

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia  
Departamento de Metalurgia

AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO COQUE  
E SUA CORRELAÇÃO COM A RESISTÊNCIA MECÂNICA

**Anderson Nicolodi**

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Eduardo Osório

Porto Alegre  
2018

### CIP - Catalogação na Publicação

Nicolodi, Anderson  
Avaliação da microestrutura do coque e sua  
correlação com a resistência mecânica / Anderson  
Nicolodi. -- 2018.  
65 f.  
Orientador: Eduardo Osório.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de  
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto  
Alegre, BR-RS, 2018.

1. Coque. 2. Siderurgia. 3. Análise de imagens. 4.  
Porosidade. I. Osório, Eduardo, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente ao professor Eduardo Osório pela orientação, confiança e amizade.

Ao professor Antônio Cezar Faria Vilela pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisas do Laboratório de Siderurgia da UFRGS.

Aos grandes amigos engenheiro Anderson Azevedo Agra e Dr. Bruno Deves Flores pela parceria desenvolvida nos trabalhos de pesquisa e pela contribuição em discussões para realização do presente trabalho.

Aos meus pais Juarez Nicolodi e Cleide Marisa Bianchetti Nicolodi pelo apoio e por tornarem possível a realização dessa conquista.

A minha namorada Sabrina Nuñez Gonçalves pela amizade, companheirismo e por todo apoio durante a minha graduação.

A Gerdau Açominas, em especial ao engenheiro Guilherme Liziero Ruggio da Silva pelo incentivo a este estudo.

A toda equipe de pós-graduação e bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Siderurgia da UFRGS pela contribuição e cooperação.

Aos meus colegas de graduação, em especial ao amigo Guilherme Pilotto Montagna e Matheus Frederico Rückert, pelos anos de parceria dentro e fora da universidade.

A todos que participaram de forma direta ou indireta do meu caminho ao longo dos anos, meu sincero obrigado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	IX
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XII
1.0 INTRODUÇÃO .....	1
2.0 OBJETIVOS .....	3
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Alto-forno .....	5
3.2 Carvão e coque na indústria siderúrgica .....	6
3.3 Microestrutura porosa de coque e sua relação com resistência mecânica ...	12
3.3.1 Relação entre parâmetros microestruturais e resistência mecânica .	15
3.3.2 Influência de inertes na microestrutura porosa do coque e sua relação com resistência mecânica.....	21
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
4.1 Carvões .....	24
4.2 Coqueificação em escala laboratorial .....	26
4.3 Caracterização do coque .....	27
4.4 Caracterização da microestrutura porosa do coque – Microscopia ótica e análise de imagem.....	30
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 Caracterização do coque .....	34
5.1.1 Rendimento e composição dos coques.....	34
5.1.3 Avaliação da resistência mecânica a frio – Shatter Test .....	35
5.1.4 Avaliação da resistência mecânica a frio – Tambor I .....	36

5.1.5	Avaliação da reatividade e resistência mecânica após a reação – CRI/CSR .....	36
5.1.6	Ensaio de compressão diametral .....	38
5.2	Caracterização da microestrutura porosa do coque .....	39
5.2.1	Influência das propriedades dos carvões de origem.....	41
5.3	Relações entre resistência mecânica e microestrutura porosa .....	42
5.3.1	Porosidade e regressão multivariada.....	42
5.3.2	Modelos de correlação da literatura .....	44
5.3.3	Poros críticos à resistência mecânica .....	45
6.0	CONCLUSÕES .....	47
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49
9.0	NORMAS TÉCNICAS.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Principais rotas de produção do aço.....	4
Figura 3.2	As zonas de um alto-forno .....	6
Figura 3.3	Diminuição do coke rate ao longo do tempo .....	10
Figura 3.4	Correlação entre porosidade e a resistência à compressão do coque .....	14
Figura 3.5	Correlação entre a razão espessura média de parede por tamanho médio de poro com a resistência à compressão do coque .....	16
Figura 3.6	Comparação entre resistência mecânica à compressão e sua estimativa calculada conforme Equação 3.4.....	17
Figura 3.7	Correlação entre o parâmetro S e KIC .....	18
Figura 3.8	Correlação entre o parâmetro S+ e a resistência à compressão diametral ....	19
Figura 3.9	Correlação entre poros de baixa circularidade e resistência mecânica a frio.	20
Figura 3.10	Correlação entre circularidade média dos poros e resistência mecânica a frio (A: circularidade média simples, B: circularidade ponderada por área de poro) .	20
Figura 3.11	Influência do teor de inertes no parâmetro de resistência S.....	22
Figura 3.12	Influência do tamanho de inerte na resistência mecânica .....	23
Figura 3.13	Correlação entre comprimento total de interface de inerte e resistência mecânica à frio .....	23
Figura 4.1	Amostragem dos carvões. ....	25
Figura 4.2	Forno de coqueificação em escala laboratorial. ....	26
Figura 4.3	Corte esquemático da retorta inserida no forno. ....	26
Figura 4.4	Perfil térmico do processo de coqueificação.....	27
Figura 4.5	Tambor tipo I utilizado na realização dos testes Tambor I e CSR.....	29
Figura 4.6	Desenho esquemático da vista frontal e lateral dos corpos de prova. ....	30
Figura 4.7	Sequência de etapas de segmentação prévias a obtenção dos parâmetros microestruturais (A: imagem de input, B: segmentação por threshold e C: segmentação por watershed). ....	32

Figura 5.1	Índices de resistência mecânica a frio I600.....	36
Figura 5.2	Índices de reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR)....	37
Figura 5.3	Microestrutura porosa e inerte .....	41
Figura 5.4	Influência das propriedades dos carvões que deram origem ao coque .....	42
Figura 5.5	Influências dos poros críticos à resistência mecânica .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Parâmetros utilizados na realização de ensaios de compressão diametral .....	12
Tabela 4.1	Nomenclatura e caracterização dos carvões utilizados .....	24
Tabela 4.2	Parâmetros microestruturais avaliados .....	33
Tabela 5.1	Rendimento e composição dos coques .....	34
Tabela 5.2	Índices obtidos no <i>Shatter Test</i> .....	35
Tabela 5.3	Média e desvio padrão da resistência mecânica obtida no ensaio de compressão diametral .....	38
Tabela 5.4	Caracterização da microestrutura porosa dos coques .....	39
Tabela 5.5	Caracterização dos poros críticos a resistência mecânica .....	40
Tabela 5.6	Regressões lineares entre porosidade e índices de ensaios de resistência mecânica .....	42
Tabela 5.7	Parâmetros da regressão multivariada .....	43
Tabela 5.8	Correlações obtidas em equações propostas na literatura .....	45



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área;
AF	Alto-forno;
AV	Alto volátil;
C	Circularidade;
CRI	Coke reactivity index – Índice de reatividade do coque;
CSR	Coke strength after reaction – Resistência mecânica do coque após reação;
D	Tamanho médio de poro;
D <sub>eq</sub>	Diâmetro equivalente;
D <sub>eqM</sub>	Diâmetro equivalente médio;
DI <sup>150</sup> <sub>15</sub>	Resistência mecânica a frio em ensaio de tamboramento (JIS K 2151);
DP	Desvio padrão;
F <sub>max</sub>	Diâmetro máximo de Feret;
F <sub>min</sub>	Diâmetro mínimo de Feret;
GF	Geração de finos;
I <sub>600</sub>	Resistência mecânica a frio em ensaio de tambor tipo I;
K <sub>1C</sub>	Tenacidade à fratura em deformação plana;
l	Comprimento;
M40	Resistência mecânica a frio em ensaio de tamboramento (ISO 556);
MC	Mistura de carvões;
MF	Máxima fluidez;
MV	Médio volátil;
MV <sub>bs</sub>	Matéria volátil na base seca;
n	Número de amostras;

N	Número de poros por mm <sup>2</sup> ;
P	Carga aplicada;
p	Porosidade;
PCI	Pulverized coal injection – Injeção de carvão pulverizado;
RTM	Redução do tamanho médio de partículas;
S	Parâmetro microestrutural S;
S+	Parâmetro microestrutural S+;
TMA	Tamanho médio de partículas antes do Shatter Test;
TMD	Tamanho médio de partículas pós Shatter Test;
V	Velocidade;
W	Espessura média de parede;
Ø	Diâmetro;
η	Rendimento;
σ	Resistência à compressão diametral.

## RESUMO

Coques metalúrgicos devem possuir elevada resistência mecânica para exercer as funções requeridas nos altos-fornos. A resistência mecânica do coque é fortemente influenciada pela microestrutura porosa, que pode ser compreendida como a relação entre os poros e a matriz carbonosa do material. Neste trabalho buscou-se caracterizar coques laboratoriais através de uma metodologia de microscopia ótica associada à análise de imagem e avaliar as relações com a resistência mecânica dos coques em diferentes ensaios. Para atingir esses objetivos foram realizadas coqueificações em escala de laboratório a partir de 6 amostras, 4 de carvão e 2 misturas de carvões. Os carvões/misturas selecionados possuem propriedades distintas visando gerar coques com qualidades diversas. Os coques gerados foram caracterizados quanto à análise imediata, reatividade (CRI) e resistência mecânica (teste de queda, tamboramento, compressão e CSR). Em paralelo, amostras de coque foram preparadas visando utilização no microscópio ótico. A obtenção dos parâmetros microestruturais foi realizada através de uma metodologia desenvolvida pelo Laboratório de Siderurgia da UFRGS, no software de análise de imagem ImageJ. Os parâmetros microestruturais obtidos pela técnica são porosidade, diâmetro equivalente dos poros, circularidade e número de poros por área. Uma classificação quanto a qualidade dos poros foi sugerida, utilizando como critério o tamanho e a forma dos poros. Foi observado que as propriedades termoplásticas dos carvões governam a geração da microestrutura dos coques. Observou-se uma relação positiva entre essas propriedades dos carvões (matéria volátil e a fluidez) e a formação de grandes poros no coque, enquanto o conteúdo elevado de materiais inertes na composição maceral dos carvões contribui para a formação de poros de baixa circularidade. Foram testadas equações propostas na literatura que relacionam propriedades microestruturais com a resistência mecânica, além disso, foi verificada a relação com a resistência mecânica da classificação de poros críticos. É possível relacionar as propriedades microestruturais do coque e sua resistência mecânica de forma satisfatória para coques gerados a partir de carvões/misturas não saturados em inertes (< 30%). Os resultados apontam para a necessidade de um estudo aprofundado sobre a influência dos inertes na resistência mecânica dos coques.

Palavras-chave: Coque; carvão; microestrutura; porosidade; poro; resistência mecânica; microscopia ótica; análise de imagens.

## ABSTRACT

Metallurgical coke must have high mechanical strength to perform the required functions in the blast furnace. The mechanical strength of the coke is strongly influenced by the porous microstructure, which can be understood as the relationship between the pores and the carbonaceous matrix of the material. The aim of this study was to characterize laboratorial cokes using an optical microscopy associated with image analysis methodology and to evaluate its relationships with coke mechanical strength evaluated by different tests. In order to achieve these objectives, laboratorial cokes were produced from 4 coals and 2 coal blends. The selected coals/blends have different properties in order to generate cokes with different quality. Coke characterization was carried out by proximate analysis, reactivity test and mechanical strength tests (shatter, tumbler, compression test and CSR). In parallel, coke samples were prepared for optical microscopy. The microstructural parameters were obtained through a methodology developed by the Ironmaking & Steelmaking Laboratory (LaSid) from UFRGS, which uses the ImageJ image analysis software. The microstructural parameters obtained by the technique are porosity, pore diameter, circularity and number of pores per area. A classification of pore quality was suggested, using pore size and shape as a criterion. It was observed that the thermoplastic properties of the coals rule the generation of the microstructure of the coke. It was observed a positive relationship of these coal properties (volatile matter and fluidity) and the formation of large pores on coke, while the high content of inert materials in the maceral composition of the coals contributes to the formation of pores of low circularity. Equations proposed in the literature that relate microstructural properties and coke mechanical strength were tested, in addition, it was verified the relationship of coke mechanical strength and a proposed classification of coke critical pores. It is possible to relate coke microstructural parameters and its mechanical strength satisfactorily for coke produced from coals/blends not saturated in inerts components (<30 %). The results point out to the need of a future study on the influence of inerts on coke mechanical strength.

Keywords: Coke; microstructure; porosity; pore; mechanical resistance; optical microscopy; image analysis.

## 1.0 INTRODUÇÃO

No processo de produção de ferro-gusa em altos-fornos, o coque metalúrgico é utilizado como uma matéria-prima fundamental, visto que exerce uma série de funções. Dentro dessas funções se destaca a função estrutural, onde o material sustenta a carga metálica e fornece um leito permeável a passagem de gases ascendentes no alto-forno. É essa função que torna o coque um material insubstituível no processo, visto que nenhuma outra matéria-prima redutora consegue atender a resistência mecânica necessária ao processo. No Brasil, o consumo total de carvão pelo setor siderúrgico em 2016 foi de 14,2 milhões de toneladas, dos quais aproximadamente 75% foram utilizados para produção de coque metalúrgico (Anuário Estatístico, 2017).

Além da importância técnica do coque, o processo de coqueificação a partir de carvões minerais tem grande impacto na siderurgia devido ao elevado preço dos carvões. Em algumas usinas, somente o custo para adquirir as matérias-primas da fabricação do coque atingem mais de 40% do valor total de produção do ferro-gusa (Coelho et al. 2004). Este elevado custo está associado à redução na disponibilidade de carvões coqueificáveis de alta qualidade nas reservas mundiais e também ao fato das usinas siderúrgicas brasileiras importarem 100% dos carvões coqueificáveis. Apesar de possuir reservas de carvões coqueificáveis (Flores, 2018).

Para reduzir o custo do processo busca-se então realizar misturas de carvões, com propriedades diferentes, e por vezes adições de materiais alternativos. Assim, para estimar e avaliar a qualidade dos coques gerados por estas misturas foram desenvolvidas uma série de metodologias que hoje são empregadas rotineiramente dentro da indústria siderúrgica. No entanto, as metodologias empregadas apontam apenas a qualidade do coque, sem permitir ao engenheiro identificar quais as alterações que podem ser realizadas na mistura para melhorá-la. Além disso, os testes de qualidade de coque, especialmente no que diz respeito à resistência mecânica, apresentam um caráter empírico que apesar de prover resultados comparativos satisfatórios para a prática industrial, carecem de informações sobre as propriedades reais deste material.

Sabe-se que a resistência mecânica está intimamente associada à microestrutura porosa do coque, que é compreendida como a distribuição espacial dos vazios e matriz carbonosa. No entanto, sabe-se que para materiais porosos com mais de 5 % de porosidade, além da

porosidade, parâmetros da forma e do tamanho dos poros influenciam na resistência mecânica (Brown et al. 1964). Entre as ferramentas de estudo de porosidade, apenas a microscopia ótica associada à análise de imagens permite a caracterização destes parâmetros. Sendo assim, esse conjunto de técnicas pode permitir o desenvolvimento de métodos robustos de avaliação de qualidade de coque. Devido à elevada heterogeneidade do coque, há uma demanda por grande capacidade de processamento de dados por computadores. Diferentemente dos estudos iniciais na década de 70 e 80, atualmente é possível realizar processamento de dados em maior quantidade de imagens de forma a obter uma análise estatisticamente significativa. Além disso, estudos de microestrutura de coque realizados até agora utilizam ferramentas de análise de imagem comerciais e fechadas, o que dificulta o acesso a pesquisadores e engenheiros.

## 2.0 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Este trabalho buscou caracterizar coques laboratoriais através de uma metodologia de microscopia ótica associada à análise de imagem desenvolvida no Laboratório de Siderurgia da UFRGS e avaliar as relações entre os parâmetros microestruturais e a resistência mecânica do coque.

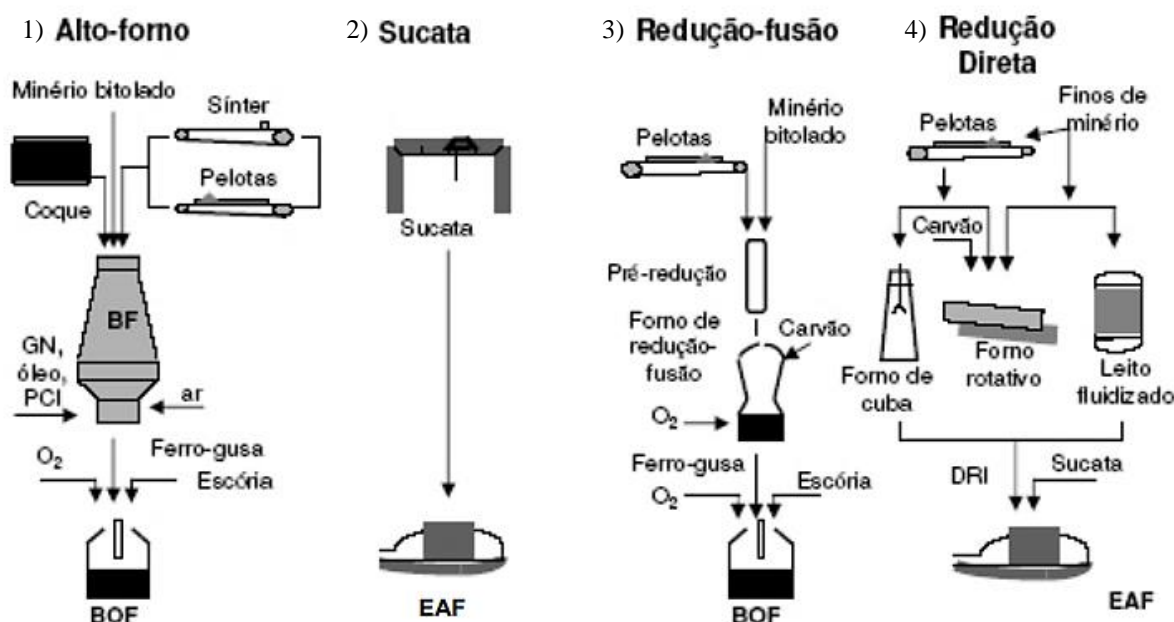
### Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização dos coques laboratoriais por ensaios de resistência mecânica (a frio e a quente), reatividade ao CO<sub>2</sub> e análise imediata.
- Verificar a influência das propriedades dos carvões de origem nos parâmetros microestruturais dos coques produzidos
- Comparar a influência dos diferentes parâmetros microestruturais na resistência mecânica a partir de regressão multivariada.
- Testar equações da literatura que relacionam parâmetros microestruturais com a resistência mecânica obtida no ensaio de compressão diametral de coque.
- Propor uma classificação de qualidade de poros, buscando mostrar como os poros mais críticos para a resistência mecânica influenciam nos índices dos ensaios realizados.

### 3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A siderurgia é um conjunto de tecnologias empregadas na fabricação de aços. As principais rotas de fabricação de aço são apresentadas na Figura 3.1. As rotas 1, 3 e 4 caracterizam as chamadas usinas integradas, nestas usinas o processo inicia na etapa de redução, onde é obtido o ferro primário que posteriormente é utilizado na fabricação do aço. Já a rota dois caracteriza as usinas semi-integradas, nas quais não há etapa de redução e o aço é obtido principalmente a partir de ferro secundário, isto é, sucata.

Figura 3.1 – Principais rotas de produção do aço



Em 2016 foram produzidas no Brasil 31,3 Mt de aço bruto e 29,6 Mt de ferro-gusa, sendo que aproximadamente 83% da produção de aço foram realizada via altos-fornos (AF) a coque instalados em usinas integradas (Anuário Estatístico, 2017). Estes dados expõem a magnitude e importância desta rota e deste reator metalúrgico no Brasil. Mundialmente o cenário é muito semelhante, motivando anualmente uma grande quantidade de estudos visando diretamente ou indiretamente o AF e suas matérias-primas. O prognóstico é de que o cenário perdure por muito tempo ainda, pois é muito difícil substituir a grande produtividade aliada ao baixo custo obtido em alto-forno por fornos de redução alternativos.

A rota via AF se caracteriza por um elevado consumo de carvão. No Brasil o consumo total de carvão pelo setor siderúrgico em 2016 foi de 14,2 milhões de toneladas, dos quais



aproximadamente 75% foram utilizados para produção de coque metalúrgico e o restante na forma de finos para injeção em PCI (*pulverized coal injection*) (Anuário Estatístico, 2017).

### 3.1 Alto-forno

O AF é o principal reator utilizado para realizar a redução de minérios de ferro na siderurgia, sendo que esse se caracteriza por trabalhar em contra corrente (aplicação de sopro de ar pré-aquecido que se desloca no sentido oposto da carga). Nesse reator ocorre a conversão dos óxidos de ferro em ferro metálico e sua fusão. As principais matérias-primas utilizadas são: minério de ferro (na forma de pelotas, sínter ou minério bitolado), fundentes e um material carbonoso redutor. Tipicamente o material carbonoso redutor utilizado é o coque, contudo, em altos-fornos projetados em menor escala, este material também pode ser o carvão vegetal. As matérias-primas citadas são carregadas no topo do AF e descendem lentamente ao longo do mesmo. Na sequência deste trabalho sempre que for citado AF se tratará do AF a coque.

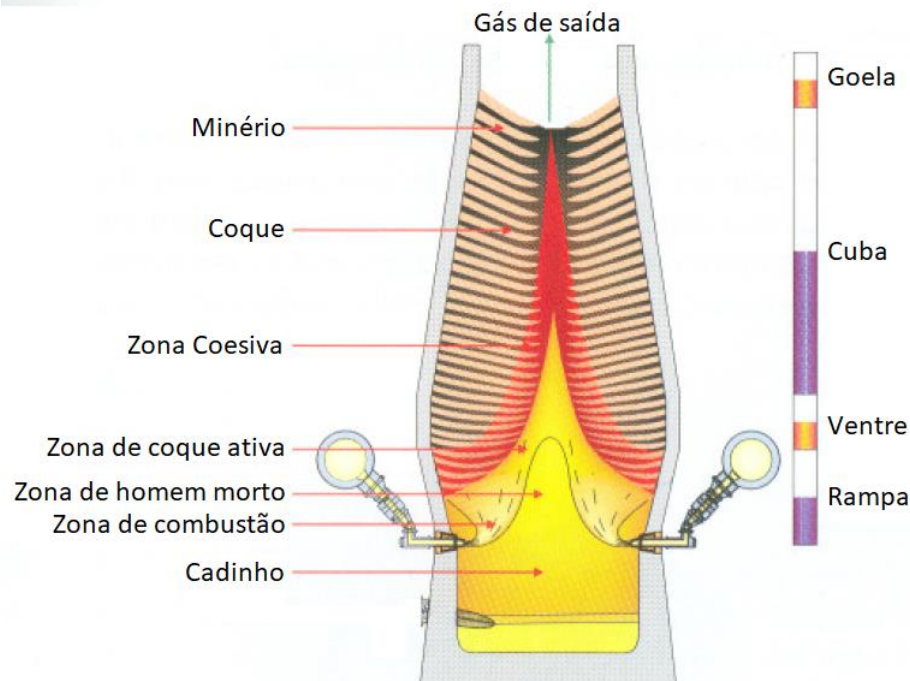
No processo do AF, minério e coque são carregados intercaladamente formando camadas discretas e separadas ao longo do equipamento. Estudos realizados em AFs congelados mostraram que estas camadas permanecem assim até que as temperaturas sejam suficientemente altas para ocorrer amolecimento e fusão das matérias-primas, sendo esse local denominado de zona coesiva. Um esquema ilustrativo do AF e suas zonas é apresentado na Figura 3.2.

Em conjunto ao ar soprado, em alguns AFs é realizada a injeção de finos de carvão nas chamadas ventaneiras, tecnologia denominada PCI que apresenta como principal atrativo a diminuição do coque necessário para produzir uma tonelada de ferro-gusa (*Coke Rate*).

Cada vez mais são utilizados agentes redutores auxiliares no processo, como por exemplo, os finos de carvão injetados. No entanto com esse uso a temperatura de chama na saída das ventaneiras é reduzida e para compensar é comum a prática de enriquecimento em O<sub>2</sub> do ar soprado no equipamento (Geerdes *et al.*, 2004).

No interior do AF as reações de redução ocorrem majoritariamente através do contato com o gás CO que é gerado pela gaseificação dos agentes redutores. Após a completa redução, o metal formado começa a enriquecer em carbono e se tornar líquido. Os produtos obtidos no AF são o ferro-gusa e a escória, que devido à diferença de densidade são facilmente separados no final do processo.

Figura 3.2 – As zonas de um alto-forno



Fonte: adapta do de Geerdes *et al.*, 2004

O ferro-gusa é uma matéria-prima rica em ferro, mas também possui outros elementos como carbono, enxofre, silício, manganês e fósforo. Após sua obtenção ele pode passar por estações de pré-tratamento de gusa onde serão reduzidos os níveis de Si, P e S, e posteriormente nas próximas etapas do processo siderúrgico na aciaria onde será convertido em aço.

A escória por sua vez, é um subproduto do processo que possui composição variada, sendo majoritariamente composta pelos óxidos CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e outros em menores concentrações. Em função dessa composição, a escória então é utilizada como matéria prima na fabricação de cimento, bases de estrada, asfalto ou agregados de concreto.

### 3.2 Carvão e coque na indústria siderúrgica

O carvão é definido como uma rocha sedimentar combustível que possui uma natureza basicamente orgânica com compostos cujo principal elemento é o carbono, além de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. A origem desta rocha data milhões de anos atrás, sendo formada a partir da deposição e soterramento de matéria orgânica, que lentamente se transforma por fenômenos biológicos, físicos, químicos e físico-químicos.

A formação do carvão ocorre pela progressão ao longo do tempo na transformação de turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito. O nível de avanço nessa sequência é definido como grau de carbonificação ou *rank*. O aumento de rank de um carvão

está ligado a transformações de sua estrutura química, que se enriquece em carbono à custa das perdas de oxigênio e hidrogênio. Além disso, propriedades tecnológicas, como o teor de voláteis, poder calorífico e as propriedades metalúrgicas dos carvões são bastante distintas a depender do grau de carbonificação de um carvão. Na siderurgia, é comum o emprego de carvões betuminosos para a fabricação de coque e para injeção, além de antracito para a produção de sinter.

Sob a ótica de microscópios, carvões são constituídos de componentes orgânicos denominados macerais. Esses componentes guardam vestígios da matéria vegetal que deram origem ao carvão, como folhas, resinas, caule, etc (Stopes 1935). Esses macerais são geralmente classificados em grupos que guardam semelhanças em comportamento: vitrinita, liptinita e inertinita. O conhecimento dessas propriedades, rank e composição maceral são obtidos pela petrografia do carvão. São de fundamental importância visto que têm influência direta na qualidade e comportamento do carvão para um dado processo. Outros ensaios rotineiros que são empregados na classificação do carvão são as análises elementar e imediata, sendo que a primeira quantifica os teores de C, H, O, N e S, já a última quantifica os teores de matéria volátil, cinzas, umidade e carbono fixo do carvão. Por último, há os ensaios de dilatométrica e plastométrica que caracterizam as propriedades reológicas do carvão, tais propriedades permitem compreender o quanto é desenvolvido o estágio plástico do carvão e qual será seu comportamento durante o processo de coqueificação.

No AF, o carvão é utilizado principalmente nos processos de coqueificação e na injeção de finos em PCI. A coqueificação consiste no aquecimento em altas temperaturas do carvão na ausência de ar. No início do processo ocorre a eliminação da umidade e gases oclusos (como o  $\text{CO}_2$ ), após esta etapa a temperatura aumenta e o carvão inicia sua passagem pelo estágio plástico (350-550 °C) que consiste na sequência de fenômenos físico-químicos de desvolatilização, amolecimento, inchamento e ressolidificação. Após a ressolidificação, com o aumento da temperatura ocorre ainda a desvolatilização secundária e contração. Tipicamente o processo atinge temperaturas em torno de 1100 °C e pode durar de 16 – 20 h em processos industriais. Os gases gerados durante o processo se subdividem em condensáveis e não condensáveis. Os primeiros formam majoritariamente o alcatrão, que é um subproduto do processo, já o segundo é chamado de gás de coqueria, um gás com alto poder calorífico que é empregado para gerar energia dentro da usina. Ao final, o material sólido e poroso resultante do processo é o coque, que possui um papel importante na fabricação do aço.

No entanto, nem todos os carvões são coqueificáveis, um carvão para ser coqueificável deve passar por um estágio plástico durante sua pirólise, que consiste em etapas de amolecimento, desvolatilização, inchamento e ressolidificação. Teorias e modelos sobre a coqueificação não são do escopo do presente trabalho, este aprofundamento pode ser encontrado no livro *Introduction to Carbon Science* (Gray *et al.*, 1989).

Na escala industrial, o processo pode ser realizado em dois tipos de fornos, classificados em com e sem recuperação de subprodutos, sendo o primeiro o método tradicional e mais difundido. Nos fornos com recuperação de subprodutos o carvão é inserido em câmaras com faces retangulares, possuindo 12-18 m de comprimento, 4-8 m de altura e 0,4-0,6 m de largura. O aquecimento é por queima de gases em ambos os lados da câmara, logo durante o processo há um gradiente de temperatura entre o centro e a parede do forno. A carga de carvão próxima à parede da câmara é aquecida rapidamente e atinge a temperatura final de coqueificação após 6 a 8 h, enquanto que na parte central de um forno a taxa de aquecimento é muito menor e a temperatura final é atingida apenas após cerca de 13-14 h (Pusz *et al.* 2010). Isso contribui muito, além da heterogeneidade química do carvão, para as propriedades físicas e químicas heterogêneas do coque (Loison *et al.*, 1989).

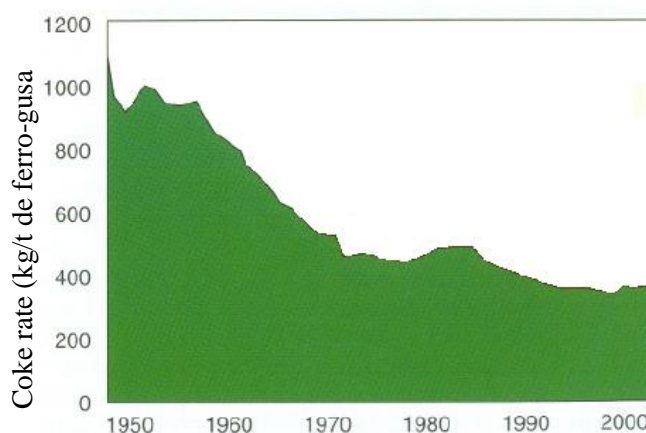
O coque produzido é uma matéria-prima fundamental nas etapas de redução do processo siderúrgico, dentro do AF apresenta diversas funções:

- Geração de energia: o coque atua como a principal fonte energética para que ocorram as reações químicas e transformações físicas no AF;
- Agente redutor: o coque gera gás CO dentro do AF, sendo esse gás o principal agente redutor do processo;
- Agente carburante: após a redução completa da carga metálica o coque ainda atua aumentando o teor de carbono do ferro-gusa. Essa função é importante, pois o aumento de teor de carbono reduz a temperatura de fusão do ferro-gusa, o que contribui muito para a redução do consumo de energia do AF;
- Função estrutural: o coque atua como leito poroso por onde fluem os gases e percolam os líquidos descendentes no AF. Para manter a estrutura da carga interna do alto-forno e, sobretudo para poder realizar a função de leito poroso é fundamental que o coque tenha uma elevada resistência mecânica de forma que ele não se degrade reduzindo seu volume total de poros.

A última função citada é a que torna o coque insubstituível dentro do processo de redução em AF, pois nenhum outro agente redutor utilizado nos processos de redução consegue alcançar os níveis de resistência mecânica do coque. No entanto, o custo de compra dos carvões coqueificáveis é elevado, sendo estimado como mais de 40% do valor total de produção do ferro-gusa em algumas usinas brasileiras (Coelho *et al.* 2004). Isso ocorre principalmente devido a diminuição de reservas dos carvões coqueificáveis com boas propriedades. Além disso, no Brasil 100% dos carvões coqueificáveis utilizados na indústria siderúrgica brasileira são importados. Os carvões brasileiros apresentam limitações de uso devido seu elevado teor de cinzas, no entanto estudos recentes apontam que o uso do carvão nacional é possível quando combinado com aditivos de baixo teor de cinza, como coque de petróleo. Sendo isso possível devido às propriedades termoplásticas elevadas do carvão nacional, o que torna a combinação com um aditivo inerte viável. Atualmente a principal dificuldade na sua utilização é a inexistência de uma indústria mineradora bem estabelecida com capacidade, em termos de produção e de custo, de atender o setor siderúrgico (Flores, 2018).

Alternativamente, realiza-se misturas de carvões de diversas propriedades, buscando de maneira competitiva produzir coques que atendam às exigências do alto-forno. Além dos carvões outros materiais alternativos, como carvões *soft*, aditivos inertes e etc, podem ser adicionados às misturas. Esses materiais serão discutidos posteriormente.

O *coke rate* é um dos parâmetros mais importantes de controle do alto-forno e é definido como a massa necessária de coque para obter uma tonelada de ferro-gusa. Nos últimos 50 anos, os estudos e avanços tecnológicos se concentraram principalmente em reduzir o *coke rate*, conforme pode ser visto na Figura 3.3. Alguns desses avanços podem ser citados como o uso de finos de carvão para injeção, maiores temperaturas do gás de sopro, maiores AFs e maior controle do processo. Com a redução da quantidade de coque utilizada no processo, as exigências de qualidade estruturais do mesmo tornaram-se ainda mais críticas, visto que uma menor quantidade de coque deve suportar a mesma carga do AF (Geerdes *et al.*, 2004).

Figura 3.3 – Redução do *coke rate* ao longo do tempo

Fonte: adaptado de Geerdes *et al.*, 2004

De forma a mensurar a qualidade do coque gerado, foi desenvolvida uma série de ensaios que são empregados rotineiramente dentro de usinas siderúrgicas:

- Resistência mecânica a frio: o objetivo dos ensaios de resistência mecânica a frio é avaliar a degradação do coque até a chegada ao alto-forno, esta degradação é em função do empilhamento, transporte e quedas. Tipicamente é realizado na rotina industrial ensaios de tamboramento a frio normatizados por ASTM, JIS, MICUM ou IRSID, estes ensaio apresentam o inconveniente de serem realizados com grandes amostras de coque (entre 10 e 50 kg). Uma alternativa a estes testes é o tambor I, que é realizando com pequenas amostras de 100-200g e fornece o índice de resistência denominado  $I_{600}$ , o qual em estudos recentes apresentou elevada correlação com a resistência obtida em ensaios de tamboramento industrial (Koval *et al.* 2018). Este tambor I apresenta também a vantagem de ser o mesmo equipamento utilizado nos ensaios de resistência a quente. Além dos ensaios de tamboramento, a resistência mecânica a frio do coque pode ser avaliada por testes de queda (shatter test) e testes de compressão, o qual será discutido em maiores detalhes posteriormente
- Reatividade ao  $CO_2$ : a reatividade busca avaliar a taxa com que o coque é consumido na presença do  $CO_2$ . Tipicamente é realizado o ensaio de CRI (Coke Reactivity Index) para avaliar a reatividade do coque, conforme norma ISO 18894:2006.
- Resistência mecânica a quente: a resistência mecânica a quente busca avaliar a resistência mecânica do coque no alto-forno, essa por sua vez depende da resistência mecânica a frio e reatividade. O ensaio mais utilizado é denominado

CSR (Coke Strength after Reaction) e segue a mesma norma do CRI, ISO 18894:2006.

- Ensaio químicos: Análise imediata, para avaliar matéria volátil residual, cinzas e umidade, e análise elementar, para quantificar principalmente C, H e S (Loison *et al.* 1989).

As metodologias até aqui citadas para avaliar a qualidade de coque apresentam um caráter empírico que apesar de prover resultados comparativos satisfatórios para a prática industrial, carecem de informações sobre as propriedades reais deste material. Além disso, a principal limitação destes ensaios, que motiva o presente trabalho para fins industriais, é que eles não são capazes de apontar possíveis fatores que devem ser alterados na mistura para melhorar a qualidade do coque.

Diversos pesquisadores que estudaram microestrutura de coque buscaram realizar ensaios de compressão diametral (Patrick *et al.* 1980, Hiraki *et al.* 2011, Meng *et al.* 2017). Esse ensaio pode ter relação mais direta com as propriedades mecânicas do material, pois sua realização busca estudar a resistência mecânica utilizando princípios da mecânica da fratura, trazendo fundamentação teórica para esta propriedade. Além disso, em ensaios como o de tamboramento, mais de um tipo de solicitação mecânica ocorre simultaneamente e dificulta a conclusão da relação entre as propriedades microestruturais e os índices obtidos no teste. O teste de compressão diametral não é normatizado, portanto sua realização se baseia unicamente na literatura. Os principais parâmetros deste ensaio são altura e diâmetro da amostra, velocidade de avanço da prensa e número de amostras, o último é elevado devido a grande heterogeneidade do material, na Tabela 3.1, os parâmetros utilizados por diversos autores são apresentados. A resistência à compressão diametral é então calculada conforme a Equação 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados na realização de ensaios de compressão diametral

<b>Autor (ano de publicação)</b>	<b>Ø (mm)</b>	<b>l (mm)</b>	<b>n</b>	<b>V (mm/min)</b>
<b>Patrick e Stacey 1975</b>	10	9	40	0,5
<b>Patrick <i>et al.</i> 1980</b>	10	9 - 10	40 - 50	0,5
<b>Nishioka e Yoshida 1983</b>	10	9	40	0,5
<b>Moreland <i>et al.</i> 1989</b>	10	10	>30	0,5
<b>Osório 1997</b>	10	10	50	-
<b>Sato <i>et al.</i> 1998</b>	10	7	30	0,5
<b>Hiraki <i>et al.</i> 2011</b>	18	5 - 7	9 - 11	2
<b>Saito <i>et al.</i> 2014</b>	10	10	NI	NI
<b>Xing <i>et al.</i> 2015</b>	8	8	NI	NI
<b>Meng <i>et al.</i> 2017</b>	8	8	20	2
<b>Saito <i>et al.</i> 2017</b>	19	5	NI	NI

Ø – diâmetro do cilindro, l – altura do cilindro, n – número de amostras, V – Velocidade de avanço da prensa e NI - Não informado pelo autor.

$$\sigma = \frac{2P}{\pi dl} \dots\dots\dots(3.1)$$

Onde,  $\sigma$  a resistência à compressão diametral,  $d$  é o diâmetro do cilindro,  $l$  é a altura do mesmo e  $P$  é a carga aplicada.

### 3.3 Microestrutura porosa de coque e sua relação com resistência mecânica

Todas as qualidades requeridas pelo coque para bom desempenho no AF são resultantes essencialmente de duas propriedades fundamentais do coque, i.e. microestrutura e microtextura. A microestrutura é definida como as relações espaciais observadas entre a matriz carbonosa do coque e sua porosidade. Os parâmetros microestruturais tipicamente avaliados são: porosidade, tamanho médio de poro, espessura média de parede de coque e circularidade ou outro fator de forma de poros. Já a microtextura avalia a natureza do carbono no coque, grau de organização dos átomos (cristalinidade) e grau de anisotropia (Coin, 1983). A microtextura caracteriza e descreve efetivamente a textura da parede do coque (Flores *et al.* 2017).

Compreender estes dois aspectos descritos acima passou ser alvo de diversos estudos na literatura, devido sua relação com propriedades tecnológicas, como reatividade e resistência mecânica. A relação entre microestrutura porosa e resistência mecânica se dá devido à atuação dos poros como pontos frágeis, que em função de seus tamanhos e formas, agem como concentradores de tensão (Davidge and Evans 1970).

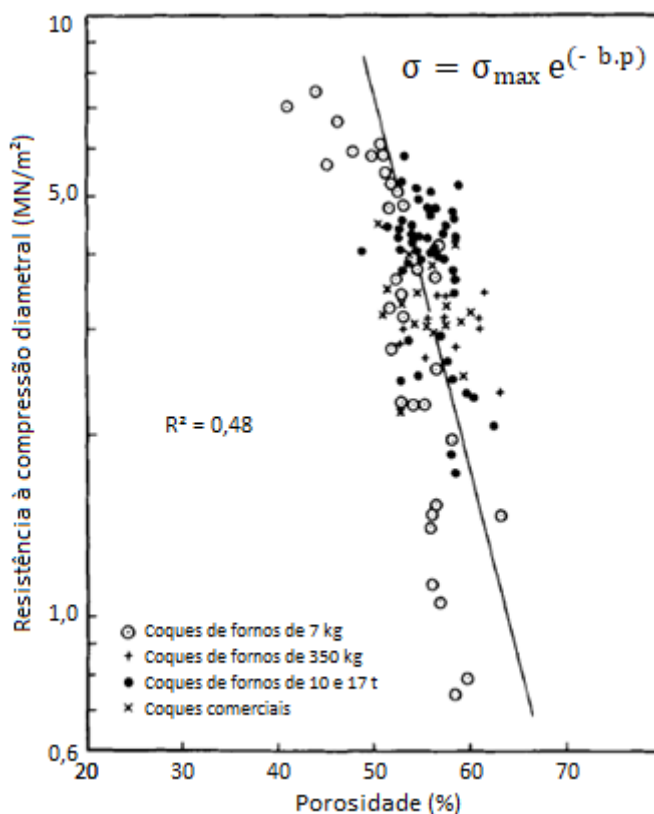
Existem diversas técnicas para avaliação de porosidade de materiais, i.e. porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio, absorção de água pelo método de Arquimedes e análise de imagem. Ensaio de porosimetria de mercúrio e método de Arquimedes apresentam a



limitação de não serem capazes de mensurar a porosidade relativa aos poros fechados e internos do material. O ensaio de picnometria de hélio por sua vez, consegue mensurar, com algumas limitações, a porosidade total do material. Todavia, todos estes ensaios determinam apenas a porosidade, sem permitir considerações com relação à forma e o tamanho dos poros presentes no material (Andreola *et al.* 2000). A ferramenta de análise de imagens pode contornar essa limitação, trazendo diversos parâmetros microestruturais que caracterizam de maneira mais completa a microestrutura porosa dos materiais. Foi necessário o desenvolvimento de técnicas via microscopia ótica associada à análise de imagens para viabilizar o início dos estudos sobre microestrutura de coque por análise de imagens. Esses dois eventos não ocorreram simultaneamente devido à necessidade de ferramentas de análise computacional automatizada que permitissem o estudo de grandes quantidades de imagens, pois só assim seria possível obter valores representativos das propriedades do coque por conta da sua elevada heterogeneidade.

Patrick e colaboradores foram uns dos primeiros pesquisadores a estudar a microestrutura do coque por análise de imagens, eles visaram correlacionar características microestruturais com resistência mecânica. Um dos primeiros resultados, e de extrema relevância, é que existe uma clara tendência de redução da resistência mecânica com o aumento da porosidade, embora isso não se dê de maneira linear e não dependa exclusivamente da porosidade. No entanto, não é possível obter uma correlação estatisticamente significativa no comparativo de um grande conjunto de coques, isso é sumarizado na Figura 3.4 (Patrick *et al.*, 1972). A Equação semi-empírica 3.2, que é frequentemente aplicada para descrever a resistência de materiais porosos, sobretudo em pesquisas relacionadas a materiais cerâmicos (Knudsen 1959), foi aplicada para coques pelos autores.

Figura 3.4 – Correlação entre porosidade e a resistência à compressão diametral do coque



Fonte: adaptado de Patrick *et al.*, 1972

$$\sigma = \sigma_{\max} e^{(-b.p)} \dots\dots\dots(3.2)$$

Onde  $\sigma$  é a resistência do material poroso ao ensaio de compressão diametral,  $\sigma_{\max}$  é a resistência do mesmo material isento de porosidade (resistência da matriz),  $p$  é a fração de porosidade do material e  $b$  é uma constante determinada empiricamente.

Para explicar a baixa correlação obtida entre resistência mecânica e porosidade podemos apontar algumas hipóteses. Em um primeiro momento é possível atribuir isso à simplificação do modelo ao considerar apenas a porosidade em percentual, pois para materiais com porosidade acima de 5%, além da porosidade, é também crítico para a resistência mecânica a forma e o tamanho destes poros (Brown *et al.* 1964). Além disso, é possível também atribuir à variedade de resistência da parede do coque, devido à microtextura e interfaces. É importante salientar ainda, que havia uma grande limitação no período de desenvolvimento destes trabalhos no que concerne a automação e poder de processamento de dados por computadores, o que pode ser atribuído à limitação no tamanho e quantidade de imagens processadas dificultando uma análise estatisticamente significativa de um material como o coque que possui elevada heterogeneidade.

### 3.3.1 Relação entre parâmetros microestruturais e resistência mecânica

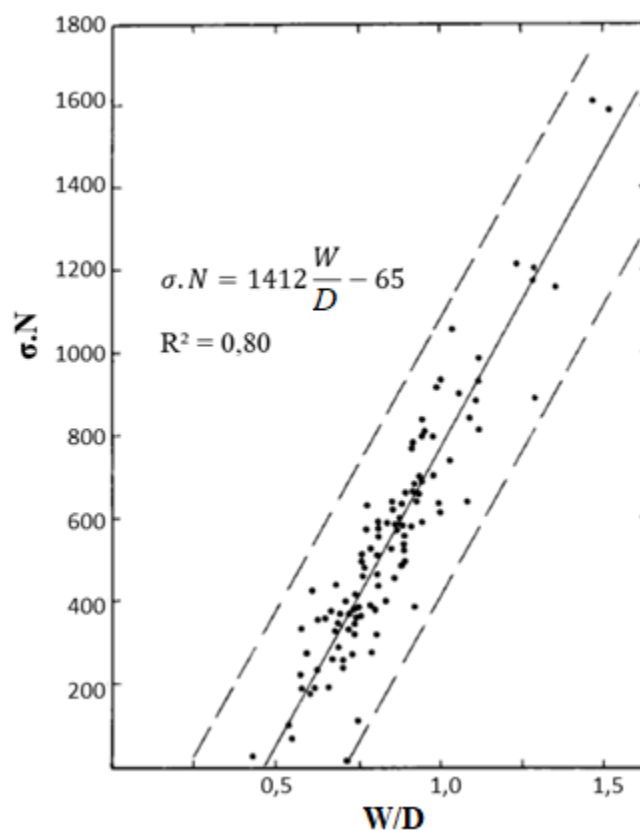
Estudos posteriores buscaram novas correlações que estimassem a influência, através de relações empíricas, de outras propriedades microestruturais na resistência mecânica. Propriedades como espessura média de parede de coque, perímetro total de poros e número de poros por unidade de área não mostraram correlação linear significativa com a resistência mecânica quando avaliados individualmente, (Patrick *et al.* 1980). No entanto, Patrick e seus colaboradores obtiveram um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,80 quando utilizando a Equação 3.3 cuja representação gráfica é exposta na Figura 3.5 (Patrick 1983).

$$\sigma \cdot N = a \cdot \frac{W}{D} - b \dots \dots \dots (3.3)$$

Onde N é o número de poros por mm<sup>2</sup>, W é a espessura média de parede, D é o tamanho médio de poro e a e b são constantes determinadas por regressão linear, as quais assumiram respectivamente os valores de 1412 e 651 no trabalho citado.

A Equação 3.3, segundo o autor, foi elaborada ponderando as influências positivas ou negativas de cada propriedade a partir das correlações direta de cada uma com a resistência mecânica, no entanto, é importante que haja atenção na sua aplicação, visto o seu caráter empírico e que a correlação não é suficientemente alta, apresentando um grande desvio padrão.

Figura 3.5 – Correlação entre a razão espessura média de parede por tamanho médio de poro com a resistência à compressão do coque



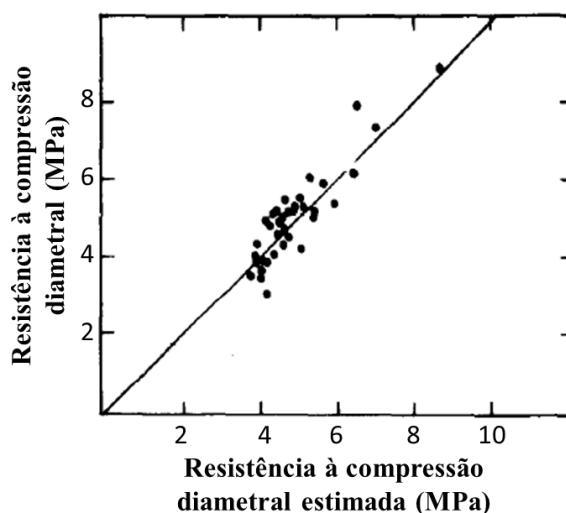
Fonte: adaptado de Patrick *et al.*, 1983

Alternativamente, foi sugerida a modificação da Equação 3.2, introduzindo parâmetros referentes à forma dos poros (Patrick e Walker 1989). Para isso, utilizaram-se os diâmetros máximo e mínimo de Feret, que podem ser definidos, respectivamente, como a distância máxima e mínima entre dois planos paralelos que restringem o objeto perpendicularmente a esses planos. Essa tentativa é baseada na teoria de Griffith (1921), que relaciona o menor tamanho de trinca crítica que leva materiais frágeis à fratura. Este tamanho crítico no modelo assume a forma de diâmetro máximo de Feret ( $F_{\max}$ ). A equação resultante desta metodologia está expressa na Equação 3.4. A representação gráfica da mesma é apresentada na Figura 3.6, (Patrick and Walker 1989).

$$\sigma = A \cdot (F_{\max})^{-0,5} \cdot e^{(-2 \cdot \left(\frac{F_{\max}}{F_{\min}}\right)^{0,5} \cdot p)} \dots\dots\dots(3.4)$$

Onde  $F_{\max}$  é o diâmetro máximo de Feret,  $F_{\min}$  diâmetro mínimo de Feret e A é uma constante obtida por regressão. No estudo assumiu o valor de 450.

Figura 3.6 – Comparação entre resistência mecânica à compressão e sua estimativa calculada conforme Equação 3.4



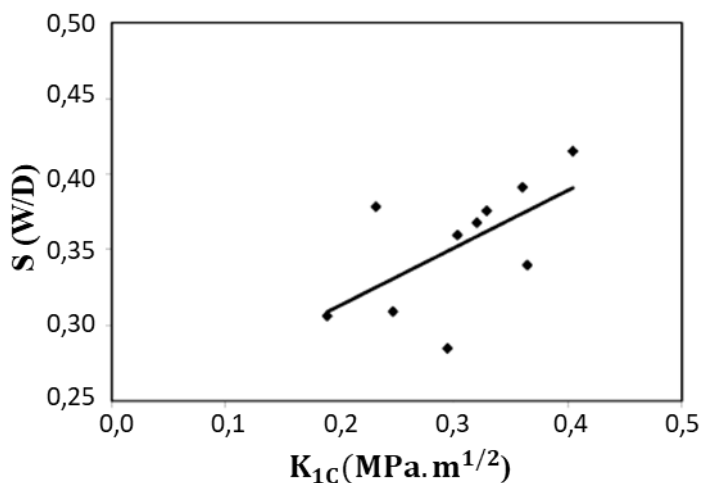
Fonte: adaptado de Patrick e Walker, 1989

Trabalhos posteriores (Andriopoulos *et al.* 2003) aprofundaram o modelo desenvolvido por Patrick e a relação de tamanho médio de parede de poro por tamanho médio de poro, foi denominada como parâmetro “S”, sendo então um parâmetro, apresentado na Equação 3.4, que estaria associado à resistência mecânica do coque.

$$S = \frac{W}{D_{eqM}} \dots\dots\dots(3.4)$$

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{4.A}{\pi}} \dots\dots\dots(3.5)$$

Onde A é a área total de um dado poro e  $D_{eqM}$  é o diâmetro equivalente médio, que é a média simples do diâmetro equivalente de todos os poros de uma dada amostra. Diâmetro equivalente é comumente empregado em estudos de materiais porosos para representar o tamanho dos poros, sendo que ele representa o diâmetro de um círculo perfeito que possui a mesma área de um dado poro. A definição matemática do diâmetro equivalente é apresentada na equação 3.5. Os autores buscaram correlacionar o parâmetro S com a tenacidade à fratura em deformação plana, propriedade estimada em um ensaio compacto de tração, conforme norma ASTM E 561. O resultado obtido apresentou certa tendência de crescimento linear do parâmetro S com a resistência mecânica. Contudo, a correlação observada entre esses parâmetros é fraca, conforme Figura 3.7.

Figura 3.7 – Correlação entre o parâmetro S e  $K_{1C}$ 

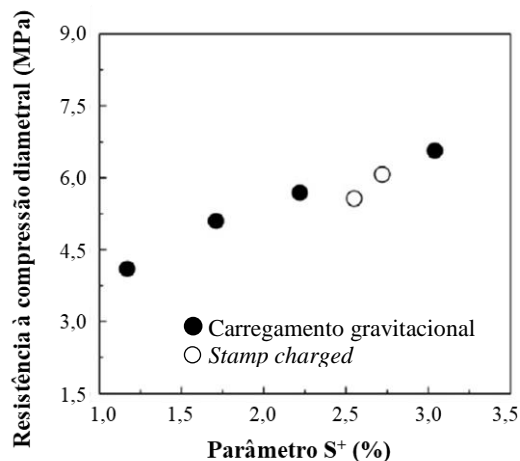
Fonte: adaptado de Andriopoulos *et al.* 2003

Posteriormente, o parâmetro S foi proposto com alterações que deram origem ao parâmetro  $S^+$ , o qual acresce três propriedades microestruturais em seu equacionamento, conforme Equação 3.6.

$$S^+ = \frac{W.S_F.R_F}{P.D_{eqM}} \dots\dots\dots(3.6)$$

Onde  $S_F$  é o fator de distribuição de tamanho de poro,  $R_F$  é o fator de rugosidade de poro e P é a porosidade total. O fator de distribuição de tamanho de poro é definido como a inclinação da reta obtida pela regressão linear entre tamanho de poro e o número cumulativo de poros, ambos em escala logarítmica, e o fator de rugosidade de poro é definido como a razão entre a circularidade de poro e a circularidade da elipse equivalente ao poro (Sato *et al.* 1998).

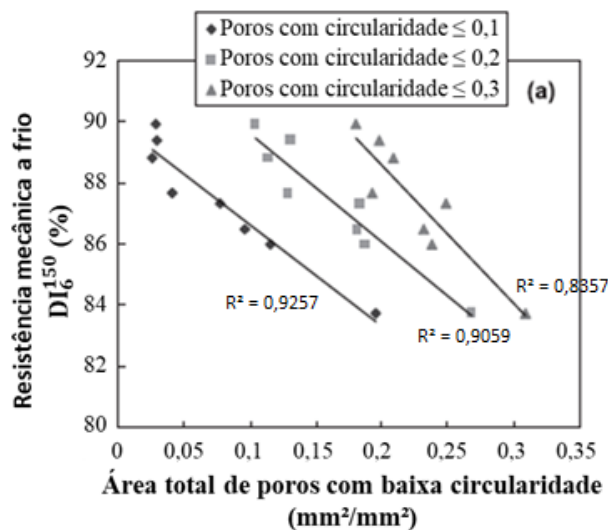
Segundo os autores a modificação do fator S foi realizada para incorporar o formato e a orientação dos poros, sendo estes importantes para a resistência mecânica do coque. Logo, foram incorporadas a forma de poro, a distribuição de tamanho de poros e a porosidade, sendo então avaliados através dos respectivos parâmetros: fator de rugosidade de poro, fator de distribuição de tamanho de poro e porosidade total. A correlação da resistência mecânica com o parâmetro  $S^+$  obtida pelos autores é apresentada na Figura 3.8 (Meng *et al.* 2017). Nota-se que o fator  $S^+$  apresenta uma alta correlação com a resistência diametral de coques. Contudo, é importante salientar que o estudo é limitado a um pequeno número de coques.

Figura 3.8 – Correlação entre o parâmetro  $S^+$  e a resistência à compressão diametral

Fonte: adaptado de Meng *et al.* 2017

Kubota e colaboradores investigaram o efeito da forma dos poros na resistência mecânica a frio dos coques, a qual foi avaliada por ensaio de tamboramento conforme a norma JIS K 2151, conforme Figura 3.9 (Kubota *et al.* 2011). A forma foi avaliada pela circularidade dos poros, quanto maior esse índice, mais próximo de um círculo será a forma do poro, e quanto menor esse índice, mais será irregular a forma do poro, o que aumenta a quantidade de pontos de concentração de tensão na microestrutura. Assim, é razoável atribuir a esses poros a fragilidade do material, visto que são locais preferenciais para formação e propagação de trincas. É possível estender esse conceito e verificar também o efeito de tamanho de poros, visto que poros de grande tamanho tendem a gerar regiões de fragilidade (Meng *et al.* 2017).

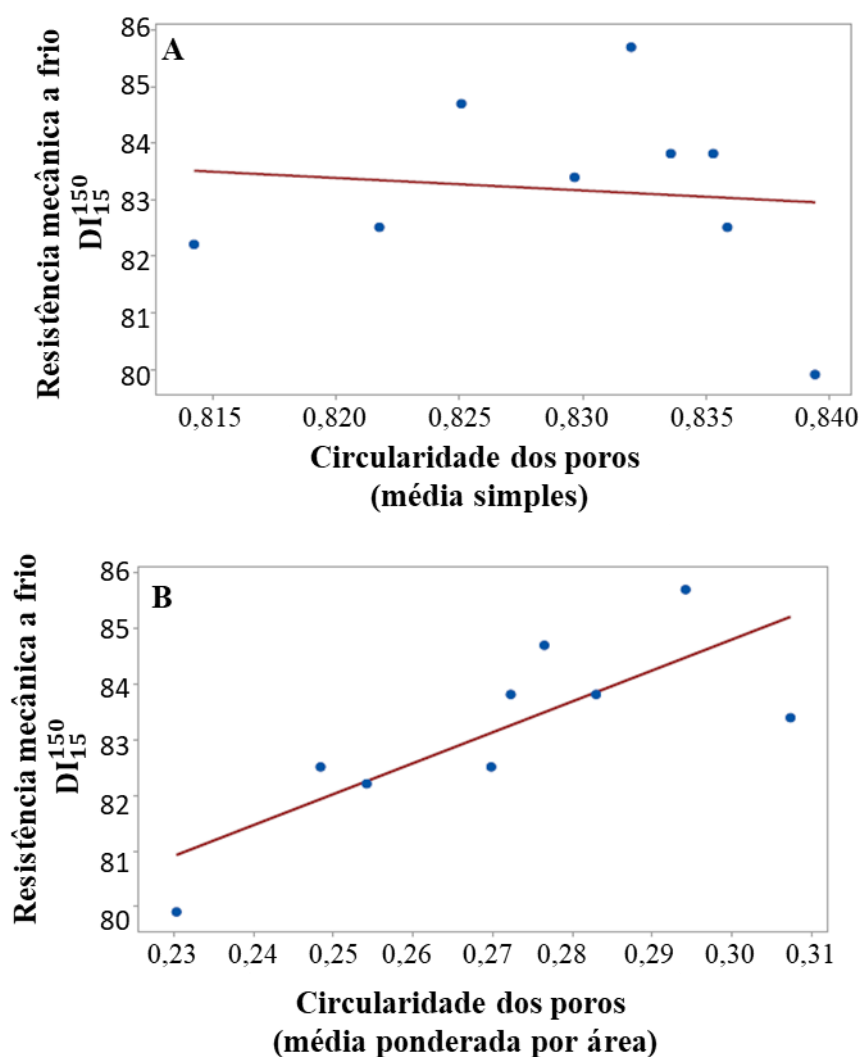
Figura 3.9 – Correlação entre poros de baixa circularidade e resistência mecânica a frio



Fonte: adaptado de Kubota *et al.* 2011

De forma a avaliar a influência de todos os poros na resistência mecânica, (Donskoi *et al.* 2017) calcularam a circularidade média dos poros, no entanto, diferentemente dos autores anteriores, o cálculo foi ponderado pela área total de cada poro, fazendo com que o impacto da circularidade dos poros grandes fosse mais acentuado do que o dos poros menores, Figura 3.10B. A figura ainda apresenta um comparativo com o método calculado por média simples, Figura 3.10A.

Figura 3.10 – Correlação entre circularidade média dos poros e resistência mecânica a frio (A: circularidade média simples, B: circularidade ponderada por área)



Fonte: adaptado de Donskoi *et al.* 2017

### 3.3.2 Influência de inertes na microestrutura porosa do coque e sua relação com resistência mecânica

Conforme definido anteriormente, a microestrutura do coque pode ser entendida como a distribuição espacial dos vazios (poros) e da matriz carbonosa. Na matriz carbonosa do

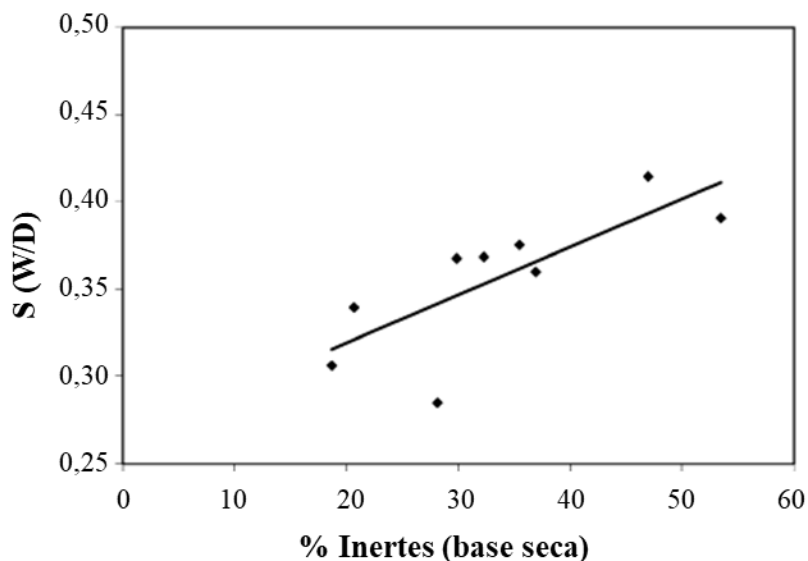


coque é possível realizar uma distinção quanto às regiões da matriz, aquela oriunda dos macerais reativos dos carvões e aquela da fração inerte, que se diferencia pelo seu relevo e bordas com ângulos retos, típico de materiais não fundidos. Essa fração inerte pode ser de origem do próprio carvão (macerais inertes) ou pela utilização de algum aditivo (como carvões soft e coque de petróleo). O que apresenta grande efeito na resistência mecânica do material, sendo tema de diversos estudos (Barriocanal *et al.* 1994, Andriopoulos *et al.* 2003, Kubota *et al.* 2008).

Para entender o papel dos inertes na microestrutura do coque, Schapiro *et al.* (1961), sugeriu uma analogia com o concreto, para compor o concreto utiliza-se cimento e brita, sendo que o cimento forma a matriz ligante do concreto, análogo à parte reativa na formação do coque, já a brita está presente na forma de agregados, assim como os materiais inertes no coque. Em ambos os sistemas, existe um determinado teor de agregados que propicia uma excelente resistência para o conjunto, no entanto quantidades exageradas ou diminutas desses podem levar a diminuição da resistência mecânica. Para o coque, o excesso de inertes está associado falta de aglutinação das partículas e ao excesso de formação de interfaces entre as regiões derivadas de macerais reativos e regiões derivadas de inertes (Barriocanal *et al.* 1994). Por outro lado, a ausência de inertes introduz a possibilidade da formação de uma matriz extremamente porosa e, portanto, de baixa resistência mecânica (Agra *et al.* 2018, Flores, 2018). Para identificar teores ótimos de inertes em um dado coque foi criado um modelo denominado *Composition Balance Index* (CBI), este modelo consiste em um balanço entre reativos e inertes a partir de informações petrográficas dos carvões utilizados (Schapiro *et al.*, 1961).

A influência de inertes no parâmetro “S” foi avaliada para coques gerados com carvões de origem australiana e apresentando diferentes teores de inertes, conforme Figura 3.11. Foi possível neste estudo observar a tendência de aumento deste parâmetro com o aumento do teor de inerte, (Andriopoulos *et al.* 2003). Isso pode ser atribuído ao fato da presença de inertes facilitarem a passagem da matéria volátil durante a coqueificação, fenômeno que tende a diminuir o tamanho médio dos poros e conseqüentemente aumenta a espessura média de parede. Não foi observada a influência negativa para teores elevados de inertes, mostrando que os parâmetros microestruturais até então avaliados não traduzem a qualidade das interfaces em função da falta de aglutinação dos inertes na matriz. Sendo assim, novos parâmetros e/ou modelos devem ser criados para estimar a relação das interfaces com resistência mecânica.

Figura 3.11 – Influência do teor de inertes dos carvões no parâmetro de resistência S dos coques

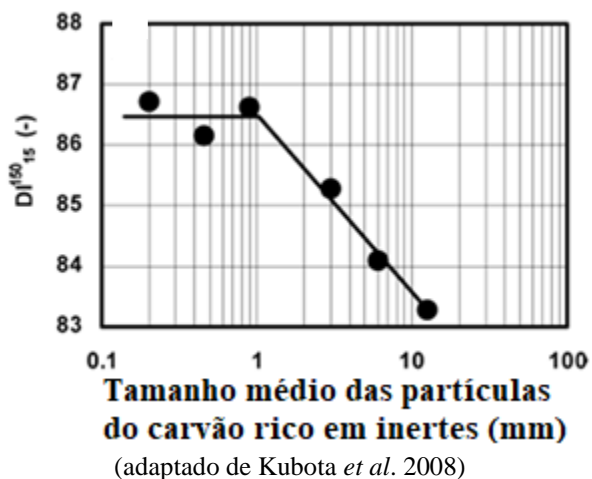


Fonte: adaptado de Andriopoulos *et al.* 2003

Na tentativa de compreender o efeito das interfaces na resistência do coque, um modelo foi desenvolvido por Barriocanal *et al.* 1993. Esse modelo consiste em analisar uma série de pontos aleatórios da microestrutura, avaliando qualitativamente a interface no local, sendo então classificadas de níveis entre um e quatro (1 – Não fundida, 2 – Fissurada, 3 – Fundida e 4 – Transicional). Após é calculado um índice a partir da quantidade de interfaces boas (3 e 4) e ruins (1 e 2). No entanto, observou-se em um trabalho posterior a ineficiência do modelo quando se tentou avaliar coques gerados usando coque de petróleo como aditivo inerte em diferentes granulometrias, sendo apontada pelos autores a necessidade de aprimoramento do mesmo (Barriocanal *et al.* 1994).

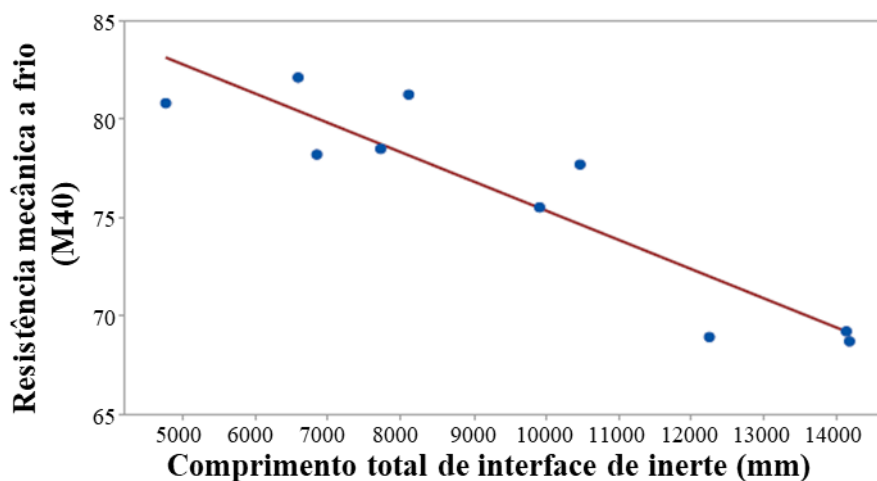
O efeito do tamanho dos inertes na microestrutura e seu efeito na resistência mecânica do coque foram explorados por Kubota *et al.* 2008. Foi observado significativo impacto desse parâmetro, uma vez que o tamanho do inerte está relacionado diretamente com o tamanho da interface (Figura 3.12). O estudo sugere que até um dado tamanho limite de inerte não há comprometimento da resistência mecânica, entretanto ocorre uma queda abrupta na resistência quando esse tamanho limite é atingido.

Figura 3.12 – Influência do tamanho de inerte na resistência mecânica



Mais recentemente, (Donskoi *et al.* 2017) utilizou análise de imagens para mensurar o comprimento total de interface e então comparou com a resistência obtida em ensaio de tamboramento. A Figura 3.13 apresenta o resultado obtido com um coeficiente de correlação de 0,917. O estudo aponta a queda da resistência mecânica com o aumento da interface total com inertes, porém não foi observada a manutenção da resistência nos coques com menor comprimento de interface.

Figura 3.13 – Correlação entre comprimento total de interface de inerte e resistência mecânica a frio



Fonte: adaptado de Donskoi *et al.* 2017

## 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção busca descrever as matérias-primas e os métodos empregados para estudar a correlação da resistência mecânica com os parâmetros microestruturais do coque.

### 4.1 Carvões

Foram selecionados quatro carvões e duas misturas de carvões objetivando avaliar amostras com diversidades de propriedades microestruturais e mecânicas no coque. Estes foram cedidos por uma usina siderúrgica brasileira, onde foram amostrados e posteriormente preparados para coqueificação laboratorial. A Tabela 4.1 apresenta a nomenclatura dos carvões utilizados, bem como suas propriedades.

Tabela 4.1 – Nomenclatura e caracterização dos carvões utilizados.

Carvões	MV (%) bs	Cinzas (%) bs	C Fixo (%) bs	Rm	Reativos (%)	Inertes (%)	MM (%)	Log (MF)
AV1	35,9	7,5	56,6	0,91	81,8	11,0	7,2	4,7
AV2	34,3	6,8	58,8	0,84	85,2	10,4	4,4	4,1
MV1	20,6	9,5	69,9	1,21	75,8	17,0	7,2	2,5
MV2	20,5	9,6	70,0	1,16	58,0	32,0	10,0	0,5
MC1	25,2	8,8	66,0	1,02	73,6	18,8	7,6	2,4
MC2	21,0	6,5	72,5	1,12	56,6	32,6	10,8	2,5

MV = Matéria volátil; bs = base seca; Rm = refletância média; MM = Matéria mineral; MF = Máxima Fluidez; Valores percentuais em massa.

A nomenclatura utilizada como AV (alto volátil) e MV (médio volátil) refere-se ao conteúdo de matéria volátil de cada carvão, sendo assim classificados conforme a norma ASTM D 5142. Já a nomenclatura MC refere-se às duas misturas de carvões.

A amostragem dos carvões e das misturas foi realizada em correias transportadoras localizadas após os sistemas de britagem e estocagem em uma usina siderúrgica. Foram coletados 50 kg de cada carvão e mistura, Figura 4.1. A coleta de amostras para o processo de coqueificação foi realizada em pilhas, respeitando-se os procedimentos de amostragem conforme em Goés *et al.*, (2004). O processo de amostragem foi realizado em uma usina siderúrgica brasileira. Para minimizar riscos de oxidação visando não prejudicar as propriedades coqueificantes, o processo de coqueificação em escala laboratorial foi realizado em um período menor de 50 dias após a coleta das amostras.

Figura 4.1 – Amostragem dos carvões



De uma maneira geral, a escolha dos carvões se baseou no fato destes serem frequentemente utilizados no processo de coqueificação, além disso, cada carvão apresenta alguma particularidade, foram escolhidos dois carvões de alto volátil com máxima fluidez elevada que permitem a obtenção de coques com alta porosidade ( $AV_1$  e  $AV_2$ ). Escolha de carvão *prime* em função de gerar um coque de alta resistência, podendo ser visto como referência de qualidade no presente estudo ( $MV_2$ ). Carvão com elevado teor de macerais inertes, o que pode estar associado à geração de coques bastante friáveis e de baixa qualidade devido à falta de aglutinação ( $MV_1$ ). Misturas de carvões rotineiramente empregadas em usinas siderúrgicas, diferindo entre si pelo teor de inertes ( $MC_1$  e  $MC_2$ ). O elevado teor de inertes da mistura  $MC_2$ , diferentemente do carvão  $MV_2$ , não é em função dos macerais inertes exclusivamente, mas sim devido também à utilização de elevado teor percentual de um aditivo inerte chamado de coque de petróleo. Esse aditivo é bastante empregado industrialmente, trazendo como principais benefícios além do fator econômico, o baixo teor de material mineral, o aumento de rendimento, no entanto podendo acarretar em consequências negativas quando utilizado em percentuais demasiados (Menéndez *et al.* 1996, Agra *et al.* 2017, Flores 2018).

#### 4.2 Coqueificação em escala laboratorial

A carbonização dos carvões e das misturas foi realizada em um forno de escala laboratorial aquecido por resistência elétrica (Figura 4.2). A amostra a ser coqueificada é

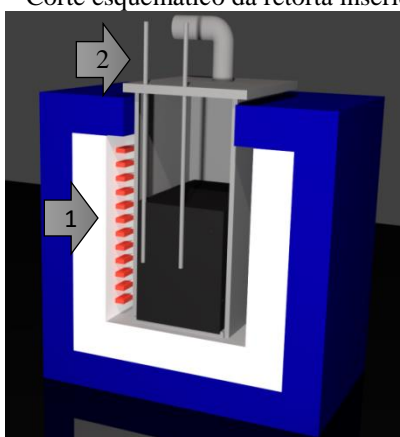
inserida em uma retorta que por sua vez é posicionada no interior do forno (Figura 4.3), as dimensões desta retorta são 300 mm de comprimento, 120 mm de largura e 200 mm de altura. Os parâmetros utilizados na coqueificação em escala laboratorial foram os seguintes: 7 kg de carvão, controle de umidade de 5%, densidade de carga de  $780 \pm 10 \text{ kg/m}^3$  e granulometria menor que 2,83 mm.

Figura 4.2 – Forno de coqueificação em escala laboratorial



(1) Forno de coqueificação, (2) Condensador de alcatrão, (3) Queimador de gases.

Figura 4.3 – Corte esquemático da retorta inserida no forno

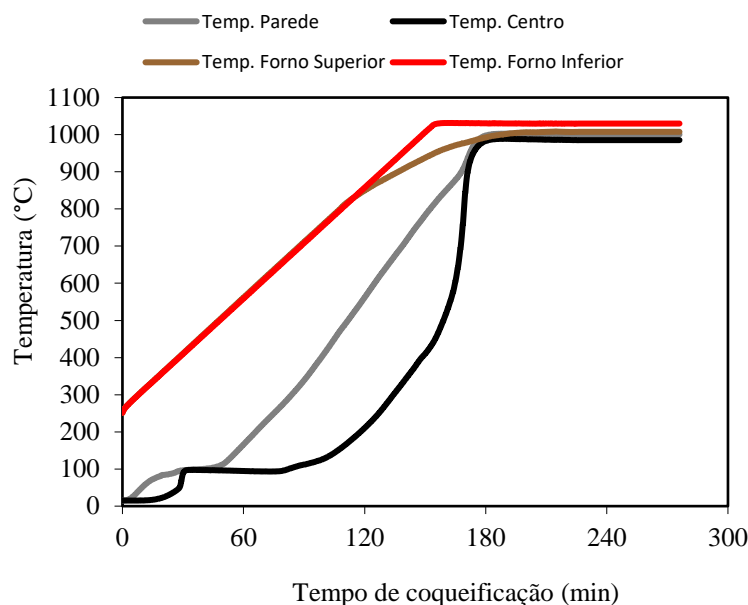


(1) Aquecimento resistivo nas paredes, (2) Instrumentação por termopares.

O aquecimento é realizado por resistências elétricas posicionadas nas paredes do forno e é realizado ainda o registro da temperatura da amostra com dois termopares, sendo um próximo à parede da retorta e o outro próximo ao centro da mesma (Figura 4.2). O aquecimento por resistência elétrica visa criar um gradiente de temperatura similar ao que

ocorre na escala industrial, tendo assim uma frente de coqueificação com origem na parede e que segue com direção ao centro da retorta. O processo é realizado sob ausência de ar. O programa de temperatura consiste em um pré-aquecimento a 250 °C, seguido de uma rampa de aquecimento até 1000°C com uma taxa de 3°C/min, após isso, o sistema é mantido nessa temperatura por 2 h (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Perfil térmico do processo de coqueificação



Ao final do processo as amostras foram resfriadas com fluxo de nitrogênio até a retorta estar com temperatura inferior a 100 °C, quando então o coque é retirado.

### 4.3 Caracterização do coque

#### Estabilização do coque

O coque é estabilizado e peneirado para classificação granulométrica utilizando uma série de peneiras com aberturas 63, 50,8, 45, 37,5, 31,5, 19,1, 9,5, e 1 mm. A estabilização foi realizada com três quedas de uma altura de 1,80 m sobre uma chapa metálica com o objetivo de reduzir as tensões internas propagando e rompendo os defeitos mais críticos. A partir da classificação granulométrica, foi determinado o tamanho médio de partícula (TM) conforme Equação 4.1.

$$TM = (B(a-c)+C(b-d)+\dots+J(h-k) +100j)/200\dots\dots\dots(5.1)$$

Onde a, b, c, d ... k são as aberturas sucessivas das peneiras e A, B, C ... J são os percentuais acumulados da massa retida nas peneiras.

#### Análise imediata

Ensaio realizado conforme norma ASTM D 5142 para caracterizar matéria volátil, cinzas e carbono fixo dos coques gerados.

#### Avaliação da resistência mecânica a frio – Shatter Test

Ensaio realizado baseado na norma ASTM D 3038, o qual consiste em cinco quedas consecutivas de uma altura de 1,80 m em uma chapa de aço. A amostra total utilizada é de aproximadamente 5 kg. As propriedades avaliadas neste ensaio foram redução do tamanho médio de partículas, geração de finos e o tamanho médio de partículas após o teste calculado conforme a norma.

#### Avaliação da resistência mecânica a frio – Tambor I

Neste teste foi utilizado um tambor do tipo “I” conforme Figura 4.5, sendo o mesmo idêntico ao utilizado nos ensaios de resistência mecânica após a reação (CSR). A amostra utilizada foi de 150 g, com granulometria entre 19 e 22,4 mm sendo aplicadas 600 rotações em uma velocidade de 20 RPM. Após o ensaio, a amostra é peneirada em uma malha de seção quadrada com dimensões de 9,5 mm. O índice, denominado no presente trabalho como  $I_{600}$ , é a relação percentual entre a massa retida na peneira e a massa inicial. Todas as amostras foram ensaiadas em duplicata.



Figura 4.5 – Tambor tipo I utilizado na realização dos testes de tamboramento e CSR



### Avaliação da reatividade e resistência mecânica após a reação – CRI/CSR

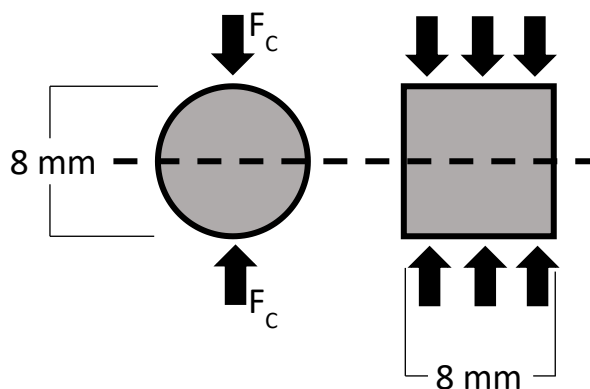
Conforme discutido no item 3.2, estes testes são realizados com o objetivo de avaliar respectivamente a reatividade do coque ao CO<sub>2</sub> e a resistência mecânica a quente em tambor, que consiste na resistência do coque após essa reação. O objetivo destes ensaios é prever o comportamento do mesmo em serviço no AF a partir da comparação dos índices obtidos no ensaio. Ambos os ensaios foram realizados seguindo a norma ISO 18894. No ensaio de CRI aproximadamente 200 g de partículas com granulometria entre 19 e 22,4 mm são submetidas a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> na temperatura de 1100 °C durante duas horas. Após esse ensaio, as partículas são peneiradas e pesadas, e o índice de reatividade é calculado com base na massa de amostra consumida pela reação de Boudouard. O ensaio de resistência mecânica após a reação é realizado com as partículas retidas na peneira ao final do ensaio de reatividade. A resistência mecânica após a reação é um ensaio de tamboramento em tambor I bastante similar ao de resistência mecânica a frio descrito neste item.

### Ensaio de compressão diametral

Adicionalmente aos testes tradicionais de resistência mecânica, foi realizado o ensaio de compressão diametral. Conforme anteriormente mencionado, este ensaio foi bastante empregado por autores que buscaram estudar a correlação dos parâmetros microestruturais do coque com a resistência mecânica. O teste consiste na compressão de um cilindro com suas faces planas posicionadas perpendicularmente à prensa. No teste foram utilizados corpos de prova cilíndricos com altura e diâmetro de 8 mm e 20 corpos de prova para cada amostra

(Figura 4.6), conforme os estudos mais recentes apresentados na Tabela 3.1 (Xing *et al.* 2015) e o de Meng *et al.* (2017)). Utilizou-se 0,5 mm/ min de velocidade de avanço da prensa empregada no ensaio. De forma a minimizar os impactos de variação dos resultados obtidos no teste, foi preferido a utilização da velocidade mais conservadora possível. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios, modelo INSTRON 3382, no laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaPol UFRGS).

Figura 4.6 – Desenho esquemático da vista frontal e lateral dos corpos de prova



#### 4.4 Caracterização da microestrutura porosa do coque – Microscopia ótica e Análise de imagem

A caracterização da microestrutura porosa do coque foi realizada segundo a metodologia desenvolvida no Laboratório de Siderurgia da UFRGS (Agra *et al.* 2018). Esta metodologia consiste na utilização de partículas inseridas na faixa granulométrica 19-22,4 mm para microscopia ótica associada à análise de imagem. Essas partículas foram inseridas em moldes de silicone ( $\varnothing = 30$  mm) preenchidos com resina epóxi bisfenol e endurecedor poliamina alifática em uma proporção volumétrica de 5:1, respectivamente. A cura desta resina ocorre em temperatura ambiente e foi utilizado um dessecador sob vácuo de forma a facilitar a penetração da resina nos poros do coque. O tempo de cura foi de aproximadamente 12 horas. Para utilização em microscopia ótica é necessário a obtenção de superfícies polidas de coque, isso foi realizado com uma sequência de lixamento (lixas de granulometria 80, 180, 400, 600 e 1200) e polimento (pano de veludo com suspensão de alumina 0,5 e 0,003  $\mu\text{m}$ ) dos plugs em uma politriz universal, modelo Aropol E-200.

As imagens foram obtidas em um microscópio ótico do tipo Leica DM6000 M utilizando lente ocular com magnificação de 10x e lente objetiva com magnificação de 5x, totalizando um aumento de 50x. Nestas condições as imagens possuem dimensões de 2500 x

1800  $\mu\text{m}$  e resolução de 0,544 pixels/ $\mu\text{m}^2$ . Devido ao microscópio possuir uma mesa motorizada com deslocamento automático foi possível realizar uma composição das imagens individuais obtendo áreas significativamente maiores para utilização posterior na análise de imagens (56,7  $\text{mm}^2$ ). Para reduzir o desvio dos resultados foram estudados cinco *plugs* de cada coque. As imagens em microscópio ótico foram obtidas no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A análise de imagens foi realizada no software livre ImageJ, sendo empregado na forma de uma macro que realiza uma sequência de etapas automatizadas utilizando ferramentas do mesmo. Esta sequência consiste basicamente em uma segmentação por *threshold*, segmentação por *watershed*, segmentação de inertes e análise posterior dos parâmetros microestruturais e de inertes desejados.

- Segmentação por *threshold*: Esta ferramenta tem como objetivo transformar a imagem obtida no microscópio ótico em uma imagem binária, isso é realizado com a segmentação do histograma de intensidade de pixels. No presente trabalho pixels com valores de intensidade maiores que 125 foram transformados em 255 (brancos) e pixels com valores de intensidade menores que 125 foram transformados em 0 (pretos). Conforme pode ser observado na Figura 4.7A, a figura conta com áreas brancas, pretas e cinzas que representam respectivamente matriz do coque, poros e poros preenchidos por resina. Ao realizar o *threshold*, obtemos a Figura 4.7B, onde possuímos apenas pixels brancos e pretos (parede e poros) com valores respectivos de intensidade de 255 e 0. Uma descrição aprofundada da técnica pode ser encontrada em Russ, J. C. (2006).
- Segmentação por *watershed*: Em função da fragilidade de regiões com pequena espessura de matriz no coque, durante a etapa de preparação da amostra essas regiões são frequentemente fraturadas. Isso resulta em uma imagem no microscópio com diversos poros conectados que podem influenciar nos valores das propriedades microestruturais avaliadas. De forma a contornar este problema é realizado a segmentação por *watershed* que consiste em separar corpos que se sobrepõe ou se tocam em imagens utilizando um conceito matemático de mapa de distâncias euclidianas. A ferramenta é complexa e sua descrição foge do escopo do presente trabalho, esta descrição pode ser encontrada em Russ, J. C. (2006) e o

algoritmo da mesma em Soille, P. e Vincent, L. M. (1990). A Figura 4.7C representa a imagem obtida após a segmentação.





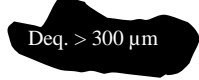

- Segmentação de inertes: Em função da complexidade e variabilidade morfológica das regiões derivadas de inertes, o processo de segmentação dos mesmos de forma automatizada é de difícil implementação, portanto a identificação e segmentação dos mesmos foram realizadas manualmente.

Figura 4.7 – Sequência de etapas de segmentação prévias a obtenção dos parâmetros microestruturais (A: imagem de input, B: segmentação por *threshold* e C: segmentação por *watershed*)



- Análise dos parâmetros microestruturais: No estudo apenas poros maiores que  $8000\mu\text{m}^2$  são considerados, visto que estes são os mais influentes na resistência mecânica do coque (Donskoi *et al.* 2017). Os parâmetros da microestrutura avaliados no presente trabalho estão sumarizados na Tabela 4.2 sendo os dois primeiros referentes ao coque de forma global e os restantes caracterizam os poros individualmente: (1) A porosidade consiste na relação simples entre a área ocupada pelos poros com relação à área total da imagem analisada. (2) Número de poros por área é a simples contabilização da quantidade de poros na área total avaliada. (3) O diâmetro equivalente de poro é definido como o diâmetro de um círculo perfeito com área idêntica a um dado poro, este parâmetro está associado ao tamanho médio de poro, a partir disso é ainda calculado o diâmetro equivalente médio que é a média simples dos diâmetros equivalentes de todos os poros. (4) Assim como o diâmetro equivalente classifica tamanho, a circularidade classifica forma, onde é calculada uma relação entre perímetro e área, que quando próximo a 1 caracteriza uma forma circular e quando próximo a 0 uma forma em linha. A partir dos dois últimos parâmetros é possível determinar a fração de área ocupada pelos (5) poros críticos por tamanho (Meng *et al.* 2017) e (6) poros críticos por forma (Kubota *et al.* 2011), os quais se caracterizam como estruturas frágeis conforme visto no item 3.3.1.

Tabela 4.2 – Parâmetros microestruturais avaliados

Parâmetros	Sigla	Representação
Porosidade	p	
Número de poros por mm <sup>2</sup>	N	
Diâmetro equivalente (μm)	D <sub>eq</sub>	
Circularidade $C = 4\pi \cdot A/P^2$	C	
Poros críticos por tamanho (%)	-	
Poros críticos por forma (%)	-	

Os ensaios de coqueificação, estabilização, classificação granulométrica, análise imediata, *Shatter Test*, tambor I, CRI, CSR e a preparação de plugs para microscopia ótica foram realizados no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaSid UFRGS).

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do coque

#### 5.1.1 Rendimento e composição dos coques

A Tabela 5.1 apresenta o rendimento e a composição química dos coques produzidos. O rendimento, que é a razão entre a massa de coque com a massa inicial de carvão do processo, variou de 64,1 a 74,6 %. Essas variações estão de acordo com o teor de matéria volátil do carvão de origem de cada coque (vide tabela 4.1). O teor de voláteis residual em todos os coques laboratoriais foi inferior a 2%, com variações mínimas entre as amostras. Coques em escala industrial apresentam teor de voláteis residual semelhantes ao observado para os coques de laboratório. Assim, os resultados indicam que o processo de coqueificação laboratorial foi semelhante para todas as amostras e que a temperatura máxima atingida é semelhante à de coques produzidos em escala industrial. O teor de cinzas dos coques variou de 8,3 a 11,9 %. O teor de cinza dos coques está intimamente relacionado aos teores de cinzas dos carvões de origem e o rendimento dos coques. Interessante destacar que o coque produzido a partir da mistura MC2 apresentou o menor teor de cinzas entre as amostras, fato que se deve ao elevado teor de adição de coque de petróleo (aditivo com teor de cinzas menor que 1%) nessa mistura.

Tabela 5.1 – Rendimento e composição dos coques

Coques	Massa (kg)	$\eta$ (%)	MVbs (%)	Cinzas (%) bs	C Fixo (%) bs
C <sub>AV1</sub>	4,49	64,1	1,6	10,7	87,7
C <sub>AV2</sub>	4,80	68,6	1,8	11,0	87,3
C <sub>MV1</sub>	5,22	74,6	1,6	11,9	86,4
C <sub>MV2</sub>	5,17	73,8	1,8	11,9	86,3
C <sub>MC1</sub>	4,94	70,5	1,7	11,5	86,8
C <sub>MC2</sub>	5,17	73,8	1,6	8,3	90,1

$\eta$  = Rendimento; TM = Tamanho médio de partícula; MVbs = Matéria volátil (base seca).

### 5.1.3 Avaliação da resistência mecânica a frio – Shatter Test

Os índices de tamanho médio de partículas (calculado conforme Equação 4.1), redução de tamanho médio de partículas (diferença percentual entre TMD e TMA) e geração de finos após o *Shatter Test* (percentual em massa de partículas menores que 9,5 mm) são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Índices obtidos no *Shatter Test*

Coques	TMA (mm)	TMD (mm)	RTM (%)	GF (%)
C <sub>AV1</sub>	42,9	39,4	8,2	2,4
C <sub>AV2</sub>	45,6	37,5	17,7	0,8
C <sub>MV1</sub>	43,7	40,7	7,0	1,1
C <sub>MV2</sub>	37,2	31,1	16,4	2,2
C <sub>MC1</sub>	38,9	36,0	7,4	1,6
C <sub>MC2</sub>	38,5	37,9	1,5	0,7

TMA = Tamanho médio de partículas antes do *Shatter Test*; TMD = Tamanho médio de partículas pós *Shatter Test*; RTM = Redução do tamanho médio de partículas; GF = Geração de finos.

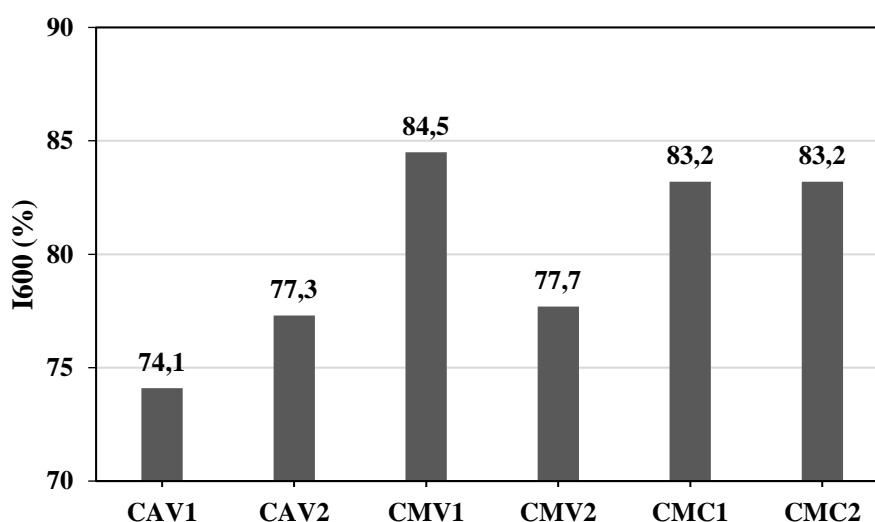
O TMA dos coques C<sub>AV1</sub>, C<sub>AV2</sub> e C<sub>MV1</sub> foram os maiores, com valores 45,6 mm, 42,9 mm e 43,7 mm, respectivamente. O menor TMA foi apresentado pelo coque C<sub>MV2</sub> de 37,2 mm. As misturas apresentaram TMA similares, 38,9 mm e 38,5 mm, respectivamente. Após o *Shatter Test*, os maiores tamanhos médios de partículas (TMD) foram observados nos coques C<sub>MV1</sub> e C<sub>AV1</sub> (respectivamente 40,7 e 39,4 mm), já os menores valores foram apresentados pelos coques C<sub>MV2</sub> e C<sub>MC1</sub> (respectivamente 31,1 e 36,0 mm). As maiores reduções de tamanho médio de partículas (RTM) foram apresentadas pelos coques C<sub>AV1</sub> (17,7 %) e C<sub>MV2</sub> (16,4 %), já a menor RTM foi obtida para o coque C<sub>MC2</sub> (1,5 %), que também apresentou a menor formação de finos (GF) (0,7 %). A RTM está associada à resistência mecânica dos coques, visto que quanto menor for a redução do tamanho de partícula, maior é a resistência ao impacto do material. Já a GF, diferentemente de outros ensaios de resistência mecânica, como o tambor, ela não está completamente associada à resistência a abrasão, visto que o teste não realiza solicitações deste tipo (Loison *et al.* 1989). No entanto, é de fundamental importância tecnológica, visto que os finos não podem ser utilizados no AF e, portanto, acarretam em redução da produtividade de coque. O tamanho médio das partículas coques é regido pela formação de fissuras durante o processo de coqueificação, tendo a microestrutura porosa pouca influência sobre o mesmo. A formação de fissura é, sobretudo, dependente dos parâmetros de processo da coqueificação e de algumas

propriedades dos carvões de origem, como o nível de contração apresentado após a ressolidificação no processo (Jenkins *et al.* 2010).

#### 5.1.4 Avaliação da resistência mecânica a frio – Tambor I

Na Figura 5.1 são apresentados os índices de resistência mecânica a frio obtidos no ensaio de tambor I ( $I_{600}$ ). Os índices  $I_{600}$  mais elevados foram apresentados pelo coque gerado a partir do carvão MV1 (84,5 %) e pelos coques gerados a partir das misturas de carvão MC1 e MC2 (ambas 83,2 %). Entre todas as amostras avaliadas, o coque que apresentou menor resistência foi o CAV2 com um  $I_{600}$  de 74,1 %, seguido do CAV1 e do CMV2 com índices  $I_{600}$  de 77,3 % e 77,7 % respectivamente.

Figura 5.1 – Índices de resistência mecânica a frio  $I_{600}$



Díez *et al.* 2002 aponta que coques gerados a partir de carvões ou misturas com máxima fluidez entre 200 e 1000 ddpm tendem a apresentar resistência mecânica a frio ideal para utilização no AF. No presente estudo os coques que apresentaram maior resistência mecânica a frio ( $C_{MV1}$ ,  $C_{MC1}$  e  $C_{MC2}$ ) são os únicos originados por carvões ou misturas que possuem máxima fluidez dentro do intervalo apresentado.

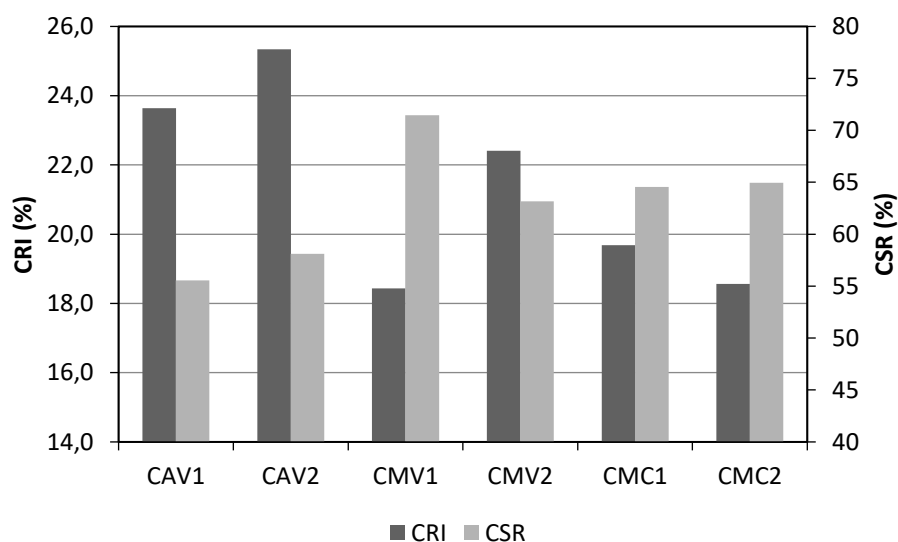
#### 5.1.5 Avaliação da reatividade e resistência mecânica após a reação – CRI/CSR

Na Figura 5.2 são apresentados os índices de reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR). Os índices de CRI mais elevados foram apresentados pelo coque gerado a partir do carvão CAV2 (25,3 %) seguido do CAV1 (23,6 %) e do CMV2 (22,4 %), já os coques de mais baixa reatividade foram, em ordem crescente, o coque gerado a partir do carvão *prime*



$C_{MV1}$  (18,4 %) e os gerados a partir de misturas  $C_{MC2}$  (18,6 %) e  $C_{MC1}$  (19,7 %). No que diz respeito à resistência mecânica após a reação, o coque que apresentou maior índice CSR foi notavelmente o  $C_{MV1}$  (71,4 %), seguido por  $C_{MC2}$  (64,9 %),  $C_{MC1}$  (64,5 %) e  $C_{MV2}$  (63,2 %). Já os coques que apresentaram os menores índices foram os gerados a partir dos carvões alto voláteis  $C_{AV1}$  (55,5 %) e  $C_{AV2}$  (58,1 %).

Figura 5.2 – Índices de reatividade (CRI) e resistência mecânica após a reação (CSR)



A reatividade do coque está intimamente associada à microtextura do mesmo, tendo a microestrutura porosa de macroporos apenas uma pequena influência. A microtextura dos coques é governada principalmente pelo *rank* dos carvões de origem (Pusz *et al.* 2010). Carvões de mais baixo *rank* tendem a formar matrizes com microtextura com domínios circulares, incipientes e isotrópicos (Borrego *et al.* 2000). Conforme o aumento do *rank* dos carvões de origem, os domínios tendem a se modificar para estruturas mais organizadas, como lenticulares e bandas. As texturas mais organizadas (bandas > lenticular > circular > incipiente > isotrópico) possuem melhor comportamento frente à reatividade ao  $CO_2$ . Por esse motivo os coques gerados a partir dos carvões de mais baixo *rank*  $C_{AV1}$  e  $C_{AV2}$  apresentaram mais alta reatividade que coques de maior gerados a partir de carvões de maior *rank* como o  $C_{MV1}$  e  $C_{MV2}$  (Flores *et al.* 2017).

A resistência mecânica a quente (CSR) por sua vez depende tanto da resistência mecânica do coque a frio quanto da reatividade. A resistência mecânica a frio atua como a resistência inicial do material, já a reatividade está associada à degradação do mesmo. Quanto maior o CRI de um coque, maior sua degradação química, o que compromete sua resistência mecânica a quente.

### 5.1.6 Ensaio de compressão diametral

Os resultados do ensaio de compressão diametral são apresentados na Tabela 5.3. Seguindo o padrão das propriedades tecnológicas, a maior resistência à compressão diametral foi apresentada pelo coque gerado a partir do carvão *prime*  $C_{MV1}$  (9,8 MPa). Os coques gerados a partir de misturas de carvões apresentaram uma resistência intermediária, ambos de 8,2 MPa. As menores resistências foram apresentadas pelos coques gerados a partir dos carvões alto voláteis  $C_{AV1}$  (6,1 MPa) e  $C_{AV2}$  (6,3 MPa). O desvio padrão das resistências mecânicas dos coques no ensaio de compressão diametral variaram entre 1,8 MPa ( $C_{MV2}$ ) e 2,8 MPa ( $C_{MC1}$ ), esses valores são consideravelmente elevados, o que ocorre mesmo com o grande número de repetições do ensaio. Essa variabilidade é devida à elevada heterogeneidade do coque. Durante o processo de coqueificação, em função de o aquecimento ser realizado indiretamente pelas paredes do forno, a matéria volátil da carga próxima da parede se desloca em sentido ao centro do forno de coqueificação, onde gradualmente se concentra antes de sair pelo topo. Com isso, o coque inicialmente formado, próximo das paredes, apresenta uma porosidade menor que a massa de coque gerada no centro do forno ao final do processo (Pusz *et al.* 2010, Hiraki *et al.* 2011). Nota-se que a escolha de partículas para o ensaio foi realizada de maneira aleatória. Assim, é possível que partículas oriundas da região próxima à parede apresentem resistência a compressão diametral consideravelmente maior que as oriundas do centro, causando a dispersão dos resultados.

Tabela 5.3 – Média e desvio padrão da resistência mecânica obtida no ensaio de compressão diametral

Coques	Média (MPa)	DP (MPa)
$C_{AV1}$	6,1	2,7
$C_{AV2}$	6,3	2,4
$C_{MV1}$	9,8	1,8
$C_{MV2}$	8,6	2,3
$C_{MC1}$	8,2	2,8
$C_{MC2}$	8,2	2,6

DP = Desvio padrão.

### 5.2 Caracterização da microestrutura porosa do coque

A Tabela 5.4 apresenta a caracterização da microestrutura porosa dos coques. O número de poros por  $\text{mm}^2$  variou de 12,0 ( $C_{AV1}$ ) a 17,2 ( $C_{MC1}$ ), enquanto a porosidade variou de 52,4 ( $C_{MC2}$ ) a 69,1 % ( $C_{AV1}$ ). O maior diâmetro equivalente médio foi apresentado pelo coque  $C_{AV1}$  (260,5  $\mu\text{m}$ ), seguido do  $C_{AV2}$  (254,5  $\mu\text{m}$ ) e os menores foram apresentado por

$C_{MV2}$  (204,9  $\mu\text{m}$ ) e  $C_{MC2}$  (211,0  $\mu\text{m}$ ). A circularidade média variou entre 0,63 e 0,33, sendo as maiores apresentadas por coques gerados a partir de carvões alto voláteis  $C_{AV2}$  (0,63) e  $C_{AV1}$  (0,54) e as menores apresentadas por  $C_{MV2}$  (0,33) e  $C_{MC2}$  (0,33).

A faixa de valores observados nos parâmetros de circularidade e porosidade estão de acordo com os observados em (Andriopoulos *et al.* 2003). No entanto, o número de poros observado no presente trabalho variou em uma faixa menor de valores e consequentemente o diâmetro equivalente médio em uma faixa de valores maior. Como discutido anteriormente, os parâmetros de número de poros, porosidade e diâmetro equivalente médio estão inter-relacionados, o que leva a essa compensação observada entre os parâmetros. Isso possivelmente se deve ao aumento de lente objetiva utilizada no trabalho citado, com magnificação de 10x. Com a maior resolução utilizada, é possível caracterizar um maior número de poros pequenos, o que influi na variação de parâmetros na forma observada. Com relação ao trabalho realizado por Patrick e Walker 1989, a porosidade encontrada pelos autores está localizada em faixas menores do que as observadas no presente estudo. Pode-se associar ao fato dos autores do trabalho citado terem estudado coques de escala industrial.

Tabela 5.4 – Caracterização da microestrutura porosa dos coques

Coques	N. Poros ( $\text{mm}^2$ )	Porosidade (%)	$D_{eqM}$ ( $\mu\text{m}$ )	Circularidade
$C_{AV1}$	12,0	69,1	260,5	0,54
$C_{AV2}$	12,0	68,7	254,5	0,63
$C_{MV1}$	15,5	61,0	220,7	0,51
$C_{MV2}$	15,9	55,4	204,9	0,33
$C_{MC1}$	17,2	65,0	212,5	0,40
$C_{MC2}$	14,1	52,4	211,0	0,33

N. Poros = Número de poros por  $\text{mm}^2$ ;  $D_{eqM}$  = Diâmetro equivalente médio.

A caracterização dos poros críticos a resistência mecânica está apresentada na Tabela 5.5, essa avaliação foi subdividida em segmentação por número e segmentação por área. Os poros críticos foram definidos conforme a Tabela 4.2, sendo a segmentação por número a relação percentual da quantidade de poros e a segmentação por área a relação percentual da área ocupada por estes poros críticos.

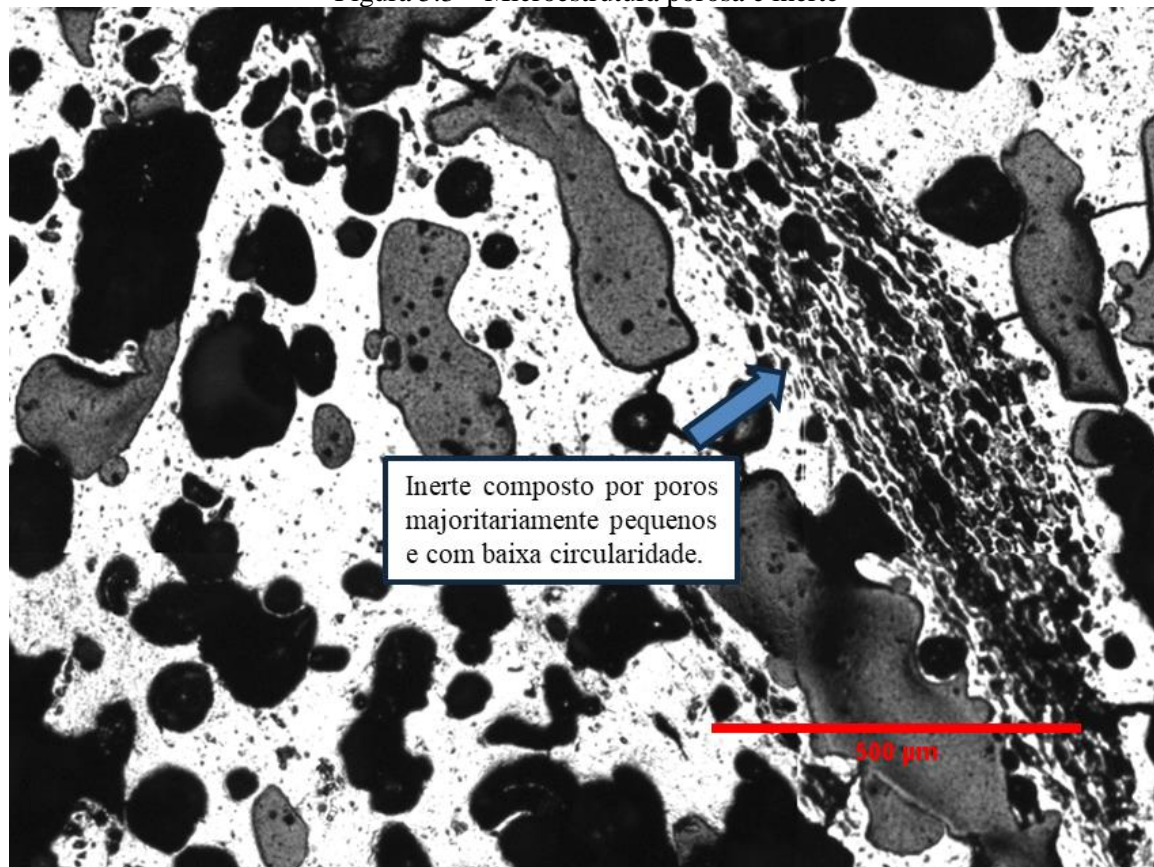
Tabela 5.5 – Caracterização dos poros críticos a resistência mecânica

Coques	Número (%)			Área (%)		
	$D_{eq} > 300 \mu\text{m}$	Circ. < 0,2	Total por N.	$D_{eq} > 300 \mu\text{m}$	Circ. < 0,2	Total por área
$C_{AV1}$	21,1	3,3	23,4	62,5	5,3	63,6
$C_{AV2}$	15,9	3,5	18,5	61,7	3,9	63,0
$C_{MV1}$	12,3	3,1	14,8	43,7	4,9	45,6
$C_{MV2}$	8,6	18,0	23,4	33,0	27,4	47,8
$C_{MC1}$	10,6	10,9	19,4	40,8	16,0	48,1
$C_{MC2}$	11,0	26,0	33,7	43,8	28,4	58,6

$D_{eq}$  = Diâmetro equivalente; Circ. = Circularidade; Total por N. = Número total de poros críticos; Total por área = Área total ocupada por poros críticos.

Na segmentação por número de poros, a quantidade de poros que apresentaram diâmetro equivalente maior que  $300 \mu\text{m}$  variaram entre 8,6 % ( $C_{MV2}$ ) e 21,1 % ( $C_{AV1}$ ). A tendência entre os diferentes coques quanto ao diâmetro equivalente se manteve na segmentação por área, no entanto os valores foram consideravelmente maiores, variando de 33,0 % ( $C_{MV2}$ ) até 62,5 % ( $C_{AV1}$ ). Nota-se que a fração em área dos poros críticos por tamanho é significativamente maior que a fração em número. A diferença entre os dois métodos de avaliação é esperado e deve-se aos poros críticos por área ocuparem individualmente uma área expressiva. Quanto à circularidade, na segmentação por número de poros, variou de 3,1 % ( $C_{MV1}$ ) até 26,0 % ( $C_{MC2}$ ) e na segmentação por área entre 3,9 % ( $C_{AV2}$ ) e 28,4 % ( $C_{MC2}$ ). Diferentemente dos poros críticos por área, os poros críticos por forma são majoritariamente pequenos, presentes próximos e nas próprias regiões derivadas de inertes, o que induz uma pequena diferença entre poros críticos por forma em número ou área (Figura 5.3) Nota-se que os totais de poros críticos não correspondem à soma entre os poros críticos por tamanho e por forma, isso porque parte dos poros apresentam simultaneamente diâmetro equivalente maior que  $300 \mu\text{m}$  e circularidade menor que 0,2. O número total de poros críticos a resistência mecânica foi mínimo para o  $C_{MV1}$  (14,8 %) e máximo para  $C_{MC2}$  (33,7 %). Quanto à área total ocupada por poros críticos, o coque que apresentou menor percentual foi o  $C_{MV1}$  (45,6 %) e o maior foi o  $C_{AV1}$  (63,6 %). A faixa de valores observada na área ocupada por poros críticos por forma está de acordo com a observada por Kubota *et al.* 2011. Não foram encontrados trabalhos na literatura que avaliaram propriedades equivalentes aos poros críticos por tamanho.

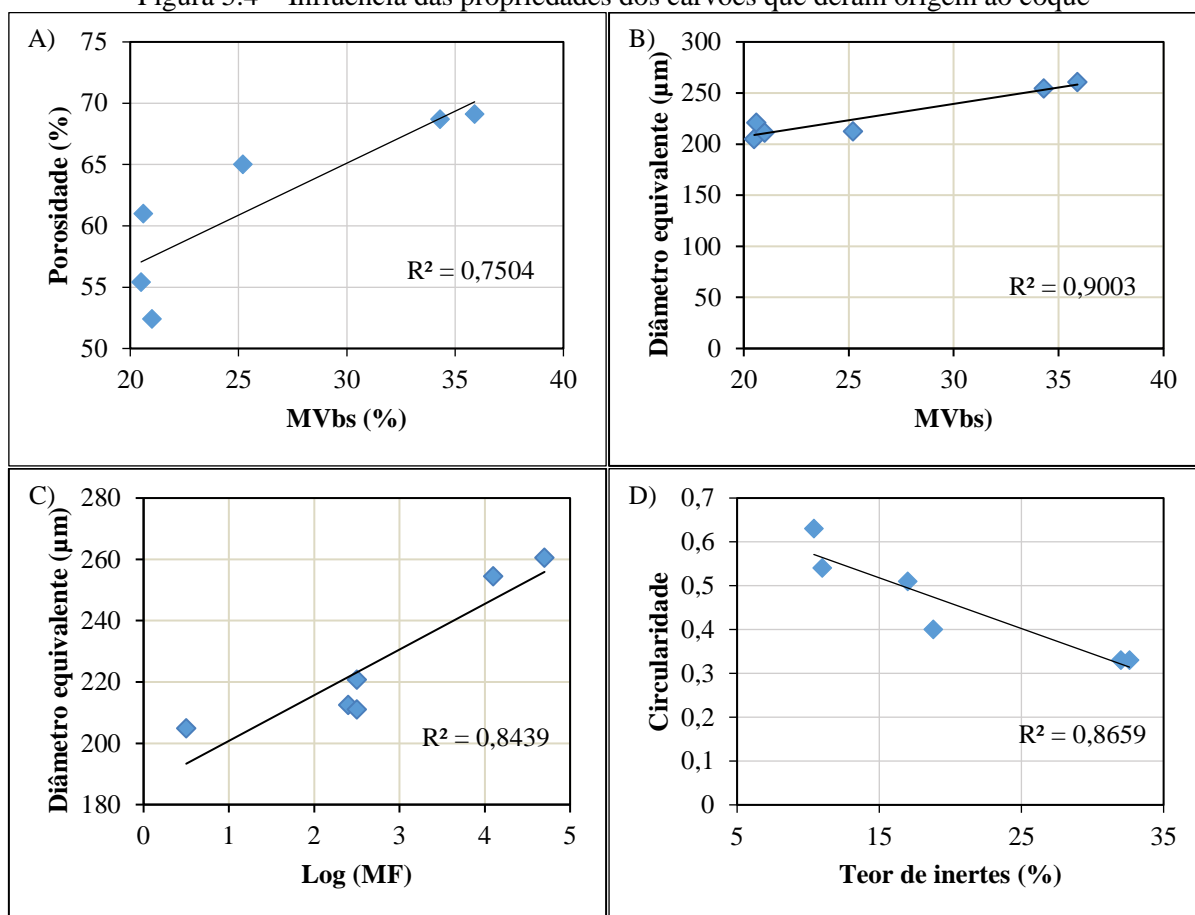
Figura 5.3 – Microestrutura porosa e inerte



### 5.2.1 Influência das propriedades dos carvões de origem na microestrutura porosa do coque

A influência de algumas propriedades dos carvões que deram origem aos coques na microestrutura porosa pode ser verificada na Figura 5.3. Durante o estágio plástico no processo de coqueificação, como visto no item 3.2, ocorre a formação parcial de líquido do carvão. Simultaneamente com a passagem dos gases (matéria volátil), culmina na formação da macroporosidade do coque. Portanto, são as propriedades termoplásticas dos carvões que governam a formação da microestrutura porosa do coque (Sato *et al.* 1998). Na figura 5.4, pode-se observar a correlação entre a matéria volátil dos carvões de origem e a porosidade, reforçando a dependência dessa propriedade para a formação dos poros. Ainda na figura 5.4, pode-se observar a matéria volátil e o logaritmo da máxima fluidez dos carvões de origem apresentam elevado coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com o diâmetro equivalente médio. O mesmo ocorreu entre o teor de inerte do carvão ou mistura de origem e a circularidade dos poros (Figura 5.4). Isso porque, durante a avaliação microestrutural, os poros das regiões derivadas de inertes se apresentam com formas bastante irregulares e alongadas. Sendo assim, com o aumento do teor de inertes, naturalmente ocorre uma redução no parâmetro de circularidade média da amostra.

Figura 5.4 – Influência das propriedades dos carvões que deram origem ao coque



MV = Matéria volátil; bs = base seca; MF = Máxima fluidez.

### 5.3 Relações entre resistência mecânica e microestrutura porosa

#### 5.3.1 Porosidade e regressão multivariada

A análise do efeito da porosidade na resistência mecânica é tipicamente a primeira abordagem em estudos da resistência mecânica de materiais porosos. As regressões entre os principais ensaios de resistência mecânica com a porosidade são apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Regressões lineares entre porosidade e índices de ensaios de resistência mecânica

	$\sigma$	$I_{600}$	CSR
<b>R</b>	-0,650	-0,561	-0,484
<b>R<sup>2</sup></b>	0,422	0,315	0,234

Pode-se observar os baixos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos, sendo o maior deles 0,422. Além disso, o R de Pearson indica que todas as relações são negativas. O que está de acordo com o observado por (Patrick e Stacey 1972). Brown *et al.* 1964 apontam,

conforme discutido no Item 3.3, que para materiais porosos com mais de 5 % de porosidade, é necessário considerar, além da porosidade, parâmetros de forma e tamanho de poros.

Uma das dificuldades no estudo da influência destes parâmetros na resistência mecânica é a impossibilidade de fixar variáveis microestruturais no processo de coqueificação. Sendo assim, uma tentativa de avaliar a influência das propriedades microestruturais isoladas pode ser realizada com uma regressão multivariada. A equação 5.1 apresenta a regressão das propriedades microestruturais da Tabela 5.5 com, respectivamente, a resistência mecânica a compressão diametral (Tabela 5.4), a resistência mecânica a frio ( $I_{600}$  conforme Figura 5.1) e a resistência mecânica a quente (CSR conforme Figura 5.2) conforme Figura 5.1. A propriedade microestrutural de número de poros por área foi descartada para a análise devido a ela estar inter-relacionada com a porosidade e o diâmetro equivalente médio. As propriedades microestruturais foram fracionadas com relação à máxima observada em cada uma delas. Sendo então  $p_{\max} = 69,1 \%$ ,  $D_{eq\max} = 260,5 \mu\text{m}$  e  $C_{\max} = 0,63$ . Desta forma, os parâmetros B, C e D obtidos por regressão, representam o acréscimo ou decréscimo de resistência com a variação percentual de cada parâmetro microestrutural. As constantes obtidas na regressão, bem como o coeficiente de determinação para cada equação estão apresentados na tabela 5.7.

$$\sigma = \alpha + \beta \cdot \left( \frac{p}{p_{\max}} \right) + \gamma \cdot \left( \frac{D_{eqM}}{D_{eq\max}} \right) + \delta \cdot \left( \frac{C_M}{C_{\max}} \right) \dots\dots\dots(5.1)$$

Onde,  $D_{eqM}$  é o diâmetro equivalente médio e  $C_M$  é a circularidade média.

Tabela 5.7 – Parâmetros da regressão multivariada

Constantes	$\Sigma$	$I_{600}$	CSR
$\alpha$	25,45	126,26	135,48
$\beta$	-3,53	-3,99	-17,91
$\delta$	-22,14	-65,97	-93,96
$\gamma$	6,77	20,55	35,22
$R^2$	0,67	0,85	0,83

$\sigma$  = resistência mecânica a compressão diametral;  $I_{600}$  = resistência mecânica a frio; CSR = resistência mecânica após a reação;  $\alpha$  = termo independente da regressão;  $\beta$  = constante multiplicativa do parâmetro de porosidade;  $\gamma$  = constante multiplicativa do parâmetro diâmetro equivalente médio;  $\delta$  = constante multiplicativa do parâmetro de circularidade média.

As três equações apresentaram comportamento semelhante. A porosidade, conforme pode ser avaliado pelo parâmetro B, foi a que apresentou a menor influência nas três equações. Ela ainda sugere, como esperado, que o aumento da porosidade cause um decréscimo na resistência mecânica do coque. A circularidade (parâmetro D) foi a única

variável que apresentou correlação positiva com a resistência mecânica, além disso, apresentou maior influência do que a porosidade. Essa elevada influência da circularidade aponta para o quanto é importante a forma dos poros, o que foi observado por (Patrick *et al.* 1980). Isso induziu a criação de modelos que considerassem, além da porosidade, parâmetros de forma de poro (Patrick e Walker 1989, Meng *et al.* 2017). O diâmetro equivalente médio (parâmetro C) foi o de maior impacto nas equações, tendo uma correlação negativa com a resistência mecânica. Para uma porosidade fixa, o decréscimo do diâmetro equivalente médio equivale ao aumento do número de poros por mm<sup>2</sup>. Sugerindo que é preferível uma microestrutura composta por um grande número de poros pequenos do que uma microestrutura composta por um pequeno número de poros grandes, de acordo com o observado em estudos anteriores (Patrick *et al.* 1972, Grant *et al.* 1991).

### 5.3.2 Modelos de correlação da literatura

Os parâmetros microestruturais dos coques de estudo (Tabelas 5.3) foram utilizados como parâmetros de entrada em modelos de previsão da resistência mecânica do coque (Tabela 5.4). Além destes, foram calculados os parâmetros  $F_{max}$ ,  $F_{min}$ ,  $W$ ,  $S_f$  e  $R_f$  conforme descrito no Item 3.3. Esses modelos foram originalmente propostos (vide item 3.3) visando prever a resistência a compressão diametral dos coques de estudo (Tabela 5.4). Na Tabela 5.8 são apresentados os coeficientes de determinação ( $R1^2$  e  $R2^2$ ) obtidos a partir dos diferentes modelos.

Tabela 5.8 – Correlações obtidas em equações propostas na literatura

	Referência	Equação	R1 <sup>2</sup>	R2 <sup>2</sup>
1	Patrick <i>et al.</i> 1972	$\sigma = \sigma_{max} e^{-b.p}$	0,462	0,986
2	Patrick <i>et al.</i> 1983	$\sigma \cdot N = a \cdot \frac{W}{D} - b$	0,300	0,259
3	Patrick e Walker 1989	$\sigma = a \cdot (F_{max})^{-0,5} \cdot e^{\left(-2 \cdot \left(\frac{F_{max}}{F_{min}}\right)^{-0,5} \cdot p\right)}$	0,427	0,983
4	Andriopoulos <i>et al.</i> 2003	$S \propto \sigma \quad S = \frac{W}{D_{eqM}}$	0,447	0,415
5	Meng <i>et al.</i> 2017	$S^+ \propto \sigma \quad S^+ = \frac{W \cdot S_f \cdot R_f}{p \cdot D_{eqM}}$	0,107	0,378

R1<sup>2</sup> = Coeficiente de determinação com a avaliação de todos os coques; R2<sup>2</sup> = Coeficiente de determinação excluindo coques gerados por carvões com mais de 30% de inertes.

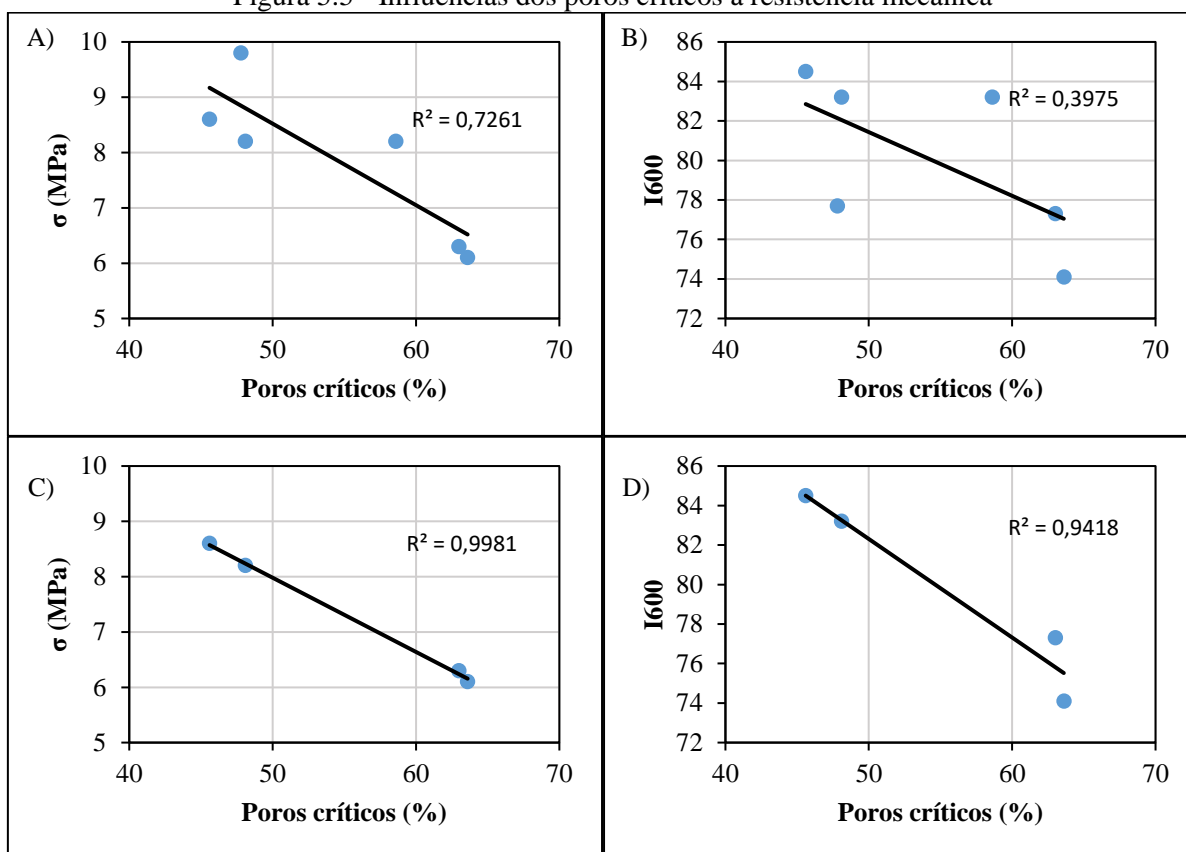


Em um primeiro cenário, os modelos foram aplicados na previsão de resistência mecânica de todas as amostras de coque ( $R1^2$ ). Nesse cenário, os modelos apresentam baixa capacidade de explicação ( $< 46\%$  no melhor caso) dos resultados obtidos experimentalmente. Acredita-se que esse resultado seja oriundo da dificuldade de análise de regiões derivadas de inertes. Na presente metodologia os inertes são avaliados simplesmente com relação à forma e tamanho dos poros neles presentes. Sem considerar a qualidade de interface que estes inertes apresentam com o restante da matriz. A partir dessa observação, os coeficientes de explicação foram novamente obtidos excluindo-se da análise os coques com teores de inerte acima de  $30\%$  ( $R2^2$ ). Nota-se que desta forma, os modelos propostos por Patrick *et al.* 1972 e Patrick e Walker 1989 apresentaram elevado coeficiente de explicação ( $> 98\%$ ). Ambas as equações apresentam a mesma formulação matemática, onde a resistência à compressão diametral apresenta uma relação com a exponencial negativa da porosidade. Vale ressaltar que as equações foram elaboradas de forma a atender à metodologia de análise de imagem criada por cada autor. Desta forma a baixa correlação observada no presente estudo corresponde exclusivamente ao método que foi aplicado.

### 5.3.3 Poros críticos à resistência mecânica

Como proposta de correlação da resistência mecânica de coque com parâmetros microestruturais, pode ser realizado o estudo da influência da área total ocupada por poros críticos nos índices  $I_{600}$  (Figura 5.1) e  $\sigma$  (Tabela 5.4) (Agra *et al.* 2018). Sendo essas relações apresentadas na Figura 5.5. Observa-se a existência de uma relação inversa entre a área total ocupada por poros críticos e os índices de resistência nas Figuras 5.5. Entretanto, ambas apresentam um baixo coeficiente de determinação, sendo respectivamente 0,726 e 0,400. O que torna inviável a utilização da metodologia como ferramenta de previsão da resistência mecânica. Porém, com uma análise mais criteriosa, se pode verificar que se a relação for realizada sem a inclusão dos coques que apresentavam em seus carvões de origem saturação em material inerte o índice de correlação se aproxima significativamente de 1 (Figuras 5.5). Essa análise demonstra a influência existente da área total ocupada por poros críticos na microestrutura porosa do coque, visto que são os poros mais suscetíveis a ruptura. No entanto, de forma similar aos modelos encontrados na literatura, sugere também a demanda de uma metodologia de análise dos inertes presentes nesta microestrutura de forma segmentada, pois é incapaz de precisar a influência dos mesmos.

Figura 5.5 - Influências dos poros críticos à resistência mecânica



## 6.0 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos do presente trabalho, buscou-se caracterizar coques laboratoriais através de uma metodologia de microscopia ótica associada à análise de imagem e avaliar as relações com a resistência mecânica dos coques em diferentes ensaios. Com base nos resultados e ponderações feitas ao longo do estudo, conclui-se que:

- Observou-se na caracterização dos coques laboratoriais, quanto a reatividade e resistência mecânica, o alto desempenho do coque gerado a partir do carvão *prime*  $C_{MV2}$  em todos os ensaios. Seguido deste, os coques gerados a partir de misturas  $C_{MV1}$  e  $C_{MV20}$  apresentaram desempenho satisfatório. Os coques gerados a partir dos carvões alto voláteis apresentaram o pior desempenho ( $C_{AV1}$  e  $C_{AV2}$ ).
- As propriedades termoplásticas de matéria volátil e máxima fluidez apresentaram grande influência na formação da microestrutura dos coques. O acréscimo de ambas acarreta no aumento do diâmetro equivalente. A matéria volátil influencia também no parâmetro de porosidade, com o aumento desta propriedade gerando um aumento no parâmetro. Além disso, o teor de inerte dos carvões de origem apresentou grande influência na forma dos poros, gerando um decréscimo no parâmetro microestrutural de circularidade média.
- A forma e o tamanho dos poros apresentaram maior influência do que a porosidade na resistência mecânica avaliada no ensaio de compressão diametral e nos ensaios de resistência mecânica a frio (tambor I) e a quente (CSR).
- Quanto às equações propostas na literatura, duas delas (Equação 3.2 e 3.4) possuem coeficientes de determinação elevados (respectivamente 0,986 e 0,983), na presente metodologia, quando apenas os coques gerados por carvões ou misturas não saturados em inertes são avaliados.
- Na análise dos coques gerados por carvões ou misturas não saturados em inertes, a classificação de poros críticos por tamanho e forma apresentou correlação satisfatória com a resistência mecânica (tambor I e ensaio de compressão diametral). O coeficiente de determinação obtido foi de respectivamente 0,942 e 0,998.
- Os resultados apontam para a necessidade de um estudo aprofundado sobre a influência dos inertes na resistência mecânica dos coques.

## 7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Criação de modelo de correlação de resistência mecânica com parâmetros microestruturais que estude de forma segmentada os inertes para avaliar a influência desses na resistência mecânica.
- Aprofundamento do estudo abrangendo carvões com diferentes teores de inertes e matéria volátil, gerando maior diversidade de coques e dados de parâmetros microestruturais, para então verificar a aplicabilidade dos modelos apresentados.
- Realizar concentração de inertes em um carvão por moagem ou outra técnica, assim compor misturas de coques oriundas do mesmo carvão, porém com teores de inertes diferentes, de forma a verificar o impacto diretamente do teor de inerte em uma dada amostra.

## 8.0 REFERENCIAS

AGRA, A. A.; FLORES, B. D.; NICOLODI, A.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. **Microestrutura do coque: desenvolvimento de análise quantitativa via microscopia ótica associada a análise de imagem**, p. 369-382. In: 48° Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas, São Paulo, 2018.

AGRA, A. A.; FLORES, B. D.; RÜCKERT, M. F.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. **Avaliação do efeito da adição de coque de petróleo em termoplasticidade de misturas de carvões contendo carvão nacional**, p. 300-311. In: 47° Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, São Paulo, 2017.

ANDREOLA, F.; LEONELLI, C.; ROMAGNOLI, M.; MISELLI, P. **Techniques Used to Determine Porosity**. American Ceramic Society Bulletin, v, 79. p. 49-52, 2000.

ANDRIOPOULOS, N.; LOO, C. E.; DUKINO, R.; MCGUIRE, S. J. **Micro-properties of Australian Coking Coals**. ISIJ International, v. 43, n. 10, p. 1528-1537, 2003.

BARRIOCANAL, C.; HANSON, S.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. **The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke**. Fuel processing thecnology, v. 45, n. 1, p. 1-10, 1994.

BARRIOCANAL, C.; HANSON, S.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. **The characterization of interfaces between textural components in metallurgical cokes**. Fuel, v. 73, n. 12, p. 1842-1847, 1994.

BORREGO, A. G.; MARBÁN, G.; ALONSO, M. J. G.; ÁLVAREZ, D.; MENÉNDEZ, R. **Maceral Effects in the Determination of Proximate Volatiles in Coals**. Energy & Fuels, v. 14, n. 1, p. 117-126, 2000.

BROWN, S. D.; BIDDULPH, R. B.; WILCOX, P. D. **A strength-porosity relation involving different pore geometry and orientation**. Journal of the American Ceramic Society, v. 47, n. 7, p. 320-322, 1964.

COELHO, R. J.; SILVA, O. J.; ALVES, M. T.; ANDRADE, L. A.; ASSIS, P. S. **Modelos de previsão da qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno-piloto de coqueificação**. Revista Escola de Minas, v. 57, n. 1, p. 27-32, 2004.

COIN, C. D. A.; HALL, K. N. **Microtextural analysis in metallurgical coke studies**. The joint Symposium of the Iron and Steel Institute of Japan and the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1983.

DAVIDGE, R. W.; EVANS, A. G. **The strength of ceramics**. Materials Science and Engineering, v. 6, n. 5, p. 281-298, 1970.

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

DONSKOI, E.; POLIAKOV, A.; MAHONEY, M. R.; SCHOLE, O. **Novel optical image analysis coke characterisation and its application to study of the relationships between coke Structure, coke strength and parent coal composition**. Fuel, v. 208, p. 281–295, 2017.

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

FLORES, B. D. **Estudo da redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo com vistas à utilização em fornos elétricos a arco**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

FLORES, B. D.; BORREGO, A. G.; DIEZ, M. A.; SILVA, G. L. R.; ZYMLA, V.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. **How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality**. Fuel Processing Technology, v. 164, p. 13–23, 2017.

GEERDES, M.; VLIET, C. V. D.; TOXOPEUS, H.; MEDEIROS, F. T. **Modern Blast Furnace Ironmaking**. Delft University Press, Delft, CD, cap. 1 e 2, p. 1-15, 3ed, 2015.

GÒES, M. A. C.; LUZ, A. B.; e POSSA, M. V. Amostragem. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, p. 19-54, 2004.

GRANT, M. G. K.; CHAKLADER, A. C. D.; PRICE, J. T. **Factors affecting the strength of blast furnace coke**. Fuel, v. 70, n. 2, p. 181–188, 1991.

GRAY, R. J. Coal to Coke Conversion. In: MARSH, H. **Introduction to Carbon Science**. Butterworths, cap. 9, p. 285-321, 1989.

GRIFFITH, A. A. **The Phenomena of Rupture and Flow in Solids**. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 221, n. 582–593, p. 163–198, 1921.

HIRAKI, K.; HAYASHIZAKI, H.; YAMAZAKI, Y.; KANAI, T.; ZHANG, X.; SHOJI, M.; AOKI, H.; MIURA, T.; FUKUDA, K. **The Effect of Changes in Microscopic Structures on Coke Strength in Carbonization Process**. ISIJ International, v. 51, n. 4, p. 538–543, 2011.

IAB - Instituto Aço Brasil. **Anuário Estatístico**, 2017.

KNUDSEN, F. P. **Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n. 8, p. 376–387, 1959.

KOVAL, L.; SAKUROVS, R.; HOCKINGS, K. **I600 from the CSR test as a measure of pilot oven coke strength**. *Ironmaking & Steelmaking*, p. 1–6, 20, 2018.

KUBOTA, Y.; NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. **Effects of Coal Inertinite Size on Coke Strength**. *ISIJ International*, v. 48, n. 5, p. 563–571, 2008.

KUBOTA, Y.; NOMURA, S.; ARIMA, T.; KATO, K. **Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore Structure**. *ISIJ International*, v. 51, n. 11, p. 9, 2011.

LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: quality and production**. Cap. 3, p. 117-157, 2nd ed. London ; Boston: Butterworths, 1989.

MENÉNDEZ, J. A.; PIS, J. J.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C.; FUENTE, E.; DÍEZ, M. A. **Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking. Modification of Thermoplastic Properties of Coal**. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 6, p. 1262–1268, 1996.

MENG, F.; GUPTA, S.; FRENCH, D.; KOSHY, P.; SORRELL, C.; SHEN, Y. **Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties**. *Powder Technology*, v. 320, p. 249–256, 2017.

MORELAND, A.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. **The texture and strength of metallurgical coke**. *Journal of Materials Science*, v. 24, n. 12, p. 4350–4354, 1989.

NISHIOKA, K.; YOSHIDA, S. **Strength estimation of coke as porous material**. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 23, n. 5, p. 387–392, 1983.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de chico-lomã para a produção de coque**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PATRICK, J. W. **Microscopy of porosity in metallurgical cokes**. *Journal of Microscopy*, v. 132, n. 3, p. 333–343, 1983.

PATRICK, J. W.; SIMS, M. J.; STACEY, A. E. **The relation between the strength and structure of metallurgical coke**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 13, n. 6, p. 937–951, 1980.

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

PATRICK, J. W.; STACEY, A. E. **The strength of industrial cokes: 6. Further studies of the influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke.** Fuel, v. 54, n. 4, p. 256–264, 1975.

PATRICK, J. W.; WALKER, A. **Macroporosity in cokes: Its significance, measurement, and control.** Carbon, v. 27, n. 1, p. 117–123, 1989.

PUSZ, S.; KRZESINSKA, M.; PILAWA, B.; KOSZOREK, A.; BUSZKO, R. **The dependence of physical structure of a coal heated in a coking chamber on non-uniform distribution of a temperature.** International Journal of Coal Geology, v. 82, n. 1–2, p. 125–131, 2010.

RUSS, J. C. **The image processing handbook.** CRC Press, Boca Raton, FL, cap. 7, p. 397–442, 5 ed, 2006.

SAITO, Y.; KANAI, T.; IGAWA, D.; MIYAMOTO, Y.; MATSUO, S.; MATSUSHITA, Y.; AOKI, H.; NOMURA, S.; HAYASHIZAKI, H.; MIYASHITA, S. **Image Recognition Method for Defect on Coke with Low-quality Coal.** ISIJ International, v. 54, n. 11, p. 2512–2518, 2014.

SAITO, Y.; KANAI, T.; YAMAZAKI, Y.; MATSUSHITA, Y.; AOKI, H.; NOMURA, S. **Effect of Meso-scale Pore Structure on Coke Strength.** Journal of the Japan Institute of Energy, v. 96, n. 4, p. 93–101, 2017.

SAKUROVS, R.; BURKE, L. **Influence of gas composition on the reactivity of coke.** Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1220–1224, 2011.

SATO, H.; PATRICK, J. W.; WALKER, A. **Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke.** Fuel, v. 77, n. 11, p. 1203–1208, 1998.

SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J.; EUSNER, G.R. **Recent developments in coal petrography.** American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Englewood, CO, v. 20, p. 89–112, 1961.

SOILLE, P.; VINCENT, L. M. **Determining watersheds in digital pictures via flooding simulations.** Proceedings SPIE 1360, p. 1240–1250, 1990.

STOPES, M. C. **The Classification of Coals.** Nature, v. 136, n. 3427, p. 33–33, jul. 1935.

XING, X.; ROGERS, H. P.; ZHANG, G.; ZULLI, P.; OSTROVSKI, O. **Macrostrength and pore structure of coke subjected to gasification and annealing under blast furnace conditions.** AISTech Conference Proceedings, p. 14, 2015.



## 8.0 NORMAS TÉCNICAS

ASTM D 3038. **Standard Test Method for Drop Shatter Test for Coke**, 1993.

ASTM D 5142. **Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke**, 2002.

ASTM E 561. **Standard Test Method for KR Curve Determination**, 2015.

ISO 556. **Coke (greater than 20 mm in size) – Determination of Mechanical Strength**, 1980.

ISO 18894. **Coke – Determination of Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR)**, 2018.

JIS K 2151. **Coke – Testing Methods**, 2004.