas) não apresentam contornos retos e possuem transições com as RDCR mais suaves. Os poros presentes nessas regiões são, assim como para as derivadas de inertinita, aciculares, porém com dimensões geralmente maiores.

Os seguintes efeitos, provenientes das RDCI, são considerados os causadores da supressão da resistência mecânica dos coques: (1) tensionamento interno na microestrutura, dependente principalmente do volume das RDCI (DONSKOI, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2008), (2) heterogeneidade de propriedades mecânicas (ANDRIOPOULOS, *et al.* 2003) e (3) problemas de interface, geralmente ocasionados por má aglutinação das partículas inertes pelas RDCR (BARRIOCANAL, *et al.* 1994 e 1995). Apesar de não serem os únicos parâmetros relevantes, é intuitivo pensar que o tamanho e forma das RDCI, funcionam como amplificadores dos efeitos descritos anteriormente. Por essa razão, como primeira aproximação, sugere-se segmentar as RDCI (como nas Figuras 41C e F) e posteriormente realizar a medidas de tais regiões.

Figura 41 - RDCI provenientes de macerais da inertinita (vermelho) e do coque de petróleo (amarelo).



5.7.1. Caracterização da microestrutura porosa dos coques laboratoriais com segmentação de inertes

Esse item tem como objetivo investigar as relações existentes entre os parâmetros microestruturais, seguindo a metodologia do fluxograma da Figura 20 com segmentação de inertes, e os índices dos ensaios de caracterização mecânica dos coques. Os parâmetros microestruturais referente as RDCR dos coques laboratoriais são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Caracterização microestrutural das RDCR dos coques laboratoriais com segmentação de inertes.

Coque	N (poros/mm ²)	P (%)	D _{eq} (μm)	W (μm)	C (-)	F _{MAX} (μm)	F (-)
C _{A1}	11,9	66,4	257,1	91,5	0,53	312,9	1,58
C _{A2}	12,0	64,4	258,6	111,0	0,63	299,7	1,54
C _{M1}	15,5	44,5	188,7	110,3	0,40	255,6	1,62
C _{M2}	15,1	51,0	219,4	109,2	0,49	280,7	1,61
C _{MC1}	15,8	57,6	212,0	90,4	0,41	274,9	1,60
C _{MC2}	13,0	47,4	212,9	111,1	0,32	283,5	1,63

Para todos os coques analisados foi possível identificar a diminuição do número de poros por área e da porosidade, em comparação com a caracterização sem a segmentação de inertes (Tabela 22). Isso se deve a exclusão da grande quantidade de poros das RDCI, no entanto, por tratarem-se de poros pequenos e aciculares, também ocasionaram o aumento do diâmetro equivalente e circularidade média dos poros. Apesar dessas considerações, os parâmetros obtidos da caracterização com segmentação de inertes da Tabela 27, mantém as mesmas características vistas para a análise sem segmentação (Tabela 22), uma vez que as RDCR são majoritárias no coque. Ou seja, as amostras C_{A1} e C_{A2}, mantiveram-se como coques com alta porosidade e elevado tamanhos de poros, enquanto os coques C_{M1} e C_{MC2} demonstram estruturas pouco porosas, composta de poros pequenos. Por fim, os coques C_{M2} e C_{MC1}, provenientes dos carvões mais adequados para produção de coque, segundo diagrama MOF (DIEZ, *et al.* 2012) e modelo do CBI (Schapiro, *et al.* 1964), apresentam porosidade e tamanho de poros intermediário aos produzidos com carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) e com alta concentração de inertes (M1 e MC2).

Na Tabela 28 são apresentados os parâmetros obtidos da caracterização das RDCI dos coques laboratoriais. Nessa análise, as RDCI com D_{eq} inferior a 160 μm não foram medidas

devido à dificuldade da segmentação manual de regiões tão pequenas, podendo levar a medidas imprecisas.

Tabela 28 - Parâmetros microestruturais das RDCI dos coques laboratoriais estudados.

Coque	A RDCI (%)	D _{eq-I} (mm)	P (mm)	F _{MAX} (μm)	F (-)
C _{A1}	2,0	0,534	2,709	929,5	2,79
C _{A2}	12,6	0,926	14,871	1426,0	3,17
C _{M1}	36,5	1,991	9,505	3244,1	2,41
C _{M2}	8,0	1,039	4,963	1540,9	2,28
C _{MC1}	17,6	1,139	4,918	1561,6	2,03
C _{MC2}	21,0	1,273	5,915	1720,5	1,60

Conforme pode ser observado na Tabela 28 os coques produzidos pelos carvões (M1 e MC2) com maior conteúdo de componentes inertes na composição maceral apresentaram as maiores áreas de RDCI, como esperado. Para todos os coques as áreas ocupadas pelas RDCI foram inferiores àquelas obtidas pela análise da microtextura (regiões denominadas de inclusões na Tabela 18), devido a diferença dos dois tipos de medidas. Como comentado anteriormente, a análise de microtextura é realizada por contagem, sem realizar distinção de dimensões, diferentemente da análise das RDCI da microestrutura, onde áreas inferiores a 160 μm não foram medidas. Portanto, quanto menores forem as RDCI dos coques, maior tende a ser a diferença observada na medida pelas duas técnicas.

Os coques produzidos a partir dos carvões ricos em inertes (M1 e MC2), também geraram os coques com maiores tamanhos de RDCI, com diâmetros equivalentes de 1,991 e 1,273 mm, respectivamente. A relação Feret dessas regiões indica a melhor forma para os inertes do coque C_{MC2}, em comparação com o C_{M1}. Isso porque, conforme comentado anteriormente e observado na Figura 41, as regiões derivadas de coque de petróleo apresentam formas mais regulares que àquelas provenientes de componentes macerais do grupo da inertinita, que possuem forma tipicamente alongadas.

5.7.2. Relação de múltiplos parâmetros microestruturais com segmentação de inertes e a resistência mecânica do coque

Das equações apresentadas na Tabela 25, àquela que exibiu melhor correspondência com os dados desse trabalho foi desenvolvida a partir da relação R8 ($S \propto w/D_{eq}^2$). Essa relação,

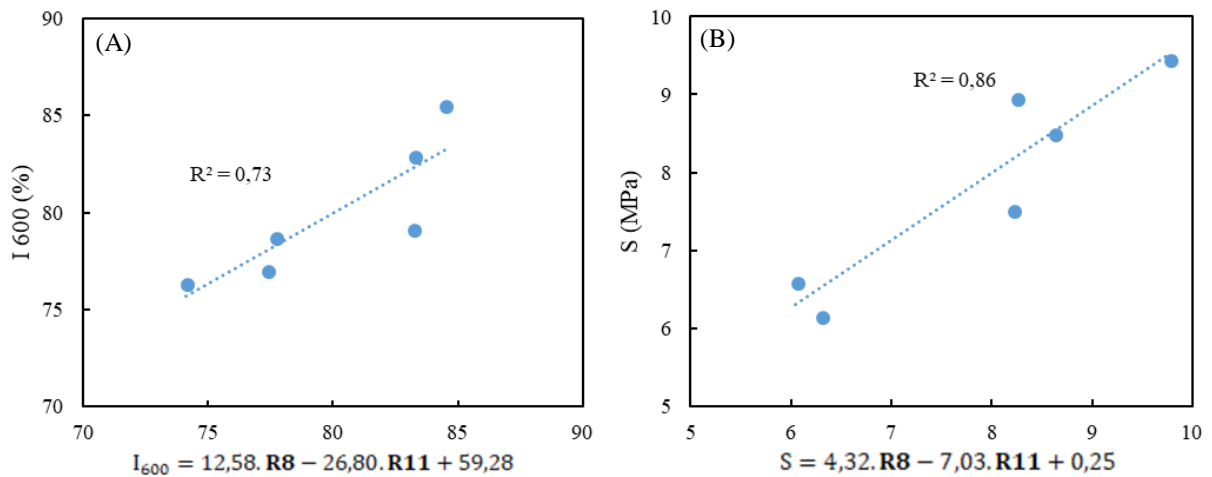
inclusive, mostrou-se adequada para descrever o comportamento mecânico dos coques (excluídos os saturados em inertes), nos ensaios de compressão diametral (Figura 37b) e tamboramento (Figura 38b). A partir da caracterização das RDCI uma nova relação denominada R11 ($S \propto -A_{RDCI} \cdot D_{eq-I}$) é sugerida para incorporar a contribuição dos inertes na resistência mecânica do coque.

A Equação 20 apresenta a forma genérica da relação sugerida para descrever um índice de resistência mecânica dos coques qualquer (RM), a partir das contribuições das RDCR (R8) e RDCI (R11). Onde, a, b e c são ponderadores dos efeitos relativos, diferentes para cada tipo de solicitação mecânica.

$$RM = a \cdot R8 + b \cdot R11 + c \quad (20)$$

Na Figura 42 são apresentadas as relações entre os índices medidos (item 5.1) e calculados, a partir das Equações 21 e 22.

Figura 42 -Relação entre os índices medidos e estimados nos testes de (a) tamboramento e (b) compressão diametral.



$$I_{600} = 12,58 \cdot R8 - 26,80 \cdot R11 + 59,28 \quad (21)$$

$$S = 4,32 \cdot R8 - 7,03 \cdot R11 + 0,25 \quad (22)$$

Onde, $R8 = w/D_{eq}^2$ e $R11 = -A_{RDCI} \cdot D_{eq-I}$.

As correspondências dessas relações aumentaram notavelmente, devido a incorporação do fator relativo às RDCI (R11). A título de comparação, o coeficiente de determinação entre

o índice de tamboramento, apenas com a relação dos parâmetros das RDCR (R8), passou de 0,14 para 0,73, com a incorporação dos parâmetros das RDCI (R11). O coeficiente de determinação entre o índice do ensaio de compressão diametral, também foi acrescido com a introdução do fator R11, passando de 0,70 para 0,86.

Outras informações que podem ser extraídas, consistem nos valores assumidos pelas constantes nas Equações 21 e 22. Primeiramente, pode-se notar que essas relações têm contribuição positiva para o índice dado pela relação R8 e negativa para R11. Isso significa que, quanto maior a relação R8 ($S \propto w/D_{eq}^2$), mais favorecida é a resistência mecânica. Ou seja, quanto maior a espessura das paredes e menor o tamanho dos poros, mais beneficiada é a estrutura com relação ao comportamento mecânico do coque. Isso é coerente com as informações da Tabela 24 e também concordam com trabalhos anteriores (ANDRIOPOULOS, *et al.* 2003; PATRICK, *et al.* 1983). Por outro lado, quanto maior o fator dado pela relação R11 ($S \propto -A_{RDCI} \cdot D_{eq-I}$), maior a deterioração da resistência mecânica. Ou seja, quanto maior a área da matriz carbonosa compostas por RDCI e maior forem essas regiões, maior o efeito depreciador dos inertes na resistência mecânica do coque. Essas informações também são coerentes com as obtidas por outros trabalhos (DONSKOI, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2008).

Além disso, pode-se realizar a comparação dos valores assumidos pelas constantes (a, b e c, da Equação 20), nas Equações 21 e 22. Como para cada ensaio (tamboramento e compressão diametral) a magnitude dos valores são bem distintas, a comparação direta não faz sentido. Ao invés disso, pode-se comparar a razão das constantes a e b (a/b) da Equação 20, para cada uma das Equações 21 e 22. Assim, os módulos dessas razões, são como seguem: 0,47 para I_{600} (Equação 21) e 0,61 para S (Equação 22). Esses resultados indicam que, para o ensaio de tamboramento o peso da contribuição das RDCI é maior que àquele exercido para o ensaio de compressão diametral. Em outras palavras, a presença dos inertes na microestrutura do coque têm maior efeito degradante em solicitações dinâmicas, de abrasão e queda, do que no ensaio estático de compressão diametral.

5.7.3. Regressão multivariada dos parâmetros microestruturais com segmentação de inertes e a resistência mecânica do coque

As relações realizadas nas Figuras 42a-b, basearam-se em equações da literatura, onde foi admitido que a resistência mecânica, para a fração da matriz derivadas de componentes reativos, se relaciona com os parâmetros microestruturais conforme R8 ($S \propto w/D_{eq}^2$). Outra

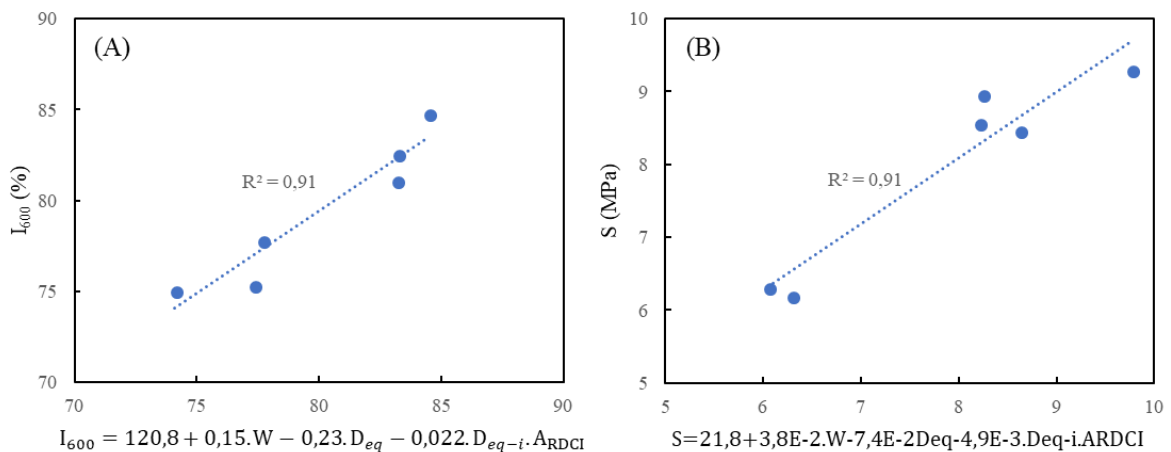
forma de relacionar esses parâmetros microestruturais com os índices dos ensaios de resistência mecânica, é através de regressões multivariadas. Para realizar tais regressões, foi selecionado um parâmetro responsável pela contribuição positiva com a resistência mecânica (espessura de parede), e os parâmetros depresores da resistência mecânica, devido aos poros (tamanho dos poros) e inertes (área e tamanho dos inertes). Assim, as relações entre os índices de resistência mecânica (I_{600} e S) e os parâmetros microestruturais foram encontrados, conforme as Equações 23 e 24.

$$I_{600} = 120,8 + 0,15 \cdot W - 0,23 \cdot D_{eq} - 0,022 \cdot D_{eq-i} \cdot A_{RDCI} \quad (23)$$

$$S = 21,8 + 3,8E^{-2} \cdot W - 7,4E^{-2} D_{eq} - 4,9E^{-3} \cdot D_{eq-i} \cdot A_{RDCI} \quad (24)$$

A forma geral dessas equações tem constantes que somam a contribuição positiva, relacionada a espessura de parede, e negativas, referente ao tamanho dos poros e as volume e tamanho das RDCI. Apesar de tratar-se de equações empíricas, a contribuição de cada parâmetro na resistência mecânica está de acordo com as observações de trabalhos anteriores (DONSKOI, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2008; ANDRIOPOULOS, *et al.* 2003; PATRICK, *et al.* 1983). As relações dos índices dos ensaios de resistência mecânica dos coques, medidos e calculados (Equações 23 e 24), foram realizadas e são apresentas nas Figuras 43a-b.

Figura 43 - Relações entre os parâmetros dos ensaios mecânicos, medidos e calculados pelas regressões multivariadas (a) tamboramento e (b) compressão diametral.



Conforme pode ser observado na Figura 43 a-b, os índices de resistência mecânica a frio dos coques foram relacionados com os parâmetros microestruturais, através das Equações 22 e 23, com acurácia bastante elevada. Os índices de determinação para essas relações foi de 0,91

(coincidentalmente, mesmo valor para ambas), que as caracteriza como correlações muito fortes (HINKLE, *et al.* 2003).

As equações obtidas pelas regressões multivariadas conseguiram descrever o comportamento mecânico dos coques através dos parâmetros microestruturais com boa precisão. No entanto, vale ressaltar que essas relações foram realizadas para um número relativamente limitado de amostras. A expansão da matriz experimental pode ratificar os resultados obtidos e auxiliar nos ajustes das relações.

5.7.4. Relações das áreas críticas à resistência mecânica e os índices dos ensaios de qualidade de coque

No item 5.6.3 foi discutido a relação dos índices dos ensaios mecânicos e os poros críticos, onde a classificação levava em conta o tamanho e a forma dos poros (Figuras 40a-b). Essas relações, no entanto, não mostraram correspondências suficientemente altas para afirmar que tais poros descrevem o comportamento mecânico dos coques nos ensaios avaliados. Mas quando excluído os coques saturados em inertes da análise, as correlações foram significativamente amplificadas (Figuras 40c-d), levando à conclusão que os poros críticos, conforme classificados, podem ser utilizados como parâmetros que descrevem o potencial de falha dos coques não saturados em inertes nos ensaios mecânicos. Entretanto, para que as relações contemplem também os saturados em inertes, outros parâmetros devem ser incorporados às relações. Com vistas a cumprir esse objetivo, a abordagem da quantificação dos poros críticos é ligeiramente modificada, porém mantendo a mesma lógica. Para contemplar os efeitos nocivos ocasionados pelos inertes na microestrutura dos coques, serão utilizados dois critérios de classificação de RDCI como mais críticas a resistência mecânica. Assim, a abordagem da quantificação de áreas de poros críticos, passa a ser, de modo mais generalista, quantificação das áreas críticas totais a resistência mecânica do coque, incluindo poros e RDCI.

A listagem dos parâmetros de classificações das áreas críticas do coque, provenientes dos poros (tamanho e forma), das RDCI (tamanho e perímetro) e totais são descritas a seguir:

1. $A_{D_{eq} > 300}$ = área de poros com $D_{eq} > 300 \mu\text{m}$ (MENG, *et al.* 2017);
2. $A_{C < 0,2}$ = área de poros com $C < 0,2$ (MENG, *et al.* 2017; SAITO, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2011);
3. $A_{F_{max} > 1,5}$ = RDCI com $F_{max} > 1,5 \text{ mm}$ (DONSKOI, *et al.* 2017; KUBOTA, *et al.* 2008);
4. $A_{P > 1000}$ = RDCI com $P > 1000 \mu\text{m}$.
5. $A_{CT-X} = a \cdot A_{D_{eq} > 300} + b \cdot A_{C < 0,2} + c \cdot A_{F_{max} > 1,5} + d \cdot A_{P > 1000}$ onde, a,b,c e d são constantes.

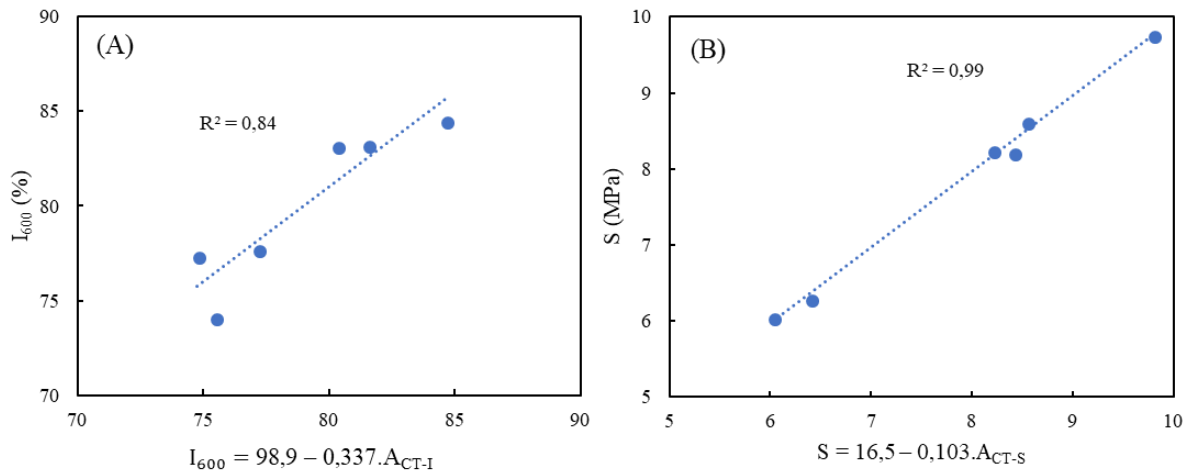
A área crítica total para um dado ensaio x (A_{CT-x}) é dada por uma equação, onde fatores de ponderamento indicam o peso da contribuição de cada tipo de área crítica. Esses fatores dependem, basicamente, do tipo de sollicitação mecânica presente em cada ensaio e podem ser obtidos empiricamente. As Equações 25 e 26, descrevem as áreas críticas totais para os ensaios de tamboramento (A_{C-I}) e compressão diametral (A_{C-S}).

$$A_{C-I} = 1,75. A_{Deq>300} + 1,45. A_{C<0,2} + 1,5. A_{Fmax>1,5} + 2,1. A_{p>1000} \quad (25)$$

$$A_{C-S} = 2,45. A_{Deq>300} + 1,1. A_{C<0,2} + 2,75. A_{Fmax>1,5} + 0,5. A_{p>1000} \quad (26)$$

Uma vez que essas áreas críticas totais têm relação com o potencial de falha dos coques frente uma sollicitação, pode-se utilizar tais áreas para prever os índices de resistência dos coques nos ensaios mecânicos. Para isso, foram realizadas regressões, a partir das Equações 25 e 26, encontrando as equações que melhor descrevem os índices de resistência mecânica a partir das áreas críticas. Nas Figuras 44 a-b são relacionados os índices (I_{600} e S) medidos e estimados, através das Equações 27 e 28.

Figura 44 - Relações entre os índices dos ensaios de resistência mecânica e as (a) Equação 27 – I_{600} e (b) Equação 28 – S .



$$I_{600} = 98,9 - 0,337.A_{CT-I} \quad (27)$$

$$S = 16,5 - 0,103.A_{CT-S} \quad (28)$$

Conforme pode ser observado nas Figuras 44a-b, os índices dos ensaios mecânicos medidos e estimados tiveram boa correspondência, com elevados índices de determinação.

Esses resultados indicam que a estimativa das áreas mais suscetíveis a falha nos ensaios mecânicos pode ser utilizada para descrever, com boa precisão, o comportamento mecânico do coque.

Apesar dessa boa acurácia alguns pontos podem ser discutidos. Primeiramente, através dos valores (pesos) assumidos pelas constantes nas Equações 25 e 26, pode-se notar que as áreas críticas das RDCI, classificadas por perímetro ($A_p > 1000$), têm mais importância para as solicitações do ensaio de tamboramento (abrasão e queda), que no ensaio de compressão diametral. O perímetro das RDCI está relacionado com efeitos de interface entre essas regiões com as RDCR. Esses resultados indicam que a qualidade das interfaces entre as regiões derivadas de componentes reativos e inertes, deve ter maior importância para as solicitações dinâmicas (tamboramento), que estáticas (compressão diametral). No entanto, a descrição de interface apenas pelo perímetro das RDCI é deficitária, uma vez que a qualidade das interfaces é distinta para cada tipo de inerte. Um bom exemplo foi apresentado na Figura 38, em que as interfaces entre as regiões derivadas de compostos reativos e inertes do coque de petróleo são bem mais suaves que aquelas provenientes dos macerais da inertinita. Portanto, o desenvolvimento de um índice que exprima a qualidade das interfaces, provenientes de cada tipo de inerte, pode ser incorporado as relações de maneira a melhorar a descrição do comportamento mecânico dos coques nos ensaios dinâmicos. Ademais, nesse trabalho as RDCI foram segmentadas manualmente, levando a limitações quanto ao tamanho das regiões medidas, além de maior imprecisão nas mesmas. No entanto, a utilização de imagens obtidas em microscópios óticos equipados com polarizador de luz pode facilitar a segmentação dessas regiões, permitindo sua automatização.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo buscou desenvolver uma metodologia de caracterização microestrutural representativa de coques metalúrgico, de forma a entender como as propriedades dos carvões de origem estão relacionadas com os parâmetros microestruturais, bem como, relacionar tais parâmetros com a resistência mecânica dos coques. Os ensaios aplicados nesse estudo mostraram que:

- Os carvões de alta fluidez e alta matéria volátil (A1 e A2) geraram os coques com os mais altos índices de reatividade e piores desempenhos mecânicos entre os estudados.
- O coque produzido a partir do carvão M1, com alta concentração de macerais do grupo da inertinita, apresentou o pior desempenho nos ensaios de tamboramento (a frio e a quente) e reatividade, depois dos coques dos carvões de alta matéria volátil. No entanto no ensaio de compressão diametral, esse coque teve bom desempenho.
- O carvão M2 resultou no coque com os melhores índices em todos ensaios tecnológicos realizados. Esses resultados foram atribuídos as propriedades termoplásticas e petrográficas desse carvão, que o caracterizam como um carvão *prime*.
- Os dois coques produzidos a partir de misturas de carvões (MC1 e MC2) apresentaram bons desempenhos nos testes em geral, ficando atrás apenas do coque produzido pelo carvão *prime* M2.

A caracterização da microtextura dos coques, mostrou, como esperado, que o grau de anisotropia dos domínios é fortemente influenciado pelos *ranks* dos carvões de origem. Ademais, o índice de anisotropia calculado mostrou forte relação com a reatividade dos coques, no qual foi possível verificar que coques com componentes de microtextura menos organizada possuem índices de CRI maiores.

Nesse trabalho também foi demonstraram que a caracterização microestrutural representativa de coques metalúrgicos via microscopia ótica associado a análise de imagens, é possível através da metodologia desenvolvida no *software* ImageJ. As melhores condições experimentais para essa caracterização foram avaliadas, onde verificou-se que:

- Utilizando imagens com magnificação de 50x, a área de análise de 56,8 mm² mostrou-se como a mais adequada, com o melhor compromisso entre representatividade e tempo de processamento de análise.

- As partículas com granulometria entre 19,0 – 22,5 mm, revelaram-se como a faixa de tamanho mais adequada pois preservam melhor a estrutura original dos coques. Além de serem tipicamente produzidas nas usinas siderúrgicas para outros ensaios e apresentar maior praticidade na automatização da análise dessas imagens.
- Utilizando as condições anteriormente descritas, a avaliação de 5 plugs mostrou-se suficiente para obter a caracterização microestrutural representativa do coque.

Os resultados obtidos corroboraram com trabalhos anteriores, que as propriedades dos carvões de origem controlam o desenvolvimento e os parâmetros da microestrutura porosa dos coques, na qual:

- Carvões de alta plasticidade (>1000 ddpm), com alto conteúdo de matéria volátil ($>30\%$) e com índice CBI menor que 1 ($CBI < 1$), resultam em coques de alta porosidade e com poros de tamanho excessivo.
- Carvões de baixa fluidez (< 200 ddpm) e com alta concentração de inerte ($R/I < 1,4$ e $CBI > 1$) geram coques de baixa porosidade e com poros pequenos, no entanto, de forma acicular, caracterizada por baixa circularidade e alta relação Feret.
- Os carvões com fluidez no intervalo de 200 a 1000 ddpm e CBI próximo a unidade, resultam em coques com microestruturas mais adequadas, composta por baixa porosidade, poros pequenos e com bons fatores de forma.

Os coques produzidos em escala piloto, a partir dos mesmos carvões da escala laboratorial, apresentaram microestrutura menos adequada, com porosidade e tamanho de poros muito superiores a seus correspondentes laboratoriais. Esses resultados foram atribuídos a parâmetros operacionais da carbonização na escala piloto, como a densidade de carga.

Relações entre os parâmetros microestruturais, individualmente e combinados, e os índices dos ensaios de resistência mecânica foram avaliadas. A partir dessas avaliações, verificou-se que:

- Nenhum parâmetro microestrutural, individualmente, é capaz de descrever o comportamento mecânico do coque metalúrgico.
- Equações derivadas de relações da literatura não conseguiram descrever o comportamento mecânico dos coques saturados em inertes, uma vez que as

contribuições das regiões derivadas de componentes inertes não são levadas em conta nessas relações.

- Os índices dos ensaios de resistência mecânica mostraram bons coeficientes de correlações com as áreas ocupadas pelos poros mais críticos a resistência mecânica. No entanto, quando avaliados os coques saturados em inertes essas correlações foram reduzidas bruscamente.

A caracterização das regiões derivadas de componentes inertes, permitiu boas correlações com os índices dos ensaios de resistência mecânica e os parâmetros microestruturais, por três abordagens:

- Modificações de equações da literatura, adicionando parâmetros microestruturais relacionados com as contribuições das regiões derivadas de componentes inertes.
- Regressões multivariadas a partir de parâmetros microestruturais das regiões derivadas de componentes reativos e inertes.
- Relações com as áreas mais suscetíveis a falha nos ensaios mecânicos, incluindo poros críticos, por critérios de tamanho e forma, e regiões derivadas de componentes inertes mais críticos, por critérios de tamanho e perímetro.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da experiência obtida ao longo desse trabalho, e dos resultados apresentados e discutidos, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são realizadas:

- Expandir a matriz de carvões avaliados, caracterizando a microestrutura de coques com propriedades distintas aos presentes nesse trabalho.
- Realizar o estudo da adição de diferentes aditivos inertes em uma matriz de carvão, gerando misturas, e avaliar o efeito resultante na microestrutura dos coques produzidos por essas.
- Utilizar imagens obtidas em microscópio ótico com luz polarizada para aumentar a precisão das medidas das RDCI e executar a automatização dessas.
- Desenvolver um índice de qualidade de interface, que possa ser incorporado as relações entre parâmetros microestruturais e índices de ensaios de resistência mecânico do coque.
- Desenvolver relações que descrevam o índice de resistência mecânica a quente dos coques (CSR) a partir de equação matemáticas que levem em conta a contribuição da resistência a frio, dada por parâmetros microestruturais, e reatividade, dada por parâmetros de microtextura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMSKI, C.; MACKOWSKY, M.T. Methoden und Ergebnisse der angewandten Koks mikroskopie, In: Handbitcli der Microskopie in der Technik, V. 2, p. 311. 1952.

AGRA, A.A. *et. al.* Avaliação do efeito da adição de coque de petróleo em termoplasticidade de misturas de carvões contendo carvão nacional. In: 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, ABM Week, São Paulo, SP. 2017.

ALPERN, B.; SOUSA, M. J. L. De. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, p. 3–41. 2002.

ALVAREZ, R. *et. al.* A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive. in cokemaking. [s. l.], 1998.

ANDRIOPOULOS, N.; DUKINO, R.; SAKUROVS, R. The Strength controlling properties of coke and their relationship to tumble drum indices and coal type. In: Australian Coal Association Research Program. Final Report, 2002.

ANDRIOPOULOS, N.; *et. al.* Micro-properties of Australian Coking Coal. In: *ISIJ*, v.43, p.1528-1537. 2003.

BABICH, A. *et. al.* Iromaking, Textbook. Aachen, 2008.

BARBIERI, C.C.T. Avaliação da Combustibilidade de Carvão Brasileiro para Injeção em Altos-Fornos em Simulador de PCI e em Termobalança. 2018. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2018.

BARRIOCANAL, C. *et. al.* The characterization of interfaces between textural components in metallurgical cokes. In: *Fuel*, v. 73, p. 1842-1847. 1994.

BARRIOCANAL, C. *et. al.* The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. In: *Fuel Processing Techonology*. V.45, 1-10. 1995.

Bayer, J.L., Hansen, C.W., (1963), Microstructure variation in pilot oven coke, American Chemical Society 145th national meeting, New York September, 1963.

BENNET, P. *et. al.* Advanced characterization of coke microstructure for use in prediction of coke strength. In: Relatório ACARP. 2012.

BORREGO, A.G. Petrografía y Origen del Carbón. In: Tendencias actuales en la utilización y conversión del carbón, INCAR, 2012. Oviedo.

BP – BRITISH PETROLEUM. 67TH Statistical review of world energy. 2018. Disponível em: www.bp.com.

BRATEK. K; WILK, P. Investigation of Macroporosity of Laboratory Cokes using Mini-MOP Image Analyser. In: Fuel Processing Technology, v26, p.197-208. 1990.

BROWN, S.D.; BIDDULPH, R.B.; WILCOX, P.D. A Strength-Porosity Relation Involving Different Pore Geometry and Orientation. In: Journal of The American Ceramic Society. V. 47, p. 320-322. 1964.

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

CLARKE, D.E.; HAN, B.; PATRICK, J.W. Application of indirect tensile strength tests to metallurgical coke. In: Internacional Conference on Coal Science. p. 588-591. 1991.

COELHO, R.J. *et. al.* Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir das qualidades dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação. In: Revista Escola de Minas, v.57, p. 27-32. 2004.

CORDOVA, M.; MADIAS, J.; BARREIRO, J. Review on Modeling of Coal Blends for Prediction of Coke Quality. In: AISTech 2016 Proceedings. p. 297-309. 2016.

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

D'ABREU, J.C. Estudo Setorial da Siderurgia. “Indicadores da siderurgia brasileira contextualização internacional”. ABM/PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1ª Edição, 2009.

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

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

DUFFY, J. J.; MAHONEY, M. R.; STEEL, K.M. Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation : Part 1 – A study of single coals of various rank. *Fuel*, [s. l.], v. 89, n. 7, p. 1590–1599, 2010.

DUPERRAY P. Observations carried out on quenched blast furnaces in Japan. In: *Rev Metall Cah Inf Technol* v. 86 p, 291–303. 1989.

FERNÁNDEZ, A.M. et. al. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal. In: *Fuel* v. 88, p. 2365-2372.

FLORES, B.D. Estudo do Comportamento Termoplástico do Carvão da Camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) e sua Influência no Processo de Coqueificação. 2018. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FLORES, B.D. Avaliação experimental em forno piloto da influência de um carvão colombiano de alta heterogeneidade e de carvões de alto e baixo volátil na qualidade do coque. 2014. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

FLORES, B.D. et. al. How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality. In: *Fuel Processing Technology*, V. 164, p. 13-23. 2017.

FLORES, I.V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coques produzidos em escala de laboratório. 2014. Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.

FORTIN, F.; ROUZAUD, J. N. Different mechanism of coke microtexture formation during coking coal carbonization. *Fuel*, v. 73, n. 6, p. 795-809, 1994.

FUJITA, H.; HIJIRIYAMA, M.; NISHIDA, S. Gasification reactivities of optical texture of metallurgical cokes. *Fuel*, V. 62, p. 875-879. 1983.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. *Modern Blast Furnace Ironmaking - an introduction*. 2.ed. IOS Press, 2009.

GHOSH, B. et. al. Coke Structures Evaluation for BF Coke Making. In: *Internacional Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2017.

GHOSH, B. et. al. Influence of coke structure on coke quality using image analysis method. In: *Coal Sci Technol*. V.5, p. 473-485. 2018.

GRANT, M.G.K.; CHARKLADER, A.C.D.; PRICE, J.T. Factor affecting the strength of blast furnace coke. In: *Fuel*, v.70, p.181-188. 1991.

GRAY, R.J. A system of coke petrography. In: *Proc. III. Min. Inst*, p.84. 1976.

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

GRIFFITH, A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. In *The Royal Society*. p. 163-198. 1920.

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

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

GUELTON, N.; ROZHKOVA, T.V. Prediction of coke oven wall pressure. *FUEL*, [s. l.], v. 139, p. 692–703, 2015.

GUPTA, S. et al. Characterization of the Origin and Distribution of the Minerals and Phases in Metallurgical Cokes. [s. l.], v. 45, n. 7, p. 303–313, 2007.

HAYS, D.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. An alternative approach to coke strength prediction. In: Fuel, V.68, p. 213-217; 1989.

HAYS, D.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. Pore structure development during coal carbonization. 1. Behaviour of single coals. In: Fuel, v.55, p.297-302. 1976.

HINKLE, D.E; WIERSMA, W; JURIS, S.G. Applied Statistics for the Behavioral Sciences. 5th ed. Boston: Houghton Mifflin; 2003.

HIRAKI, K. *et al.* The Effect of Changes in Microscopic Structures on Coke Strength in Carbonization Process. In: ISIJ v. 51, p. 538-543. 2011.

HUFFMAN. G.P.; HUGGINS, F.E. Reactions and Transformation of Coal Mineral Matter at Elevated Temperatures. In: Reactions and Transformation of Mineral Matter. P. 100-113. Washington, DC, 1986

HUTNY, W.P.; GIROUX, L.; MACPHEE, J.A.; PRICE, J.T. Quality of Coal for Blast-Furnace Injection. In: Blast Furnace Injection Symposium. Cleveland, OH. p. 1-31, 1996.

IAB – INSTITUTO AÇO BRASIL. 2019. Disponível em: www.acobrasil.org.br

JENKINS, B.M. Coke microstructure characterization by opticoal analyser for ACARP project C18043. In: ACARP. 2011.

KNUDSEN, F.P. Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size. In: Journal of The American Ceramics Society. V.42, p.376-387. 1959.

KOBA, K.; SAKATA, K.; IDA, S. Gasification studies of cokes from coals. The effects of carbonization pressure on optical texture and porosity. Fuel, v.60, 1007-1010. 1981.

KOMAKI, I.; ITAGAKI, S.; MIURA, T. Structure and Thermoplasticity of Coal. Nova Science Publishers, inc. New York, 2005.

KOURKOULIS, S.K.; MARKIDES, C.F.; CHATZISTERGOS, P.E. The standardized Brazilian disc test as a contact problem. In: *Internacional Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. v. 47, p. 132-142. 2013.

KOVAL, L.; SAKUROVS, R.; HOCKINGS, K. I600 from the CSR test as a measure of pilot oven coke strength. In: *Ironmaking & Steelmaking*. 2018.

KUBOTA, Y. et. al. Effects of Coal Inertinite Size on Coke Strength. In: *ISIJ*. v. 48, p.563-571. 2008.

KUBOTA, Y. et. al. Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore Structure. In: *ISIJ*, v. 51, 1800-1808. 2011.

KUYUMCU, H.Z. Compacting of coals in cokemaking. In: *New Trends in Coal Conversion*. Woodhead Publishing. Oviedo, Spain. 2019. V.1. p.298-334.

LEONARD, D.C., *et al.* Coke quality requirements of European blast furnace engineers (joint EBFC-Paper). Proc. 3rd European Cokemaking Cong., CRM-VDEh, Gent, Belgium, pp. 1– 10 (also in: *The CokeOven Managers' Association (COMA) Year-Book*, Rotherham, 1997, pp. 279–303). 1996.

LI, K. et. al. The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review. In: *Fuel*, v. 133, p. 194-215. 2014.

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

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

LYNCH, L.J. et al. The molecular basis of coal thermoplasticity. *Fuel*, v. 67, p. 579–583. 1988.

MACHADO, J.G.M. *Estudo de Reatividade e Combustão de Carvões Minerais, Carvão Vegetal e Misturas*. 2009. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.

MACKOWSKY, M.T.;WOLFF, E.M. Microscopic investigations of pore formation during coking. In: *Coal Science-Advances in Chemistrv*. V.55, p. 527. 1966.

MARSH, H.; MENÉNDEZ, R. Mechanisms of formation of isotropic and anisotropic carbons, In: MARSH, H. Introduction to carbon Science, Butterworths, p. 37-73, 1989.

MENÉNDEZ, J.A. et. al. Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking. Influence on Metallurgical Coke Quality. In: Energy & Fuels. V11, p. 379-384. 1997.

MENÉNDEZ, J.A.; *et al.* Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking. Modification of Thermoplastic Properties of Coal. Energy & Fuels. pp 1262-1268, 1996.

MENG, F. *et. al.* Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. In: Powder Technology v320, p. 249-256. 2017.

MIURA, Y.; *et. al.* Coal Blending Theory – Retrospect and Prospect. In: ISIJ, Vol. 21. p: 518-529. 1981

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

MONTIANO, M.G.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Effect of briquette composition and size on the quality of the resulting coke. In: Fuel Processing Technology, v. 148, p. 155-162, 2016.

MORELAND, A.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. The texture and strength of metallurgical coke. In: Journal of materials science. v. 24, p. 4350-4354. 1989.

MOTT, R.A.; WHEELER, R.V. Coke for Blast Furnaces. In: The Colliery Guardian. 1930.

MOTT, R.A.; WHEELER, R.V. The Quality of Coke. In: Chapman & Hall. 1939.

NAITO, M.; TAKEDA, K.; MATSUI, Y. Ironmaking Technology for the Last 100 Years: Deployment to Advanced Technologies from Introduction of Technological Know-how, and Evolution to Next-generation Process. In: ISIJ, v. 55, p. 7-35. 2015.

National Coal Council, 2015. Coal: Past, Present and Future, 5pp. <http://www.nationalcoalcoal.org>.

NISHIOKA, K.; YOSHIDA, S. Strength Estimation of Coke as Porous Material. In: ISIJ, v. 23, p. 387-392. 1983.

NOMURA, S. et. al. The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization. In: Fuel 82, p. 1775-1782. 2003.

NOMURA, S. Recent developments in cokemaking technologies in Japan charging. Fuel Processing Technology, [s. l.], v. 159, p. 1–8, 2017.

NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. Coal blending theory for dry coal charging process. In: Fuel, v. 83, p. 1771-1776. 2004.

NOMURA, S.; THOMAS, M.K. The effect of swelling pressure during coal carbonization on coke porosity. In: Fuel, v. 55, p. 187-194. 1996.

NOMURA, S.N. The development of cokemaking technology based on the utilization of semisoft coking coals.. In: New Trends in Coal Conversion. Woodhead Publishing. Oviedo, Spain. V.1, p.335-365. 2019.

NOMURA, S; ARIMA, T.; KATO, K. Coal Blending theory for dry coal charging process. In: Fuel v.83, 1171-1776. 2004.

NORTH. L.; et. al. Methods of coke quality prediction: A review. In: Fuel, v.219, p. 426-445. 2018.

NYATHI, M.S.; MASTALERZ, M.; KRUSE, R. Influence of coke particle size on pore structural determination by optical microscopy. In: Internacional Journal of Coal Geology. V.118, p.8-14. 2013.

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

PACIORNIK, S.; MAURÍCIO, M. H. P. Digital Imaging. In: Vander-Voort, G. F. (Ed.). ASM Handbook, Metallography and Microstructures. v. 9, p. 368-402. Materials Park – OH, 2004.

PAINAITESCU, C.; PREDEANU, G. Atlas Carbopetrografic. Academiei Române,1999.

PAJARES, J.A.; DÍEZ, M.A., 2014. Coal and coke. In: Reedijk, J. (Ed.), Encyclopedia reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. Elsevier, Waltham, MA, 22pp.

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

PATRICK, J.W.; HANSON, S. Pore Structure of Graphite, Coke and Composites. In: *Handbook of Porous Solids*. V.3, p: 1900-1922. 2002.

PATRICK, J.W.; REYNOLDS, M.J.; SHAW, F.H. Optical anisotropy of carbonized coking and caking-coal vitrains. In: *Fuel*, V. 58, p. 501-509. 1979.

PATRICK, J.W.; SIMS, M.J.; STACEY, A.E. The relation between the strength and structure of metallurgical coke. In: *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 13. p.937-951. 1980.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. The strength of industrial cokes: Part 1. Variability of tensile strength in relation to fissure formation. In: *Fuel*, v 51, p. 81-87. 1972.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. The strength of industrial cokes: Part 3. Tensile strength of blast-furnace cokes. In: *Fuel*, v 51, p. 206-210. 1972.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. The strength of industrial cokes: Part 5. Influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. In: *Fuel*, v 54, p. 213-217. 1975.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. The strength of industrial cokes: Part 6. Further studies of the influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. In: *Fuel*, v 54, p. 256-264. 1975.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E. The strength of industrial cokes: Part 7. Further studies of the influence of additives in a coke-oven charge on the tensile strength of coke. In: *Fuel*, v 57, p. 258-264. 1978.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E.; WILKINSON, H.C. The strength of industrial cokes: Part 2. Tensile strength of foundry cokes. In: *Fuel*, v 51, p. 174-179. 1972.

PATRICK, J.W.; STACEY, A.E.; WILKINSON, H.C. The strength of industrial cokes: Part 4. The influence of carbonizing conditions on the tensile strength. In: *Fuel*, v 52, p. 27-31. 1973.

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

PATRICK, J.W.; WALKER, A. Preliminary studies of the relation between the carbon texture and the strength of metallurgical coke. In: Fuel, v.64, p. 136-138. 1985.

PATRICK, J.W.; WALKER, A. The relation between vitrain properties and the development of optical anisotropy during carbonization. In: Fuel, V.70, p.465-470. 1991.

PITT, G.J.; HARVEY, S. Test of image analyzing computer for the assessment of coke texture. In: Nacional Coal Board. p.221. 1972.

POHLMANN, J.G. Avaliação da Combustibilidade e Reatividade de Biomassas Termicamente tratadas e carvões com vistas à injeção em Altos-fornos. 2014. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.

PRICE, J.T.; et. al. Minerals in Coal and High Temperature Properties of Coke. 1994. Ironmaking conference proceedings. P. 79-87., 1994.

PUSZ, S. et. al. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. In: Internacional Journal of Coal Geology, V. 77, p. 356-362. 2009.

PUSZ, S. et. al. The dependence of physical structure of a coal heated in a coking chamber on non-uniform distribution of a temperature. In: Internacional Journal of Coal Geology. V. 82, p.125-131. 2010.

RAGAN, S.; MARSH, H. A critique of industrial methods of measurement of strength of metallurgical coke. In: J. Phys. D: Appl. Phys, 13. p. 983-993. 1980.

READ, R.B.; REUCROFT, P.H.; LLOYD, W.G. Rheological properties of selected bituminous coals. Fuel 64: 495-500. 1985.

RUIZ, I.S.; DIEZ, M.A.; RUBIERA, F. Coal. In: New Trends in Coal Conversion. Woodhead Publishing. Oviedo, Spain. 2019. V.1. p.1-30.

RYSHKEWITCH, E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia. In: Journal of The American Ceramic Society. V.36, 65-68. 1953.

SAITO, Y. et. al. Effect of Meso-scale Pore Structure on Coke Strength. In: Journal of the Japan Institute of Energy, 96. p. 93-101. 2017.

SAITO, Y. *et. al.* Image Recognition Method for Defect on Coke with Low-quality Coal. In: ISIJ, v.54, p. 2512-2518. 2014.

SAKUROVS, R. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. [s. l.], v. 79, p. 379–389, 2000.

SAKUROVS, R.; BURKE, L. Influence of gas composition on the reactivity of cokes. In: Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1220-1224. 2011.

SASAKI, K. *et. al.* Investigation of Quenched No. 2 Blast Furnace at Kokura Works. In: ISIJ V. 62, p. 580-591. 1976.

SATO, H.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. In: Fuel, v. 77, p. 1203-1208. 1998.

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

SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J. Relation of coke structure to reactivity, Blast Furnace and Steel Plant, 51, pp. 273–280. 1963.

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

SHARMA, R. *et. al.* Effect of coke Micro-Textural and Coal Petrographic Properties on Coke Strength Characteristics. In: ISIJ, V. 45, p. 1820-1827. 2005.

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

SIMMERSBACK, O. Grundlagen der Koks-Chemie, In: *end*, v.2, p.243. 1914.

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

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

STEEL, K.M. *et. al.* Use of rheometry and micro-CT analysis to understand pore structure development in coke. In: Fuel Processing Technology. V. 155, p.106-113. 2017.

TOISHE, A. *et. al.* Quantitative Evaluation for Relationship between Development of Pore Structure and Swelling of Coal in Carbonization of Single Coal Particle. In: ISIJ, v.53, p.1739-1748. 2013.

UCHIDA, A. *et. al.* Quantitative Evaluation of Effect of Hyper-coal on Ferro-coke Strength Index. In: ISIJ, V. 53, p. 403-410. 2013.

ULHÔA, M.B. Modelos de Previsão de Resistência do Coque. In: ULHÔA, Murilo B. Carvão Aplicado à Fabricação de Coque de Alto Forno. São Paulo: ABM, 2003. p.200-212.

VALIA, H.S. Nonrecovery and Heat recovery cokemaking technology. In: New Trends in Coal Conversion. Woodhead Publishing. Oviedo, Spain. 2019. V.1. p.265-292.

VAN KREVELEN, D.W.; HUNTJENS, F.J.; DORMANS, H.N.M. Chemical structure and properties of coal. XVI. Plastic behavior on heating. Fuel 32: 462-475. 1956.

VOGT, D.; DEPOUX, M. Coke reactivity prediction by texture analysis, Fuel Process. Technol. 24. pp. 99–105. 1990.

WAKELIN, D.H. The Making, Shaping and Treatin of Steel: Ironmaking Volume: 11th Ed. AISE. Foundation, 1999.

WILLMERS, R.R.; STACEY, A.E. Coke structural analysis. The structure of Teesside experimental cokes. In: British Steel Corporation. 1973.

WILLMERS, R.R.; STACEY, A.E. Coke structural analysis. The use of Quantimet 720. In: British Steel Corporation. 1974.

WINAN, R. E.; CRELLING, J. C. Chemistry and characterization of coal macerals. v 252, 1984.

XING, X. *et. al.* Effect of charcoal addition on the properties of a coke subjected to simulated blast furnace conditions. Fuel Processing Technology, v. 157, p. 42-51. 2017.

XING, X. *et. al.* Effect of coal properties on the strength of coke under simulated blast furnace conditions. In: Fuel,v. 237, p. 775-785. 2019.

XING, X. et. al. Macrostrength and pore structure of coke subjected to gasification and annealing under blast furnace conditions. In: AISTech Conference Proceedings. p. 1-12. United States: AISTech. 2015.

YAMAZAKI, Y. Gasification reactions of metallurgical coke and its application – improvement of carbon use efficiency in blast furnace. In: YONGSEUNG Y. Gasification for Practical applications. InTech. 2012. Pp. 51-84.

ZHANG, Y *et al.* Effects of stamp-charging coke making on strength and high temperature thermal properties of coke. In: Journal of Environmental Sciences, v. 25, p. 190–195, 2013.

TRABALHOS PUBLICADOS

AGRA, A.A. *et. al.* Avaliação do efeito da adição de coque de petróleo em termoplasticidade de misturas de carvões contendo carvão nacional. In: 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, ABM Week, São Paulo, SP. 2017.

AGRA, A.A. *et. al.* Uso de coque de petróleo como aditivo em mistura de carvões coqueificáveis: avaliação da fluidez e dilatação das misturas. In: V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, CBCM. Criciúma, SC. 2017.

AGRA, A.A. *et. al.* Microestrutura do coque: desenvolvimento de análise quantitativa via microscopia ótica associada a análise de imagem. In: 48º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, ABM Week, São Paulo, SP. 2018.

AGRA, A.A. *et. al.* Coke microstructure - sample preparation and image analysis via ImageJ. In: 8th International Council for Scientific and Technical Information (ICSTI), Schloss Schönbrunn, Apothekertrakt, Vienna, 2018.