

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

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

Dissertação de Mestrado

**EFEITO DA ADIÇÃO DE COQUE VERDE DE PETRÓLEO NA MICROESTRUTURA E  
CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS DO COQUE**

Autor: Bruno Santos Malaquias

Orientador: Prof. Dr. Maurício Covcevich Bagatini

Março/ 2019

Bruno Santos Malaquias

Efeito da Adição de Coque Verde de Petróleo na Microestrutura e Características  
Metalúrgicas do Coque

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Maurício Covcevich Bagatini

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2019

M3237e

Malaquias, Bruno Santos.

Efeito da adição de coque verde de petróleo na microestrutura e características metalúrgicas do coque [recurso eletrônico] / Bruno Santos Malaquias. – 2019.

1 recurso online (xiii, 80 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Maurício Covceovich Bagatini.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 75-80.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Coque de petróleo - Teses. 4. Coque metalúrgico - Teses. I. Bagatini, Maurício Covceovich. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:669(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

## **AGRADECIMENTO**

O autor gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho e, em particular:

Ao Prof. Maurício Covcevich Bagatini, pelo apoio, dedicação, orientação e ajuda na realização da pesquisa, pelas excelentes observações, que contribuíram para que o trabalho se encaminhasse pelos rumos corretos.

À Usiminas pelo apoio à pesquisa e ao meu desenvolvimento como profissional. Em especial aos gestores Carlos Salaroli, Aldo Henrique, Ricardo Cabral e Gláucio Bórtoli, pela oportunidade, confiança e apoio constante na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Redução da Usiminas, pela dedicação, zelo e empenho para que fosse possível finalizar este trabalho;

Ao grande companheiro Ismael Vendrame Flores, pelo apoio incansável, pela atenção e dedicação em momentos cruciais para o andamento desta pesquisa;

Enfim, o autor não poderia deixar de agradecer à sua família e amigos, em especial a sua esposa, filhos, pais e irmãos pelo constante apoio e estímulo à busca do conhecimento.

Dedico esse trabalho à minha amada esposa, Elma,  
aos meus filhos, Higor e Heitor,  
aos meus pais, Maria e João;  
aos meus irmãos, Glaydson e William Douglas.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1. Origem e Formação do Carvão.....	3
3.2. Constituintes do Carvão.....	6
3.3. Comportamento dos Macerais Durante a Coqueificação .....	10
3.4. Elaboração de Misturas para Coqueificação.....	11
3.5. O Processo de Coqueificação.....	16
3.6. Textura do Coque .....	17
3.7. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque .....	27
3.7.1. Estabilidade granulométrica do coque .....	27
3.7.2. Resistência mecânica do coque .....	27
3.7.3. Reatividade do coque ao CO <sub>2</sub> e resistência do coque após reação com o CO <sub>2</sub> ..	29
3.8. Uso de Materiais Inertes na Produção de Coque.....	32
3.9. O Coque Verde de Petróleo.....	35
3.9.1. Características do coque verde de petróleo.....	35
3.10. Uso do CVP na Siderurgia.....	40
3.11. Efeito do Tamanho de Partículas na Qualidade do coque .....	41
3.12. Difração de Raios-X .....	42
4. METODOLOGIA .....	46
4.1. Matérias-Primas.....	46
4.2. Elaboração das Misturas .....	49
4.3. Enfornamento e Produção do Coque em Forno Piloto .....	50
4.4. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque .....	52
4.5. Porosimetria de Mercúrio.....	52
4.6. Análise da Textura do Coque.....	53
4.7. Análise de Coque por Difração de Raios-X.....	53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1. Análise Petrográfica dos Carvões Individuais .....	54
5.1.1. Determinação do <i>rank</i> .....	54
5.1.2. Análise de macerais e fotomicrografias .....	54
5.2. Avaliação das Propriedades Reológicas dos Carvões Individuais .....	59
5.3. Avaliação da Influência do CVP na Fluidez da Mistura de Carvões .....	60
5.4. Qualidade Metalúrgica do Coque.....	62
5.5. Textura do Coque .....	66
6. CONCLUSÕES .....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Ilustração da formação do carvão mineral ao longo do período geológico <sup>(3)</sup> . ....	3
Figura 3.2 – Forma representativa dos tipos de carvão mineral <sup>(5)</sup> . ....	3
Figura 3.3 – Modelo proposto por Wisser para uma macromolécula de carvão <sup>(10)</sup> . ....	5
Figura 3.4 – Representação típica de alguns macerais do grupo da exinita <sup>(3)</sup> . ....	8
Figura 3.5 – Representação típica de alguns macerais do grupo da inertinita <sup>(3)</sup> . ....	8
Figura 3.6 – Representação típica dos macerais do grupo da vitrinita <sup>(2)</sup> . ....	9
Figura 3.7 – Parâmetros básicos das propriedades coqueificantes e petrográficas <sup>(4)</sup> . ....	12
Figura 3.8 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes <sup>(1)</sup> . ....	16
Figura 3.9 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes <sup>(16)</sup> . ....	17
Figura 3.10 – Exemplo típico de textura mosaico médio <sup>(18)</sup> . ....	18
Figura 3.11 – Exemplo típico de textura mosaico grosso <sup>(18)</sup> . ....	18
Figura 3.12 – Exemplo típico de textura fibrosa <sup>(18)</sup> . ....	18
Figura 3.13 - Exemplo típico de textura tipo banda <sup>(18)</sup> . ....	19
Figura 3.14 – Exemplo típico de uma fragmentária <sup>(18)</sup> . ....	19
Figura 3.15 – Exemplo típico de textura do tipo fusita <sup>(18)</sup> . ....	20
Figura 3.16 – Exemplo típico de textura isotrópica <sup>(18)</sup> . ....	20
Figura 3.17 – Exemplo típico de textura inerte anisotrópico <sup>(18)</sup> . ....	20
Figura 3.18 – Exemplo típico de textura formada por matéria mineral <sup>(18)</sup> . ....	21
Figura 3.19 – Exemplo típico de textura antracítica <sup>(18)</sup> . ....	21
Figura 3.20 – Exemplo típico de textura formada por carbono pirolítico <sup>(18)</sup> . ....	21
Figura 3.21 – Exemplo típico de textura de coque verde de petróleo <sup>(18)</sup> . ....	22
Figura 3.22 – Ilustração do teste de CRI/ CSR <sup>(4)</sup> (dimensões em mm). ....	29
Figura 3.23 – Comportamento do DI <sub>15-30</sub> , CRI e CSR em relação aos valores de refletância média máxima <sup>(3)</sup> . ....	30
Figura 3.24 – Fluxograma típico da unidade de coqueamento retardado, geração do coque verde de petróleo <sup>(57)</sup> . ....	37
Figura 3.25 – Unidade de calcinação de coque verde de petróleo, geração do coque calcinado <sup>(59)</sup> . ....	38
Figura 3.26 – Principais contaminantes do coque de petróleo e suas faixas de concentração <sup>(62)</sup> . ....	38
Figura 3.27 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes <sup>(70)</sup> (adaptado). ...	42
Figura 3.28 – Exemplo típico da formação estrutural dos sólidos <sup>(74)</sup> . ....	43

Figura 3.29 – Difratoograma obtido na análise de coque fino e coque de petróleo <sup>(77)</sup> .....	44
Figura 3.30 – Perfis dos picos de carbono 002 em espectros de DRX do coque original A e C e após o aquecimento a diferentes temperaturas <sup>(78)</sup> .....	45
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas a serem realizadas na metodologia. ....	46
Figura 4.2 – Forno piloto de coqueificação utilizado no trabalho. ....	51
Figura 4.3 – Gráfico do ensaio de coqueificação de carvões em forno piloto. ....	52
Figura 5.1 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão AV (b).....	54
Figura 5.2– Fotomicrografias dos macerais típicos do carvão AV. ....	55
Figura 5.3 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão MV_1 (b). ....	55
Figura 5.4 – Fotomicrografias dos macerais típicos do carvão MV_1.....	55
Figura 5.5 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão MV_2 (b). ....	56
Figura 5.6 – Macerais típicos do carvão MV_2.....	56
Figura 5.7 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão BV (b).....	56
Figura 5.8 – Macerais típicos do carvão BV. ....	57
Figura 5.9 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão BV (b).....	57
Figura 5.10 – Macerais típicos do carvão SO. ....	57
Figura 5.11 – Fotomicrografia típica do coque verde de petróleo (CVP).....	58
Figura 5.12 – Fluidez dos carvões em função da temperatura: (a) carvões 16LV01, 16EW01, 17BH05 e 17LB02; (b) carvão 17WR06. ....	60
Figura 5.13 – Influência da adição de CVP na fluidez de uma amostra de carvão médio volátil.....	61
Figura 5.14 – Diminuição da fluidez devido à adição de CVP (modelo aditivo).....	61
Figura 5.15 – Resultado da qualidade (DI <sub>15-150</sub> , CRI e CSR) do coque piloto produzido com adições de CVP.....	62
Figura 5.16 – Histograma representativo dos tamanhos de cristalitos das amostras de coque com CVP antes e após a reação com o CO <sub>2</sub> . ....	63
Figura 5.17– Avaliação da porosimetria de mercúrio dos coques pilotos produzidos com adição de CVP. ....	65
Figura 5.18 – Relação entre porosidade e propriedades metalúrgicas do coque devido a adições de CVP.....	66
Figura 5.19 – Resultado da análise da textura do coque produzido com adição de CVP antes da reação com CO <sub>2</sub> .....	67
Figura 5.20 – Fotomicrografias dos constituintes do coque com CVP antes da reação com CO <sub>2</sub> . ....	69

Figura 5.21 – Fotomicrografias dos constituintes do coque com CVP após a reação com $\text{CO}_2$ . .....	70
Figura 5.22 – Resultado da análise da textura do coque produzido com adição de CVP após reação com $\text{CO}_2$ . .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química dos produtos da etapa de carbonificação <sup>(3)</sup> .....	4
Tabela 3.2 – Sistema de classificação de carvão Stopes-Heerlen <sup>(3)</sup> .....	7
Tabela 3.3 – Comportamento dos macerais durante a coqueificação <sup>(3)</sup> (adaptado).....	10
Tabela 3.4 – Classes de carvões e suas principais características <sup>(1)</sup> (adaptado).....	13
Tabela 3.5 – Exemplo de elaboração de misturas de carvões para produção de coque <sup>(3)</sup> (adaptado).....	14
Tabela 3.6 – Exemplo de previsão da qualidade do coque produzido <sup>(3)</sup> (adaptado). ....	15
Tabela 3.7 – Texturas ópticas dos coques e semi-coques <sup>(19)</sup> . ....	24
Tabela 3.8 – Características de qualidade típica do coque verde de petróleos brasileiro. ....	39
Tabela 4.1 – Análise química dos carvões e CVP utilizados no estudo. ....	47
Tabela 4.2 – Planejamento de testes para avaliação da influência do CVP sobre a fluidez do carvão médio volátil.....	48
Tabela 4.3 – Níveis de britagem dos carvões empregados nas misturas de coqueificação. ....	49
Tabela 4.4 – Planejamento de experimento para produção de coque piloto.....	50
Tabela 5.1 – Resultado da análise de <i>rank</i> dos carvões utilizados na elaboração das misturas de coqueificação (enforamento piloto).....	54
Tabela 5.2 – Resultados das análises reológicas dos carvões. ....	59
Tabela 5.3 – Resultados da análise de regressão linear das texturas do coque produzido com adição de CVP em relação ao tamanho de cristalito – antes da reação com o CO <sub>2</sub> .....	64
Tabela 5.4 – Resultados da análise de regressão linear das texturas do coque produzido com adição de CVP em relação ao tamanho de cristalito – após a reação com o CO <sub>2</sub> . ....	65
Tabela 5.5 – Resultados das correlações entre as texturas do coque produzido com adição de CVP e sua qualidade metalúrgica.....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AV = Carvão alto volátil
- BV = Carvão baixo volátil
- CONCAWE = Conservation of Clean Air and Water in Europe
- CRI = Índice de reatividade do coque ao CO<sub>2</sub>
- CSR = Resistência mecânica do coque após reação com o CO<sub>2</sub>
- CVP = Coque verde de petróleo
- DI = Drum index (resistência mecânica a frio)
- FSI = Free Swelling Index
- kHz = Quilohertz
- MV = Carvão médio volátil
- OM = Microscopia óptica
- PRMTA = Análise térmica por ressonância magnética de prótons
- PSU = Unidades estruturais poliaromáticas
- REGAP = Refinaria Gabriel Passos
- REPLAN = Refinaria Paulínia
- SH = Sistema Stopes-Heerlen
- SO = Soft coal (carvão soft)
- TEM = Microscopia de transmissão eletrônica
- UCR = Unidades de craqueamento retardado

## RESUMO

O desafio na produção de coque está relacionado à elaboração de misturas de carvões que atendam a relação custo/benefício e que produzam coque com a qualidade adequada para utilização nos altos-fornos. Neste trabalho foi avaliada a influência da adição do coque verde de petróleo (CVP) às misturas de coqueificação sobre a formação de microtexturas e a qualidade metalúrgica do coque. Foram realizados testes de caracterização reológica e petrográfica dos carvões e demais materiais empregados, além da avaliação da qualidade metalúrgica do coque produzido com adições de até 40% de CVP na mistura. Os coques foram produzidos utilizando-se uma mistura industrial como base em um forno piloto resistivo. Para a avaliação da qualidade do coque foram realizados ensaios de  $DI_{15-150}$ , CRI, CSR, porosimetria de mercúrio e difração de raios-X (tamanho de cristalito) e análise da textura do coque antes e após o teste de reatividade ao  $CO_2$  (CRI). O teste realizado com formulação de uma mistura binária contendo carvão médio volátil americano e o CVP mostrou grande correlação com a fluidez da mistura. Para os coques obtidos, observou-se que a mistura de carvão teve capacidade de absorver de forma satisfatória até 30% de CVP, formando um coque de qualidade (DI, CRI e CSR) similar à mistura industrial. O uso de CVP acima de 30% levou a uma brusca deterioração da qualidade do coque. Os principais componentes texturais observados foram: mosaico, fragmentária, fusita, inerte anisotrópico e CVP. Em geral, previamente ao teste de CRI, os coques apresentaram boa coesão, tendo a matriz carbonosa absorvendo o CVP. Após a reação com o  $CO_2$ , verificou-se o consumo preferencial das texturas fusita, fragmentária e inerte anisotrópico devido a reação de Boudouard, além da deterioração das interfaces entre a matriz carbonosa e o CVP. Além disso, os resultados comprovaram que o aumento da estrutura mosaica contribuiu para o aumento do  $DI_{15-150}$  e do CSR. Os demais componentes texturais se mostraram menos determinantes em relação à qualidade do coque.

Palavras-chave: Coque verde de petróleo; Inertes; Microtextura; Qualidade do Coque.

## ABSTRACT

The challenge in coke production is related to the preparation of cost-effective coal blends and to produce coke with the proper quality for use in blast furnaces. In this work the influence of the addition of green petroleum coke (CVP) to the coking mixtures on the microtexture formation and metallurgical quality of the coke was evaluated. Tests of rheological and petrographic characterization of the coals and other materials were carried out, besides the evaluation of the metallurgical quality of the coke produced with additions of up to 40% CVP in the mixture. The cokes were produced using an industrial mix as a base in a resistive pilot kiln. For the evaluation of the coke quality, tests of DI15-150, CRI, CSR, mercury porosimetry and X-ray diffraction (crystallite size) and coke texture analysis were performed before and after the CO<sub>2</sub> reactivity test (CRI ). The test performed with the formulation of a binary mixture containing American volatile medium carbon and CVP showed a great correlation with the fluidity of the mixture. For the cokes obtained, it was observed that the coal mixture was able to satisfactorily absorb up to 30% CVP, forming a quality coke (DI, CRI and CSR) similar to the industrial mixture. The use of CVP above 30% led to a sudden deterioration in the quality of the coke. The main textural components observed were: mosaic, fragmentary, fusite, anisotropic inert and CVP. In general, prior to the CRI test, the cokes showed good cohesion, with the carbonaceous matrix absorbing the CVP. After the reaction with CO<sub>2</sub>, the preferential consumption of fusible, fragmentary and anisotropic inert textures was verified due to the Boudouard reaction, besides the deterioration of the interfaces between the carbonaceous matrix and the CVP. In addition, the results have shown that the increase of the mosaic structure contributes to the increase of DI15-150 and CSR. The other textural components were less determinant in relation to the quality of the coke.

Keywords: Petroleum Coke; Inert; Microtexture; Quality of Coke

## 1. INTRODUÇÃO

A adição de materiais inertes, juntamente às misturas de carvões de coqueificação é uma prática utilizada há alguns anos em usinas siderúrgicas de todo o mundo. Sua utilização se baseia em adequar a qualidade das misturas, de forma que o coque produzido apresente as qualidades necessárias para utilização nos altos-fornos. O emprego de materiais inertes é uma possibilidade de melhorar a relação carvão/coque e consumir subprodutos carbonosos da cadeia siderúrgica ou mesmo de outros setores de produção.

O coque verde de petróleo (CVP) nacional se destaca como um dos materiais inertes com maior potencial de utilização na produção do coque. Diferentemente do adquirido por importação, o material nacional apresenta como características principais o baixo teor de enxofre e de cinza, além é claro, do elevado conteúdo de carbono. Embora já tenha sido utilizado desde a década de 1970, seu emprego sempre foi limitado pela baixa disponibilidade no mercado e pelo elevado custo. Em relação às siderúrgicas do estado de Minas Gerais, a logística é um fator que limita sua utilização, pois, em geral, o abastecimento é realizado com uso de caminhões.

Quando o CVP começou a ser utilizado na siderurgia, porém, a falta de conhecimento a respeito do seu comportamento e, provavelmente, do nível de britagem adequado para empregá-lo, fez com que sua participação nas misturas de coqueificação oscilasse entre 3% e 5%. Porém, nos últimos anos, várias empresas siderúrgicas sul-americanas aumentaram com sucesso as adições de coque de petróleo em suas misturas, alcançando participações que variam em torno de 30% a 40% em peso. Apesar disso, prever a quantidade máxima de coque de petróleo que pode ser adicionada, além do qual a qualidade dos coques metalúrgicos é prejudicada, é bastante difícil. Além disso, a maioria dos estudos que tratam dos fundamentos do efeito do coque de petróleo na qualidade do coque não investigam esses altos níveis de adição.

Apesar de existirem literaturas técnicas associando a utilização do CVP à melhoria da qualidade metalúrgica do coque, pouco se conhece sobre o seu comportamento em relação à formação da microtextura. O conhecimento da sua influência nas propriedades microestruturais do coque é essencial para que se possa compreender o efeito do CVP no coque e controlar os níveis de adição às misturas de carvões, de forma que se obtenha a qualidade necessária para utilização nos altos-fornos.

## 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência da adição do coque verde de petróleo às misturas de coqueificação, sobre a formação de microtexturas e a qualidade metalúrgica do coque.

Para atingir o objetivo geral do trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- identificar o efeito do CVP sobre a fluidez;
- verificar o efeito da introdução de elevadas quantidades de CVP na mistura de coqueificação, sobre as propriedades metalúrgicas do coque;
- identificar o efeito da adição de coque sobre a microtextura formada;
- compreender a influência da microestrutura formada sobre as propriedades metalúrgicas do coque.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Origem e Formação do Carvão

O carvão é uma rocha de origem sedimentar formada ao longo de milhares de anos e resultante da degradação de matas e florestas afundadas e submersas em água. A ação de micro-organismos, temperatura e pressão foram os fatores que contribuíram para a sua formação e organização estrutural, fazendo com que sua composição fosse constituída, essencialmente, por detritos de plantas litificadas<sup>(1,2)</sup>, conversão de sedimentos em rocha consolidada, conforme mostrado na figura 3.1.

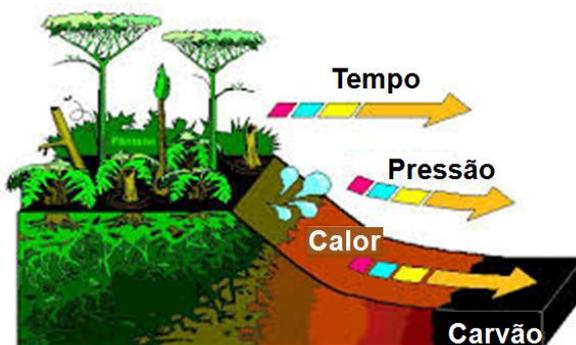


Figura 3.1 – Ilustração da formação do carvão mineral ao longo do período geológico<sup>(3)</sup>.

A matéria orgânica presente no solo foi submetida às ações de micro-organismos, agentes geológicos e transformações físico-químicas, processo denominado de carbonificação. Nesta etapa ocorreu a transformação, de forma progressiva, da turfa até o antracito<sup>(1,4)</sup>, conforme ilustrado na figura 3.2.

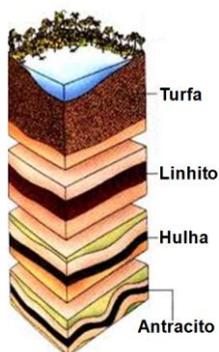


Figura 3.2 – Forma representativa dos tipos de carvão mineral<sup>(5)</sup>.

Durante o período de evolução geológica, a primeira transformação físico-química na qual a matéria orgânica foi submetida consistiu em transformar o húmus em turfa, processo denominado de estágio bioquímico, decorrente da ação de bactérias aeróbias, fungos e *actinomyces* (bactérias *Gram* positivas que podem crescer em filamentos ramificados). As transformações se sucederam até a transformação da turfa em carvão betuminoso, pertencente à classe de hulha<sup>(1,4)</sup>.

Já no estágio denominado geoquímico ocorre a redução do teor de material volátil, sendo um processo influenciado pela temperatura, pressão, tempo em que o material se encontra soterrado e profundidade. Como resultado teve-se um progressivo aumento do teor de carbono<sup>(1,4)</sup>.

Entende-se, então, que o carvão é um material complexo formado por diferentes compostos orgânicos denominados macerais, que são provenientes de restos de órgãos e tecidos de plantas. As propriedades químicas e físicas variam de acordo com o tempo, ao longo do período de carbonificação<sup>(6,7)</sup>.

Diferentes fatores influenciam o processo de carbonização, ou seja, o aumento do teor de carbono com conseqüente diminuição da matéria volátil. Porém, o que é considerado como o mais importante para a formação dos diferentes *ranks* (ou grau de carbonificação) é a temperatura que, de acordo com o aumento da profundidade, também se eleva<sup>(8)</sup>.

No processo de carbonificação há diferentes etapas em que ocorre a perda de hidrogênio e oxigênio, aumentando assim o teor de carbono. Na tabela 3.1 é mostrada a variação da concentração de carbono, hidrogênio e oxigênio, no decorrer dos processos de formação do carvão, englobando da madeira até o grafite<sup>(9)</sup>.

Tabela 3.1 – Composição química dos produtos da etapa de carbonificação<sup>(3)</sup>.

Composição	Madeira	Turfa	Linhito	Hulha	Antracito	Grafite
Carbono (%)	42 – 52	50 – 68	55 – 75	74 – 96	90 – 96	100
Oxigênio (%)	43 – 42	35 – 28	26 – 19	20 – 3	3 – 0	0
Hidrogênio (%)	3 – 6	7 – 5	6 – 9	5 – 1	3 – 1	0

O carvão possui uma estrutura orgânica, formada basicamente por uma macromolécula, que é constituída por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, sendo que os demais elementos se encontram distribuídos nas ramificações ou no núcleo hidrocarbônico, todavia, em menor concentração. A macromolécula é formada por grupos alifáticos e aromáticos que

se encontram ligados a grupos variados, sendo que a fase móvel, constituída por moléculas de baixo peso molecular, se encontram presas aos espaços vazios existentes<sup>(8)</sup>.

Segundo Oliveira<sup>(4)</sup> foram desenvolvidos vários modelos com o objetivo de representar a estrutura química do carvão. Porém, o modelo proposto por Wiser é um dos mais aceitos, no qual se baseia em ilustrar, no carvão betuminoso, os principais agrupamentos existentes. Neste trabalho, Wiser mostra que os carvões são blocos aromáticos e hidroaromáticos, sendo o *rank* o responsável pela variação do tamanho dos blocos. Há ainda a presença de heteroátomos, como o O, S, N e H, que se encontram na forma de grupos funcionais, essencialmente localizados na região periférica dos agrupamentos aromáticos e/ou hidroaromáticos. Os blocos ligam-se entre si por meio das ligações alifáticas transversais, denominadas *cross links*, formadas por oxigênio, na forma de éteres, nitrogênio, enxofre e grupos metileno. O modelo proposto por Wiser para o carvão betuminoso, representando uma vitrinita, é mostrado na figura 3.3.

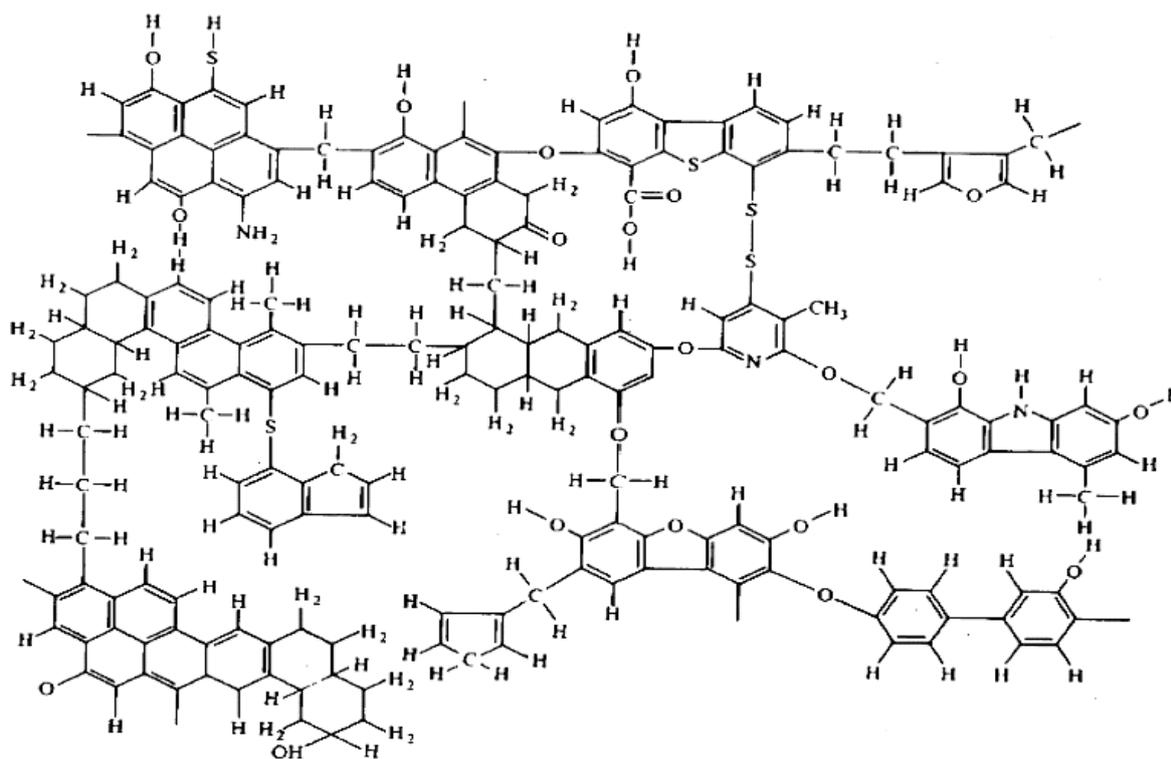


Figura 3.3 – Modelo proposto por Wiser para uma macromolécula de carvão<sup>(10)</sup>.

### 3.2. Constituintes do Carvão

A avaliação dos constituintes dos carvões e o desenvolvimento de métodos e sistemas de sua classificação foram motivados pelo avanço da petrografia. Inicialmente, logo nas primeiras caracterizações, surgiu uma proposta que tinha por objetivo classificar os carvões nos conceitos litológicos, ou seja, considerando-o como uma rocha. Assim, a sua classificação desenvolveu-se de duas formas: uma, em que se avaliam os constituintes macroscópicos, que são os litotipos; e a outra, os constituintes microscópicos e a natureza original das plantas, que são denominados macerais<sup>(2)</sup>. Os componentes macroscópicos litológicos são divididos, basicamente, em quatro grupos: vitrênio, durênio, clarênio e fusênio.

O vitrênio possui como característica a existência de leitões com maior brilho, são contínuos e medem de 3 a 5 mm de espessura. Já os leitões do durênio são mais duros e foscos, sua cor varia de cinza a marrom. O clarênio possui uma espessura menor que 3 mm e um aspecto intermediário entre o vitrênio e o durênio, porém, aparece frequentemente nos carvões betuminosos. Em relação ao fusênio, seu brilho é de aspecto sedoso e a cor varia de preto a cinza escuro. É muito friável, diferentemente dos demais, sendo assim o único componente que tem a capacidade de sujar a pele<sup>(2)</sup>.

Segundo Filho<sup>(2)</sup>, os macerais são constituintes microscópicos do carvão, diferenciando-se em relação às propriedades como cor, refletância, morfologia, anisotropia, entre outros. São formados por restos de diferentes órgãos e tecidos de plantas e avaliados por microscopia de luz refletida, que foi desenvolvida na Inglaterra por Marie C. Stopes, ficando mundialmente conhecido como sistema Stopes-Heerlen, SH. Foi ela quem propôs a utilização do termo maceral para se referir à matéria orgânica do carvão, que é separado, neste método, pela homogeneidade de aparências, surgindo nomenclaturas como colinita, telinita, cutinita, entre outros. Na tabela 3.2 é apresentada a classificação completa utilizada no sistema SH<sup>(3)</sup>.

Conforme a tabela 3.2, o carvão é classificado em função do litotipo (constituintes macroscópicos), do grupo de maceral, que é o agrupamento em função das suas características, e do maceral, que mostra a formação do carvão a partir de constituintes microscópicos<sup>(3)</sup>.

Os macerais do grupo da exinita, também chamada liptinita, figura 3.4, incluem partes quimicamente distintas das plantas tais como esporos, cutículas, paredes celulares, suberinas, entre outros, que são derivados do processo de carbonificação. Possuem

elevado teor de hidrogênio e contém compostos de natureza alifática. Sua cor, em luz refletida, é escura, sendo sua refletância a mais baixa entre os grupos de macerais. Durante a carbonificação, os macerais deste grupo geralmente volatilizam devido à transformação térmica, ou desenvolvem propriedades ópticas semelhantes às do grupo da vitrinita presentes no carvão betuminoso médio volátil<sup>(11)</sup> (matéria volátil entre 20% e 30%).

Tabela 3.2 – Sistema de classificação de carvão Stopes-Heerlen<sup>(3)</sup>.

<b>Litotipo</b>	<b>Grupo de maceral</b>	<b>Maceral</b>
Vitrênio	Vitrinita	Colinita e telinita
	Vitrinita dominante	Colinita e telinita
	Exinita	Esporinita, cutinita, alginita e resinas
	Inertinita menos proeminente	Fusinita, micrinita, esclerotinita e semifusinita
Durênio	Inertinita dominante	Fusinita, micrinita, esclerotinita e semifusinita
	Vitrinita	Colinita e telinita
	Exinita menos proeminente	Esporinita, cutinita, alginita e resinas
Fusênio	Inertinita	Fusinita

A influência do grupo da exinita nas propriedades tecnológicas do carvão depende de sua proporção na fração constituinte. Como possui elevado teor de hidrogênio, em geral, produzem quantidades significativas de alcatrão e gases durante a coqueificação. Têm ainda elevado poder calorífico, além de baixa sensibilidade à oxidação e ótima capacidade de hidrogenação<sup>(11)</sup>.

Os macerais do grupo da inertinita apresentam como característica a cor branca e refletância mais elevada que a vitrinita, sendo constituído pelos seguintes submacerais: fusinita, semifusinita, inertodetrinita, micrinita e esclerotinita<sup>(3)</sup> conforme mostrado na figura 3.5.

Os macerais do grupo da inertinita são derivados de matéria vegetal, que foi fortemente alterada e degradada, sob condições oxidantes, antes da deposição, ou por processos redox, bioquímicos e químicos na fase de turfa. Pode ser gerado ainda pela transformação de um maceral mais hidrogenado durante o processo de carbonificação<sup>(11)</sup>.

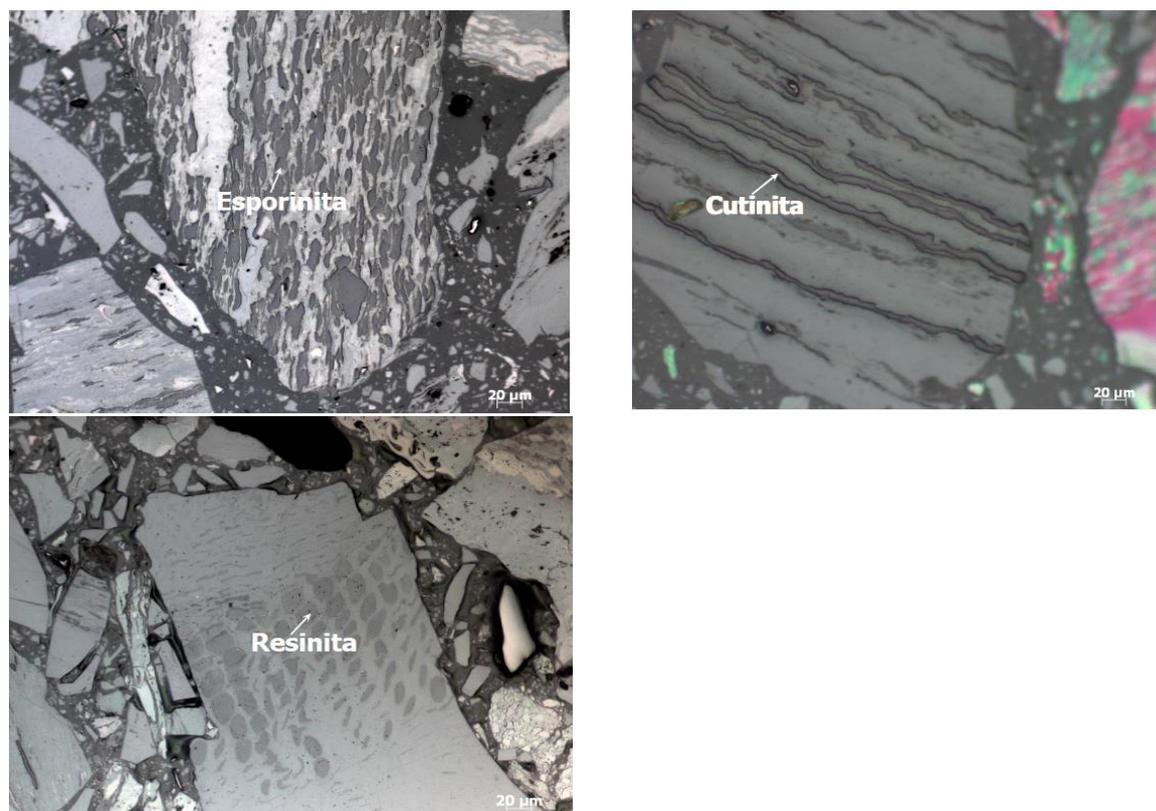


Figura 3.4 – Representação típica de alguns macerais do grupo da exínita<sup>(3)</sup>.

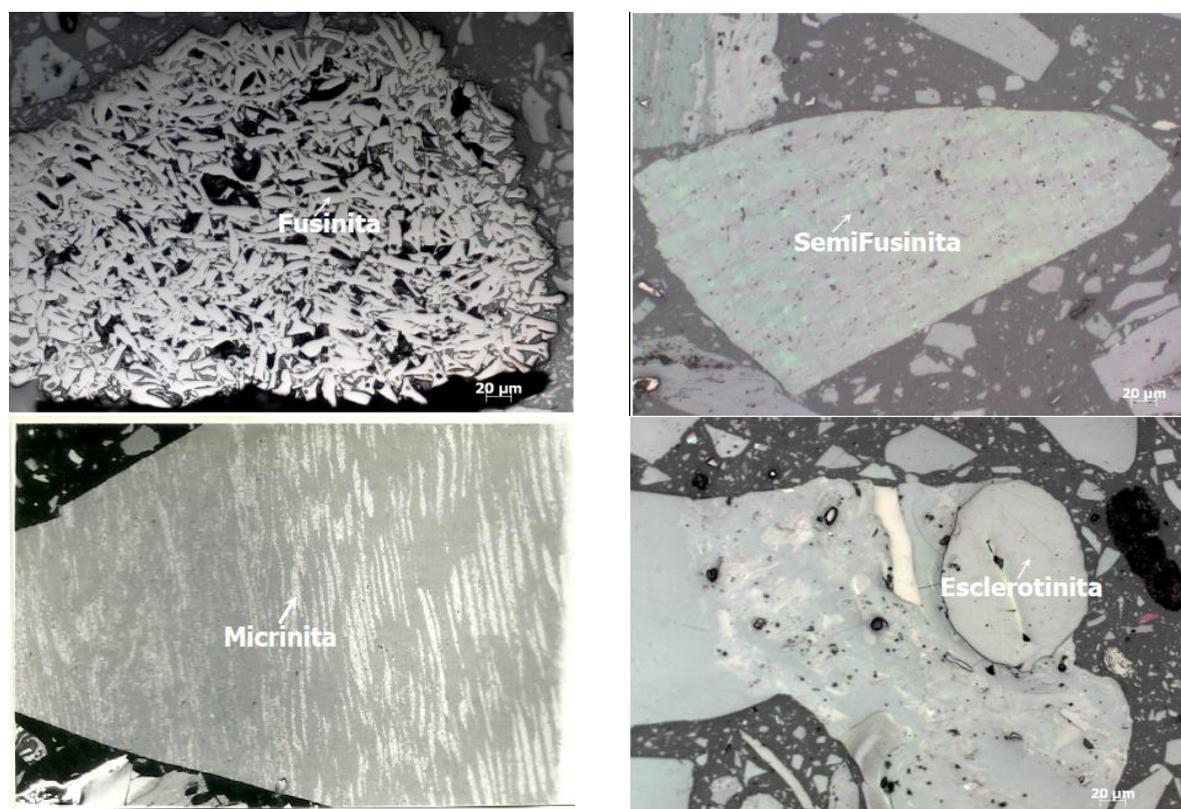
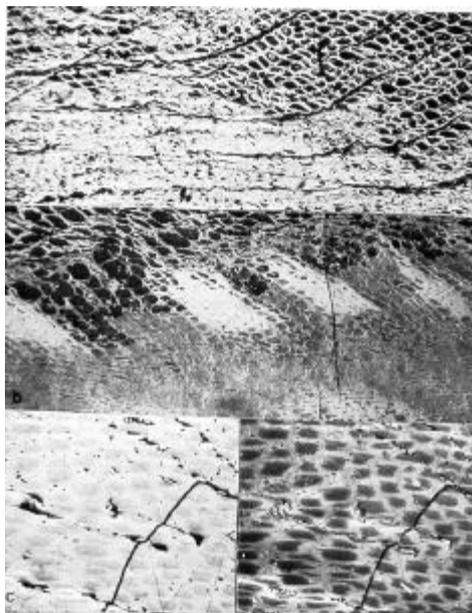


Figura 3.5 – Representação típica de alguns macerais do grupo da inertínita<sup>(3)</sup>.

Em geral os macerais do grupo da inertinita apresentam elevado grau de aromatização e condensação e são constituídos por estruturas principalmente de caráter aromático com um elevado nível de reticulação. Possuem elevado teor de carbono e reduzido teor de oxigênio e hidrogênio entre os grupos macerais. Os componentes deste grupo são mais inertes (menos reativos na carbonização) do que o maceral dos outros grupos. Sua cor na luz branca refletida é cinza ou branco acinzentado a amarelado. A sua refletância é superior às dos outros grupos, mas também depende da composição química dos outros macerais inertes. Quando a excitação de luz azul-violeta até a verde é utilizada, os macerais de inertinita de baixa reflexão são fluorescentes<sup>(11)</sup>.

Já o grupo da vitrinita, figura 3.6, que é o mais abundante, compreende, basicamente, três macerais: telinita, colinita e vitrodetrinita. Os macerais do tipo telinita são constituídos por estrutura celular botânica, que se apresenta visível e as cavidades existentes são preenchidas com inclusões orgânicas ou inorgânicas. A vitrodetrinita é, na verdade, fragmentos inferiores a 10  $\mu\text{m}$  de telinita e colinita<sup>(3)</sup>.



(a) micrografia do maceral telinita, aumento de 500x



(b) micrografia do maceral colinita, aumento de 500X

Figura 3.6 – Representação típica dos macerais do grupo da vitrinita<sup>(2)</sup>.

O grupo da vitrinita é o mais abundante nos carvões e suas propriedades variam de modo contínuo durante a carbonificação, diferentemente dos demais grupos. Isso contribuiu para sua utilização na determinação do grau de carbonificação de um carvão, ou seja, o estágio

que ele atingiu durante a evolução, um parâmetro denominado *rank* (grau de carbonificação de um carvão). Assim, o *rank* é determinado sobre a vitrinita, que é também facilmente perceptível no microscópio e facilmente isolada dos demais grupos para esta avaliação<sup>(4)</sup>.

A matéria inorgânica presente nos carvões é originária de associação de minerais ao carvão, durante as etapas do processo de carbonificação. São formadas, basicamente, por constituintes das plantas originais (como madeira seca, cascas e folhas), complexos orgânico-inorgânicos e minerais (formados no início da carbonificação ou introduzidos na estrutura do carvão por agentes de formação nos depósitos de turfa) e os minerais precipitados ao longo da fase de pós-consolidação do carvão<sup>(2)</sup>.

### 3.3. Comportamento dos Macerais Durante a Coqueificação

Os constituintes dos carvões apresentam propriedades químicas e físicas distintas, como o teor de material volátil, o teor de hidrogênio, a densidade e o inchamento, que variam de acordo com o maceral presente<sup>(6)</sup>. Durante a coqueificação, os macerais se comportam de diferentes formas e cada grupo possui um comportamento específico quando submetido à força motriz da coqueificação, ou seja, à elevação de temperatura<sup>(2,3)</sup>. Esse comportamento é mostrado na tabela 3.3 para os principais grupos macerais

Tabela 3.3 – Comportamento dos macerais durante a coqueificação<sup>(3)</sup> (adaptado).

Grupo	Características
Vitrinita	Esse grupo é o que aparece com maior abundância nos carvões. Quando submetido ao aquecimento passa pelo estágio plástico, atuando como um ligante em relação aos compostos inertes. Perde esta característica quando oxidada e passa a agir como material inerte.
Exinita	A principal característica deste grupo é a elevada fluidez que apresenta durante a coqueificação, além de possuir mais composto voláteis entre os demais grupos. Excetuam-se desse comportamento as resinitas de baixa refletância. Contribuem na formação da estrutura porosa do coque, além de aumentar a fluidez das vitrinitas reativas.
Inertinita	Este grupo possui elevado teor de carbono, porém, não passam pelo estágio plástico durante a coqueificação, permanecendo inerte durante todo o processo.
Semifusinita	Apresenta característica peculiar em relação aos demais grupos: possui uma parte reativa e uma parte inerte. Durante a coqueificação, nenhuma das partes apresenta perda de suas características estruturais.

A evolução da petrografia permitiu dividir os macerais, basicamente, em dois grupos: os que sofrem fusão, ressolidificação e agem como ligantes são denominados reativos. Já os que, durante a coqueificação não apresentam variações, são denominados inertes, que necessitam ainda serem aglomerados na coqueificação pela matriz reativa<sup>(6)</sup>.

No grupo dos macerais reativos estão a vitrinita, a exinita e uma parcela da inertinita, essencialmente a semifusinita. Já os inertes são constituídos pela semifusinita (parcela não reativa), fusinita, micrinita, inertodetrinita, esclerotinita, matéria mineral, além de pequenas parcelas de vitrinita. Porém, essa distribuição possui variações, uma vez que alguns macerais considerados inertes podem, em algum momento, apresentar características reativas, assim como os reativos podem apresentar característica inerte. A origem do carvão, sua classe e o seu grau de oxidação são fatores que podem contribuir para que alguns dos macerais reativos se comportem como inertes<sup>(6)</sup>.

### **3.4. Elaboração de Misturas para Coqueificação**

Ao longo dos anos tem se observado a redução da disponibilidade de carvões com as qualidades coqueificantes adequadas, tais como a fluidez, capacidade aglutinante, teor de enxofre, entre outras. Isso contribuiu para que houvesse um aumento significativo do preço do carvão, aliado ao fechamento de pequenas mineradoras, que impactaram ainda mais no valor de mercado. Como alternativa, o uso de misturas de carvões, que já é empregada há vários anos, passou a ter ainda maior importância, com o objetivo de se produzir o coque de baixo custo e que atenda às necessidades do alto-forno<sup>(10,12)</sup>.

A produção de coque com o uso de um único carvão é uma atividade de grande dificuldade, especialmente em função das atuais restrições de qualidade exigidas para a produção de gusa nos altos-fornos. Assim, o uso de diferentes carvões na elaboração de misturas é a alternativa empregada, pois cada um contribui com suas características químicas e físicas, possibilitando a obtenção de coque com a especificação desejada<sup>(13)</sup>.

Um trabalho publicado em 2016 mostrou que a qualidade do coque é controlada, principalmente, pela qualidade do carvão, preparação da carga de carvões, condições de coqueificação e resfriamento. Sabe-se que a mistura de carvões precisa conter percentual adequado de reativos e inertes para produzir um coque de máxima resistência mecânica. Porém, o percentual ótimo de reativos e inertes varia de acordo com a classificação de cada carvão<sup>(14)</sup>.

Neste caso, as operações de britagem e homogeneização são fundamentais e devem ser bem controladas, como forma de se produzir uma mistura adequada à coqueificação<sup>(13)</sup>.

Na elaboração das misturas, as propriedades fundamentais dos carvões conduzem ao estabelecimento de um modelo, que se baseia em três aspectos de maior relevância<sup>(2)</sup>, como é mostrado na figura 3.7.

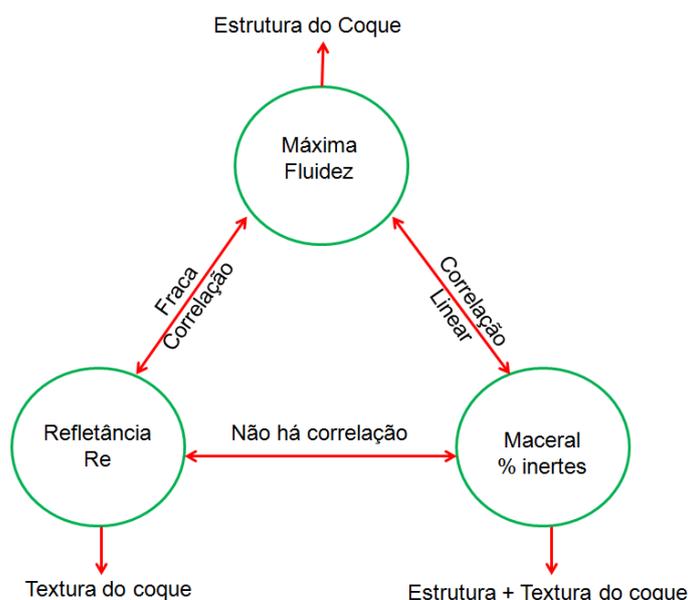


Figura 3.7 – Parâmetros básicos das propriedades coqueificantes e petrográficas<sup>(4)</sup>.

Os parâmetros mostrados na figura 3.7 são determinantes para o comportamento do coque quanto à porosidade, textura, micro e macro fissuração<sup>(4)</sup>. A estrutura do coque possui uma dependência da fluidez da mistura de carvões. Em excesso há geração de coque esponjoso, com baixa resistência estrutural. Porém, se estiver abaixo do necessário será obtido um coque com baixa resistência mecânica, pois não será capaz de agregar as partículas inertes. O teor de macerais inertes está intimamente ligado à fluidez, pois quanto maior o teor de inertes menor a fluidez da mistura. Já a refletância impacta no tipo de textura do coque produzido, podendo ser utilizada como referência quando se deseja a obtenção de um tipo de textura específico.

Os carvões utilizados na produção de coque são divididos em três principais classes: carvão baixo volátil (BV), carvão médio volátil (MV) e carvão alto volátil (AV), cujas características são apresentadas na tabela 3.4, além dos aditivos, como carvão *soft* (SO) e coque verde de petróleo (CVP)<sup>(1)</sup>. A elaboração das misturas de carvões é realizada baseada em modelos matemáticos obtidos por estudos estatísticos ou por aplicações de redes neurais artificiais. Exemplos destes modelos são apresentados nas equações 3.1 a 3.3<sup>(15)</sup>.

$$DI = \alpha + 1,4466 \times \text{Fluidez efetiva} - 0,0013244 \times TB + 2,1295 \times \text{Refletância} \quad (3.1)$$

média - 0,29481 x Álcalis + 0,06955 x tempo líquido de coqueificação

$$CSR = 74,52 - 6,846 \times \text{índice de basicidade} - 0,19 \times \text{inertes} + 0,033 \times \text{índice} \quad (3.2)$$

operacional

$$CRI = \text{CRI ponderado da mistura de carvões} \quad (3.3)$$

Na tabela 3.5. é apresentado um exemplo de elaboração de misturas e na tabela 3.6 a previsão de qualidade do coque baseado no modelo estatístico, conforme exemplificado nas equações 3.1 a 3.3.

Para a elaboração das misturas, de forma geral, são empregados modelos matemáticos com o objetivo de prever a qualidade do coque a ser produzido, partindo das características dos carvões utilizados, conforme mostrado na tabela 3.5. Como parte das propriedades coqueificantes são aditivas, há possibilidade de se estimar informações sobre a mistura e automaticamente prever a qualidade do produto final. As principais propriedades avaliadas para os carvões coqueificantes são: poder refletor, composição dos macerais, matéria volátil, cinza, composição da cinza, enxofre, dilatação, máxima fluidez e *free swelling index* (FSI)<sup>(13)</sup>.

Tabela 3.4 – Classes de carvões e suas principais características<sup>(1)</sup> (adaptado).

Classe	Características
Carvão baixo volátil (BV)	Possui matéria volátil entre 14% e 22% em base seca e isenta de cinza, sendo responsável pelo aumento da pressão no interior das câmaras de coqueificação, aumenta a resistência mecânica do coque. Geralmente são utilizados até próximo de 25%.
Carvão médio volátil (MV)	O teor de material volátil situa-se entre 22% e 31%. São os mais utilizados nas misturas devido às propriedades plásticas que apresentam, proporcionando boa sobreposição de intervalo de temperatura durante o período fluido dos diferentes carvões que compõem a mistura.
Carvão alto volátil (AV)	O teor de material volátil situa-se entre 31% e 40%, sendo carvões de baixo <i>rank</i> e com fluidez elevada. Contribuem para o aumento de porosidade do coque, o que aumenta sua fragilidade, diminuindo a resistência mecânica.

A moinha de coque, o coque verde de petróleo e o antracito podem ser utilizados como fontes externas de material inerte<sup>(14)</sup>.

Tabela 3.5 – Exemplo de elaboração de misturas de carvões para produção de coque<sup>(3)</sup> (adaptado).

CAT.	%	Cz*	MV*	Refl*.	Fluid*	Enx*.	Iner*.t.	Na <sub>2</sub> O*	K <sub>2</sub> O*	ZnO*	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	<2,83*	<0,105*	SI*	CBI*	IB*	Vitri*	TF**	TR**
AV	27,0	7,52	35,5	0,95	4,70	0,98	30,60	0,610	2,420	0,010	0,220	52,82	11,30	5,30	0,89	1,31	54,1	382	477
MV	8,0	8,29	28,48	1,08	4,31	0,80	29,01	0,734	2,113	0,011	1,026	55,76	6,50	5,75	0,78	1,69	64,1	389	487
MV	11,0	7,96	20,12	1,40	2,59	0,79	27,77	0,590	1,900	0,010	0,880	70,85	5,68	12,6	0,90	1,78	65,5	419	504
MV	7,0	8,43	24,45	1,28	3,70	0,66	24,42	0,949	1,019	0,018	1,548	54,33	6,11	7,00	0,93	1,19	70,8	392	495
BV	13,0	8,69	18,03	1,53	0,53	0,53	29,26	0,709	1,16	0,004	0,844	61,90	5,75	9,56	2,00	1,25	61,4	449	486
SO	5,0	8,80	21,20	1,19	1,40	0,32	40,40	0,625	0,957	0,010	1,250	58,20	11,43	6,41	1,03	0,98	44,6	429	485
CVP	29,0	0,22	11,39	0,01	0,01	0,80	80,00	0,008	0,003	0,001	0,001	58,60	6,36	0,01	0,01	0,17	0,01	420	5000
Mist.	–	5,79	22,49	0,85	2,29	0,78	44,36	0,000	0,000	0,000	0,000	–	–	5,29	2,64	1,03	42,1	408	490

\* Resultado expresso em %.

\*\* Resultado expresso em °C.

**Legenda:**

CAT = refere-se à classe do carvão;

Cz = teor de cinza (%);

MV = Teor de matéria volátil (%)

Refl. = Refletância (%)

Enx = Teor de enxofre (%)

Iner = Teor de inertes (%)

&lt; 2,83 = Granulometria (mm)

&lt; 0,105 = Granulometria (mm)

SI = *Strenght index*CBI = *Composition balance index*

IB = Índice de basicidade (%)

VIT = Vitritinas (%)

TF = Temperatura máxima de fluidez (°C)

TR = Temperatura de solidificação (°C)

Tabela 3.6 – Exemplo de previsão da qualidade do coque produzido<sup>(3)</sup> (adaptado).

<b>Identificação</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Cinza (%)</b>	<b>Enxofre (%)</b>	<b>CRI (%)</b>	<b>CSR (%)</b>	<b>DI<sub>15-150</sub> (%)</b>	<b>Álcalis (%)</b>	<b>Fósforo (%)</b>	<b>ZnO (%)</b>
Coque	79,46	6,91	0,69	18,9	67,7	84,7	0,179	0,0242	0,0008

Legenda:

CRI = índice reatividade do coque ao CO<sub>2</sub>;

CSR = Resistência mecânica do coque após reação com o CO<sub>2</sub>;

DI<sub>15-150</sub> = Resistência mecânica do coque a frio.

### 3.5. O Processo de Coqueificação

Segundo Ulhoa<sup>(3)</sup>, a coqueificação é o processo em que o carvão mineral é submetido ao aquecimento progressivo em baterias (fornos) de coqueificação, na ausência de ar, em temperaturas da ordem de 1200°C. São utilizadas misturas de carvões, com propriedades químicas, físicas, aglutinantes e coqueificantes determinados inicialmente, tendo como produto um resíduo sólido poroso e resistente, basicamente carbono, que passa a ser denominado coque. Como subproduto do processo obtém-se um gás formado por água, benzeno, alcatrão e outros componentes voláteis.

Durante o aquecimento, o carvão, inicialmente, é submetido à perda de umidade pela evaporação. Ao longo dessa etapa ele atinge um estágio, na faixa de temperatura entre 350°C e 500°C, que apresenta uma plasticidade, dando origem às reações de craqueamento<sup>(13)</sup>.

Conforme Flores<sup>(1)</sup>, esse mecanismo pode ser explicado pela teoria do metaplasto, que divide a formação do coque em três etapas distintas, conforme figura 3.8:

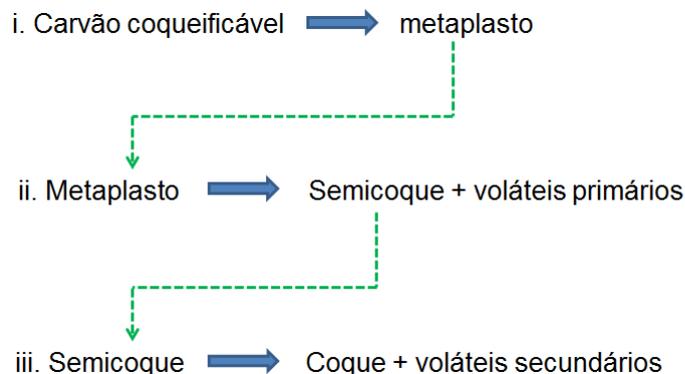


Figura 3.8 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes<sup>(1)</sup>.

As etapas, apresentadas na figura 3.8, podem ser explicadas da seguinte forma:

- (i) nesta etapa ocorre a reação de despolimerização, com a formação de uma fase instável, denominada metaplasto, que parcialmente contribui para a plasticidade do carvão;
- (ii) ocorrência do processo de craqueamento, com vaporização de alcatrão e separação de grupos não aromáticos. Nesta etapa tem-se a formação do semicoque, que é resultado da aromatização e recondensação.

(iii) tem-se a densificação do semicoque, que ocorre com a emissão de gases e da formação do coque. É denominada etapa de reação de desgaseificação secundária.

O trabalho desenvolvido por Rouzaud *et al*<sup>(16)</sup> mostrou que o metaplasto é uma fase instável, oriunda do processo de despolimerização, que é a ruptura das grandes moléculas constituintes do carvão, conforme é ilustrado na figura 3.9.

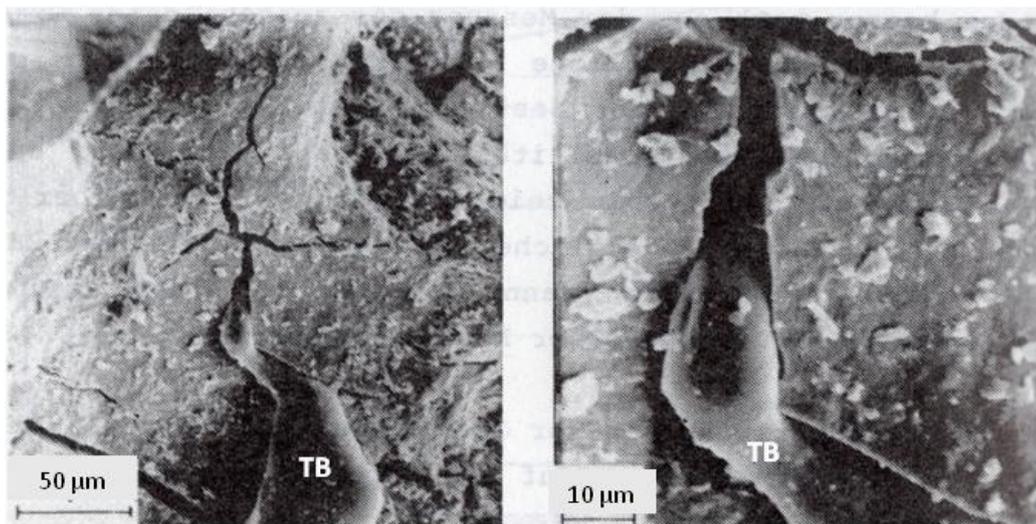


Figura 3.9 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes<sup>(16)</sup>.

Na figura 3.9 observa-se o momento de formação do metaplasto, que começa a permear as partículas do carvão. Quando ele atinge a concentração máxima, é observada a máxima fluidez do carvão<sup>(1)</sup>.

Com a elevação da temperatura, a fase fluida tende a diminuir, provocando aumento da viscosidade do meio, com conseqüente diminuição do movimento das moléculas aromáticas, que desaparece em torno de 450°C, quando há a formação do semicoque. Nessa etapa, tomam-se definitivos o sistema de poros e a textura óptica das paredes do coque e o contínuo aumento de temperatura provoca a liberação de gases, como o CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> e CO. Contribui, ainda, para o aumento do tamanho do coque e sua reorientação, passando a ser denominado coque, a uma temperatura de 950°C a 1000°C<sup>(3,13)</sup>.

### 3.6. Textura do Coque

A microtextura refere-se à natureza do carbono no coque, sua ordenação cristalográfica e grau de anisotropia óptica. É uma característica única de cada coque e resulta de diversas transformações químicas e físicas. Já o termo microestrutura refere-se à relação espacial do

coque, como tamanho, forma dos poros, espessura das paredes dos poros, entre outros<sup>(17)</sup>. Os diversos tipos de microtexturas, típicas de coque metalúrgico, são apresentados nas figuras 3.10 a 3.21.

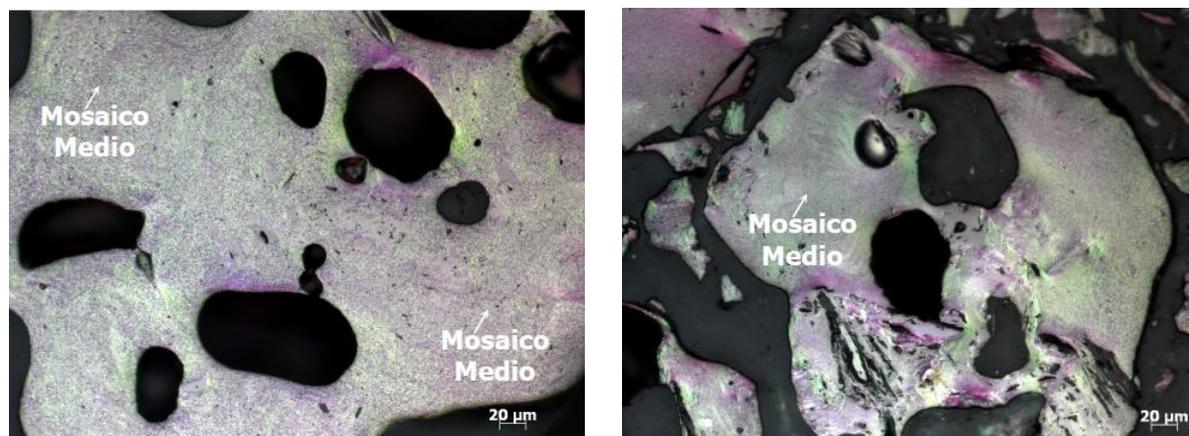


Figura 3.10 – Exemplo típico de textura mosaico médio<sup>(18)</sup>.

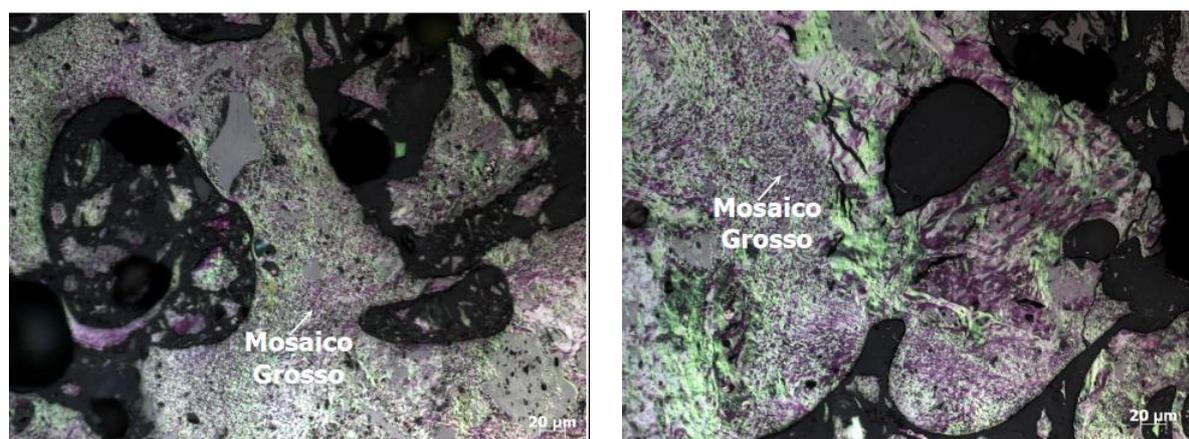


Figura 3.11 – Exemplo típico de textura mosaico grosso<sup>(18)</sup>.

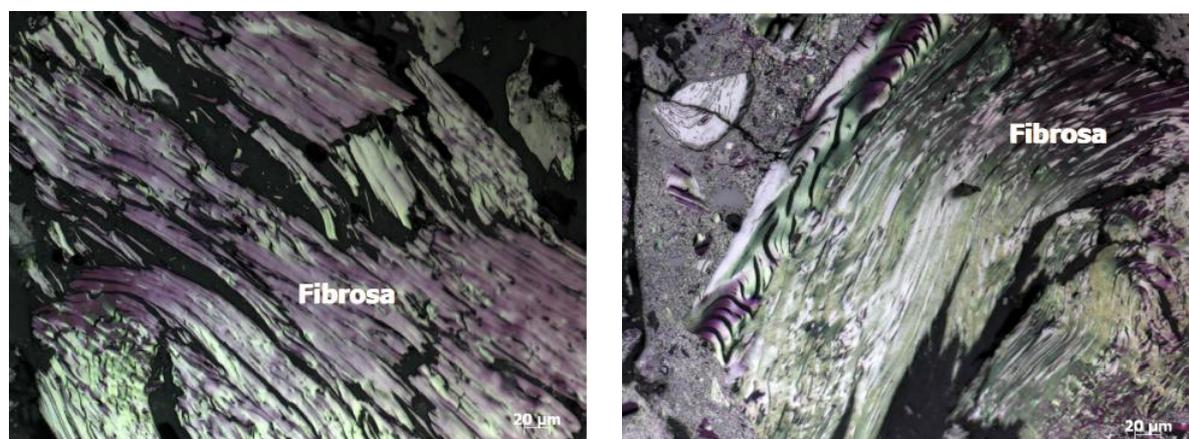


Figura 3.12 – Exemplo típico de textura fibrosa<sup>(18)</sup>.

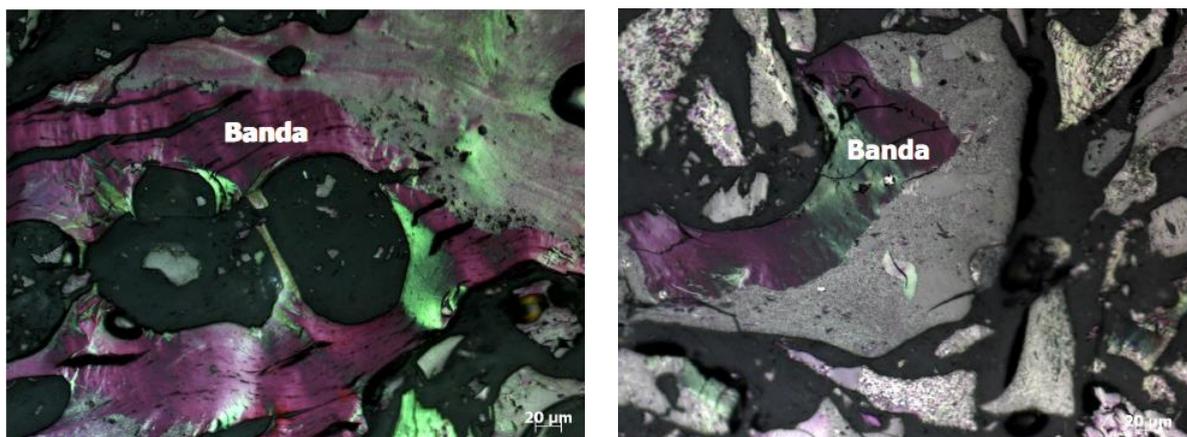


Figura 3.13 - Exemplo típico de textura tipo banda<sup>(18)</sup>.

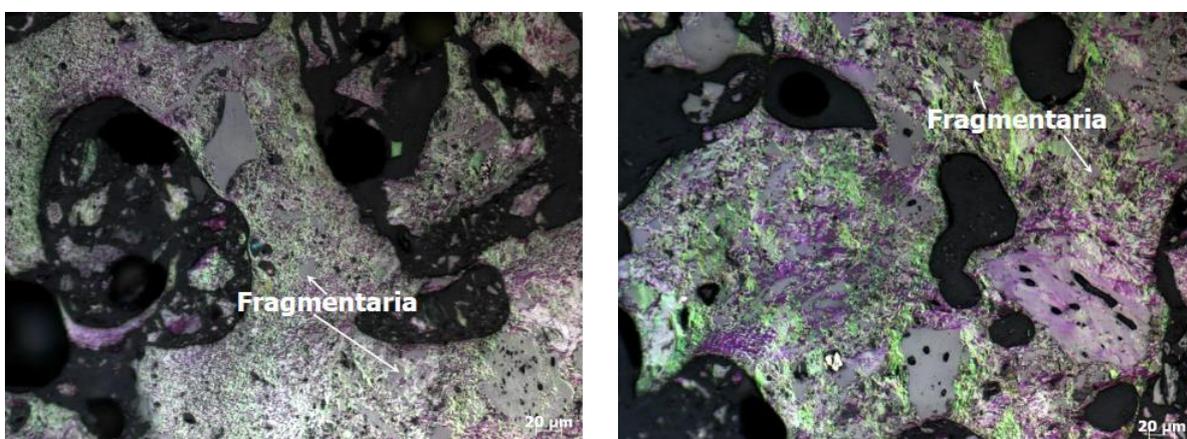


Figura 3.14 – Exemplo típico de uma fragmentária<sup>(18)</sup>.

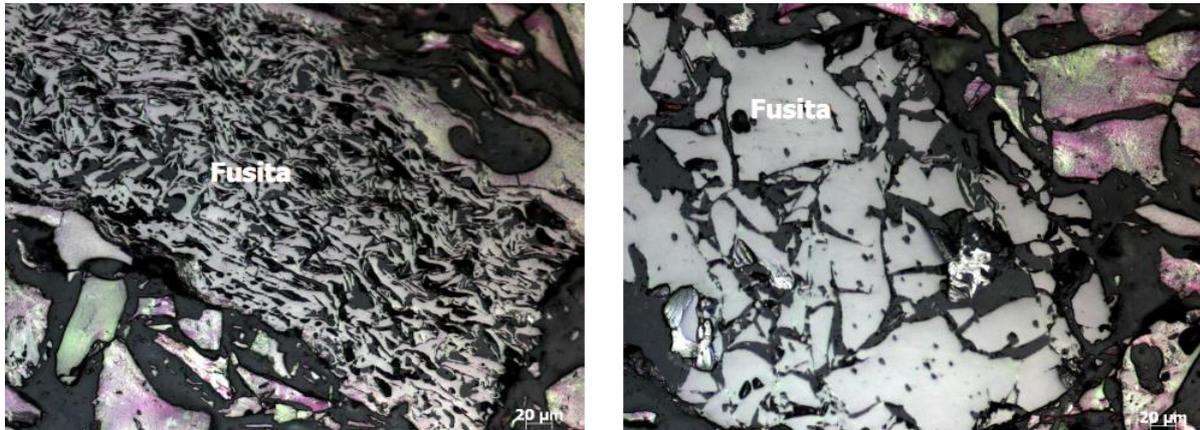


Figura 3.15 – Exemplo típico de textura do tipo fusita<sup>(18)</sup>.

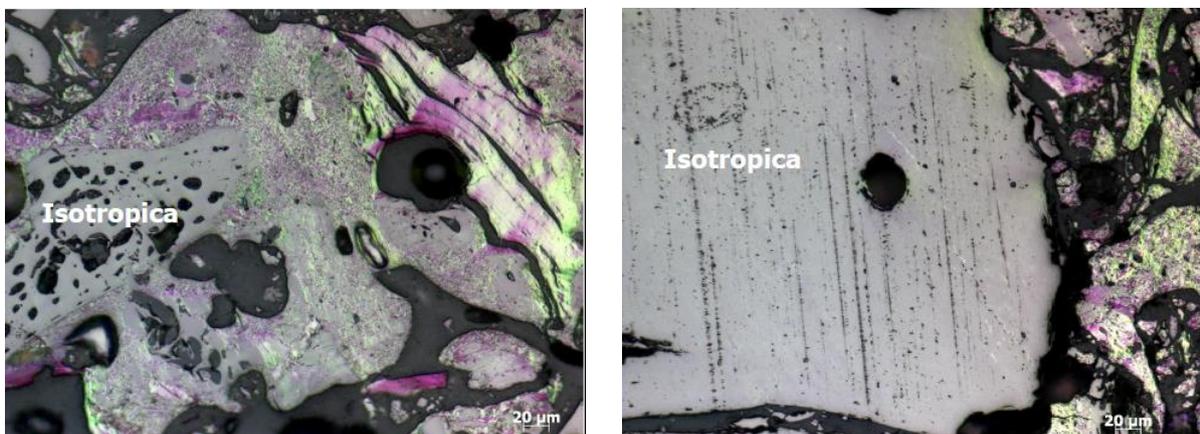


Figura 3.16 – Exemplo típico de textura isotrópica<sup>(18)</sup>.

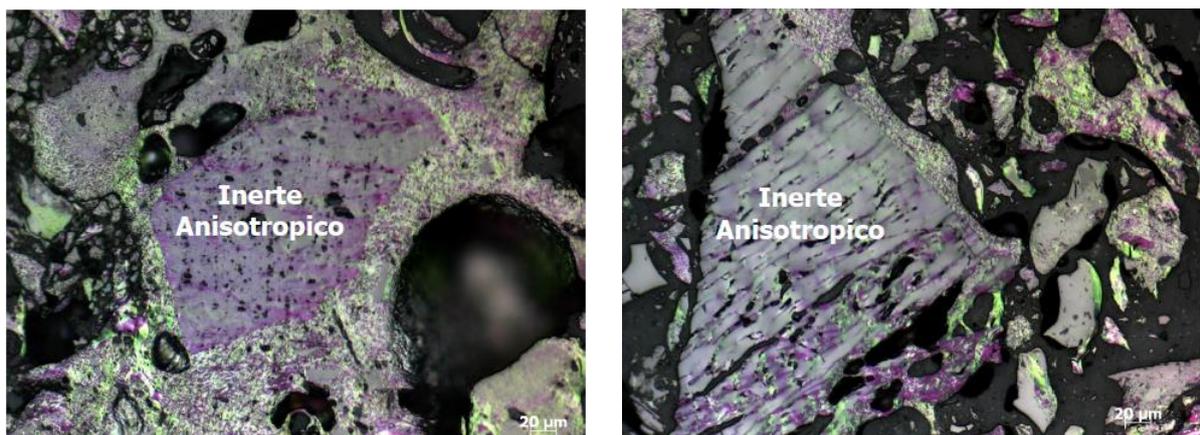


Figura 3.17 – Exemplo típico de textura inerte anisotrópico<sup>(18)</sup>.

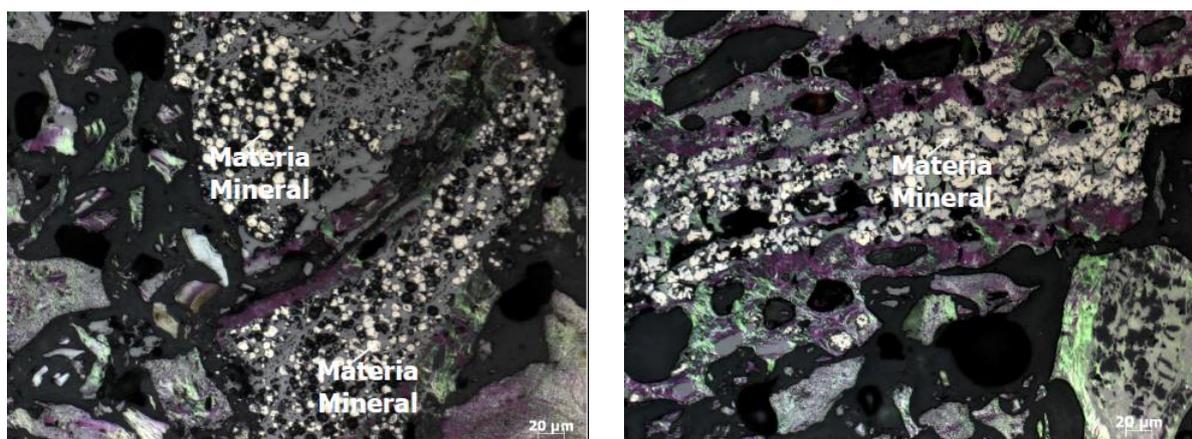


Figura 3.18 – Exemplo típico de textura formada por matéria mineral<sup>(18)</sup>.

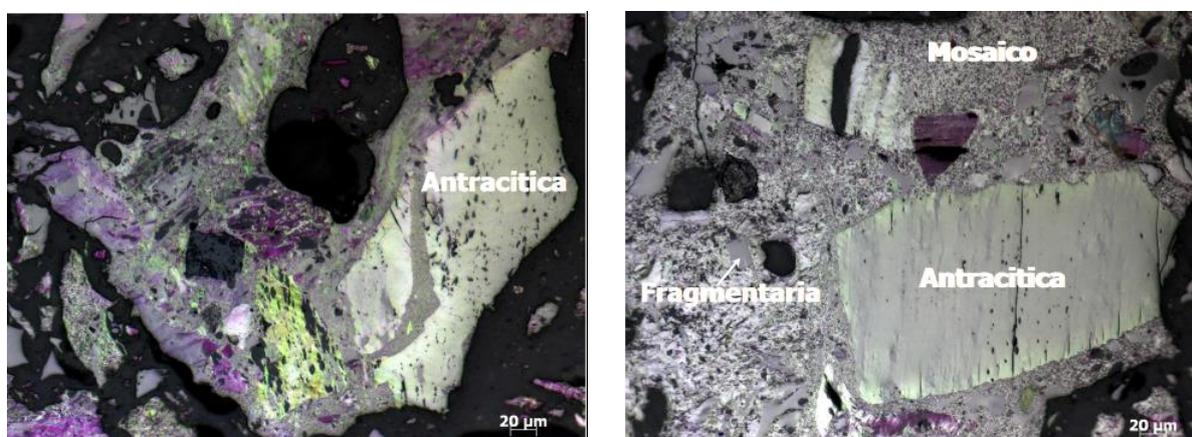


Figura 3.19 – Exemplo típico de textura antracítica<sup>(18)</sup>.

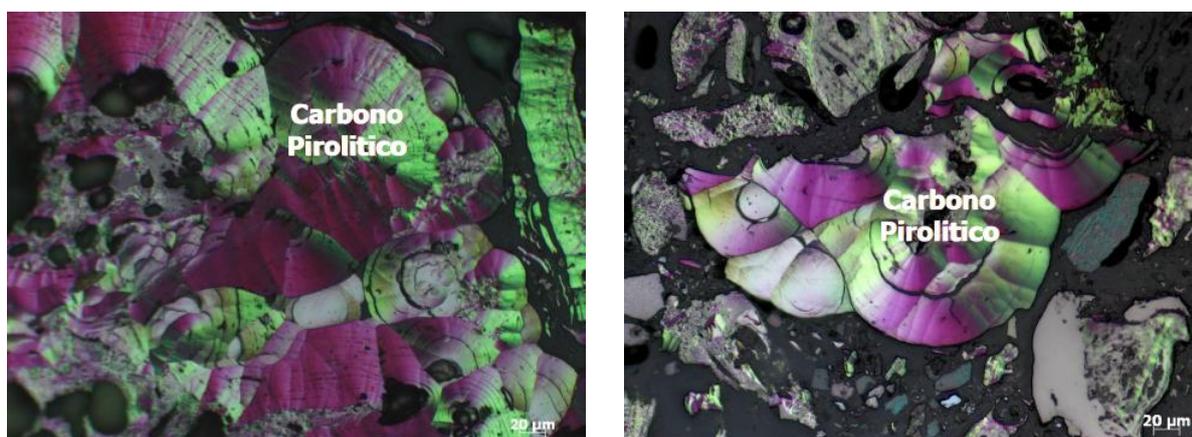


Figura 3.20 – Exemplo típico de textura formada por carbono pirolítico<sup>(18)</sup>.

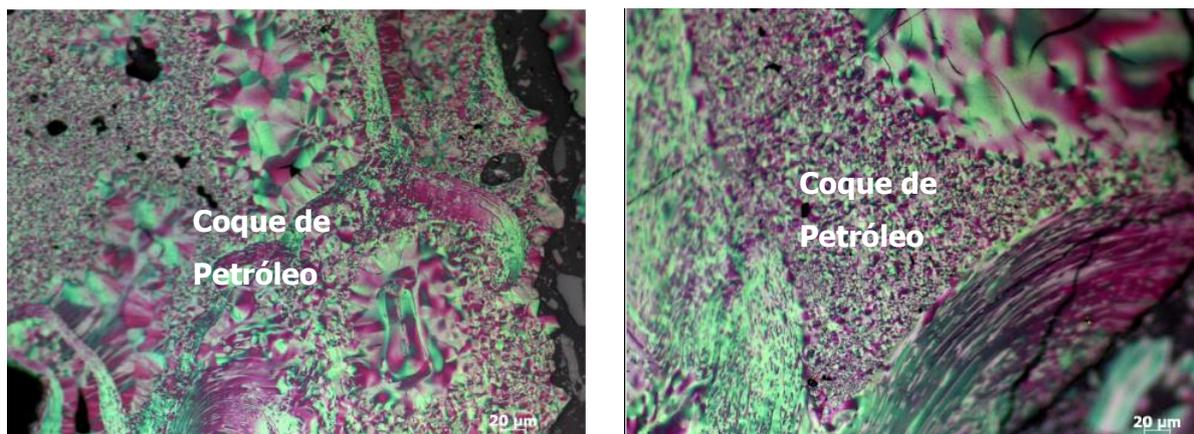


Figura 3.21 – Exemplo típico de textura de coque verde de petróleo<sup>(18)</sup>.

Segundo Fortin e Rouzaud<sup>(16)</sup>, a microtextura do coque é a organização do material na escala intermediária, isto é, desde a escala nanométrica até à escala micrométrica. É o resultado da orientação mútua no espaço de unidades estruturais poliaromáticas (PSU). Estudos realizados por Rouzaud<sup>(16,20)</sup> e Marsh<sup>(21)</sup> mostraram relações entre propriedades macroscópicas do coque, tais como resistência mecânica ou reatividade e microtextura de coque; mas, até então, não se sabia da existência de uma relação significativa entre a microtextura de coque e o *rank* do carvão e, conseqüentemente, entre as propriedades do coque e o *rank*.

As caracterizações de textura, realizadas por microscopia óptica, permitiram a identificação dos diferentes mecanismos de formação de textura em coques, dependendo do *rank* do carvão. O comportamento dos carvões na coqueificação pode ser dividido em dois grupos dependendo da sua refletância<sup>(21)</sup>.

- Os coques de carvão de baixo *rank* (em uma faixa de refletância de 0,80% – 1,46%) são constituídos por unidades de mosaico anisotrópico de vários tamanhos; o crescimento de um tamanho do mosaico para outro ocorre entre 400° e 500°C. Quanto maior o *rank* do carvão, maior o tamanho final dos mosaicos no coque;
- Os coques de carvão de alto *rank* (em uma faixa de refletância de 1,55% – 1,80%) contêm textura anisotrópica, resultando na conversão direta da anisotropia básica do carvão, sem evidência da transformação de grandes unidades de mosaico. Este mecanismo é atribuído a um pequeno rearranjo das unidades estruturais pré-ordenadas. Devido à sua baixa resolução (teoricamente 0,3 µm), o microscópio óptico é incapaz de identificar as diferentes estruturas moleculares responsáveis pelas várias texturas ópticas, sendo necessária microscopia eletrônica de transmissão (MET) para estudar os fenômenos

de coqueificação na escala pertinente. Por exemplo, a questão da existência de uma etapa de coqueificação incluindo, ou não, a formação de mesofases permanece sem resposta<sup>(21)</sup>.

Desde a descoberta por Taylor de esférulas de mesofase de carbono durante o processo de coqueificação e a descrição estrutural detalhada dessas esférulas por Brooks e Taylor, estudos, essencialmente por microscopia óptica (MO) foram realizados em mesofases derivadas especialmente de piches. No caso dos carvões estudados por MO, isto é, com uma resolução de cerca de 1  $\mu\text{m}$ , pequenas gotas esféricas de mesofase raramente foram relatadas, e a falta de resolução impediu a observação de esférulas de tamanho menor. Uma vez que, no caso de piche, o tamanho das esférulas diminui se o teor de oxigênio do precursor aumentar, e uma vez que os carvões são normalmente mais oxigenados do que o piche, é necessária uma melhor resolução do que a da microscopia óptica<sup>(21)</sup>.

Friel *et al.*<sup>(22)</sup> usaram MET, o qual fornece apenas informações morfológicas, mas com resolução maior que 1 nm. Eles examinaram a evolução das seções de vitrinitas de carvões coqueificantes, diluídas por íons, e mostraram, no caso de um carvão betuminoso altamente volátil passando por um estágio plástico bem desenvolvido, a ocorrência, crescimento em número e tamanho, e a coalescência de corpos esféricos escuros com um tamanho máximo de 300 nm.

Fortin e Rouzaud<sup>(19)</sup> realizaram um experimento em que empregaram 5 carvões: Black Water (BW), Camphausen (CP), Mac Clure (MC), Peak Downs (PD) e Norwich Park (NP). Os carvões foram submetidos ao teste de plastometria Gieseler e medidas às temperaturas de ressolidificação. Posteriormente foram coqueificados, em forno piloto, a uma temperatura de 1000°C. As texturas formadas, bem como a quantificação de cada uma, são mostradas na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Texturas ópticas dos coques e semi-coques<sup>(19)</sup>.

Textura (%)	Amostras									
	BW		CP		MC		PD		NP	
	T <sub>R</sub>	1000°C								
Matéria mineral	1,5	2,0	2,3	3,8	0,8	1,2	2,3	2,4	1,0	3,6
Isotrópicos fundidos	5,3	5,4	5,7	8,1	2,0	3,2	4,4	4,4	6,4	6,1
Inertes isotrópicos	29,1	28,6	8,9	7,4	8,4	10,4	10,4	8,4	14,8	12,7
Inertes anisotrópicos	10,5	14,7	0,1	0,0	1,6	3,6	5,2	7,6	8,4	7,6
Mosaico fino	53,2	47,9	81,6	77,5	82,8	77,6	23,2	45,2	1,2	5,9
Mosaico médio	0,0	0,2	0,2	1,0	3,6	3,2	5,6	12,2	10,4	8,1
Mosaico grosso	0,0	0,2	0,1	1,0	0,0	0,4	8,3	3,6	5,6	5,5
Fibrosa fina	0,4	1,0	0,0	0,0	0,2	0,0	9,6	9,6	4,4	11,8
Fibrosa média	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	1,2	1,2	3,6	5,4
Fibrosa grossa	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	1,2	1,2	3,2	6,3
Textura massiva	0,0	0,0	0,1	1,0	0,4	0,4	28,0	4,3	40,8	27,0

## Legenda

BW – carvão Black Water;

CP – carvão Camphausen (CP);

MC – carvão Mac Clure (MC);

PD – carvão Peak Downs;

NP – carvão Norwich Park; e,

T<sub>R</sub> – temperatura de ressolidificação. Refere-se à análise de textura medida logo após a massa fluida de carvão se ressolidificar.

As texturas ópticas dos coques BW, CP e MC são principalmente constituídas por mosaicos. O coque PD apresentou mosaicos grosseiros e fibras. O coque NP tem maiores domínios anisotrópicos, uma vez que continha uma proporção notável (27%) de textura "massiva", isto é, uma textura característica constituída por um domínio da orientação molecular único que se estende sobre a partícula inteira<sup>(19)</sup>.

Um termo muito utilizado na análise de coque refere-se à morfologia, que significa o estudo da forma, ou seja, da aparência externa do material. No que se refere às imagens microscópicas de coque, a morfologia significa o conjunto de características anisotrópicas que podem ser observadas na imagem plana. Os parâmetros possíveis de serem observados na microfotografia de coque são, por exemplo: porosidade e a sua distribuição, as texturas isotrópicas e anisotrópicas, o tamanho e a forma das texturas ópticas, entre outros<sup>(14)</sup>.

O coque é constituído, basicamente, por uma fase ligante e uma fase de enchimento. A fase ligante, também denominada aglutinante, foi formada a partir de materiais reativos nos carvões e sua microtextura varia de isotrópica a mosaica de domínios anisotrópicos variados, enquanto a fase de enchimento consiste de cargas isotrópicas de macerais inertes. As dimensões das unidades do mosaico dependem das propriedades dos carvões individuais e, quanto maior o *rank* do carvão, maiores e mais alongadas serão as áreas isocromáticas do coque<sup>(23)</sup>.

A partir da década de 1950 foram estudados parâmetros ópticos, incluindo refletância, índice de refração e adsorção e a bi-refletância ( $R_{b_i} = R_{\max} - R_{\min}$ ) para carvões de diferentes *ranks* e para seus produtos de coqueificação. Em seguida a estes estudos foi avaliada a influência da temperatura, da taxa de aquecimento, da pressão e da oxidação, além de outros fatores físicos e químicos nas propriedades ópticas do carvão e referências nele contidas. A bi-refletância reflete o grau de ordenação da estrutura molecular dos constituintes orgânicos, que define a microtextura do coque. Assim, pela sua determinação é possível prever as propriedades tecnológicas, como a reatividade e a resistência, que são importantes para aplicações industriais. A reatividade do coque tem tendência a aumentar com a diminuição do grau de anisotropia, enquanto a resistência do coque mostra a tendência contrária<sup>(24)</sup>.

Conforme Oya<sup>(25)</sup> a reatividade do coque aos gases oxidantes está relacionada à sua estrutura e que as formas de carbono anisotrópico no coque são menos reativas ao dióxido de carbono do que as formas de carbono isotrópico. Há duas razões que buscam explicar esse fato: (i) os carbonos isotrópicos podem ter áreas superficiais mais elevadas por unidade de massa do que o carbono anisotrópico devido à maior densidade de

empacotamento do carbono anisotrópico laminar, e; (ii) a reatividade química das lamelas constituintes do carbono isotrópico é superior à do carbono anisotrópico.

Segundo Oya<sup>(25)</sup>, o comprimento e a planaridade das moléculas laminares constituintes de carbonos grafitizantes, ou coqueificáveis, diminuem à medida que o tamanho da textura óptica do carbono anisotrópico também diminui e, de fato, são muito menores em carbono isotrópico do que em carbono anisotrópico em tratamento térmico de igual aquecimento. Assim, não se pode sugerir que a reatividade do carbono, no interior das moléculas lamelares sólidas, em direção a um gás oxidante aumente à medida que a molécula lamelar torna-se mais defeituosa, o que é causado pela inclusão de heteroátomos. Assim, se for considerado somente o aspecto da estrutura, pode ser implícita uma relação entre os teores anisotrópicos do coque, o tamanho da textura óptica, as características do componente laminar molecular e a reatividade aos gases oxidantes.

Segundo Fujita *et al*<sup>(26)</sup> a textura óptica, a estrutura porosa e a matéria mineral podem influenciar significativamente a reatividade do coque. É sabido que o carvão de baixo *rank* produz coque com textura isotrópica ou mosaico fino e que este é mais reativo que o coque com estrutura anisotrópica ou do coque grosseiro de carvão de alto *rank*.

Koba *et al*<sup>(27)</sup> também mostraram que a reatividade do coque para a reação de *solution loss* está diretamente relacionada com a formação da textura óptica anisotrópica, sendo que as inertes e isotrópicas são as mais reativas.

Fernandez *et al*<sup>(28)</sup> testaram diferentes aditivos na mistura de carvões para coqueificação e os resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TG) demonstraram que os aditivos que possuem um elevado teor de matéria volátil apresentam maior influência sobre as propriedades termoplásticas do carvão. Adicionalmente foi verificado ainda que a matéria volátil liberada durante a pirólise dos aditivos, determinada por FTR e GC-FID-MS, apresenta a maior influência no estágio plástico do carvão. Eles demonstraram também que os grupos funcionais do oxigênio possuem efeito deletério em relação à plasticidade, que recebe a contribuição do processo de aromatização do alcatrão. Além disso, a fluidez máxima Gieseler da mistura contendo aditivos pode ser expressa em função do teor de material volátil constituinte do aditivo e da composição do alcatrão produzida na pirólise do aditivo.

### **3.7. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque**

Com objetivo de atender aos requisitos necessários para um bom desempenho no alto-forno, o coque deve possuir distribuição granulométrica, tamanho e resistência mecânica adequada. Além disso, espera-se obter o formato das partículas (irregular) que possibilitem a permeabilidade dos gases redutores, promovendo a otimização da transferência de calor e das reações químicas que ocorrem entre sólidos e gases<sup>(28,29)</sup>.

#### **3.7.1. Estabilidade granulométrica do coque**

O coque, após o processo de fabricação e extinção, apresenta uma distribuição granulométrica inadequada ao uso no alto-forno, possuindo proporções elevadas de partículas grossas (fração > 60 mm) e de partículas finas (fração < 25 mm). As partículas grossas possuem quantidades significativas de fraturas e fissuras de tamanhos variados. Quando submetidas aos esforços mecânicos, dividem-se em fragmentos menores, levando à formação de partículas cada vez mais resistentes, dando origem ao conceito de resistência mecânica do coque durante o seu manuseio. Este comportamento está diretamente ligado ao total de quedas imposta ao coque durante o transporte das rampas das baterias até os altos-fornos. Assim, quanto mais estabilizado mecanicamente estiver o coque utilizado no alto-forno, mais preservado será o seu tamanho e a granulometria no interior do reator. As partículas finas são removidas pelo peneiramento do coque<sup>(4)</sup>. Para aplicação nos altos-fornos, em geral, se utiliza o coque com tamanho de 25 mm a 60 mm.

#### **3.7.2. Resistência mecânica do coque**

Define-se resistência mecânica do coque como sendo a sua capacidade em resistir à fragmentação provocada por impacto e/ou abrasões em um tambor rotativo. Após ser submetido a um número fixo de revoluções em tambor de características padronizadas, é determinada a extensão de sua redução granulométrica. Dois tipos de índices podem ser derivados de um mesmo teste: um em que se considera a quantidade de finos produzidos (passante em uma determinada malha) e/ou outro relativo à quantidade de coque graúdo (retido em determinada malha) que permanece presente após o tamboreamento<sup>(4)</sup>. O teste de DI<sub>15-150</sub>, utilizado para esta avaliação, tem por objetivo determinar a estabilidade mecânica do coque a frio. Este ensaio apresenta larga aceitação, excluindo-se os países europeus<sup>(3)</sup>.

A determinação do  $DI_{15-150}$  consiste em introduzir as amostras de coque em um tambor com chapa de aço inox. Esse tambor é acionado por conjunto moto-redutor de velocidade fixa, de forma a se obter 15 rpm e dispõe de um contador de giros, que desliga o equipamento ao concluir as 150 voltas (giros) durante 10 min. Para evitar a elevação do nível de ruído no ambiente, o tambor é mantido em local enclausurado<sup>(3)</sup>.

A resistência do coque depende da refletância média e da fluidez máxima da mistura de carvões, que apresentam efeitos diretos, principalmente sobre a textura e estrutura do coque, respectivamente. A distribuição de refletância dos carvões componentes também é um fator considerado de influência na resistência, assim como a compatibilidade de formação de uma massa plástica mais homogênea<sup>(3,28)</sup>. Para a avaliação da resistência mecânica, em geral, utiliza-se a norma JIS K2151<sup>(30)</sup>.

Segundo estudo desenvolvido por Coelho<sup>(30)</sup>, os seguintes fatores são capazes de influenciar a resistência mecânica do coque.

- Índice de fissuração: durante a etapa de coqueificação, ocorre a formação de zonas com diferentes temperaturas e que ocasionam grande diferença de velocidade de contração, facilitando assim a formação de trincas no coque, caso se ultrapasse o limite de ruptura. Esse fenômeno ocorre em função da baixa condutividade térmica da massa de carvão;
- Velocidade de coqueificação: o aumento da velocidade de coqueificação ocorre por meio da elevação da temperatura de coqueificação, que por sua vez contribui para que sejam maiores as tensões desenvolvidas na massa a coqueificar. Assim, deve-se ter o aumento do *rank* do carvão, para não haver produção de fissuras. Da mesma forma, o aumento da velocidade de coqueificação provoca o aumento da fluidez. Logo, quanto mais rápida for à marcha das baterias, menor deverá ser o valor da fluidez das misturas;
- Influência da plasticidade sobre a abrasão: a obtenção de um coque com bom índice de abrasão exige que a mistura não tenha descontinuidade de *rank* dos carvões presentes na mistura. Deve ter ainda uma variedade contínua de proporções que permitam assegurar a existência de uma quantidade de material fundido e de fluidez suficiente, para que seja possível aglomerar o conjunto de grãos sólidos.

### 3.7.3. Reatividade do coque ao CO<sub>2</sub> e resistência do coque após reação com o CO<sub>2</sub>

O coque, quando submetido ao contato com o CO<sub>2</sub>, apresenta certa reação de redução e variação de entalpia, segundo a reação de *solution loss* (equação 3.4):



que é denominada reatividade do coque. Esta reação provoca um enfraquecimento de sua textura e deterioração gradual de sua resistência<sup>(3)</sup>.

A avaliação da resistência do coque é realizada por meio de testes submetidos à temperatura ambiente, o que é uma desvantagem, já que não são considerados outros mecanismos de degradação, além dos físicos que atuam sobre o coque no alto-forno, especialmente os de natureza termoquímica, que contribuem para a diminuição da integridade estrutural do coque e para a perda de massa<sup>(4)</sup>. Foram desenvolvidos ensaios para avaliação da reatividade do coque ao CO<sub>2</sub> (CRI) e resistência do coque após a reação com o CO<sub>2</sub> (CSR). A avaliação do CSR é realizada por meio da aplicação do modelo desenvolvido pela Nippon Steel Sumitomo Metals (NSSMC), no final da década de 80, e normalizado posteriormente pela ASTM D5341<sup>(31)</sup>, conforme mostrado na figura 3.22.

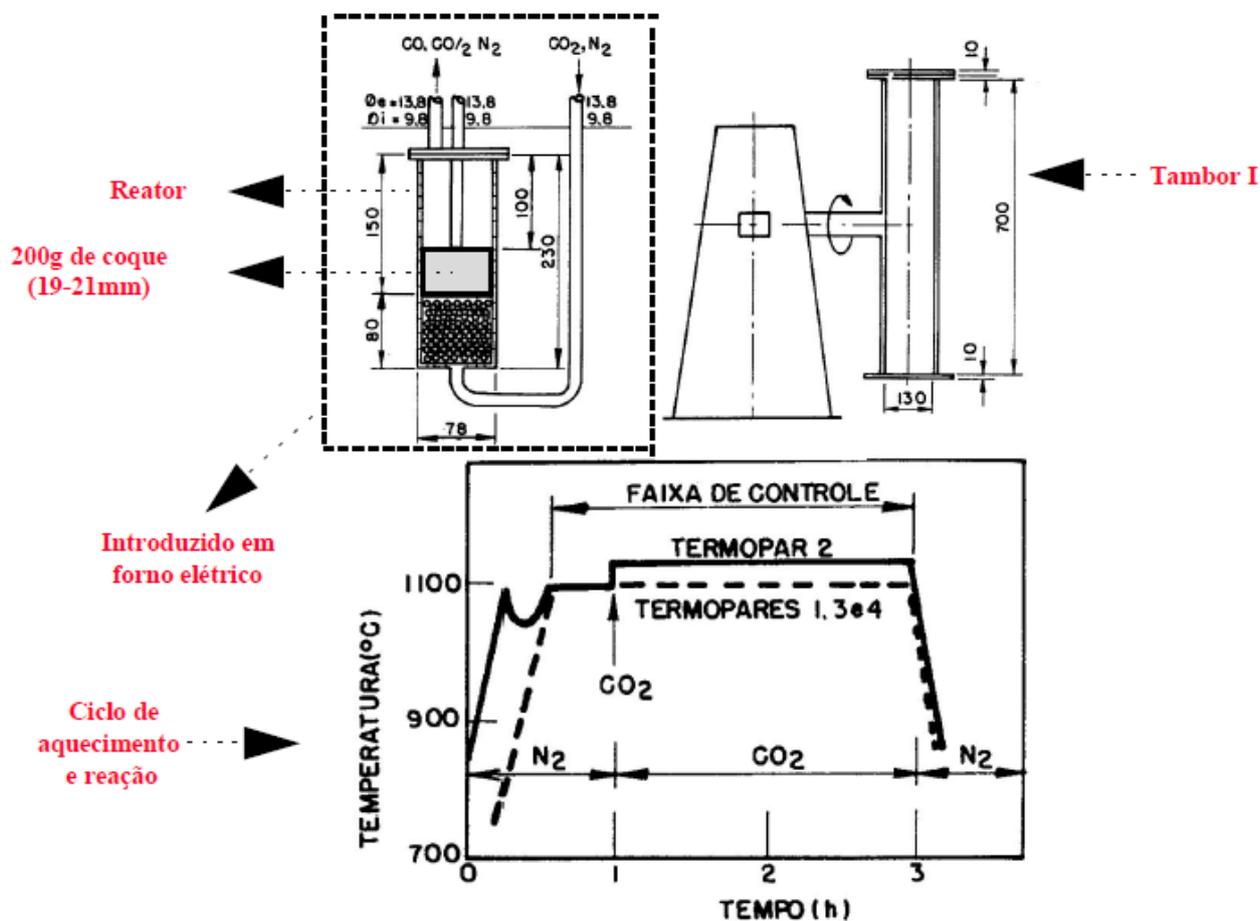


Figura 3.22 – Ilustração do teste de CRI/ CSR<sup>(4)</sup> (dimensões em mm).

Basicamente, o método para determinar o CRI consiste em empregar uma amostra (200 g  $\pm$  2 g) com granulometria entre 19 mm e 21 mm, que é submetida a um fluxo, inicialmente de nitrogênio, até a estabilização da temperatura no centro da carga em 1100°C. Posteriormente, o nitrogênio é substituído pelo CO<sub>2</sub> durante um período de 120 min, sendo, então, retirada a amostra do equipamento e submetida ao resfriamento até 40°C para a avaliação da perda de massa<sup>(3)</sup>.

Já para o CSR, é empregada à amostra do coque proveniente do ensaio de CRI, sendo submetida a 600 voltas (20 rpm) em um tambor do tipo I (figura 3.22) e depois analisada granulometricamente. O material retido na peneira de 10 mm (percentagem em relação ao peso após a reação) permite determinar o índice de resistência do coque após a reação<sup>(3)</sup>.

A resistência do coque apresenta uma elevação acentuada com o *rank* até uma refletância em torno de 1,00%, diminuindo a intensidade entre 1,00% e 1,20% e estabilizando entre 1,20% e 1,80%, que são os valores adequados para os coques de alto-forno. Já o CSR apresenta um aumento rápido com a refletância, alcançando valores máximos entre 1,50% e 1,60%; a partir deste valor apresenta uma diminuição rápida na faixa de carvões baixo voláteis de refletância mais alta. Na figura 3.23 é mostrado o gráfico referente a este comportamento e também a influência da refletância no DI<sup>(3)</sup>.

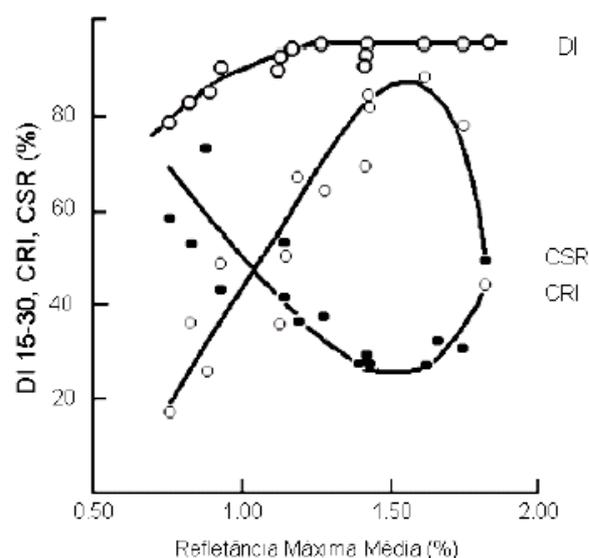


Figura 3.23 – Comportamento do DI<sub>15-30</sub>, CRI e CSR em relação aos valores de refletância média máxima<sup>(3)</sup>.

As diferenças verificadas na resistência a frio, CRI e CSR, do coque de carvão individual estão ligadas à influência provocadas por: i) tipo de textura presente na matriz de paredes

celulares do coque; e ii) características químicas (existência de óxidos metálicos) e estruturais do coque (fissuração e porosidade)<sup>(3)</sup>.

Em função das condições em que se realiza a coqueificação nos fornos industriais, pode-se perceber que o coque se apresenta como um material heterogêneo, ocasionando uma variação do CRI e do CSR em função do local onde é realizada a amostragem. Nas regiões do forno, em que a temperatura é mais elevada, geralmente o *coke side*, base do forno e próximo à parede, o CSR apresenta o valor máximo, atingindo valores mínimos nas regiões menos aquecidas (*pusher side*, parte superior do forno, plano de encontro das isotermas de coqueificação, centro da carga). Nas regiões com temperatura mais elevadas, o tempo mais prolongado de supercoqueificação é causado pelas maiores velocidades de coqueificação, o que culmina na elevação do CSR e redução do CRI do coque existente nesta localidade<sup>(32)</sup>.

Os ensaios de CSR e CRI apresentam diversas fontes de influência na precisão do resultado, que estão relacionadas aos detalhes do equipamento, dos procedimentos de preparação das amostras e da realização do ensaio. As normas adotadas mundialmente foram experimentadas em diversas condições de temperatura, vazão de gás, tempo de reação, tamanho da amostra, granulometria e método de preparação da amostra<sup>(32)</sup>.

Segundo Coelho<sup>(30)</sup>, existem diversos fatores que influenciam a reatividade do coque, dentre os quais se destacam:

- Natureza dos carvões utilizados: A composição química, o *rank*, o tamanho de partícula e a fluidez constituem o que se denomina natureza dos carvões, que juntamente com as condições de coqueificação, essa em menor intensidade, estão diretamente ligadas à reatividade do coque. O seu comportamento durante a reação com o gás redutor, CO, caso sejam mantidas inalteradas as condições de temperatura, pressão e tamanho do coque será determinada principalmente pela natureza dos carvões. Da mesma forma, a natureza dos carvões influencia na formação de diferentes texturas após a coqueificação. Essa textura influencia na taxa de gaseificação do coque, pois quanto menor for a anisotropia do carbono, maior será a taxa de gaseificação. Portanto, a utilização de carvões que resultam em coque com elevada anisotropia fará com que sua reatividade seja diminuída.
- Operação das baterias de fornos de coque: a ocorrência de reações secundárias durante a etapa de desvolatilização do carvão resulta na formação de um resíduo sólido, rico em carbono, denominado semicoque. Com a continuidade do processo de decomposição térmica, para temperaturas da ordem de 950°C, o resíduo carbonoso passa a tender a uma estrutura semelhante à apresentada pela grafita, e, nesta situação, a energia

fornecida ao sistema é empregada para o rearranjo cristalino. Assim, a elevação da temperatura de coqueificação favorece a grafitização, diminuindo a reatividade do coque. Dessa forma, o coque produzido ficará por mais tempo exposto a uma maior temperatura até o momento do desenformamento. Como resultado, será produzido um coque mais grafitizado e menos reativo, sendo este efeito mais perceptível de acordo com a posição do coque no forno.

Durante a etapa de aquecimento, a transferência de calor pelos carvões não ocorre de forma homogênea em toda a carga, o que provavelmente se deve à natureza dos carvões. Este comportamento contribui para que alguns tipos de carvões sejam coqueificados mais lentamente que outros, apresentando assim baixa velocidade de coqueificação<sup>(30)</sup>.

A densidade de carga é influenciada pela granulometria, pela umidade da mistura e também pela compactação da carga. A pulverização do carvão provoca o aumento da porcentagem de espaços vazios, portanto, menor densidade ocorrerá com as partículas de menores dimensões. Dados industriais demonstraram que a elevação da umidade do carvão (granulometria: 81% a 84% < 3,36 mm) contribuiu para uma diminuição da densidade de carga e à medida que o carvão se torna mais fino, menor será a influência da umidade. Este efeito pode ser explicado pelo fato de que as partículas finas, por influência da umidade, se aderem às superfícies de partículas maiores, o que gera espaços vazios e impede o deslizamento destas partículas entre si, resultando em menor densidade<sup>(28)</sup>.

### **3.8. Uso de Materiais Inertes na Produção de Coque**

Ao longo dos anos, as indústrias siderúrgicas produziram uma quantidade considerável de alcatrão, piche e outros produtos carboquímicos derivados da produção de coque. A mesma situação se aplica a diferentes processos, em que a geração de subprodutos torna-se um problema de apelo ambiental. Sabe-se que a disposição destes resíduos é uma etapa crítica, em que, muitas vezes, necessita de elevado esforço para destiná-lo adequadamente. Métodos para a eliminação, tais como disposição ao solo, incineração e biodecomposição são comumente usados, mas no caso de derivados de alcatrão são ineficazes. No entanto, a sua utilização e de outros materiais como aditivos plastificantes para misturas de carvões, por adição direta ou como ligante na fabricação de briquetes, tem sido, desde a década de 1990, um procedimento eficaz para resolver o problema de eliminação. Este uso alternativo tem ainda a vantagem de que os resíduos são utilizados na própria fábrica, no processo de coqueificação, diminuindo os custos com transporte e disposição<sup>(33)</sup>.

O fato da disponibilidade de carvões com características coqueificantes ter diminuído ao longo dos anos contribuiu para que diferentes materiais carbonáceos fossem empregados com a proposta de modificar as propriedades do carvão e reduzir os problemas ambientais associados à disposição e tratamento destes materiais. Esse, além do apelo ambiental, foi uma motivação para que aditivos como piche, carvão vegetal, plásticos, compostos orgânicos, semi-antracitos, coque fino e coque de petróleo fossem empregados constantemente<sup>(34)</sup>.

A utilização destes aditivos aglomerantes ou plastificantes, seja a partir de carvão ou derivados de petróleo, para misturas de carvão destinadas à produção de coque metalúrgico, tem sido amplamente investigada por vários pesquisadores<sup>(33)</sup>. Ainda não se conhece bem o seu comportamento na mistura, mas sabe-se que o grau de interação entre ele e a matriz carbonosa depende das características do carvão (por exemplo, composição maceral, tamanho de partícula, teor de cinzas), das condições de coqueificação (por exemplo, taxa de aquecimento), da proporção de mistura e das características do aditivo<sup>(34)</sup>.

Sabe-se que os aditivos plastificantes são muito diferentes na composição química e na estrutura e, por conseguinte, se diferem largamente na sua capacidade de modificar sistemas de coqueificação do carvão e, como consequência, na textura óptica dos coques. Os estudos até agora realizados sobre o desenvolvimento de componentes anisotrópicos contribuíram para a compreensão do processo de coqueificação e para a avaliação da eficácia dos aditivos, que podem ser classificados como inertes ou reativos, dependendo da extensão da interação com o carvão durante a coqueificação<sup>(35)</sup>.

Os aditivos inertes possuem pouco efeito de interação sobre o carvão, sendo produzido um coque formado por carvão-coque e piche-coque (algumas frações são visíveis ao microscópio). Já os aditivos reativos interagem totalmente com a massa fluida do carvão para produzir um coque de textura óptica diferente, não sendo detectável o composto de piche-coque ou carvão-coque, mas uma estrutura única<sup>(36)</sup>.

As modificações induzidas na coqueificação por aditivos ativos estão provavelmente associadas às reações de transferência de hidrogênio (transporte de hidrogênio) envolvendo o seu movimento para os radicais livres formados no sistema<sup>(36)</sup>. A estabilização de radicais reativos por hidrogenação impede a formação, em uma fase muito precoce do processo, do semicoque e permite que as espécies moleculares do aditivo interajam quimicamente com o carvão<sup>(33)</sup>.

O efeito de aditivos nas misturas de carvão para coqueificação podem ser determinados por meio de técnicas analíticas, como análise térmica por ressonância magnética de prótons

(PRMTA), a plastometria Gieseler, a dilatométrica, a microscopia óptica e a análise termogravimétrica, que permitem elucidar o desenvolvimento da fluidez em carvões e misturas durante a coqueificação<sup>(34)</sup>.

Os trabalhos desenvolvidos por dois autores<sup>(37,38)</sup> mostraram o efeito da taxa de aquecimento, tamanho de partícula e massa do aditivo sobre o comportamento termoplástico de carvões para coqueificação. Os autores verificaram que um aumento na taxa de aquecimento eleva a temperatura de fluidez máxima e a quantidade de material fluido, sem alterar a temperatura à qual inicia o amolecimento. Neste estudo, foi encontrada uma relação linear entre o logaritmo da temperatura de fluidez máxima e a taxa de aquecimento. De forma adicional, foi verificado que o acréscimo da massa de aditivo aumentou a extensão da fusão do carvão, e a magnitude das interações entre carvões diminuiu com o aumento do tamanho das partículas na extensão de 0,1-1 mm<sup>(38,39)</sup>.

Embora muitos derivados de petróleo e de carvão possam ser utilizados como aditivo na coqueificação, estas substâncias, na forma como são recebidas, geralmente apresentam atividade modificadora de matriz, uma vez que são subprodutos de processos que não foram concebidos para esta finalidade. Assim, recomenda-se a realização de um tratamento destes materiais antes de sua utilização, tal como redução granulométrica, co-carbonização, entre outros<sup>(40)</sup>.

Em 1996, na *Bagley Byproducts Coke Plant*, Ucrânia, Gulyaev *et al*<sup>(41)</sup> realizaram um trabalho com a utilização de piche nas misturas de carvões para coqueificação. Neste procedimento, para possibilitar a mistura dos dois constituintes, o alcatrão foi submetido ao aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 70°C, aumentando sua fluidez, e facilitando a homogeneização com o carvão. Outras adaptações foram necessárias para remover parte dos vapores gerados no aquecimento do combustível. A proporção utilizada neste experimento foi de 5% de alcatrão adicionado à mistura. O resultado do teste mostrou que a introdução de alcatrão na mistura de carvões não apresentou um efeito substancial sobre os índices de qualidade do coque. A temperatura de combustão, no alto-forno, foi ligeiramente alterada, sendo que sua resistência mecânica não demonstrou variação, exceto a medida do índice de resistência a frio do coque por meio do ensaio MICUM ( $M_{10}$ ), que aumentou 0,6% em uma amostra, e que ao mesmo tempo, o índice de abrasividade foi inferior ao da amostra original. Assim, os resultados sugeriram que a utilização do alcatrão na coqueificação não afeta diretamente a qualidade do coque, e que seu emprego teria maior impacto em termos ambientais, uma vez que diminui a disposição destes resíduos no ambiente.

Ao longo dos anos foi avaliada também, em diferentes estudos<sup>(42,43,44,45,46,47)</sup> a utilização de biomassa adicionada às misturas de carvões. O objetivo era verificar sua influência na qualidade final do coque, de forma a definir ou não pela sua utilização nas misturas de coqueificação<sup>(47)</sup>.

No estudo desenvolvido por Sheker *et al*<sup>(48)</sup> foi avaliada a utilização de uma mistura de carvão mineral com adição de biomassa. Porém, o coque produzido foi destinado à utilização na fundição. Os carvões empregados, neste estudo, apresentavam baixo poder coqueificante e elevado teor de cinza (32%). As biomassas utilizadas foram bagaço de cana, melão, serragem e casca de coco. O coque produzido apresentou qualidade compatível para aplicação na fundição.

Matsumara *et al*<sup>(49)</sup> utilizou materiais como lascas de madeira, bambu, pinus e cedro como biomassa, que foram submetidos aos testes de carbonização. Quando aplicados à coqueificação não foram verificadas influências na resistência mecânica a frio do coque usando uma proporção de 2% a 3% de biomassa.

Já MacPhee *et al*<sup>(50)</sup> procurou estudar a influência da adição de carvão vegetal à mistura de coqueificação na qualidade do coque. Os resultados mostraram que uma participação de 5% nas misturas provocou a queda do CSR e, conseqüentemente, o aumento do CRI. Nesse caso, os enforamentos foram realizados em fornos pilotos de 13,6 kg, tendo temperatura inicial de parede de 860°C e final de centro 1100°C, com tempo de coqueificação de 2h30min.

### **3.9. O Coque Verde de Petróleo**

#### **3.9.1. Características do coque verde de petróleo**

As refinarias localizadas em Northwestern, na Pensilvânia, EUA, foram pioneiras no processo de coqueamento do petróleo na década de 1860. Neste processo, os sedimentos mais pesados são submetidos às unidades de coqueamento, com o objetivo de extrair as frações consideradas mais valiosas e leves, como a gasolina. O coque de petróleo é o subproduto obtido da coluna de destilação, sendo o único derivado sólido do petróleo<sup>(51)</sup>. Apresenta cor escura, sendo formado principalmente por carbono, produzido pela decomposição térmica e polimerização dos hidrocarbonetos líquidos pesados provenientes do óleo cru<sup>(52)</sup>.

Segundo Ferro<sup>(53)</sup>, o coque verde de petróleo, denominado simplesmente como CVP, é um material sólido, de cor negra, granulado, pouco quebradiço. É formado quase que

essencialmente por carbono e algumas moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Sua obtenção se dá pelo craqueamento de óleos residuais pesados em unidades de conversão de resíduos, as quais são chamadas de unidades de craqueamento retardado, ou UCR, e a carga que alimenta estas unidades são os resíduos provenientes das unidades de destilação<sup>(54)</sup>. Durante sua produção, o fluido aquecido e em velocidade elevada passa por uma tubulação até chegar ao reator, local onde ocorre a coqueificação, havendo a redução da velocidade e da pressão. Dá-se o nome de coqueamento retardado exatamente pelo atraso existente no coqueamento da carga<sup>(54)</sup>. Um fluxograma típico deste processo é apresentado na figura 3.24.

O coque de petróleo foi considerado como um rejeito sem valor até o ano de 1934, sendo constantemente descartado no meio ambiente. Posteriormente, devido às suas características, como elevado teor de carbono e baixo teor de cinza, tornou-se importante em diversas atividades industriais<sup>(55)</sup>.

Atualmente, o coque verde de petróleo tem sido o aditivo mais utilizado à mistura de carvões de coqueificação. Ele é inicialmente formado como um material de carbono não grafítico, podendo ser calcinado ou mesmo grafitado para um elevado grau de grafitização. O coque verde é formado a temperaturas abaixo de 900 K durante a pirólise de frações de hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição, podendo ser de petróleo ou de alcatrão de hulha. Tipicamente se decompõe em coque com 4 a 15% de matéria volátil durante o tratamento<sup>(56)</sup>.

Aproximadamente 66% da produção mundial de coque de petróleo são provenientes dos Estados Unidos, em que 35 refinarias produzem mais de 1000 t/dia<sup>(58)</sup>. Essa condição é influenciada pela qualidade dos petróleos processados. Uma vez que ocorre a importação de petróleo de diferentes países, em geral, há uma deterioração de sua qualidade, implicando em maior produção de frações mais pesadas, fazendo com que haja o aumento das unidades produtoras de coque de petróleo<sup>(51)</sup>.

O coque de petróleo, segundo a CONCAWE<sup>(59)</sup>, é encontrado nas seguintes formas:

- Coque verde: produto imediato proveniente de um processo semicontínuo de coqueamento, denominado coqueamento de processo retardado, que possui considerável teor de hidrocarbonetos residuais;
- Coque calcinado: derivado do coque verde, em que os hidrocarbonetos foram removidos por aquecimento, em condições redutoras, em temperaturas superiores a 1200°C. Neste processo é retirado quase todo o óleo residual, sendo o produto

constituído principalmente por carbono, com teores residuais de enxofre e metais. Utilizado para fabricação de grafite sintético e eletrodos para fornos de fundição (figura 3.25).

- Coque de processo fluido: oriundo de processo contínuo de coqueamento em assento fluidificado. Formado por grãos esféricos, com tamanho inferior a 6 mm;
- Flexicoque: similar ao coque de processo fluido, porém, possui teor de volátil inferior e grãos mais finos.

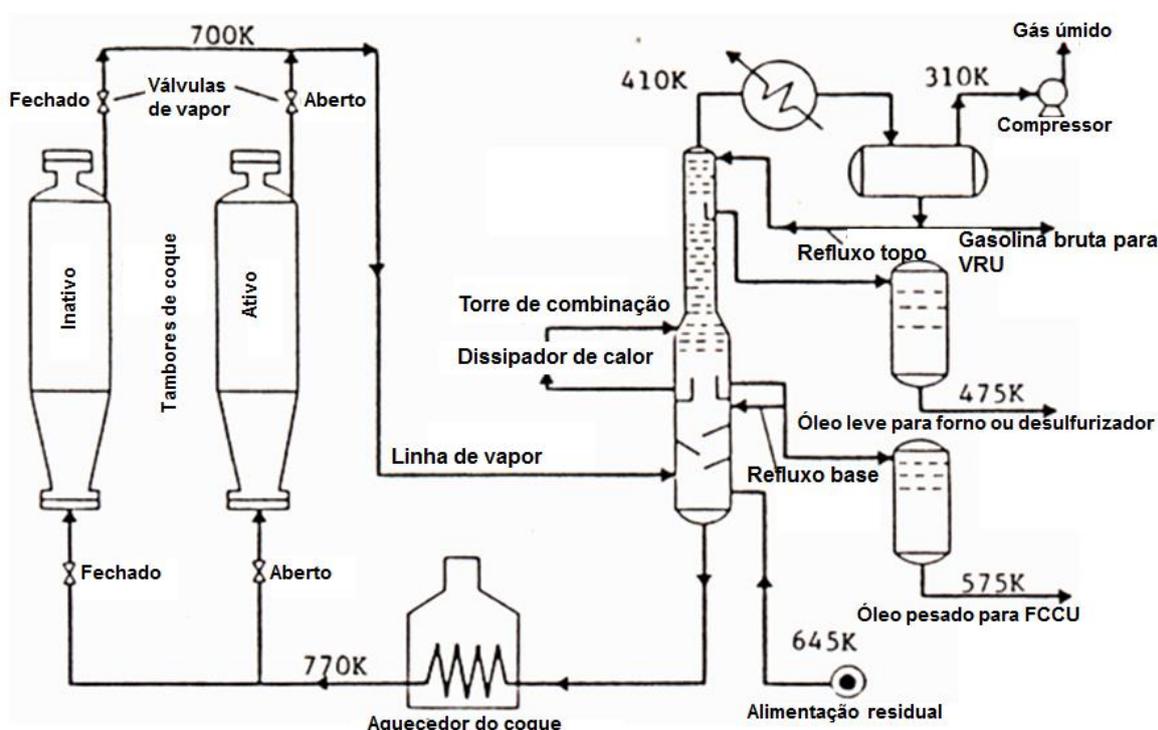


Figura 3.24 – Fluxograma típico da unidade de coqueamento retardado, geração do coque verde de petróleo<sup>(57)</sup>.

As propriedades do coque de petróleo estão diretamente relacionadas às fontes de óleo bruto da matéria-prima, além do processo o qual foi produzido. Bernardo<sup>(60)</sup> cita que o seu poder calorífico se mantém entre 33.640 KJ/Kg e 37.700 KJ/Kg. O elevado poder calorífico apresentado é resultado dos teores de C, S e H, que soma valores superiores a 95% do seu peso<sup>(61)</sup>.

Segundo Dietel *et al*<sup>(61)</sup>, o coque de petróleo, em geral, apresenta baixo custo em detrimento do elevado teor de enxofre que o constitui, o que obriga ao usuário a utilização de equipamentos e técnicas que sejam capazes de capturar os óxidos formados na combustão,

denominados de SO<sub>x</sub>, que podem provocar efeitos nocivos ao ambiente, como a chuva ácida. As principais impurezas presentes no coque de petróleo são mostradas na figura 3.26.

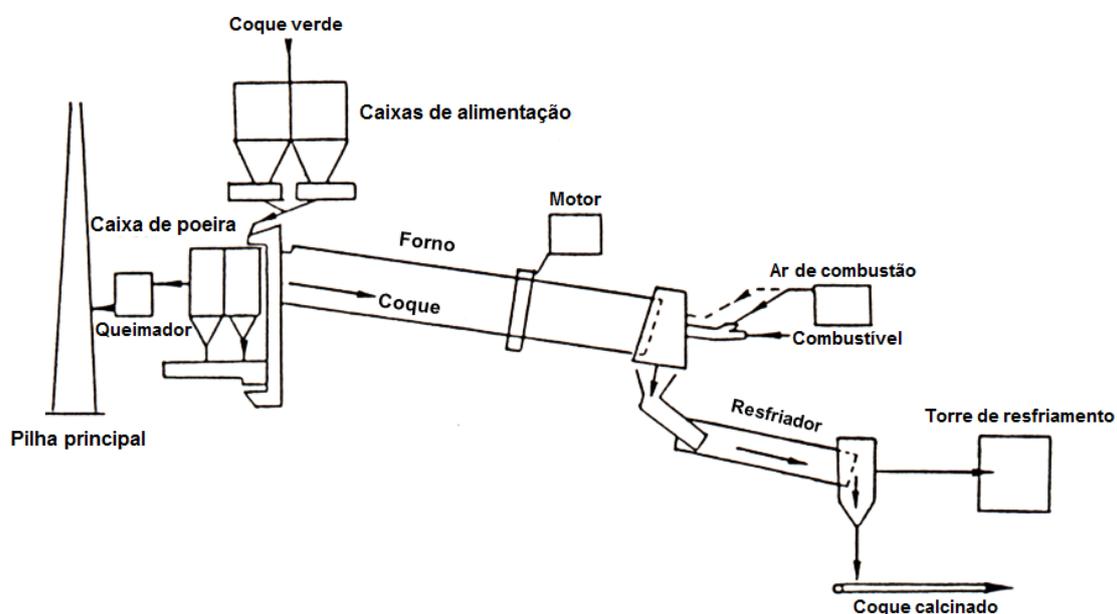


Figura 3.25 – Unidade de calcinação de coque verde de petróleo, geração do coque calcinado<sup>(59)</sup>.

O vanádio aparece como a impureza com a maior concentração, apresentando valores médios de 1160 mg/ Kg, com variações de 350 mg/ Kg a 2500 mg/ Kg<sup>(62)</sup>.

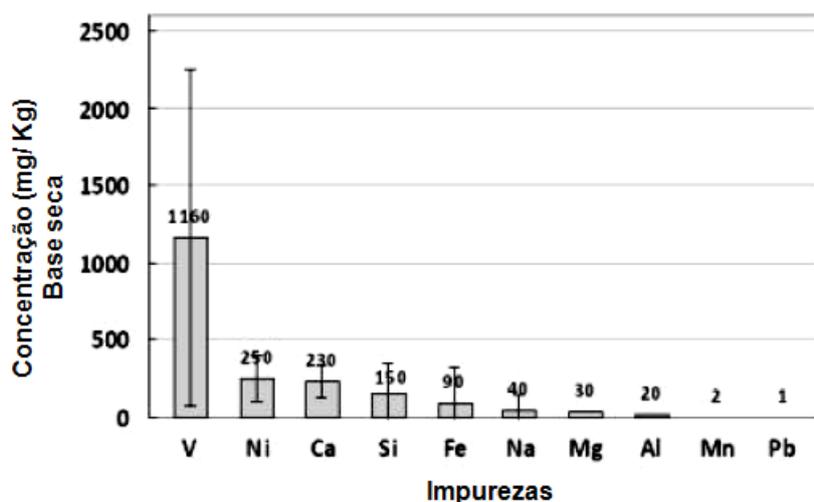


Figura 3.26 – Principais contaminantes do coque de petróleo e suas faixas de concentração<sup>(62)</sup>.

Uma das principais características apresentadas pelo CVP brasileiro é o baixo teor de enxofre, que em geral é inferior a 1% em massa, alcançado em virtude do processamento dos petróleos usados pela Petrobrás<sup>(62)</sup>. Na tabela 3.8 são apresentadas as suas principais características.

O processo de coqueamento retardado no Brasil é utilizado desde 1920, tendo passado por aperfeiçoamento ao longo dos anos. A primeira refinaria no país a produzir o coque verde de petróleo foi a Refinaria de Presidente Bernardes, em Cubatão, São Paulo, no ano de 1972. A experiência acabou sendo aplicada às demais unidades, que tiveram como motivação as características do petróleo nacional, como baixo teor de enxofre e cinza, encontrando lugar de destaque na indústria brasileira quando comparado aos importados<sup>(62)</sup>.

O CVP pode ser dividido em dois tipos: o esponja e o agulha. Em relação ao esponja, sua obtenção se dá a partir dos óleos residuais a vácuo, podendo a carga empregada na unidade ser convertida, também, em óleos combustíveis e asfaltos. Já o agulha é proveniente de óleos aromáticos pesados, que são gerados, normalmente, em processos de conversão térmica e/ou catalítico. O CVP esponja é o mais utilizado mundialmente, sendo, inclusive, o produzido pela Petrobrás<sup>(54)</sup>.

Tabela 3.8 – Características de qualidade típica do coque verde de petróleos brasileiro.

Parâmetros de qualidade	Valores em base seca
Umidade	10,0%**
Cinza	0,21%*
Carbono fixo	88,0% – 92,0%**
Matéria volátil	8,0% – 12,0%**
Teor de enxofre	0,67%*
Teor de fósforo	0,0011%*
Reatividade <sup>1</sup>	16,0%*
Resistência após reação <sup>2</sup>	38,0%*
Resistência mecânica a frio <sup>3</sup>	40,0%*
Teor de metais	0,08%*
Poder calorífico inferior	8200 Kcal/kg
Poder calorífico superior	8700 Kcal/kg

Legenda:

1 = Índice de reatividade ao CO<sub>2</sub> – ASTM D5341/17<sup>(31)</sup>

2 = Índice de resistência após reação com o CO<sub>2</sub> – ASTM D5341/17<sup>(31)</sup>

3 = Índice de resistência (*drum index*) – JIS K2151/2004<sup>(30)</sup>

\* = Valores estimados

\*\* = Valores máximos

### 3.10. Uso do CVP na Siderurgia

Commandré e Salvador<sup>(63)</sup> explicam que o coque de petróleo pode ser utilizado como fonte de energia e de carbono, tendo aplicação considerável nas indústrias de cimento Portland. Santos<sup>(51)</sup> mostrou que as melhores condições de queima são apresentadas pelo coque verde do coqueamento retardado, em consequência da maior concentração de matéria volátil e maior relação H/C. Em Oxbow<sup>(64)</sup> foi mostrado que uma característica atraente do seu uso está relacionada com o seu elevado poder calorífico (média em torno de 31 MJ/ Kg) quando comparado com o do carvão (em média 18 MJ/ Kg), além de apresentar baixo teor de cinza.

Segundo Valia<sup>(65)</sup>, o coque de petróleo é utilizado como aditivo nas misturas de carvões em diversas empresas, como a Nippon Steel, ARMCO e ArcelorMittal Dofasco, Usiminas, Gerdau Açominas, entre outras. Sua utilização, em geral, é diminuída em função da oscilação de preço no mercado.

O emprego do CVP na produção de coque apresenta ganhos na qualidade, de forma que uma adição adequada promove melhoria do CSR, aumento da resistência mecânica, redução da reatividade, aumento no tamanho médio do coque e diminuição do teor de cinza, além de diminuir a geração de alcatrão e óleo leve<sup>(65)</sup>.

Um estudo realizado na Inland Steel Company, East Chicago, Indiana, em 1992, teve como objetivo avaliar a influência do coque de petróleo na mistura de carvão para coqueificação. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de coque de petróleo, alto volátil e baixo volátil, denominados, respectivamente, de Tipo A e Tipo B, que substituíram parcialmente as frações dos carvões alto e médio volátil da mistura. Paralelamente foi avaliado, também, o comportamento de um tipo de coque de petróleo, alto volátil, porém, com alto teor de enxofre, denominado Tipo C. As misturas foram submetidas ao forno de parede móvel pré-aquecido, com capacidade de 565 kg e dimensões interiores de 1.143 mm de altura X 1.219 mm de comprimento X 457 mm de largura, pertencente à Inland Steel. O coque produzido foi analisado em termos de resistência a frio e a quente, além da textura óptica e da porosidade. Exceção feita à amostra Tipo C, que não foi avaliada em termos de textura óptica. Os resultados mostraram que a amostra constituída somente por coque de petróleo com alto teor de voláteis produziu um coque com baixa resistência a quente (CSR = 13%) e reatividade relativamente elevada (CRI = 27%). Isso mostrou que a falta de plasticidade provocou a fragilização do coque, diminuindo a resistência à abrasão, devendo a mistura ser contrabalançada pela plasticidade dos demais carvões. Assim, de acordo com os autores, o

CSR poderá ser melhorado com adições de componentes plastificantes, como um carvão fluido ou compostos orgânicos doadores de hidrogênio<sup>(65)</sup>.

### **3.11. Efeito do Tamanho de Partículas na Qualidade do coque**

Os parâmetros operacionais, tais como a densidade de carga e a operação das baterias (tempo líquido de coqueificação, tempo bruto, temperatura das baterias, etc), assim como o efeito da propriedade dos carvões na carga (fluidez e inchamento) podem ser alteradas através de variações da granulometria dos carvões. Lyalyuk et al<sup>(66)</sup> e Nakamura<sup>(67)</sup> mostraram que a qualidade do coque não depende somente dos carvões utilizados, mas também da etapa de preparação dos carvões e condições operacionais. De acordo com esses autores, 70% da qualidade do coque está relacionado ao número e qualidade dos carvões utilizados, bem como a formulação das misturas. O restante, 30%, está relacionado com a preparação dos carvões e condições das baterias. À medida que se aumenta a participação de carvões de menor qualidade, o grau de importância da etapa de preparação, especialmente a britagem, aumenta significativamente.

Um dos parâmetros que possui influência direta sobre a produção das coquearias é a densidade de carga, que por sua vez é uma função da granulometria do material. É entendida como a razão da massa de carvão enfiado pelo volume da câmara de coqueificação<sup>(68)</sup>. O aumento da densidade de carga implica na melhoria da qualidade do coque, uma vez que promove um maior contato entre as partículas de carvões, o que melhora o efeito aglutinante durante a coqueificação. Essa condição é necessária para se produzir um coque com maior resistência mecânica a frio, menor porosidade e maior densidade aparente<sup>(10)</sup>.

No carvão é encontrada de forma natural a presença de partículas inertes, como a inertinita e a matéria mineral. Todavia, a presença de inertes pode ter como origem a adição intencional de materiais como o antracito, o coque verde de petróleo, a moinha de coque, entre outros. Essas partículas possuem a propriedade de alterar a fluidez e o inchamento da mistura, contribuindo para que durante a fase plástica possa haver uma melhor aglomeração<sup>(10)</sup>.

No coque, as partículas inertes encontradas são de origem orgânica (derivadas da inertinita) ou inorgânica (matéria mineral do carvão). Essas partículas ficam rodeadas pelo semicoque após a ressolidificação da massa plástica, podendo sofrer uma pequena contração

(inertinita) ou apresentar expansão térmica (provocada por partículas de matéria mineral), durante a transformação do semicoque para coque<sup>(10)</sup>.

O comportamento destas partículas, segundo Kaye e Horton<sup>(69)</sup> geram diferentes coeficientes de contração, que culmina na existência de altas tensões mecânicas no coque, permitindo a ocorrência de trincas de diferentes tamanhos. Se possuir tamanho pequeno, o coque, em geral, consegue aliviar a tensão formada devido à sua elasticidade, ainda assim, há formação de locais que são preferenciais para a fratura quando submetidos ao esforço mecânico.

Na prática industrial das usinas, frequentemente se utiliza as referências de britagem baseada na experiência obtida pela usina de Yawata, Japão. Neste caso, o nível de referência para a britagem é uma função do seu teor de inertes e de sua natureza aglutinante<sup>(70)</sup>, conforme mostrado na figura 3.27.

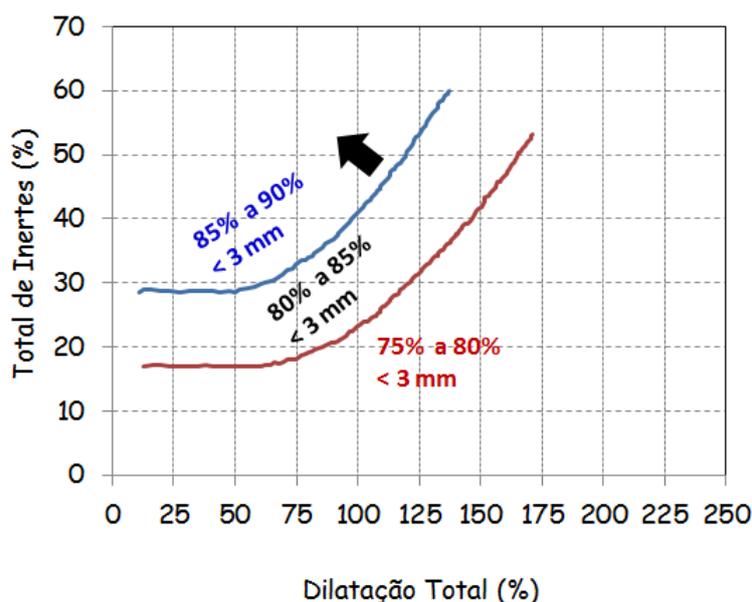


Figura 3.27 – Britagem de carvão em função da dilatação e teor de inertes<sup>(70)</sup> (adaptado).

Como a britagem é um dos meios para se controlar o tamanho das partículas inertes e, automaticamente, adequar à qualidade do coque, o conhecimento dos níveis necessários a esta atividade possui importância considerável na elaboração das misturas<sup>(10,71)</sup>.

### 3.12. Difração de Raios-X

Perchasky, Zavalij, e Antoniassi<sup>(72,73)</sup> citam que para a análise de DRX é necessária uma fonte coerente e monocromática, que possua o comprimento de onda conhecido. O tubo de

radiação é constituído por um ânodo que é atingido pelos elétrons produzindo os RX. Nesta etapa, os elétrons constituintes do anodo, que são de orbitais eletrônicos menos energéticos, realizam a transição eletrônica entre os orbitais atômicos, por serem ejetados no momento da colisão, gerando um espectro de RX denominado característico.

Com o uso da DRX é possível caracterizar diferentes materiais analisando os arranjos atômicos da rede cristalina, já que, em geral, é obtida uma linha difratada para cada conjunto de planos cristalinos. Como resultado é obtido uma figura de difração, que é apresentada na forma de um gráfico relacionando a intensidade das linhas difratadas em razão do ângulo de difração. Já que cada material apresenta um único arranjo e número de átomos, o resultado será um difratograma único. Assim, a figura de difração resultante do ensaio será formada por um conjunto de difratogramas superpostos, representando cada fase constituinte, que podem ser identificadas se forem comparadas aos padrões catalogados<sup>(74)</sup>.

A técnica de DRX, em geral, é voltada para avaliação de materiais cristalinos, porém, os difratogramas obtidos, que são as figuras de difração, permitem determinar o grau de cristalinidade de uma determinada substância, tanto cristalinas quanto amorfas (não cristalinas). Isso porque qualquer substância possui certo grau de organização ou periodicidade no arranjo dos átomos que a constitui<sup>(75)</sup>.

Na figura 3.28 é mostrada a combinação dos átomos em quantidade, tipo e arranjo dando origem às células unitárias.

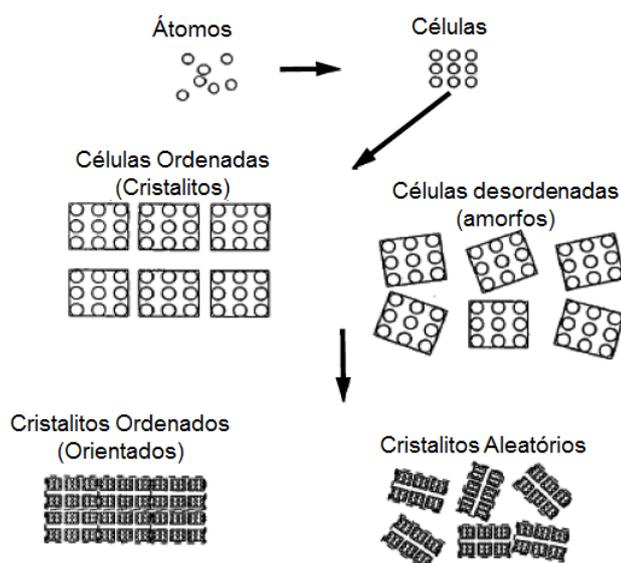


Figura 3.28 – Exemplo típico da formação estrutural dos sólidos<sup>(74)</sup>.

Um cristalito é formado por um conjunto de células agrupadas, de forma sistemática, dando origem a um domínio de difração coerente. O material é dito amorfo quando as células que o constitui não são idênticas, mas possuem variações nas posições atômicas. Já os cristalinos possuem células com elevada organização. O agrupamento de um grande número de cristalitos dá origem ao que se denomina de espécime. Para se evitar o efeito da orientação preferencial é desejável que para a análise por DRX a espécime possua um arranjo aleatório dos cristalitos<sup>(74)</sup>.

O valor obtido para a altura média dos cristalitos ( $L_c$ ) representa a média de bilhões de cristalitos presentes na amostra, em escala nanométrica, o que justifica a confiabilidade em sua utilização, já que a medida é facilmente reproduzível, com erros inferiores a  $0,1 \text{ \AA}$ <sup>(76)</sup>.

O trabalho desenvolvido por Zamalloa e Utigard<sup>(77)</sup> mostrou que as amostras de coque e coque de petróleo, quando reagidas com  $\text{CO}_2$  acima de  $1273 \text{ K}$ , apresentam o aumento do tamanho de cristalito, conforme é mostrado na figura 3.29.

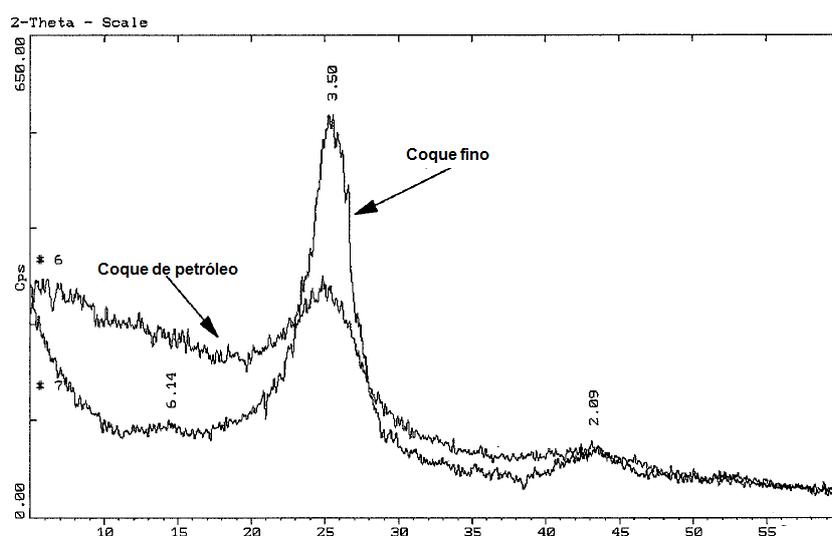


Figura 3.29 – Difratograma obtido na análise de coque fino e coque de petróleo<sup>(77)</sup>.

Xing<sup>(78)</sup> tratou amostras de coque a diferentes temperaturas com o objetivo de verificar o seu comportamento e a influência da temperatura no tamanho do cristalito. Os resultados obtidos são mostrados na figura 3.30.

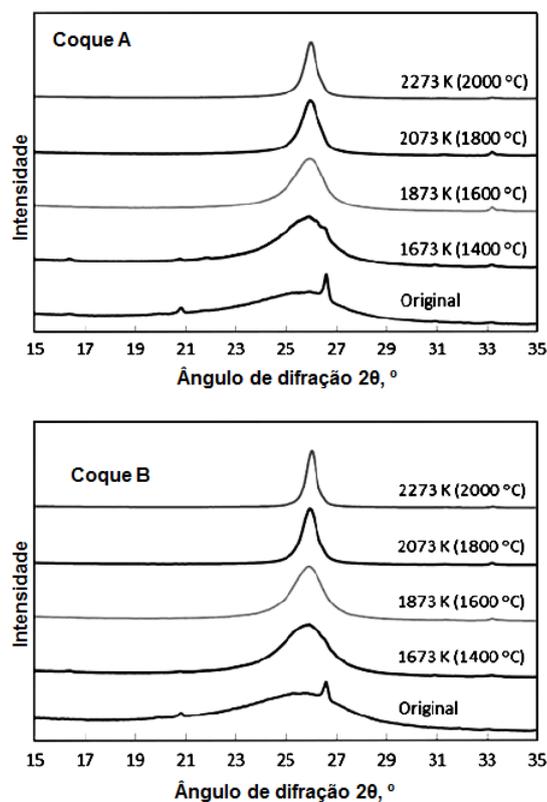


Figura 3.30 – Perfis dos picos de carbono 002 em espectros de DRX do coque original A e C e após o aquecimento a diferentes temperaturas<sup>(78)</sup>.

O tamanho do cristalito, LC, aumentou significativamente com a elevação da temperatura, porém, na amostra do Coque A original, foi verificado um aumento do tamanho de cristalito ligeiramente superior ao da amostra B. Entretanto, após o processo de aquecimento a temperaturas mais elevadas, o Coque B apresentou aumento do tamanho do cristalito em maior velocidade do que no Coque A<sup>(78)</sup>.

## 4. METODOLOGIA

Para atingir os objetivos vislumbrados no presente trabalho, a metodologia experimental se dividiu em cinco etapas principais: (i) amostragem e preparação das amostras; (ii) elaboração das misturas de carvões; (iii) enforamento e produção do coque em forno piloto; (iv) avaliação da qualidade metalúrgica do coque; (v) análise da textura do coque. Na figura 4.1 é apresentado o fluxograma ilustrativo das atividades desenvolvidas e nos itens a seguir, a metodologia está descrita em maiores detalhes

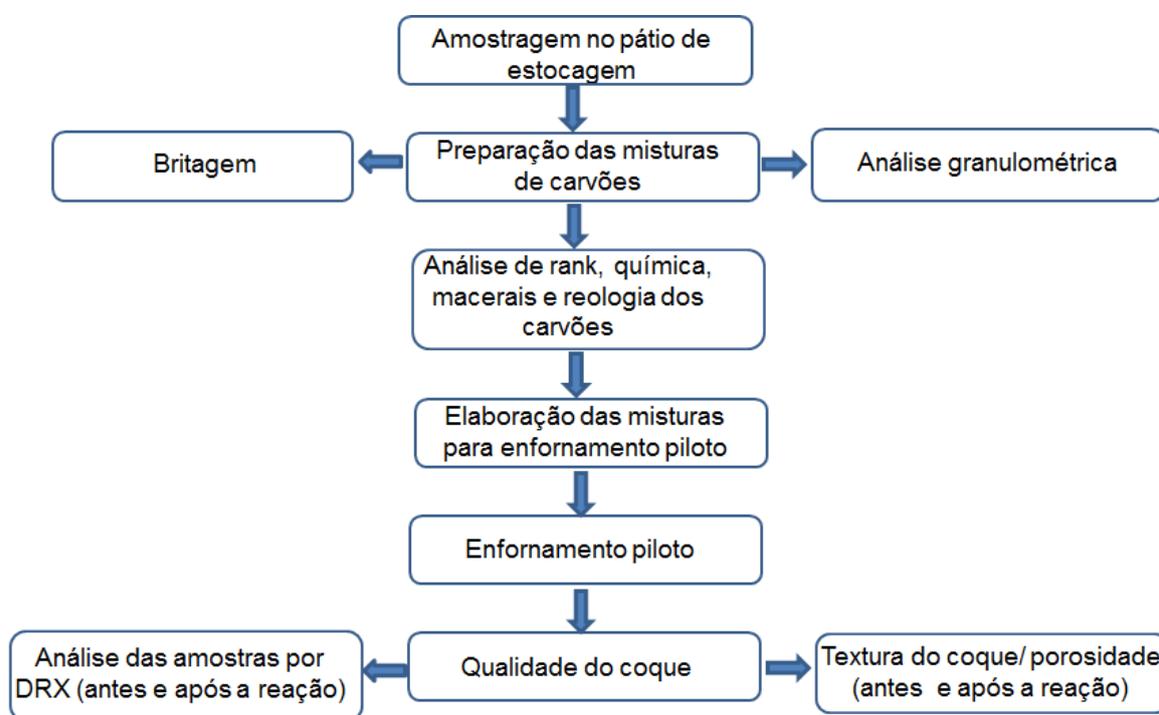


Figura 4.1 – Fluxograma das etapas a serem realizadas na metodologia.

### 4.1. Matérias-Primas

Os carvões utilizados no estudo abrangem as classes de baixo, de médio e de alto volátil, bem como o carvão *soft*, utilizados na fabricação de coque. Além destes carvões, foi utilizado o coque verde de petróleo (CVP), de origem nacional. A amostragem seguiu as orientações da Norma ASTM D2234<sup>(79)</sup>.

Antes da elaboração das misturas para os testes em forno piloto, as amostras coletadas na área industrial foram avaliadas por microscopia óptica para determinar o rank dos carvões, conforme norma ASTM D388<sup>(80)</sup>.

Na análise imediata foram analisados os teores de cinza, material volátil, carbono fixo e enxofre, conforme procedimento descrito na norma ASTM D7582<sup>(81)</sup>. Já a análise elementar incluiu as determinações dos teores de C, H, O e N, conforme descrito na norma ASTM D3176<sup>(82)</sup>.

Para a caracterização da cinza dos carvões foi empregada a metodologia de fusão da amostra em uma mistura de tetraborato de lítio, formando uma pérola que foi submetida a análise por fluorescência de raios-X. Os elementos avaliados foram determinados na forma de óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, SO<sub>3</sub>).

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados da análise química dos carvões individuais e do CVP.

Tabela 4.1 – Análise química dos carvões e CVP utilizados no estudo.

<b>ANÁLISE IMEDIATA<sup>1</sup> (%)</b>	AV	MV 1	MV 2	BV	SO	CVP
Cinza	7,41	9,84	9,36	4,86	9,32	0,10
Matéria volátil	37,1	21,4	20,9	18	22,3	11,1
Carbono fixo	55,5	68,8	69,7	77,14	68,4	88,8
<b>ANÁLISE ELEMENTAR<sup>1</sup> (%)</b>						
Carbono	78,5	80,5	80,1	85,2	79,9	91,3
Hidrogênio	5,08	4,32	4,41	4,31	4,4	4
Oxigênio	6,41	3,99	4,73	4,02	5,47	1,32
Nitrogênio	1,77	1,28	1,56	1,21	1,29	1,83
Enxofre	1,01	0,45	0,51	0,79	0,47	0,73
<b>COMPOSIÇÃO DA CINZA<sup>1</sup> (%)</b>						
SiO <sub>2</sub>	53,4	58,9	55,8	37,2	49	19,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,9	29,4	25,7	20,5	29,8	7,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,32	3,82	7,8	14,8	9,4	26,4
CaO	2,14	3,67	3,18	13,1	4,74	4,99
TiO <sub>2</sub>	1,79	1,69	1,35	1,3	1,4	0,64
SO <sub>3</sub>	0,21	0,5	0,87	<0,21	0,57	N. D.
MgO	0,84	0,64	1,15	2,23	1,07	1,26
MnO	0,02	0,03	0,05	0,04	0,09	0,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	1,48	1,58	0,08	2,16	0,35
Na <sub>2</sub> O	0,55	0,1	0,5	0,75	0,35	1,36
K <sub>2</sub> O	2,29	0,62	1,14	1,53	0,86	1,56
ZnO	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,33
<b>FÓSFORO NO CARVÃO (%)</b>	0,004	0,064	0,065	0,002	0,088	<0,001
<b>ÁLCALIS NO CARVÃO (%)</b>						
Na <sub>2</sub> O	0,041	0,01	0,047	0,037	0,033	0,001
K <sub>2</sub> O	0,17	0,061	0,107	0,074	0,08	0,002
TOTAL	0,21	0,07	0,15	0,11	0,11	0,003
<b>OUTROS</b>						
PCS	7,70	8,072	7,614	8,251	7,590	N. D.
PCI	7,440	7,850	7,387	8,029	7,363	N. D.
ÍNDICE HARDGROVE (HGI)	51	97	91	106	92	97

Os resultados não evidenciaram diferenças significativas desses carvões quando comparados aos demais, conforme cada classe. De forma geral, destaca-se o teor de cinza do coque verde de petróleo (0,10%), fato que mostra a importância de sua utilização como agente na redução do teor de cinza da mistura.

O CVP é o que apresentou menor valor (0,003%) de álcalis. Já o carvão AV apresentou elevado teor de enxofre (1,01%) quando comparado aos demais utilizados na mistura.

Para a análise do FSI dos carvões foram pesados 1,0 g de amostra, com granulometria < 0,25 mm (60 mesh), em um cadinho de sílica, que foi inserido (cadinho tampado) no forno regulado a uma temperatura de 820°C (+ 5 °C) por 2,5 minutos.

O ensaio de dilatométrica Audibert-Arnu (expansão/contração) consistiu em submeter uma amostra de carvão moldada e compactada em forma de lápis de 6 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento, com pequena conicidade ao aquecimento a uma taxa constante de 3 °C por minuto, em um tubo de 8 mm de diâmetro e colocado em um forno elétrico. Sobre a amostra é colocado um pistão que registra as variações de volume.

A avaliação da influência do CVP em relação à fluidez de um carvão foi medida com a formulação de uma mistura binária, constituída por um carvão médio volátil americano, Wolverine, que apresenta as características mais próximas do ideal para produzir coque com boa qualidade, (caracterização no Anexo A.1) e pelo CVP. A sua participação na mistura binária é mostrada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Planejamento de testes para avaliação da influência do CVP sobre a fluidez do carvão médio volátil.

Identificação	% de CVP	% de Carvão	Amostra para ensaio de fluidez	
			CVP (g)	Carvão (g)
MV_100%	0,0	100,0	0,0	5,0
MV_95% + CV_5%	5,0	95,0	0,25	4,75
MV_90% + CV_10%	10,0	90,0	0,5	4,5
MV_80% + CV_20%	20,0	80,0	1,0	4,0
MV_70% + CV_30%	30,0	70,0	1,5	3,5
MV_60% + CV_40%	40,0	60,0	2,0	3,0
CV_100%	100,0	0,0	5,0	0,0

Os resultados obtidos foram representados por meio gráfico e avaliados pela técnica de regressão linear. Além disso, os valores reais de fluidez foram comparados com os

calculados partindo da premissa de que o CVP não tinha, em sua constituição, material reativo. Para a análise petrográfica, as amostras foram cominuídas em granulometria inferior a 1,19 mm e foram embutidas utilizando 20 g de carvão juntamente com resina poliéster, catalisador de resina e acelerador de cobalto. O material foi homogeneizado em um copo descartável até formar uma massa consistente e transferido para o molde, sendo submetido a uma pressão de 300 kgf./cm<sup>2</sup>, na prensa hidráulica, por cinco minutos. Posteriormente, a amostra foi mantida em temperatura ambiente, por um período de 60 minutos, para secagem. Após a secagem, as amostras foram lixadas (grãos 320, 800 e 1200, respectivamente) e posteriormente polidas, com o uso de óxido de magnésio, para a correta visualização das imagens no microscópio eletrônico.

O equipamento utilizado foi o microscópio óptico da marca Carl Zeiss, modelo M2M, com luz polarizada e normal, com intensidade de iluminação fixada em torno de 10 volts, através das objetivas de aumento de 100x e 200x.

## 4.2. Elaboração das Misturas

Por ser um aditivo inerte, o CVP foi cominuído em um maior grau de britagem, de forma que as partículas possam ser incorporadas à massa fluida de carvões durante a coqueificação, necessário para a obtenção da qualidade metalúrgica desejada. Portanto, os carvões foram adicionados à mistura na faixa granulométrica de 80% a 85% < 2,83 mm e o CVP 90% a 95% < 2,83 mm, conforme mostrado na tabela 4.2.1.

Tabela 4.3 – Níveis de britagem dos carvões empregados nas misturas de coqueificação.

Tipo de carvão	Nível de britagem
AV	80% a 85% < 2,83 mm
MV	80% a 85% < 2,83 mm
BV	80% a 85% < 2,83 mm
Soft	80% a 85% < 2,83 mm
CVP	90% a 95% < 2,83 mm

As misturas foram determinadas através de um planejamento de experimentos em que se variaram as concentrações de CVP na mistura em substituição aos carvões alto volátil, médio alto volátil e médio baixo volátil A, conforme mostrado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Planejamento de experimento para produção de coque piloto.

Teste	Alto volátil	Médio alto	Médio baixo A	Médio baixo B	Baixo volátil	Carvão soft	CVP	Total
1	35%	23%	13%	9%	10%	5%	5%	100%
2	30%	23%	13%	9%	10%	5%	10%	100%
3	30%	13%	13%	9%	10%	5%	20%	100%
4	25%	8%	13%	9%	10%	5%	30%	100%
5	20%	5%	11%	9%	10%	5%	40%	100%

A composição de cada mistura enfiada foi baseada em estudos desenvolvidos anteriormente<sup>(29,57)</sup>, porém, estendendo a faixa de participação do CVP.

### 4.3. Enfiamento e Produção do Coque em Forno Piloto

O teste de enfiamento teve como objetivo produzir o coque, em escala laboratorial, que foi utilizado para avaliar a influência do CVP em suas propriedades. Para isso, os carvões foram inicialmente adicionados a um misturador mecânico para a homogeneização da mistura.

Os ensaios de coqueificação foram realizados em forno piloto, conforme mostrado na figura 4.2 e que possui as seguintes dimensões:

- Distância entre paredes laterais (externas): 460 mm;
- Distância entre paredes aquecidas (internas): 300 mm;
- Altura da câmara de coqueificação: 400 mm;
- Volume útil da câmara de coqueificação: 0,0552 m<sup>3</sup>.

Em relação ao aquecimento, o forno tem as seguintes características:

- Tipo de aquecimento: elétrico;
- Elemento de aquecimento: tipo Kanthal (diâmetro 3 mm – resistência = 8 omhs);
- Temperatura das paredes de aquecimento (nominal): 1000°C;
- Temperatura das paredes de aquecimento (máximo): 1150°C.

A partir de uma massa de 34 kg de mistura, quatro amostras de 8,5 kg cada foram colocadas em quatro caixas metálicas e compactadas da mesma forma em cada um desses recipientes.



Figura 4.2 – Forno piloto de coqueificação utilizado no trabalho.

A caixa foi introduzida no forno, que se encontrava a uma temperatura de 960°C no centro e a 1000°C na parede, permanecendo enfundada pelo período de oito horas, que é o tempo necessário para se atingir 960° no centro da carga mantendo a mesma taxa de aquecimento praticada na coqueria industrial.

Durante este período, foi monitorada a evolução da temperatura ao longo da coqueificação (figura 4.3). Ao atingir 960°C no centro da carga, que é considerada a temperatura final de coqueificação, o que foi mantido por mais 1 h nesta temperatura (tempo de supercoqueificação), com objetivo de garantir a equalização da temperatura em toda a massa de coque.

Ao término do período de coqueificação, a caixa metálica, contendo o coque produzido, foi levada ao resfriamento com uma ducha de água por um período de 2 minutos e mantido nesse local para finalizar o resfriamento por um período aproximado de uma hora.

O coque produzido foi então armazenado em estufa, a 120°C, por um período de nove horas para sua secagem. Ao término desse período, ele foi introduzido no equipamento *shatter test* para estabilização, através de três quedas. A qualidade do enfundamento foi avaliada pelo ensaio de *Drum Index* ( $DI_{15-150}$ ), em que a diferença entre as replicatas analisadas não pode ser superior a 1,0%.

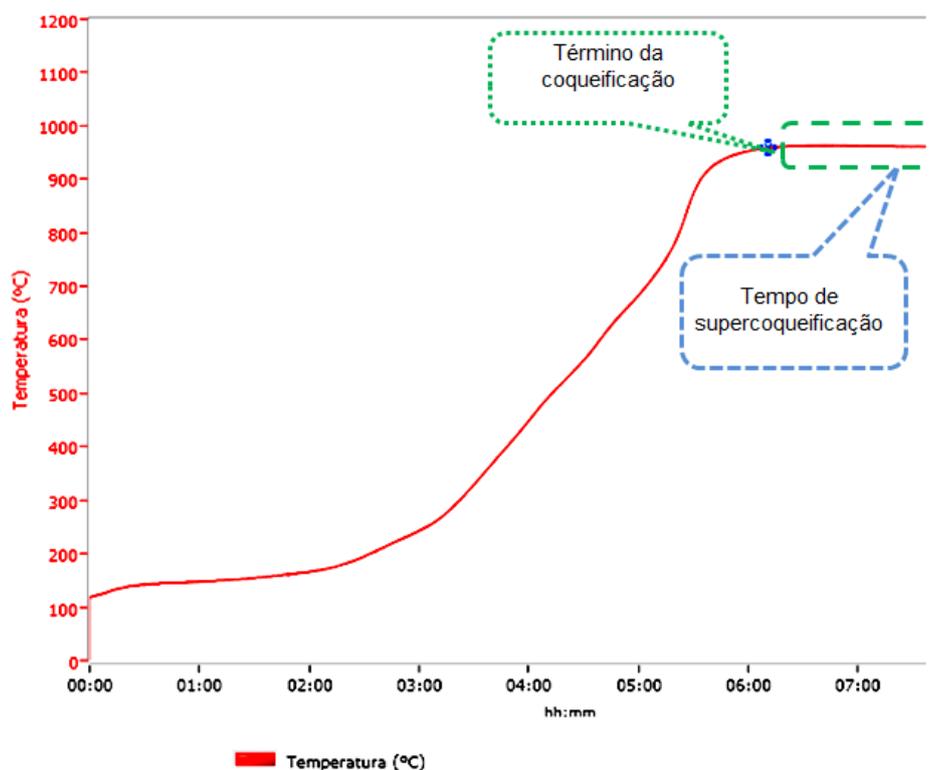


Figura 4.3 – Gráfico do ensaio de coqueificação de carvões em forno piloto.

#### 4.4. Avaliação da Qualidade Metalúrgica do Coque

O coque obtido em forno piloto foi analisado quanto às suas características de reatividade ao  $\text{CO}_2$  (Coke Reactivity Index - ASTM D5341)<sup>(31)</sup>, a resistência mecânica após reação com o  $\text{CO}_2$ , (Coke Strength after Reaction - ASTM D5341)<sup>(31)</sup> e a resistência mecânica a frio,  $\text{DI}_{15-150}$  (JIS K2151)<sup>(30)</sup>. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Redução do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas

#### 4.5. Porosimetria de Mercúrio

Para a análise por porosimetria de mercúrio, foi utilizada a amostra proveniente do teste de  $\text{DI}_{15-150}$  (granulometria de 19 mm a 21 mm), que foi mantida em estufa a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , para impedir a absorção de umidade. O mercúrio foi utilizado como líquido de intrusão para determinação de porosidade de materiais, sendo empregado o equipamento AutoPore IV modelo 9500 para esta medição. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas.

#### **4.6. Análise da Textura do Coque**

A análise da textura do coque foi utilizada como ferramenta para avaliar o comportamento do inerte na matriz de coque. Permitiu entender, ainda, os efeitos relacionados a reatividade, que podem estar relacionados com o tipo de textura formada durante o processo de coqueificação. A execução da análise foi realizada conforme orientações da norma ASTM D5061<sup>(83)</sup>.

Para a análise da textura de coque, uma amostra constituída de 100 g foi britada a uma granulometria inferior a 1,19 mm e quarteada em duas porções de 10 g. Cada porção foi misturada com resina e catalisador, formando uma mistura, que juntamente com o conjunto de preparação foi submetida a uma pressão de 30 psi por 15 minutos. Posteriormente, a amostra foi resfriada e mantida à temperatura ambiente para secagem, por um período de quatro horas.

A amostra foi então seccionada ao meio, formando duas bandas, que foram lixadas e polidas, com o objetivo de remover ranhuras, garantindo uma superfície lisa e uniforme para a análise. Foi realizada, então, a avaliação de 1000 pontos em cada banda da amostra, sendo aceitáveis variações de até 5% de uma banda para outra. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas.

#### **4.7. Análise de Coque por Difração de Raios-X**

O objetivo dessa análise foi verificar se a adição de inerte contribuiu para a modificação do tamanho do cristalito do coque produzido, podendo justificar uma possível variação na resistência mecânica a frio.

Para esta avaliação foi utilizado o equipamento de DRX da marca Bruker, modelo D8 Advance, que utiliza um tubo de radiação de Cu, sob tensão e corrente elétrica de 40 kV e 40 mA. Os difratogramas obtidos foram tratados pelo método de avaliação do tamanho de cristalito que se baseia somente no pico central de carbono (002). Toda a caracterização foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Petrográfica dos Carvões Individuais

#### 5.1.1. Determinação do *rank*

Os resultados referentes ao rank de carvão utilizado são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultado da análise de *rank* dos carvões utilizados na elaboração das misturas de coqueificação (enfornamento piloto).

Parâmetro	Identificação dos carvões					
	AV	MV_1	MV_2	BV	SO	CVP
R <sub>0</sub> (%)	0,91	1,30	1,25	1,42	1,25	N.D.
D.P. (%)	0,08	0,10	0,07	0,34	0,07	N.D.

AV: carvão alto volátil; MV: carvão médio volátil; BV: carvão baixo volátil; SO: carvão soft; CVP: coque verde de petróleo. ND = não determinado; R<sub>0</sub>: refletância média das vitrinitas; D.P.: desvio-padrão.

De forma geral, a refletância obtida no ensaio está compatível com o nível de matéria volátil contida nos carvões.

#### 5.1.2. Análise de macerais e fotomicrografias

As análises de macerais e as fotomicrografias foram realizadas para identificar a distribuição desses microconstituintes em cada amostra de carvão. Com relação aos carvões e ao CVP utilizado na mistura, são apresentados nas figuras 5.1 a 5.10 o histograma dos macerais, o refletograma dos carvões e as suas fotomicrografias.

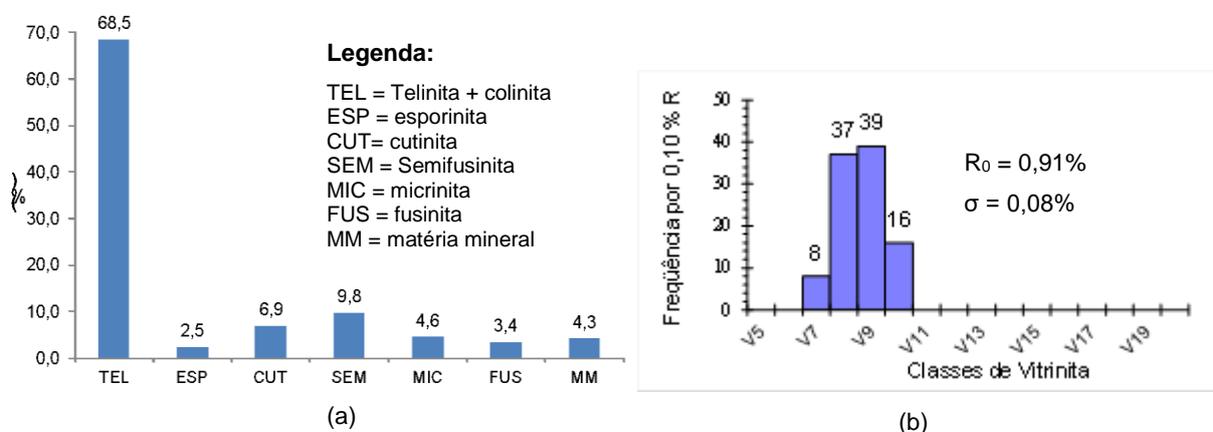


Figura 5.1 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão AV (b).

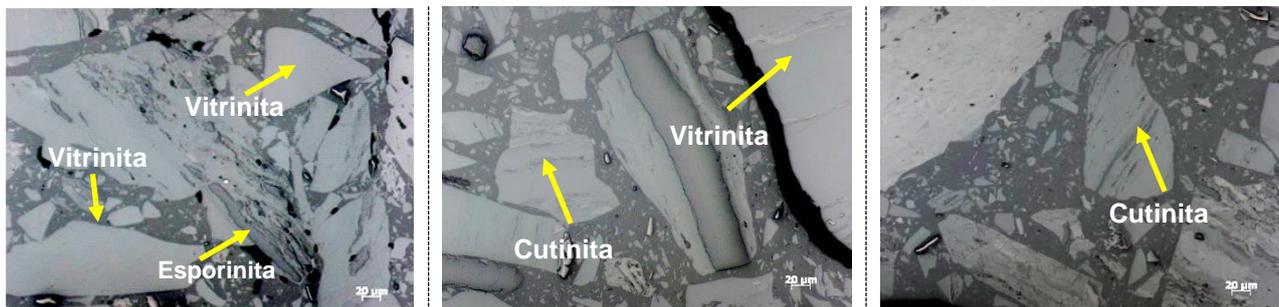


Figura 5.2– Fotomicrografias dos macerais típicos do carvão AV.

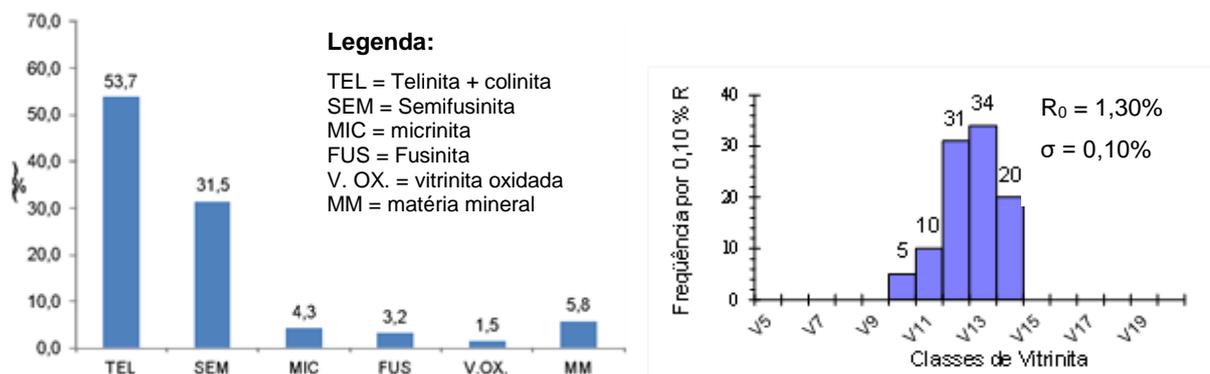


Figura 5.3 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão MV\_1 (b).

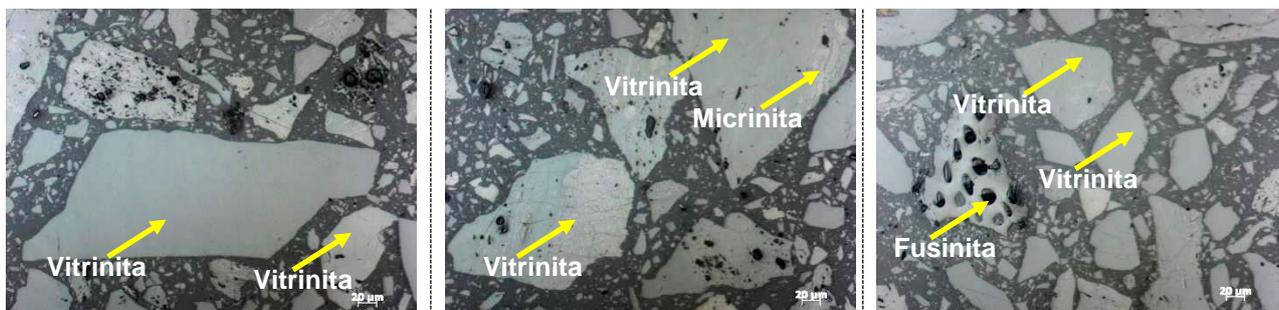


Figura 5.4 – Fotomicrografias dos macerais típicos do carvão MV\_1.

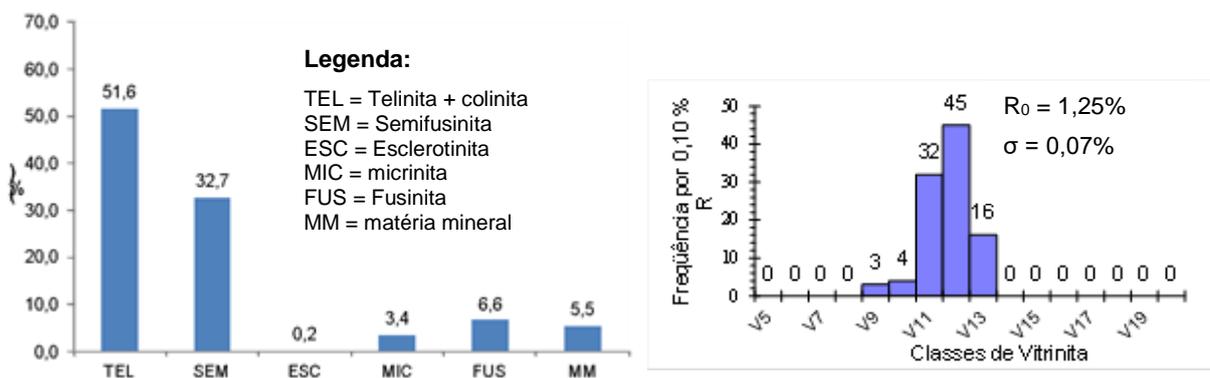


Figura 5.5 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão MV\_2 (b).

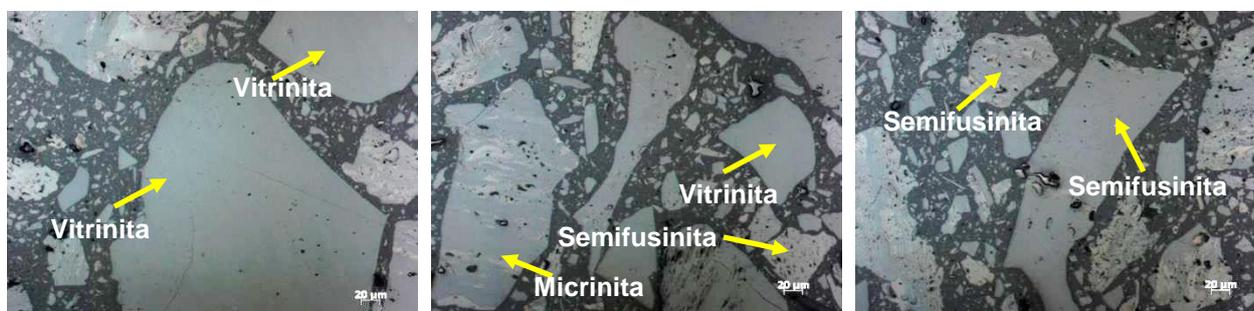


Figura 5.6 – Macerais típicos do carvão MV\_2.

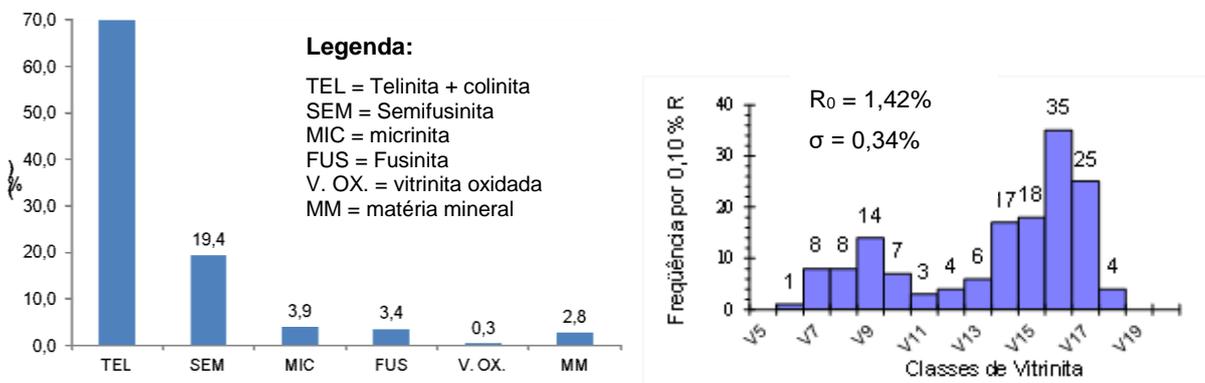


Figura 5.7 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão BV (b).

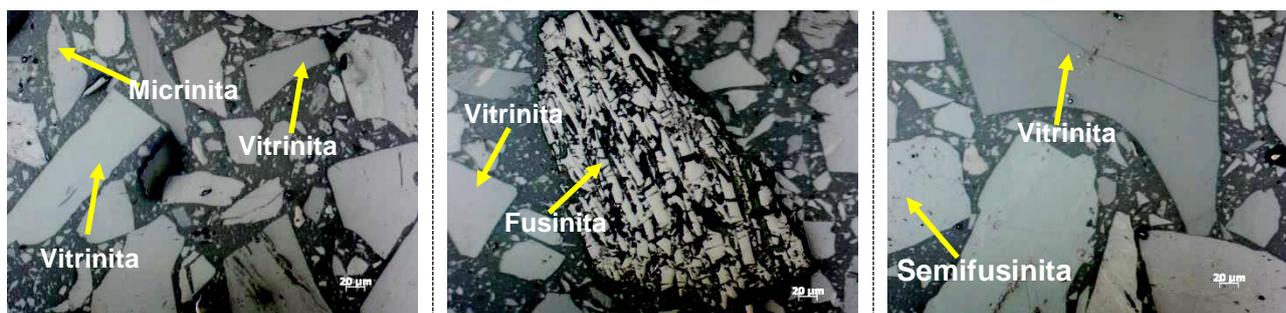


Figura 5.8 – Macerais típicos do carvão BV.

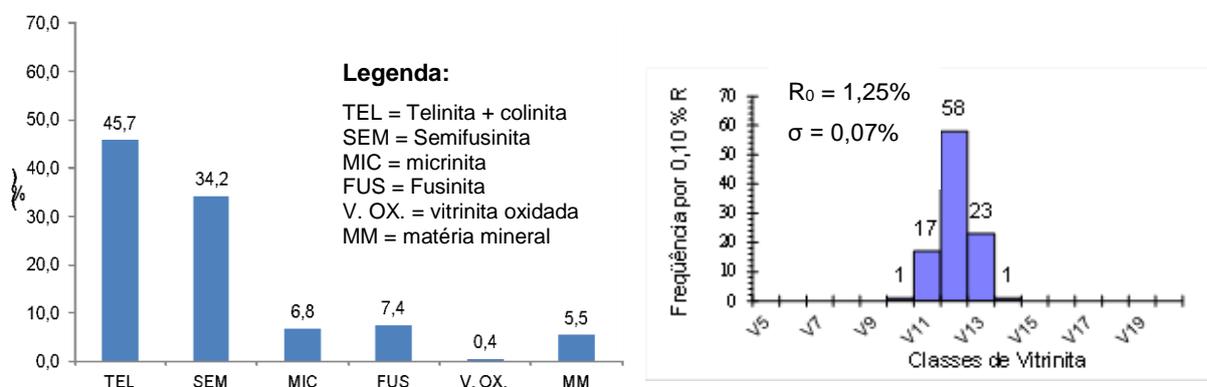


Figura 5.9 – Histograma dos macerais (a) e refletograma do carvão BV (b).

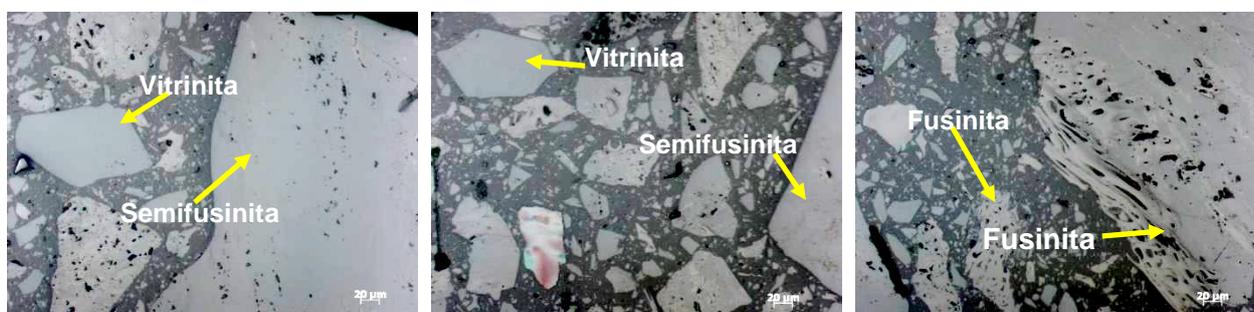


Figura 5.10 – Macerais típicos do carvão SO.

As amostras de carvão, como esperado, são constituídas, em sua maioria, por vitrinitas e semifusinitas. Já em relação ao CVP, as estruturas orgânicas e os tecidos que constituem os macerais, não podem ser reconhecidos via microscopia óptica. Por se tratarem de materiais processados eles exibem padrões e morfologias artificiais, que são geralmente identificados como banda, fragmentário e mosaico. Nas amostras avaliadas ainda pôde ser visualizado a presença de mesofases na sua estrutura.

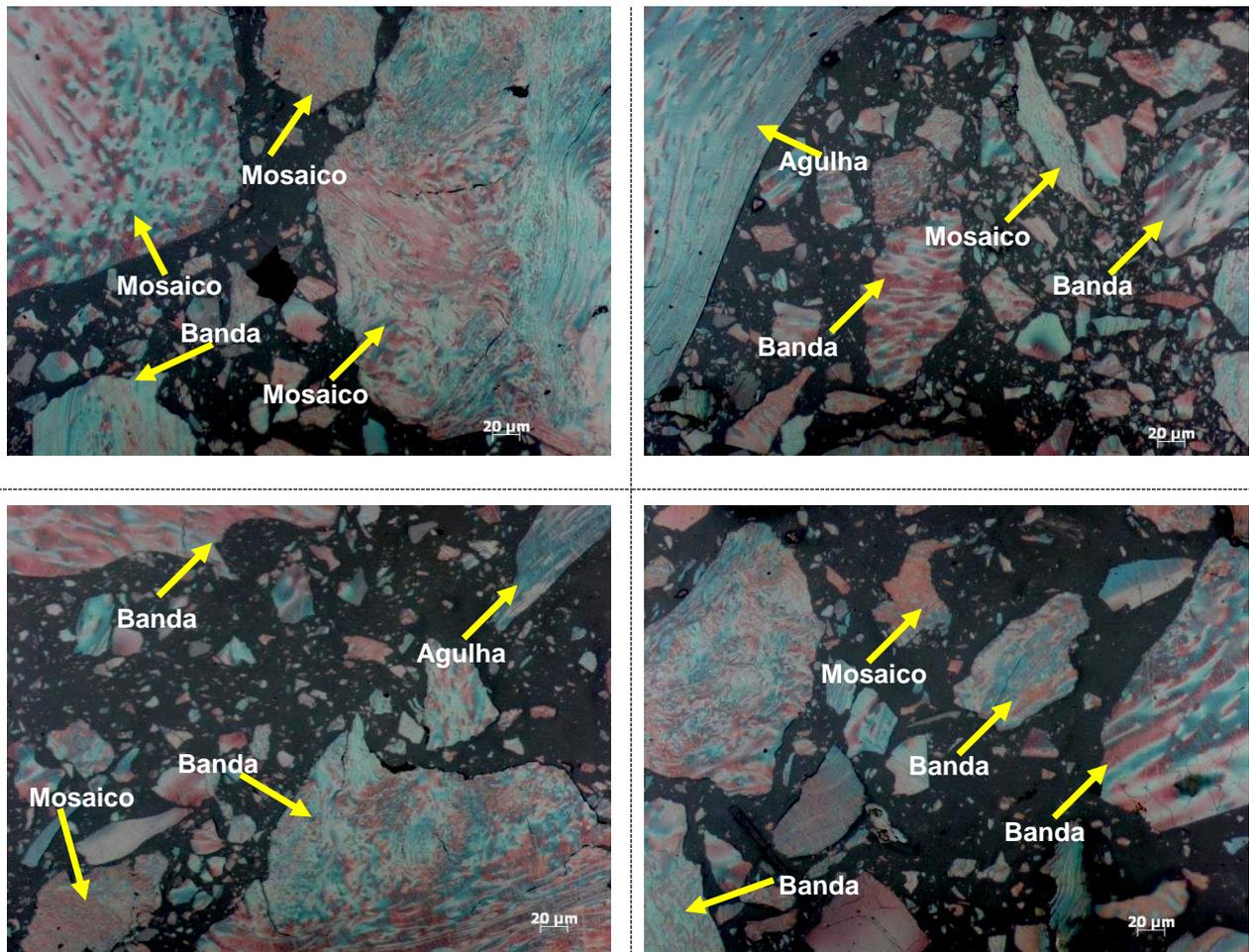


Figura 5.11 – Fotomicrografia típica do coque verde de petróleo (CVP).

## 5.2. Avaliação das Propriedades Reológicas dos Carvões Individuais

A análise das propriedades reológicas (FSI, fluidez e dilatométrica) foi realizada com o objetivo de se avaliar o comportamento dos carvões durante a coqueificação, sendo que de modo geral, busca-se que os constituintes da mistura tenham uma pequena diferença, no que se refere à temperatura máxima de fluidez e de solidificação. Os resultados são mostrados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados das análises reológicas dos carvões.

PARÂMETROS	CARVÕES					
	AV	MV_1	MV_2	BV	SO	CVP
Free Sweling Index (FSI)	6	3	1,33	4,5	1,5	N. D.
<b>Dilatometria Audibert-Arnu</b>						
Temperatura de amolecimento (°C)	347,5	335,5	446,3	434,0	364,0	N. D.
Temperatura de contração máxima (°C)	397,0	466,5	498,6	451,0	482,0	N. D.
Temperatura de solidificação (°C)	447,0	-	498,4	475,0	-	N. D.
Contração (%)	11,0	21,5	2,0	14,5	26,0	N. D.
Dilatação (%)	107,5	-	1,2	27,5	-	N. D.
<b>Plastometria Gieseler</b>						
Temperatura de amolecimento (°C)	379,5	427,0	421,5	440,0	422,0	N. D.
Temperatura de fluidez máxima (°C)	423,5	458,0	447,7	472,0	453,0	N. D.
Temperatura de solidificação (°C)	471,0	480,5	469,0	500,0	482,0	N. D.
Fluidez máxima (dcpm)	64997,0	6,5	3,8	34,5	6,4	N. D.
Fluidez máxima (log)	4,81	0,81	0,58	1,54	0,81	N. D.

N.D. = não determinado.

Os resultados mostraram que a temperatura de fluidez máxima dos carvões variou entre 423,5°C (para o carvão AV) e 472,0°C (para o carvão BV). Já em relação ao teste de dilatométrica Audibert-Arnu, a temperatura de contração máxima oscilou entre 397,0°C (para o carvão AV) e 498,6 °C (para o carvão MV\_2). Em relação ao FSI, o que apresentou melhor capacidade de aglutinação, como esperado, foi o carvão AV.

Destaca-se que, pela faixa de temperatura de amolecimento e solidificação dos carvões avaliados, foi evidenciado que eles se encontram conforme orientado pela literatura, garantindo não haver um distanciamento significativo entre suas temperaturas (temperatura máxima de fluidez e de solidificação). Esse comportamento é importante para impedir que um determinado carvão se torne fluido quando os demais já estiverem sólidos, influenciando a qualidade metalúrgica do coque.

Em relação ao CVP, individualmente não é possível determinar sua fluidez, uma vez que ele é classificado como material inerte e não possui reativo, como a vitrinita.

Na figura 5.12 (a) e (b) são mostradas a fluidez dos carvões individuais em função da temperatura.

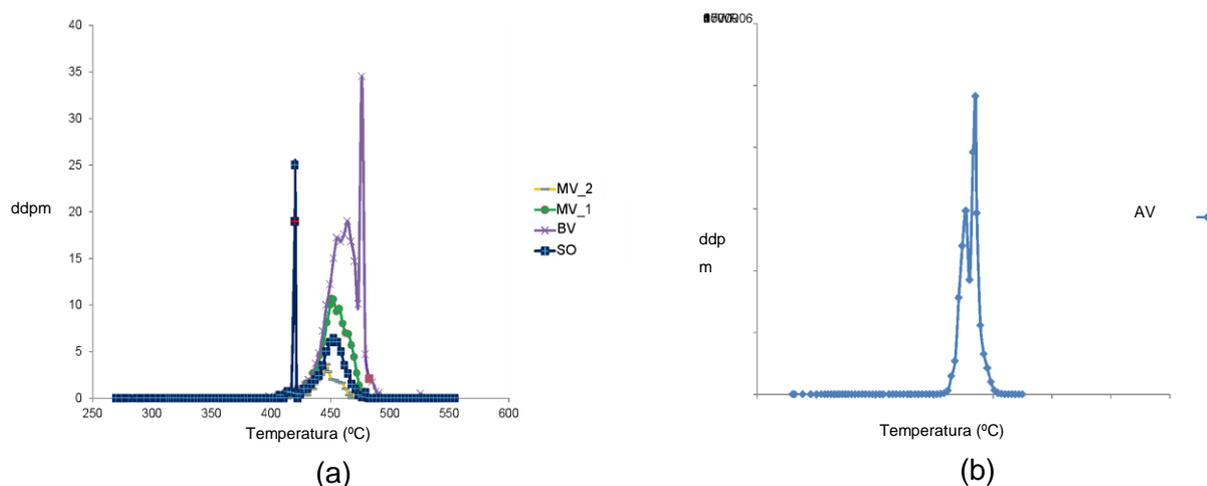


Figura 5.12 – Fluidez dos carvões em função da temperatura: (a) carvões 16LV01, 16EW01, 17BH05 e 17LB02; (b) carvão 17WR06.

A análise gráfica mostrou que os carvões estão, praticamente, cobertos pela mesma faixa de temperatura, o que garante uma maior homogeneidade da estrutura carbonosa.

Ressalta-se que o carvão AV foi apresentado em um gráfico separado em função da escala utilizada. Todavia, como sua faixa de fluidez situa-se entre 400°C e 450°C, quando comparado aos demais, percebe-se que se encontra na mesma faixa, apresentando assim comportamento similar quanto à faixa de fluidez comparativamente aos demais carvões.

Os carvões utilizados nesse estudo apresentaram características esperadas para suas classes.

### 5.3. Avaliação da Influência do CVP na Fluidez da Mistura de Carvões

Para avaliar a influência do CVP sobre a fluidez do carvão foi escolhido o da classe médio volátil por apresentar as características mais próxima do que se obtém com as misturas de carvões para se produzir coque com qualidade adequada.

A influência da adição de CVP sobre a fluidez da mistura formada por ele e por um carvão médio volátil americano é apresentada na figura 5.13 (a) e (b).

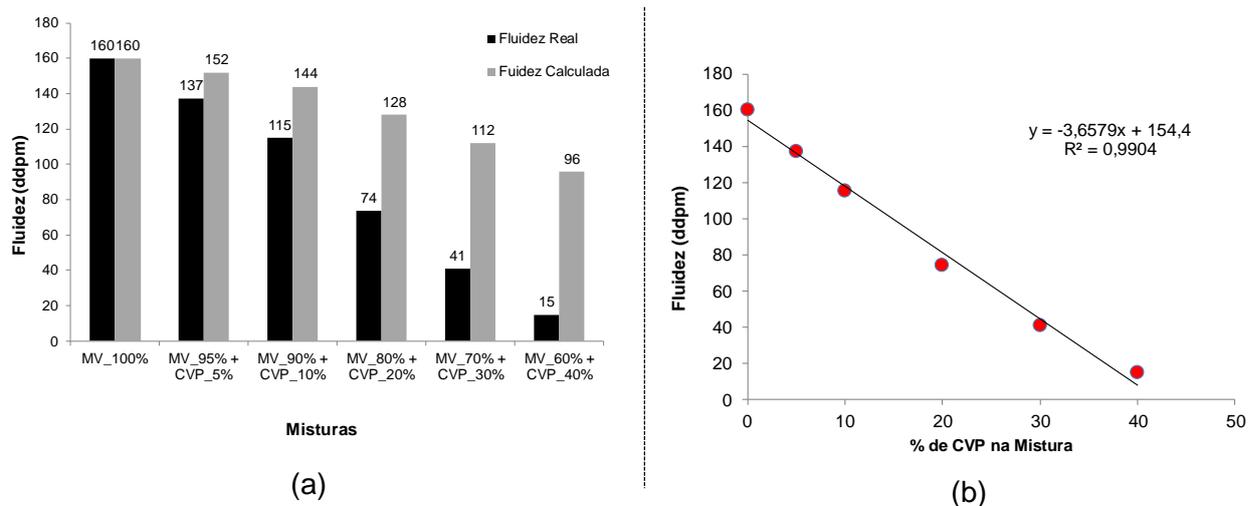


Figura 5.13 – Influência da adição de CVP na fluidez de uma amostra de carvão médio volátil.

A queda da qualidade (figura 5.13 (a) e (b)) do coque com a adição de CVP pode ser explicada, até certo ponto, pelo efeito negativo conhecido dos inertes sobre as propriedades reológicas das misturas. Na figura 5.14(a) é mostrada a redução esperada na fluidez máxima das misturas, calculadas por um modelo aditivo baseado na fluidez máxima dos carvões (log ddpm). A partir disso, observou-se uma redução acentuada e contínua da fluidez máxima, de 2,4 log ddpm para 1,34 log ddpm, que se correlaciona bem com os parâmetros de qualidade de coque medidos (figura 5.14(b)).

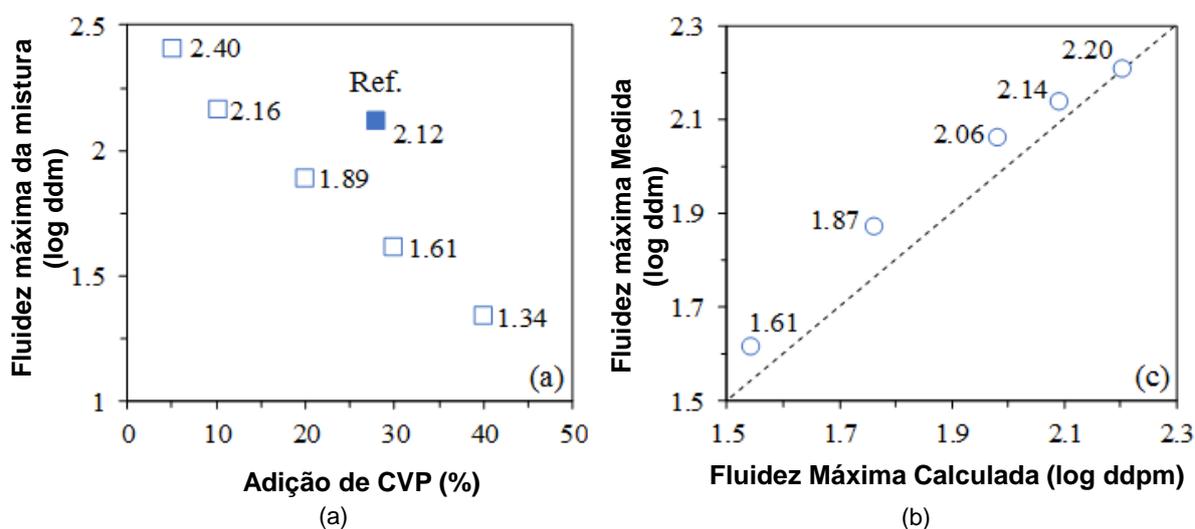


Figura 5.14 – Diminuição da fluidez devido à adição de CVP (modelo aditivo).

#### 5.4. Qualidade Metalúrgica do Coque

Os coques, produzidos com o uso de CVP e os demais carvões constituintes da mistura de coqueificação, tiveram sua qualidade metalúrgica avaliada pelos ensaios de  $DI_{15-150}$ , CRI e CSR e os resultados são apresentados na figura 5.15.

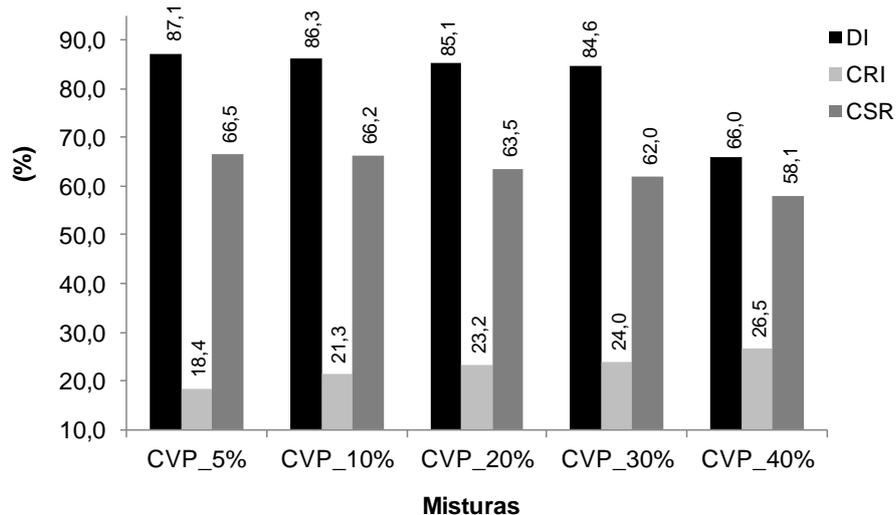


Figura 5.15 – Resultado da qualidade ( $DI_{15-150}$ , CRI e CSR) do coque piloto produzido com adições de CVP.

Observa-se através da figura 5.15 que até 30% de adição de CVP não houve alterações significativas com relação as propriedades metalúrgicas do coque obtido. Porém, quando se atingiu 40% de adição há um decréscimo expressivo no que tange aos índices de DI, CRI e CSR. Para esse último caso, o valor de DI ficou abaixo do que é atualmente praticado na maioria das usinas brasileiras (84,5%).

Isso pode ser explicado pelo fato de o CVP ser um depressor das propriedades termoplásticas das misturas de carvões. Ressalta-se que essa redução termoplástica está associada à interação química entre o CVP e os produtos da desvolatilização dos carvões, além da adsorção física dos produtos provenientes da pirólise<sup>(85)</sup>.

Assim pode-se perceber que o efeito da adição do CVP na mistura de coqueificação é influenciado diretamente pelas suas características e da matriz de carvão na qual ele é inserido.

Apesar dos resultados comprovarem que a utilização do CVP até valores da ordem de 30% na mistura de coqueificação permitem a obtenção de coque de qualidade para utilização nos

altos-fornos, a compreensão de sua influência (interação) sobre o coque é de grande importância.

Uma das tentativas empregadas nesse estudo para o entendimento de sua influência foi verificar as alterações da ordenação cristalográfica do coque, que está relacionada às variações das fases cristalinas e amorfas contidas no material. A difração de raios-x das amostras de coque produzidas, antes e após a reação, avaliou a ordenação cristalográfica do material partindo da análise do tamanho de cristalito (figura 5.16). Por meio dessa medida foi possível avaliar a hipótese para a diminuição da resistência mecânica do coque ou mesmo o motivo de alteração em sua reatividade.

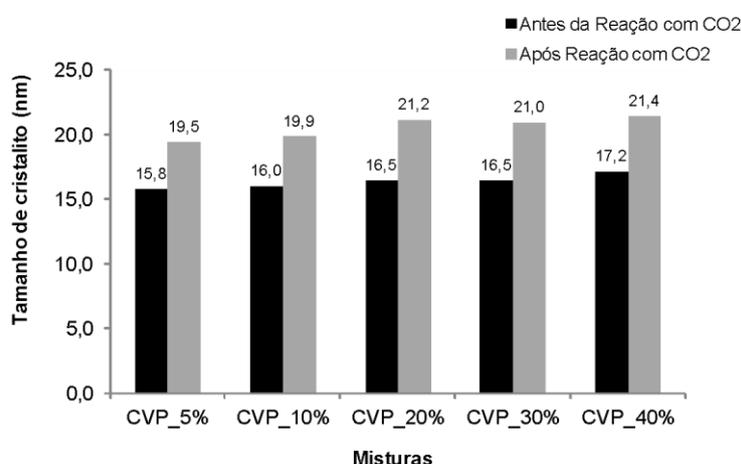


Figura 5.16 – Histograma representativo dos tamanhos de cristalitos das amostras de coque com CVP antes e após a reação com o CO<sub>2</sub>.

Na figura 5.16 é mostrado um ligeiro aumento do tamanho de cristalito à medida que houve maior participação de CVP na mistura. Baseando nesses resultados entende-se que o coque verde de petróleo não se comporta, em sua totalidade, como um material inerte. Nesse experimento sua maior participação na mistura de coqueificação ocorreu em função da diminuição do carvão *soft*. Percebe-se que o grau de grafitização, avaliado pelo tamanho do cristalito, aumenta na medida em que se eleva a participação do CVP na mistura. Apesar de não possuir a capacidade de produzir coque com qualidade metalúrgica, enornado individualmente em forno piloto, quando são adicionados juntamente aos demais carvões constituintes da mistura, ocorre uma interação entre eles de forma que há uma reorganização cristalográfica, representado pelo aumento do tamanho de cristalito.

Esse comportamento pode ser influenciado pela presença de matéria volátil ainda existente no CVP ou pela presença de mesofases que, durante a coqueificação, atuam auxiliando a fluidez necessária para incorporar o material inerte presente na mistura. Esse resultado está de acordo com o trabalho publicado por Menendez<sup>(86)</sup>.

A comparação entre os tamanhos de cristalitos antes e após a reação com o CO<sub>2</sub> é mostrada, também, na figura 5.16. Neste caso é possível verificar que após a reação ocorreu uma ligeira melhoria na organização cristalográfica do coque, que em todos os casos apresentou uma elevação do tamanho de cristalito em relação aos valores iniciais, antes da reação. Porém, cabe ressaltar que essa melhoria da ordenação cristalográfica não está diretamente relacionada ao resultado do contato coque – CO<sub>2</sub>. Essa mudança, provavelmente, está associada às condições do ensaio, já que a amostra é submetida a uma temperatura de 1.100°C por um período de 120 minutos. Nesse caso, o ensaio serviu como um tratamento térmico das amostras provocando alteração na sua ordenação cristalográfica.

A análise de regressão permitiu verificar a correlação existente entre o tamanho de cristalito e o tipo de textura obtida no coque produzido com adição de CVP antes e após a reação com o CO<sub>2</sub> e os resultados são amostrados nas tabelas 5.3 a 5.4.

Tabela 5.3 – Resultados da análise de regressão linear das texturas do coque produzido com adição de CVP em relação ao tamanho de cristalito – antes da reação com o CO<sub>2</sub>.

<b>Misturas com CVP – Antes da Reação com CO<sub>2</sub></b>					
Parâmetro	Texturas (r <sup>2</sup> )				
	Mosaico	Fusita	Fragmentária	Inerte Anisotrópico	CVP
Tamanho de Cristalito	0,8959	0,4887	0,0435	0,2102	0,8993

Antes da reação com o CO<sub>2</sub> o tamanho de cristalito é influenciado, basicamente, pelas texturas do tipo mosaico e do tipo CVP, com uma correlação de 89,59% e 89,93%, respectivamente, das variações do tamanho de cristalito.

Já após a reação com o CO<sub>2</sub> há uma mudança significativa em relação às texturas com influência sobre o tamanho de cristalito. As do tipo inerte anisotrópica e fragmentária apresentam maiores correlações com o tamanho de cristalito, 0,7295 e 0,7295,

respectivamente. Todavia, as maiores influências ainda são das texturas do tipo mosaico (89,37%) e do tipo CVP (87,12%), conforme mostrado na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados da análise de regressão linear das texturas do coque produzido com adição de CVP em relação ao tamanho de cristalito – após a reação com o CO<sub>2</sub>.

Misturas com CVP – Após a Reação com CO <sub>2</sub>					
Parâmetro	Texturas (r <sup>2</sup> )				
	Mosaico	Fusita	Fragmentária	Inerte Anisotrópico	CVP
Tamanho de Cristalito	0,8937	0,1969	0,7295	0,7210	0,8712

Os resultados alcançados na análise estatística comprovam que após a reação com o CO<sub>2</sub>, devido à temperatura do ensaio, ocorre um tratamento térmico das amostras, que contribuiu para a mudança significativa em sua estrutura e na forma como a textura formada passa a ter um domínio sobre as características do coque.

Os coques, antes da reação com o CO<sub>2</sub>, foram avaliados também quanto a sua porosidade e essa informação auxiliou no entendimento da sua reatividade ao CO<sub>2</sub>. Na figura 5.17 é mostrado o resultado de cada amostra.

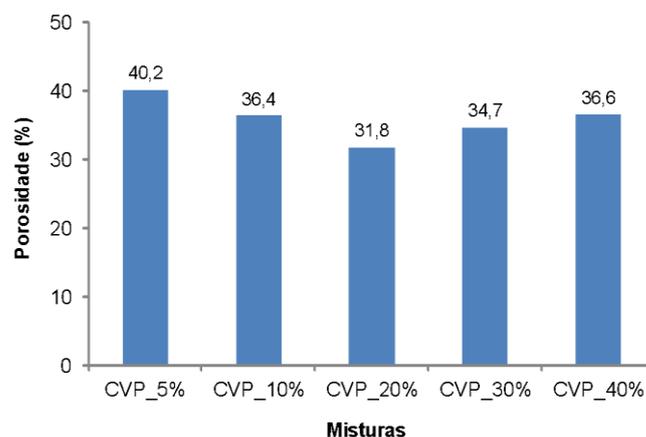


Figura 5.17– Avaliação da porosimetria de mercúrio dos coques pilotos produzidos com adição de CVP.

A queda inicial da porosidade pode estar relacionada à quantidade de matéria volátil liberada durante a etapa plástica, responsável pela formação da maioria dos poros<sup>87,88</sup>. De acordo com Pis et al.<sup>89</sup>, para misturas de coque de petróleo/carvão, a quantidade de liberação de matéria volátil durante a carbonização é menor do que quando não há coque de petróleo. Com isso, a taxa de liberação de matéria volátil é mais lenta e a matéria volátil

pode ser incorporada na matriz plástica de maneira mais fácil, contribuindo para formar coques com maior densificação. Pelo contrário, o efeito responsável pelo aumento da porosidade de coque para maiores adições pode estar relacionado à coesão do coque.

À medida que a quantidade de CVP na mistura aumenta, dois efeitos ocorrem ao mesmo tempo: (I) a diminuição da fluidez máxima da mistura e (II) o aumento da área de superfície inerte. Se dilatação suficiente não for alcançada, a estrutura formada terá pouca coerência, produzindo um coque fraco e friável devido ao mau contato entre partículas reativas e inertes. Isso também pode aumentar a porosidade do coque devido à falta de material da fase ligante, o que poderia explicar a queda acentuada na qualidade obtida para o coque CVP\_40%. Além disso, a porosidade do coque mostrou correlações bastante fracas com as propriedades metalúrgicas (figura 5.18), indicando que outros parâmetros podem ser mais significativos para a qualidade de coque com alta participação de inertes.

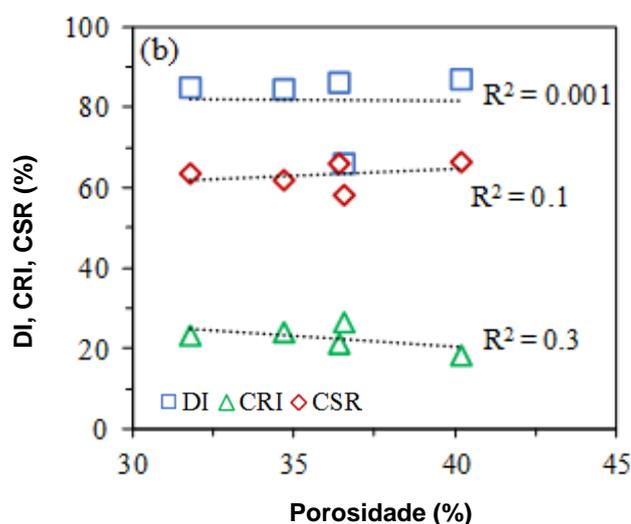


Figura 5.18 – Relação entre porosidade e propriedades metalúrgicas do coque devido a adições de CVP.

## 5.5. Textura do Coque

A avaliação da textura do coque produzido pelas misturas contendo CVP e os demais carvões foi dividida em duas etapas: antes e após a reação com o  $\text{CO}_2$ . Os resultados da análise de textura do coque produzido com adição de CVP antes da reação com o  $\text{CO}_2$  são mostrados na figura 5.19.

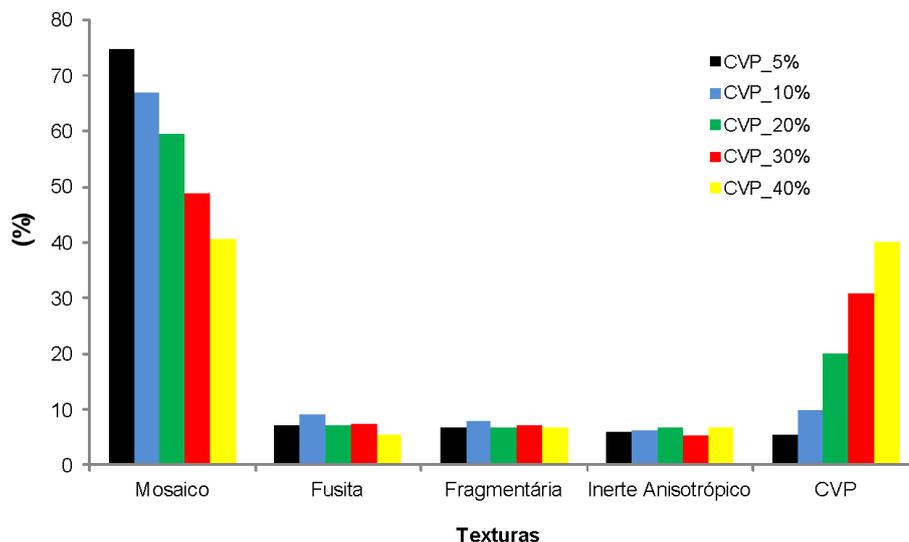


Figura 5.19 – Resultado da análise da textura do coque produzido com adição de CVP antes da reação com  $\text{CO}_2$

É possível verificar, conforme figura 5.19, a diminuição da textura mosaica e o aumento, como esperado, da textura originada pelo próprio CVP. Com o aumento da adição de CVP percebe-se, com base nesses resultados, que ele não é modificado pelo processo de coqueificação, de forma que, quando presente na mistura, gera uma estrutura peculiar, que está relacionada à sua presença.

Isso mostra que a interação entre o CVP e os carvões pode estar relacionada com os aspectos físicos e químicos, já que não é perceptível uma mudança significativa em sua estrutura, de forma que a análise petrográfica revelou a sua concentração no coque idêntica ao valor adicionado à mistura que seria coqueificada.

Com relação às texturas do tipo fusita, fragmentária e inerte anisotrópico não foi verificada uma variação significativa em seus valores.

Na figura 5.20 são apresentadas as fotomicrografias das amostras de coque produzidas com diferentes adições de CVP. Todavia, o CVP foi envolvido pela matriz carbonosa formada durante o estágio plástico do carvão, em sua fase fluida, passando a fazer parte do coque produzido.

Ressalta-se que não foi verificada a presença de mesofases, o que é comum no CVP. Essa observação auxilia na confirmação da existência de reação entre ele e os carvões constituintes da mistura de coqueificação.

Destaca-se que, qualitativamente, as amostras não apresentaram espaços vazios consideráveis entre seus constituintes. Mesmo as partículas fragmentadas por impacto

mecânico, proveniente do ensaio de  $DI_{15-150}$ , apresentaram proximidade e seu aspecto é bem característico com bordas bem definidas, espaços vazios entre elas com bordas arredondadas e o aspecto superficial preservado.

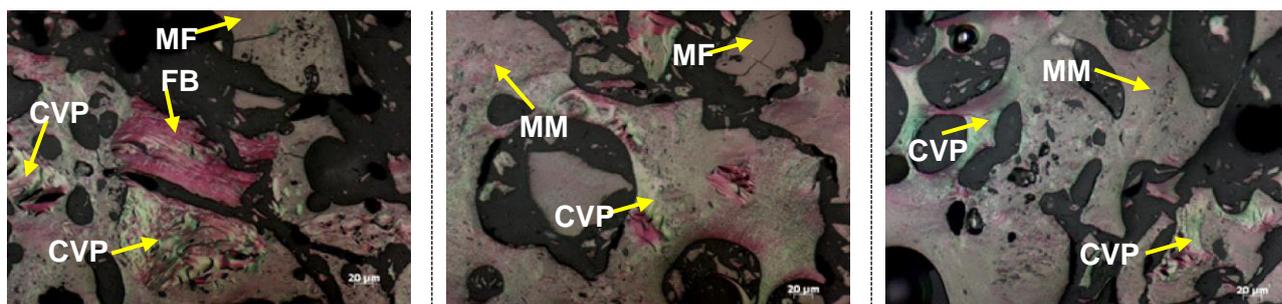
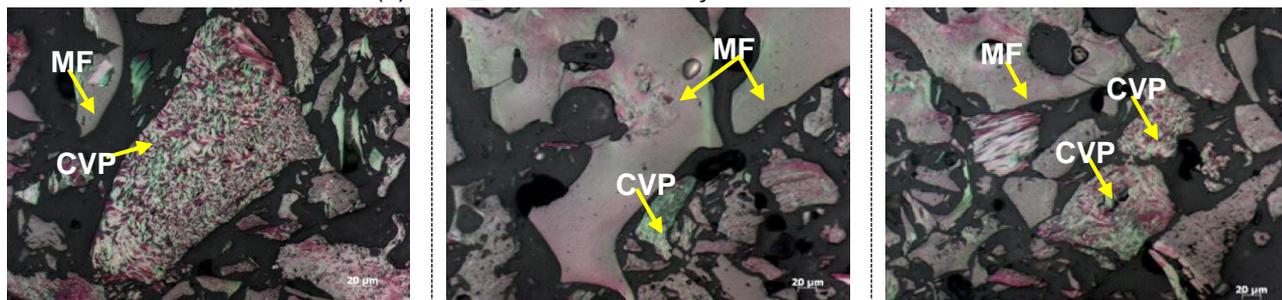
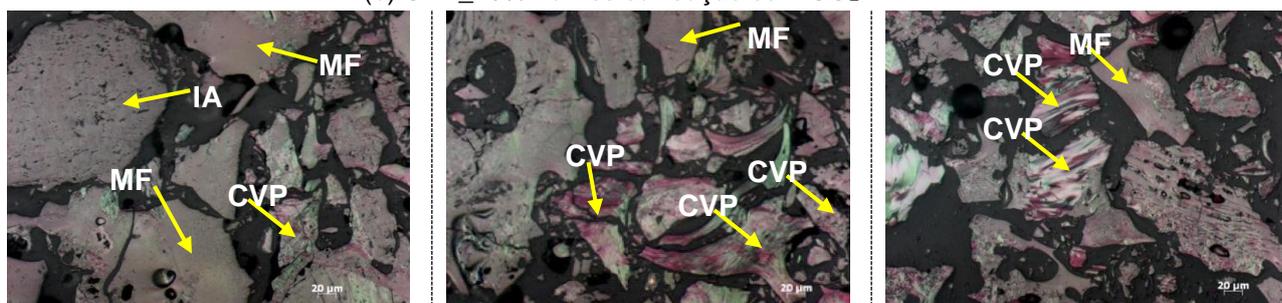
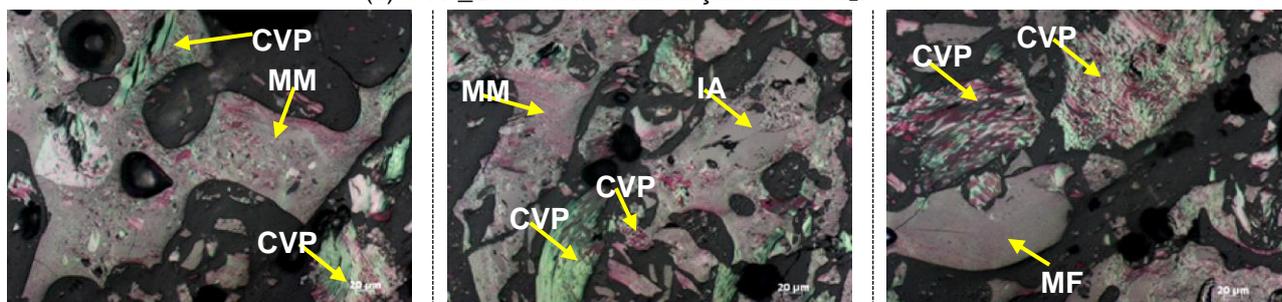
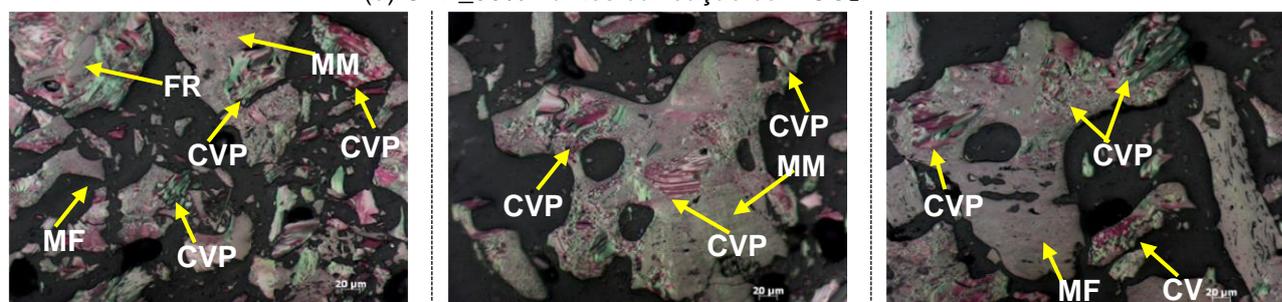
Em relação às estruturas observadas, foi possível observar o predomínio da textura do tipo mosaico fino. De forma geral, a estrutura mosaica é formada pelas vitrinetas que constituem o carvão. Como elas se apresentam em maiores concentrações no carvão coqueificável, isso contribui para que no coque metalúrgico se tenha maiores concentrações da textura mosaica.

As amostras de coque obtidas após o ensaio de CRI foram avaliadas com o objetivo de entender a ocorrência de seu desgaste e a forma como acontece o ataque do gás à partícula de coque. As fotomicrografias, figura 5.21, permitiram verificar o seu aspecto após a reação, e na figura 5.22 é apresentado o percentual das texturas constituintes.

Foi mostrado na figura 5.21 que as amostras reagiram superficialmente, evidenciado pelo desgaste visualizado via microscopia óptica. As bordas apresentaram irregularidades, demonstrando o contato com o gás reagente e sua fragilização pela reação. Pôde-se observar, ainda, o aumento dos espaços vazios entre as partículas, os quais foram formados, provavelmente, devido ao consumo de certas texturas pela reação com o  $CO_2$ .

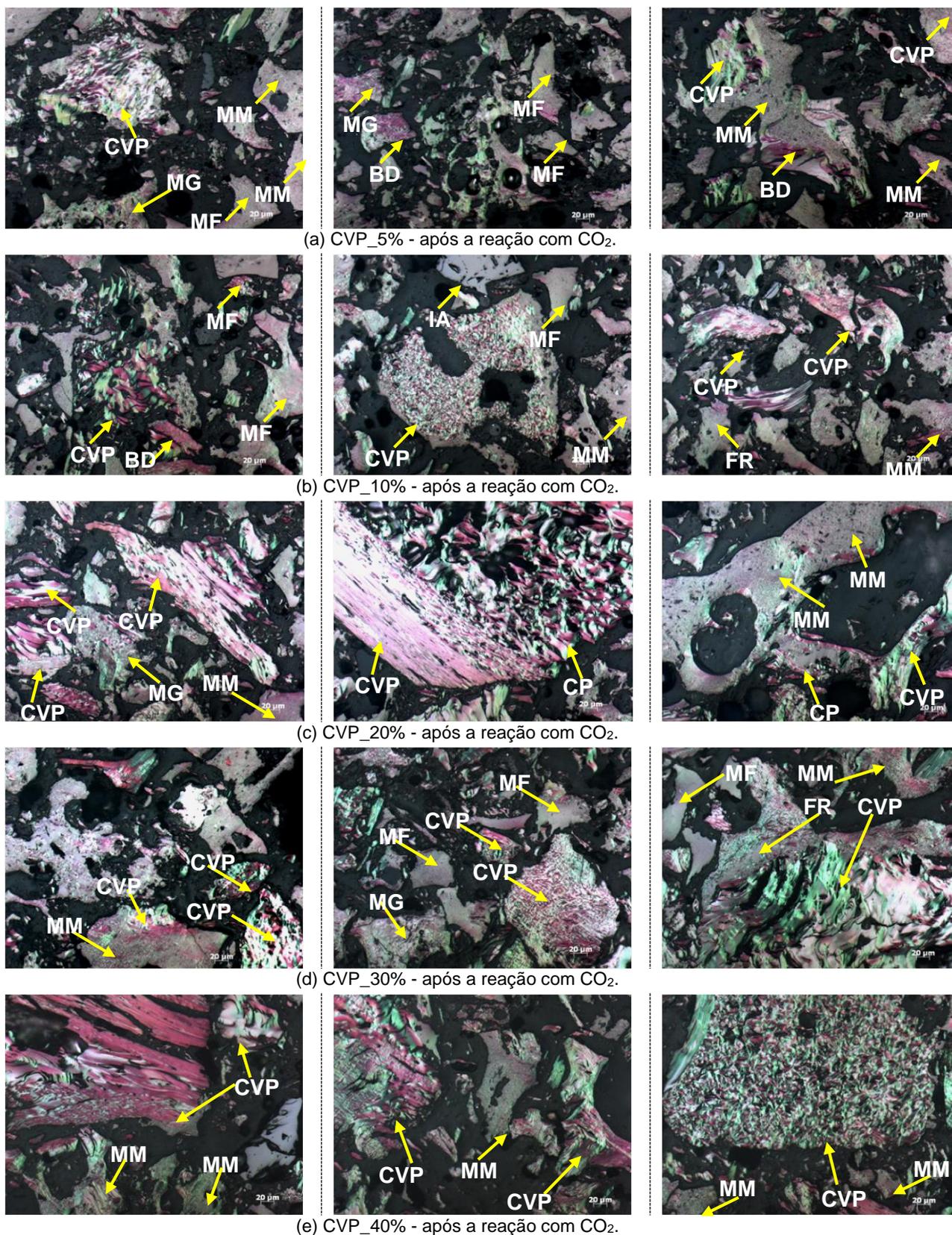
É perceptível o aumento da textura do tipo mosaico grosso, diferentemente da amostra inicial que apresentou predominância da textura do tipo mosaico fino. O aumento da textura mosaica, evidenciado pelo histograma, pode ser o fator contribuinte para a resistência que o coque apresenta após a reação com o  $CO_2$ . As texturas consumidas preferencialmente foram fusita, fragmentária e inerte anisotrópico.

De forma geral, o aumento da textura mosaica está relacionado ao consumo das demais texturas constituintes do coque. Assim, ao se quantificar os constituintes, a mesma quantidade de mosaico, em termos percentuais, apresenta valores maiores quando comparados com os iniciais.

(a) CVP\_5% - antes da reação com CO<sub>2</sub>.(b) CVP\_10% - antes da reação com CO<sub>2</sub>.(c) CVP\_20% - antes da reação com CO<sub>2</sub>.(d) CVP\_30% - antes da reação com CO<sub>2</sub>.(e) CVP\_40% - antes da reação com CO<sub>2</sub>.

MF: mosaico fino; FB: fibrosa; CVP: coque verde de petróleo; MM: mosaico médio; FR: fragmentária.

Figura 5.20 – Fotomicrografias dos constituintes do coque com CVP antes da reação com CO<sub>2</sub>.



CP: carbono pirolítico; MF: mosaico fino; IA: inerte anisotrópico; CVP: coque verde de petróleo; MM: mosaico médio; MG: mosaico grosso; FR: fragmentária; BD: banda

Figura 5.21 – Fotomicrografias dos constituintes do coque com CVP após a reação com CO<sub>2</sub>.

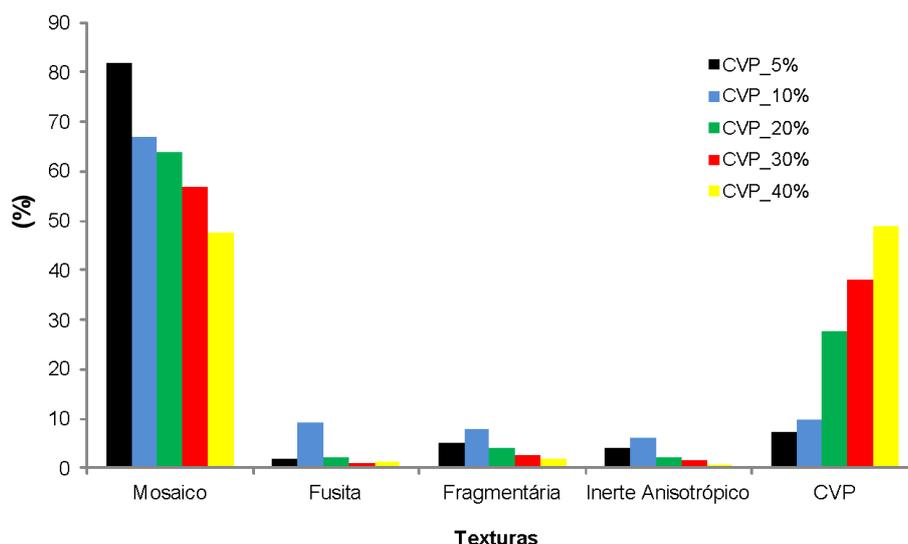


Figura 5.22 – Resultado da análise da textura do coque produzido com adição de CVP após reação com CO<sub>2</sub>.

Foram avaliadas as possíveis correlações entre as texturas e suas influências na qualidade dos coques produzidos. Os resultados são mostrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resultados das correlações entre as texturas do coque produzido com adição de CVP e sua qualidade metalúrgica.

Misturas com CVP				
Parâmetros de qualidade	Texturas (r <sup>2</sup> )			
	Mosaico	Fusita	Fragmentária	Inerte Anisotrópico
DI	0,619	0,584	0,053	0,053
CRI	0,945	0,265	0,0003	0,101
CSR	0,933	0,582	0,061	0,097

Os coques apresentaram correlação acentuada com a textura do tipo mosaico e do tipo fusita e os resultados de DI<sub>15-150</sub>. Já para o CRI, a textura do tipo mosaico é a que apresentou maior influência, assim como para o CSR. Portanto, de forma geral, os resultados mostraram que a reatividade do coque está associada ao tipo de textura que ele apresenta. A diminuição da textura do tipo mosaico, observada com o aumento da participação do CVP na mistura de coqueificação, contribuiu para o aumento do CRI e redução do CSR. Cabe ressaltar que a fusita também apresentou correlação significativa com o CSR ( $r^2 = 0,58$ )



## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a influência do coque verde de petróleo produzido em escala piloto e foram investigados os aspectos fundamentais envolvidos na evolução das propriedades do coque.

O limite para utilização do CVP nas misturas de coqueificação propostas, também visando a redução do carvão alto volátil, foi determinada em 30% em massa, com a mistura apresentando a capacidade de incorporá-lo em sua estrutura. Adições além deste valor prejudicaram fortemente a qualidade do coque em função da fluidez insuficiente para incorporar uma proporção elevada de material inerte. A fluidez influenciou ainda a porosidade e a coesão do coque, embora a porosidade tenha apresentado correlações bastante fraca com as propriedades metalúrgicas do coque.

Além disso, as mudanças gerais na qualidade do coque foram avaliadas por meio da fluidez máxima da mistura e da microtextura do coque, que mostrou elevada correlação com a resistência estrutural dos coques e reatividade do coque ao  $\text{CO}_2$ . O coque de petróleo, por ser um material inerte, afetou de forma significativa a fluidez das misturas de carvões, embora algumas interações entre ele possam ocorrer devido à liberação de material volátil do CVP, suavizando assim seu efeito negativo.

Além disso, não foi observada nenhuma influência significativa do CVP sobre a textura do coque. Toda a matriz de coque (fase aglutinantes) foi formada por componentes texturais circulares, em que a proporção diminuiu com o aumento da participação de CVP. Cabe ressaltar também que os inertes, constituintes do carvão, revelaram-se mais reativo ao  $\text{CO}_2$  do que o CVP, sendo consumidos preferencialmente. O teor de inertes juntamente com o CVP, que apresentam efeito negativo na estrutura e na coesão do coque, podem ser determinantes para atingir os requisitos de CSR necessários para uso no alto-forno.

Quanto ao tamanho de cristalito, houve uma ligeira diferença de valores entre as amostras produzidas com CVP antes da reação com o  $\text{CO}_2$ . Porém, após a reação, esses valores apresentaram aumento significativo em relação ao inicial, que provavelmente está relacionado às condições do ensaio (temperatura de  $1.100^\circ\text{C}$  por um período de 120 min.). Foi verificado também que, antes da reação com o  $\text{CO}_2$  o tamanho de cristalito é influenciado, basicamente, pelas texturas do tipo mosaico e do tipo CVP, sendo obtidas correlações de 89,59% e 89,93%, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos sugere-se o uso de até 30% de CVP na mistura de coqueificação, contudo, caso haja alterações na composição da mistura de carvões será necessária nova avaliação da qualidade do coque.

Para estudos futuros sugere-se aprofundar no conhecimento da influência do CVP na formação de poros do coque, empregando CVP nacional e importado, verificando se há ocorrência de alteração na porosidade e na microtextura formada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FLORES, I. V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coque produzidos em escala de laboratório Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014. 165 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais).
2. FILHO, O. A. V.: Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 127 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
3. ULHÔA, M. B. Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. Coal & Coke e-Mentoring LTDA. Material de treinamento. Ipatinga, 2011.
4. OLIVEIRA, E. M. Avaliação da influência do tempo de estocagem em pilhas na qualidade de carvões metalúrgicos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 113 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
5. VIEIRA, R. M. Do carvão ao coque: estudo de caso sobre o processo de coqueificação. Vila Velha: Centro Universitário de Vila Velha, 2009. 81 pág. (Trabalho de conclusão de curso).
6. SILVA, J. S. Caracterização tecnológica de carvões para Coqueria. Ouro Preto. REDEMAT. 2008. 74 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).
7. CRELLING, J. C.; HIPPO, E. J.; WOERNER, B. A.; GILLESPIE, E. M. Reactivity of coal macerals. Ironmaking Conference Proceedings, p.211 – 217. 1990.
8. SOUZA, R. S. S. Caracterização de coque metalúrgico produzido com adição de pneus inservíveis nas misturas de carvão mineral. Dissertação de mestrado. Escola de Minas da UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas. Rede Temática de Engenharia de Materiais.
9. OSÓRIO, E. *et al.* Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. NT Carvão e Coque. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos CGEE. ABM, Brasília. 2008, 24p.
10. LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. Coke: Quality and Production. 2nd ed. England: Butterworth's, 1989.
11. SUAREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J. C. Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization. Ed. Elsevier Ltd. London, 2008. 408 p. 2008.
12. FLORES, I. V. Avaliação da influência do tamanho de partícula sobre as propriedades de carvões coqueificáveis e de coque produzidos em escala de laboratório Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014. 165 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais).
13. COSTA, L. C.: Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. Curso, ABM, 2015.
14. PIECHACZEK, M.; MIANOWSKI, A.; SOBOLEWSKI, A. The original concept of description of the coke optical texture. International Journal of Coal Geology, N° 131, 319 – 325. 2014.
15. MARANHA, S. L.: Carvão aplicado à fabricação de coque de alto-forno. Curso, ABM, 2015.

16. ROUZAUD, J. N.; OBERLIN, A. Advanced Methodologies in Coal Characterization. (Ed. H. Charcosset), Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 311-355
17. COIN, C.D.A. Coke textural description. Comparison of nomenclature, classification and methods. *Fuel* 66, 702–705. 1987.
18. CASTRO, J. B. Atlas petrográfico de textura de coque. Material de treinamento. USIMINAS. 2014.
19. ROUZAUD, J. N.; DUVAL, B.; LEROY, J. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity. (Eds J. Lahaye and P. Ehrburger), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, pp. 257-267
20. FORTIN, F.; ROUZAUD, J. N. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization. *Fuel*, vol. 73, Nº 6, 795 - 814. 1994
21. MARSH, H.; MENENDEZ, R. Carbons from pyrolysis of pitches, coals, and their blends. *Fuel Processing Technology*, Nº 20, 269 - 296. 1988
22. FRIEL, J.; MEHTA, S.; MITCHELL, G. D.; KARPINSKI, J. . . M. Direct observation of the mesophase in coal. *FUEL*, vol. 59, 610 - 616. 1980
23. PATRICK, J. M.; REYNOLDS, J.; SHAW, F. H. Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization. *Fuel*, 52, 198 – 204. 1973.
24. PUSZ, S.; KWIECINSKA, B.; KOSZOREK, A.; KRZESINSKA, M.; PILAWA, B. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. *International Journal of Coal Geology*, 77, 356 – 362. 2009.
25. OYA, A.; QIAN, Z.; MARSH, H. Structural study of cokes using optical microscopy and X-ray diffraction. *Fuel*, v. 62, 274 – 278. March, 1983.
26. FUJITA, H.; HIJIRIYAMA, M.; NISHIDA, S. Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes. *Fuel*, nº 62, 875 – 879 p. 1983.
27. KOKA, K.; SAKATA, K.; IDA, S. Gasification studies of cokes from coals. The effects of carbonization pressure on optical texture and porosity. *Fuel*, nº 60, 499 – 506 p. 1981.
28. FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal. *Fuel*, Nº 88, 2365 – 2372. 2009.
29. REIS, H. M. B.; JUNIOR, G. E. P.; PORCARO, R. R. ; PINHEIRO, J. A.; OLIVEIRA, P. H. F. Combustíveis alternativos para área de redução. Relatório de pesquisa interno RPMV007374. 2012.
30. COELHO, R. J.. Modelos de previsão de qualidade metalúrgica do coque a partir da qualidade dos carvões individuais e do coque obtido no forno piloto de coqueificação da CST. Dissertação de mestrado. UFOP. Ouro Preto : s.n., 2003.
31. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D5341. Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR) Deposits. American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1999. 2p
32. JUNIOR, N. A. S., MELO, A. T. e SILVA, V. G. Fatores que influenciam na reatividade do coque: a experiência da Usiminas. 41º Congresso da ABM. Novembro de 1986.
33. BARRIOCANAL, C; ALVAREZ, R; CANGA, C. S.; DÍEZ, M. A. On the possibility of using coking plant waste materials as additives for coke production. *Energy & Fuels*, 12, 981 - 989. 1998.

34. DIAZ, M. C.; STEEL, K. M.; PATRICK, J. W.; SNAPE, C. E. Determination of the effect of different additives in coking blends using a combination of in situ high temperature <sup>1</sup>H NMR and rheometry. *Energy & Fuels*, 19(6), 2423 - 2431. 2005
35. GRINT, A.; MARSH, H. Carbonization of coal blends: mesophase formation and coke properties. *Fuel*, vol. 60, 1115 - 1120. 1981.
36. MARSH, H.; NEAVEL, R. C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 15. A common stage in mechanism of coal liquefaction and of coal blends for coke making. *Fuel*, vol. 59, 511 - 513. 1980.
37. SAKUROVS, R. A method for identifying interactions between coals in blends. *Fuel*, vol. 76, Nº 7, 623 - 624. 1997.
38. SAKUROVS, R. Interactions between coking coals in blends. *Fuel*, vol. 82, 439 - 450. 2003.
39. SAKUROVS, R. Some factors controlling the thermoplastic behavior of coals. *Fuel*, vol. 79, 379 - 389. 2000.
40. MOCHIDA, I; MATSUOKA, H.; KORAI, Y.; FUJITSU, H; TAKESHITA, K. Carbonization of coals to produce anisotropic cokes. 1. Modifying activities of some additives in the co-carbonization of low-rank coals. *Fuel*, vol. 61, 587 – 594. 1982.
41. GULYAEV, V. M.; MELNICHUK, A. Y.; BONDARENKO, A. K. Utilization of tar-containing wastes in coal blends for coking in byproducts coke plants. *Coke and Chemistry*, nº 10, p. 8 – 12. 1996.
42. ASSIS, C. F. C. Caracterização de carvão vegetal para sua injeção em altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte. In: Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
43. SAMPAIO, R. S. Conversão da biomassa em carvão vegetal. Situação atual com tendências: 2025. Estudo prospectivo do setor siderúrgico. Nota técnica. Belo Horizonte. 2008.
44. BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R.; URQUIGAIA, S. S. Redução das emissões do gás carbônico através da produção de bioenergia utilizando capim elefante. 2004.
45. BRUM, J. S.; REIS, E. R.; SILVEIRA, N. C.; SILVA, T. L., ASSIS, P. S. Evaluation of use of mixtures of sugar cane bagasse with charcoal into the tuyeres of blast furnace. 3rd International Meeting on Ironmaking. São Luís, Maranhão, Brasil, 2008
46. RIBEIRO, L. F. T.; GUIMARÃES, C. G. G.; MENDES, H. L.; ASSIS, P. S. Evaluation of the use of mixtures of charcoal and Rice rind for its injection in the tuyeres of blast furnace. 3rd International Meeting on Ironmaking. São Luís, Maranhão, Brasil. 2008.
47. VALE, A. T.; BARROSO, R. A.; QUIRINO, W. F. Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) para uso energético. *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 4, p. 365-370, 2004.
48. SILVA, A. M. Estudo da utilização da biomassa em substituição parcial ao carvão mineral no processo de fabricação do ferro-gusa em alto-forno. Tese de Doutorado – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na Área de Conversão de Energia. Universidade Estadual Paulista de Guaratinguetá, 2008.
49. MATSUMURA, T.; ICHIDA, M.; NAGASAKA, T.; KATO, K. Carbonization behavior of woody biomass and resulting metallurgical coke properties. *ISIJ International*. v. 48, n. 5, p. 572- 577, 2008.

50. MACPHEE, J.A.; GRANSDEN, J. F.; GIROUX, L.; PRICE, J. T. Possible CO<sub>2</sub> mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. *Fuel Processing Technology*. n. 90, p. 16-20, 2009
51. SANTOS, A. R. A geração de coque de petróleo devido ao processamento de petróleos pesados e o seu uso na produção de clínquer de cimento portland, Tese de Doutorado em Engenharia, Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 278 p. 2007.
52. MÉNDEZ, M. O. A. Síntese de materiais carbonosos ativados a partir do coque de petróleo. Dissertação - Faculdade de Engenharia Química. Campinas. São Paulo, 2005.
53. FERRO, C.A., Coke verde de Petróleo – Apostila da Petrobrás Distribuidora – 2004.
54. SILVA, A. M. Estudo da combustão de carvões e misturas com o coque verde de petróleo injetadas em altos-fornos. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2006. 97 p.
55. UNIMETAL. *Sobre o Coque*. Grupo UNIMETAL. 2012. Disponível em: <[http://www.grupounimetal.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=57&Itemid=131.html](http://www.grupounimetal.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=57&Itemid=131.html)>. Acesso em: 08 set. 2015.
56. FITZER, E., KÖCHLING, K. -H., BOEHM, H. P., MARSH, H. International Committee for Characterization and Terminology of Carbon .Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid.,. *Carbon*, Vol. 67, No. 3, 1995.
57. REIS, H. M. B; CORRÊA, G.; OLIVEIRA, E. M. Avaliação do uso de coque verde de petróleo em misturas de carvões para fabricação de coque de alto-forno. Relatório de estudo. RAMM4725. 2004.
58. DYNAMIS, MECÂNICA APLICADA LTDA. Coque de Petróleo: Alternativa como Insumo Energético. 2006. Disponível em: <http://www.dynamismecanica.com.br/artigos.php>. Acessado em: Outubro de 2015.
59. CONCAWE. *Dossiê de produto nº 93/105*. Coque de Petróleo. Bruxelas. Outubro de 1993.
60. BERNARDO, Ana Carla de Souza Masselli. Otimização estocástica multi-objetivos na produção de Cimento Portland com co-processamento de resíduos e adição de mineralizadores. Itajubá, (MG): = [s.n.], 2009.
61. DIETEL, Chris; FAN, Xiaofei; TRAN, Honghi. *The fate of Vanadium after being burned with petroleum coke in lime kilns*. TAPPIPEERS. Conference, October 2010, Norfolk, Virginia, USA.
62. LIRA, T. K. B. Controle da poluição ambiental em pátio de armazenamento de coque verde de petróleo. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2012. 44 p.
63. COMMANDRÉ, J. M.; SALVADOR, S. Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behavior during combustion. *Fuel Processing Technology*, 2005.
64. OXBOW. *Produtos: Coque de petróleo*. OXBOW Corporation. 2012. Disponível em: <<http://www.oxbow.com/ContentPage.asp?FN=ProductsPetroleumCoke&TS=3&MS=15&oLang=PT>>. Acesso em: 02 ago. 2016.
65. VALIA, H. S. Coal and petroleum coke interactions during carbonization. Ironmaking Conference Proceedings. 1992. p. 435 – 447.
66. LYALYUK, V. P.; SHEREMET, V. A.; KEKUKH, A. V.; OTORVIN, O. I.; PISAR, S. A.; UCHITEL, A. D.; LYAHOVA, I. A.; KASSIM, D. A. Rational crushing of coal charge for

- improvement of coke quality for blast-furnace smelting. *Metallurgical and Mining Industry*, v. 2, n. 2, pp. 81 – 86. 2010.
67. NAKAMURA, N.; TOGINO, Y.; TATEOKA, M. The behavior of coke in the blast furnaces. *Coal, coke and the blast furnace*. London: Proceeding, 1977.
  68. STANDISH, N.; YU, A. B.; ZOU, R. P. Optimization of coal grind for maximum bulk density. *Powder technology*. Wollongong, v. 68, p. 175 – 186. 1991.
  69. KAYE, J. C. A.; HORTON, A. E. Composition and preparation of blends for making metallurgical coke. Commission of European communities, *Coke oven techniques, information symposium*. Luxemburgo, 1975.
  70. FREITAS, O. C.; CARNEIRO, K. B.; PINTO, A. H.; MINE, T. Relatório de Estágio na Nippon Steel Corporation. Documento interno USIMINAS. 1994.
  71. GIUDICE, F. D. P.; ULHÔA, M. B.; CONCEIÇÃO, R. A. Britabilidade de carvões. Seminário sobre redução de minério de ferro e matérias primas. COMIN/COMAP, ABM. Rio de Janeiro, 1988.
  72. ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA. - Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 111. 2010.
  73. PERCHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, 2003.
  74. JENKINS, R.; SNYDER, R. L. *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley, 403 p., 1996.
  75. JENKINS, R. X-ray Techniques: Overview. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R.A, Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 13269–13288, 2000.
  76. MACHADO, A. D. S. Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-x. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.
  77. ZAMALLOA, M.; UTIGARD, A. T. Characterization of industrial coke structures. *ISIJ International*, vol. 35, N° 5, pp. 449 – 457.
  78. XING, X.; ZHANG, G.; ROGERS, H.; ZULLI, P.; PSTROVSKI, O.: Effects of annealing on microstructure and microstrength of metallurgical coke. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 45B, pp. 106 – 113. 2013.
  79. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D2234. Practice for Collection of a Gross Sample of Coal. American Society for Testing and Materials: Philadelphia., 2010. 3p
  80. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D388. Classification of Coals by Rank. American Society for Testing and Materials: Philadelphia., 2005. 4p
  81. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D7582. Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. American Society for Testing and Materials: Philadelphia., 2010. 2p
  82. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D3176. Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. American Society for Testing and Materials: Philadelphia., 2009. 4p
  83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D5061. Test Method for Microscopical Determination of the Textural Components of Metallurgical Coke . American Society for Testing and Materials: Philadelphia., 2007. 2p

84. REIS, H. M. B.; JUNIOR, G. E. P.; PORCARO, R. R. ; PINHEIRO, J. A.; OLIVEIRA, P. H. F. Combustíveis alternativos para área de redução. Relatório de pesquisa interno RPMV007374. 2012.
85. AGRA, A. A.; FLORES, B. D.; RUCKERT, M. F.; SILVA, G. L. R.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E.: Uso de coque de petróleo como aditivo em mistura de carvões coqueificáveis: avaliação da fluidez e dilatação das misturas. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Criciúma, Santa Catarina. 2017.
86. 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 e Fuels*, 10, 1262 – 1268. 1996.
87. H. Patrick, J.W. Walker, Pore structure development during carbonization behavior of single coals. *Fuel* 55 (1976) 297-302.
88. H. Hayashizaki et al. Observation of the coal thermoplastic layer using u-focus X-ray CT and sole-heated oven. *ISIJ International* 54 (2014) 2477-2483.