

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

CHRISTIAN MANERA

AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES METALÚRGICOS E
ADITIVOS NO RENDIMENTO E QUALIDADE DOS PRODUTOS DA
COQUEIFICAÇÃO COM ÊNFASE EM ALCATRÃO E GÁS DE COQUERIA

Porto Alegre

2024

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

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

AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES METALÚRGICOS E
ADITIVOS NO RENDIMENTO E QUALIDADE DOS PRODUTOS DA
COQUEIFICAÇÃO COM ÊNFASE EM ALCATRÃO E GÁS DE COQUERIA

CHRISTIAN MANERA

Tese realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

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

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho

Porto Alegre

2024

CHRISTIAN MANERA

AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES METALÚRGICOS E
ADITIVOS NO RENDIMENTO E QUALIDADE DOS PRODUTOS DA
COQUEIFICAÇÃO COM ÊNFASE EM ALCATRÃO E GÁS DE COQUERIA

Esta tese foi analisada, julgada e aprovada com louvor em sua forma final pelo Orientador, Coorientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho

Banca examinadora:

Prof. Dra. Ana Rosa Costa Muniz – LEC/UNIPAMPA

Dr. Guilherme Liziero Ruggio da Silva – Gerdau Ouro Branco

Prof. Dr. Bruno Deves Flores – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Osório – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Sérgio Manera e Nelí Maria Artuso Manera, que nunca mediram esforços para me apoiar ao longo da minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela, coordenador do LaSid/UFRGS, pela paciência, apoio e dedicação na realização deste trabalho e ao longo da minha jornada de aprendizado no mundo da siderurgia. Agradeço profundamente por ter aberto as portas do LaSid e por ter compartilhado sua vasta experiência. Agradeço por ter me ensinado os caminhos para a condução de projetos de pesquisa e para a formação de pessoas, contribuindo muito para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcelo Godinho, coordenador do LEBio/UCS, pela amizade, pelo apoio na realização deste estudo e pela confiança no meu trabalho ao longo dos últimos dez anos. Agradeço por estar ativamente envolvido no meu desenvolvimento profissional, desde aluno de iniciação científica até Doutor em Engenharia. Seu entusiasmo em construir conhecimento e melhorar a vida das pessoas através da pesquisa e da ciência sempre foram uma inspiração para mim.

Ao Prof. Dr. Eduardo Osório, pelo incentivo, confiança e parceria. Agradeço pelas inúmeras oportunidades, orientações e às diversas contribuições a este estudo, desde a concepção do projeto. Agradeço também por todos os guitarristas e bandas de rock apresentados ao longo dos nossos cafezinhos, que, além de grandes inspirações, foram a trilha sonora perfeita para sobreviver a essa jornada!

Ao Prof. Dr. Bruno Deves Flores, pelos ensinamentos, orientação e por toda a parceria ao longo desta trajetória. Agradeço pelo incentivo na realização de trabalhos e pela assessoria técnica, que foi fundamental para a concretização deste estudo. Sempre o terei como um grande exemplo de profissional, pela sua extraordinária competência e humildade.

Ao Dr. Guilherme Liziero, da Gerdau Ouro Branco, pela idealização do projeto e pelo apoio e entusiasmo que foram fontes de motivação durante a realização deste trabalho. Agradeço pelas valiosas contribuições, com a perspectiva da indústria, que enriqueceram esta pesquisa.

À Prof. Dra. Ana Rosa Costa Muniz, pelas valiosas contribuições e sugestões que enriqueceram o documento final.

A todos meus colegas e amigos do LaSid, Anderson Agra, Eduardo Oliveira, Gabriel Lima, Matheus Fraga e Vicente BIASON, pelo auxílio na resolução dos problemas do dia a dia, pela troca de experiências e pela ótima convivência. Agradeço de forma especial ao Hector Fragoso por sua generosidade em abrir sua casa para mim durante as minhas viagens para realização desta tese. Sou profundamente grato pelo seu apoio e amizade.

A todos meus colegas e amigos do LEBio, Lucas Biondo, Oscar Neuwald e Suelem Ferreira, pela parceria, troca de experiências e apoio na realização deste trabalho.

À minha grande amiga, Dra. Daniele Perondi, por todas as contribuições, orientações e incentivos ao longo de minha formação. Agradeço por compartilhar seu conhecimento, experiências e por sua presença inspiradora ao longo de cada etapa.

A todos os alunos de iniciação científica do LaSid pela amizade, competência e disposição em auxiliar nas tarefas rotineiras relacionadas a este estudo.

À Gerdau Ouro Branco, por financiar, acreditar e fornecer as amostras para este estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida por meio do Processo nº 141151/2019-6.

Aos meus amigos do coração Adônis Pellin Michelin, Marco Antônio Fochezatto, Felipe Anghinoni, Henrique Serafim, Rafael Pauletti e Matheus Melara, pelo apoio incondicional mesmo que eu nunca tenha conseguido explicar exatamente o que raios eu estudo na universidade. Obrigado por estarem sempre presentes, me motivando!

Ao meu professor de guitarra e grande amigo, Daniel Benetti, pelo apoio e paciência com este aluno, nem sempre tão dedicado... Agradeço por ter me ensinado as extensões que a música pode alcançar na conexão com o corpo e a mente e também no desenvolvimento de nossas capacidades. Long live Rock n' Roll!

À minha esposa, Angélica Ferreira Lemos, por todo amor, compreensão e pela forma carinhosa com a qual me deu força e coragem para enfrentar os momentos mais difíceis deste doutorado. Agradeço por ter sonhado meus sonhos junto comigo. Agradeço também pela paciência e por compreender minhas frequentes ausências devido às viagens.

Aos meus queridos pais, Sérgio Manera e Nelí Maria Artuso Manera, por todo o suporte que proporcionaram ao meu desenvolvimento pessoal e profissional. Registro minha profunda gratidão por acreditarem em mim, pelo apoio incondicional, incentivo, compreensão, cuidado e apoio financeiro. Serei eternamente grato por tudo.

Por fim, agradeço a todos que fizeram parte desta intensa trajetória. Foram muitos quilômetros rodados e muita história para contar!!!

*“and a new day will dawn for
those who stand long”*

Led Zeppelin

RESUMO

A rota integrada a coque representa atualmente 72% da produção mundial de aço e continuará sendo a rota majoritária na próxima década. Os dois principais coprodutos da produção de coque para uso em alto-forno, alcatrão e gás de coqueria, são de grande importância para o bem-estar econômico das usinas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a contribuição de carvões metalúrgicos e aditivos no rendimento e na qualidade dos coprodutos da coqueificação. Na etapa inicial do estudo, com base em uma revisão da literatura, foi elaborado o projeto de um reator para avaliar esses rendimentos. A validação do sistema foi conduzida em parceria com a empresa Gerdau Ouro Branco, que forneceu a mistura coqueificável e os rendimentos industriais de coqueificação. Na condição de coqueificação que melhor reproduziu os resultados industriais, foram obtidos rendimentos laboratoriais de coque, alcatrão e gás de coqueria com diferenças de 1,6%, 3,2% e 0,9%, respectivamente. As diferenças nas concentrações de metano e hidrogênio não ultrapassaram 5%. Na sequência foram avaliados sete carvões metalúrgicos, que foram coqueificados individualmente. Observou-se que os carvões betuminosos alto voláteis geram, em média, o dobro do rendimento de alcatrão dos carvões betuminosos médio voláteis e rendimentos mássicos de gás de coqueria 20% superiores. Os carvões alto voláteis produzem gás de coqueria com maior densidade e poder calorífico. Além dos carvões, foram avaliados três aditivos: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e resíduo de pneus inservíveis. O coque verde de petróleo reduziu o rendimento de ambos coprodutos devido ao seu baixo teor de matéria volátil. O gás apresentou uma elevada concentração de hidrogênio (78 % vol), resultando em uma redução no seu poder calorífico. A moinha proporcionou uma diminuição no rendimento de alcatrão, uma vez que a maior parte dos compostos condensáveis foi liberada durante a sua produção. No gás de coqueria, seu impacto foi negativo devido à elevada concentração de monóxido e dióxido de carbono, que juntos alcançaram a concentração de 39 % vol quando o aditivo foi coqueificado individualmente, levando a uma redução do poder calorífico. Os pneus inservíveis contribuíram para o aumento do rendimento tanto de alcatrão quanto do gás de coqueria. Foi produzido um alcatrão mais leve, gerando maiores frações de óleo leve e óleo carbólico na destilação. A alta concentração de hidrocarbonetos proporcionou um aumento do poder calorífico do gás. Em resumo, a avaliação detalhada dos carvões metalúrgicos e dos aditivos revelou resultados importantes sobre sua influência na qualidade e no rendimento dos coprodutos (alcatrão/gás de coqueria). O desenvolvimento desta pesquisa apoia tanto a precificação mais adequada dos carvões coqueificáveis utilizados na formulação de misturas, quanto o uso de resíduos e matérias-primas.

Palavras-chave: alcatrão; gás de coqueria; retorta Jenkner; moinha de carvão vegetal; coque verde de petróleo.

ABSTRACT

The integrated steelmaking route, based on coke, currently represents 72% of global steel production and will continue to be the majority route over the next decade. The two main by-products of coke production for use in blast furnaces, coal tar and coke oven gas, are of great importance for the economic well-being of integrated plants. Therefore, the objective of this work was to evaluate the contribution of metallurgical coals and additives on the yield and quality of coking by-products. In the initial stage of the study, based on a literature review, a reactor design was developed to evaluate these yields. The validation of the system was conducted in partnership with the company Gerdau Ouro Branco, which provided the coking blend and the industrial coking yields. In the coking condition that best reproduced the industrial results, laboratory yields of coke, coal tar and coke oven gas were obtained with differences of 1.6%, 3.2% and 0.9%, respectively. Differences in methane and hydrogen concentrations in coke oven gas did not exceed 5%. Seven metallurgical coals were then evaluated, which were coked individually. It was observed that high volatile bituminous coals generate, on average, double the coal tar yield of medium volatile bituminous coals and mass yields of coke oven gas 20% higher. High volatile coals produce coke oven gas with higher density and calorific value. In addition to coking coals, three additives were evaluated: green petroleum coke, charcoal fines and waste tires. Green petroleum coke reduced the yield of both by-products due to its low volatile matter content. The gas presented a high concentration of hydrogen (78 %vol), resulting in a reduction in its calorific value. Charcoal fines led to a decrease in coal tar yield since most of the condensable compounds were released during its production. Its impact on coke oven gas was negative due to the high concentration of carbon monoxide and carbon dioxide, which together reached a concentration of 39 %vol when the additive was coked individually, leading to a reduction in calorific value. Waste tires contributed to the increase in the yield of both coal tar and coke oven gas. A lighter tar was produced, generating larger fractions of light oil and carbolic oil in the distillation. The high concentration of hydrocarbons provided an increase in the calorific value of the gas. In summary, the detailed evaluation of metallurgical coals and additives revealed important results on the influence of these materials on the quality and yield of by-products (coal tar/coke oven gas). The development of this research supports both the more appropriate pricing of coking coals used in the blend formulations and the use of waste and renewable raw materials in coke ovens.

Keywords: coal tar; coke oven gas; Jenkner retort; charcoal fines; green petroleum coke.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Bateria de fornos de coqueificação em coqueria <i>by-products</i>	31
Figura 3.2 – Perfil esquemático do processo de coqueificação em coqueria <i>by-products</i>	32
Figura 3.3 – Transformação dos produtos ao longo da coqueificação	34
Figura 3.4 – Balanço de massa típico em coquerias <i>by-products</i>	35
Figura 3.5 – Fluxograma de processos do sistema de recuperação de alcatrão e limpeza do gás de coqueria em coquerias <i>by-products</i>	38
Figura 3.6 – Compostos representativos do alcatrão produzido em coqueria <i>by-products</i>	43
Figura 3.7 – Número de artigos publicados por área de estudo e por ano em a) alcatrão de alta temperatura e b) piche de alcatrão	45
Figura 3.8 – Unidade de coqueamento retardado: a) fluxograma de processos simplificado e b) planta em escala industrial	49
Figura 3.9 – Aparato para determinação dos rendimentos dos produtos da coqueificação segundo a norma GOST 18635-73	59
Figura 3.10 – Retorta Jenkner para determinação dos rendimentos dos produtos da coqueificação	61
Figura 3.11 – Retorta Jenkner desenvolvida pela Tata Steel.....	62
Figura 3.12 – Aparato KARBOtest desenvolvido pelo Instituto para Processamento Químico do Carvão Mineral (IChPW)	64
Figura 3.13 – Topologia de uma rede neural artificial desenvolvida para predição do rendimento de gás de coqueria	70
Figura 4.1 – Dimensões da retorta e da coluna de craqueamento	75
Figura 4.2 – Esquema do sistema para coleta de alcatrão e gás de coqueria.....	75
Figura 4.3 – Desenho do aparato laboratorial projetado para os experimentos de coqueificação e separação dos coprodutos	77
Figura 4.4 – Esquema de quantificação do alcatrão gerado nos experimentos de coqueificação	80
Figura 4.5 – Reator de coqueificação construído: a) detalhe para conjunto retorta/coluna de craqueamento, b) coluna inserida no forno de aquecimento (posição pré-coqueificação) e c) conjunto inserido nos fornos de aquecimento (posição de coqueificação).....	84
Figura 4.6 – Perfil de temperatura do conjunto retorta/coluna de craqueamento.....	85
Figura 4.7 – Aparato experimental montado para a coqueificação do carvão MV2	86

Figura 4.8 – Variação das temperaturas da retorta e da coluna de craqueamento durante a coqueificação e volume de gás de coqueria gerado ao longo do tempo para o experimento V2	86
Figura 4.9 – Amostras geradas na coqueificação: a) coque, b) balão com água e alcatrão, c) filtro de algodão 1, d) alcatrão recuperado após evaporador rotativo e e) filtro de algodão 2	88
Figura 4.10 – Comparação da composição do gás de coqueria obtido em laboratório em triplicata e a composição do gás de coqueria industrial de referência.....	90
Figura 4.11 – Comparação da densidade e poder calorífico do gás de coqueria obtido em laboratório e do gás de coqueria industrial de referência	92
Figura 4.12 – Efeito da massa de mistura coqueificável no perfil de temperatura no centro da retorta e na vazão de gás de coqueria	94
Figura 4.13 – Comparação da composição do gás de coqueria obtido para diferentes quantidades de mistura coqueificável alimentada	95
Figura 5.1 – a) Curva de evaporação dos compostos padrão em termobalança e b) correlação entre a temperatura de ebulição aparente e teórica	100
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica dos carvões coqueificáveis	101
Figura 5.3 – Espectros FTIR dos carvões coqueificáveis.....	104
Figura 5.4 – Perda de massa e taxa de perda de massa dos carvões coqueificáveis por termogravimetria	105
Figura 5.5 – Curvas de dilatométrica e plastometria dos carvões coqueificáveis	106
Figura 5.6 – Histograma da distribuição das vitrinitas nos carvões coqueificáveis e na mistura Mist-C	107
Figura 5.7 – Deposição de carbono na coqueificação de carvões alto voláteis: Tampão superior a) antes e b) depois de experimento com 1,0 kg de AV2; Suporte das esferas de alumina c) antes dos experimentos, d) depois de experimento com alimentação de 1,0 kg de AV2, e) depois de experimento com alimentação de 0,6 kg de AV2 e f) depois de experimento com alimentação de 0,6 kg de AV4.....	108
Figura 5.8 – Rendimento de coque obtido para os diferentes carvões coqueificáveis	110
Figura 5.9 – Micrografias óticas sob luz polarizada e aumento de 500× (em óleo) do carbono elutriado na coqueificação dos carvões a) AV1, b) AV2, c) AV3 e d) AV4.....	112
Figura 5.10 – Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo (FESEM) do carbono elutriado na coqueificação dos carvões a) e b) AV1, c) e d) AV2, e) e f) AV3 e g) e h) AV4, com ampliações de 5k e 50k×, respectivamente.....	113

Figura 5.11 – Imagens dos coques produzidos a partir da coqueificação individual dos 7 carvões coqueificáveis e da mistura coqueificável industrial.....	114
Figura 5.12 – Correlações entre a) rendimento de coque e teor de matéria volátil e b) rendimento de coque secundário e teor de matéria volátil para os carvões coqueificáveis	115
Figura 5.13 – Reatividade ao CO ₂ a 1000 °C em termobalança dos coques produzidos a partir dos carvões coqueificáveis individuais.....	116
Figura 5.14 – Rendimento de alcatrão obtido para os diferentes carvões coqueificáveis	117
Figura 5.15 – Correlações entre o rendimento de alcatrão e a) teor de matéria volátil e b) fator de aromaticidade	118
Figura 5.16 – Espectros FTIR dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos carvões metalúrgicos.....	120
Figura 5.17 – Comparação dos perfis de destilação das amostras de alcatrão obtido nos experimentos de validação e alcatrão industrial. Inserção: massa das frações calculadas a partir dos perfis de destilação apresentados	121
Figura 5.18 – Comparação das frações obtidas na destilação dos alcatrões produzidos a partir dos carvões coqueificáveis	122
Figura 5.19 – Comparação da massa residual a 870 °C dos alcatrões produzidos a partir dos carvões coqueificáveis e relação com rendimento de piche	122
Figura 5.20 – Volume de gás de coqueria obtido para os diferentes carvões coqueificáveis e perfil de temperatura no centro da retorta.....	123
Figura 5.21 – Diferenças composição do COG produzido a partir da coqueificação de carvões AVs e MVs: a) hidrogênio e metano, b) monóxido e dióxido de carbono, c) hidrocarbonetos C ₂ H _y e N ₂ /O ₂ e d) vazão específica de COG	124
Figura 5.22 – Comparação do gás de coqueria produzido a partir dos carvões coqueificáveis a) composição dos gases e b) rendimento mássico.....	127
Figura 5.23 – Correlações entre a) rendimento de COG e teor de matéria volátil, b) rendimento de hidrogênio e grau de associação molecular (cA), c) rendimento de metano e cA, d) rendimento de CO _x e cA e e) densidade e f) PCI do COG e teor de matéria volátil	129
Figura 5.24 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para os carvões a) AVs e b) MVs	132
Figura 6.1 – Aditivos estudados: coque verde de petróleo (CVP), b) moinha de carvão vegetal (MCV) e c) pneus inservíveis (PNE)	136

Figura 6.2 – Distribuição granulométrica dos aditivos	139
Figura 6.3 – Diagrama de van Krevelen comparando as razões atômicas H/C e O/C entre os aditivos e os carvões coqueificáveis	140
Figura 6.4 – Espectros FTIR dos aditivos: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e pneus inservíveis	142
Figura 6.5 – Perda de massa e taxa de perda de massa dos aditivos e misturas por termogravimetria	144
Figura 6.6 – Rendimento de coque obtido para os diferentes aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	146
Figura 6.7 – Imagens dos coques produzidos a partir da coqueificação individual dos aditivos e suas misturas com o carvão coqueificável de referência	147
Figura 6.8 – Correlações entre a) rendimento de coque e teor de matéria volátil e b) rendimento de coque secundário e rendimento de alcatrão para os aditivos, suas misturas e carvões coqueificáveis.....	148
Figura 6.9 – Reatividade ao CO ₂ a 1000 °C em termobalança dos coques produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com o carvão coqueificável de referência.....	150
Figura 6.10 – Rendimento de alcatrão obtido para os diferentes aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	151
Figura 6.11 – Correlações entre a) rendimento de alcatrão e teor de matéria volátil e b) rendimento de alcatrão e fator de aromaticidade para os aditivos, suas misturas e carvões coqueificáveis	153
Figura 6.12 – Comparação do aspecto visual do alcatrão gerado na coqueificação de i) carvão coqueificável: a) filtro de algodão, b) alcatrão depositado no algodão e c) balão com alcatrão/água; e ii) coque verde de petróleo: d) balão com alcatrão/água, e) filtro de algodão e f) alcatrão depositado no algodão.....	154
Figura 6.13 – Espectros FTIR dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	156
Figura 6.14 – a) Perfis de destilação e b) comparação das frações obtidas na simulação em TGA da destilação dos alcatrões produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	157
Figura 6.15 – Comparação da massa residual a 870 °C dos alcatrões produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável e relação com rendimento de piche.....	159
Figura 6.16 – Perfil de geração de gás de coqueria e perfil de temperatura no centro da retorta	

para coqueificação individual dos aditivos.....	160
Figura 6.17 – Rendimento mássico do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável.....	160
Figura 6.18 – Composição do COG produzido a partir da coqueificação individual da moinha de carvão vegetal e coque de petróleo a) hidrogênio, b) metano, c) monóxido de carbono, d) dióxido de carbono, e) hidrocarbonetos C ₂ H _y e f) vazão específica de COG.....	161
Figura 6.19 – Composição do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	163
Figura 6.20 – Correlações entre a) rendimento de hidrogênio e teor de carbono dos carvões, b) rendimento de metano e teor de hidrogênio dos carvões e c) rendimento dos óxidos de carbono e teor de oxigênio dos carvões	166
Figura 6.21 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para os aditivos a) CVP e b) MCV	168
Figura 6.22 – Comparação da composição do gás de coqueria obtida experimentalmente e pela média ponderada dos resultados obtidos para seus constituintes puros.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sistemas de classificação de carvões minerais	29
Tabela 3.2 – Relações aproximadas da classificação de carvões minerais entre as normas GOST 25543 e ASTM D388	30
Tabela 3.3 – Composição e propriedades típicas do gás de coqueria	40
Tabela 3.4 – Comparação do rendimento e propriedades dos alcatrões obtidos a partir de coque verde de petróleo e carvão mineral	50
Tabela 3.5 – Rendimento dos produtos da coqueificação com adição de pneus inservíveis ...	56
Tabela 3.6 – Dimensões da retorta Jenkner reportadas em trabalhos.....	62
Tabela 3.7 – Comparação dos parâmetros de operação e características dos diferentes aparatos para determinação dos coprodutos da coqueificação.....	65
Tabela 3.8 – Influência do teor de inertes nos rendimentos dos produtos da coqueificação....	67
Tabela 3.9 – Divisão da fração orgânica do carvão em grupos por meio da análise petrográfica	68
Tabela 4.1 – Nomenclatura e participação das matérias-primas na mistura coqueificável.....	73
Tabela 4.2 – Parâmetros de operação dos experimentos de coqueificação realizados para validação do sistema e da metodologia	78
Tabela 4.3 – Composição do gás padrão utilizado para calibração do cromatógrafo a gás	82
Tabela 4.4 – Poder calorífico e densidade dos gases presentes no gás de coqueria.....	83
Tabela 4.5 – Influência dos parâmetros estudados nos rendimentos laboratoriais dos produtos da coqueificação	87
Tabela 4.6 – Comparação dos rendimentos médios laboratoriais com os rendimentos industriais de referência.....	90
Tabela 4.7 – Influência da massa de mistura coqueificável nos rendimentos dos produtos da coqueificação e qualidade do gás de coqueria.....	93
Tabela 5.1 – Técnicas e normas utilizadas na caracterização dos carvões coqueificáveis.....	97
Tabela 5.2 – Temperaturas de corte na destilação tradicional do alcatrão e correlação com temperaturas aparentes em TGA	100
Tabela 5.3 – Análise imediata, elementar, poder calorífico e fator de aromaticidade dos carvões coqueificáveis	102
Tabela 5.4 – Composição química das cinzas dos carvões coqueificáveis	103
Tabela 5.5 – Composição petrográfica dos carvões coqueificáveis	106
Tabela 5.6 – Rendimentos em base seca dos produtos da coqueificação de diferentes carvões	

metalúrgicos e consistência do balanço de massa dos experimentos	109
Tabela 5.7 – Análise imediata, elementar e área superficial dos coques produzidos a partir dos carvões coqueificáveis individuais	115
Tabela 5.8 – Análise elementar e índice de aromaticidade dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais	119
Tabela 5.9 – Características do gás de coqueria produzido a partir dos carvões coqueificáveis	130
Tabela 5.10 – Comparação dos rendimentos dos principais produtos da coqueificação obtidos experimentalmente (exp) com os calculados a partir de modelos preditivos típicos	133
Tabela 6.1 – Análise imediata, elementar e poder calorífico dos aditivos em comparação ao carvão coqueificável de referência	139
Tabela 6.2 – Composição química das cinzas dos aditivos	141
Tabela 6.3 – Rendimentos em base seca dos produtos da coqueificação dos aditivos e de suas misturas e consistência do balanço de massa dos experimentos	145
Tabela 6.4 – Análise imediata, elementar e área superficial dos coques produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	149
Tabela 6.5 – Análise elementar e índice de aromaticidade dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável.....	155
Tabela 6.6 – Características do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável	163
Tabela 6.7 – Comparação dos rendimentos dos produtos e das propriedades do gás de coqueria obtidos experimentalmente e pela média ponderada dos resultados obtidos para seus constituintes puros.....	169

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

20CVP	mistura de 20% de coque verde de petróleo e 80% do carvão MV1
20MCV	mistura de 20% de moinha de carvão vegetal e 80% do carvão MV1
20PNE	mistura de 20% de pneu inservível e 80% do carvão MV1
Al- <i>m</i>	alcatrão produzido a partir da matéria-prima <i>m</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AV1	carvão betuminoso alto volátil A 1
AV2	carvão betuminoso alto volátil A 2
AV3	carvão betuminoso alto volátil A 3
AV4	carvão betuminoso alto volátil A 4
BM	balanço de massa
bsic	base seca isenta de cinzas
BTX	benzeno, tolueno e xileno
C ₂ H _y	somatório de etano, eteno e etino
cA	grau de associação molecular
COG	gás de coqueria (do inglês, <i>coke oven gas</i>)
COG- <i>m</i>	gás de coqueria produzido a partir da matéria-prima <i>m</i>
CO _x	somatório de monóxido de carbono e dióxido de carbono
Cq- <i>m</i>	coque produzido a partir da matéria-prima <i>m</i>
CR	resíduo da coqueificação (do inglês, <i>coking residue</i>)
CRI	índice de reatividade do coque (do inglês, <i>coke reactivity index</i>)
CSR	resistência do coque após reação (do inglês, <i>coke strength after reaction</i>)
CTP	piche de alcatrão (do inglês, <i>coal tar pitch</i>)
CVP	coque verde de petróleo
EDS	espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
f _a	fator de aromaticidade
FESEM	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês, <i>field emission scanning electron microscopy</i>)
FRX	espectrometria por fluorescência de raios X
FTIR-ATR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance</i>)

GOST (ГОСТ)	Norma Interestadual (do inglês, <i>Interstate Standard</i> ; do russo, <i>Межгосударственный стандарт</i>)
HTCT	alcatrão de alta temperatura (do inglês, <i>high temperature coal tar</i>)
IChPW	Instituto para Processamento Químico do Carvão Mineral (do polonês, <i>Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla</i>)
ICP	espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IW	índice de Wobbe
MCV	moinha de carvão vegetal
MIQ	material insolúvel em quinolina
Mist-C	mistura coqueificável
MO	microscopia ótica
MV1	carvão betuminoso médio volátil 1
MV2	carvão betuminoso médio volátil 2
MV3	carvão betuminoso médio volátil 3
PAH	hidrocarboneto aromático policíclico (do inglês, <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PCI	poder calorífico inferior
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PNE	pneus inservíveis
r	coeficiente de correlação de Pearson
RCOG	gás de coqueria reformado (do inglês, <i>reformed coke oven gas</i>)
R _m	refletância média da vitrinita
RMN	espectroscopia por ressonância magnética nuclear
R _o	refletância da vitrinita
TCD	detector por condutividade térmica (do inglês, <i>thermal conductivity detector</i>)
TGA	análise termogravimétrica (do inglês, <i>thermogravimetric analysis</i>)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VIU	valor em uso (do inglês, <i>value in use</i>)
V _n	experimento de validação número <i>n</i>
δ	grau de saturação incompleta da estrutura orgânica com hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2.3	ESTRUTURA DA TESE	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1	CARVÃO MINERAL	26
3.1.1	Formação dos carvões minerais	26
3.1.2	Composição dos carvões minerais	27
3.1.3	Classificação dos carvões minerais	29
3.2	COQUEIFICAÇÃO	31
3.2.1	Coque	35
3.2.2	Recuperação dos coprodutos a partir do gás de coqueria bruto.....	36
3.2.2.1	Gás de coqueria	40
3.2.2.2	Alcatrão	42
3.3	COMPOSIÇÃO DA MISTURA COQUEIFICÁVEL	47
3.4	ADITIVOS	48
3.4.1	Coque verde de petróleo.....	48
3.4.2	Carvão vegetal.....	51
3.4.3	Pneus inservíveis	54
3.4.4	Outros aditivos	56
3.5	APARATOS E METODOLOGIAS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO	58
3.5.1	Norma GOST 18635-73 (ГОСТ 18635-73).....	58
3.5.2	Retorta Jenkner	60
3.5.3	Aparato KARBOtest	63
3.6	MODELOS PARA PREVISÃO DO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO	65
3.7	CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO ESTUDO	71
4	PROJETO E VALIDAÇÃO DO SISTEMA LABORATORIAL DE COQUEIFICAÇÃO	73
4.1	INTRODUÇÃO	73
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
4.2.1	Composição da mistura coqueificável.....	73

4.2.2	Projeto do aparato experimental.....	74
4.2.3	Metodologia de coqueificação.....	78
4.2.4	Metodologia de quantificação dos produtos da coqueificação	79
4.2.4.1	Determinação do rendimento de coque	79
4.2.4.2	Determinação do rendimento de alcatrão	79
4.2.4.3	Determinação da composição e propriedades do gás de coqueria.....	81
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.3.1	Sistema de coqueificação construído.....	83
4.3.2	Avaliação dos parâmetros de operação para validação do aparato laboratorial.....	85
4.3.3	Avaliação da repetitividade do sistema laboratorial	89
4.3.4	Avaliação do efeito da redução de massa de alimentação para o estudo dos carvões alto voláteis	92
4.4	CONCLUSÕES	95
5	ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS NO RENDIMENTO E NA QUALIDADE DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO	96
5.1	INTRODUÇÃO.....	96
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	96
5.2.1	Carvões coqueificáveis avaliados	96
5.2.2	Caracterização dos carvões coqueificáveis.....	96
5.2.3	Coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais	97
5.2.4	Caracterização dos produtos da coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais	98
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
5.3.1	Caracterização dos carvões coqueificáveis.....	101
5.3.1.1	Distribuição granulométrica	101
5.3.1.2	Propriedades químicas dos carvões coqueificáveis	102
5.3.1.3	Propriedades termoplásticas dos carvões coqueificáveis	104
5.3.1.4	Propriedades petrográficas dos carvões coqueificáveis.....	106
5.3.2	Desafios na coqueificação de carvões betuminosos alto voláteis	108
5.3.3	Rendimentos dos produtos da coqueificação dos carvões metalúrgicos.....	109
5.3.3.1	Rendimento e propriedades do coque produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis	110
5.3.3.2	Rendimento e propriedades do alcatrão produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis	117
5.3.3.3	Rendimento e propriedades do gás de coqueria produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis	123

5.3.4	Balço de massa dos carvões coqueificáveis: distribuição da matéria volátil e do gás de coqueria.....	131
5.3.5	Aplicação de modelos preditivos da literatura para predição do rendimento dos produtos majoritários da coqueificação de carvões metalúrgicos.....	133
5.4	CONCLUSÕES	134
6	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NO RENDIMENTO E NA QUALIDADE DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO.....	136
6.1	INTRODUÇÃO.....	136
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	136
6.2.1	Aditivos avaliados	136
6.2.2	Caracterização dos aditivos	137
6.2.3	Coqueificação dos aditivos e de suas misturas com carvão coqueificável	137
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	138
6.3.1	Caracterização dos aditivos	138
6.3.1.1	Distribuição granulométrica	138
6.3.1.2	Propriedades químicas dos aditivos.....	139
6.3.2	Rendimentos dos produtos da coqueificação dos aditivos e suas misturas ..	144
6.3.2.1	Rendimento e propriedades do coque produzido a partir dos aditivos e suas misturas.....	145
6.3.2.2	Rendimento e propriedades do alcatrão produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável.....	151
6.3.2.3	Rendimento e propriedades do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável.....	159
6.3.3	Balço de massa dos aditivos: distribuição da matéria volátil e do gás de coqueria	167
6.3.4	Estimativa dos rendimentos da mistura coqueificável com base nos rendimentos das matérias-primas individuais	169
6.4	CONCLUSÕES	170
7	CONCLUSÕES GERAIS DA TESE	172
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
	REFERÊNCIAS	175
	APÊNDICE A – CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E OS RENDIMENTOS E PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO	196
	APÊNDICE B – BALANÇOS DE MASSA DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E ADITIVOS	197

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas e ao benefício econômico, o aço tornou-se um dos materiais mais importantes na civilização humana (CHEN et al., 2023) e a indústria siderúrgica é um dos pilares necessários para sustentar o crescimento econômico global (LU et al., 2022). De acordo com dados da World Steel Association (2024), a produção mundial de aço alcançou 1892 Mt em 2023, com a produção liderada pela China (1019 Mt) e com o Brasil ocupando a 9ª posição (31,9 Mt). Em 2022, o mercado global do aço atingiu um valor de 907 bilhões de dólares (RESEARCH AND MARKET, 2024).

Atualmente o aço é produzido por quatro rotas diferentes: i) alto-forno/conversor a oxigênio; ii) fusão de sucata em forno elétrico a arco; iii) redução direta/forno elétrico a arco e iv) redução-fusão/conversor a oxigênio (LU et al., 2022). Destas, a rota majoritária é baseada em alto-forno, contemplando 72% da produção mundial (IEA, 2024) e 84% da produção brasileira¹ (IABR, 2024). O alto-forno é um reator metalúrgico que opera de forma contracorrente para redução de minério de ferro na presença de coque ou carvão vegetal, para produção de ferro metálico líquido, chamado ferro-gusa. As matérias-primas são carregadas pelo topo do reator e reagem ao entrar em contato com os gases ascendentes (N₂, CO, CO₂ e H₂) que são produzidos por meio da injeção de ar de combustão nas ventaneiras, situadas na parte inferior do reator (RIZZO, 2009).

O coque metalúrgico, utilizado como redutor nos altos-fornos, é um sólido carbonoso macroporoso produzido a partir da carbonização de carvões coqueificáveis de *rank* específico em temperaturas de cerca de 1000 °C na ausência de oxigênio (TIWARI; SAXENA, 2019). A produção mundial de coque foi estimada em 718,7 Mt em 2022, com o Brasil sendo o 7º maior produtor e contribuindo com 1,3% (9,4 Mt) da produção global (EIA, 2024). Os principais coprodutos do processo de coqueificação são o gás de coqueria e o alcatrão, com rendimentos mássicos na faixa de 15 – 20% (GRANDA et al., 2014) e 3 – 5% (DÍEZ; GARCIA, 2019), respectivamente.

O gás de coqueria possui grande relevância energética na usina, sendo utilizado para o aquecimento dos fornos de coqueificação e de outras instalações integradas ao processo de fabricação de aço (GRANDA et al., 2014). O alcatrão, por sua vez, apresenta uma composição complexa, contendo mais de 10.000 compostos (MA et al., 2021) e sendo majoritariamente

¹ressalta-se que, no Brasil, uma parcela da produção de aço pela rota integrada é produzida via alto-forno a carvão vegetal. Em 2016, do total produzido via rota integrada, 87% foi produzido por rota integrada a coque e 13% por rota integrada a carvão vegetal (IABR, 2017).

constituído por compostos aromáticos. Este coproduto é processado por destilação para produção das seguintes frações: óleo leve, óleo carbólico, óleo naftalênico, óleo creosoto, óleo antracênico e piche (BLÜMER; COLLIN; HÖKE, 2011).

As frações geradas na destilação do alcatrão são matérias-primas de grande importância para a indústria química, já que muitos dos compostos aromáticos presentes não podem ser obtidos a partir de outras fontes, como o petróleo (LI; SUZUKI, 2010). O alcatrão bruto tem valor de aproximadamente US\$ 100 por tonelada (INFOMET, 2000). No entanto, após a separação, os produtos alcançam valores significativamente maiores. O naftaleno, por exemplo, pode alcançar valores superiores a US\$ 1000 por tonelada (INTRATEC, 2024). Dessa forma, os coprodutos representam uma fonte importante de receita para as siderúrgicas.

O carvão coqueificável contribui com até 50% do custo do ferro-gusa e desta forma há um incentivo para o estudo da adição de outros materiais na mistura coqueificável (PANKAJ et al., 2021). Entre os principais aditivos considerados estão o coque verde de petróleo e carvões não coqueificáveis. Além do custo, como a produção de aço depende significativamente de combustíveis fósseis, ela é responsável também por uma elevada emissão de gases do efeito estufa (KOVERIA et al., 2020). Dados da Agência Internacional de Energia apontam que a produção de aço é responsável por 7% das emissões antropogênicas de CO₂ (IEA, 2020). Neste contexto, o Brasil assumiu em 2023, durante a Conferência das Partes (COP 28) realizada em Dubai, o compromisso de reduzir suas emissões de gases do efeito estufa em 53% até 2030, com base em dados de 2005. Esse compromisso tem sido reforçado nas conferências realizadas nos anos seguintes.

A utilização de materiais baseados em biomassa como aditivos para coqueificação auxilia na redução do custo do coque (KOVERIA et al., 2020; YUSTANTI et al., 2021) ao mesmo tempo que permite reduzir a dependência de combustíveis fósseis, como uma solução de curto/médio prazo (LU et al., 2022). O uso de resíduos, como pneus inservíveis, também traz estes benefícios enquanto auxilia na busca de um destino final para estes resíduos. Entretanto, o desafio do uso de resíduos em misturas coqueificáveis mantendo a qualidade exigida para o coque ainda é tema de diversos estudos (DENISENKO; KOSAREVA, 2021; KOSKELA et al., 2023; LU et al., 2022). Além disso, a composição da mistura coqueificável tem importância majoritária no rendimento e qualidade dos coprodutos, que por sua vez, colaboram de forma relevante para o bem-estar econômico das usinas (STEPANOV et al., 2021; TIWARI et al., 2014b).

Desta forma, entende-se que o uso de aditivos na mistura coqueificável requer uma abordagem científica integrada que permita avaliar os impactos da adição nos três produtos

majoritários: coque, alcatrão e gás de coqueria. Este estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar tais influências por meio da construção de um aparato específico e do desenvolvimento de uma metodologia que permita uma avaliação sistemática da contribuição das diferentes matérias-primas no rendimento e qualidade dos produtos da coqueificação.

2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a contribuição de sete carvões metalúrgicos e a influência de três aditivos no rendimento e na qualidade dos produtos da coqueificação, com ênfase em alcatrão e gás de coqueria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo teve como objetivos específicos:

- a) construir um aparato de coqueificação, com base na revisão da literatura, que reproduza as condições industriais de coqueificação;
- b) desenvolver uma metodologia experimental que permita a avaliação dos rendimentos de coque, alcatrão e gás de coqueria;
- c) avaliar a contribuição de sete carvões metalúrgicos no rendimento dos produtos da coqueificação;
- d) buscar uma relação entre as propriedades dos carvões metalúrgicos e os rendimentos dos coprodutos da coqueificação;
- e) investigar a influência causada nos rendimentos e qualidade dos produtos com a inserção de três aditivos na mistura coqueificável: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e resíduo de pneus inservíveis, e;
- f) relacionar os efeitos observados com as propriedades químicas dos aditivos estudados.

2.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese está estruturada em seis capítulos. Os Capítulos 1 e 2 tratam da introdução e dos objetivos do estudo, respectivamente. O Capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica, abordando os conceitos necessários para o desenvolvimento do estudo. A parte experimental está dividida nos três capítulos seguintes. O Capítulo 4 descreve o projeto e a metodologia detalhada do sistema laboratorial utilizado para a avaliação dos produtos da coqueificação, além de discutir a validação dos resultados laboratoriais com valores obtidos na indústria. O Capítulo 5 avalia os rendimentos e as características dos produtos da coqueificação individual de sete carvões

metalúrgicos, incluindo uma caracterização detalhada das amostras para a discussão dos resultados e para a busca por correlações. O Capítulo 6, com uma estrutura semelhante ao capítulo anterior, examina a influência de três aditivos nos produtos gerados. Foram estudados os seguintes aditivos: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e pneus inservíveis. Esses aditivos foram coqueificados individualmente e em mistura com um carvão coqueificável de referência. Por fim, os Capítulos 7 e 8 apresentam, respectivamente, as conclusões gerais da tese e as sugestões para trabalhos futuros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos relacionados ao presente estudo. Inicialmente, são introduzidos os conceitos relacionados ao carvão mineral, coqueificação e aos seus produtos. Em seguida, são abordados os principais avanços relacionados aos aditivos estudados para adição em misturas coqueificáveis. Posteriormente, são descritos os aparatos utilizados para o estudo dos produtos da coqueificação, bem como a evolução dos modelos matemáticos para previsão dos rendimentos desses produtos. Por fim, são apresentadas a contribuição científica e os aspectos de inovação desta tese.

3.1 CARVÃO MINERAL

De acordo com a norma ISO 11760, o carvão mineral é, por definição, uma “rocha sedimentar carbonácea em grande parte derivada de restos de plantas com um conteúdo mineral associado correspondente a um rendimento de cinzas menor ou igual a 50% em massa (base seca)”. O carvão mineral tem uma cor preta ou preto-acastanhada com alto teor de carbono e propriedades físicas, químicas e tecnológicas variadas, dependendo do *rank* alcançado ao longo de sua história geológica (ISABEL SUÁREZ-RUIZ; RUBIERA, 2019). Conforme definido por Osborne (2013), o *rank* do carvão é uma medida de seu grau de evolução e é o parâmetro mais fundamental que se relaciona tanto com o histórico de carbonificação quanto com o potencial de utilização de um carvão.

3.1.1 Formação dos carvões minerais

Os carvões minerais são resultado do acúmulo de restos vegetais em um ambiente específico de deposição (THOMAS, 2020). Segundo Thomas (2020) e Speight (2005), tais acumulações ocorreram em três grandes episódios:

- a) o primeiro ocorreu durante o final do período Carbonífero – início do Permiano (360 a 250 Ma), e é responsável pela maior parte das reservas de carvão sub-betuminoso, betuminoso e antracito do mundo;
- b) o segundo episódio ocorreu durante o Período Jurássico – Cretáceo (200 a 66 Ma), e;
- c) o terceiro grande episódio ocorreu durante o período Paleogeno – Neógeno (23 a 2,6 Ma) e é responsável pela maior parte das reservas de linhito do mundo.

A transformação da matéria vegetal em carvão é um processo de duas etapas: uma etapa biológica converte a matéria vegetal em turfa e depois uma etapa físico-química converte a turfa em outras formas de carvão (SINGH, 2005). Na primeira etapa (*peatification*), a turfa é formada a partir da degradação dos biopolímeros vegetais por fungos e bactérias. Condições favoráveis para a deposição deste sedimento orgânico são encontradas em ambientes aquáticos (por exemplo, pântanos), onde as condições alagadas limitam a disponibilidade de oxigênio e os processos anaeróbios dominam (OREM; FINKELMAN, 2014). Nesta fase, ocorre uma redução na concentração de oxigênio da matéria vegetal, principalmente relacionada à degradação da celulose (OREM; HATCHER, 1987). Apesar da degradação quase completa da celulose, o material mantém notavelmente sua morfologia original (HATCHER; CLIFFORD, 1997).

Segundo Suárez-Ruiz, Rubiera e Diez (2019) a segunda fase chamada carbonificação (*coalification*) envolve a maior e irreversível transformação física e química, partindo do estágio de linhito para o sub-betuminoso, depois betuminoso, antracito e meta-antracito. As principais mudanças na composição elementar do carvão que ocorrem durante a fase inicial da carbonificação envolvem a perda contínua de oxigênio que acompanha a condensação das estruturas de anéis aromáticos derivados da lignina (OREM; FINKELMAN, 2014). As mudanças mais importantes na estrutura da lignina durante essa primeira transformação envolvem a perda de grupos funcionais como hidroxila ($-OH$) e metoxilo ($-O-CH_3$) (HATCHER; CLIFFORD, 1997).

A fase posterior da carbonificação resulta da exposição da matéria orgânica a temperaturas e pressões mais extremas (OREM; FINKELMAN, 2014). Como consequência, nesta fase há uma diminuição na concentração de hidrogênio acompanhada por um aumento no número de estruturas aromáticas polinucleares, ou seja, um aumento na aromaticidade (OREM; FINKELMAN, 2014).

3.1.2 Composição dos carvões minerais

Em uma abordagem simplista, o carvão pode ser visto como uma mistura binária, onde inclusões minerais estão incorporadas a uma matriz orgânica (NIKSA, 2019; WARD, 2002). Por meio de microscopia ótica, a fração orgânica dos carvões é revelada em entidades chamadas macerais (ISABEL SUÁREZ-RUIZ; RUBIERA, 2019). Macerais são compostos orgânicos derivadas de tecidos vegetais que foram compactados e quimicamente alterados por processos geológicos (MILLER, 2010). A distribuição maceral em um carvão é heterogênea, com domínios individuais variando de 1 μm a 1 mm (KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006). De

acordo com suas características físico-ópticas, os macerais são classificados nos seguintes grupos:

- a) vitrinitas: os macerais deste grupo são derivados principalmente de biopolímeros lignocelulósicos de madeiras (SUÁREZ-RUIZ; CRELLING, 2008). As vitrinitas contêm mais oxigênio do que os outros macerais (MILLER, 2010) e estão presentes nas maiores concentrações (~80%) (KABE et al., 2004). São macerais reativos que apresentam inchamento e aglomeração durante a coqueificação de carvões de médio *rank* (LOISON; FOCH; BOYER, 1989);
- b) liptinitas: macerais originados das frações ricas em lipídios de plantas vasculares, ceras superficiais (cutina, suberina), resinas, esporopolenina e gorduras. Os macerais do grupo liptinita têm a maior concentração de hidrogênio, refletindo o alto teor de matéria orgânica alifática dos biopolímeros ricos em lipídios (OREM; FINKELMAN, 2014). Além disso, em comparação com outros macerais, as liptinitas liberam as maiores proporções de matéria volátil durante a pirólise (KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006), e geram maiores quantidades de alcatrão na coqueificação (LIU et al., 2020), e;
- c) inertinitas: os macerais deste grupo são originários dos mesmos materiais de origem vegetal que a vitrinita e a liptinita, com a diferença de que esses materiais foram fortemente degradados. Essas alterações ocorreram em um estágio inicial, sob condições oxidantes ou por processos bioquímicos (OREM; FINKELMAN, 2014). As inertinitas geralmente contêm menos hidrogênio e oxigênio e, conseqüentemente, mais carbono do que os outros macerais. Portanto, eles também liberam a menor proporção de matéria volátil durante a pirólise (KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006). Os macerais do grupo das inertinitas recebem esse nome por serem menos reativos nos processos de carbonização devido à sua alta aromaticidade.

A parcela inorgânica do carvão consiste em uma gama diversificada de compostos formadores de cinzas distribuídos por todo o carvão (MILLER, 2010). Embora o carvão consista predominantemente em matéria orgânica, os constituintes inorgânicos do carvão atraem muita atenção porque influenciam a sua aplicação tecnológica (OREM; FINKELMAN, 2014). Definições de matéria inorgânica, como a de Miller (2010), abrangem três tipos fundamentalmente diferentes de constituintes, são eles: i) substâncias inorgânicas dissolvidas na água presente no interior dos poros do carvão, ii) elementos inorgânicos incorporados na matriz orgânica e iii) partículas inorgânicas discretas representando componentes minerais

verdadeiros (WARD, 2002).

Os dois primeiros estão presentes em pequenas quantidades enquanto o último representa a maior quantidade de inorgânicos no carvão, uma vez que muitos dos minerais ocorrem misturados com fragmentos de matéria orgânica em bandas distintas (OREM; FINKELMAN, 2014). Além disso, os carvões também podem conter minerais derivados de bandas não carboníferas ou extratos geológicos misturados (matéria mineral exógena) (SUÁREZ-RUIZ; CRELLING, 2008). Os principais constituintes da matéria mineral são minerais argilosos, quartzo, carbonatos, sulfetos e sulfatos (KABE et al., 2004).

3.1.3 Classificação dos carvões minerais

A grande variedade de carvões conhecidos torna essencial que eles sejam classificados de acordo com algum sistema de classificação, para que os carvões com propriedades semelhantes possam ser categorizados como um grupo (GUO et al., 2022). Dois sistemas importantes de classificação são o sistema americano ASTM D388 e a classificação internacional introduzida pela ISO 11760, cujas categorias estão apresentadas na Tabela 3.1. Os carvões que apresentam características aglutinantes, essenciais para produção de coque metalúrgico, tipicamente estão na classe de carvões betuminosos.

Tabela 3.1 – Sistemas de classificação de carvões minerais

ASTM D388 – 23		ISO 11760:2018		
Classes	Subcategorias	Categorias	Subcategorias	
linhito	B (ligB)	baixo <i>rank</i>	C (linhito C)	
	A (ligA)		B (linhito B)	
sub-betuminoso	C (subC)		A (sub-betuminoso)	
	B (subB)			
	A (subA)			
betuminoso	alto volátil C (hvCb)	↓ médio <i>rank</i>		D (betuminoso D)
	alto volátil B (hvBb)			C (betuminoso C)
	alto volátil A (hvAb)		B (betuminoso B)	
	médio volátil (mvb)		A (betuminoso A)	
antracito	baixo volátil (lvb)	alto <i>rank</i>	C (antracito C)	
	semi-antracito (sa)		B (antracito B)	
	antracito (an)		A (antracito A)	
	meta-antracito (ma)			

O sistema introduzido pela norma ASTM baseia-se no poder calorífico superior para classificação dos carvões até betuminoso alto volátil A. A partir desta classe, o teor de matéria volátil é utilizado como critério de classificação dos carvões. Em contrapartida, a norma ISO baseia-se principalmente na refletância da vitrinita para classificação dos carvões, além dos teores de vitrinita e de cinzas.

A norma GOST 25543, desenvolvida na União Soviética, é utilizada como referência em estudos de coqueificação russos, ucranianos e cazaquistaneses. Embora essa norma não seja utilizada nas usinas brasileiras, ela é aplicada em trabalhos importantes relacionados a coprodutos, que são citados ao longo desta tese. Este sistema de classificação é baseado principalmente na refletância da vitrinita, teor de matéria volátil e poder calorífico. Outros parâmetros utilizados são as propriedades aglutinantes do carvão, como a espessura da camada plástica e índice de inchamento livre (THOMAS, 2020). Os carvões são classificados em 17 marcas, como mostra a Tabela 3.2. Conforme a classificação, os carvões das marcas B e A são ainda classificados em 3 grupos. A Tabela 3.2 também apresenta uma correlação aproximada com a norma ASTM D388.

Tabela 3.2 – Relações aproximadas da classificação de carvões minerais entre as normas GOST 25543 e ASTM D388

		GOST 25543 – 88	ASTM D388 – 23
<i>Brown coals</i>	<i>Brown (B)</i>	1B	ligB
		2B	ligA
		3B	subC
	<i>Long-Flame (D)</i>		subB
<i>Hard coals</i>	<i>Long-Flame-Gas (DG), Gas (G), Gas-Fat-Mearge (GZhO), Gas-Fat (GZh) e Fat (Zh)</i>		subA
			hvCb
	<i>Fat (Zh), Coking-Fat (KZh), Coking (K), Coking-Mearge (KO), Coking-Caking (KSN e KS) Mearge-Caking (OS) e Lean-Caking (TS)</i>		hvBb
			hvAb
			mvb
<i>Lean (T)</i>		lvb	
<i>Semi-anthracite (PA)</i>		as	
<i>Anthracites (A)</i>	1A		an
	2A		
	3A		ma

3.2 COQUEIFICAÇÃO

O processo de coqueificação consiste basicamente no aquecimento de carvões coqueificáveis na ausência de oxigênio e em baixas taxas de aquecimento até temperaturas elevadas, resultando na formação de gases (condensáveis e não condensáveis) e de um sólido denominado coque (KURAL, 1994). Existem dois processos principais de coqueificação: com recuperação de coprodutos (*by-products*) e sem recuperação de coprodutos (*non-recovery*). As coquearias sem recuperação podem aproveitar os gases para gerar energia elétrica e calor (*heat-recovery*). Este capítulo aborda a coquearia *by-products*, enquanto uma descrição detalhada do processo *non-recovery* e *heat-recovery* pode ser encontrado em livros-texto (RIZZO, 2009; TIWARI; SAXENA, 2019). Em 2017, coquearias *by-products* contribuíram com mais de 90% da produção mundial de coque (DÍEZ; GARCIA, 2019).

Uma bateria de coqueificação é um sistema composto de vários fornos verticais intercalados por paredes de aquecimento e câmaras de combustão, conforme mostrado na Figura 3.1. Este formato foi introduzido em meados de 1800 e seu projeto tem sido aprimorado ao longo dos anos (KURAL, 1994). A mistura de carvões é carregada pelo topo por cerca de 3 a 5 furos no teto dos fornos (RIZZO, 2009). Em um forno convencional, a mistura é carregada com granulometria de cerca de 80% abaixo de 3 mm e com um teor de umidade de 7 a 10% (DÍEZ; GARCIA, 2019). O aquecimento é realizado por dutos de aquecimento posicionados entre as câmaras de coqueificação, que usam gás de coquearia ou um gás misto como combustível (SHREVE; BRINK, 1977) e operam em temperaturas na faixa de 1150 e 1350 °C.

Figura 3.1 – Bateria de fornos de coqueificação em coquearia *by-products*

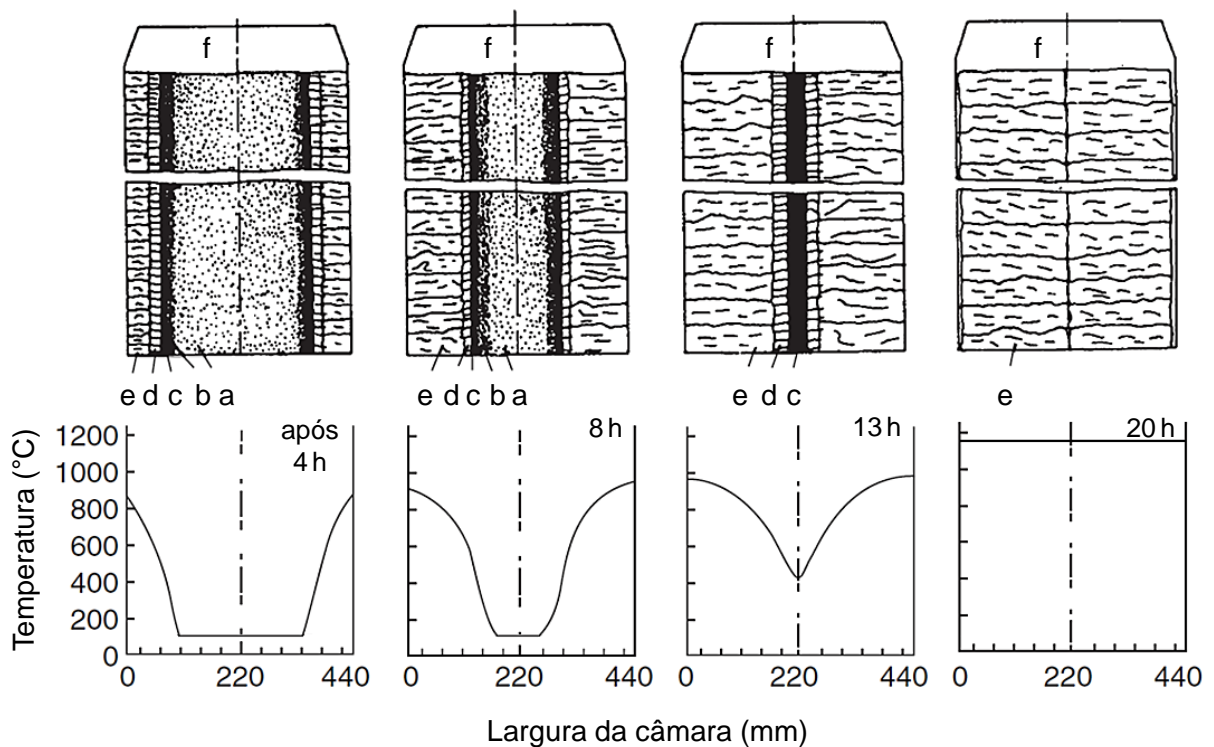


Fonte: Paul Wurth (2019)

Devido à pequena largura do forno em comparação a sua altura e comprimento, pode-se considerar o fluxo térmico como perpendicular às paredes de aquecimento (OSÓRIO, 1997). A largura da câmara é limitada, em cerca de 0,60 m, porque o coque é um material com baixa condutividade térmica e o centro da carga precisa ser adequadamente aquecido durante a coqueificação. A altura das câmaras é limitada pela resistência dos tijolos refratários, que devem suportar a pressão de coqueificação, ao passo que o comprimento é definido pela capacidade da máquina desenformadora associado a preocupação da integridade dos fornos durante o desenformamento (COUCH, 2001). Um tamanho típico de câmara de coqueificação é 0,45 a 0,60 m de largura, 4 a 8 m de altura e 12 a 18 m de comprimento (OSBORNE, 2013).

As etapas de transformação do carvão em coque durante o processo de coqueificação estão representadas esquematicamente na Figura 3.2. Após o enforamento, a carga rapidamente atinge a temperatura de evaporação da água, que evapora, migra para o interior da carga e condensa sob partículas frias. Como o processo ocorre continuamente, este mecanismo de transferência de calor mantém a carga a 100 °C até a chegada da frente de coqueificação (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

Figura 3.2 – Perfil esquemático do processo de coqueificação em coqueria *by-products*



- a) < 100 °C: Secagem da mistura de carvão;
- b) 100 – 350 °C: Estágio pré-plástico;
- c) 350 – 480 °C: Estágio plástico;
- d) 480 – 600 °C: Formação do semicoque;
- e) 600 – 1100 °C: Formação do coque;
- f) > 800 °C: Espaço livre sobre a carga.

Fonte: Babich et al. (2002)

Após a secagem do carvão, durante o estágio pré-plástico (< 350 °C), gases absorvidos (como N₂, CO₂ e CH₄) são liberados e a partir de 250 °C pequenas alterações estruturais ocorrem, com a remoção de grupos funcionais, quebra de ligações cruzadas e formação de pequenos poros (DÍEZ; GARCIA, 2019; OSBORNE, 2013).

Quando a mistura atinge a temperatura de 350 °C, inicia-se o estágio plástico, onde ocorre o amolecimento e inchamento dos carvões. Nessa etapa, a massa fluida gerada engloba os inertes presentes, integrando-os à estrutura. A fusão observada é uma sobreposição de vários fenômenos: amolecimento físico, formação de alcatrões devido a reações de craqueamento, volatilização de uma fração dos alcatrões e a solvólise² do carvão devido ao alcatrão presente (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Nesta fase ocorre a quebra de ligações cruzadas e ruptura de ligações C–H e C–C, dando origem a radicais livres, rearranjos moleculares e reações Diels-Alder, além de outras reações (CYPRES, 1987). Como resultado, há uma geração acentuada de gases e hidrocarbonetos aromáticos que compõem o alcatrão primário.

Os voláteis desprendidos durante as transformações químicas são liberados majoritariamente (cerca de 70 – 90%) através das fissuras nas camadas de semicoque e coque e depois ascendem pelo espaço entre o coque e a parede quente (DÍEZ; GARCIA, 2019). Apenas uma pequena parte dos voláteis migram para o centro do forno, onde impregnam as partículas de carvão de forma similar ao processo de evaporação de água descrito anteriormente.

Durante a passagem dos vapores ao longo da parede quente e pelo espaço vazio sobre a carga de carvão, o alcatrão primário sofre reações de craqueamento, ou reações secundárias, que tem como resultado uma diminuição de seu rendimento acompanhado por alterações na sua composição e propriedades. As reações de craqueamento, como desalquilação, desidrogenação e desidroxilação de fenóis, também são a causa do aumento de aromaticidade, destruição de hidrocarbonetos alifáticos, diminuição da concentração de fenóis e da proporção de aromáticos substituídos (CYPRES, 1987). O alcatrão secundário produzido também é chamado de alcatrão de alta temperatura.

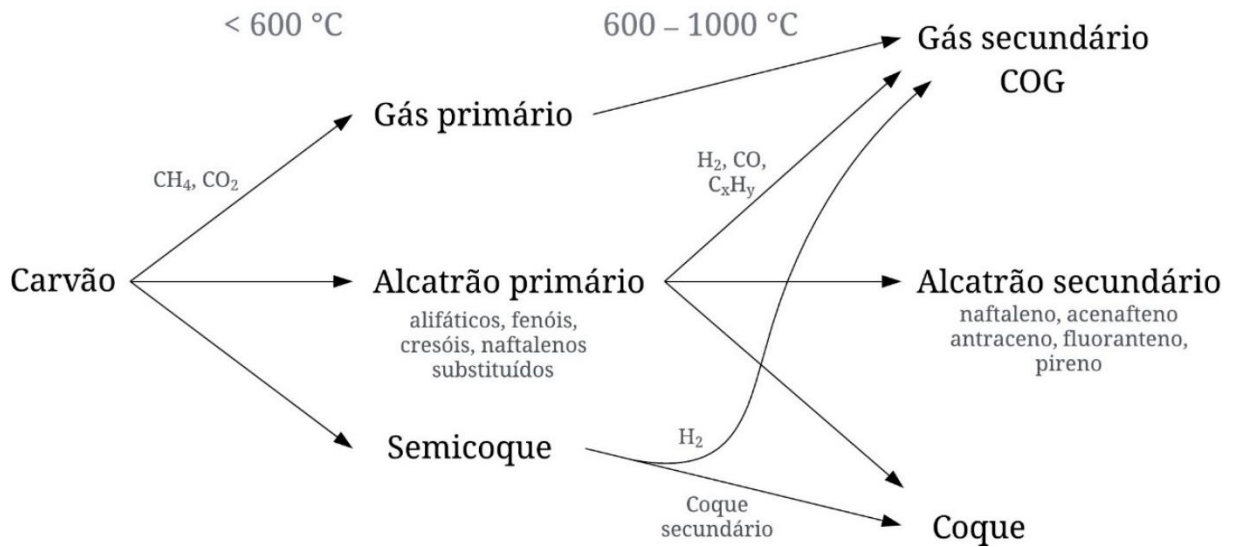
O estágio plástico encerra-se com a solidificação irreversível da massa plástica em cerca de 500 – 600 °C e formação do semicoque. No estágio pós-plástico, acima de 600 °C, ocorre o crescimento das camadas grafíticas no sólido formado, que é acompanhado pela liberação de hidrogênio (DÍEZ; GARCIA, 2019). Nesta etapa são formadas trincas devido à contração da massa sólida (OSBORNE, 2013). A etapa final do processo de coqueificação (800 – 1100 °C)

²refere-se a solubilização de uma parcela do carvão mineral causando um inchamento em sua estrutura e formando uma espécie de suspensão coloidal (LOISON; FOCH; BOYER, 1989).

é responsável pela consolidação e estabilização da estrutura do coque (DÍEZ; GARCIA, 2019).

A Figura 3.3 apresenta um esquema da distribuição e transformação dos produtos ao longo da coqueificação. Observa-se que as reações secundárias sofridas pelo alcatrão não apenas modificam sua composição e propriedades, mas também geram gases combustíveis e coque secundário.

Figura 3.3 – Transformação dos produtos ao longo da coqueificação

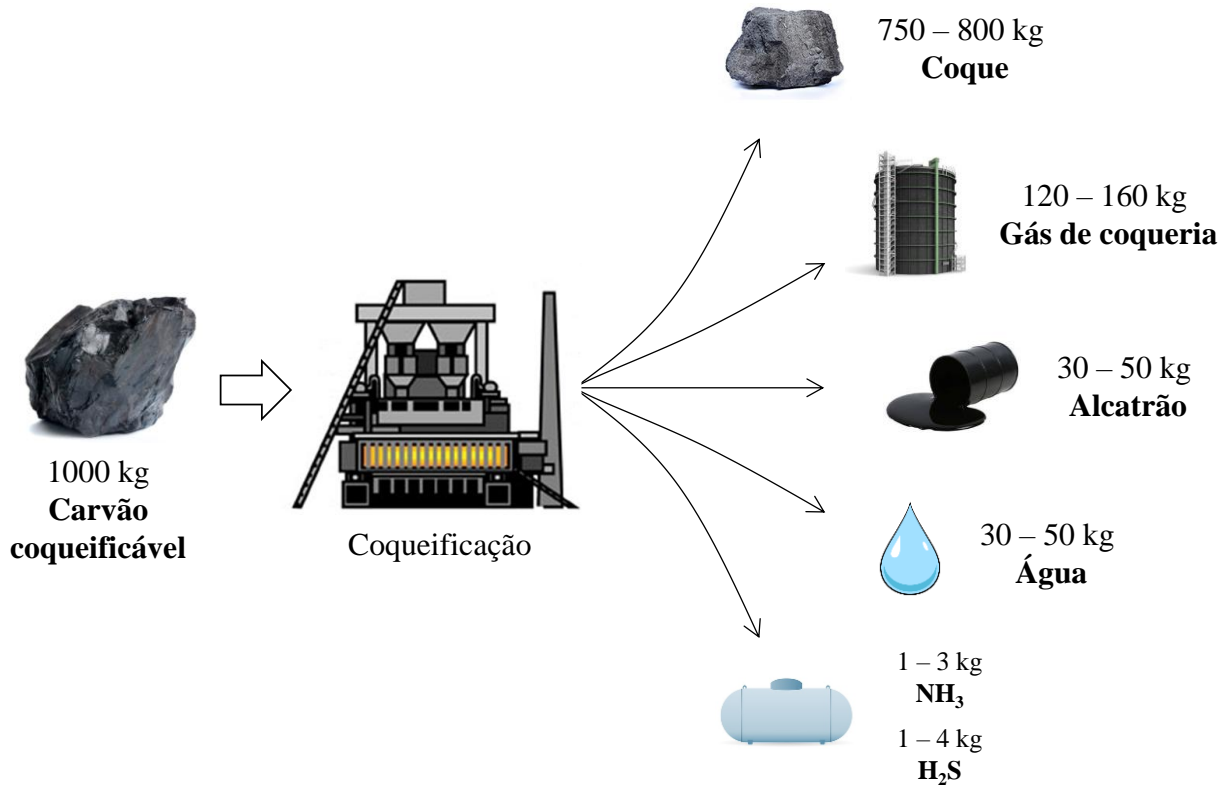


Fonte: adaptado de Tiwari e Saxena et al. (2019)

O processo de coqueificação tem duração típica na faixa de 12 a 20 h (KABE et al., 2004). Após o término do ciclo o coque é desenformado com auxílio de uma máquina desenformadora. Neste procedimento, as duas portas da câmara de coqueificação são abertas e um êmbolo empurra o coque para fora da câmara pela porta contrária (RIZZO, 2005). O coque incandescente é encaminhado para o resfriamento, também chamado de apagamento ou extinção, que normalmente é realizado com água (CWQ – *coke wet quenching*) embora a tecnologia de apagamento a seco (CDQ – *coke dry quenching*) tem sido introduzida com objetivo recuperação de energia e de melhoria na qualidade do coque.

A Figura 3.4 apresenta o balanço de massa típico das coquearias *by-products*. Enquanto o coque é o produto principal e majoritário, dois coprodutos se destacam: gás de coqueria e alcatrão. Água também é produzida em quantidades consideráveis, porém, não representa um produto de valor e, portanto, não é recuperada. Amônia e sulfeto de hidrogênio são contaminantes do gás de coqueria que precisam ser removidos por questões técnicas e ambientais. Mesmo assim, após removidos e transformados em produtos de interesse, acabam ganhando interesse econômico. Os produtos e os processos envolvidos são descritos na sequência deste capítulo.

Figura 3.4 – Balanço de massa típico em coquearias *by-products*



Fonte: Granda et al. (2014), Moral et al. (2022) e Shreve e Brink (1977)

3.2.1 Coque

O coque metalúrgico é um material carbonoso macroporoso de alta resistência produzido pela carbonização de carvões de *rank* específico, ou de misturas de diferentes carvões (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002). Embora as propriedades possam variar consideravelmente dependendo da mistura coqueificável, valores de referência para análise imediata são: 86% de carbono fixo, 2% de matéria volátil e 12% de cinzas (LEGEMZA; FRÖHLICHOVÁ; FINDORÁK, 2019; WANG et al., 2022). A maior parte do ferro bruto líquido é produzido por meio de altos-fornos, tradicionalmente utilizando coque metalúrgico como o principal agente redutor (KUMAR; PATIDAR; KOSHTI, 2018).

O alto-forno é um reator químico vertical que opera em fluxo contracorrente utilizado para a produção de ferro-gusa. A carga ferrosa é carregada pelo topo juntamente com o coque e fundentes e atravessa o reator em fluxo descendente. Ao atravessar o forno a carga é aquecida pelo gás ascendente e os óxidos de ferro são reduzidos. O metal é vazado na forma líquida na zona inferior do reator (KUMAR; PATIDAR; KOSHTI, 2018). Na produção de ferro-gusa em altos-fornos o coque apresenta as seguintes funções (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002; GAVEL, 2017):

- a) como combustível, fornece energia para suprir as reações endotérmicas de redução e fornece energia para fusão da escória e ferro metálico;
- b) como agente de redução, produz gases (monóxido de carbono e hidrogênio) para a redução dos óxidos de ferro;
- c) como um suporte permeável, ele atua como o único material sólido na parte inferior do forno, suportando toda a carga. Nessa região o coque fornece uma matriz permeável para que os gases quentes atravessem a carga e para que a escória e o metal escoem até o cadinho, e;
- d) como fonte de carbono, o coque atua como carburador do ferro reduzido. O aumento do teor de carbono no ferro líquido diminui a temperatura de fusão do metal, reduzindo o consumo de energia para fusão.

Os parâmetros mais importantes do coque, que devem ser monitorados para assegurar uma operação adequada do alto-forno, são: tamanho de partícula, teor de cinzas, teor de enxofre, resistência mecânica, índice de reatividade (CRI – *coke reactivity index*) e resistência mecânica após reação (CSR – *coke strength after reaction*) (BAZALUK et al., 2022; RIZZO, 2009). O teste de CRI tem como objetivo simular a perda de carbono devido a reação de Boudouard, ao passo que o teste de CSR tem como objetivo quantificar a susceptibilidade do coque em se fragmentar em partículas menores após a reação de Boudouard (RIZZO, 2009).

3.2.2 Recuperação dos coprodutos a partir do gás de coqueria bruto

Em uma coqueria *by-products*, os vapores gerados na coqueificação são resfriados por contato direto com uma solução contendo amônia (RAZZAQ; LI; ZHANG, 2013) e encaminhados para planta de coprodutos para obtenção dos seguintes produtos: alcatrão, gás de coqueria e licor amoniacal recuperado. Somados, esses produtos representam cerca de 20 a 25% do carvão coqueificável alimentado (GRANDA et al., 2014). Como os fornos de coqueificação são operados de forma contínua e os ciclos de cada forno são iniciados em diferentes tempos, as correntes brutas são fornecidas para planta de coprodutos sem variações significativas na composição (SHREVE; BRINK, 1977).

Historicamente, alcatrão e gás de coqueria foram classificados como subprodutos da produção de coque metalúrgico, refletindo uma visão de menor valor agregado. No entanto, com a evolução das políticas de gestão de materiais e resíduos, a terminologia tem sido continuamente atualizada para coprodutos, refletindo também uma mudança na percepção de

seu valor econômico e funcional para a usina. Desta forma, o termo coprodutos foi adotado neste trabalho para se referir a alcatrão e gás de coqueria.

A Figura 3.5 apresenta um fluxograma típico do processo de recuperação de alcatrão e gás de coqueria em coquerias *by-products*. O gás de coqueria bruto sai da câmara de coqueificação através de um tubo de ascensão revestido com refratário e entra em um tubo sifão, conhecido como “pescoço de ganso” (*gooseneck*) que se conecta ao coletor principal de gás por uma válvula (SUNDHOLM et al., 1999). O mesmo coletor principal atende a toda bateria, passando por cima de todos os fornos, paralelamente à bateria. Neste coletor o gás bruto em elevada temperatura (~850 °C) é resfriado por aspensão de licor amoniacal³ até temperaturas inferiores a 85 °C, suficiente para ser encaminhado para o resfriador primário.

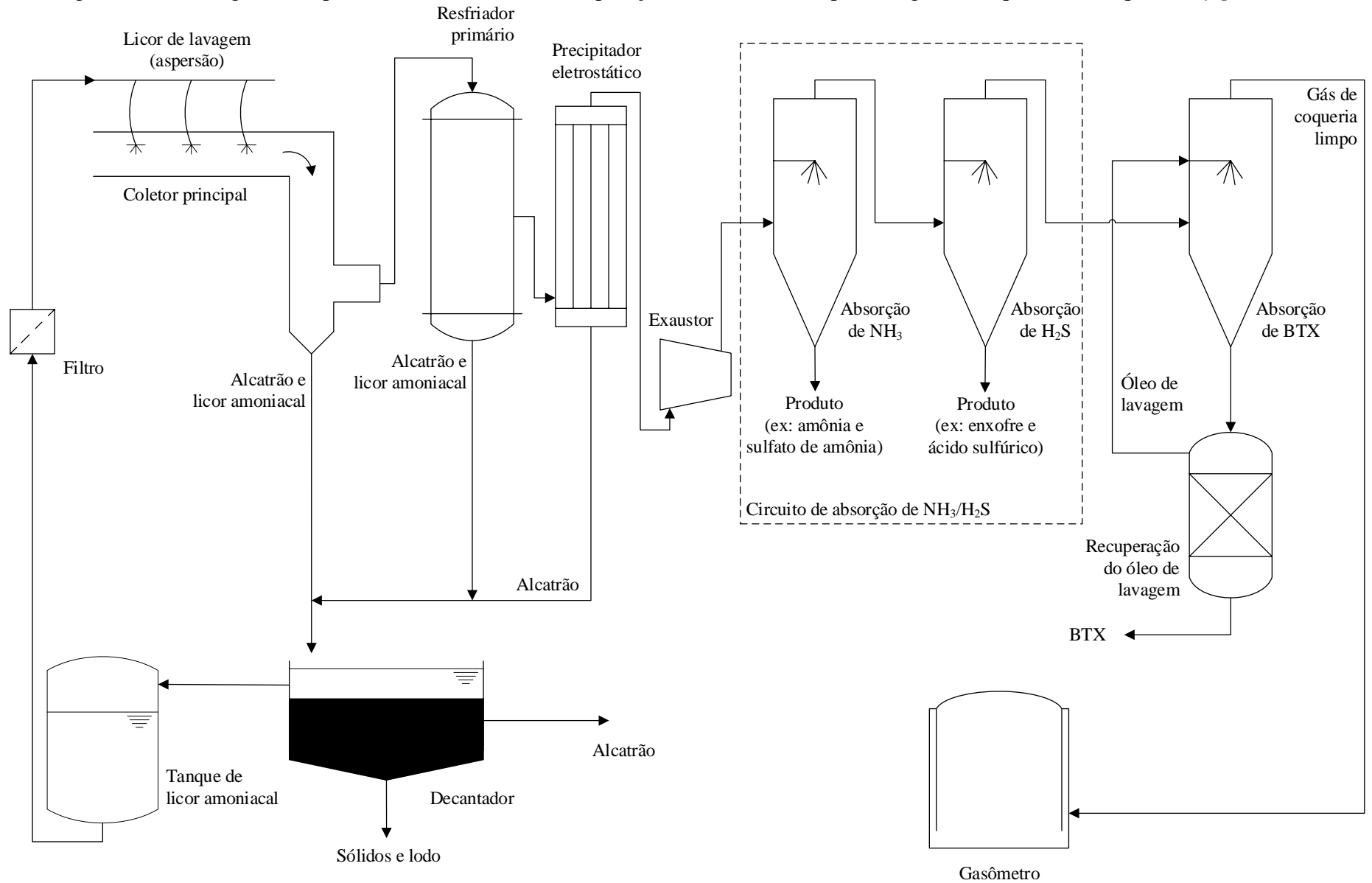
O gás sai do coletor saturado em água, uma vez que é resfriado pela evaporação adiabática de uma pequena parte do licor (SATYENDRA, 2014). Utiliza-se uma quantidade de licor maior do que a necessária para o resfriamento, de forma que uma fração não evaporada produza uma corrente líquida para arrastar os produtos condensados ao longo do coletor principal de gás.

No resfriador primário, o gás é então resfriado a temperaturas abaixo de 35 °C, proporcionando a condensação de mais uma parte do alcatrão e da maior parte da água contida no gás (WRIGHT, 2005). A montante do exaustor, um precipitador eletrostático é utilizado para remoção dos aerossóis de alcatrão do gás de coqueria (MORAL et al., 2022). Conforme ilustrado na Figura 3.5 o condensado, composto por licor amoniacal e alcatrão, é encaminhado para separação em tanques de decantação. O licor amoniacal é recuperado como fase superior ao passo que o alcatrão é recuperado como fase mais densa e encaminhado para a planta de destilação. O decantador também serve para sedimentação dos materiais sólidos finos carregados com o alcatrão.

Após a remoção do alcatrão o gás é encaminhado para um circuito de remoção de amônia e sulfeto de hidrogênio, composto por processos comerciais bem estabelecidos (MORAL et al., 2022). Frequentemente é necessário um estágio adicional de resfriamento a jusante dos exaustores chamado de resfriamento secundário ou resfriamento final, uma vez que os processos de purificação são projetados para operar ligeiramente acima da pressão atmosférica e a temperatura ambiente.

³o licor amoniacal é produzido na própria coqueificação em rendimentos na faixa de 120 a 130 L·t_{carvão}⁻¹ a partir da umidade adicionada a carga e também a água gerada nas reações de pirólise. Essa corrente aquosa contém amônia como principal composto dissolvido, tipicamente em concentrações na faixa de 5 a 6 g·L⁻¹, além de diversas outras espécies como fenóis, bases de alcatrão (piridina, quinolina, etc.), sulfetos e cianetos (WRIGHT, 2005).

Figura 3.5 – Fluxograma de processos do sistema de recuperação de alcatrão e limpeza do gás de coqueria em coquearias *by-products*



Fonte: adaptado de Satyendra (2014)

A amônia (NH_3) é um gás alcalino, frequentemente associado a problemas de corrosão na planta de recuperação. Desta forma, deve ser removida do gás de coqueria assim que possível. A amônia está presente no gás de coqueria em concentrações na faixa de 6 a 8 $\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Três principais processos são utilizados:

- a) processo sulfato de amônia: neste processo, ácido sulfúrico diluído é utilizado para absorver a amônia levando a formação de sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), que é recuperado por cristalização e comercializado como produto (MORAL et al., 2022);
- b) processo Phosam: neste processo, ácido fosfórico (H_3PO_4) é utilizado para a absorção da amônia levando a formação de fosfatos de amônio ($(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$, $x = 1 - 3$) (SATYENDRA, 2014). A amônia é recuperada dessa solução por arraste com vapor de água e, posteriormente, a água e a amônia são separadas por destilação para produção de NH_3 anidra (WRIGHT, 2005), e;
- c) processo de lavagem com água: neste processo a amônia é absorvida por água, em fluxo contracorrente, em uma torre recheada ou por aspersão. A solução rica em amônia ($5 - 8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) é então recuperada e tratada de forma similar ao descrito no item anterior (TIWARI; SAXENA, 2019).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás ácido que, além de causar problemas de corrosão e formação de depósitos em tubulações e equipamentos (EKGAUZ; POKRISHKIN; DEMENTEVA, 2023), também contribui para a formação de SO_x na combustão do gás de coqueria. Desta forma, ele deve ser removido para que as exigências ambientais sejam atingidas. O sulfeto de hidrogênio está presente no gás de coqueria em concentrações na faixa de 4 a 10 $\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Existem 3 tipos de processos para remoção do H_2S :

- a) processos de oxidação a seco: neste processo, o H_2S é absorvido por um sólido, como hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), por exemplo, para formação de sulfeto de ferro III (Fe_2S_3) (TIWARI; SAXENA, 2019). Posteriormente, o Fe_2S_3 é oxidado na presença de uma pequena quantidade de oxigênio para produção de enxofre elementar e recuperação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Outros sólidos podem ser utilizados para remoção, como óxido de zinco. Esses processos eram amplamente adotados no passado, mas têm perdido espaço devido à redução de sua viabilidade econômica (MOHIT et al., 2013);
- b) processos de oxidação a úmido: nestes processos o H_2S é absorvido por uma solução de lavagem e oxidado a enxofre elementar, que é removido por filtração. Os processos a úmido utilizam um catalisador para promover a reação de oxidação do

sulfeto para enxofre elementar. Várias configurações podem ser utilizadas para o processo. Uma das mais utilizadas é a absorção com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e oxidação com metavanadato de sódio (NaVO_3) (TIWARI; SAXENA, 2019), e;

c) processos de absorção/arraste: estes processos ocorrem em basicamente 3 etapas: i) absorção do H_2S por uma solução; ii) arraste (remoção) do H_2S da solução absorvedora e iii) conversão do H_2S em enxofre elementar ou ácido sulfúrico (REMUS et al., 2013). Em uma das configurações mais comuns, o processo é operado com uma solução absorvente à base de carbonato de potássio (K_2CO_3) ou com licor amoniacal. Nesse último caso, frequentemente integrado ao sistema de remoção de NH_3 .

3.2.2.1 Gás de coqueria

O gás de coqueria (COG – *coke oven gas*) é produzido com rendimento mássico de cerca de 15 a 20%, representando uma produção de 350 a 430 $\text{Nm}^3 \cdot \text{t}_{\text{coque}}^{-1}$ (HUIZHONG; XIUQING, 2012). A China, com produção anual de cerca de 200 bilhões de metros cúbicos, corresponde a mais da metade da produção mundial de COG (REN et al., 2022). A Tabela 3.3 apresenta a composição típica e algumas propriedades importantes do COG.

Tabela 3.3 – Composição e propriedades típicas do gás de coqueria

Propriedade	Valor
Composição	
H_2	55 – 60
CH_4	23 – 27
CO	5 – 8
CO_2	1 – 2
N_2	3 – 6
C_2H_4	1 – 1,5
C_2H_6	0,5 – 0,8
C_3H_6	< 0,07
Densidade ($\text{kg} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	0,35 – 0,50
Poder calorífico inferior ($\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	16 – 20
Poder calorífico inferior ($\text{kcal} \cdot \text{Nm}^{-3}$)	3800 – 4800

Fonte: Bermúdez et al. (2013) e Moral et al. (2022)

Na indústria siderúrgica o gás de coqueria é utilizado para aquecimento dos fornos de coqueificação (GRANDA et al., 2014) e também em outras aplicações integradas ao processo de fabricação de aço, como no processo de laminação e geração de energia elétrica (RAZZAQ; LI; ZHANG, 2013). A importância energética do gás de coqueria também é dada pelo seu elevado poder calorífico inferior quando comparado a outros gases disponíveis na indústria siderúrgica, como gás de alto-forno ($3 - 5 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$) e gás Linz-Donawitz ($7 - 9 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$) (RIZZO, 2009). Frequentemente estes gases são misturados para atender a demanda energética dos diferentes processos.

Apesar de sua aplicação como combustível, alguns autores reportam que devido a elevada produção e sua subutilização, uma parcela excedente do COG produzido é queimado e liberado para atmosfera (CHEN et al., 2022; GUO et al., 2008; REN et al., 2022). Desta forma, estudos recentes buscam novas rotas para aplicação de COG com objetivo de redução de emissões de carbono e melhor aproveitamento econômico do coproduto.

O uso de combustíveis contendo hidrogênio nos altos-fornos tem ganhado destaque nos últimos anos, principalmente devido à sua capacidade de reduzir as emissões de CO_2 , uma vez que a redução com hidrogênio resulta na formação de água (RAHMATMAND et al., 2023). Neste contexto, o COG tem sido estudado para injeção nas ventaneiras devido a sua alta concentração de hidrogênio e disponibilidade dentro do parque siderúrgico (LI et al., 2022). Além de contribuir com a redução da emissão de CO_2 , a injeção de COG também promove redução no consumo de coque. Apesar disso, a injeção de COG nas ventaneiras causa uma diminuição na temperatura de chama (LONG et al., 2016) e do gás de topo (MAURET et al., 2023), fatores que limitam a sua injeção. Além disso, à medida que a taxa de injeção de COG aumenta, a eficiência de sua utilização e a taxa de substituição dos combustíveis carbonáceos diminuem (LI et al., 2022).

Devido ao menor potencial de redução por hidrogênio nas zonas inferiores do alto-forno, estudos sugerem a injeção de gás de coqueria através de ventaneiras auxiliares na base da região da cuba (HIGUCHI et al., 2021). Essa abordagem é defendida como a mais atrativa para maximizar a redução indireta (LI et al., 2022). Entretanto, a injeção do COG na cuba pode resultar na deposição de carbono devido ao craqueamento do metano presente no gás (ZHAO et al., 2020). Esse carbono depositado leva a problemas de permeabilidade no reator. Para contornar o problema, o COG deve ser reformado para converter o metano e enriquecer o gás com hidrogênio, atingindo concentrações de até 80%. O gás de coqueria reformado (RCOG – *reformed coke oven gas*) pode ser produzido por diferentes processos, como reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial.

Embora a literatura aponte uma série de benefícios na injeção de COG, os estudos são baseados em modelos que simulam condições operacionais, geométricas e de materiais específicos (RAHMATMAND et al., 2023). Desta forma, mais estudos são necessários para uma compreensão mais abrangente do efeito da adição de COG no desempenho dos altos-fornos. Mesmo assim, siderúrgicas como a ArcelorMittal Asturias (Espanha) (WEIGH, 2021) e ROGESA (Alemanha) (PAUL WURTH, 2020) já utilizam a tecnologia de injeção COG pelas ventaneiras de seus altos-fornos.

Outras aplicações do COG incluem desde a separação de hidrogênio marrom por PSA (CHEN et al., 2022) até o uso de COG na produção de metanol (RAZZAQ; LI; ZHANG, 2013), gás natural sintético (REN et al., 2022) e dimetil éter (DME) (PARK et al., 2021). Entretanto, os processos de síntese demandam razões H_2/CO específicas, usualmente próximas a 2, exigindo desta forma um ajuste na composição do COG. Contudo, o gás com elevada razão H_2/CO pode ser usado com gás redutor para produção de ferro de redução direta (CHEN et al., 2022; RAZZAQ; LI; ZHANG, 2013).

Ekgauz e Grishan (2022) realizaram uma avaliação dos impactos ambientais da extração de hidrogênio do COG, além de investigarem os efeitos no poder calorífico do gás. A extração de hidrogênio em um COG com composição semelhante à apresentada na Tabela 3.3 resultaria em um aumento de $170 \text{ kJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ($40,5 \text{ kcal}\cdot\text{Nm}^{-3}$) no poder calorífico inferior para cada 1 % vol de redução da concentração de hidrogênio no COG. Esse aumento no poder calorífico está relacionado ao aumento da concentração dos hidrocarbonetos, principalmente metano. Como consequência, Ekgauz e Grishan (2022) observaram que a extração de hidrogênio resulta em um aumento nas emissões de dióxido de carbono na combustão do COG. Na extração completa do hidrogênio, o aumento nas emissões alcançaria 60%.

Ren et al. (2022) avaliaram o uso de gás de coqueria para três rotas: metanol, hidrogênio e gás natural sintético. A avaliação foi conduzida usando as ferramentas de análise do ciclo de vida e de custo do ciclo. Os autores concluíram, a partir das ferramentas de análise, que a rota de separação de hidrogênio apresenta o menor impacto econômico e ambiental. Além disso, comparado a combustão do COG, as rotas avaliadas resultam em reduções na emissão de carbono de 64, 81 e 52% para produção de metanol, hidrogênio e gás natural, respectivamente.

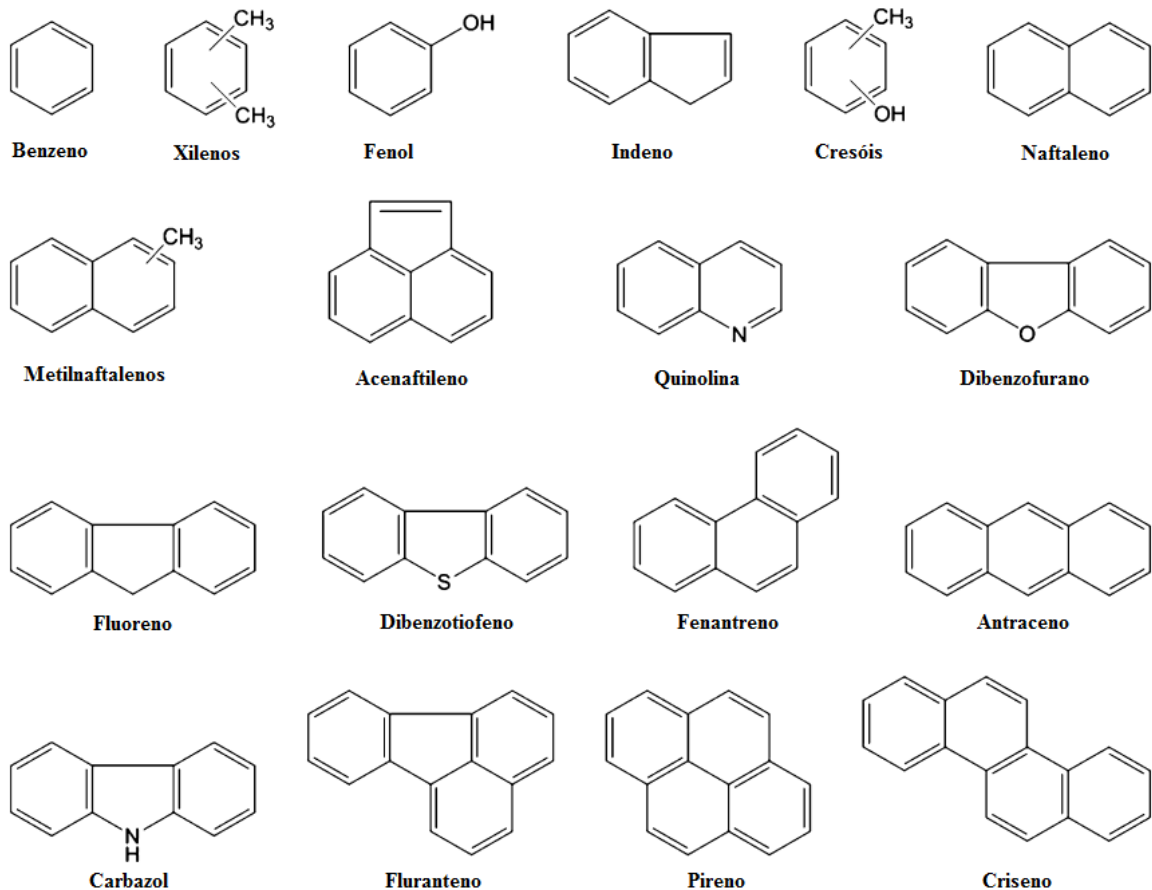
3.2.2.2 Alcatrão

O alcatrão é produzido na coqueificação com rendimento de cerca de 3 a 5% do carvão alimentado, sendo também conhecido como alcatrão de alta temperatura (HTCT – *high*

temperature coal tar), devido à elevada temperatura em que ocorre a coqueificação. O HTCT é uma mistura complexa de diversos compostos orgânicos condensáveis, estimados em mais de 10000, e com diversas funcionalidades e massas moleculares. Predominantemente, o alcatrão é composto por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH – *polycyclic aromatic hydrocarbons*) e compostos heterocíclicos (DÍEZ; GARCIA, 2019). O alcatrão também contém partículas insolúveis, ricas em carbono, formadas pelo craqueamento do alcatrão nos fornos de coqueificação. Estes materiais são insolúveis mesmo em solventes orgânicos fortes, como a quinolina, e por esse motivo são chamados de materiais insolúveis em quinolina (MIQ).

O alcatrão produzido na coqueificação apresenta como propriedades típicas uma alta densidade ($1,18 - 1,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), baixo teor de cinzas ($< 0,1\%$) e elevada viscosidade. Estima-se que são produzidas cerca de 20 milhões de toneladas de alcatrão por ano (MAJKA; TOMASZEWICZ; MIANOWSKI, 2018). Devido à sua composição, o alcatrão é considerado uma matéria-prima de grande importância para a indústria carboquímica (GRANDA et al., 2014). Os PAH identificados no alcatrão apresentam de 2 a 15 anéis aromáticos. A Figura 3.6 apresenta alguns compostos aromáticos representativos do alcatrão produzido na coqueria.

Figura 3.6 – Compostos representativos do alcatrão produzido em coqueria *by-products*



Fonte: Granda et al. (2014)

Os métodos tradicionais de processamento do alcatrão envolvem a destilação do alcatrão bruto, para posterior separação e refino das frações destiladas para obtenção de produtos químicos leves, como BTX (benzeno, tolueno e xileno) e naftaleno (KONG et al., 2016). Independente do processo comercial de destilação utilizado, o alcatrão é separado pelas indústrias em seis frações: óleo leve ($< 170\text{ }^{\circ}\text{C}$), óleo carbólico ($170 - 210\text{ }^{\circ}\text{C}$), óleo naftalênico ($210 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$), óleo creosoto ($230 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), óleo antracênico ($300 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) e piche ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) (KOZLOV et al., 2022; LEI et al., 2020).

No entanto, com os métodos de processamento tradicionais, os rendimentos dos produtos químicos leves são baixos, enquanto os componentes pesados, como o piche, são produzidos com rendimentos acima de 50% (DÍEZ; GARCIA, 2019). O óleo naftalênico, é uma das frações que atualmente gera maior interesse econômico. Isso ocorre porque o óleo naftalênico é composto principalmente de naftaleno ($\sim 60\%$), que é a base para a síntese de diversos produtos químicos e intermediários em diferentes setores industriais (GRANDA et al., 2014). O naftaleno compõe cerca de 10% do alcatrão bruto (ZANDER, 1995).

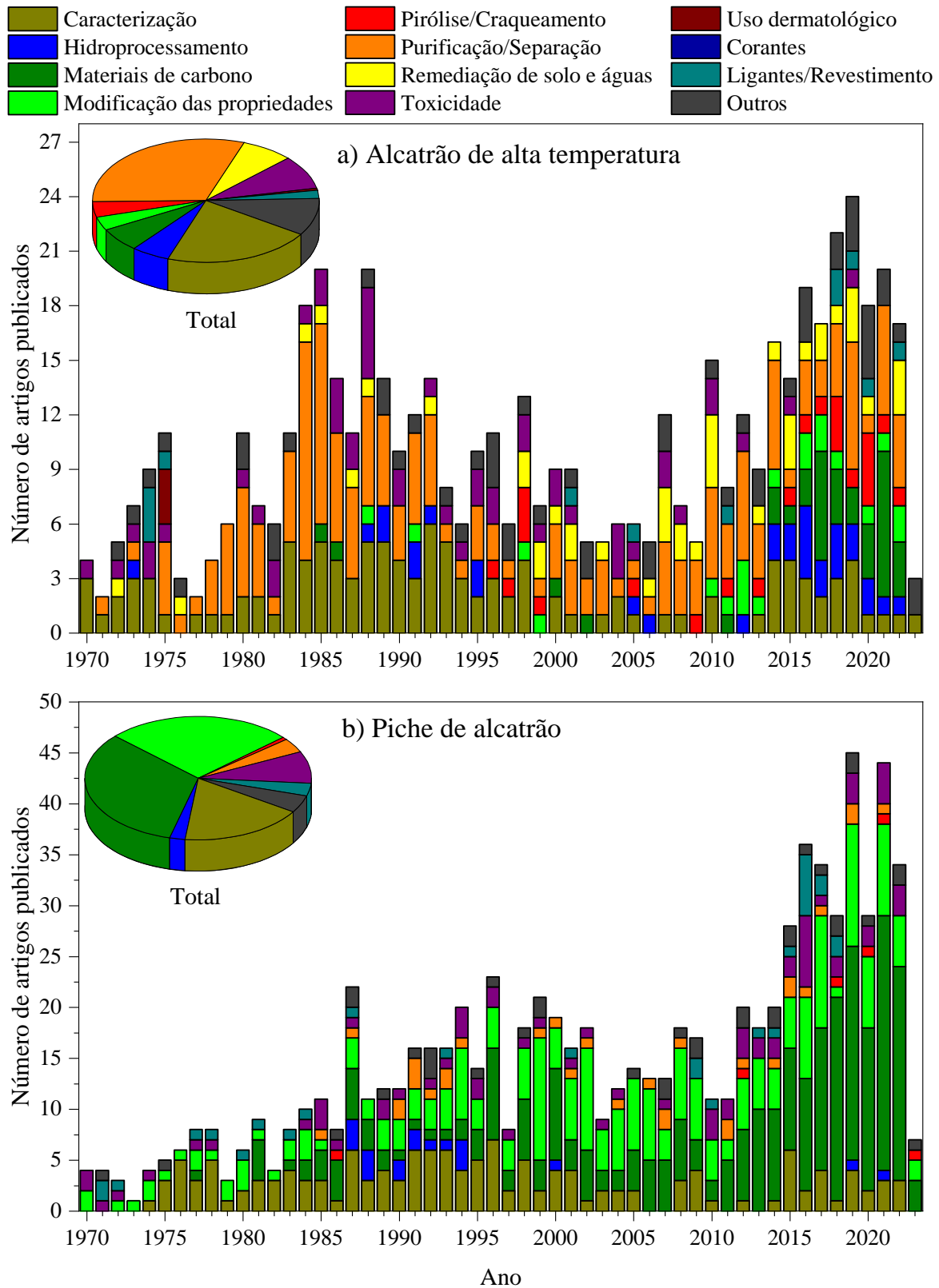
O alcatrão tem sido reconhecido como uma valiosa fonte de compostos aromáticos a partir do carvão, e desta forma, mais importante do que um mero subproduto da fabricação de coque (DÍEZ; GARCIA, 2019). Além disso, o alcatrão é um coproduto que apresenta impactos importantes nas questões econômicas das plantas siderúrgicas (TIWARI et al., 2014b). Sendo assim, torna-se necessário além do conhecimento de sua composição e rendimento, a busca por métodos alternativos de processamento de alcatrão na direção do aumento do rendimento das frações de óleo desejadas. Os processos para conversão de alcatrão em óleo leve por meio de craqueamento catalítico têm sido alvo de diversos estudos (KONG et al., 2016; XIE et al., 2017; YAN et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

Devido à sua versatilidade, o alcatrão encontra aplicações em diversas áreas da indústria, ao mesmo tempo que pesquisas visam introduzi-lo em novas áreas. Desta forma, fez-se necessário nesta tese um levantamento sistemático de artigos para compreensão da vasta área de aplicação deste coproduto da coqueificação. A metodologia detalhada deste levantamento é descrita por Manera et al. (2023). Dentro os 2477 trabalhos encontrados, apenas os dados referentes ao alcatrão de alta temperatura (565 estudos – 22,5%) e ao piche de alcatrão (826 estudos – 32,8%), que estão relacionados ao processo de coqueificação, foram selecionados para discussão. Outras categorias são discutidas em Manera et al. (2023).

A Figura 3.7 mostra como as áreas de estudo estão distribuídas ao longo dos últimos 50 anos para o alcatrão de alta temperatura (Figura 3.7a) e piche (Figura 3.7b). Destaca-se que, do total de 2.477 trabalhos encontrados, apenas 17 (0,7%) tiveram participação de instituições

brasileiras. Ao analisar especificamente os trabalhos sobre alcatrão de alta temperatura e piche de alcatrão, esse número é ainda menor, com apenas 5 artigos.

Figura 3.7 – Número de artigos publicados por área de estudo e por ano em a) alcatrão de alta temperatura e b) piche de alcatrão



Fonte: Manera et al. (2023)

Quanto ao HTCT, a Figura 3.7a mostra que a maior parcela de estudos está relacionada a estudos de separação e purificação. A importância do alcatrão como fonte de produtos químicos de valor agregado é amplamente reconhecida. Muitos dos compostos obtidos a partir de alcatrão não são fornecidos pela indústria petroquímica (GAO et al., 2019), como carbazol, quinolina e tiofeno (LI; SUZUKI, 2010). Estudos nesta área abordam principalmente a separação de compostos, como fenóis (TING et al., 2012), indol (KIM, 2019), pirrol (GAO et al., 2019), carbazol (CHEN et al., 2019) e hidrocarbonetos aromáticos condensados (como naftaleno, antraceno, fluoranteno) (LI et al., 2021a; LI et al., 2013; PAVLOVICH, 2012). Além disso, são estudados processos complementares a destilação tradicional, como separação por membranas (SHIMADA et al., 2013) e extração com solventes (YAN et al., 2020).

Os estudos voltados a caracterização do HTCT ocupam a segunda maior área de estudo. Em um estudo recente, Ma et al. (2019) investigaram a composição das 5 correntes obtidas na destilação do HTCT. A metodologia de caracterização inclui extração com diclorometano em meio ácido e básico seguida por análise em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas. Foram identificados 403 compostos nas frações analisadas neste trabalho. Enquanto as áreas de purificação/separação e caracterização representavam a maior parte dos estudos em HTCT nos primeiros 30 anos avaliados, elas têm diminuído sua participação nos últimos anos. Esse comportamento ocorreu devido ao surgimento de outras áreas de estudo como pirólise/craqueamento, hidroprocessamento e materiais de carbono.

A Figura 3.7b mostra que mais da metade dos estudos em CTP estão concentrados nas áreas de materiais de carbono e modificação de suas propriedades. Os requisitos de qualidade do piche são cada vez mais exigentes devido à otimização dos processos de produção e também ao desenvolvimento de novos materiais de carbono de alto desempenho a partir de piche (SEMENOVA et al., 2012b). Os estudos de adequação das propriedades do piche abordam desde processos, como tratamento por ultrassom (BARNAKOV et al., 2016) e oxidação com ozônio (SEMENOVA et al., 2012a), até estudos de incorporação de resíduos, como resíduos de borracha (BARNAKOV et al., 2018), resíduos de poliamida (MAKOMASKI, 2019) e piche de alcatrão de biomassa (LI et al., 2020).

A grande participação de estudos em materiais de carbono observada na Figura 3.7b demonstra o crescente interesse no desenvolvimento desses materiais. Além disso, observou-se uma mudança no perfil de pesquisa dessa área ao longo dos anos. Enquanto os trabalhos buscavam quase exclusivamente materiais tradicionais (como fibras de carbono, coques e eletrodos) até 2010, observou-se um crescente interesse em materiais de alto valor agregado nos últimos 10 anos. Em 2022, materiais avançados (como grafeno, espumas de carbono e

eletrodos para supercapacitores) representaram cerca de 90% dos estudos realizados.

Por fim, a partir do mapeamento de estudos levantado foram observadas algumas direções para as pesquisas futuras em alcatrão e piche, contemplando materiais de carbono, hidroprocessamento, pirólise/craqueamento, além dos tradicionais estudos de obtenção de produtos químicos com elevado valor agregado. A indústria carboquímica também aparece como uma potencial fornecedora de matéria-prima para produção de materiais de engenharia baseados em carbono (MANERA et al., 2023).

3.3 COMPOSIÇÃO DA MISTURA COQUEIFICÁVEL

Os coques metalúrgicos são produzidos a partir da misturas de diferentes carvões coqueificáveis e o teor de participação de cada carvão afeta tanto o rendimento como também a qualidade do coque produzido (KOSKELA et al., 2023). A utilização de misturas de carvões de diferentes origens e qualidades é um exercício regular na indústria (GHORAI et al., 2021). De acordo com Sharma e Tiwari (2023), é comum que as misturas industriais incluam carvões betuminosos baixo, médio e alto voláteis.

O estudo do desenvolvimento e comportamento de misturas coqueificáveis tem a finalidade principal de atender os requisitos de qualidade exigidos pelo alto-forno (GUO et al., 2022). Além disso, as decisões devem levar em consideração o custo e a preservação da vida útil da bateria (SUNDHOLM et al., 1999). Dada a complexidade de todos os fatores que influenciam o processo, as ferramentas de valor em uso (VIU – *value in use*) têm se tornado decisivas na produção de coque com qualidade adequada e custo ideal. O VIU está relacionado com o incentivo econômico para selecionar um carvão em detrimento de outro, com base em potenciais benefícios econômicos, e permite decidir a variação do preço e categorização do carvão através de um sistema de descontos e sobretaxas (SHARMA; TIWARI, 2023).

O parâmetro é obtido em função das propriedades do carvão, como teor de cinzas, matéria volátil, enxofre, fluidez e CSR do coque. Essas propriedades são usadas para estimar o desempenho da matéria-prima no processo, desde o custo de transporte até seu desempenho no alto-forno e suas emissões atmosféricas (OSBORNE, 2013). Os conceitos de valor em uso muitas vezes requerem abordagens complexas de modelagem para prever esses custos. Além do rendimento de coque, o rendimento dos coprodutos também é considerado em algumas plantas (OSBORNE, 2013). A avaliação desses rendimentos permite uma descrição mais completa dos impactos do carvão no processo (BUTAKOVA; GAVRILOVA; POPOV, 2023).

O preço elevado e as reservas limitadas de carvão coqueificável têm levado os produtores

de coque a usar misturas contendo tanto carvão de alta qualidade quanto outros carvões de menor qualidade e matérias-primas de baixo custo (KOSKELA et al., 2023). Neste sentido, além da diminuição do custo da mistura coqueificável, o interesse no uso de aditivos também está associado ao aproveitamento de resíduos e inserção de matérias-primas renováveis (KOVERIA et al., 2020). Enquanto alguns aditivos já são utilizados pela indústria, como coque verde de petróleo (SILVA, 2011), carvão vegetal (KOVALEV et al., 2018) e pneus inservíveis (PAVLOVICH; SOLOVYOVA; STRAKHOV, 2017), outros materiais como resíduos poliméricos (KOSKELA et al., 2023) ainda estão em fase de estudo.

3.4 ADITIVOS

3.4.1 Coque verde de petróleo

A indústria petroquímica emprega uma série de processos para conversão do petróleo bruto em produtos refinados. O principal processo é a destilação fracionada, que separa o petróleo em vários derivados, desde gases até frações mais pesadas como gasolina, querosene e óleo diesel. Os resíduos da destilação fracionada são processados por operações complementares para o craqueamento e recuperação de mais frações gasosas e líquidas a partir do resíduo formado (DÍAZ, 1994).

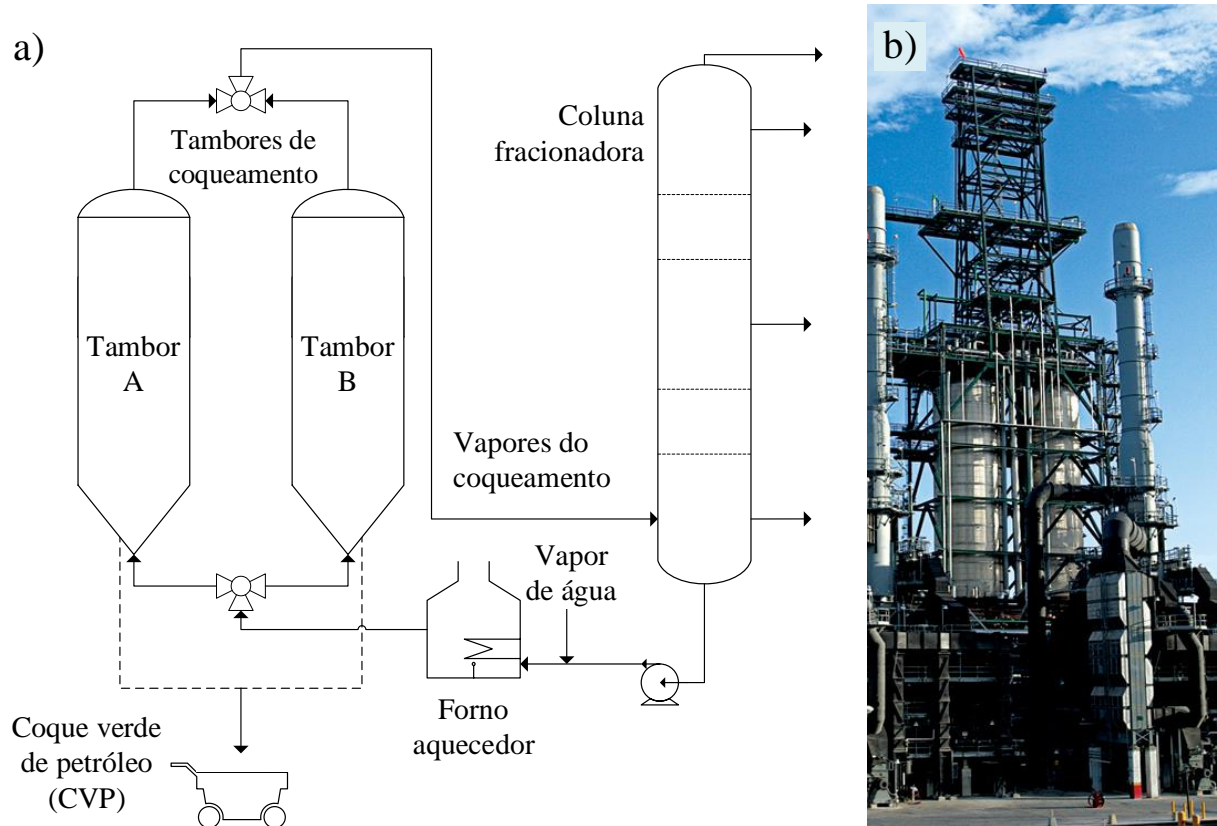
Dentre os processos industriais utilizados para recuperação, o mais utilizado é o coqueamento retardado (*delayed coking*), apresentado esquematicamente na Figura 3.8. Neste processo de craqueamento térmico, os resíduos são aquecidos até cerca de 480 – 515 °C e 400 kPa por longos tempos de residência (SAWARKAR et al., 2007), promovendo a produção de frações leves a partir de reações de desalquilação e craqueamento (RUDNICK; GALYA, 1991).

O processo é chamado de retardado porque o craqueamento ocorre fora do forno de aquecimento, em um tambor de coque. Os tambores são operados em pares, assim enquanto um realiza a coqueificação, o outro passa por limpeza para remoção do coque formado. O resíduo deste processo, chamado de coque verde de petróleo (CVP), é um sólido poroso, rico em carbono (~90%), com baixo teor de cinzas e com matéria volátil na faixa de 7 a 14% (PREDEL; SRIVATSAN, 2018).

O CVP produzido a partir do coqueamento retardado pode ser classificado em 3 tipos: i) *shot-coke*; ii) coque agulha e iii) coque esponja. O *shot-coke* é o material de menor qualidade, formado por pequenas esferas aglomeradas em estruturas de baixa resistência mecânica,

utilizado principalmente como combustível. O coque agulha é uma forma altamente cristalina e utilizada para produção de eletrodos para indústria do aço e do alumínio (SAWARKAR et al., 2007). O coque esponja é a forma mais comum e que também tem a maior gama de aplicações e, entre elas, o uso como aditivo em misturas coqueificáveis. O tipo de coque de petróleo produzido está mais relacionado com as características do resíduo processado do que com as condições do processo (PREDEL; SRIVATSAN, 2018).

Figura 3.8 – Unidade de coqueamento retardado: a) fluxograma de processos simplificado e b) planta em escala industrial



Fonte: adaptado de Petrobras (2019) e Sawarkar et al. (2007)

Diferente de outros aditivos, o CVP pode ser adicionado em maiores quantidades na mistura coqueificável, com participação de até 40% (ALVAREZ et al., 1998; SILVA, 2016). Embora inicialmente tenha sido introduzido nas misturas coqueificáveis devido ao seu baixo custo em comparação aos carvões coqueificáveis (MEL'NIKOV et al., 2011), atualmente sua vantagem econômica tem sido reduzida. Entre as vantagens técnicas listadas na literatura pela adição de CVP podem ser citados o aumento do rendimento de coque e a diminuição de microporosidade, reatividade (PIS et al., 2002) e pressão de coqueificação (ALVAREZ et al., 1998).

Enquanto vários estudos abordam a influência da adição de CVP nas propriedades do

coque, poucos estudos abordam sua influência nos coprodutos. Dois estudos, apresentados abaixo, avaliaram o alcatrão produzido por coque de petróleo com elevado teor de enxofre e matéria volátil, significativamente diferentes do CVP utilizado pela siderurgia brasileira. Desta forma, evidencia-se a necessidade de mais estudos abordando o tema e que contemplem o contexto brasileiro.

Andreikov et al. (2019) estudaram o alcatrão produzido na pirólise de um coque de petróleo com matéria volátil de 17% e teor de enxofre de 4,1%. A Tabela 3.4 compara as propriedades do alcatrão de coque de petróleo com uma amostra de alcatrão de carvão mineral industrial como referência. O rendimento de alcatrão de coque de petróleo é consideravelmente menor quando comparado ao valor obtido industrialmente para o carvão. Além disso, observa-se um valor mais elevado de material insolúvel em quinolina e um aumento na densidade para o alcatrão de coque de petróleo.

Tabela 3.4 – Comparação do rendimento e propriedades dos alcatrões obtidos a partir de coque verde de petróleo e carvão mineral

Parâmetro	Alcatrão de coque de petróleo	Alcatrão de carvão mineral
Rendimento (%m/m)	0,8	3 – 5
Análise elementar (%)		
C	85,7	85,5
H	5,7	5,5
N	1,8	1,7
S	5,9	0,4
O ^a	0,9	6,9
Razão atômica C/H	1,25	1,30
Densidade (g·cm ⁻³)	1,21	1,19
Insolúveis em quinolina (%)	3,6	1,4
Insolúveis em tolueno (%)	7,2	5,7

Fonte: Andreikov et al. (2019)

Destaca-se na Tabela 3.4 a elevada concentração de enxofre do alcatrão de coque de petróleo (5,9%), inclusive com concentração superior ao coque de petróleo utilizado, indicando uma concentração do enxofre no alcatrão. Este aumento é ocasionado pela presença de compostos derivados do tiofeno. Observa-se também um menor teor de oxigênio para o alcatrão de coque de petróleo. Os outros elementos apresentaram teores similares para as duas amostras.

Andreikov et al. (2019) mostraram a partir das análises de FTIR e RMN ¹H que o alcatrão de coque de petróleo apresenta menor aromaticidade, devido a maior concentração de

hidrogênio ligado a carbonos alifáticos. Também foi observado pelos autores a presença de estruturas olefínicas no alcatrão de coque de petróleo que não foram observadas no alcatrão de carvão. Os autores observaram que o alcatrão de coque de petróleo tem perfil de destilação distinto, sendo constituído por compostos com maior ponto de ebulição. O maior teor de insolúveis em quinolina e tolueno, como observado na Tabela 3.4, também contribui para o comportamento observado. Destaca-se ainda a baixa concentração de naftaleno (0,24%) no alcatrão de coque de petróleo.

Mel'nikov et al. (2011) reportaram o efeito no alcatrão produzido com a adição de 3% de semicoque de petróleo na mistura de carvões coqueificáveis. Os estudos foram realizados em escala industrial, na planta de coqueificação da OAO MMK. O semicoque utilizado no estudo apresenta elevado teor de enxofre, assim como aquele estudado por Andreikov et al. (2019). Os autores citaram ainda que o coque de petróleo utilizado na indústria tinha um custo 44% menor em relação ao preço médio dos carvões utilizados.

Com a adição de coque de petróleo, observou-se um aumento da densidade e um aumento na quantidade de material insolúvel em quinolina. Além das questões apresentadas, Mel'nikov et al. (2011) reportaram problemas relacionados ao arraste de finos de coque de petróleo para o coletor de gases. Os autores mostram que o coque de petróleo tem tendência de formar finos ($< 0,5$ mm) na moagem conjunta aos demais carvões que compõe a mistura. Os procedimentos industriais encontrados para superar o problema são descritos em Mel'nikov et al. (2011). Ambos trabalhos descritos não relataram a influência da adição de coque de petróleo no gás de coqueria.

3.4.2 Carvão vegetal

O Brasil destaca-se como o único país com produção de ferro-gusa a partir de altos-fornos a carvão vegetal (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). Esses altos-fornos foram responsáveis por 24% da produção brasileira de ferro-gusa em 2022 (SINDIFER, 2023). O carvão vegetal utilizado nos altos-fornos é produzido a partir da carbonização de madeira de *Eucalyptus* em temperaturas na faixa de 350 a 400 °C e com rendimentos gravimétricos variando de 25 a 35% (ABM, 1975; RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, impulsionado pelo seu consumo na siderurgia, alcançando uma produção de 7,0 Mt em 2022 (IBÁ, 2023).

A produção de carvão vegetal baseia-se principalmente em fornos de alvenaria, os quais evoluíram nas últimas décadas dos modelos convencionais, popularmente conhecidos como

“rabo quente”, para fornos retangulares com capacidade de alimentação de até 550 m³ de madeira (RAMOS et al., 2023), operando em ciclos de aproximadamente 16 dias (RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). Além dos fornos tradicionais, reatores contínuos como o Carboval (LATORRE et al., 2017) têm sido constantemente desenvolvidos. Esses reatores apresentam maior eficiência de carbonização e também permitem a recuperação dos coprodutos, como gás combustível e bio-óleo.

Um dos desafios do carvão vegetal é a sua elevada friabilidade. Como resultado, as operações de movimentação mecânica do material, desde a sua produção até o seu carregamento no alto-forno, geram cerca de 25% de finos com granulometria inferior a 9 mm (SILVA, 2016). Esses resíduos são conhecidos como moinha de carvão vegetal. A maior parte da moinha é utilizada nos altos-fornos equipados com sistema de injeção, além de outros usos, como em processos de aglomeração de minério de ferro e como combustível na indústria do cimento (ABREU et al., 2015; MOREIRA, 2023). Outra aplicação potencial da moinha, já praticada por algumas siderúrgicas brasileiras, é o seu uso como aditivo em misturas coqueificáveis (KOVALEV et al., 2018; MACHADO; CAMPOS; ASSIS, 2022).

A adição de moinha de carvão vegetal ou do próprio carvão vegetal na mistura coqueificável tem como principais motivadores a redução das emissões de CO₂ e a diminuição da dependência de combustíveis fósseis. Além disso, outro possível benefício citado é a diminuição da temperatura da zona de reserva térmica do alto-forno, que pode levar a um aumento na eficiência do reator (DIEZ; ALVAREZ; FERNÁNDEZ, 2012). Mesmo assim, os efeitos negativos da adição de carvão vegetal são críticos, incluindo um aumento acentuado da reatividade, uma diminuição do poder calorífico e, principalmente, uma redução da resistência mecânica (YUSTANTI et al., 2021). Esse comportamento é atribuído à redução da densidade e da capacidade aglutinante, bem como ao aumento no teor de voláteis da mistura coqueificável (KOVERIA et al., 2020). Desta forma, estudos buscam avaliar os teores máximos permissíveis de adição destes materiais a fim de manter as propriedades do coque dentro de uma faixa aceitável.

Do ponto de vista dos processos siderúrgicos, as biomassas mais promissoras são aquelas baseadas em madeira, devido ao seu baixo teor de cinzas, enxofre e metais alcalinos (SUOPAJÄRVI et al., 2018). Estudos recentes mostram que o uso de pré-tratamentos como torrefação, pirólise e peletização reduzem o impacto negativo da biomassa (BAZALUK et al., 2022; KIEUSH et al., 2022). Enquanto a peletização visa aumentar a densidade do material, os processos termoquímicos atuam principalmente na redução do teor de matéria volátil e oxigênio da biomassa. Embora esse campo de investigação seja relativamente recente, a literatura

disponível já conta com numerosos estudos. Apesar dos esforços realizados, os limites para a adição de carvão vegetal na mistura coqueificável não ultrapassam 10% (SAFARIAN, 2023; SUOPAJÄRVI et al., 2018).

Bazaluk et al. (2022) investigaram a adição de 5% de pellets de madeira (diâmetro de 8 mm) e partículas de madeira (< 3 mm) em uma mistura coqueificável. Os autores observaram que a adição 5% da biomassa em partículas aumentou a geração de finos na coqueificação em comparação com o uso de pellets. O percentual de partículas de coque com tamanho acima de 25 mm diminuiu de 92,8% (pellets) para 90,5% (partículas), ao passo que o coque sem adição de biomassa apresentou 93,6% de partículas nessa granulometria. Além disso, foi observado que a adição de 5% de pellets de biomassa causou um aumento no CRI de 34,0 para 36,9% e uma diminuição de CSR de 53,0 para 43,0% em relação à mistura sem adição de biomassa. Os autores atribuíram os resultados à geração de trincas e à formação de uma estrutura mais porosa com adição de biomassa, resultando na deterioração da resistência do coque.

Flores et al. (2017) avaliaram o efeito da adição de moinha de carvão vegetal (3, 5 e 8%) em duas granulometrias (< 1 e 3 – 4 mm) com relação a reatividade ao CO₂ e estrutura dos coques produzidos. Os autores observaram que as partículas finas tem um efeito mais prejudicial com relação ao aumento da reatividade. Por outro lado, como o carvão vegetal foi consumido antes do restante da matriz, foi demonstrado que as partículas grosseiras tem maior impacto na resistência mecânica. Os autores também destacaram que as misturas coqueificáveis precisam ser ajustadas para suportarem a adição de carvão vegetal, por exemplo, com o uso de carvões de alta fluidez. Fraga et al. (2020) mostraram que a adição de alcatrão na mistura coqueificável pode compensar a queda de fluidez observada com a adição de moinha de carvão vegetal.

Em uma abordagem inovadora, pesquisadores têm buscado modificar o carvão vegetal por meio de impregnação com bioalcatrão (MOCHIZUKI; TSUBOUCHI, 2019) e alcatrão de alta temperatura (FRAGA et al., 2024) bem como via deposição a vapor de bioalcatrão (MOCHIZUKI; TSUBOUCHI, 2022). Fraga et al. (2024) avaliaram a impregnação de moinha de carvão vegetal e alcatrão na razão 1:1, para uso como aditivo na quantidade de 5%. O aditivo foi estudado em um carvão coqueificável que produziu um coque referência com CRI de 21,9% e CSR de 63,9%. A impregnação promoveu uma manutenção dos índices de CRI e CSR do coque contendo carvão vegetal em 23,5 e 59,8%, respectivamente, comparados a 27,0 e 55,7% com o uso de carvão vegetal sem impregnação. Os resultados positivos foram atribuídos a redução da área superficial causada pelo preenchimento dos poros e pela cobertura das superfícies do carvão vegetal pelo alcatrão pirolisado.

Apesar de vários trabalhos recentes discutirem os impactos da adição de moinha e carvão vegetal nas propriedades do coque, não foram encontrados estudos que abordassem seu impacto no alcatrão e no gás de coqueria. Esses impactos são particularmente relevantes para esse tipo de aditivo, devido aos seus elevados teores de matéria volátil e oxigênio. Dessa forma, o aditivo apresenta potencial para causar alterações significativas nas características típicas dos coprodutos obtidos a partir dos carvões coqueificáveis.

3.4.3 Pneus inservíveis

O gerenciamento dos resíduos de pneus é de extrema importância tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Estima-se que a geração global anual de pneus inservíveis é de cerca de 1,5 bilhão de unidades (GUO et al., 2024), porém, apenas cerca de 10% são reciclados (FAJIMI; OBOIRIEN; ADAMS, 2024). Dessa forma, embora uma parcela dos pneus seja destinada para processos como pirólise e coprocessamento, a disposição em aterros ainda é praticada (CZAJCZYŃSKA et al., 2017; XU et al., 2020).

A disposição em aterros é considerada ineficiente devido à elevada resistência à degradação e à grande proporção de vazios, que pode chegar até 75% do volume total dos pneus (ZHANG et al., 2021). Diante disso, alternativas para destinação final de pneus inservíveis têm recebido muita atenção em pesquisas recentes. Uma dessas alternativas é a adição desses resíduos em misturas coqueificáveis, que tem sido explorada como uma oportunidade para a disposição final dos pneus, além de trazer benefícios econômicos (BROOKS et al., 2023).

O componente majoritário dos pneus é a borracha, sendo utilizadas tanto a borracha natural quanto borrachas sintéticas (HAN; HAN; CHEN, 2023). Além da borracha, os pneus são compostos por uma grande variedade de materiais, tais como malha metálica, agentes de vulcanização, têxteis, ativadores, antidegradantes e diferentes cargas de reforço, como negro de fumo (FAJIMI; OBOIRIEN; ADAMS, 2024). Os teores de malha metálica podem chegar até 25%, dependendo do tipo de pneu (WANG et al., 2021), enquanto os teores de matéria volátil tipicamente reportados variam de 55 a 70% (CZAJCZYŃSKA et al., 2017; XU et al., 2020).

Em estudos que consideram a adição de pneus em misturas coqueificáveis, preocupações comuns envolvem a influência dos elevados teores de enxofre e zinco, que podem alcançar concentrações de 1,5 e 2,0%, respectivamente (PAVLOVICH; SOLOVYOVA; STRAKHOV, 2017). O enxofre e óxido de zinco são utilizados no processo de vulcanização da borracha durante a produção dos pneus. Fernández et al. (2009) observaram que a adição de 10% de pneus em um carvão coqueificável provoca uma redução de 68% na fluidez máxima

observada em plastometria Gieseler. Esse comportamento foi atribuído à baixa geração de compostos com elevada massa molar (maiores que o antraceno) durante a degradação do pneu.

Silva (2016) avaliou a influência de adições de 1 a 10% de pneus inservíveis nas características do coque. Foram avaliadas 3 granulometrias: i) pneu fino (< 5 mm) sem malha metálica; ii) pneu médio (20 – 30 mm) com malha e iii) pneu grosso (50 – 100 mm) com malha. Verificou-se que o pneu sem malha contribuiu para a redução do teor de cinzas do coque produzido, enquanto as amostras contendo malha metálica promoveram um aumento no teor de cinzas. Além disso, observou-se um aumento de 22% no teor de enxofre com a adição de 10% de pneus.

Em todas as granulometrias, houve um aumento do CRI e uma diminuição do CSR com o aumento do percentual de adição, sendo que a granulometria média causou o menor impacto. Esse comportamento foi atribuído ao equilíbrio entre a geração de poros pequenos pelo pneu fino, que aumenta a reatividade, e a geração de poros grandes pelo pneu grosso, que gera fissuras e prejudica a interação com a malha metálica. Concluiu-se no estudo que a adição máxima permitida para o pneu médio, com impactos admissíveis no coque, é de 3%.

O elevado teor de matéria volátil nos resíduos de pneus inservíveis limita sua adição a baixos percentuais, porém também confere potencial para alterações significativas nos coprodutos. Embora a literatura sobre a pirólise de pneus seja ampla, os processos são majoritariamente conduzidos para a produção de óleo combustível (ZHANG et al., 2021). Dessa forma, geralmente os estudos são realizados em temperaturas moderadas, na faixa de 400 – 600 °C, produzindo óleo com rendimentos superiores a 50% (HAN; HAN; CHEN, 2023; ZHANG et al., 2021). Devido às grandes diferenças entre os processos, torna-se difícil extrapolar os resultados obtidos nesses trabalhos para as condições de coqueificação. No entanto, foram encontrados dois estudos, apresentados na sequência, reportando a influência da adição de pneus no rendimento dos coprodutos em condições típicas de coqueificação.

Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) estudaram a adição de 3 a 7% de pneus inservíveis contendo malha metálica (~ 20%) em uma mistura de carvões tipicamente utilizada na siderúrgica OAO ZSMK. Os experimentos foram conduzidos em laboratório, de acordo com a norma GOST 18635. A Tabela 3.5 apresenta os rendimentos obtidos na coqueificação, mostrando um aumento no rendimento de alcatrão e benzeno com a adição de pneu. De acordo com a tabela, o aumento do rendimento de alcatrão e benzeno está relacionado com uma pequena diminuição do rendimento de coque e gás de coqueria. Com adição de 7% de pneus os autores observaram uma conservação da resistência mecânica a frio do coque, acompanhada por um aumento de reatividade ao CO₂ de 25%. No entanto, as características do alcatrão e do

gás de coqueria produzidos não foram reportadas.

Tabela 3.5 – Rendimento dos produtos da coqueificação com adição de pneus inservíveis

Adição de pneus (%)	Rendimento (%m/m)					Referência
	Coque	Alcatrão	Benzeno	Água e alcatrão	Gás de coqueria ^a	
0	78,0	3,09	0,69	-	18,2	
3	77,9	3,80	0,95	-	17,4	Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017)
4	77,8	3,84	1,00	-	17,4	
5	77,7	3,86	1,00	-	17,4	
7	77,5	3,88	1,07	-	17,6	
0	71,0	-	-	11,6	17,4	
3	70,2	-	-	10,0	19,8	
8	68,9	-	-	9,7	21,4	
100	39,1	-	-	23,5	37,4	

^acalculado por diferença

Koszorek et al. (2007) avaliaram a coqueificação de um carvão betuminoso (MV_{bsic} de 31,8%) com a adição de 3 e 8% de pneus inservíveis sem malha metálica. Os experimentos foram conduzidos em uma retorta Jenkner e os rendimentos estão apresentados na Tabela 3.5. A pirólise da amostra de pneus apresentou elevado rendimento de gás (37,4%) quando comparado aos rendimentos obtidos tipicamente para carvões coqueificáveis. Como consequência, houve um aumento no rendimento de gás de coqueria e uma diminuição no rendimento de coque com a adição de pneus.

Embora o efeito da adição no rendimento dos condensáveis não tenha sido claro, o rendimento observado para o aditivo puro (23,5%) sugere que ele proporcione um aumento no rendimento de alcatrão. Com adição de 8%, os autores observaram um aumento na concentração de zinco no coque de 90 para 1257 ppm, e na emulsão água/alcatrão de 52 para 3433 ppm. Além disso, a adição de pneus proporcionou um aumento no teor de enxofre do coque de até 12%.

3.4.4 Outros aditivos

As condições de produção de coque nas coquearias, como elevadas temperaturas (> 1000 °C), ambiente fortemente redutor e longos tempos de residência, tanto para os sólidos como para os vapores, torna o processo seguro para o processamento de diversos resíduos

complexos (KOSZOREK et al., 2007; KOVALEV et al., 2018). Essas condições são adversas para formação de dioxinas e furanos, por exemplo. Além disso, a maioria das usinas é equipada com sistemas de limpeza de gases e águas residuais de alto desempenho (KOSZOREK et al., 2007).

Dado o grande volume da produção mundial de coque, que atingiu 719 Mt em 2022 (EIA, 2024), mesmo adições muito pequenas resultariam em quantidades consideráveis de resíduo processado (NOMURA, 2015). Os resíduos estudados incluem principalmente resíduos poliméricos (DÍEZ et al., 2002; KOSKELA et al., 2023), além de uma série de resíduos gerados na própria usina siderúrgica, como óleo lubrificante de laminação (RODRIGUEZ et al., 2011), resíduo de piche (FERNÁNDEZ et al., 2014), resíduo da destilação de benzol (FERNÁNDEZ et al., 2009), resíduo de decantador de alcatrão (DIEZ et al., 1998) e lodos provenientes do beneficiamento de carvões (DENISENKO; KLYUKIN, 2021).

O uso de resíduos poliméricos como componente da mistura coqueificável é uma abordagem alternativa aos processos existentes de reciclagem (DÍEZ et al., 2002; DOMÍNGUEZ et al., 2001) e o efeito de sua adição está relacionado ao tipo de polímero. Poliolefinas, como polietileno e polipropileno, possuem temperaturas de decomposição próximas às temperaturas de decomposição dos carvões. Por outro lado, polímeros como poliestireno e polietileno tereftalato apresentam temperaturas de degradação inferiores, próximas às temperaturas de início da decomposição dos carvões, resultando em um maior impacto negativo na fase plástica (ZHANG et al., 2020).

Domínguez et al. (2001) investigaram o efeito da adição de 10% de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de alta densidade (PEAD) a um carvão coqueificável. Os autores observaram uma diminuição da fluidez máxima do carvão em cerca de 55%, acompanhada por aumento no intervalo plástico com a adição dos polímeros. Além disso, a adição dos polímeros resultou em um aumento no rendimento de alcatrão primário (500 °C) de 11,8% para 20,0% (PEBD) e 21,1% (PEAD). Uma avaliação da composição do alcatrão primário mostrou que o aumento de rendimento está relacionado a uma maior geração de alcanos e alcenos alifáticos.

Díez et al. (2002) estudaram o alcatrão produzido com adição de 1 e 3% de PEBD e PEAD a uma mistura coqueificável. Enquanto as adições de 1% não proporcionaram alterações significativas nas características do alcatrão, adições maiores provocaram mudanças importantes. Foi observada a produção de um alcatrão mais pesado com a adição de 3% desses polímeros, resultando em um aumento no rendimento de piche de 52% para 59% (PEBD) e 58% (PEAD). A diferença foi atribuída a maior concentração de PAH pericondensados, ou seja, com maior grau de condensação. Esse aumento ocorreu associado à uma diminuição dos

compostos catacondensados substituídos, que são mais leves.

Além de resíduos, outros materiais têm sido avaliados com o objetivo de melhorar as propriedades do coque. Chakladar et al. (2023) avaliaram o uso de gomas naturais para induzir plasticidade e resistência em carvões não coqueificáveis, enquanto Ghorai et al. (2021) sintetizaram um aditivo a partir da reticulação de alcatrão com polímeros, agentes plastificantes e solventes. Vetoshkina et al. (2022) investigaram a produção de um aditivo a partir da extração de um carvão mineral (marca G) em óleo antracênico a 380 °C e pressão autógena. Em adições de 10% o aditivo promoveu uma redução no CRI de 1,9% e um aumento no CSR de 4,3%.

A investigação do uso dos aditivos realizada pelos estudos descritos nesse capítulo foi conduzida com foco nas alterações no comportamento termoplástico e nas propriedades do coque. Desta forma, com exceção do estudo de Díez et al. (2002) descrito anteriormente, todos os demais estudos não realizaram uma avaliação do rendimento ou características dos coprodutos em condições típicas de coqueificação.

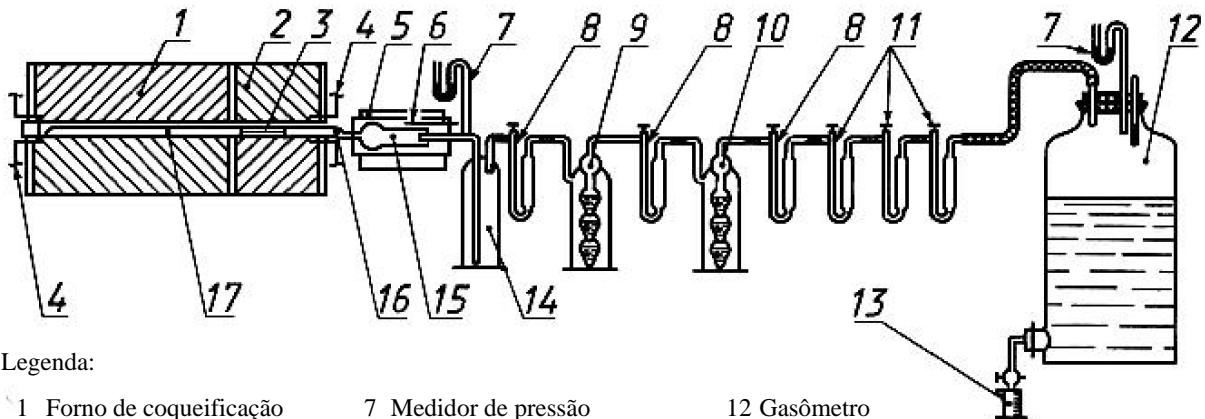
3.5 APARATOS E METODOLOGIAS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO

A determinação dos rendimentos dos produtos da coqueificação requer uma análise trabalhosa e longa, que envolve o uso de vários equipamentos e reagentes (BUTAKOVA; GAVRILOVA; POPOV, 2023). Desta forma, torna-se interessante a avaliação e comparação das 3 diferentes metodologias que foram encontradas na literatura para obtenção desses rendimentos. Essa revisão é essencial para compreensão dos parâmetros e equipamentos usados em cada sistema, assim como as limitações de cada um, que também são brevemente descritas. Esses conceitos são fundamentais para apoiar a construção do sistema de coqueificação necessário para realizar o presente trabalho.

3.5.1 Norma GOST 18635-73 (ГОСТ 18635-73)

A norma GOST 18635-73 – *Hard coals: Method for determination of the yield of chemical coking products* é amplamente utilizada em estudos russos e ucranianos (RUBCHEVSKII et al., 2009; STRAKHOV, 2020). A norma foi introduzida em 1974, pelo Ministério da Metalurgia Ferrosa da União Soviética, e atualmente é mantida pelo Conselho Euro-Asiático de Normalização, Metrologia e Certificação. O sistema estabelecido pela norma para coqueificação e quantificação dos produtos está apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Aparato para determinação dos rendimentos dos produtos da coqueificação segundo a norma GOST 18635-73



Legenda:

1 Forno de coqueificação	7 Medidor de pressão	12 Gasômetro
2 Forno de craqueamento	8 Tubos com cloreto de cálcio	13 Proveta
3 Material de craqueamento	9 Absorvedor de CO ₂ e H ₂ S	14 Absorvedor de NH ₃
4 Termopares	10 Absorvedor de hidrocarbonetos insaturados	15 Filtro de algodão
5 Forno para filtro de algodão	11 Tubos de carvão ativado	16 Conexão de quartzo
6 Termopares		17 Tubo de reação

Fonte: GOST 18635-73

De acordo com a norma, inicialmente os fornos de coqueificação e de craqueamento são pré-aquecidos nas temperaturas de $240 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $790 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para o teste, uma amostra de 20 g de carvão, com granulometria inferior a 0,2 mm, é inserida no forno de coqueificação pré-aquecido. O forno é então aquecido a $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura final de $890 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantido nesta temperatura por 30 min. Os rendimentos dos produtos são obtidos pelo ganho de massa nas respectivas soluções absorvedoras ou por meio de titulação.

O rendimento de alcatrão é obtido pelo ganho de massa da conexão de quartzo (16) e filtro (15). Essa massa deve ainda ser somada a uma fração de alcatrão leve que é recuperada na solução ácida (frasco 14) e quantificada por meio de extração com éter de petróleo. A amônia produzida é absorvida em uma solução de ácido sulfúrico (frasco 14) e depois quantificada por meio de titulação de retorno de uma alíquota da amostra contra uma solução de hidróxido de sódio.

O rendimento total de água é obtido somando-se: i) a diferença de massa dos tubos de cloreto de cálcio e ii) a diferença de massa da solução absorvedora de amônia, deduzidas as contribuições da absorção de alcatrão leve e amônia.

Sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono são absorvidos em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (frasco 9). O sulfeto de hidrogênio é obtido por meio de iodometria, após correção do pH da solução de absorção para neutro com ácido clorídrico. A produção de dióxido de carbono é determinada a partir da diferença de massa da solução básica absorvente (frasco

9) e do tubo de cloreto de cálcio a jusante, deduzida a contribuição da massa de sulfeto de hidrogênio absorvido.

A captura dos hidrocarbonetos insaturados é realizada em uma solução de óxido de mercúrio em ácido sulfúrico (frasco 10). O rendimento é obtido pelo aumento de massa da solução absorvedora e do tubo de cloreto de cálcio a jusante. O rendimento de benzeno é obtido pela diferença de massa dos 3 tubos em série contendo carvão ativado (frascos 11) utilizados na adsorção.

O volume de gás gerado é obtido a partir da quantidade de solução que escoou para fora do gasômetro durante o experimento. O rendimento total de gás deve ser corrigido a partir da soma das frações de sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos insaturados absorvidos. A norma ainda recomenda o uso de outro método, o GOST 5439-76, para determinação da composição do gás. O referido método baseia-se na absorção seletiva e combustão seletiva para quantificação das espécies.

3.5.2 Retorta Jenkner

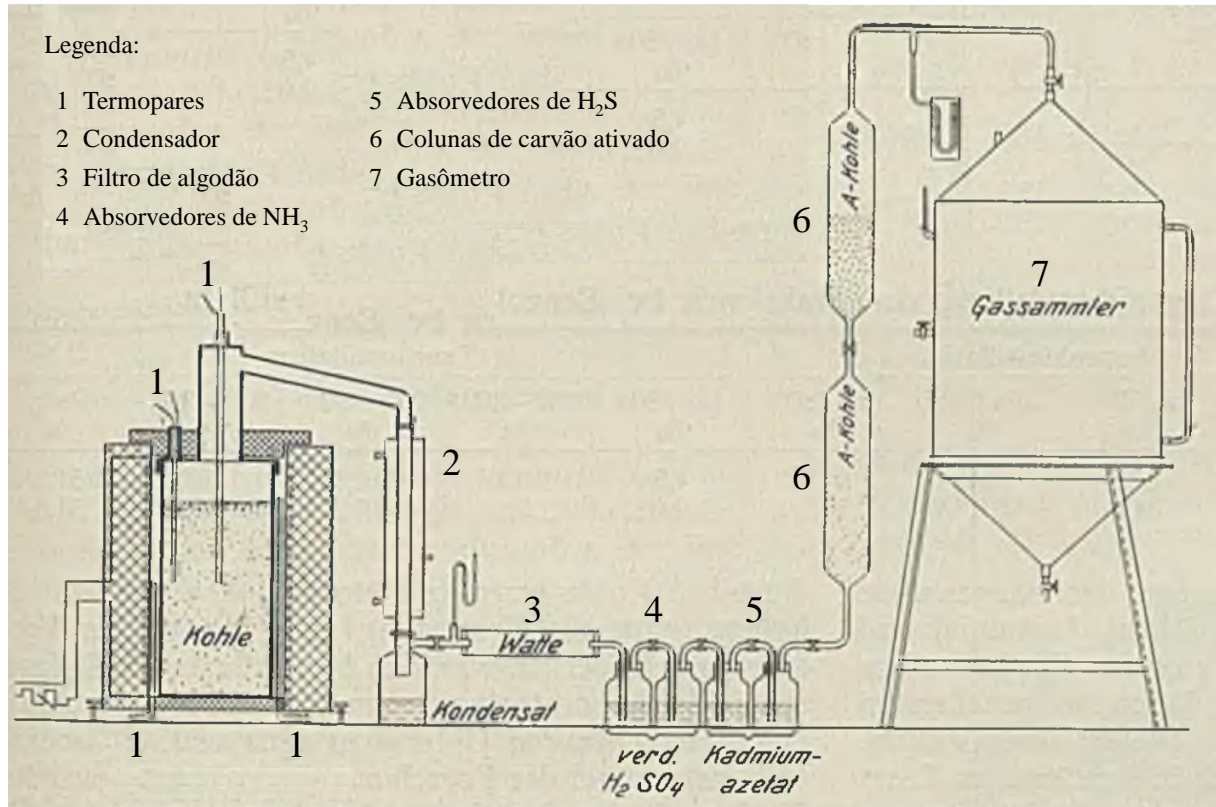
A retorta Jenkner foi introduzida por Jenkner, Kühlwein e Hoffmann (1934) com o objetivo de estudar a capacidade coqueificante de carvões minerais, associado a avaliação dos rendimentos dos coprodutos da coqueificação. A configuração do aparato utilizado para esse estudo está apresentada na Figura 3.10.

A retorta do equipamento tem capacidade para 1,5 kg e as suas dimensões não são descritas. Não há um forno de craqueamento para os vapores gerados, que são imediatamente encaminhados para um condensador. Entretanto, o forno de coqueificação é preaquecido até 1000 °C antes da inserção da retorta, gerando uma região acima da carga com elevada temperatura, que contribui para o craqueamento dos vapores gerados. Após a inserção da retorta, o forno atinge a temperatura mínima de cerca de 700 °C. As temperaturas do forno e da retorta são monitoradas por termopares (1).

O condensador (2) é utilizado para remover a água e a maior parte do alcatrão. Um filtro de algodão (3) é utilizado para remover a fração de alcatrão remanescente. A amônia produzida é absorvida em 2 frascos contendo uma solução de ácido sulfúrico (4), ao passo que o sulfeto de hidrogênio é absorvido em 2 frascos contendo uma solução de acetato de cádmio (5). Não foram descritos os detalhes da quantificação dos compostos a partir das soluções recuperadas. O benzeno é adsorvido em 2 colunas de carvão ativado (6).

O alcatrão retido no filtro é removido por prensagem e a massa remanescente é quantificada pela diferença de massa. A mistura alcatrão/água é separada em um funil de separação, seguido por destilação.

Figura 3.10 – Retorta Jenkner para determinação dos rendimentos dos produtos da coqueificação



Fonte: Jenkner, Kühlwein e Hoffmann (1934)

O gás é coletado em um gasômetro (7), previamente contendo água. O volume de gás gerado é mensurado a partir do volume de água que escoar, enquanto uma determinada faixa de pressão é mantida no gasômetro. A quantidade de gás gerado em um experimento é suficiente para medição do seu poder calorífico em um calorímetro do tipo Junkers.

Ao longo dos anos, o aparato Jenkner tem sido utilizado, com pequenas modificações, por diversos grupos de pesquisa para estudo do rendimento dos produtos da coqueificação (KREBS et al., 1996; NOMURA, 2015; SUTCU; TOROGLU; PISKIN, 2004; TIWARI et al., 2014a). A Tabela 3.6 apresenta as dimensões da retorta em sistemas encontrados na literatura. Além das dimensões da retorta, para referência, estão descritas na Tabela 3.6 a massa de carvão utilizada nos experimentos e a densidade de carga.

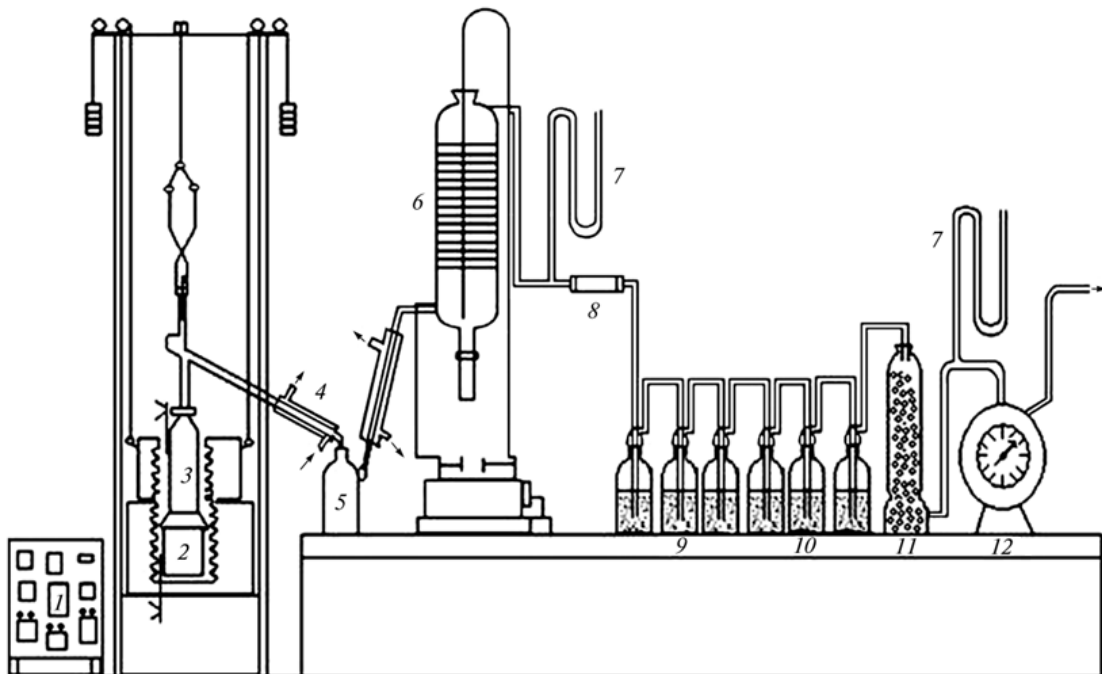
Tabela 3.6 – Dimensões da retorta Jenkner reportadas em trabalhos

Referência	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa de carvão (kg)	Densidade de carga ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
Krebs et al. (1996)	260	120	1,0	740
Sutcu, Toroglu e Piskin (2004)	260	120	1,2	-
Tiwari et al. (2014a)	-	-	1,2	750
Nomura e Nakagawa (2016)	180	Largura: 35 Comprimento: 175	0,1	-
Loison, Foch e Boyer (1989)	139 ^a	120	1,25	750

^aaltura de carga de carvão

Em um estudo mais recente, Tiwari et al. (2014a) estudaram a coqueificação de 10 diferentes carvões (R_m de 0,8 – 1,36). Foram também avaliadas a influência das tecnologias de carregamento convencional e com adensamento (*stamp charging*). O sistema utilizado faz parte do centro de pesquisa e desenvolvimento da Tata Steel e está apresentado na Figura 3.11. O referido sistema tem capacidade para coqueificação de uma mostra de 1,2 kg com carregamento convencional.

Figura 3.11 – Retorta Jenkner desenvolvida pela Tata Steel



Legenda:

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 1 Painel de controle | 5 Coletor de alcatrão | 9 Absorvedor NH_3 |
| 2 Retorta de coqueificação | 6 Precipitador eletrostático | 10 Absorvedor de H_2S |
| 3 Coluna de craqueamento | 7 Manômetros | 11 Absorvedor de água |
| 4 Condensadores | 8 Filtro de algodão | 12 Medidor de gás |

Fonte: Tiwari et al. (2014a)

O sistema é bem similar ao apresentado por Jenkner, Kühlwein e Hoffmann (1934), com introdução de uma coluna de craqueamento (3) e um precipitador eletrostático (6). A coluna de craqueamento é utilizada com objetivo de intensificar o craqueamento do alcatrão primário e simular o processo que ocorre em câmaras industriais, com a passagem dos vapores pelas paredes e pela zona superior da câmara, ambas em elevadas temperaturas. O precipitador eletrostático é uma melhoria introduzida para remoção dos aerossóis de alcatrão, embora um pequeno filtro de algodão ainda seja utilizado a jusante do precipitador (SUTCU; TOROGLU; PISKIN, 2004; TIWARI et al., 2014a).

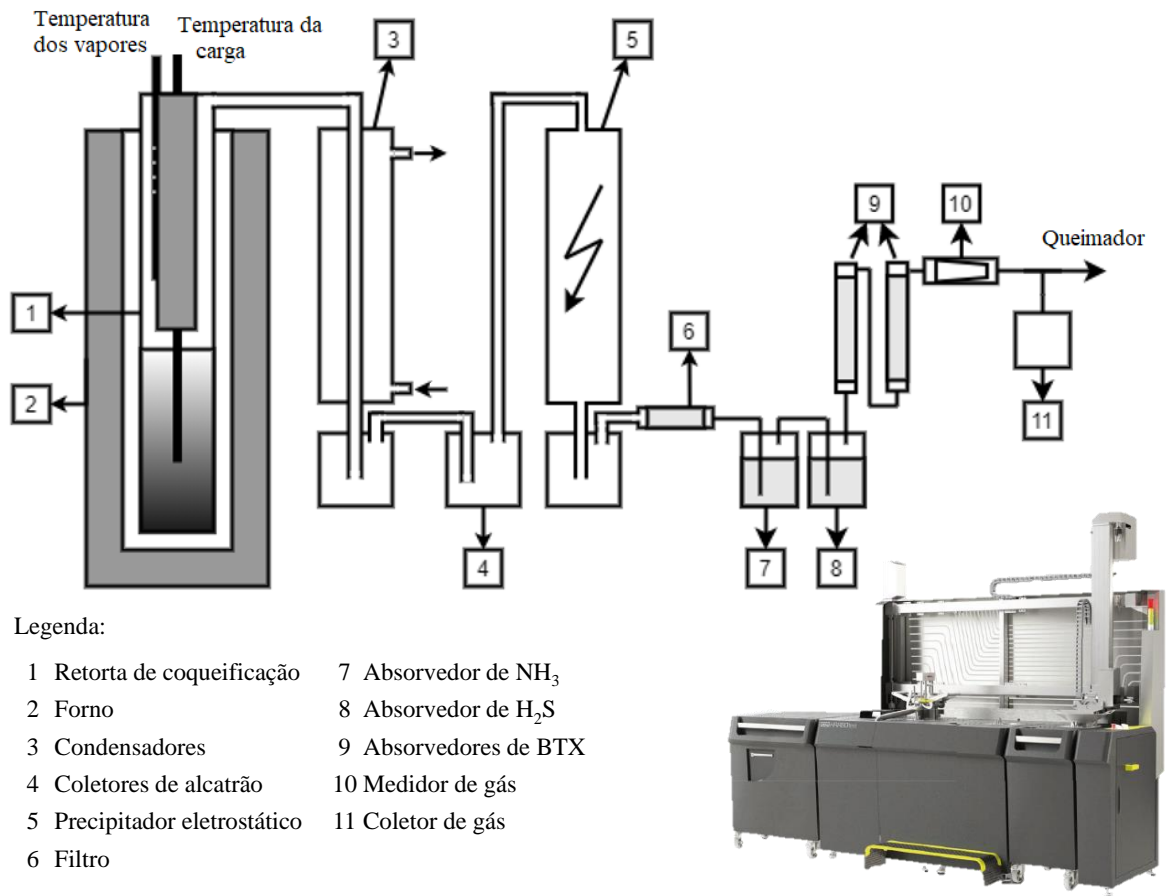
De acordo com o método, inicialmente o forno é preaquecido até 550 °C e após a inserção da retorta, a temperatura mínima registrada é de 350 °C. O aquecimento é mantido na taxa de 3 °C·min⁻¹ até a temperatura do forno atingir 1050 °C. A temperatura da coluna de craqueamento é mantida em 850 °C ao longo de todo o experimento. O uso da coluna de craqueamento permite o uso de uma temperatura de preaquecimento menor quando comparada ao sistema original, sem coluna de craqueamento.

3.5.3 Aparato KARBOtest

O aparato KARBOtest é um sistema comercial desenvolvido pelo Instituto para Processamento Químico do Carvão Mineral (IChPW – *Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla*), para determinar a qualidade de carvões e misturas de carvão para produção de coque e também para determinar os rendimentos do processo. O sistema é utilizado por várias siderúrgicas como Třinec Iron and Steel Works (República Tcheca) (STRAKA, 2006), ArcelorMittal Kryviy Rih (Ucrânia), EVRAZ Nizhny Tagil (Rússia) (BERKUTOV et al., 2020), Cherepovets Steel Mill (Rússia) (KAL'KO et al., 2023) e coqueria Altai-Koks (Rússia) (DENISENKO; KOSAREVA, 2021).

O último modelo do sistema, lançado em 2015, é apresentado na Figura 3.12 e contempla uma retorta com 150 mm de diâmetro e 850 mm de altura, com capacidade para coqueificação de 4 kg de amostra (REJDAK; BIGDA; WOJTASZEK, 2020). Esta quantidade é suficiente para obtenção de uma massa de coque que permita a avaliação confiável de suas propriedades para controle da qualidade. Para o experimento de coqueificação, a retorta é inserida no forno e aquecida até o centro atingir a temperatura de 950 °C. A retorta é mantida nesta temperatura até a vazão de gás produzido ser inferior a 0,5 L·min⁻¹ (SCIAZKO et al., 2020).

Figura 3.12 – Aparato KARBOtest desenvolvido pelo Instituto para Processamento Químico do Carvão Mineral (IChPW)



Fonte: IChPW (2022) e Sciazko et al. (2020)

A modernização inclui sistemas automatizados para transferência da retorta e descarregamento de coque. O processo é programado e controlado por um software, que também permite o monitoramento dos sensores de temperatura e vazão de gás produzido. Na versão mais completa, o sistema permite o balanço de massa do processo com medição de amônia, sulfeto de hidrogênio e BTX, conforme apresentado pela Figura 3.12.

A Tabela 3.7 apresenta uma comparação entre as metodologias descritas. A maior vantagem dos sistemas que operam com maior massa é a possibilidade de avaliação da qualidade do coque produzido. Esta característica é particularmente interessante em estudos de mistura de carvões metalúrgicos e aditivos como biomassa e resíduos. A retorta Jenkner tem essa vantagem parcialmente limitada pela quantidade de coque produzido. A menor quantidade de massa utilizada na norma GOST 18635 não reflete em um sistema menos complexo para operação, conforme detalhes descritos no item 3.5.1.

Tabela 3.7 – Comparação dos parâmetros de operação e características dos diferentes aparatos para determinação dos coprodutos da coqueificação

Parâmetro	Métodos		
	Norma GOST 18635	Retorta Jenkner (JENKNER; KÜHLWEIN; HOFFMANN, 1934)	KARBOtest (ICHPW, 2022)
Massa alimentada	20 g	1,0 – 1,5 kg	~ 4,0 kg
Tempo de coqueificação	2h40	2h40	$Q_{COG} < 0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Rendimentos (coque, alcatrão e COG)	Sim	Sim	Sim
Rendimentos (NH ₃ , H ₂ S, BTX)	Sim	Sim	Sim ^b
Avaliação da qualidade do coque	Não	Sim ^a	Sim

^aa quantidade de coque produzida permite uma avaliação parcial da qualidade do coque; ^ba versão mais completa (MAXI) permite a avaliação do rendimento destes produtos

3.6 MODELOS PARA PREVISÃO DO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO

Com a diminuição contínua das reservas de carvões coqueificáveis, torna-se cada vez mais importante avaliar os produtos que podem ser obtidos a partir de diferentes carvões, de modo a viabilizar o consumo destes carvões em coqueria. A predição dos rendimentos da coqueificação também é importante para o planejamento e controle da produção na indústria (VASILEVA et al., 2019a). Infelizmente, o desenvolvimento de um modelo universal de previsão dos rendimentos não é possível devido à grande variação na composição e propriedades das bateladas, além de suas diferentes condições de preparação e coqueificação (ULANOVSKII, 2012). Desta forma, grupos de pesquisa buscam o desenvolvimento de modelos preditivos, baseados nas diferentes propriedades dos carvões, usando dados de rendimentos obtidos em laboratório.

Golovko, Miroshnichenko e Kaftan (2011) realizaram uma revisão dos modelos disponíveis para predição dos rendimentos dos produtos majoritários da coqueificação (coque, alcatrão, benzeno e gás de coqueria). As equações apresentadas a seguir são correlações empíricas baseadas no teor de matéria volátil dos carvões e foram obtidas de acordo com a metodologia recomendada pelo Instituto de Pesquisa Estatal Ucraniano para Carboquímica (UKHIN). A Equação (1) apresenta como o rendimento bruto de coque (R_{coq}^d) pode ser obtido a partir do teor de voláteis. Equações similares, baseadas no teor de matéria volátil, são listadas por Vasileva et al. (2015) e Golovko, Miroshnichenko e Kaftan (2011).

$$R_{coq}^d = 94,84 - 0,635MV_b^d \quad (1)$$

onde:

MV_b^d é o teor de matéria volátil em base seca da batelada (%).

Os rendimentos dos coprodutos também podem ser estimados a partir do teor de matéria volátil dos carvões. As Equações (2) a (7) apresentam as predições para os rendimentos de alcatrão (R_{alc}), benzeno (R_{ben}) e gás de coqueria (R_{COG}), considerando a influência da altura da câmara de coqueificação (GOLOVKO; MIROSHNICHENKO; KAFTAN, 2011).

Para câmaras de coqueificação com até 6 metros de altura:

$$R_{alc} = 8,23 - 0,55MV_b^d + 0,0144(MV_b^d)^2 \quad (2)$$

$$R_{ben} = 2,91 - 0,199MV_b^d + 0,0044(MV_b^d)^2 \quad (4)$$

$$R_{COG} = 2,80\sqrt{MV_b^d} \quad (6)$$

Para câmaras de coqueificação com 7 metros de altura:

$$R_{alc} = 7,69 - 0,52MV_b^d + 0,0135(MV_b^d)^2 \quad (3)$$

$$R_{ben} = -1,74 + 0,138MV_b^d + 0,0016(MV_b^d)^2 \quad (5)$$

$$R_{COG} = 3,93\sqrt{MV_b^d} - 6,90 \quad (7)$$

Com o aumento da participação de carvões importados, de composição petrográfica diversificada, Miroshnichenko e Golovko (2014) observaram que as equações desenvolvidas com base no teor de matéria volátil passaram a apresentar discrepâncias mais elevadas na predição dos rendimentos do processo. Golovko, Miroshnichenko e Kaftan (2011) mostraram essa diferença a partir dos dados de rendimento para carvões com teores similares de matéria volátil e diferentes teores de macerais inertes⁴ (inertinita + semivitrinita⁵), conforme mostrado na Tabela 3.8. Fica evidente a partir da tabela como a composição petrográfica afeta os rendimentos dos produtos. Um maior teor de inertes, mantido o teor de matéria volátil, leva ao aumento no rendimento de coque e gás de coqueria, acompanhado por uma diminuição no rendimento de alcatrão e benzeno.

Dessa forma, Golovko, Miroshnichenko e Kaftan (2011) sugerem que a análise petrográfica e elementar sejam utilizadas no desenvolvimento de modelos preditivos. Ainda, a análise elementar deve ser considerada quando houver adição de carvões oxidados ou aditivos na mistura coqueificável. Por outro lado, Stepanov e Karpin (2009) ponderam que a análise petrográfica é mais trabalhosa quando comparada a análise imediata, e isso diminui

⁴refere-se a componentes que não fundem ou tornam-se plásticos durante a coqueificação, o que não significa que os componentes sejam completamente inertes (GORBATY; LARSEN; WENDER, 1984).

⁵refere-se a um grupo de macerais de transição (FEDOROVA; MALYSHEVA; ISMAGILOV, 2021), cujo comportamento na carbonização é equivalente ao da vitrinita e inertinita na razão 1:2 (KOŠINA; HRNČIŘ, 1983). É formada pelos macerais semitelinita e semiccolinita (IVANOV; BONDARENKO, 2013).

substancialmente a quantidade de análises realizadas para monitoramento dos rendimentos e desenvolvimento dos modelos, impactando também na otimização das tarefas de laboratório na usina.

Tabela 3.8 – Influência do teor de inertes nos rendimentos dos produtos da coqueificação

Mina	Análise (%)		Teor de inertes (%)	Rendimento dos produtos (%m/m)			
	Cinzas	MV _{bsic}		Coque	Alcatrão	Benzeno	COG
Yubileinaya (Ucrânia)	8,2	39,5	32	68,11	5,84	1,44	16,90
Novodonetskaya (Ucrânia)	11,1	39,8	4	67,23	6,31	1,72	14,99
Kedrovskii (Rússia)	6,5	24,6	78	80,66	1,80	0,70	11,26
Wolverine (Canadá)	8,4	24,4	39	79,42	3,25	0,83	11,14
Kedrovskii (Rússia)	5,1	22,2	83	82,43	1,77	0,60	11,45
Neryungri (Rússia)	13,3	22,9	1	81,86	2,30	0,68	9,70

MV_{bsic}: teor de matéria volátil em base seca isenta de cinzas; Teor de inertes: inertinita e semivitrinita.

Fonte: Golovko, Miroshnichenko e Kaftan (2011)

Já em 2012, Golovko et al. (2012) publicaram um trabalho onde desenvolveram modelos matemáticos para predição dos rendimentos dos coprodutos da coqueificação. Como base de dados experimentais, 40 amostras de carvões ucranianos, 23 amostras de carvões russos e 18 amostras de carvões americanos foram coqueificadas em um aparato laboratorial (DANILOV et al., 2012), totalizando 81 amostras estudadas em um amplo intervalo de *rank* (R_O de 0,50 a 1,77%).

Considerando a análise elementar, os autores observaram que o teor de carbono é o parâmetro que apresenta maior correlação com os dados de rendimento de coque, alcatrão e benzeno ($r = 0,861 - 0,833$). Além disso, os autores observaram que parâmetros estruturais (como carbono aromático, grau de saturação incompleta da matéria orgânica com hidrogênio, fator de aromaticidade e grau de associação molecular) calculados a partir da análise elementar dão origem a predições mais precisas quando comparados aos teores elementares. Entre estes parâmetros, o grau de associação molecular (*cA*), calculado a partir da Equação (8), fornece as predições mais precisas ($r = 0,855 - 0,905$).

$$cA = \left(1 - \frac{H_{bsic} + 0,125(O_{bsic} + N_{bsic} + S_{bs})}{0,333C_{bsic}} \right) \quad (8)$$

onde:

C_{bsic} , H_{bsic} , N_{bsic} e O_{bsic} são as concentrações mássicas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, respectivamente, em base seca isenta de cinzas (%), e;

S_{bs} é a concentração mássica de enxofre em base seca (%).

Na segunda parte do trabalho, Golovko et al. (2012) estudaram o uso da análise petrográfica na predição dos rendimentos. O uso da análise petrográfica é mais interessante do ponto de vista prático quando comparado ao uso da análise elementar, uma vez que a primeira é uma análise de rotina na indústria. Para a abordagem, os autores separaram os componentes petrográficos em 8 grupos, conforme mostra a Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Divisão da fração orgânica do carvão em grupos por meio da análise petrográfica

Grupo	Componentes petrográficos	Grau de associação molecular (cA)
I	Vitrinita das marcas D e DG ($R_o \leq 0,64$ %)	0,0070
II	Vitrinita da marca G ($0,64 < R_o < 0,90$ %)	0,0075
III	Vitrinita da marca Zh ($0,90 \leq R_o < 1,20$ %)	0,0077
IV	Vitrinita ($1,20 \leq R_o < 1,40$ %) e liptinita da marca K	0,0081
V	Vitrinita da marca OS ($1,40 \leq R_o < 1,70$ %)	0,0084
VI	Vitrinita da marca T ($1,70 \leq R_o \leq 2,20$ %)	0,0091
VII	Liptinita das marcas D, DG, G e Zh	0,0067
VIII	Inertinita e semivitrinita	0,0078

Fonte: Golovko et al. (2012)

A separação foi realizada com base na experiência prévia do grupo. Com a concentração dos grupos petrográficos e o valor de cA para cada amostra de carvão, valores de cA para cada grupo apresentado na Tabela 3.9 foram calculados a partir da resolução de um sistema linear de equações. Conforme esperado, ao passo que a vitrinita se desenvolve metamorficamente, seu grau de associação molecular aumenta. A liptinita, maceral menos estruturado, apresenta o menor valor de cA (MIROSHNICHENKO; GOLOVKO, 2014).

De forma similar, com a participação dos componentes petrográficos (Tabela 3.9) e os dados de rendimento dos produtos para os 81 carvões estudados, foi possível calcular a contribuição de cada grupo petrográficos no rendimento destes produtos. A partir dessa metodologia, foram obtidas equações específicas para os carvões de cada nacionalidade e também equações genéricas (Equações (9) a (12)). Estas equações são particularmente interessantes porque permitem a predição de bateladas industriais contendo carvões das diferentes nacionalidades. O procedimento completo do desenvolvimento das equações pode ser consultado em Golovko et al. (2012) e Miroshnichenko e Golovko (2014).

$$R_{coq}^{daf} = 0,816x_I + 0,848x_{II} + 0,914x_{III} + 0,976x_{IV} + 1,016x_V + 1,049x_{VI} + 0,578x_{VII} + 0,999x_{VIII} - 18,824 \quad (9)$$

$$R_{alc}^{daf} = 0,383x_I - 0,390x_{II} - 0,403x_{III} - 0,427x_{IV} - 0,438x_V - 0,453x_{VI} - 0,281x_{VII} - 0,446x_{VIII} + 46,169 \quad (10)$$

$$R_{ben}^{daf} = -0,245x_I - 0,246x_{II} - 0,250x_{III} - 0,255x_{IV} - 0,257x_V - 0,262x_{VI} - 0,223x_{VII} - 0,258x_{VIII} + 26,422 \quad (11)$$

$$R_{H_2O}^{daf} = 0,125x_I + 0,121x_{II} + 0,108x_{III} + 0,102x_{IV} + 0,088x_V + 0,093x_{VI} + 0,120x_{VII} + 0,087x_{VIII} - 6,450 \quad (12)$$

onde:

x_i é a fração mássica associada ao componente i , conforme Tabela 3.9 (-).

As Equações (9) a (12) foram aplicadas em coqueificações laboratoriais de 16 misturas de carvões. As diferenças máximas obtidas para predição dos rendimentos de coque, alcatrão, benzeno e água foram de 0,44%, 0,30%, 0,16% e 0,29%, respectivamente. A partir do estudo apresentado, foi confirmada a possibilidade da predição dos produtos da coqueificação a partir da análise elementar e petrográfica de carvões com ampla faixa propriedades e *ranks*.

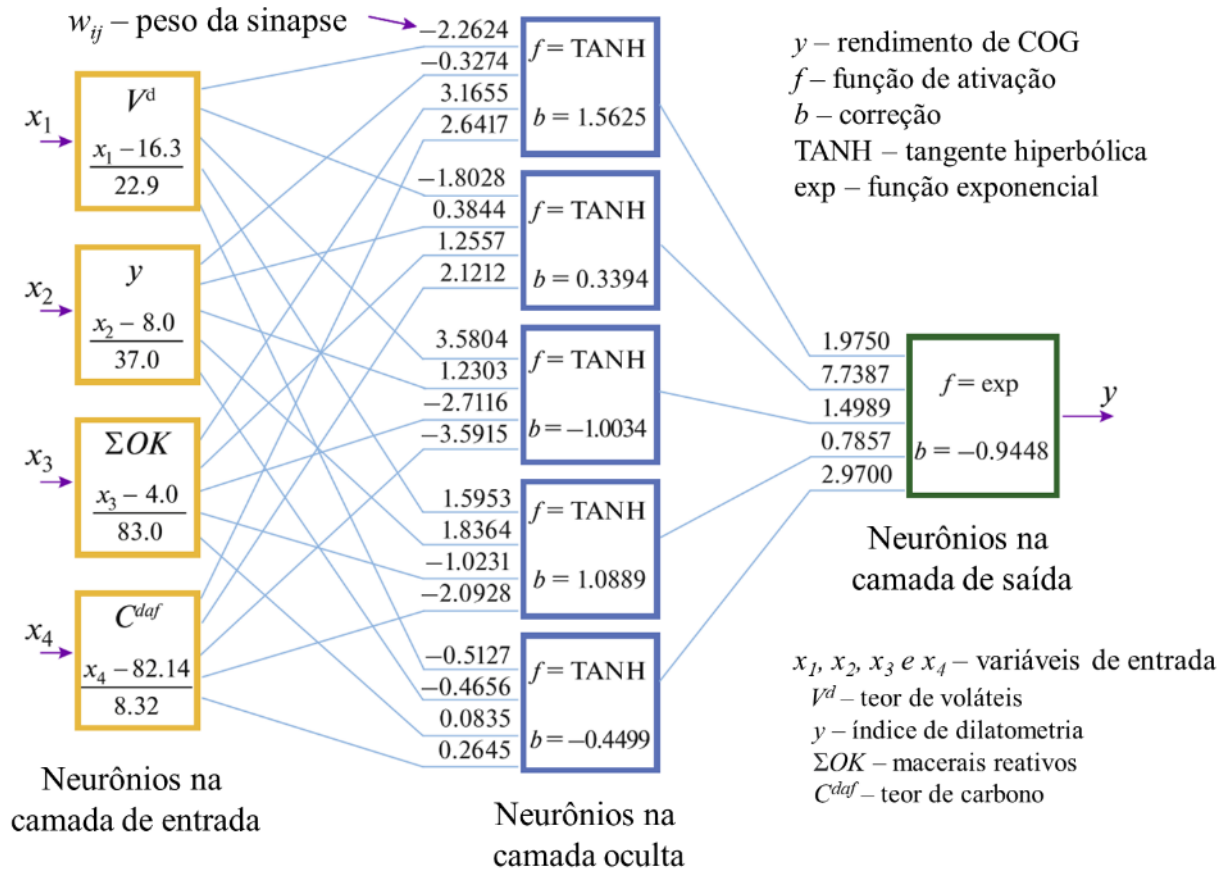
Vasileva et al. (2017) também realizaram estudos básicos da correlação entre as propriedades dos carvões e o rendimento dos produtos da coqueificação, em uma abordagem similar a realizada por Golovko et al. (2012). Entretanto, de forma distinta ao grupo de Golovko, os autores avançaram com o uso de modelagem numérica. O trabalho foi baseado no estudo de 48 amostras de carvão, sendo que os trabalhos do grupo de Vasileva foram focados principalmente nos carvões provenientes da bacia de Kuznetsk (Rússia). Em um trabalho subsequente, Vasileva et al. (2019b) avançaram o estudo com o desenvolvimento de um modelo de redes neurais artificiais (RNA) para predição dos rendimentos de coque, alcatrão, benzeno e gás de coqueria.

As redes neurais são métodos computacionais capazes de aprender relações não lineares complexas a partir de conjuntos de dados de treinamento. Esta propriedade os torna adequados para problemas de reconhecimento de padrões envolvendo a detecção de tendências complicadas em conjuntos de dados com muitas variáveis (SMELSER; BALTES, 2001). Como exemplo ilustrativo, a Figura 3.13 apresenta a topologia de uma RNA utilizada para determinação do rendimento de gás de coqueria, desenvolvida por Vasileva et al. (2019b) com base em 33 amostras.

A comparação entre as predições obtidas com o modelo de redes neurais e os rendimentos industriais (PAO Koks) foram apresentadas em outro trabalho de Vasileva et al. (2019a). De forma geral, o modelo de redes neurais permitiu uma predição mais precisa dos

rendimentos quando comparado as equações clássicas. Os autores mencionaram que a próxima etapa do estudo será incluir as condições de coqueificação no modelo, com o objetivo de minimizar os erros devido a variações destes parâmetros.

Figura 3.13 – Topologia de uma rede neural artificial desenvolvida para predição do rendimento de gás de coqueria



Butakova, Gavrilova e Popov (2023) desenvolveram um método para determinação dos rendimentos de coque, COG, alcatrão, amônia, benzeno e hidrogênio, a partir de espectroscopia no infravermelho (IR). Nesse método, o espectro infravermelho dos carvões é fragmentado em diversos componentes espectrais por meio de uma abordagem complexa, descrita por Possokhov, Butakova e Popov (2015), para alimentar os modelos preditivos. O trabalho conta com mais de 40 anos de experiência do grupo na modelagem da estrutura química do carvão no Instituto Oriental de Pesquisa de Química de Carvão (AO VUKhIN) (BUTAKOVA, 2021). O modelo foi desenvolvido com uma base de dados contendo 284 amostras de carvão. Os resultados obtidos na predição dos rendimentos foram satisfatórios, e os autores destacam que a análise de uma amostra de carvão dura cerca de 20 min.

A partir da breve revisão apresentada foram descritas diversas equações que são

utilizadas na literatura para previsão dos rendimentos da coqueificação. Por meio da revisão também foi possível compreender, brevemente, como se deu a evolução dos estudos dos grupos de pesquisa, partindo da busca de correlações entre rendimentos e propriedades comuns dos carvões e evoluindo para modelos mais elaborados, baseados em propriedades mais complexas. Destaca-se o número elevado de amostras de carvão utilizadas nos estudos, necessários para o desenvolvimento e validação dos modelos propostos.

3.7 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO ESTUDO

A produção de ferro-gusa em altos-fornos continuará sendo a base da indústria siderúrgica nas próximas décadas e, dessa forma, será mantida a demanda por coque metalúrgico. Observa-se uma renovação e substituição das baterias de coqueificação, ao passo que novas baterias estão entrando em operação (RUDYKA et al., 2020). Estas novas coquearias são projetadas para uma vida útil de pelo menos 4 décadas (CHAKRABORTY et al., 2021; RUDYKA et al., 2020). O uso de biomassa ou resíduos em coquearia representa uma alternativa de curto prazo para a substituição dos combustíveis fósseis na siderurgia. No entanto, essa substituição requer uma abordagem científica integrada (BAZALUK et al., 2022), que permita uma avaliação mais abrangente dos impactos nos aspectos técnicos e econômicos do processo.

A revisão da literatura não apenas fornece a fundamentação teórica essencial para a realização deste trabalho de pesquisa, como também oferece as evidências necessárias para caracterizar a inovação desta tese. A partir da revisão apresentada foi possível observar que enquanto diversos estudos abordam a influência de aditivos e carvões nas propriedades do coque, poucos trabalhos relatam essas influências no alcatrão e no gás de coquearia.

Os principais aditivos estudados são coque verde de petróleo, carvão vegetal e pneus inservíveis. Os efeitos descritos no alcatrão vão desde um aumento em seu rendimento causado pela adição de pneus inservíveis, até uma diminuição causada pela adição de coque verde de petróleo. Há poucos trabalhos relatando a influência da adição destes dois aditivos nas propriedades do alcatrão. Além disso, enquanto poucos trabalhos abordam a influência no rendimento de COG, não há trabalhos discutindo as alterações provocadas na composição do gás. O carvão vegetal aparece como o aditivo menos estudado em relação aos coprodutos, sem estudos de sua influência no rendimento ou composição dos coprodutos da coqueificação.

Além da escassez de estudos relacionados às influências de aditivos e carvões nos coprodutos da coqueificação, por vezes os estudos relatam essas influências em condições experimentais diferentes das industriais, como em baixas temperaturas ou em baixos tempos de

residência dos vapores. Embora as avaliações do gás de pirólise e alcatrão primário mostrem tendências, é difícil transpor ou correlacionar esse comportamento aos coprodutos que seriam obtidos na coqueificação.

O estudo apresentado neste trabalho, com experimentos realizados em um reator que reproduz as condições industriais de uma coqueria brasileira, traz resultados mais seguros sobre as influências de aditivos e carvões nos coprodutos da coqueificação. A discussão desses resultados, embasada na revisão bibliográfica realizada, oferece uma contribuição científica inédita ao tema. Além disso, a construção e validação desse aparato experimental, inédito na América Latina, também representa uma significativa contribuição tecnológica.

4 PROJETO E VALIDAÇÃO DO SISTEMA LABORATORIAL DE COQUEIFICAÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve as etapas que fizeram parte do projeto e validação do aparato construído. O objetivo geral do capítulo é o desenvolvimento de um equipamento capaz de produzir coque, alcatrão e gás de coqueria com rendimentos e propriedades similares aos produtos obtidos industrialmente. Inicialmente são descritos o projeto do aparato e o desenvolvimento da metodologia de coqueificação, além da composição da mistura coqueificável. Descreve-se também a abordagem utilizada para avaliar a capacidade do sistema laboratorial em reproduzir as condições industriais de coqueificação. Finalmente, são apresentados os resultados obtidos, comprovando a aptidão do sistema para o estudo do rendimento dos produtos da coqueificação.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Composição da mistura coqueificável

A validação do reator e da metodologia foi conduzida com uma mistura coqueificável (Mist-C) composta por 5 carvões coqueificáveis e 1 coque verde de petróleo (CVP). As amostras foram fornecidas pela empresa Gerdau Ouro Branco (Ouro Branco, Minas Gerais, Brasil). A participação de cada amostra na mistura está apresentada na Tabela 4.1. A Mist-C é composta majoritariamente por carvões betuminosos médio volátil (52%) e destaca-se a elevada participação de coque verde de petróleo como aditivo. Uma caracterização detalhada das amostras é apresentada no Capítulo 5.2.2.

Tabela 4.1 – Nomenclatura e participação das matérias-primas na mistura coqueificável

Sigla	Classificação ASTM D388	Participação na mistura (%)
AV1	hvAb	5
AV2	hvAb	13
MV1	mvb	15
MV2	mvb	27
MV3	mvb	10
CVP	Coque verde de petróleo	30

Os rendimentos obtidos industrialmente para essa mistura foram fornecidos pela empresa e utilizados na validação. Os rendimentos em base seca foram de 80,3% de coque, 2,5% de alcatrão e de 300 a 330 $\text{Nm}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ de gás de coqueria. A partir desses resultados, pode-se estimar, por diferença, um rendimento de água na faixa de 4,3 a 5,4%. A composição do gás de coqueria também foi fornecida para comparação com o gás gerado em laboratório. A densidade e o poder calorífico inferior do COG industrial foram de 0,39 $\text{kg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ e 17,0 $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ (4065 $\text{kcal} \cdot \text{Nm}^{-3}$), respectivamente.

4.2.2 Projeto do aparato experimental

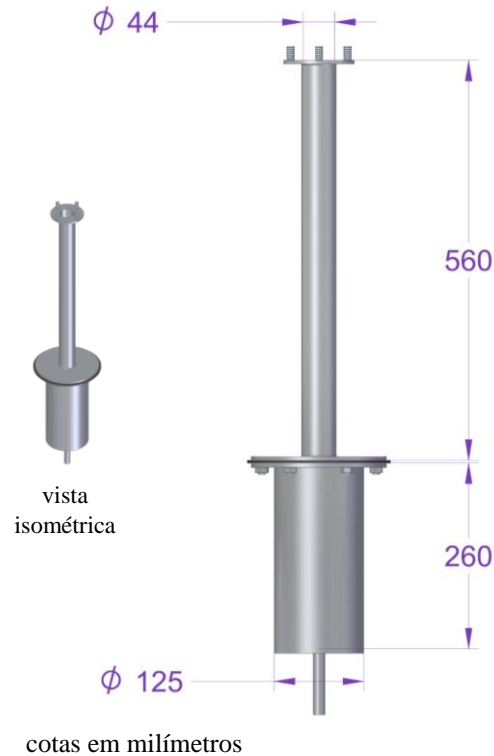
Considerando as características discutidas no Capítulo 3.5 e apresentadas na Tabela 3.7, um sistema baseado na retorta Jenkner foi construído para atender os objetivos do presente estudo. A partir da revisão da literatura apresentada no Capítulo 3.5.2, alguns trabalhos foram encontrados com a descrição de reatores baseados na retorta Jenkner. Os estudos apresentados na Tabela 3.6 foram utilizados como referência para dimensionamento do aparato experimental do presente estudo. A partir dos dados tabelados, foram definidas as dimensões da retorta em 120 mm de diâmetro e 260 mm de altura.

Na ausência de informações detalhadas sobre a coluna de craqueamento, o dimensionamento da mesma foi realizado considerando uma razão L/D de 10, com um comprimento útil de 440 mm e diâmetro de 44 mm. A escala de um diagrama apresentado por Loison, Foch e Boyer (1989) de uma retorta Jenkner permite estimar dimensões da coluna de craqueamento similares às estabelecidas neste projeto. Considerando que nem toda a extensão da coluna fica na região quente do forno, uma vez que tanto na parte superior como na inferior uma parcela da coluna fica em contato com o isolamento do forno (região fria), a coluna foi construída com comprimento total de 560 mm.

A Figura 4.1 mostra as dimensões do reator projetado, que foi construído em aço inoxidável AISI 310 devido as elevadas temperaturas de operação. O aquecimento do conjunto é realizado por 2 fornos independentes. Desta forma, o projeto inclui um forno bipartido para o aquecimento da coluna de craqueamento e um forno com elevador para a retorta de coqueificação, permitindo o pré-aquecimento do mesmo com a retorta fora do forno (forno abaixado). Para o controle de temperatura, um termopar foi posicionado no eixo central da carga de carvão, no interior da retorta de coqueificação, e um outro termopar foi colocado no eixo central da coluna de craqueamento. Outros dois termopares foram colocados próximos as resistências elétricas, um em cada forno. Os 4 termopares utilizados foram do tipo K. Estas

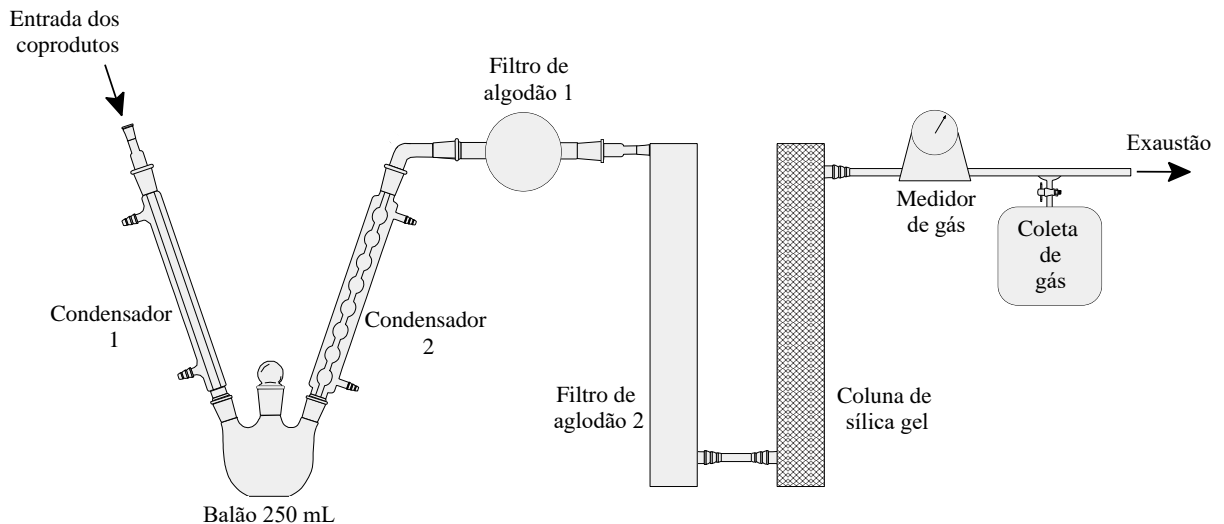
especificações foram encaminhadas para empresa Sanchis Fornos Industriais (Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil), contratada para construção do equipamento.

Figura 4.1 – Dimensões da retorta e da coluna de craqueamento



O sistema utilizado para separação e coleta dos coprodutos foi projetado com base em diversas fontes estudadas e o desenho esquemático do sistema está apresentado na Figura 4.2. Inicialmente ele é composto por dois condensadores resfriados com água e um balão para coleta do alcatrão condensado.

Figura 4.2 – Esquema do sistema para coleta de alcatrão e gás de coqueria

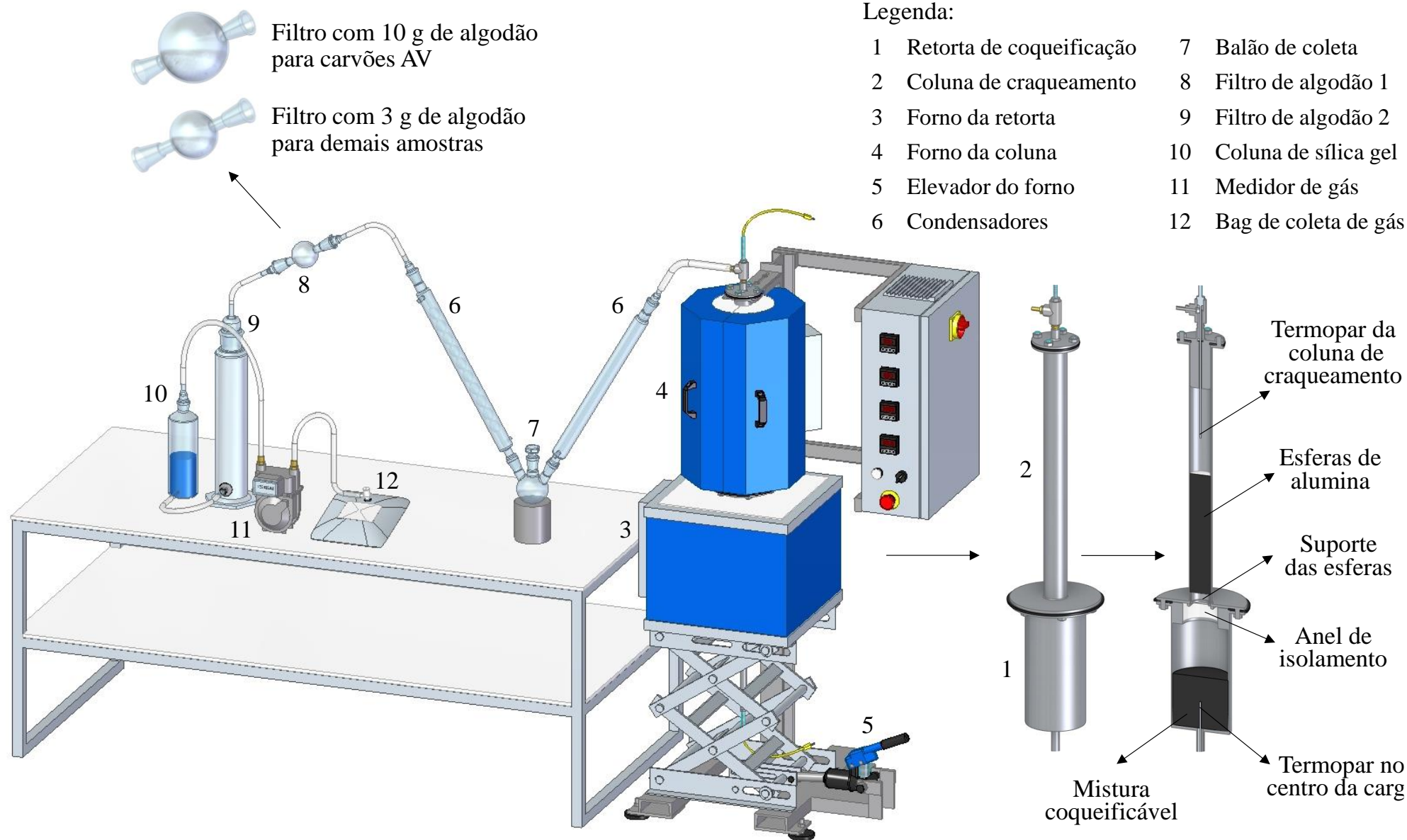


A água de refrigeração foi fornecida por um banho ultratermostático (marca 7Lab, modelo Bio Termo 20L) mantido entre 3 e 5 °C. Conforme ilustrado no esquema, o primeiro condensador utilizado foi do tipo Liebig e na saída do balão um condensador do tipo Allihn foi utilizado. O condensador do tipo Allihn foi utilizado apenas na saída do balão de coleta porque apesar de maior eficiência e menor risco de obstrução (PAPARI; HAWBOLDT, 2018), ele também apresenta maior dificuldade na limpeza.

Dois filtros de algodão foram posicionados após o segundo condensador para reter aerossóis de alcatrão não recuperados pelos condensadores. Foram utilizados 3 e 60 g de algodão nos filtros 1 e 2, respectivamente. O algodão utilizado foi previamente seco a 105 °C por 2 h. Após o segundo filtro de algodão, uma coluna contendo 400 g de esferas de sílica gel, com diâmetro entre 4 e 8 mm, foi utilizada para remoção da umidade do gás. O gás de coqueria seco e isento de alcatrão foi encaminhado para um medidor de gás tipo diafragma (marca LAO, modelo G1). A jusante do medidor, amostras de gás foram coletadas em *bags* apropriados (marca SKC, modelo FlexFoil®) em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Os tempos de coleta foram definidos em ensaios prévios.

A Figura 4.3 mostra o desenho do aparato laboratorial projetado. No detalhe da figura, observa-se que a mistura coqueificável ocupa aproximadamente metade da retorta, com o termopar posicionado exatamente na metade da altura e no eixo central da carga. Para evitar a perda de calor no flange e proteger a gaxeta e os parafusos, foi instalado um anel de isolamento térmico na parte superior da retorta. Dependendo da amostra alimentada, foram utilizados dois filtros de algodão (item 8). Para os carvões AVs, foi necessário um filtro maior, com 10 g de algodão, para evitar a saturação da coluna de algodão (item 9) durante o ensaio. O acionamento do elevador do forno, realizado pelo operador com o pé (item 5), possibilitou uma movimentação segura, mesmo com o forno quente.

Figura 4.3 – Desenho do aparato laboratorial projetado para os experimentos de coqueificação e separação dos coprodutos



4.2.3 Metodologia de coqueificação

Os experimentos foram conduzidos com 1,0 kg de Mist-C, resultando em uma carga com 110 mm de altura e densidade de aproximadamente $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Para validação do reator construído, a mistura coqueificável foi constituída seguindo as proporções apresentadas na Tabela 4.1, com umidade corrigida para 8% (base úmida). A Mist-C é uma mistura coqueificável tipicamente utilizada na indústria e os rendimentos dos produtos obtidos na coqueificação desta mesma mistura em escala industrial foram usados como referência para validação do aparato e metodologia desenvolvidos. A coluna de craqueamento foi alimentada com 500 g de esferas de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de baixa área superficial ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), resultando em uma altura de coluna de 254 mm (10 in). Para isso foram utilizadas cerca de 400 esferas com diâmetro entre 8 e 10 mm, previamente calcinadas a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Inicialmente o forno da retorta e a coluna de craqueamento foram aquecidos até as temperaturas de 550 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Nesse momento a retorta com a mistura coqueificável estava posicionada fora do forno em aquecimento, ao passo que a coluna de craqueamento com as esferas de alumina encontrava-se no interior do respectivo forno. Após atingidas as temperaturas estabelecidas, a retorta foi rapidamente inserida no forno com consequente queda de temperatura devido a inserção da retorta fria. Depois da recuperação da temperatura em $550 \text{ }^\circ\text{C}$, o forno foi aquecido até a temperatura de $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ foi definida em experimentos preliminares como a temperatura necessária para o centro da carga atingir $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. A Tabela 4.2 mostra as condições experimentais estudadas.

Tabela 4.2 – Parâmetros de operação dos experimentos de coqueificação realizados para validação do sistema e da metodologia

Condições operacionais (variáveis)	Experimentos						
				Validação			
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
Massa de mistura coqueificável (kg)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,6
Temperatura de craqueamento ($^\circ\text{C}$)	800	800	780	800	800	800	800
Tempo de supercoqueificação (min)	10	30	30	30	30	30	30
Avaliação da composição do COG	não	não	não	sim	sim	sim	sim

Condições constantes: temperatura final de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Nos 3 primeiros experimentos realizados, foram avaliados dois tempos de supercoqueificação, 10 e 30 min, e duas temperaturas de craqueamento, 780 e 800 °C. Por fim, um experimento adicional foi realizado para avaliar o efeito causado pela diminuição da massa alimentada nos rendimentos obtidos. Esse experimento foi realizado porque foi necessária a diminuição da massa de alimentação para possibilitar o estudo de alguns carvões individuais, conforme será visto no Capítulo 5. Os experimentos de validação foram nomeados VN onde N representa o número do experimento, segundo a Tabela 4.2. Após definidos os melhores parâmetros para reprodução dos rendimentos industriais, experimentos em triplicata foram realizados nessas condições para avaliar a composição do gás de coqueria gerado (V4, V5 e V6).

4.2.4 Metodologia de quantificação dos produtos da coqueificação

4.2.4.1 Determinação do rendimento de coque

Após o fim do experimento, os fornos foram desligados e a retorta foi resfriada no interior do forno até atingir a temperatura de 500 °C. Então o forno foi abaixado e a retorta foi resfriada em contato com o ambiente durante a noite. Depois do desenformamento o rendimento de coque (R_{coq}) foi obtido de acordo com a Equação (13).

$$R_{coq} = \frac{(m_{coq,r} + m_{coq,c})}{m_{mist}} \times 100 \quad (13)$$

onde:

$m_{coq,r}$ é a massa de coque primário, obtido na retorta de coqueificação (g);

$m_{coq,c}$ é a massa de coque secundário, depositado nas esferas de alumina (g), e;

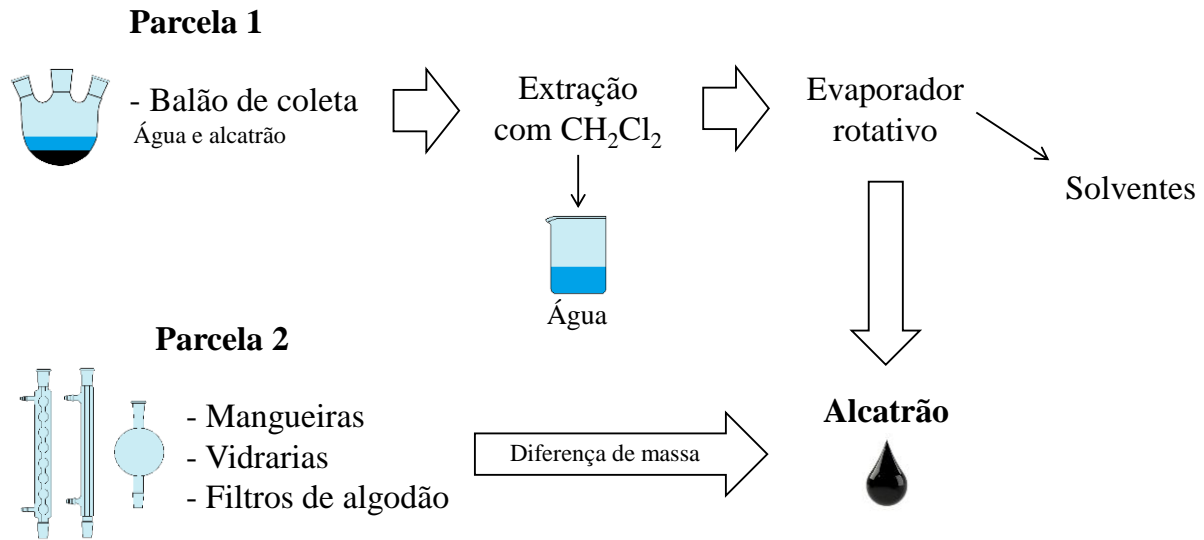
m_{mist} é a massa de mistura coqueificável em base seca (g).

4.2.4.2 Determinação do rendimento de alcatrão

A metodologia para quantificação do alcatrão está esquematizada na Figura 4.4. Conforme mostrado, a parcela de alcatrão recuperado nas vidrarias, mangueiras e filtros de algodão foi obtida pela diferença de massa do conjunto. Para quantificação da outra parcela de alcatrão, coletada no balão, uma metodologia foi desenvolvida devido a elevada quantidade de água condensada concomitantemente ao alcatrão. Inicialmente, o alcatrão foi extraído da suspensão por 2 ciclos de extração com 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) para separação da

água⁶. Após isso, as vidrarias foram lavadas com acetona e todo o alcatrão recuperado foi encaminhado para separação por evaporador rotativo para remoção dos solventes.

Figura 4.4 – Esquema de quantificação do alcatrão gerado nos experimentos de coqueificação



A evaporação da solução contendo diclorometano, acetona e água remanescente, além do alcatrão, foi realizada usando um evaporador rotativo (marca Fisatom, modelo 803), na temperatura de 60 °C e pressão absoluta de 35 kPa. Após a evaporação completa dos solventes, a água remanescente foi removida com adição de 20 mL de etanol anidro⁷ ao balão e evaporação sob 70 °C e 20 kPa. Este procedimento foi repetido até que água não fosse mais observada no balão de evaporação. Por fim, a massa da fração de alcatrão recuperado no balão foi obtida e o rendimento total de alcatrão (R_{alc}) foi calculado a partir da Equação (14).

$$R_{alc} = \frac{(m_{alc,1} + m_{alc,2})}{m_{mist}} \times 100 \quad (14)$$

onde:

$m_{alc,1}$ é a massa de alcatrão da parcela 1 (g);

$m_{alc,2}$ é a massa de alcatrão da parcela 2 (g), e;

m_{mist} é a massa de mistura coqueificável em base seca (g).

⁶o diclorometano é um solvente orgânico que apresenta grande afinidade com o alcatrão, permitindo solubilizá-lo de forma eficiente. Por outro lado, a água, sendo altamente polar, é imiscível com o diclorometano. Dessa forma, a diferença de miscibilidade entre essas substâncias proporcionou uma separação clara das fases no funil de separação, permitindo a remoção eficiente da água.

⁷o etanol forma um azeótropo com a água com composição mássica de 95,6% de etanol e 4,4% de água. Um azeótropo é uma mistura de dois ou mais líquidos que possui uma composição específica na qual os componentes destilam juntos com um ponto de ebulição constante. Desta forma, a pequena quantidade de água ainda presente formou um azeótropo com o etanol adicionado e foi removida no evaporador rotativo.

O rendimento de água ($R_{\text{água}}$) foi calculado a partir da Equação (15), pela soma da parcela de água adsorvida na coluna de sílica gel e a parcela de água condensada no balão de coleta. A massa de água no balão foi obtida pela diferença entre a massa total coletada no balão e a massa de alcatrão obtida após evaporação. Destaca-se que a quantificação de água por essa metodologia pode incluir compostos leves evaporados nas condições aplicadas no evaporador rotativo.

$$R_{\text{água}} = \frac{(m_{\text{água},1} + m_{\text{água},2} - m_{\text{água},\text{mist}})}{m_{\text{mist}}} \times 100 \quad (15)$$

onde:

$m_{\text{água},1}$ é a massa de água condensada no balão de coleta (g);

$m_{\text{água},2}$ é a massa de água obtida pelo ganho de massa na coluna de sílica gel (g);

$m_{\text{água},\text{mist}}$ é a massa de água contida na mistura coqueificável (g), e;

m_{mist} é a massa de mistura coqueificável em base seca (g).

4.2.4.3 Determinação da composição e propriedades do gás de coqueria

As amostras de gás de coqueria foram analisadas em um cromatógrafo a gás (marca Shimadzu, modelo GC-2014ATF/SPL) equipado com um detector por condutividade térmica (TCD – *thermal conductivity detector*) localizado no LaSid. As injeções foram realizadas por meio de uma válvula de 10 vias com *loop* de 500 μL , mantida a 70 °C. Cerca de 4 a 5 mL de amostra foram inseridos na válvula com auxílio de uma seringa *gastight* (marca Hamilton, modelo #1005).

O cromatógrafo é equipado com uma pré-coluna HayeSep Q 80/100 com diâmetro interno de 2,0 mm e comprimento de 1,8 m e uma coluna de separação Carboxen-1000 60/80 com diâmetro interno de 2,1 mm e comprimento de 4,6 m. Hélio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O injetor e o detector foram operados a 200 e 240 °C, respectivamente. Após as injeções, as colunas foram mantidas a 35 °C por 2 min, aquecidas a 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 225 °C e mantidas a 225 °C por 12,5 min, totalizando 24 min de análise. A válvula foi acionada em 23,5 min para reverter o fluxo na pré-coluna (*backflush*) e arrastar para fora os compostos retidos.

Na configuração descrita, o TCD apresenta proporcionalidade de resposta para o H_2 em concentrações de até 8 % vol e para CH_4 até 5 % vol. Como a concentração de H_2 e CH_4 no COG é maior do que estes intervalos, as amostras foram diluídas para quantificação destes 2 gases. Dessa forma, cada amostra foi injetada duas vezes, pura e com diluição de 12 vezes. A diluição foi realizada com He, na seringa de injeção. As curvas de calibração foram construídas com um

gás padrão primário (White Martins), com composição mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição do gás padrão utilizado para calibração do cromatógrafo a gás

Gás	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	He (balanço)
Concentração (% vol)	8,0	3,0	20,0	5,0	4,0	1,0	3,0	2,0	54,0

A partir da análise cromatográfica, o volume de cada gás produzido foi calculado considerando as concentrações analisadas e o volume de COG produzido em cada intervalo de tempo, obtido pelo medidor de gás. Desta forma, o volume de cada gás i produzido em cada intervalo de tempo j ($V_{i,j}$ em Nm³) foi calculado de acordo com a Equação (16). A vazão de gás de coqueria (Q em Nm³·min⁻¹·t⁻¹) gerado ao longo dos experimentos foi obtida de forma similar, com o volume de gás produzido em cada intervalo de tempo dividido por este intervalo de tempo.

$$V_{i,j} = (V_j - V_{j-1}) \times y_{i,j} \quad (16)$$

onde:

V_j é o volume de gás cumulativo produzido até o tempo j (Nm³), e;

$y_{i,j}$ é a fração molar do gás i no tempo j (-).

A partir dos dados levantados, o poder calorífico inferior (PCI em MJ·Nm⁻³) do gás de coqueria produzido foi calculado por meio da Equação (17).

$$PCI = \sum(y_i \times PCI_i) \quad (17)$$

onde:

y_i é a fração molar do gás i (-), e;

PCI_i é o poder calorífico inferior do gás i (MJ·Nm⁻³), conforme Tabela 4.4.

De forma similar, a densidade do gás (ρ em kg·Nm⁻³) foi calculada a partir da média ponderada da densidade de todos os componentes, conforme Equação (18).

$$\rho = \sum(y_i \times \rho_i) \quad (18)$$

onde:

y_i é a fração molar do gás i (-);

ρ_i é a densidade do gás i (kg·Nm⁻³), conforme Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Poder calorífico e densidade dos gases presentes no gás de coqueria

Gás	PCI (MJ·Nm ⁻³)	ρ (kg·Nm ⁻³)
H ₂	10,79	0,089
CO	12,63	1,250
CH ₄	35,80	0,716
CO ₂	-	1,964
C ₂ H ₂	56,02	1,162
C ₂ H ₄	59,02	1,252
C ₂ H ₆	63,70	1,342
N ₂ /O ₂	-	1,292

Fonte: Perry e Chilton (1980)

Após a determinação dos rendimentos de todos os produtos, pode-se calcular a consistência do balanço de massa (BM) de cada experimento pela razão da massa dos produtos pela massa coqueificável alimentada, conforme a Equação (19).

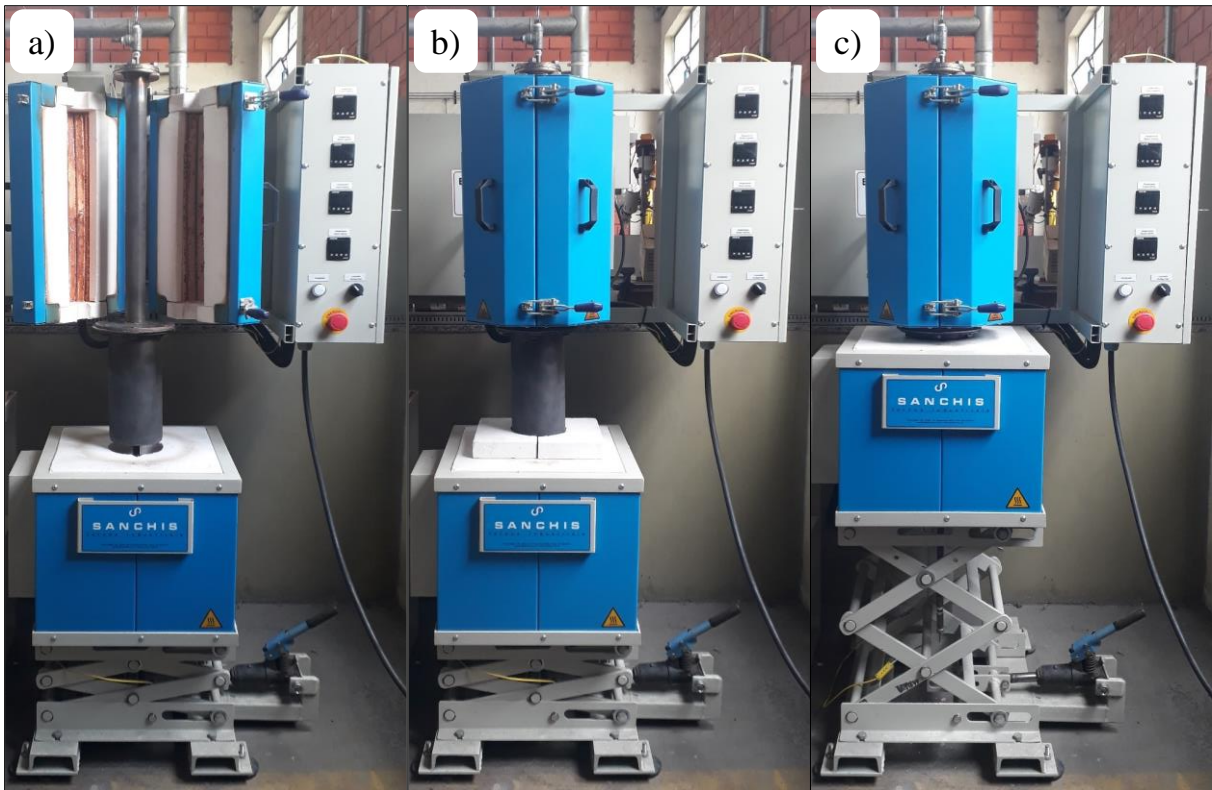
$$\text{Consistência do BM} = \frac{m_{coq} + m_{alc} + m_{\text{água}} + (V_{COG} \times \rho_{COG})}{m_{mist,bu}} \times 100 \quad (19)$$

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Sistema de coqueificação construído

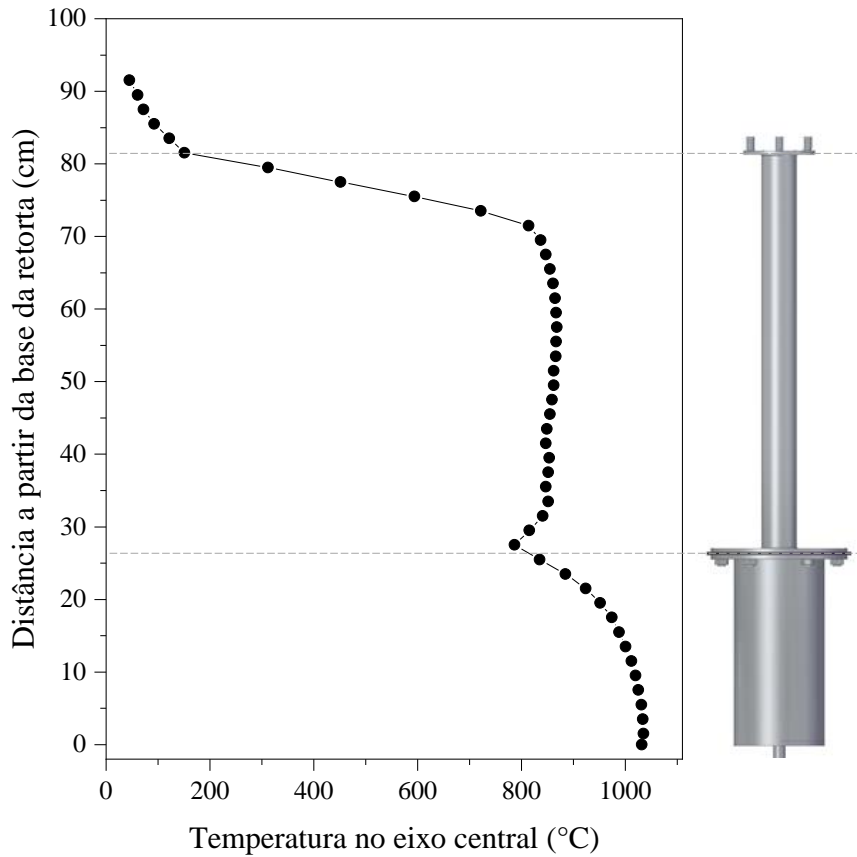
A Figura 4.5 apresenta o sistema de coqueificação construído, composto pelo conjunto retorta/coluna de craqueamento e dois fornos com potência de 2,8 kW cada. A Figura 4.5a mostra o conjunto retorta/coluna de craqueamento fora do forno, ao passo que a Figura 4.5b mostra a posição de preparação para os experimentos de coqueificação, onde a coluna de craqueamento é aquecida até a temperatura final com a retorta contendo a mistura coqueificável fora do forno. Após aquecimento da coluna, a retorta é rapidamente inserida no forno inferior (Figura 4.5c), dando início ao experimento.

Figura 4.5 – Reator de coqueificação construído: a) detalhe para conjunto retorta/coluna de craqueamento, b) coluna inserida no forno de aquecimento (posição pré-coqueificação) e c) conjunto inserido nos fornos de aquecimento (posição de coqueificação)



O perfil térmico do forno de coqueificação foi levantado com medições da temperatura a cada 20 mm ao longo do eixo central do conjunto, com auxílio de um termopar longo. A temperatura do forno superior (coluna de craqueamento) foi mantida em 850 °C e a temperatura do forno inferior (retorta) foi mantida em 1050 °C para esta avaliação. Os resultados estão apresentados na Figura 4.6. Observou-se que nestas condições de operação a temperatura no flange que une a coluna de craqueamento e a retorta de coqueificação é de cerca de 790 °C. Esta temperatura é suficientemente alta para evitar a condensação dos vapores gerados na retorta.

Figura 4.6 – Perfil de temperatura do conjunto retorta/coluna de craqueamento

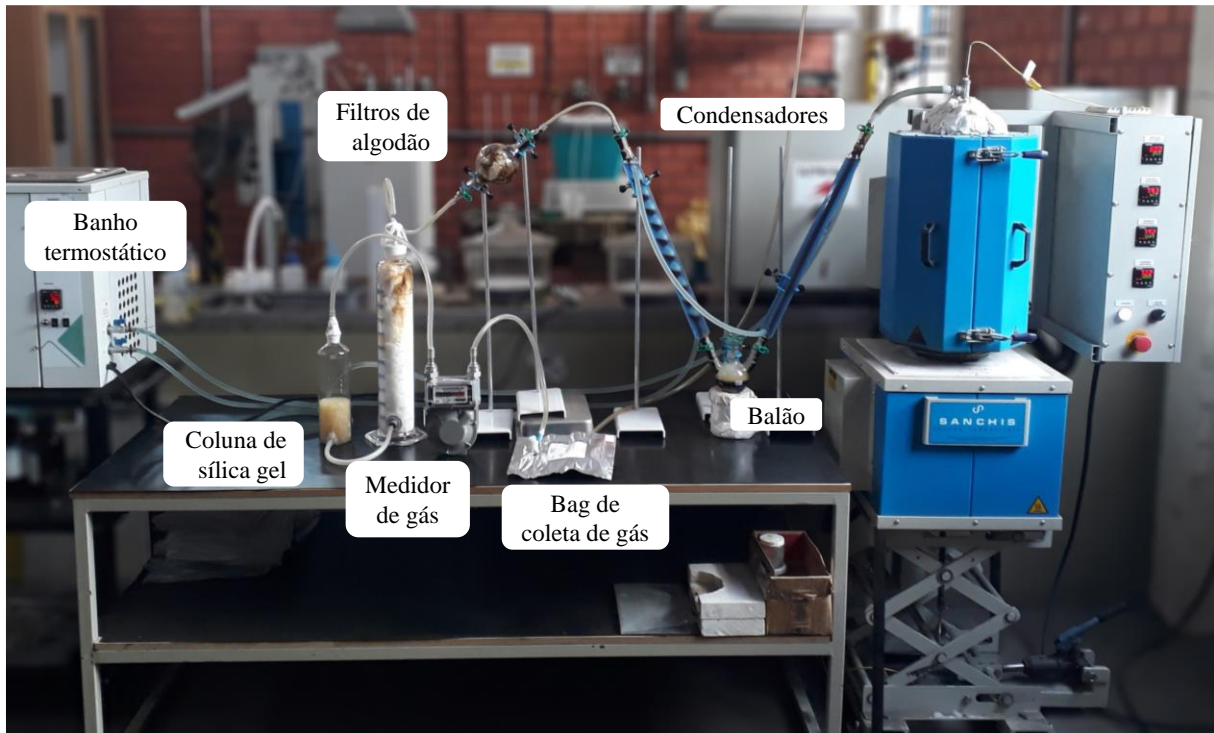


Na condição avaliada, com o forno a 850 °C verificou-se que 400 mm da coluna de craqueamento, que possui comprimento total de 560 mm, são mantidos em temperatura acima de 830 °C. Portanto, a coluna apresenta uma grande proporção de comprimento útil para ser utilizado no craqueamento. Ressalta-se que o perfil térmico sofre modificações quando o conjunto é operado durante um experimento, com fluxo de gás de coqueria e esferas de alumina em seu interior. De qualquer forma, o experimento realizado com o conjunto vazio auxilia no conhecimento do perfil de temperatura e identificação das regiões quentes e frias do sistema.

4.3.2 Avaliação dos parâmetros de operação para validação do aparato laboratorial

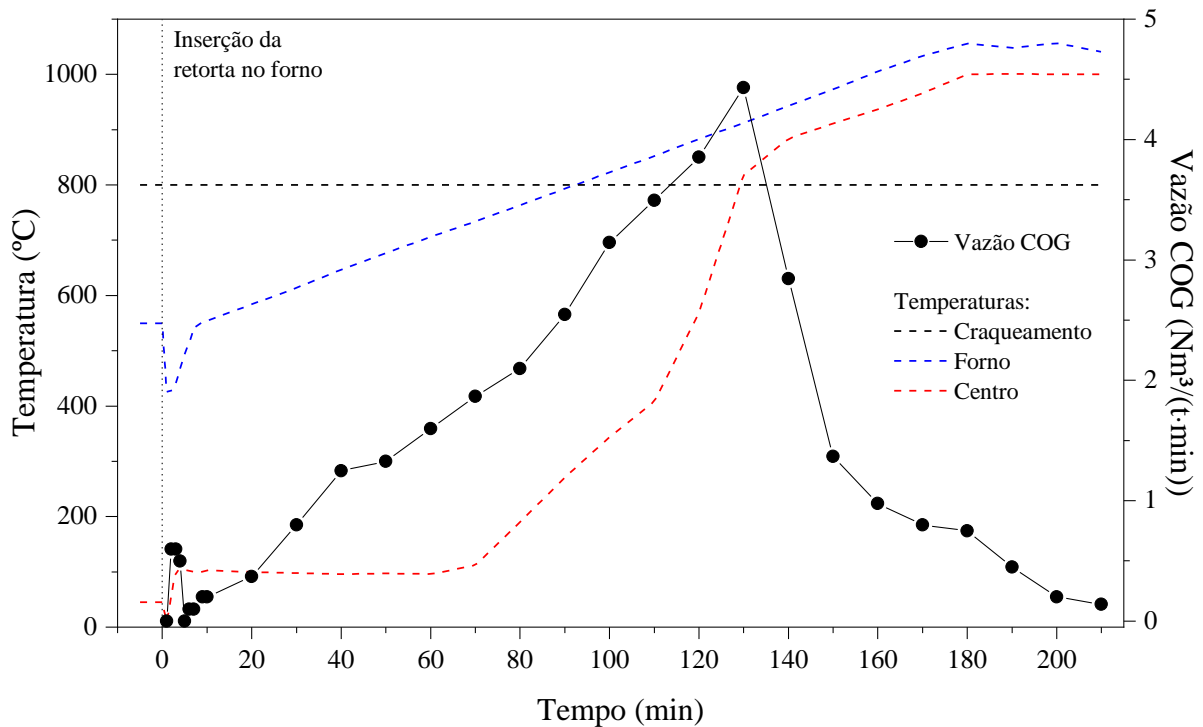
A Figura 4.7 apresenta o sistema completo durante a realização de um experimento de coqueificação. O equipamento foi instalado no Laboratório de Siderurgia (LaSid) situado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS. Observa-se o alcatrão retido ao longo das vidrarias, balão e filtros. Após o estágio termoplástico, onde ocorre a maior parte da liberação do alcatrão, observa-se que grande parte do algodão do filtro 2 ainda está limpo, indicando que o gás de coqueria isento de alcatrão deixa o filtro pela parte inferior.

Figura 4.7 – Aparato experimental montado para a coqueificação do carvão MV2



A Figura 4.8 apresenta o perfil típico de variação das temperaturas em função do tempo obtido para os experimentos de coqueificação realizados. Os dados foram coletados a cada 1 min nos primeiros 10 min e a cada 10 min no restante do experimento.

Figura 4.8 – Variação das temperaturas da retorta e da coluna de craqueamento durante a coqueificação e volume de gás de coqueria gerado ao longo do tempo para o experimento V2



Após a inserção da retorta no forno pré-aquecido observou-se uma queda de temperatura no forno até 425 °C e recuperação até a temperatura inicial após cerca de 7 min. O centro da retorta manteve-se próximo de 100 °C, temperatura de evaporação da água, ao longo de 70 min. Após a chegada da frente de coqueificação no centro da retorta, observou-se uma taxa de aquecimento elevada, de até 25 °C·min⁻¹, até que uma diferença de temperatura de 60 °C para o forno (em 900 °C) foi alcançada. Essa diferença foi mantida até o fim do experimento seguindo a taxa de aquecimento do forno de 3 °C·min⁻¹.

O volume de gás de coqueria limpo produzido foi registrado nos mesmos intervalos de tempo da temperatura. A vazão foi obtida pelo volume de gás gerado em cada intervalo de tempo, e os resultados também estão apresentados na Figura 4.8. Observa-se que o pico de geração de COG (4,4 NL·min⁻¹) ocorre quando o centro da retorta está em cerca de 820 °C. Os rendimentos dos produtos gerados nos 3 experimentos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Influência dos parâmetros estudados nos rendimentos laboratoriais dos produtos da coqueificação

Condições operacionais (variáveis)	Referência (Industrial)	Experimentos		
		V1	V2	V3
Massa de mistura coqueificável (kg)	-	1,0	1,0	1,0
Temperatura de craqueamento (°C)	-	800	800	780
Tempo de supercoqueificação (min)	-	10	30	30
Rendimentos (base seca)				
Coque (%m/m)	80,3	81,8	81,7	81,5
Gás de coqueria (Nm ³ ·t ⁻¹)	300 – 330	340,3	345,8	323,7
Alcatrão (%m/m)	2,5	2,6	2,4	3,4
Água (%m/m)	-	0,7 ^a	4,2	4,0

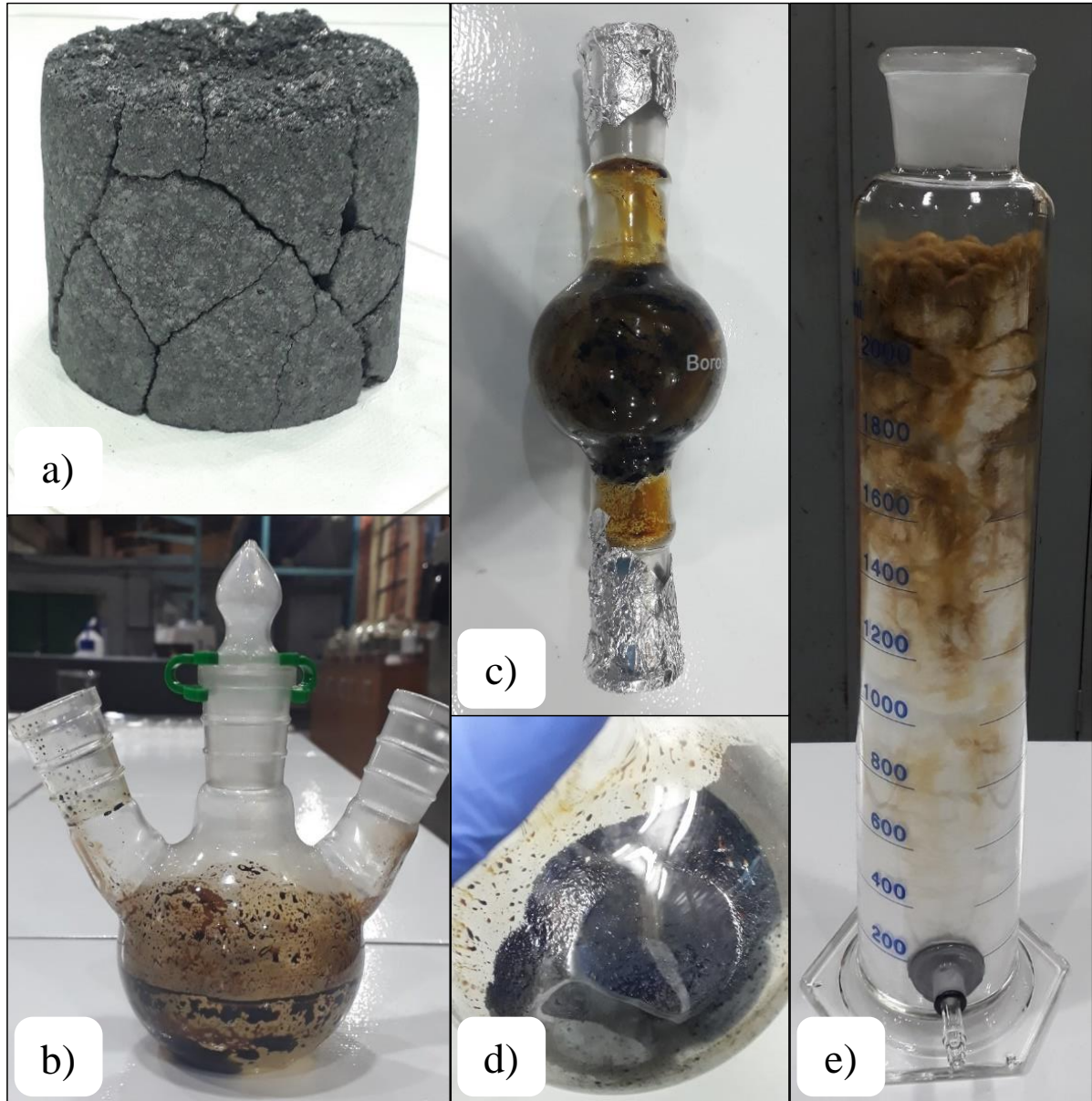
^avalor obtido sem uso da coluna de sílica gel

A Figura 4.9 apresenta o aspecto visual das amostras produzidas nos experimentos. Foram obtidos rendimentos de coque similares e ligeiramente superiores aos rendimentos industriais, com diferença de até 1,5%. O maior rendimento obtido está associado às condições laboratoriais controladas, onde não há combustão do coque durante o descarregamento (LOISON; FOCH; BOYER, 1989). Por exemplo, Stepanov e Karpin (2009) estimaram perdas de coque de cerca de 0,5 %/min no carro de extinção⁸. Do rendimento obtido de cerca de 82%,

⁸o carro de extinção é responsável por receber o coque incandescente, transportá-lo até a torre de extinção, e, após o resfriamento, descarregá-lo nas rampas de coque para que seja posteriormente enviado ao alto-forno.

o coque retirado na retorta e da coluna de craqueamento contribuem com cerca de 81 e 1%, respectivamente. Ainda, houve pouca diferença no rendimento de coque com o aumento do tempo de supercoqueificação de 10 para 30 min.

Figura 4.9 – Amostras geradas na coqueificação: a) coque, b) balão com água e alcatrão, c) filtro de algodão 1, d) alcatrão recuperado após evaporador rotativo e e) filtro de algodão 2



O rendimento de alcatrão obtido também é similar ao rendimento industrial para ambos os tempos de supercoqueificação avaliados. O tempo de permanência a 1000 °C do coque formado não tem influência no rendimento de alcatrão uma vez que não há liberação de alcatrão ao longo da desvolatilização secundária. Por outro lado, um aumento na geração de gás de coqueria foi observado.

Apesar do aumento na geração de COG e distanciamento do rendimento de referência, o maior tempo de residência ocasionou uma redução da vazão específica ao final do experimento, de 0,38 para 0,13 $\text{Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot t_{\text{carga}}^{-1}$. Este critério é utilizado em trabalhos da literatura para definição do término da coqueificação em sistemas laboratoriais, quando a vazão específica atinge 0,13 $\text{Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot t_{\text{carga}}^{-1}$ (DENISENKO; KOSAREVA, 2021; REJDAK; BIGDA; WOJTASZEK, 2020). Seguindo o critério descrito, o tempo de supercoqueificação de 30 min foi definido.

A diminuição da temperatura de craqueamento para 780 °C (V3) resultou em um aumento do rendimento de alcatrão para 3,4%, um valor 36% maior que o valor de referência. O aumento no rendimento do alcatrão é acompanhado por uma diminuição no rendimento de gás de coqueria de 349,3 para 323,7 $\text{Nm}^3 \cdot t^{-1}$. Observa-se, desta forma, que os rendimentos de alcatrão e COG são fortemente sensíveis a temperatura da coluna, que está diretamente relacionada a severidade do craqueamento.

Conforme avaliado, os parâmetros experimentais V2, com tempo de supercoqueificação de 30 min e temperatura de craqueamento de 800 °C, foram definidos como os melhores parâmetros para reprodução da condição industrial. O rendimento de gás mais elevado (5,8 %) quando comparado ao rendimento de referência pode estar relacionado a dois fatores. Um deles é a contribuição da amônia e do sulfeto de hidrogênio, que não são separados na configuração atual e contabilizados junto ao COG, podendo contribuir com até cerca de 7 $\text{Nm}^3 \cdot t^{-1}$ na diferença observada (Figura 3.4). Outro fator importante são as condições laboratoriais controladas que permitem perdas mínimas na coleta do gás de coqueria.

4.3.3 Avaliação da repetitividade do sistema laboratorial

Após a definição dos melhores parâmetros para repetição das condições industriais, mais 3 experimentos foram realizados nas mesmas condições de V2. A triplicata foi realizada para avaliação da repetitividade do experimento e também para caracterização do gás de coqueria de acordo com a metodologia descrita no 4.2.4.3. Os resultados obtidos para os rendimentos das correntes foram similares aos rendimentos obtidos em V2 e estão apresentados na Tabela 4.6. Observam-se desvios máximos de 0,2 %m/m para coque, alcatrão e água e um desvio de 4,9 $\text{Nm}^3 \cdot t^{-1}$ para o COG. Consistências no balanço de massa próximas a 100% evidenciam perdas mínimas nos experimentos.

O coque produzido nas repetições apresentou teor de matéria volátil de $2,0 \pm 0,1\%$, muito similar ao coque industrial, com matéria volátil de 1,8%. O baixo teor de matéria volátil

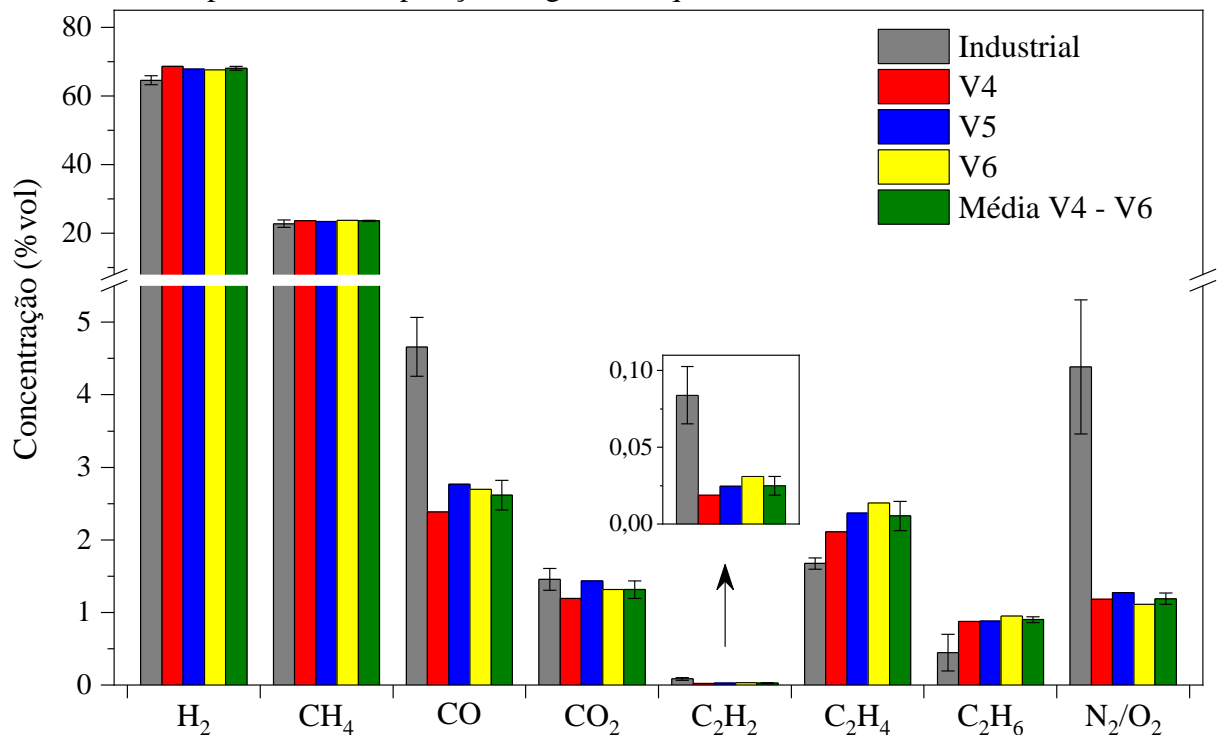
do coque laboratorial demonstra que o tempo de supercoqueificação estabelecido é adequado. Os baixos desvios obtidos mostram a consistência da metodologia desenvolvida e também contribuem para que seja possível a diferenciação dos rendimentos obtidos a partir de diferentes carvões coqueificáveis e aditivos.

Tabela 4.6 – Comparação dos rendimentos médios laboratoriais com os rendimentos industriais de referência

Rendimentos (base seca)	Referência (Industrial)	Experimentos			Média	σ
		V4	V5	V6		
Coque (%m/m)	80,3	81,5	81,8	81,4	81,6	0,2
Gás de coqueria ($\text{Nm}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	300 – 330	335,8	340,6	345,5	340,7	4,9
Alcatrão (%m/m)	2,5	2,6	2,4	2,4	2,5	0,1
Água (%m/m)	-	4,2	3,9	4,3	4,2	0,2
Consistência do BM (%)	-	99,7	100,0	100,2	-	-

A Figura 4.10 mostra a composição do COG obtido nos experimentos laboratoriais em comparação a composição do COG industrial. Foram obtidos valores similares aos industriais para as concentrações de hidrogênio e metano, que são os dois gases majoritários (~90 %vol) na composição do COG.

Figura 4.10 – Comparação da composição do gás de coqueria obtido em laboratório em triplicata e a composição do gás de coqueria industrial de referência

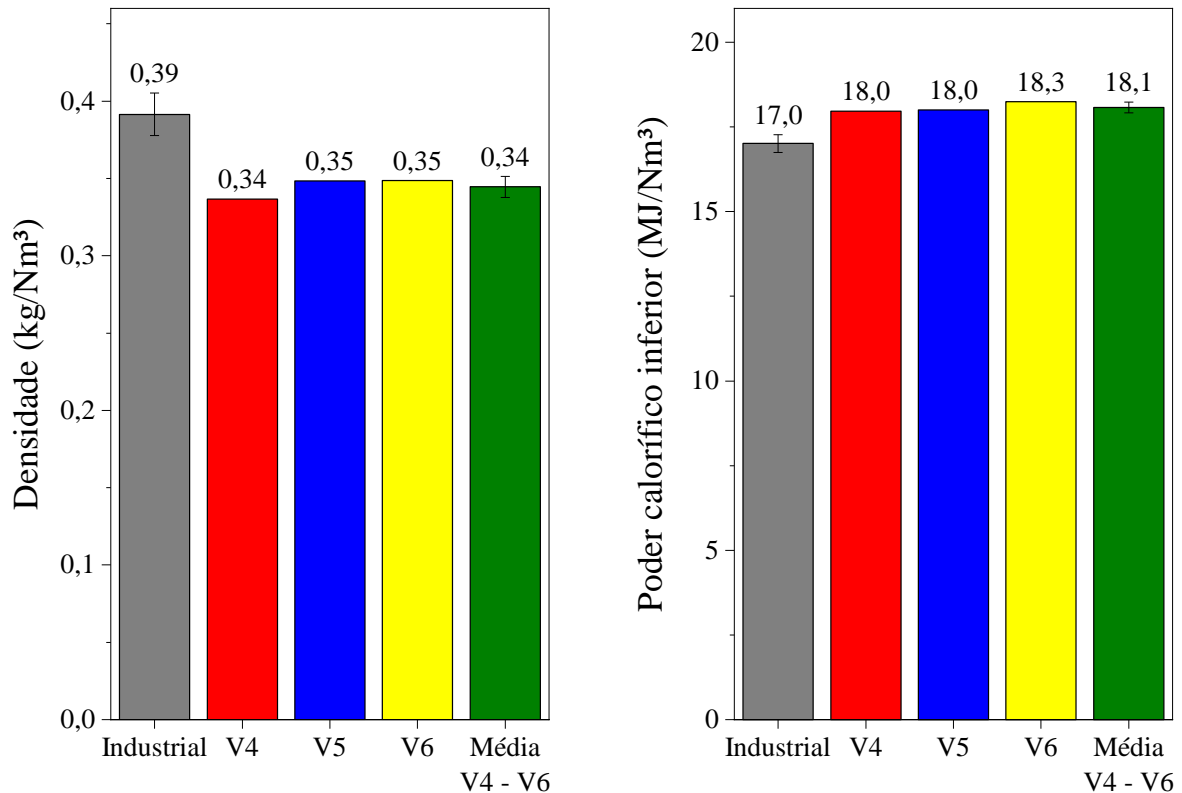


Com relação aos valores médios, foi obtido um gás com concentração de hidrogênio e metano de 68,1 e 23,6 % vol, em comparação a 64,6 e 22,7 % vol, respectivamente, para o gás produzido na usina. Como consequência, razões molares H_2/CH_4 similares entre COG laboratorial (2,88) e o industrial (2,84). Já com relação aos gases combustíveis, uma diferença considerável foi observada para o monóxido de carbono, com concentrações 46% mais baixas obtidas em condição laboratorial. Enquanto a concentração esperada é na faixa de 5 a 8 % vol (MORAL et al., 2022), não é claro o motivo da obtenção de menores concentrações de monóxido de carbono ($2,6 \pm 0,2$ % vol) em laboratório. Além disso, foi observada uma concentração inferior de nitrogênio e oxigênio na condição laboratorial.

Devido as condições laboratoriais controladas foi possível uma menor contaminação do gás de coqueria com ar atmosférico quando comparado ao industrial, que apresenta concentrações na faixa de 3 – 6 % vol. Mesmo assim, uma pequena concentração (~1 % vol) foi detectada em todos os experimentos. As concentrações dos hidrocarbonetos de dois carbonos apresentaram a mesma tendência observada no gás industrial: $C_2H_6 > C_2H_4 > C_2H_2$. Etano e eteno apresentaram concentrações acima das industriais, ao passo que etino apresentou concentrações inferiores. Na soma destes compostos foram obtidas concentrações médias de C_2H_y de 3,3 e 2,2 % vol para condições laboratoriais e industriais, respectivamente.

A Figura 4.11 apresenta as principais propriedades do gás de coqueria. O gás produzido em laboratório apresenta densidade inferior e poder calorífico ligeiramente superior ao gás industrial. As diferenças observadas são função das pequenas diferenças na composição discutidas anteriormente. A menor densidade do COG produzido em laboratório deve-se, sobretudo, a maior concentração de hidrogênio e menor concentração de ar. Já o maior poder calorífico deve-se a maior concentração de hidrocarbonetos, principalmente C_2H_y , além da menor diluição do COG com ar. Os baixos desvios obtidos, principalmente para os gases majoritários, demonstram uma elevada repetitividade da metodologia também para avaliação da composição do COG. Por fim, observaram-se diferenças suficientemente pequenas entre os resultados laboratoriais e industriais, validando assim o uso do sistema para o estudo da composição e propriedades do gás de coqueria gerado por diferentes matérias-primas.

Figura 4.11 – Comparação da densidade e poder calorífico do gás de coqueria obtido em laboratório e do gás de coqueria industrial de referência



4.3.4 Avaliação do efeito da redução de massa de alimentação para o estudo dos carvões alto voláteis

Tendo em vista a necessidade da diminuição de massa para realização dos experimentos de coqueificação dos carvões AVs, conforme será visto no Capítulo 5.3.2, tornou-se importante o entendimento da influência da redução da massa no rendimento dos produtos. Esta avaliação foi conduzida com base na mistura coqueificável usada na validação do aparato (Mist-C). Desta forma, um novo ensaio foi realizado com a redução da massa para 600 g, mantendo os demais parâmetros. Para manter a mesma densidade ($800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a altura da carga foi diminuída de 110 para 65 mm. A comparação dos rendimentos obtidos com as diferentes massas está apresentada na Tabela 4.7, onde observam-se alterações pequenas com a redução da massa.

A alimentação de uma quantidade menor de mistura coqueificável tem por consequência a liberação de menores quantidades de matéria volátil. Esta menor liberação de matéria volátil resulta em menores vazões e, por consequência, em um aumento no tempo de residência dos vapores/gases no interior da coluna de craqueamento. Por fim, um maior tempo de residência proporciona um pequeno aumento na intensidade de craqueamento. Isso significa que menores massas de alimentação proporcionam maior craqueamento dos voláteis.

Tabela 4.7 – Influência da massa de mistura coqueificável nos rendimentos dos produtos da coqueificação e qualidade do gás de coqueria

Parâmetros	Referência (Industrial)	Média V4 – V6	V7
Massa de mistura coqueificável (kg)	-	1,0	0,6
Rendimentos			
Coque (%m/m)	80,3	81,6	82,2
Gás de coqueria (Nm ³ ·t ⁻¹)	300 – 330	340,7	344,4
Alcatrão (%m/m)	2,5	2,5	2,0
Água (%m/m)	-	4,2	3,9
Propriedades do COG			
Densidade (kg·Nm ⁻³)	0,39	0,34	0,37
Poder calorífico inferior (MJ·Nm ⁻³ /kcal·Nm ⁻³)	17,0 / 4065	18,1 / 4320	18,3 / 4362

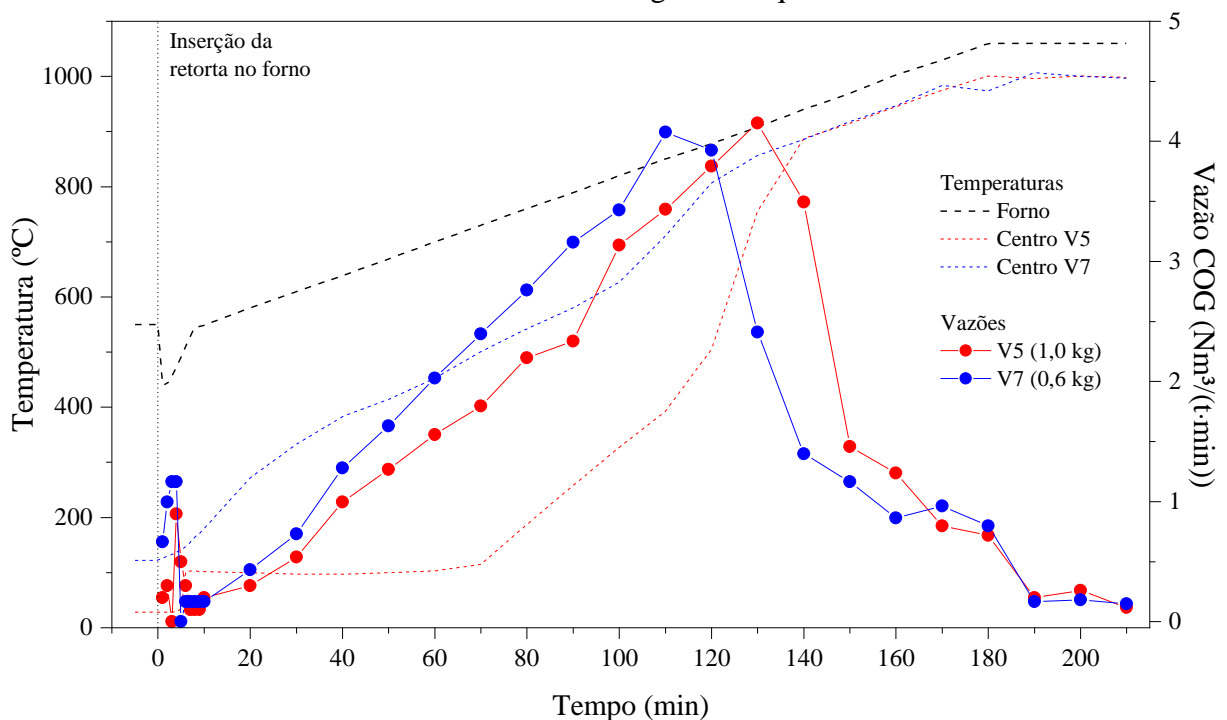
Conforme mostrado na Tabela 4.7, este maior craqueamento resultou em um rendimento ligeiramente inferior de alcatrão e superior de gás de coqueria quando comparado ao ensaio conduzido com 1,0 kg. O maior rendimento de coque obtido é atribuído a maior deposição de carbono nas esferas de alumina causado pelo craqueamento mais severo.

Além de pequeno, o efeito da redução da massa no rendimento dos produtos mostrado acima é o máximo possível. O raciocínio a seguir, considerando a massa de matéria volátil “alimentada” na retorta, ajuda a explicar esta afirmação. No caso do estudo dos carvões AVs, a redução da massa para 600 g resulta em uma alimentação de 171 g de matéria volátil ($MV_{AVs} \approx 31,0\%$). Na validação do aparato com 1000 g de mistura coqueificável, são alimentados 196 g de matéria volátil ($MV_{Mist-C} = 21,3\%$) e com a redução para 600 g, 122 g de matéria volátil são alimentados. Ou seja, embora haja uma diferença considerável (40%) na quantidade de matéria volátil alimentada entre V7 e V5, há pouca diferença (13%) na quantidade de matéria volátil alimentada (e na intensidade do craqueamento) entre a validação com 1000 g e a coqueificação de 600 g dos carvões AVs.

A Figura 4.12 mostra a variação da temperatura no centro da retorta (coque) e a vazão de gás de coqueria gerado ao longo do tempo para as 2 diferentes massas de alimentação. Termopares com diferentes comprimentos foram utilizados nos experimentos, devido a diferença na altura de carga, para assegurar a medição da temperatura no centro da mesma. Um perfil de temperatura distinto foi observado nos experimentos. O patamar em cerca de 100 °C na etapa inicial, observado para todos experimentos com 1000 g, não foi observado para o experimento conduzido com 600 g. Neste último, foi observado um aumento da temperatura no

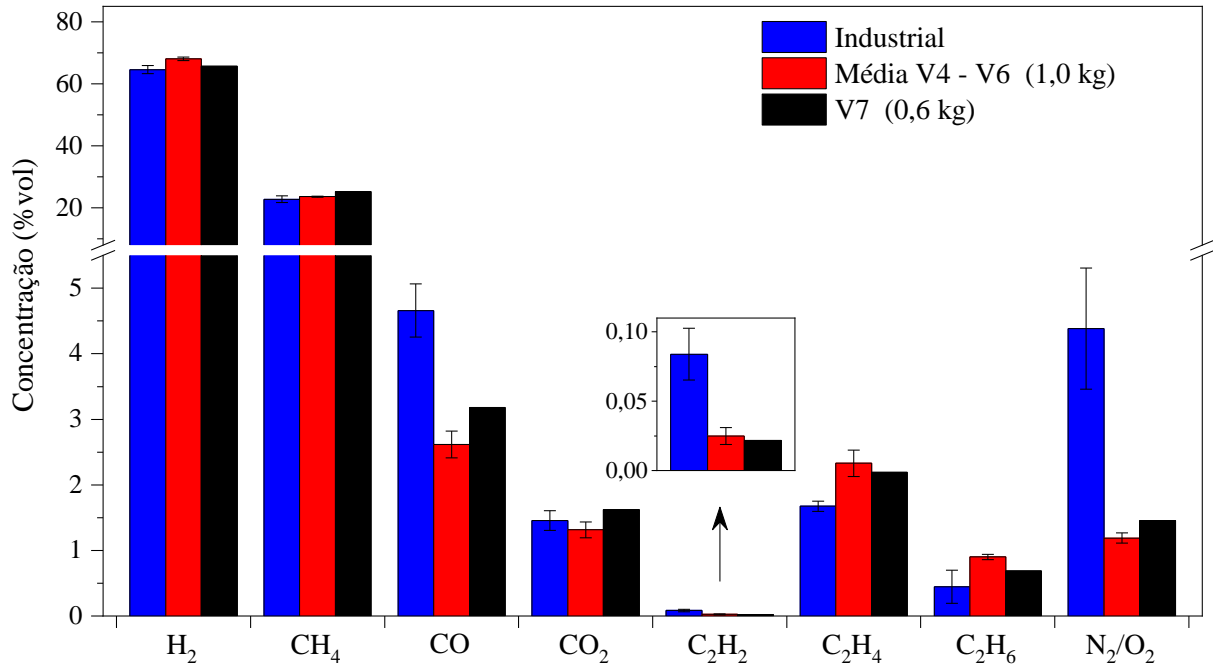
centro da carga já no início do teste, resultado em uma taxa de aquecimento menor e mais constante. Este comportamento pode estar relacionado a menor altura da carga proporcionando maior aquecimento pelo fundo e topo. Sugere-se, desta forma, que não há a formação de uma frente de coqueificação tão definida para o experimento com 600 g. Mesmo com a diferença no perfil de temperatura, a geração de gás apresentou um comportamento bem similar, com vazões específicas máximas de $4,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$. A pequena diferença observada foi um deslocamento de cerca de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 min), devido ao aquecimento mais rápido da amostra de 600 g.

Figura 4.12 – Efeito da massa de mistura coqueificável no perfil de temperatura no centro da retorta e na vazão de gás de coqueria



A quantidade de massa enforada apresenta efeito pequeno na composição do gás de coqueria (Figura 4.13) e em suas propriedades (Tabela 4.7). O craqueamento mais intenso do alcatrão proporcionou um pequeno aumento na concentração de monóxido e dióxido de carbono. Houve também um craqueamento mais intenso dos hidrocarbonetos C_2H_y , observado por uma pequena redução de suas concentrações. Por outro lado, houve uma pequena redução na razão H_2/CH_4 , evidenciando que o craqueamento mais intenso dos hidrocarbonetos não se estende para o metano, que requer temperaturas acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para que seu craqueamento térmico seja significativo (MANERA et al., 2021). Desta forma, observou-se que a redução da massa tem efeitos mais importantes nos rendimentos do que na composição do COG.

Figura 4.13 – Comparação da composição do gás de coqueria obtido para diferentes quantidades de mistura coqueificável alimentada



4.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste capítulo validaram o equipamento de escala laboratorial, projetado a partir de uma revisão da literatura, para reprodução das condições industriais de coqueificação. A metodologia desenvolvida mostrou-se adequada para determinação dos rendimentos de alcatrão e gás de coqueria, além de coque. Os valores obtidos para composição e propriedades do gás de coqueria também foram adequados. Resultados satisfatórios foram obtidos na comparação destes valores com os rendimentos obtidos na coqueificação industrial da mesma mistura coqueificável. A validação também compreendeu uma confirmação da aplicabilidade do aparato para o estudo de carvões betuminosos alto voláteis, que devem ser ensaiados com menor massa de alimentação. Desta forma, conclui-se que o sistema laboratorial de coqueificação desenvolvido é apropriado para atender os objetivos propostos para os Capítulos 5 e 6.

5 ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS NO RENDIMENTO E NA QUALIDADE DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, inicialmente são descritas as caracterizações dos carvões coqueificáveis e o procedimento experimental da coqueificação individual destes materiais. Posteriormente são apresentados e discutidos os rendimentos e as principais características do coque, alcatrão e gás de coqueria produzidos. O objetivo geral do capítulo é avaliar os coprodutos gerados a partir dos diferentes carvões e compreender suas diferenças com base no carvão de origem. Balanços de massa são apresentados para consolidar os resultados e detalhar o comportamento de cada carvão estudado. Ainda, são apresentadas as correlações mais fortes entre os rendimentos e as propriedades dos carvões, bem como o desempenho de modelos preditivos disponíveis na literatura.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Carvões coqueificáveis avaliados

Além dos carvões apresentados na Tabela 4.1, mais dois carvões foram adicionados ao estudo: um carvão americano (AV3) e um carvão nacional da camada Barro Branco (AV4). A viabilidade técnica do uso desse carvão nacional em misturas coqueificáveis foi provada em estudos recentes (FLORES, 2018). O carvão AV3 foi fornecido pela empresa Gerdauro Branco, assim como os demais carvões importados. Detalhes da amostragem do carvão AV4 foram descritos por Flores (2018). Desta forma, o estudo contemplou a avaliação de 7 carvões coqueificáveis.

5.2.2 Caracterização dos carvões coqueificáveis

Os carvões foram preparados nas granulometrias adequadas para cada caracterização seguindo os procedimentos da norma ASTM D2013/D2013M. As amostras foram caracterizadas de acordo com as técnicas apresentadas na Tabela 5.1. As análises foram conduzidas com objetivo de fornecer parâmetros para discussão dos rendimentos em função das propriedades de cada material. As propriedades dos carvões também foram utilizadas para a avaliação de correlações com os rendimentos e principais propriedades dos produtos.

Tabela 5.1 – Técnicas e normas utilizadas na caracterização dos carvões coqueificáveis

Análises		Norma	Equipamento	Local de execução
Física	Granulometria	ASTM D4749/D4749M	NA	LaSid UFRGS
Químicas	Imediata	ASTM D7582	Analizador termogravimétrico marca LECO, modelo TGA701	LaSid UFRGS
	Elementar	ASTM D4239 e D5373	Analizador elementar marca Thermo Fisher, modelo FlashSmart CHNS/O	IPR PUCRS
	Poder calorífico	ASTM D5865	Calorímetro marca IKA, modelo C 200	LAPROM UFRGS
	Espectroscopia FTIR-ATR	NA	Espectrômetro FTIR marca Thermo Fisher, modelo Nicolet iS20	LAMAT UCS
	Composição química das cinzas	ASTM D4326 adaptada	Espectrômetro FRX marca Shimadzu, modelo EDX-7000 Espectrômetro ICP-OES marca Thermo Fisher, modelo iCAP 7000	LCMAT UCS LAPAM UCS
Termoplásticas	Termogravimetria	NA	Balança termogravimétrica marca Netzsch, modelo STA 449	LEBio UCS
	Plastometria Gieseler	ASTM D2639/D2639M	Plastômetro marca Preiser, modelo 6300	LaSid UFRGS
	Dilatometria Audibert-Arnu	ASTM D5515	Dilatômetro marca Preiser, modelo 6300	LaSid UFRGS
Petrográficas	Análise de macerais	ISO 7404-3	Microscópio marca Leica, modelo DM6000 M	LACAPETRO UFRGS
	Refletância da vitrinita	ISO 7404-5	Microscópio marca Leica, modelo DM6000 M	LACAPETRO UFRGS

NA – não se aplica; LaSid: Laboratório de Siderurgia; IPR: Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais; LAPROM: Laboratório de Processamento Mineral; LAMAT: Laboratório de Materiais; LCMAT: Laboratório de Caracterização de Materiais; LAPAM: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais; LEBio: Laboratório de Energia e Bioprocessos e LACAPETRO: Laboratório de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo.

5.2.3 Coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais

Os rendimentos de coque, alcatrão e COG foram levantados para coqueificação das amostras individuais seguindo a metodologia de coqueificação desenvolvida no Capítulo 4.2.3. De acordo com a metodologia, foram coqueificados 1,0 kg de cada amostra com umidade

corrigida para $8,1 \pm 0,2\%$ (base úmida). Foram utilizados tempo de supercoqueificação e temperatura de craqueamento de 30 min e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, conforme o experimento de validação V2.

Os rendimentos obtidos foram comparados com os rendimentos previstos por modelos matemáticos tipicamente utilizados e apresentados na revisão bibliográfica. Foram também estabelecidas correlações entre as propriedades dos carvões e os rendimentos dos produtos e suas principais características. Além das características obtidas a partir das caracterizações, 4 parâmetros da estrutura orgânica dos carvões, tipicamente utilizados para este tipo de correlações, também foram empregados. O fator de aromaticidade (f_a) foi estimado a partir de duas equações, baseadas na análise de FTIR (Equação (20)) e elemental (Equação (21)).

$$f_{a,1} = 1 - \frac{\left(\frac{A_{3000-2800}}{A_{3000-2800} - A_{900-700}}\right) \times \frac{H}{C}}{\frac{H_{al}}{C_{al}}} \quad (20)$$

$$f_{a,2} = 1,16 - 0,5438 \times H/C \quad (21)$$

onde:

$A_{3000-2800}$ é a área referente C–H_{alif}, obtida por integração do intervalo de 3000 a 2800 cm^{-1} (-); $A_{900-700}$ é a área referente C–H_{arom}, obtida por integração do intervalo de 900 a 700 cm^{-1} (-); H/C é a razão atômica entre hidrogênio e carbono, obtida a partir da análise elemental (-), e; H_{al}/C_{al} é a razão atômica entre hidrogênio e carbono para os grupos alifáticos, geralmente considerada 1,8 para carvões minerais (-) (IBARRA; MUÑOZ; MOLINER, 1996; JIA; WANG; LI, 2024).

O grau de saturação incompleta da estrutura orgânica com hidrogênio (δ) foi obtido pela Equação (22) e o quarto parâmetro avaliado foi o grau de associação molecular (cA), obtido pela Equação (8), já apresentada no Capítulo 3.6.

$$\delta = \frac{C_{bsic}}{6} - H_{bsic} + \frac{N_{bsic}}{14} \quad (22)$$

onde:

C_{bsic} , H_{bsic} e N_{bsic} são os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos a partir da análise elemental em base seca e isenta de cinzas (%m/m).

$$cA = \left(1 - \frac{H_{bsic} + 0,125(O_{bsic} + N_{bsic} + S_{bs})}{0,333C_{bsic}}\right) \quad (8)$$

5.2.4 Caracterização dos produtos da coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais

Os coques produzidos foram caracterizados por análise imediata (ASTM D7582),

elementar (ASTM D4239 e D5373), reatividade ao CO₂ e isoterma de adsorção de N₂. A reatividade ao CO₂ foi avaliada por testes não-isotérmicos em termobalança que foram conduzidos de acordo com a metodologia descrita por Fraga (2019). A análise de adsorção de N₂ foi conduzida com objetivo de investigar a influência dos aditivos na área superficial e nanoporosidade do coque.

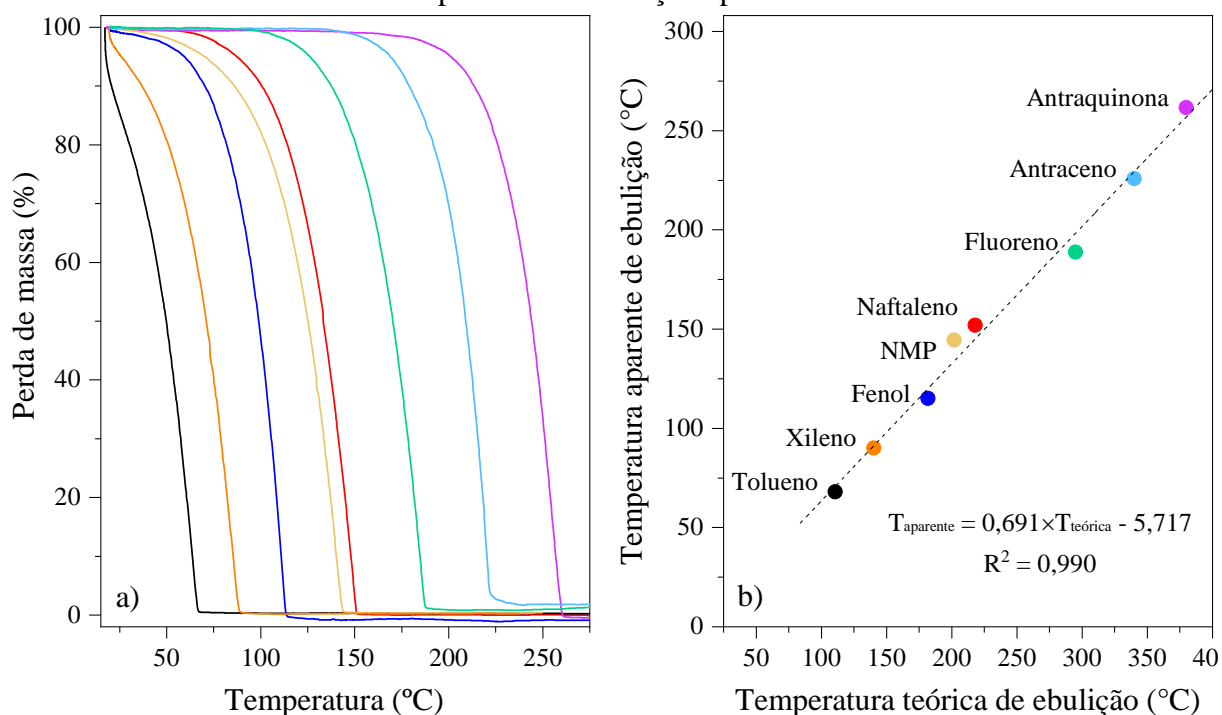
O coque secundário foi caracterizado por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM – *field emission scanning electron microscopy*). Para análise de MO, o carbono coletado no suporte das esferas de alumina foi embutido com resina epóxi na proporção de 1:1 e o plugue foi lixado e polido, de acordo com a norma ASTM D3997/D3997M. A análise foi conduzida no LaSid/UFRGS em um microscópio ótico (marca Zeiss, modelo Axio Imager.M2m) com polarizador de luz, aumento de 500× e imersão em óleo. As imagens foram capturadas por uma câmera digital (marca Zeiss, modelo AxioCam 506 color). A análise de FESEM foi conduzida em um microscópio eletrônico (marca Tescan, modelo Mira3) no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

O COG foi avaliado por cromatografia a gás para determinação da composição, densidade e poder calorífico superior, conforme descrito no Capítulo 4.2.4.3. Os alcatrões foram analisados por análise elementar (ASTM D4239 e D5373), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (FTIR-ATR – *Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflectance*) nos mesmos equipamentos descritos na Tabela 5.1.

O perfil de destilação das amostras de alcatrão foi avaliado por meio de uma metodologia desenvolvida com base nos trabalhos de Andreikov et al. (2019) e Fu et al. (2018). A simulação da destilação foi conduzida em um analisador termogravimétrico (marca Netzsch, modelo STA 449) onde $7,0 \pm 0,5$ mg dos alcatrões foram colocados em um cadinho tipo panela e aquecidos a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi conduzida sob fluxo de nitrogênio de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Apesar de mensurar com elevada precisão e repetibilidade a curva de evaporação de amostras, temperaturas de ebulição significativamente inferiores as teóricas são observadas por esta técnica (ORTEGA; CARBOGNANI; ALMAO, 2018; SEMENOVA; GAVRILYUK, 2023). Desta forma, uma etapa de calibração é necessária para corrigir a diferença entre os pontos de ebulição aparentes (TGA) e teóricos. Para isso, 8 padrões com temperatura de ebulição na faixa de 110 a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ foram evaporados nas mesmas condições descritas acima (Figura 5.1a).

Figura 5.1 – a) Curva de evaporação dos compostos padrão em termobalança e b) correlação entre a temperatura de ebulição aparente e teórica



A temperatura de ebulição completa dos componentes foi utilizada para construção de uma curva de correção apresentada na Figura 5.1b. A partir dessa curva foi possível correlacionar as temperaturas observadas em TGA com as temperaturas características de corte da destilação industrial do alcatrão de alta temperatura, conforme mostrado na Tabela 5.2. Além disso, o teor de carbono residual a 870 °C (CR – *coking residue*) também foi utilizado na avaliação das amostras de alcatrão com base na norma polonesa PN88/C97071 (WIATOWSKI et al., 2021).

Tabela 5.2 – Temperaturas de corte na destilação tradicional do alcatrão e correlação com temperaturas aparentes em TGA

Fração	Temperatura teórica ^a (°C)	Temperatura em TGA (°C)
Óleo leve	< 170	< 112
Óleo carbólico	170 – 210	112 – 139
Óleo naftalênico	210 – 230	139 – 153
Óleo creosoto	230 – 300	153 – 202
Óleo antracênico	300 – 360	202 – 243
Piche	> 360	> 243

^aFonte: Semenova e Gavriyuk (2023) e Zhao et al. (2019)

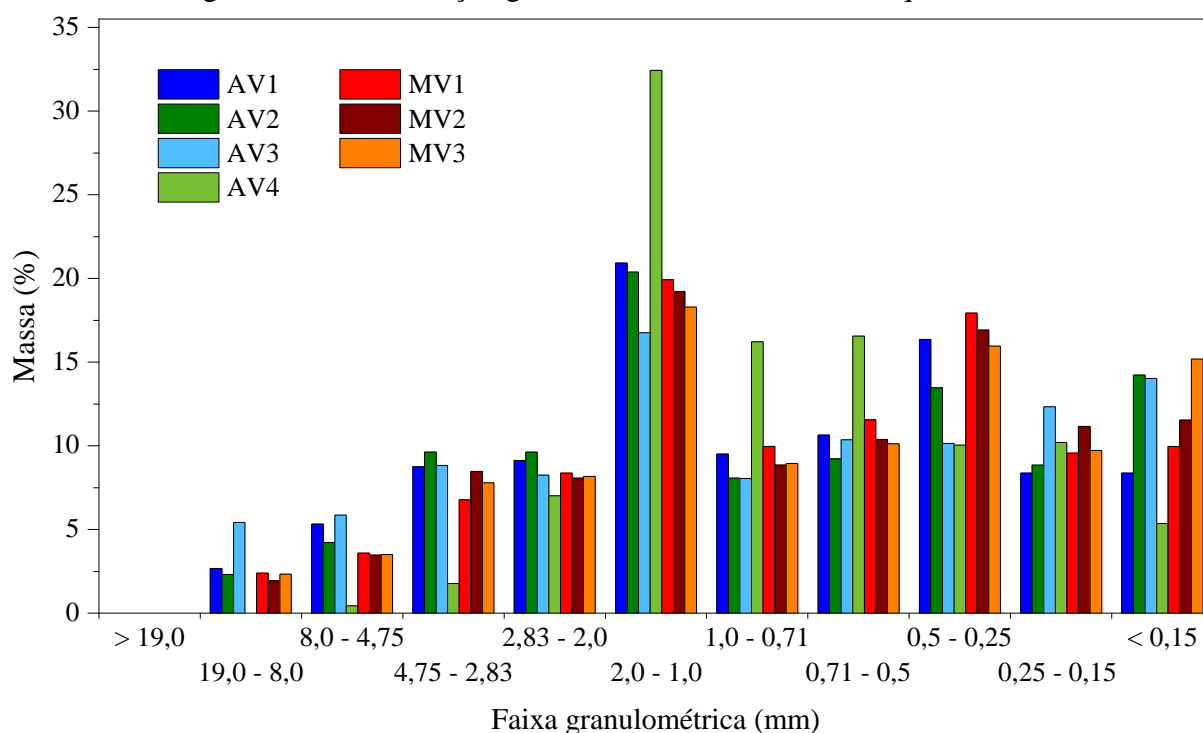
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização dos carvões coqueificáveis

5.3.1.1 Distribuição granulométrica

A Figura 5.2 apresenta a distribuição granulométrica das 7 amostras de carvão estudadas. Todas as amostras de carvão coqueificável apresentaram participação majoritária (16,8 – 32,4%) na faixa de 1 a 2 mm. Os carvões MVs apresentaram uma participação inferior a 15% em granulometrias superiores a 2,83 mm, ao passo que os carvões AVs apresentaram participações ligeiramente superiores a 15% nessa granulometria. O carvão nacional (AV4) apresentou granulometria diferente das demais amostras preparadas na indústria, com distribuição mais estreita e concentrada entre 0,5 e 2 mm. A granulometria observada para as amostras está de acordo com a distribuição típica das matérias-primas usadas na indústria siderúrgica, com cerca de 80% abaixo de 3 mm (DÍEZ; GARCIA, 2019; GHOSH; CHATTERJEE, 2008).

Figura 5.2 – Distribuição granulométrica dos carvões coqueificáveis



5.3.1.2 Propriedades químicas dos carvões coqueificáveis

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das propriedades químicas dos carvões. Foram obtidos valores de matéria volátil na faixa de 19,7 – 33,7% e os teores de cinzas estão dentro da faixa aceitável para carvões coqueificáveis, de até cerca de 10% (DÍEZ; ALVAREZ; BARRIOCANAL, 2002), com exceção do carvão nacional que, mesmo após etapas de beneficiamento, apresenta elevado teor de cinzas (FLORES, 2018).

Tabela 5.3 – Análise imediata, elemental, poder calorífico e fator de aromaticidade dos carvões coqueificáveis

Matéria- prima	Análise imediata ^a (%)			Análise elemental ^{a,c} (%)					PCS ^a (bsic) (MJ·kg ⁻¹)	f _{a,1}
	MV (bsic)	CF ^b	Cz	C	H	N	S	O		
AV1	30,2 (32,7)	62,2	7,6	87,2	5,6	0,7	1,0	5,6	33,3 (36,0)	0,717
AV2	33,7 (36,0)	59,8	6,6	85,4	5,7	0,5	1,2	7,3	33,2 (35,6)	0,712
AV3	29,4 (31,5)	63,9	6,7	86,1	5,4	1,3	0,6	6,6	33,3 (35,7)	0,741
AV4	29,5 (34,7)	55,5	15,1	85,2	5,7	1,7	1,3	6,2	30,3 (35,7)	0,675
MV1	20,6 (23,0)	68,9	10,5	89,4	5,0	1,0	0,6	4,1	32,6 (36,4)	0,790
MV2	25,1 (27,8)	65,1	9,8	88,3	5,3	0,6	0,8	5,0	32,6 (36,0)	0,764
MV3	19,7 (22,0)	69,8	10,4	89,9	4,9	0,6	0,7	3,9	32,6 (36,4)	0,780

bsic: base seca isenta de cinzas; ^aanálise em base seca; ^bcalculado por diferença; ^canálise em base isenta de cinzas

Por meio da análise imediata pode-se confirmar, de acordo com a norma ASTM D388, as classificações dos carvões minerais em dois grupos: carvões betuminosos alto volátil A (hvAb) e carvões betuminosos médio volátil (mvb). O carvão MV3 é classificado como betuminoso médio volátil, embora esteja próximo do limite de classificação entre médio e baixo volátil. Os carvões MV1 e MV3 são considerados pela indústria como carvões coqueificáveis *premium*⁹, pois apresentam características ótimas para um carvão coqueificável e, consequentemente, maior preço de mercado.

A análise de poder calorífico dos carvões estudados está apresentada na Tabela 5.3. Após correção dos valores para base isenta de cinzas observa-se que os carvões estudados estão incluídos em um intervalo estreito de poder calorífico, de 35,6 a 36,4 MJ·kg⁻¹. Conforme

⁹Os carvões *premium* são uma classe especial de carvões coqueificáveis que apresentam propriedades químicas e termoplásticas específicas para produção de coques metalúrgicos de ótima qualidade (CSR > 70%). Eles são comercializados com um preço superior aos demais carvões devido a sua importância na produção de coque metalúrgico e porque possuem recursos limitados (SPEIGHT, 2013). Além disso, apresentam um conjunto de outras características desejáveis, como baixos teores de cinzas (< 10%), enxofre (< 1%) e fósforo (< 0,1%) (SHARMA; TIWARI, 2023).

observado por Flores (2014), não há uma variação significativa de poder calorífico na faixa de *rank* dos carvões coqueificáveis. Desta forma, torna-se complexa a busca por modelos baseados nessa propriedade para relações com o rendimento e propriedades dos coprodutos da coqueificação.

A Tabela 5.4 mostra que os carvões estudados apresentam cinzas com composição química similar. As cinzas do carvão MV1 contém as menores concentrações de vários elementos considerados como catalisadores da reação de Boudouard, como ferro, potássio e cálcio. Além disso, apresenta a maior concentração dos elementos que contribuem para baixa reatividade do coque (silício e alumínio), alcançando 87,5%. Destaca-se também a concentração mais elevada de potássio no carvão AV4, agravada pelo seu elevado teor de cinzas. Por outro lado, este carvão também apresenta o menor teor de sódio entre os carvões estudados.

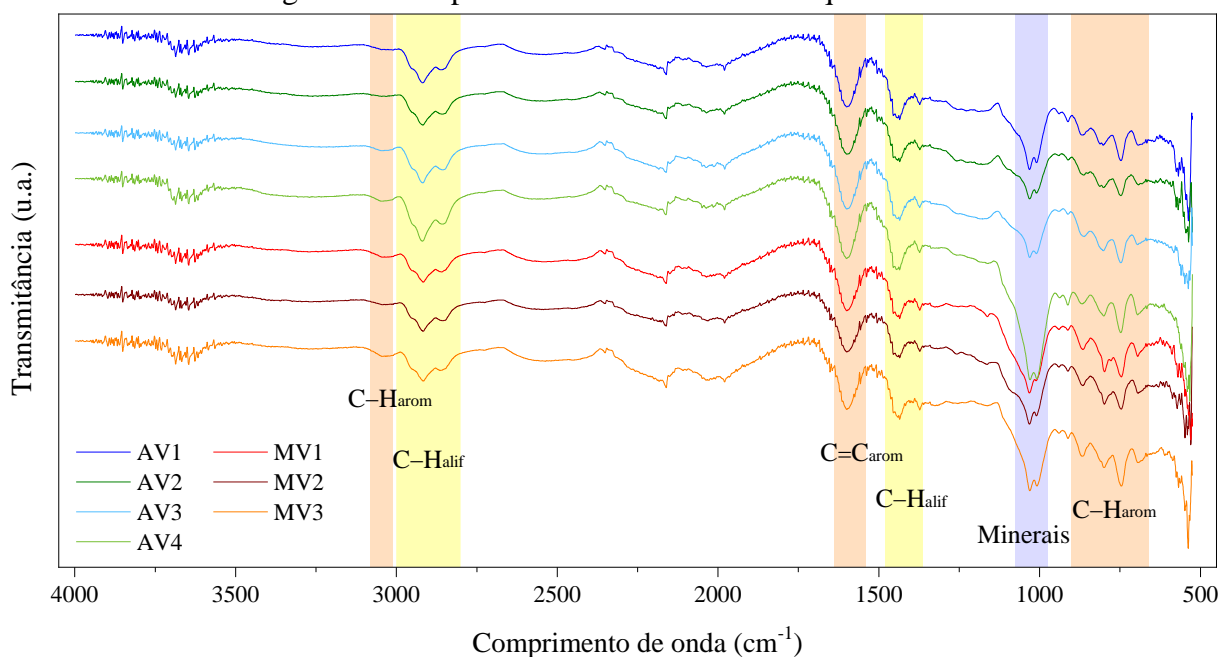
Tabela 5.4 – Composição química das cinzas dos carvões coqueificáveis

Óxidos ^a	Concentração mássica dos óxidos (%)						
	AV1	AV2	AV3	AV4	MV1	MV2	MV3
SiO ₂	45,1	47,8	53,1	52,1	65,0	58,5	50,0
Al ₂ O ₃	35,1	31,0	27,9	27,5	22,5	25,4	31,0
Fe ₂ O ₃	7,3	7,6	7,6	6,6	4,0	7,2	6,7
SO ₃	3,1	3,9	2,5	2,0	1,3	1,9	2,2
K ₂ O	1,7	2,2	2,1	3,7	0,9	1,2	2,3
CaO	2,7	3,0	1,8	1,2	1,4	1,3	2,3
TiO ₂	1,9	1,8	1,8	3,1	1,4	1,3	2,0
P ₂ O ₅	1,5	0,8	1,1	2,0	1,9	1,8	1,5
Na ₂ O	0,7	0,8	0,8	0,5	0,9	0,7	0,8
MgO	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6	0,4	0,8
Outros	0,4	0,4	0,4	0,9	0,3	0,2	0,4

^aNa₂O e MgO foram quantificados por ICP e demais óxidos foram quantificados por FRX.

A Figura 5.3 mostra espectros FTIR similares para todos os carvões. No intervalo de 1070 a 970 cm⁻¹ são observadas bandas mais intensas para AV4, seguido por MV1 e MV3, que também apresentam os maiores teores de cinzas entre as amostras. As duas principais bandas neste intervalo (1031 e 1010 cm⁻¹) são atribuídas ao estiramento de ligações Si–O–Si, associada a minerais como a caulinita (COOKE; FULLER; GAIKWAD, 1986; ZHANG et al., 2015).

Figura 5.3 – Espectros FTIR dos carvões coqueificáveis



No intervalo de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ estão as bandas referentes ao estiramento C–H em carbonos alifáticos e observam-se intensidades ligeiramente superiores para os carvões AVs, principalmente para AV4. Nos demais intervalos destacados na Figura 5.3 não foi possível diferenciar visualmente as amostras analisadas, uma vez que intensidades muito semelhantes foram obtidas. As ligações C–H aromáticas manifestam-se em $3050 - 3010 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento) e entre $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (dobramento), conforme destacado na figura. Os intervalos citados são os mais utilizados para obtenção de parâmetros de aromaticidade a partir de espectros FTIR, como o fator de aromaticidade ($f_{a,1}$) obtido a partir da Equação (20) (IBARRA; MUÑOZ; MOLINER, 1996; JIA; WANG; LI, 2024).

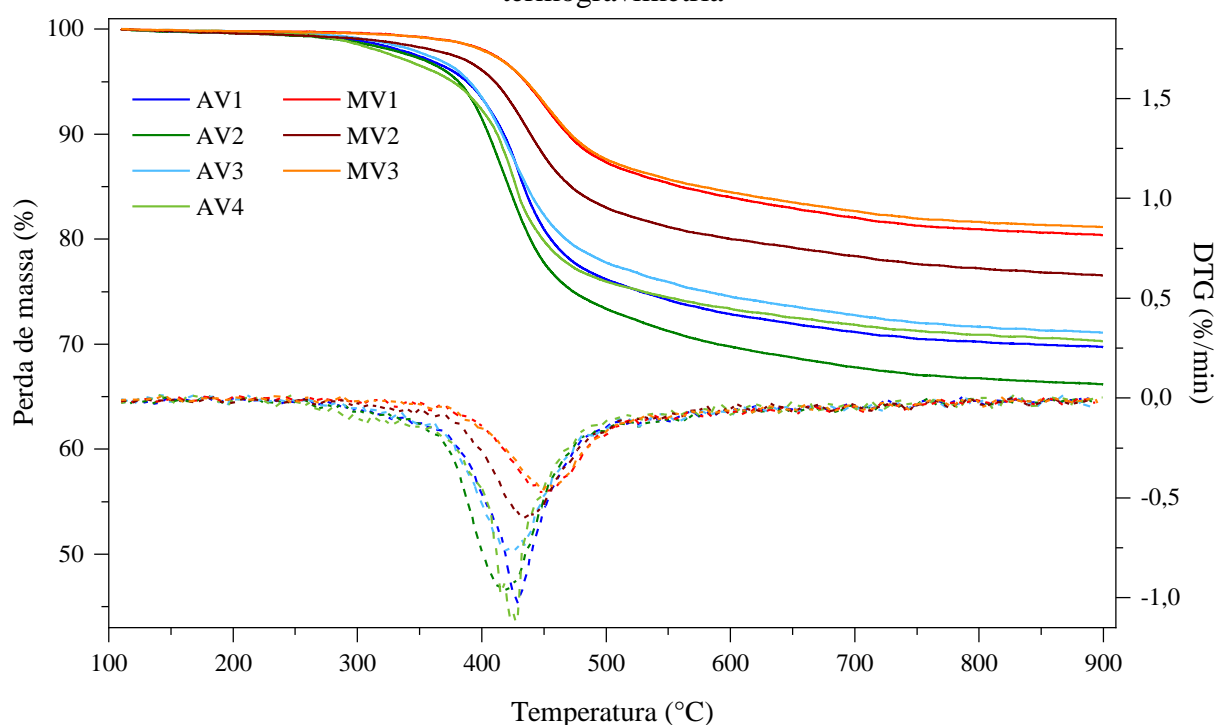
Os valores de $f_{a,1}$ obtidos (Tabela 5.3) estão de acordo com o esperado, com maiores valores obtidos para os carvões de maior *rank*. Além disso, foi possível diferenciar os carvões AVs ($< 0,750$) dos MVs ($> 0,750$), e também diferenciá-los dentro de sua classe. O parâmetro $f_{a,1}$ foi utilizado para estabelecer correlações com os rendimentos e qualidade dos produtos da coqueificação.

5.3.1.3 Propriedades termoplásticas dos carvões coqueificáveis

A curva de degradação térmica dos carvões está apresentada na Figura 5.4. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de $3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 900 °C . Os carvões MV1 e MV3, ambos com valores similares de matéria volátil, apresentam perfil de degradação também similar. O

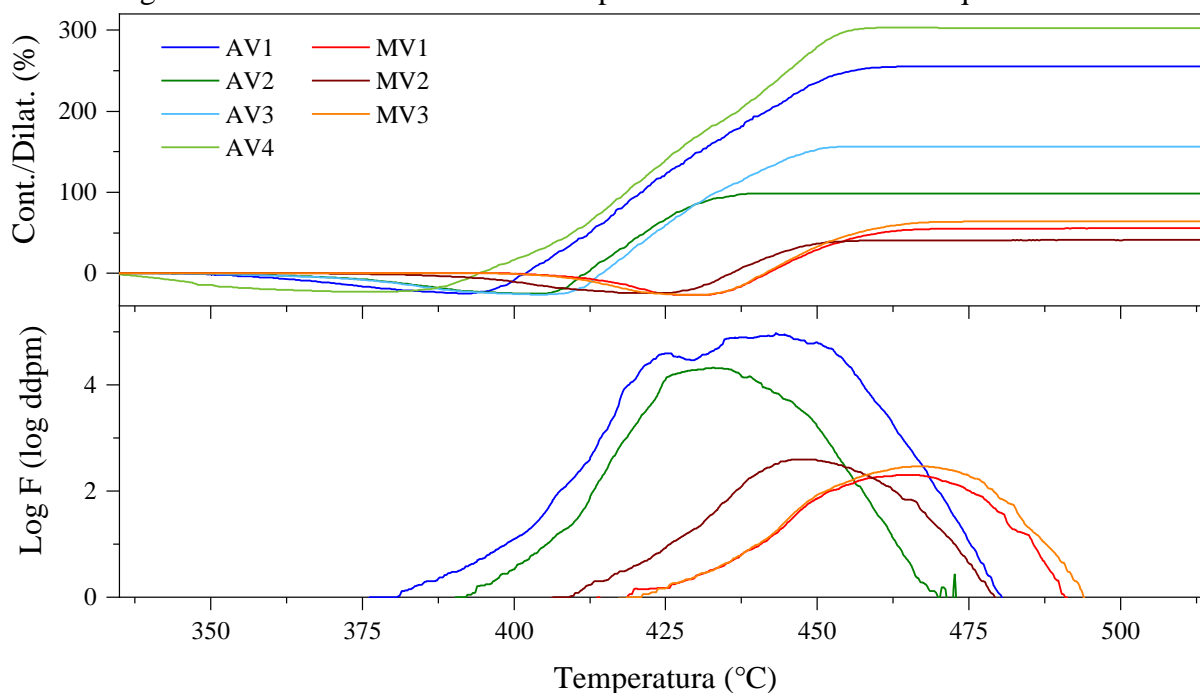
carvão AV2 apresentou a maior perda de massa, enquanto o carvão nacional apresentou a maior taxa de perda. Além de maiores taxas de perda de massa, a degradação dos carvões AVs inicia-se em temperaturas inferiores a degradação dos carvões MVs. Por outro lado, a temperatura de desaceleração da degradação, em cerca de 500 °C, é comum para todos os carvões. Na média das amostras, a temperatura de maior perda de massa dos carvões AVs e MVs foi de 423 e 445 °C, respectivamente.

Figura 5.4 – Perda de massa e taxa de perda de massa dos carvões coqueificáveis por termogravimetria



A Figura 5.5 apresenta as curvas de dilatométrica e plastometria dos carvões coqueificáveis. Todos os carvões avaliados apresentam o estágio inicial de contração, seguido por uma dilatação positiva. O carvão nacional apresenta as propriedades termoplásticas mais desenvolvidas, excedendo inclusive a capacidade de medição dos equipamentos. Uma dilatação máxima de 302% foi obtida e fluidez máxima de 168000 ddpm foi reportada por Flores et al. (2020) para esta mesma amostra. Além do carvão nacional, o carvão AV1 também apresentou propriedades termoplásticas expressivas, com dilatação máxima de 254% e fluidez máxima de 94000 ddpm. Os carvões MV1 e MV3, que apresentaram composição química semelhante, também apresentaram comportamento termoplástico similar. Com relação ao intervalo plástico, observou-se que os carvões AVs (84 – 122 °C) apresentam um intervalo plástico significativamente maior que os carvões MVs (62 – 75 °C).

Figura 5.5 – Curvas de dilatométrica e plastometria dos carvões coqueificáveis



5.3.1.4 Propriedades petrográficas dos carvões coqueificáveis

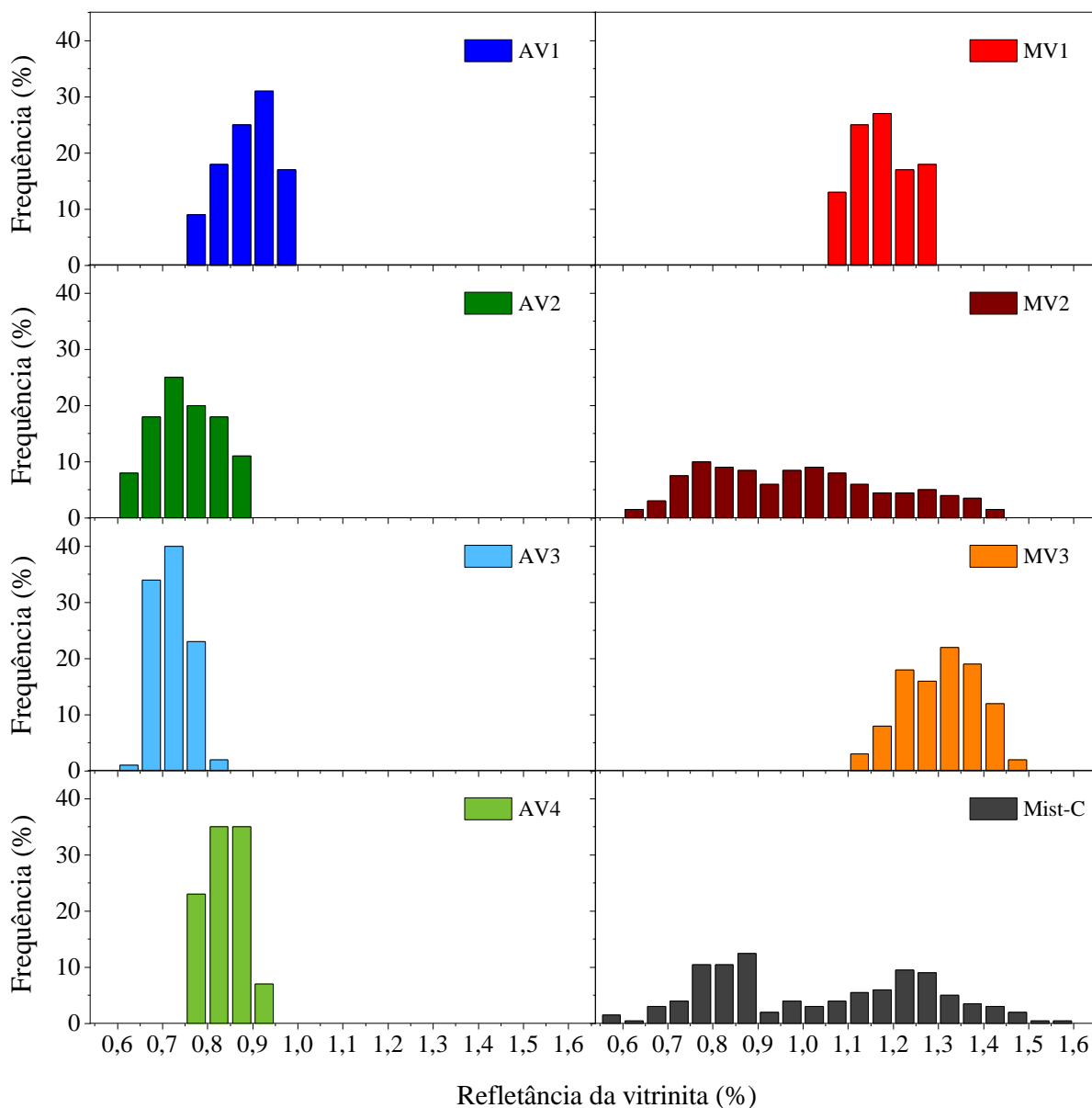
A Figura 5.6 apresenta a distribuição das classes de vitrinita presentes nos carvões estudados. Observa-se uma distribuição das refletâncias no intervalo de carvões betuminosos médio e alto volátil. O histograma também revela que o carvão MV2 é uma mistura de 3 diferentes carvões, com refletâncias médias da vitrinita de 0,80, 1,08 e 1,26%. A composição petrográfica dos carvões está apresentada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composição petrográfica dos carvões coqueificáveis

Carvão	Vitrinita (% vol)	Liptinita (% vol)	Inertinita (% vol)	Semifusinita (% vol)	Matéria mineral (% vol)	Refletância média da vitrinita (%)
AV1	76	5	15	4	4	0,89
AV2	72	10	14	5	4	0,75
AV3	77	5	10	3	8	0,71
AV4	71	2	18	6	9	0,84
MV1	74	11	11	11	4	1,18
MV2	78	3	17	9	2	0,99
MV3	78	13	9	2	0	1,31

Quanto ao teor de vitrinita, de acordo com a norma ISO 11760 os carvões estudados são classificados como vitrinita moderadamente alta, com exceção do carvão AV3 que é classificado como alta vitrinita. Apesar de propriedades químicas e termoplásticas semelhantes, conforme discutido anteriormente, os carvões MV1 e MV3 apresentaram composição petrográfica distinta. O carvão MV1 apresenta semifusinita (11%) como único maceral do grupo da inertinita, ao passo que o carvão MV3 apresenta 2% de semifusinita e 7% de outros macerais do grupo da inertinita. Os carvões MV1 e MV3 apresentaram os maiores teores de macerais do grupo da liptinita, principal responsável pela geração de alcatrão durante a coqueificação.

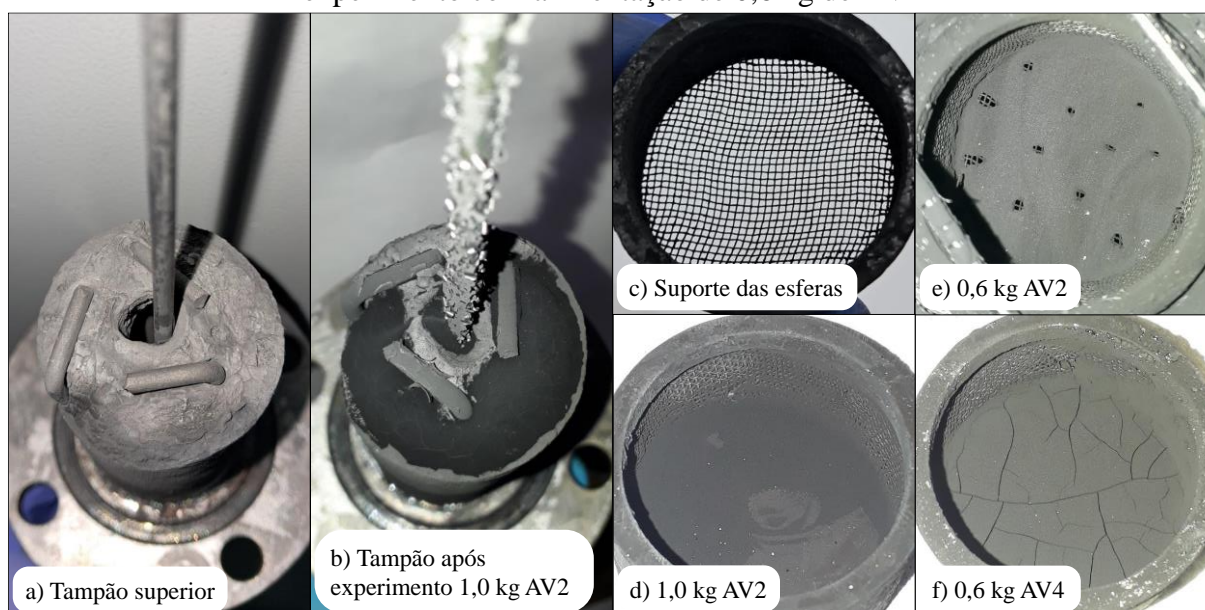
Figura 5.6 – Histograma da distribuição das vitrinitas nos carvões coqueificáveis e na mistura Mist-C



5.3.2 Desafios na coqueificação de carvões betuminosos alto voláteis

Durante o primeiro experimento de coqueificação dos carvões AVs, que foi realizado com o carvão AV2, foi observado um vazamento no flange que une a retorta de coqueificação à coluna de craqueamento e interrupção da vazão de gás de coqueria. Sendo assim, o experimento foi interrompido por questões de segurança com o centro da retorta em 310 °C. Após o resfriamento, o conjunto foi cuidadosamente desmontado para inspeção. Conforme mostrado na Figura 5.7, houve uma deposição severa de carbono no tampão superior da coluna (Figura 5.7b) e no suporte das esferas de alumina (Figura 5.7d). A deposição descrita levou a obstrução completa em ambas as regiões.

Figura 5.7 – Deposição de carbono na coqueificação de carvões alto voláteis: Tampão superior a) antes e b) depois de experimento com 1,0 kg de AV2; Suporte das esferas de alumina c) antes dos experimentos, d) depois de experimento com alimentação de 1,0 kg de AV2, e) depois de experimento com alimentação de 0,6 kg de AV2 e f) depois de experimento com alimentação de 0,6 kg de AV4



Como alternativa para coqueificação dos carvões AVs, os experimentos foram realizados com redução da massa de carvão para 0,6 kg e mantendo os mesmos parâmetros de ensaio. Não foram observados problemas de obstrução para os carvões AV1, AV2 e AV3. Apesar disso, mesmo com a redução da massa foi observada uma elevada deposição de carbono no suporte das esferas de alumina (Figura 5.7e), indicando que 0,6 kg é o limite de alimentação para estes carvões. Mesmo com a redução da massa foi observado um bloqueio aparente do suporte (Figura 5.7f) na coqueificação do carvão AV4, embora não tenha ocorrido interrupção

na geração de gás de coqueria ao longo do experimento. Desta forma, os experimentos de coqueificação individual dos carvões foram conduzidos com 1,0 kg para os carvões MVs e 0,6 kg para os AVs. As implicações da redução da massa de alimentação foram discutidas em 4.3.4.

5.3.3 Rendimentos dos produtos da coqueificação dos carvões metalúrgicos

A Tabela 5.6 apresenta os rendimentos dos produtos majoritários da coqueificação dos 7 carvões estudados. Foram obtidas consistências de balanço de massa satisfatórias, na faixa de 99,9 – 100,3%. Uma exceção foi a amostra AV4 que apresentou uma recuperação muito baixa (97,7%), considerada insatisfatória.

Tabela 5.6 – Rendimentos em base seca dos produtos da coqueificação de diferentes carvões metalúrgicos e consistência do balanço de massa dos experimentos

Rendimentos	AV1	AV2	AV3	AV4	MV1	MV2	MV3
Coque (%m/m)	74,0	71,1	74,5	73,6	81,5	77,8	82,6
Gás de coqueria (Nm ³ .t ⁻¹)	354,4	353,0	343,1	313,1	332,5	337,7	334,1
Alcatrão (%m/m)	4,7	5,1	5,0	5,9	2,4	2,8	2,2
Água (%m/m)	6,5	7,3	5,3	4,6	4,3	5,5	3,6
Consistência do BM (%)	100,2	100,2	100,0	97,7 ^a	100,3	99,9	99,9

^ainsatisfatório

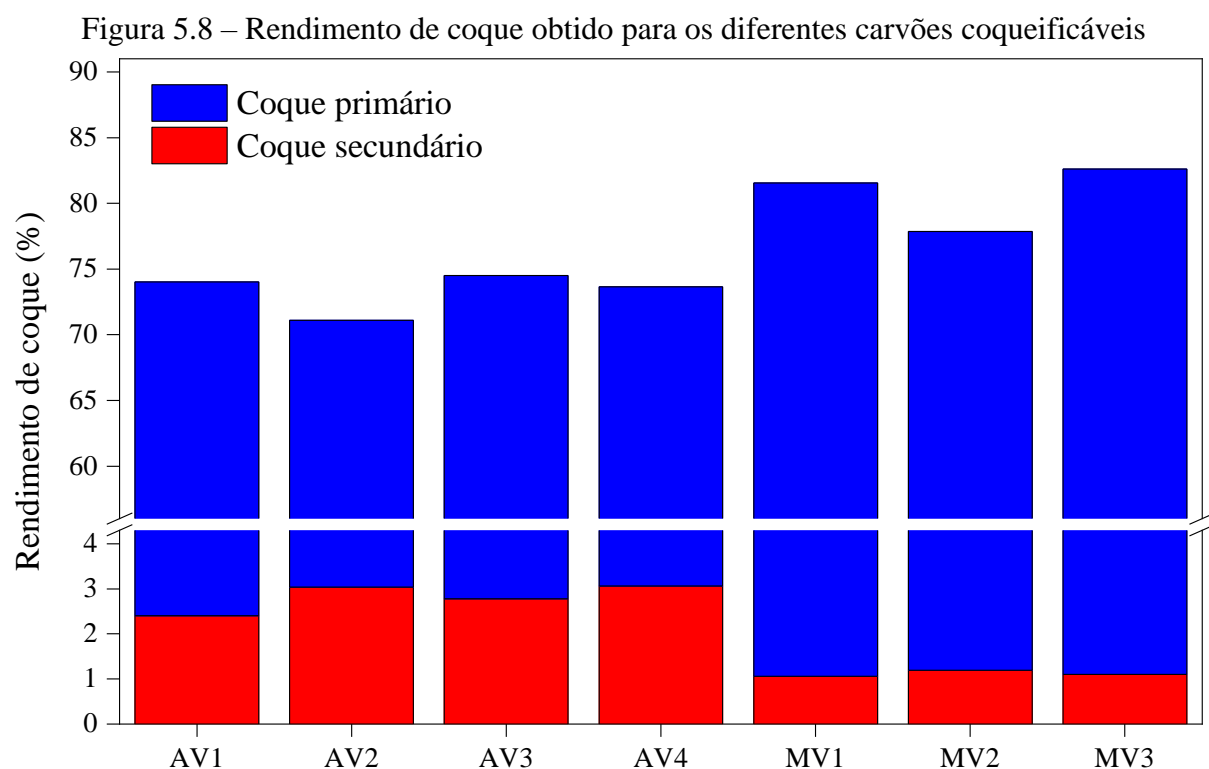
Enquanto os rendimentos de coque, alcatrão e água ficaram similares às demais amostras, o rendimento de COG da amostra AV4 ficou muito abaixo. Essa verificação, somada a observação de obstrução (Figura 5.7f), sugere que houve vazamento de COG. Estima-se uma perda de COG a partir da diferença no balanço de massa (2,3%) de cerca de 50 Nm³.t⁻¹. Um experimento adicional foi realizado com redução da massa de AV4 para 500 g. Os mesmos problemas foram observados com entupimento do suporte de esferas, baixo rendimento de COG e consistência do balanço de massa de 98,0%.

A tabela mostra também que foram obtidos rendimento de água na faixa de 3,6 a 7,3%, com uma média de 6,0% para os carvões AVs e 4,5% para os carvões MVs. Além disso, houve uma correlação forte do rendimento de água com o teor de matéria volátil dos carvões avaliados ($r = 0,875$). Considerando a umidade de alimentação (8%), rendimentos de água de até 14,7% (base úmida) foram obtidos. A determinação do rendimento de água é importante para verificação do balanço de massa do experimento, mas não representa um produto com importância para indústria e nem é recuperada no processo, onde acaba sendo misturada ao licor

amonical (Figura 3.5). Os rendimentos e propriedades dos demais produtos majoritários, coque, alcatrão e gás de coqueria, são apresentados e discutidos na sequência deste capítulo. O Apêndice A apresenta as correlações entre os rendimentos dos produtos majoritários e as propriedades dos carvões coqueificáveis.

5.3.3.1 Rendimento e propriedades do coque produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis

A Figura 5.8 mostra o rendimento de coque para os carvões, com destaque para o rendimento de coque secundário. Considerou-se como coque secundário o carbono depositado no suporte e nas esferas de alumina inseridas na coluna de craqueamento. Observa-se uma geração de carbono secundário distinta para as diferentes classes de carvões, com um rendimento médio de 1,1% para os carvões MVs e na faixa de 2,4 a 3,1% para os carvões AVs. Como o carbono secundário é produzido a partir das reações em fase gás do alcatrão primário liberado durante a coqueificação, é esperado que carvões com maior teor de matéria volátil proporcionem maiores formações de coque secundário. A maior geração de coque secundário para os carvões AVs ocasiona os problemas de entupimento descritos no Capítulo 5.3.2.



Nas coquerias *by-products*, o espaço sobre a carga de carvão é considerado como um reator para geração de carbono pirolítico (BARON; MCKINNEY; WOMBLES, 2016). No

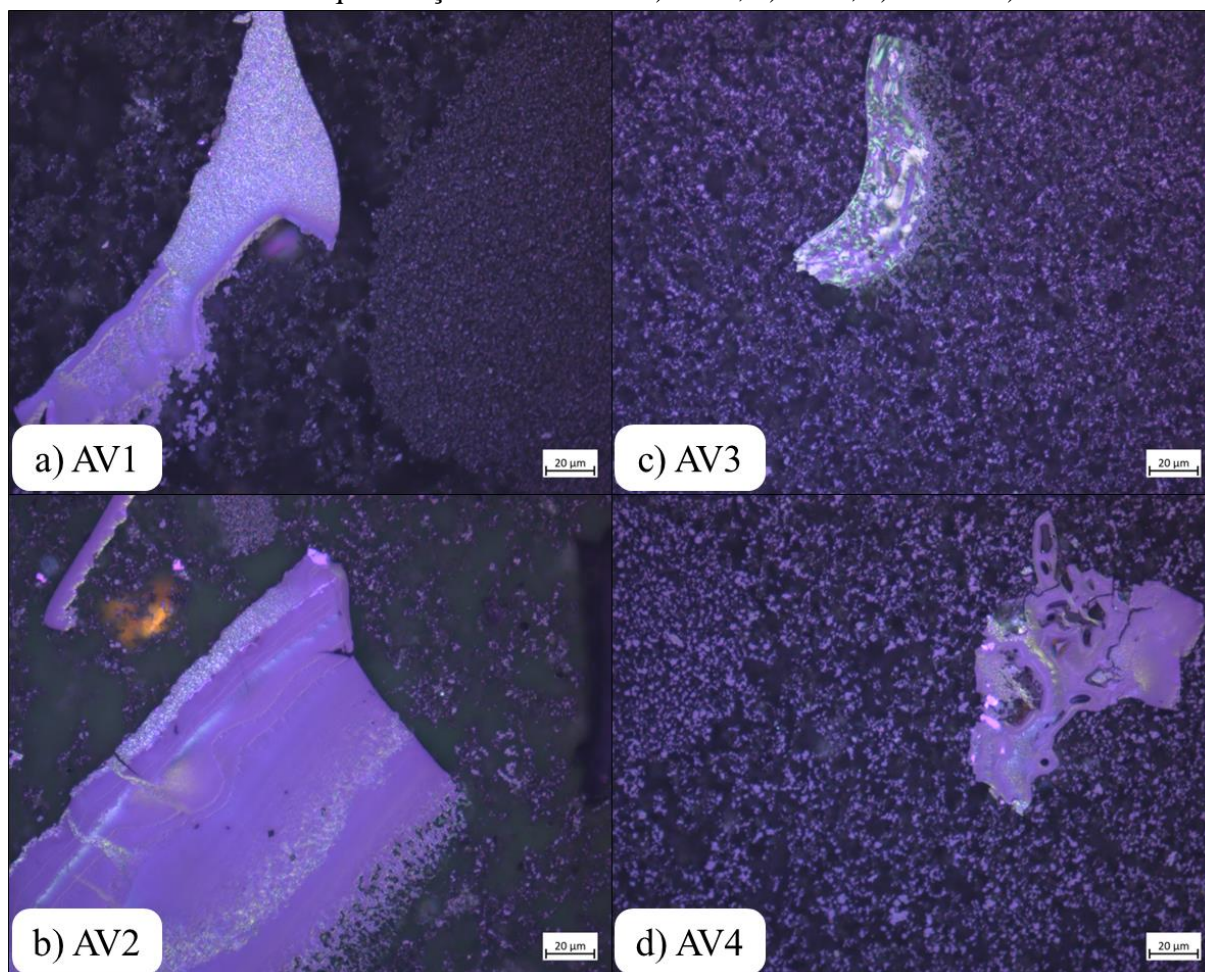
reator laboratorial desenvolvido também há um espaço sobre a carga de carvão, análogo ao industrial, e que atua na geração do carbono pirolítico retido no suporte. Na prática industrial, a deposição de carbono ocorre nas trincas e fendas da massa de coque, na câmara de coqueificação (paredes, teto, porta, tubo de ascensão etc.) e uma parte do carbono pirolítico é arrastada para o alcatrão. A deposição de carbono nos fornos de coqueificação leva a complicações como redução da vida útil devido ao aumento da força necessária para desenformamento e perda de produtividade devido às operações de limpeza (ZYMLA; HONNART, 2007). O carbono arrastado para o alcatrão contribui para o aumento do teor de MIQ, um parâmetro de qualidade importante que reflete as aplicações potenciais do alcatrão e do piche (PASTERNAK et al., 2013).

Sabe-se que a geração de carbono pirolítico em fornos industriais é bastante impactada por parâmetros de processos, como umidade da carga, temperatura e tempo de residência dos vapores (KREBS et al., 1994) e granulometria do carvão (KRASULIN et al., 2023). Neste estudo, mantidos constantes os parâmetros de operação, pode-se afirmar que os carvões AVs resultam em gerações de coque secundário até 3 vezes maiores quando comparados aos carvões MVs. Por consequência, correlações muito fortes foram obtidas entre o rendimento de coque secundário com o teor de matéria volátil dos carvões ($r = 0,929$) e com o rendimento de alcatrão ($r = 0,981$). Krasulin et al. (2023) obtiveram resultados semelhantes, mostrando que carvões GZh produzem cerca de 3 vezes mais carbono pirolítico em comparação com carvões K.

A Figura 5.9 apresenta as micrografias óticas obtidas na análise do carbono removido do suporte das esferas de alumina para as coqueificações dos carvões AVs. A maior parte das imagens mostram partículas muito pequenas dispersas na resina, com dimensões bem inferiores as da escala mostrada na figura (20 μm). Em algumas regiões, como na direita da Figura 5.9a, as pequenas partículas estão aglomeradas em estruturas maiores.

Baron, McKinney e Wombles (2016) classificam os carbonos produzidos dentro da câmara de coqueificação em duas classes: i) primários, que apresentam dimensões pequenas ($\sim 1 \mu\text{m}$) e são produzidos a partir do craqueamento térmico dos voláteis do carvão, e ii) arrastados (*carry-over*), que são partículas maiores (5 – 500 μm) elutriadas pelos gases e vapores formados na coqueificação. A dimensão de referência para o carbono primário é compatível com as dimensões observadas na micrografia. Estruturas de maior dimensão também são observadas nas micrografias. Ressalta-se que as partículas pequenas contemplam a maior parte das áreas analisadas e, por consequência, formam a maior parte das amostras.

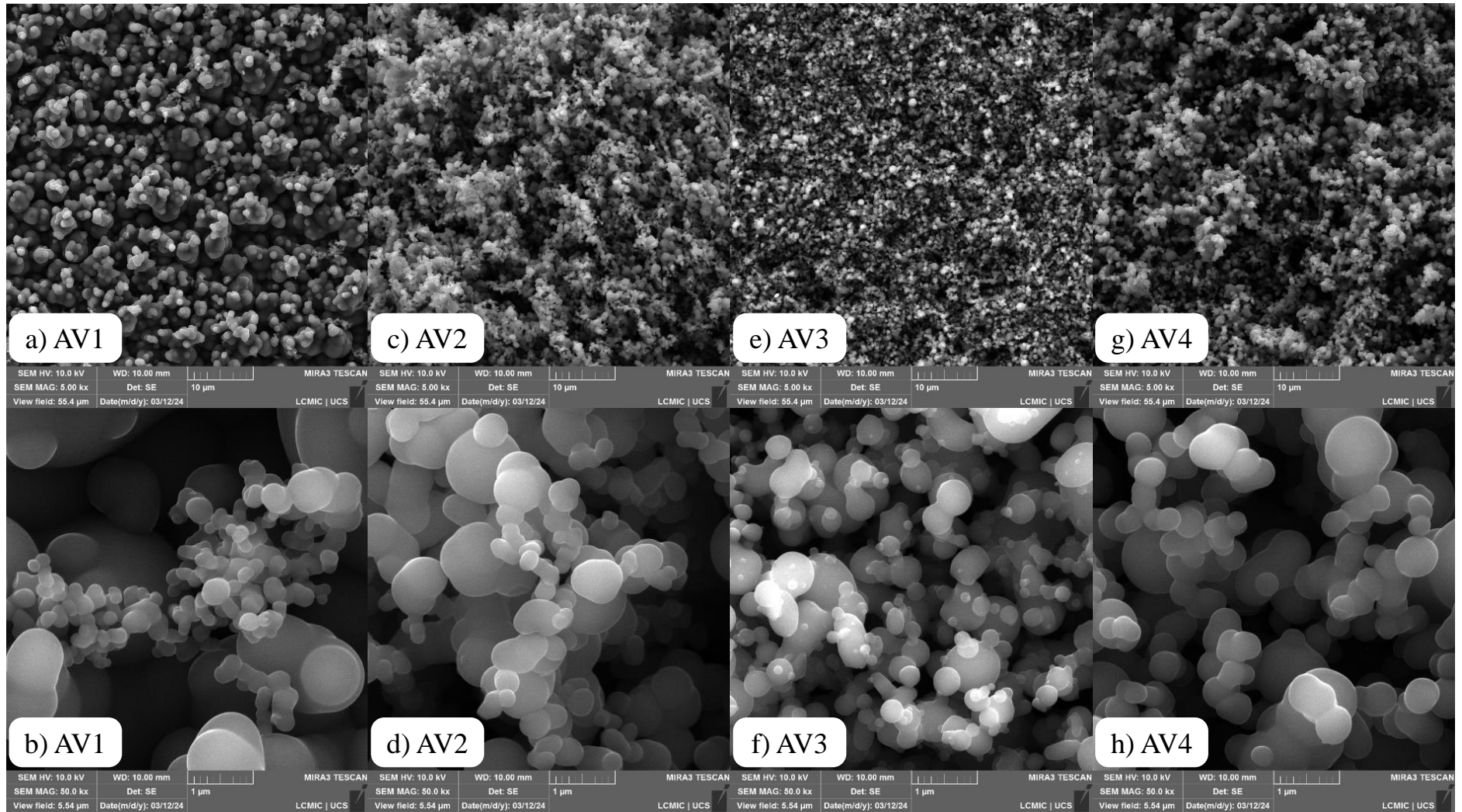
Figura 5.9 – Micrografias óticas sob luz polarizada e aumento de 500× (em óleo) do carbono elutriado na coqueificação dos carvões a) AV1, b) AV2, c) AV3 e d) AV4



As micrografias mostradas na Figura 5.9 contendo partículas maiores foram selecionadas de forma proposital para evidenciar a presença dessas outras estruturas. As Figura 5.9a e b apresentam semicoque arrastado, com regiões isotrópicas e regiões com anisotropia incipiente, observada por um fino mosaico verde e roxo. Estas características são típicas de coque formado a partir de carvões AVs (CRELLING; RIMMER, 2015). Já a Figura 5.9c mostra uma partícula com maior nível de anisotropia, possivelmente formada a partir de material líquido. As partículas estão cobertas por carbono pirolítico em pelo menos uma de suas faces. A Figura 5.9d mostra uma partícula de *char* arrastado, com dimensões superiores a 60 µm.

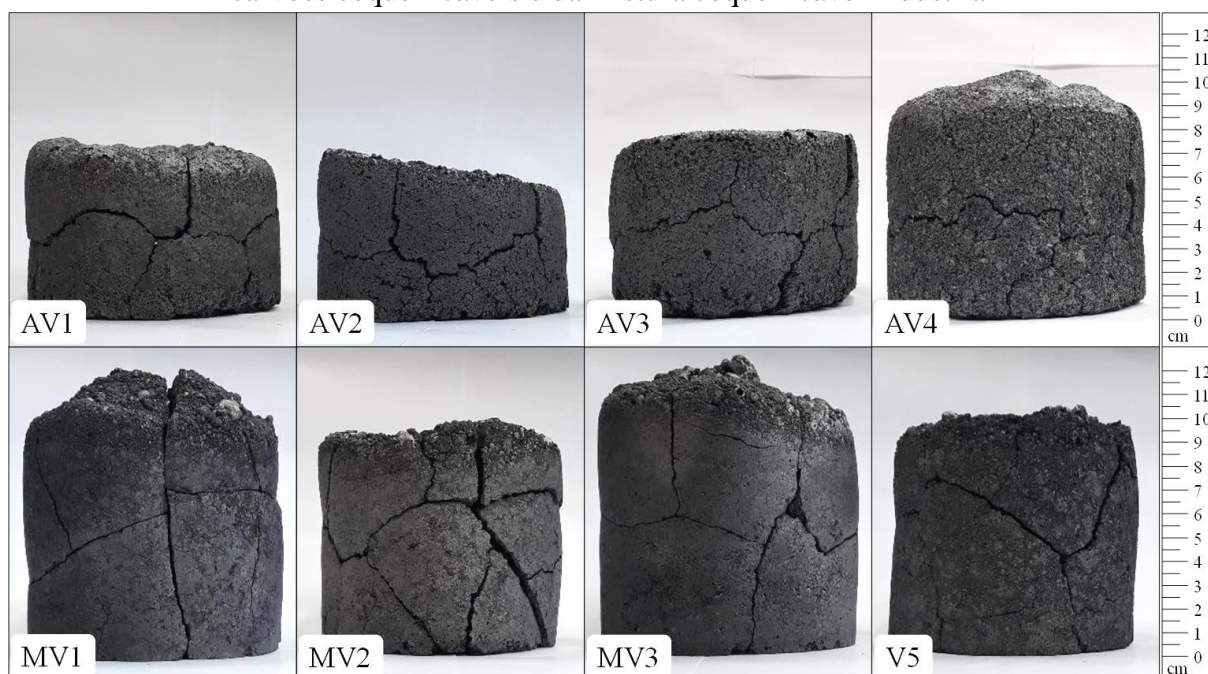
A Figura 5.10 apresenta as micrografias eletrônicas obtidas por FESEM do carbono arrastado. As 4 amostras apresentaram morfologia similar, com as micrografias de menor magnificação mostrando estruturas arredondadas uniformes e aglomeradas. As figuras de maior magnificação revelaram os tamanhos das estruturas esféricas na faixa de 0,2 a 1,0 µm, concordante com partículas de carbono primário. Além disso, a análise elementar dos sólidos por EDS revelou concentrações de carbono superiores a 95 %m/m.

Figura 5.10 – Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo (FESEM) do carbono elutriado na coqueificação dos carvões a) e b) AV1, c) e d) AV2, e) e f) AV3 e g) e h) AV4, com magnificações de 5k e 50k \times , respectivamente



Os coques removidos da retorta estão apresentados na Figura 5.11. Em todos os experimentos houve aglomeração completa da carga. Desta forma, após o desenformamento foi possível remontar o coque formado no interior da retorta. Observaram-se coques de aparência similar para os carvões *premium* MV1 e MV3. Com relação aos carvões AVs, destaca-se o maior tamanho do coque AV4, seguindo a maior dilatação observada na análise de dilatométrica. Nota-se que esta expansão elevada ocorre, assim como na dilatométrica, com a formação de um núcleo oco e com paredes frágeis.

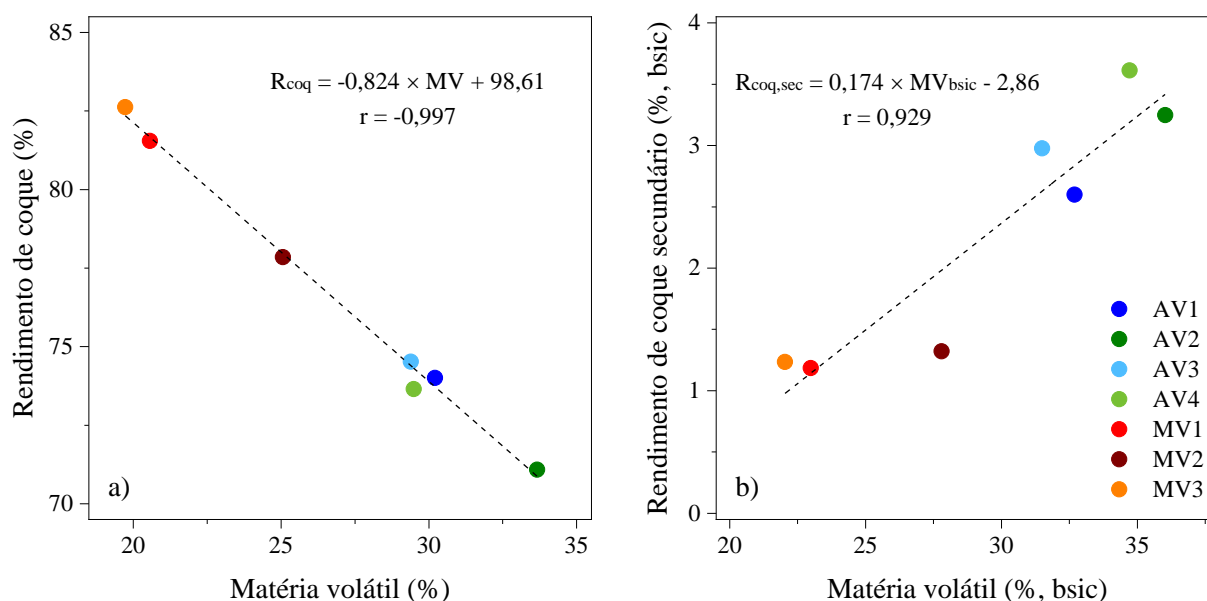
Figura 5.11 – Imagens dos coques produzidos a partir da coqueificação individual dos 7 carvões coqueificáveis e da mistura coqueificável industrial



foram coqueificados 1,0 kg dos carvões MVs e da mistura coqueificável e 0,6 kg dos carvões AVs.

O rendimento de coque primário, obtido na retorta, assim como o rendimento total de coque, correlaciona-se de forma muito forte com os parâmetros estruturais, alcançando coeficientes de até 0,999 (Apêndice A). No entanto, correlações baseadas na matéria volátil, propriedade de fácil obtenção, já alcançam excelentes coeficientes, conforme mostra a Figura 5.12. Como a coqueificação ocorre com liberação quase completa da matéria volátil contida no carvão, é esperada a correlação negativa muito forte observada na Figura 5.12a. Além disso, é interessante que o rendimento de carbono secundário também possa ser estimado com precisão considerável a partir dessa propriedade (Figura 5.12b).

Figura 5.12 – Correlações entre a) rendimento de coque e teor de matéria volátil e b) rendimento de coque secundário e teor de matéria volátil para os carvões coqueificáveis



A Tabela 5.7 mostra algumas propriedades dos coques produzidos a partir dos carvões individuais. Conforme esperado, foram obtidas relações entre cinzas e carbono fixo de acordo com os carvões de origem. Além disso, foram alcançados teores de matéria volátil similares aos experimentos de validação (~2,0%), mesmo para os carvões AVs.

Tabela 5.7 – Análise imediata, elemental e área superficial dos coques produzidos a partir dos carvões coqueificáveis individuais

Coque	Análise imediata ^a (%)			Análise elemental ^{a,c} (%)					S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
	MV	CF ^b	Cz	C	H	N	S	O	
Cq-V5	2,0	88,6	9,5	97,6	0,4	1,1	0,4	0,5	1,4
Cq-AV1	2,6	87,2	10,2	97,7	0,3	0,9	0,7	0,4	0,8
Cq-AV2	2,2	88,5	9,4	-	-	-	-	-	0,3
Cq-AV3	1,5	88,9	9,6	-	-	-	-	-	0,7
Cq-AV4	1,8	76,9	21,3	-	-	-	-	-	0,8
Cq-MV1	2,0	85,0	12,9	97,3	0,4	1,3	0,4	0,5	1,4
Cq-MV2	2,3	85,2	12,5	-	-	-	-	-	1,5
Cq-MV3	2,0	85,7	12,3	-	-	-	-	-	1,2

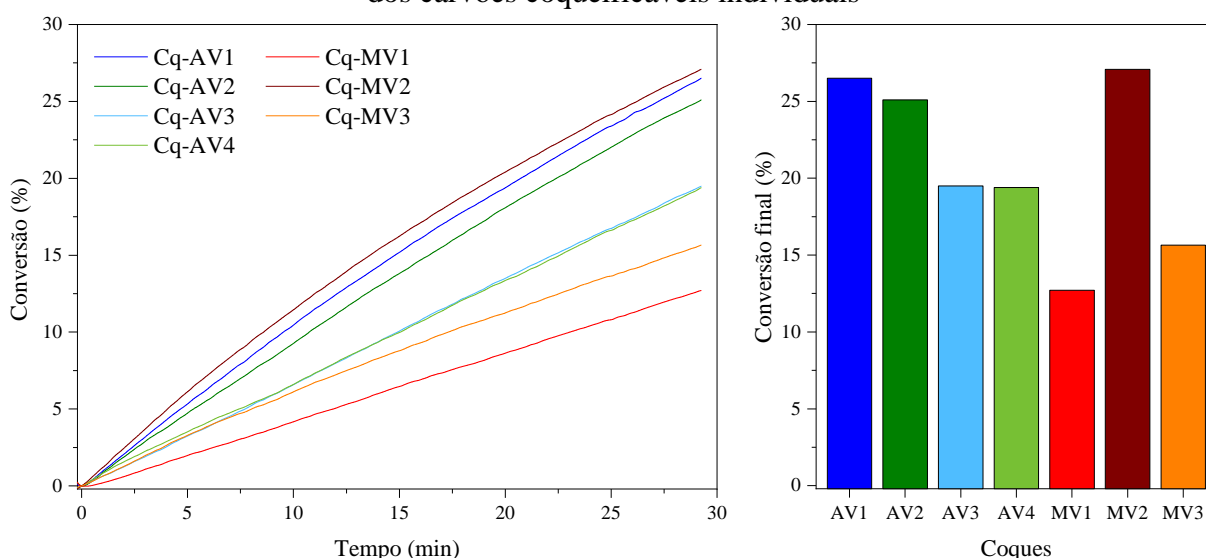
S_{BET} : área superficial específica pelo método BET; ^aanálise em base seca; ^bcalculado por diferença; ^canálise em base isenta de cinzas

Os coques analisados apresentaram composição elemental similar, com estrutura orgânica composta majoritariamente por carbono (> 97%) acompanhado por pequenas concentrações dos demais elementos. Uma maior concentração de enxofre foi encontrada para

Cq-AV1 devido a maior concentração do elemento no carvão de origem, uma vez que é esperado que cerca de 60% do enxofre contido no carvão permaneça no coque (CHENG et al., 2023). Os coques produzidos a partir dos carvões MVs apresentam aproximadamente o dobro da área superficial dos coques produzidos com carvões AVs. Isso deve-se principalmente ao maior volume de nanoporos (< 100 nm) para os Cq-MVs. Um coeficiente de correlação de -0,842 foi obtido entre o teor de matéria volátil dos carvões e a área superficial dos coques produzidos.

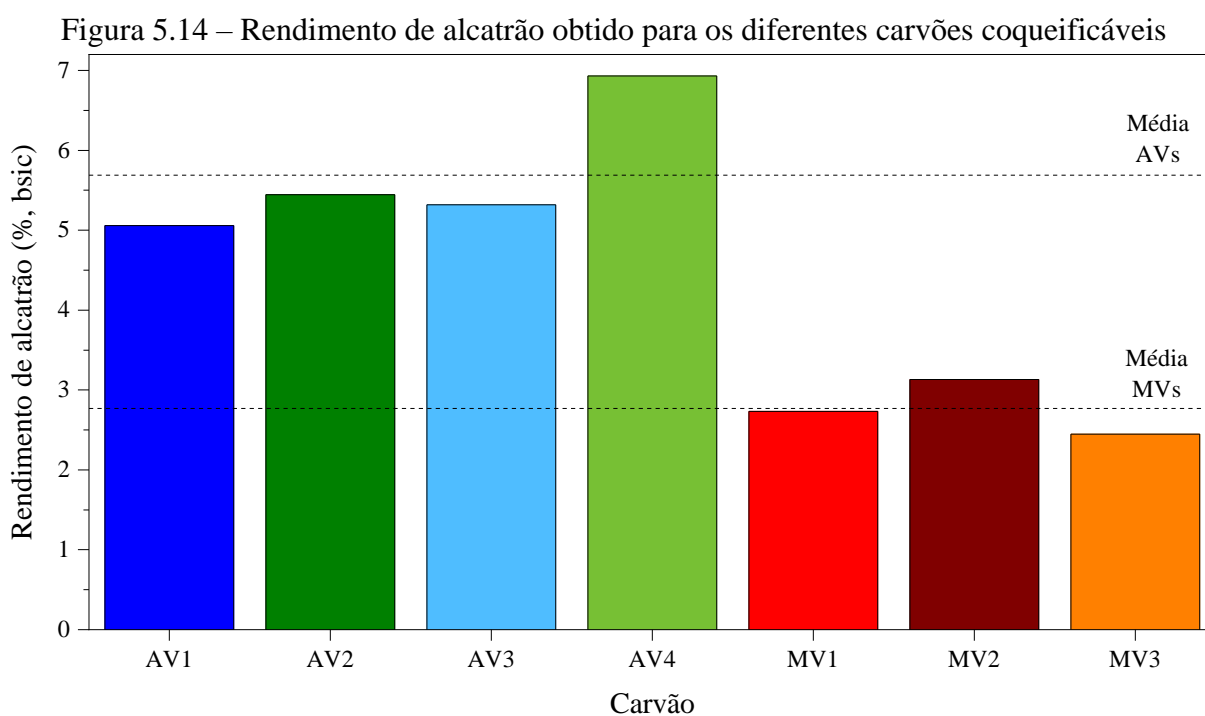
A Figura 5.13 mostra o perfil da gaseificação dos coques com CO_2 em termobalança. Conforme esperado, os carvões *premium* apresentaram as reatividades mais baixas. A menor reatividade do Cq-MV1 é favorecida também pela composição das cinzas, conforme já discutido. O Cq-MV2 apresentou a reatividade mais alta, excedendo os Cq-AVs. Uma vez que a reatividade do coque ao CO_2 depende de diversos fatores, como mineralogia, área superficial e estrutura carbonosa, sua explicação a partir de propriedades isoladas se torna complexa (JAYASEKARA et al., 2020). Entretanto, como o Cq-MV2 apresentou a área superficial e composição química das cinzas similares aos demais coques produzidos por carvões MVs, sugere-se que o efeito observado esteja relacionado à estrutura carbonosa do coque. A Figura 5.6 mostra que o carvão MV2 apresenta uma população de vitrinitas de menor refletância ($R_0 < 1,05$) que não estão presentes nos demais carvões MVs. Essas vitrinitas de menor *rank* podem levar a formação de um coque com estrutura carbonosa mais desorganizada e mais reativa.

Figura 5.13 – Reatividade ao CO_2 a 1000 °C em termobalança dos coques produzidos a partir dos carvões coqueificáveis individuais



5.3.3.2 Rendimento e propriedades do alcatrão produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis

A Figura 5.14 revela que os carvões AVs proporcionam aproximadamente o dobro do rendimento de alcatrão em comparação aos carvões MVs, com valores médios de 5,7 e 2,8%, respectivamente. O carvão AV4 se destaca dos demais, com rendimento de alcatrão alcançando 6,9%, isto é, 20% superior aos demais carvões AVs. Esse carvão apresenta teor de matéria volátil muito similar ao carvão AV3 e o menor teor de liptinita entre todos os carvões. Dessa forma, a explicação para seu rendimento de alcatrão não pode ser alcançada a partir de propriedades obtidas por análises convencionais.



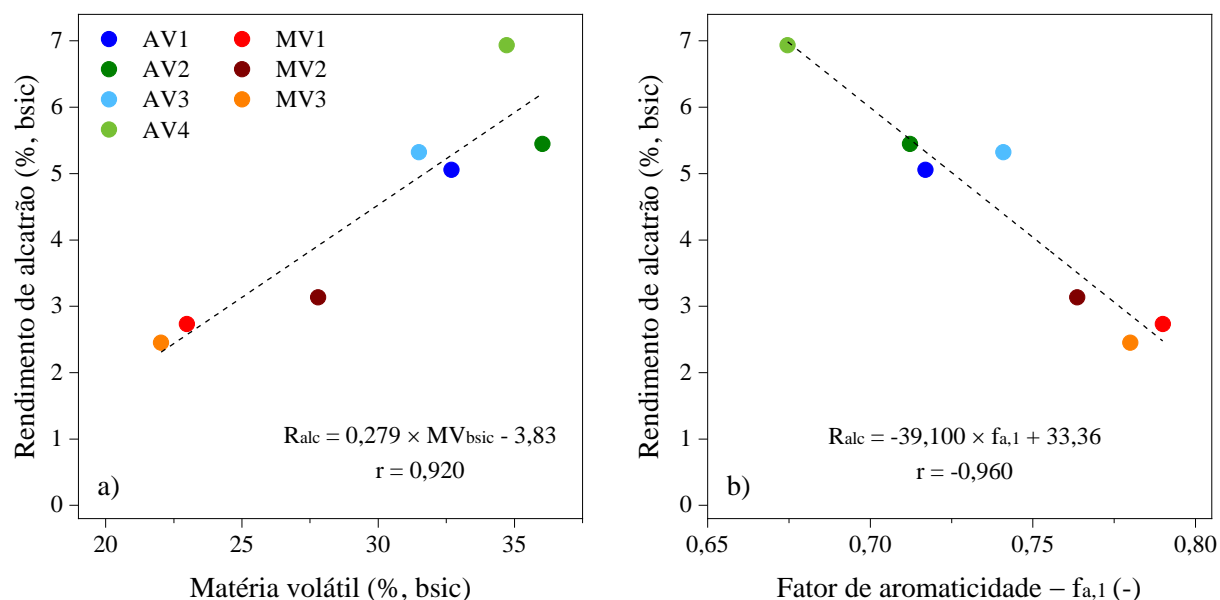
Assim como pelo rendimento de alcatrão, este carvão se destaca pelas suas propriedades plásticas pronunciadas. Flores (2018) observou, a partir de estudos de extração com solvente, que a termoplasticidade do carvão AV4 está fortemente relacionada ao seu elevado teor de fase molecular. Sugere-se ainda que impregnações lipídicas em componentes do grupo vitrinita sejam responsáveis pela grande quantidade dessa fase molecular. Essa fase contribui para formação de uma massa líquida de baixa viscosidade que, associada às elevadas taxas de liberação de matéria volátil, dá origem aos resultados de plasticidade anômalos (FLORES, 2018). Sabe-se que os componentes que formam a massa plástica gerada são voláteis na temperatura em que o carvão se torna fluido (SAKUROVS, 2000). Dessa forma, uma maior quantidade de massa plástica também resulta em maior transferência desses compostos para

fase vapor, consequentemente aumentando o rendimento de alcatrão.

Os valores médios mostram que cerca de $15,8 \pm 0,9\%$ da matéria volátil dos carvões AVs são convertidos para alcatrão, sem levar em conta o carvão AV4 que apresenta a maior conversão (20,0%). A conversão da matéria volátil em alcatrão para os carvões MVs é significativamente menor, com valores de $11,4 \pm 0,4\%$. Essa diferença pode ser atribuída à maior quantidade de hidrogênio alifático nos carvões AVs, conforme observado por FTIR, o que exerce uma forte influência sobre o rendimento de alcatrão (SHI et al., 2023).

A observação da distribuição diferenciada da matéria volátil entre os carvões de diferentes *ranks* é importante tanto para a compreensão dos fenômenos envolvidos, quanto para o desenvolvimento de modelos preditivos. Entretanto, Nomura e Nakagawa (2016) observaram resultados diferentes, com conversões da matéria volátil em alcatrão similares para carvões AVs (13,6 – 15,2%) e MVs (10,0 – 16,1%), em experimentos realizados em uma retorta Jenkner com capacidade de alimentação de 100 g. Os autores não discutiram estes resultados. Correlações fortes foram obtidas entre o rendimento de alcatrão e o teor de matéria volátil, conforme mostra a Figura 5.15, mesmo com a diferente distribuição discutida. Correlações ainda melhores foram obtidas com uso dos parâmetros estruturais (Apêndice A).

Figura 5.15 – Correlações entre o rendimento de alcatrão e a) teor de matéria volátil e b) fator de aromaticidade



A Figura 5.15b mostra uma relação muito forte do rendimento de alcatrão com o fator de aromaticidade $f_{a,1}$, capaz de descrever de forma precisa até mesmo o comportamento do carvão AV4. Shi et al. (2023) avaliaram a geração de alcatrão primário de carvões em uma ampla faixa de *rank* (R_m : 0,29 – 2,28%) e concluíram que o rendimento do alcatrão aumenta e

depois diminui com o aumento do *rank* do carvão, atingindo o valor máximo para carvão betuminoso alto volátil. As caracterizações que estão apresentadas a seguir referem-se ao alcatrão coletado no balão de coleta (parcela 1 mostrada na Figura 4.4), uma vez que não é possível recuperar o alcatrão depositado nas vidrarias e filtros de algodão. Essa parcela analisada constitui, em média, 25% do total do alcatrão gerado pelos carvões coqueificáveis.

Conforme evidenciado na Tabela 5.8, os alcatrões apresentaram composições elementares semelhantes e de acordo com o esperado para alcatrões de alta temperatura (WIATOWSKI; KAPUSTA; MUZYKA, 2018). (DÍEZ; GARCIA, 2019) mostraram, a partir de um diagrama van Krevelen, que alcatrões produzidos em reatores tipo retorta Jenkner conseguem reproduzir a composição elementar de alcatrões industriais. Mesmo com as pequenas diferenças observadas, há uma indicação de que os carvões AVs possam gerar alcatrões ligeiramente mais oxigenados, uma vez que os carvões AVs exibem os teores mais elevados de oxigênio (Tabela 5.3). Embora as relações não sejam totalmente claras, é notável que os carvões com os maiores teores de nitrogênio (AV4), enxofre (AV4) e oxigênio (AV2) resultam em alcatrões com as maiores concentrações desses elementos. Ainda, a maior razão C/H revela um grau de aromaticidade ligeiramente superior para os AI-AVs.

Tabela 5.8 – Análise elementar e índice de aromaticidade dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos carvões metalúrgicos individuais

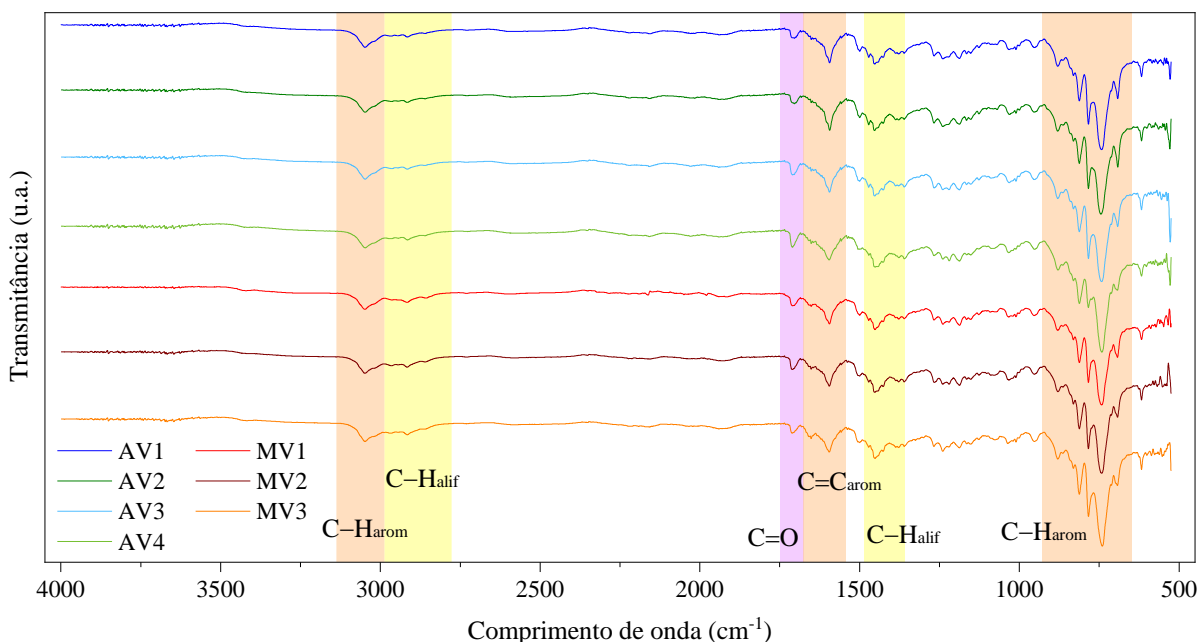
Alcatrão	Análise elementar ^a (%)					C/H atômico	I _{ar} ^b
	C	H	N	S	O		
AI-AV1	89,9	5,6	1,1	0,9	2,5	1,33	0,57
AI-AV2	89,9	5,7	1,2	0,8	2,5	1,32	0,57
AI-AV3	90,4	5,6	1,2	0,7	2,1	1,36	0,57
AI-AV4	89,8	5,5	1,4	1,1	2,1	1,35	0,54
AI-MV1	90,0	5,8	1,3	0,8	2,1	1,29	0,52
AI-MV2	89,9	5,8	1,2	1,1	2,1	1,30	0,50
AI-MV3	90,3	5,7	1,2	0,8	2,0	1,31	0,48

^aanálise em base seca e isenta de cinzas; ^bI_{ar} = A₃₁₅₀₋₂₉₉₀/(A₃₁₅₀₋₂₉₉₀ + A₂₉₉₀₋₂₇₈₀)

A Figura 5.16 mostra espectros FTIR similares para todos os alcatrões produzidos. Observa-se a predominância de bandas relacionadas ao hidrogênio ligado a carbono aromático em relação a hidrogênio ligado a carbono alifático, tanto na região das vibrações de estiramento (> 2800 cm⁻¹) como na região das vibrações de dobramento (< 1500 cm⁻¹), conforme esperado para alcatrões de alta temperatura. Além disso, os alcatrões AI-AV3 e AI-AV4 apresentaram a

banda 1710 cm^{-1} , referente a vibração de estiramento da carbonila, com maior intensidade, provavelmente associada a maior concentração do grupo funcional cetona nestes alcatrões.

Figura 5.16 – Espectros FTIR dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos carvões metalúrgicos

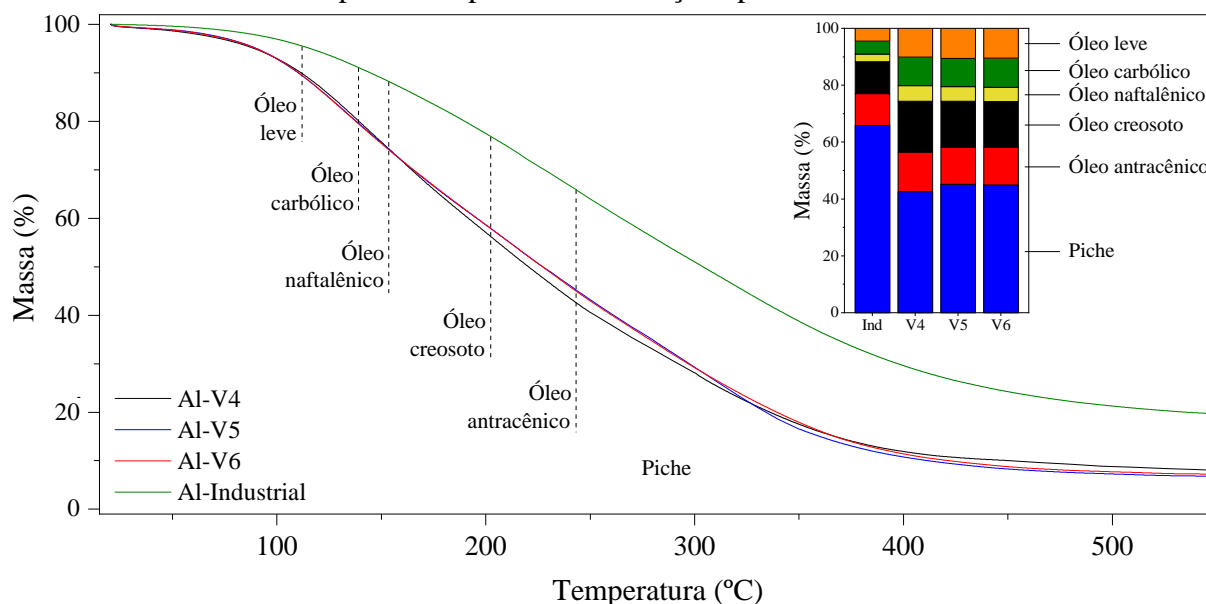


As bandas na região de $3150\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ são comumente utilizadas para o cálculo de índices de aromaticidade dos alcatrões por diferentes métodos descritos na literatura (CASAL et al., 2008; CUNYAN, 1987; MOSKALEV et al., 2014). O índice calculado por um destes métodos está apresentado na Tabela 5.8 e indica que os carvões AVs produzem alcatrões ligeiramente mais aromáticos ($I_{ar} \geq 0,54$) quando comparados aos carvões MVs ($I_{ar} \leq 0,52$), corroborando com o fator C/H obtido a partir da análise elementar.

A Figura 5.17 apresenta os perfis típicos obtidos na simulação da destilação dos alcatrões em termobalança. A massa de cada fração foi obtida pela diferença de massa entre as temperaturas de corte, definidas na Tabela 5.2. Os alcatrões produzidos nos experimentos de validação apresentaram perfis bem similares, assim como os percentuais de cada fração obtida (inserção da Figura 5.17), demonstrando a repetitividade tanto dos experimentos como da técnica de destilação em termobalança. Entretanto, diferenças consideráveis foram observadas em relação ao alcatrão industrial, com maiores rendimentos das frações oleosas e menor rendimento do piche (44,3%) quando comparado ao alcatrão industrial (65,9%). A diferença observada é atribuída a perda de compostos pesados no sistema de coleta, uma vez que apenas o alcatrão recuperado no balão foi analisado. Desta forma, a análise de destilação indica que a parcela de alcatrão obtida a montante do balão de coleta (cerca de 20% do alcatrão) é composta

por componentes mais pesados.

Figura 5.17 – Comparação dos perfis de destilação das amostras de alcatrão obtido nos experimentos de validação e alcatrão industrial. Inserção: massa das frações calculadas a partir dos perfis de destilação apresentados



A Figura 5.18 mostra que os alcatrões tem comportamento similar na destilação, principalmente com relação ao rendimento dos óleos mais leves (óleo leve, carbólico e naftalênico). Por outro lado, maiores rendimentos de óleo creosoto e antracênico foram obtidos para os alcatrões produzidos a partir de carvões MVs, totalizando 33,2% em média, comparado a 27,8% para a média dos Al-AVs.

O rendimento de piche mostrou uma tendência inversa, com maiores rendimentos para os Al-AVs (49,2% na média) em relação aos Al-MVs (43,9% na média). Este maior rendimento de piche para os Al-AVs está associado à maior aromaticidade obtida para estes alcatrões de acordo com a Tabela 5.8. Por fim, o Al-AV4, mostrou um comportamento particular na destilação, com os menores rendimentos para todos os óleos e maior rendimento de piche.

A Figura 5.19 mostra que, além do maior rendimento de piche, os Al-AVs também apresentam maior massa residual (CR) quando aquecidos a 870 °C em atmosfera inerte. Dessa forma, o maior rendimento de piche pode estar associado à maior presença de MIQ que são concentrados no piche durante a destilação (BARON; MCKINNEY; WOMBLES, 2016). As observações sobre a elevada geração de carbono pirolítico dos carvões AVs, discutidas no Capítulo 5.3.2, reforçam essa hipótese. Sendo assim, os indicativos de maior aromaticidade dos Al-AVs, obtidos pelas análises elementar e perfil de destilação, podem ter sido influenciados pelo teor possivelmente mais elevado de MIQ nesses alcatrões. Por outro lado, é menos

provável que o MIQ tenha influenciado os índices de aromaticidade obtidos por FTIR.

Figura 5.18 – Comparação das frações obtidas na destilação dos alcatrões produzidos a partir dos carvões coqueificáveis

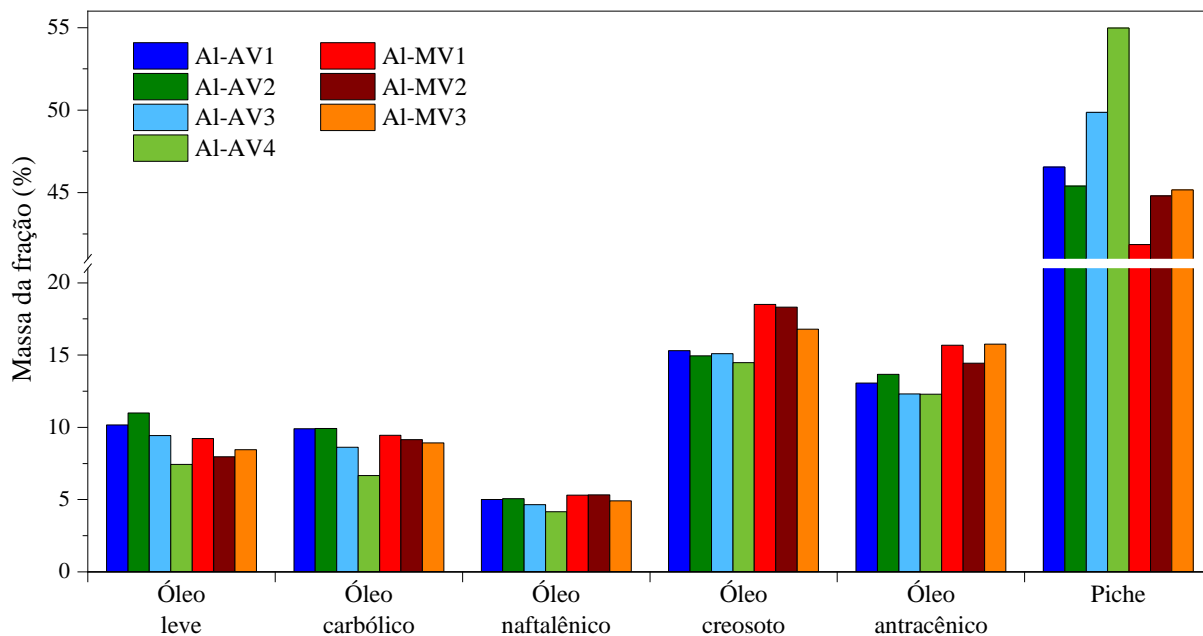
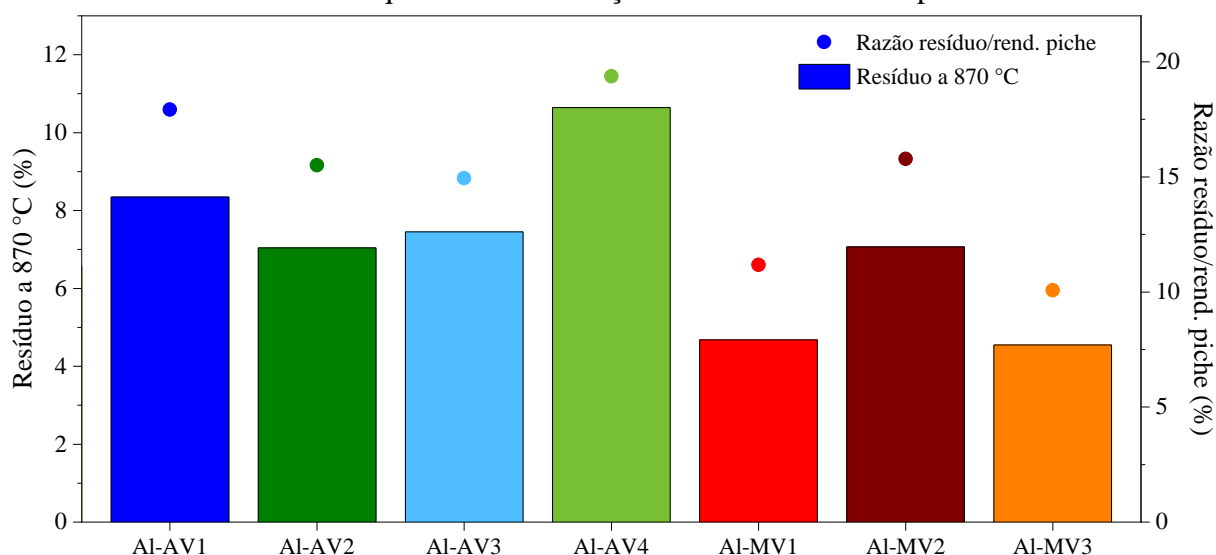


Figura 5.19 – Comparação da massa residual a 870 °C dos alcatrões produzidos a partir dos carvões coqueificáveis e relação com rendimento de piche



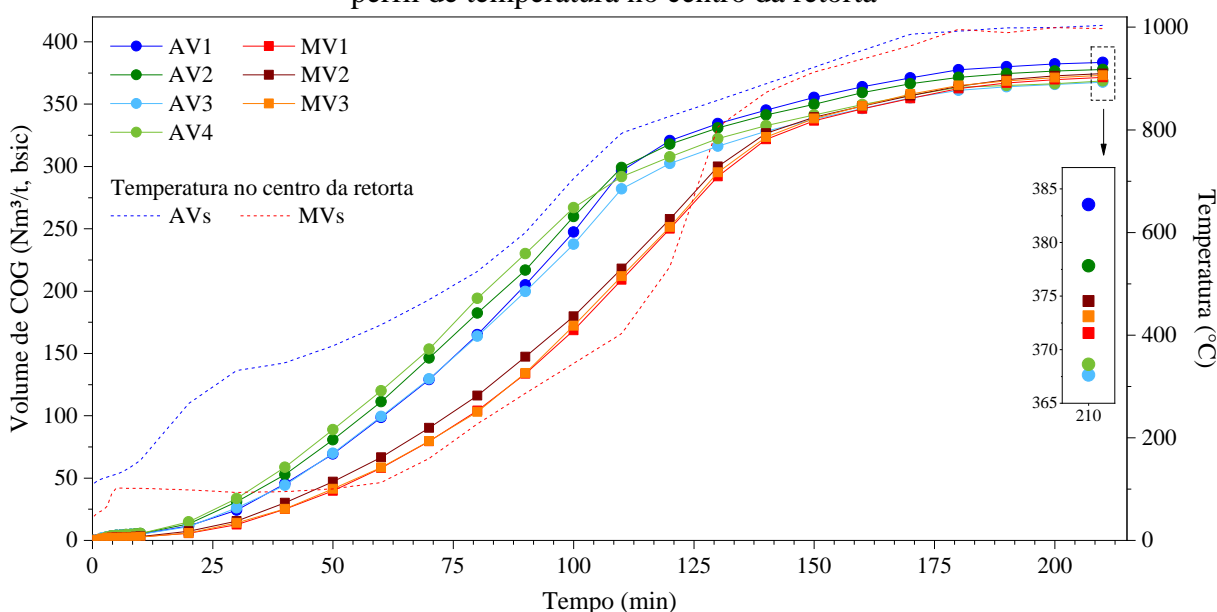
Valores de CR na faixa de 15 a 30% são esperados para alcatrões de alta temperatura (WIATOWSKI; KAPUSTA; MUZYKA, 2018), corroborando que uma parte pesada dos alcatrões não foi recuperada para análise. A amostra de alcatrão industrial, destilado sob as mesmas condições, apresentou um valor de CR de 19,1%. Os carvões *premium* (MV1 e MV3) produziram alcatrões com as menores razões resíduo/rendimento de piche. Este é um parâmetro

relevante para qualidade do piche produzido, uma vez que representa o rendimento de carbono no processamento do piche a alta temperatura.

5.3.3.3 Rendimento e propriedades do gás de coqueria produzido a partir de diferentes carvões coqueificáveis

O rendimento de gás de coqueria obtido para os diferentes carvões está apresentado na Figura 5.20. Assim como discutido na validação do aparato (Figura 4.12), os carvões AVs apresentam um aquecimento distinto devido a menor massa de alimentação, sem o patamar típico a 100 °C e com taxas de aquecimentos mais constantes. Além disso, a frente de coqueificação alcança o centro da retorta em menor tempo. Desta forma, o perfil de geração de COG é deslocado para menores tempos de ensaio devido majoritariamente a estas diferenças no aquecimento. Por consequência, diferenciações entre o perfil de geração de carvões AVs e MVs não são possíveis.

Figura 5.20 – Volume de gás de coqueria obtido para os diferentes carvões coqueificáveis e perfil de temperatura no centro da retorta

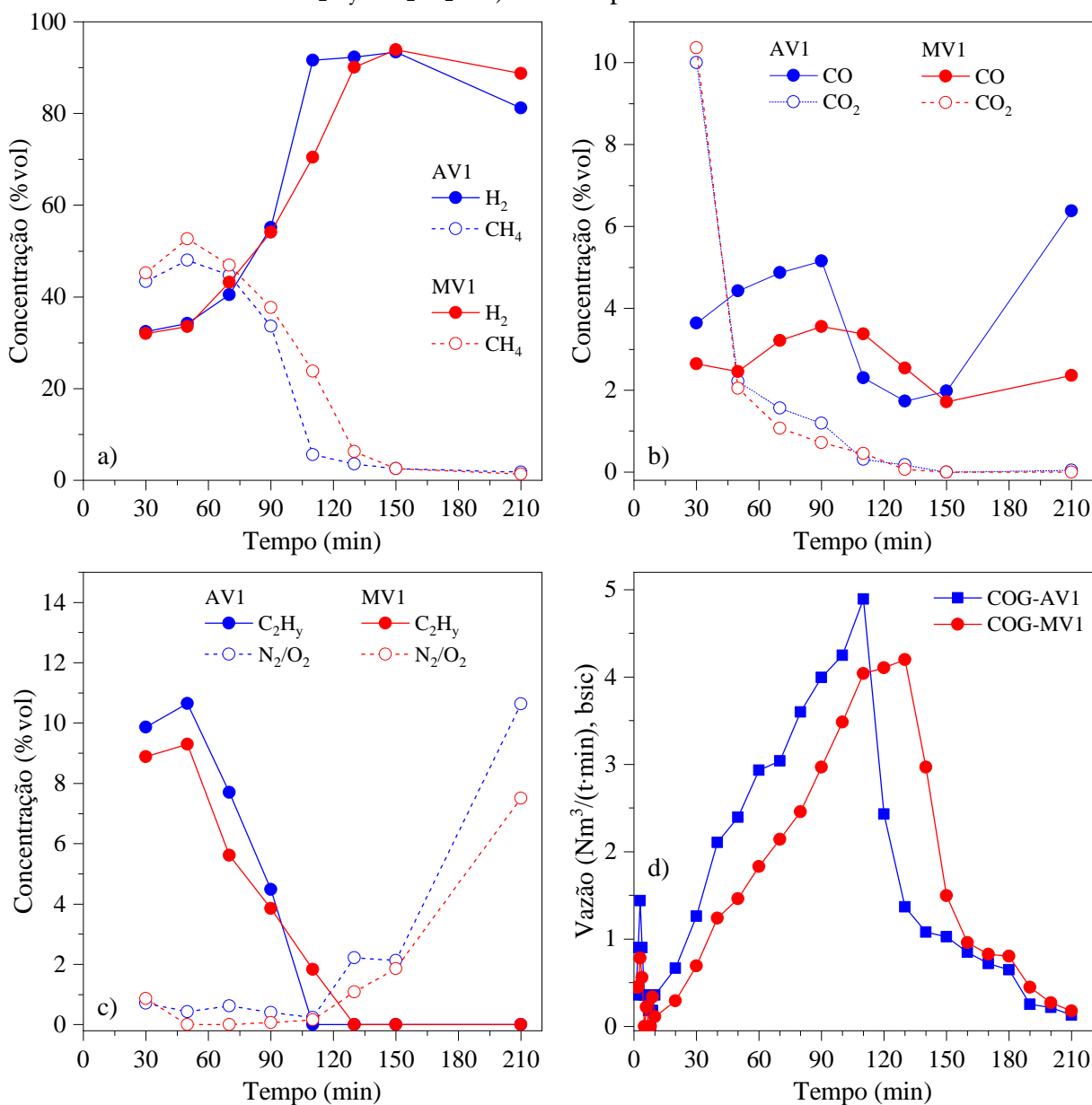


A Figura 5.20 mostra ainda que não há uma tendência clara no rendimento volumétrico de COG entre as classes de carvões, conforme observado pelo volume específico gerado ao final dos experimentos (210 min). Um exame detalhado do perfil de geração mostra uma diminuição mais pronunciada na produção de gás para AV4 a partir de 100 min, logo após a ressolidificação de toda massa contida na retorta. Embora essa diminuição possa ser atribuída às características da matéria-prima, ela também pode indicar vazamentos de COG, uma vez

observada a baixa consistência no balanço de massa para este carvão (Tabela 5.6).

A Figura 5.21 apresenta a composição do COG ao longo dos experimentos de coqueificação dos carvões AV1 e MV1. Para facilitar a compreensão dos gráficos, estes dois carvões foram escolhidos para representar cada categoria, já que perfis de composição similares foram observados entre os carvões da mesma categoria. Os perfis obtidos são similares aos obtidos por Díez e Garcia (2019), que avaliaram a composição do COG no tubo de ascensão de um forno de coqueificação experimental de 6000 kg, corroborando que o comportamento dos gases observado aqui se reproduz em fornos maiores.

Figura 5.21 – Diferenças composição do COG produzido a partir da coqueificação de carvões AVs e MVs: a) hidrogênio e metano, b) monóxido e dióxido de carbono, c) hidrocarbonetos C_2H_y e N_2/O_2 e d) vazão específica de COG



Conforme já discutido, o perfil de aquecimento mais rápido para os carvões AVs, proporciona alterações na geração de gás. A Figura 5.21d mostra que o pico de vazão é adiantado em cerca de 20 min para os carvões AVs, dificultando também a comparação dos perfis de composição. Além disso, ressalta-se que a composição corresponde a todo gás liberado naquele instante, abrangendo o gás gerado por partículas de carvão que estão em diferentes estágios de coqueificação dependendo da sua posição dentro da retorta.

A Figura 5.21a mostra que hidrogênio e metano são os gases majoritários ao longo de todo o intervalo de coqueificação, compondo sempre mais de 75 % vol do COG. Dessa forma, observa-se que os perfis apresentam uma relação simétrica entre si. Além disso, o aquecimento mais rápido dos carvões AVs resulta em uma antecipação da ressolidificação e, por consequência, uma antecipação no aumento da concentração de hidrogênio.

Os experimentos iniciam com as menores concentrações de hidrogênio (~30 % vol) que aumentam acentuadamente à medida que a frente de coqueificação se aproxima do centro da retorta. Após a ressolidificação, ocorre a transformação do semicoque para coque pela condensação das estruturas aromáticas do sólido, que ocorre pela eliminação progressiva de hidrogênio. Nessa etapa, a concentração de hidrogênio atinge valores superiores a 90% em volume, os quais permanecem constantes até o final do experimento.

A concentração de metano apresenta um comportamento oposto, com concentrações de cerca de 50 % vol no início do experimento que caem repentinamente para 6% após a ressolidificação e continuam diminuindo até o final do experimento. Essa redução ocorre porque, após a ressolidificação, a geração de alcatrão é interrompida, e as reações de desalquilação dos hidrocarbonetos aromáticos presentes no alcatrão são a principal fonte de metano (DÍEZ; GARCIA, 2019). Os perfis observados sugerem concentrações médias de metano mais elevadas para os carvões MVs. Por outro lado, é importante considerar que esses carvões apresentam vazões de COG elevadas por mais tempo na parte final da coqueificação, onde há liberação de um gás rico em hidrogênio.

A Figura 5.21b mostra perfis semelhantes para o dióxido de carbono, enquanto concentrações mais elevadas de monóxido de carbono são observadas para os carvões AVs antes da ressolidificação. Neste estágio, ocorre a liberação dos grupos funcionais oxigenados, tais como éter e carbonila, resultando na formação dos óxidos de carbono (DÍEZ; GARCIA, 2019). Alvarez et al. (1989) também observaram uma liberação maior de dióxido de carbono em baixas temperaturas, com um aumento na geração de monóxido de carbono em temperaturas mais elevadas. As elevadas concentrações de hidrogênio após a ressolidificação e ausência de vapor de água após a secagem pode ter contribuído para manter as baixas concentrações de

dióxido de carbono, devido a reação reversa de deslocamento gás-água.

Os hidrocarbonetos C_2H_y apresentam um perfil de concentração muito similar ao observado para o metano, iniciando com suas concentrações mais elevadas e cessando sua liberação após o estágio plástico, já que são produzidos por reações similares as que produzem metano. Concentrações maiores de C_2H_y foram observadas para os carvões AVs. As maiores concentrações de N_2/O_2 que surgem ao final dos experimentos estão associadas a contaminação do COG com ar, que acontecem devido as dificuldades de coleta e análise do COG em baixas vazões. Entretanto, essas concentrações tem pouco impacto na concentração média do COG gerado, uma vez que são obtidas em vazões muito baixas (Figura 5.21d).

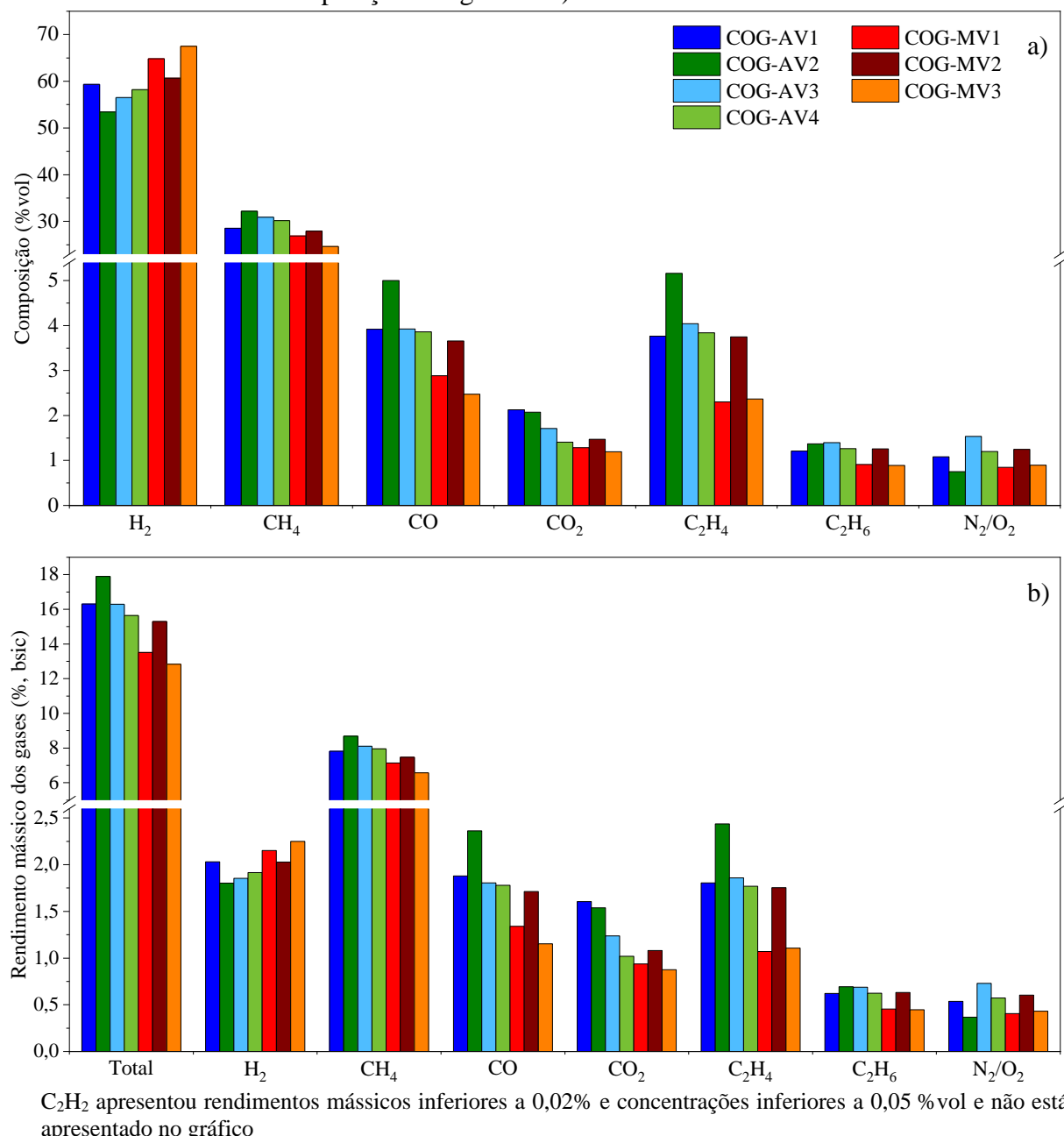
A Figura 5.22a mostra a composição global dos gases produzidos. Apesar da similaridade entre as composições, observam-se algumas diferenças entre o COG gerado pelos carvões AVs e MVs. Os carvões MVs geram COGs com maiores concentrações de hidrogênio (60,7 – 67,5 % vol) quando comparados aos carvões AVs (53,4 – 59,3 % vol). Uma tendência inversa foi observada para o metano, com concentrações médias de 30,4 e 26,5 % vol para os COGs produzidos a partir de carvões AVs e MVs, respectivamente. Estas diferenças são importantes uma vez que estes dois gases compõem mais de 85 % vol do COG, e dessa forma, respondem em grande parte por suas propriedades.

Apesar da relevância da avaliação das concentrações de hidrogênio e metano no COG, há poucos estudos na literatura que abordam essa avaliação para carvões de diferente *rank*. Nomura e Nakagawa (2016) observaram que carvões AVs geram menores concentrações de hidrogênio (46,1 – 49,8 % vol), quando comparados a carvões MVs (55,8 – 60,0 % vol). Entretanto, os autores observaram concentrações de metano na mesma faixa para ambas as classes de carvões. Ainda, muitos estudos acabam avaliando carvões em uma faixa mais ampla de *rank*, incluindo desde linhito até antracito. Esses estudos são mais difíceis de correlacionar com a coqueificação, uma vez que outros parâmetros, como o teor de oxigênio, passam a ser relevantes quando a faixa de *rank* é ampliada muito além daquela dos carvões coqueificáveis (GUO et al., 2019).

Wu et al. (2019) avaliaram a geração de gases na pirólise de 3 tipos de carvões: betuminoso alto volátil, betuminoso baixo volátil e antracito. Os autores observaram um aumento na geração de hidrogênio com o aumento do *rank*, principalmente associado à condensação das estruturas aromáticas que ocorre em elevadas temperaturas. Além disso, maiores produções de metano foram observadas para o carvão betuminoso baixo volátil, devido à maior quantidade de ramificações alifáticas contendo o grupo funcional metila. Na faixa de temperatura de 450 a 650 °C esses grupos são rompidos, liberando metano. A Figura 2 mostra

bandas ligeiramente mais intensas maior para C–H, relacionado aos grupos alifáticos (3000 – 2800 cm^{-1}), em carvões AVs. Essa observação corrobora com a liberação ligeiramente maior de metano para estes carvões.

Figura 5.22 – Comparação do gás de coqueria produzido a partir dos carvões coqueificáveis a) composição dos gases e b) rendimento mássico



Os demais hidrocarbonetos avaliados (eteno e etano) seguem a mesma tendência do metano, com maiores concentrações para o COG-AVs. As maiores concentrações dos óxidos de carbono para os COG-AVs estão relacionadas com os maiores teores de oxigênio destes carvões (NOMURA; NAKAGAWA, 2016), conforme Tabela 5.3 e a elevada correlação entre

estes valores ($r = 0,900$). Correlações ainda mais elevadas foram obtidas entre o rendimento dos óxidos de carbono e o teor de matéria volátil dos carvões ($r = 0,987$).

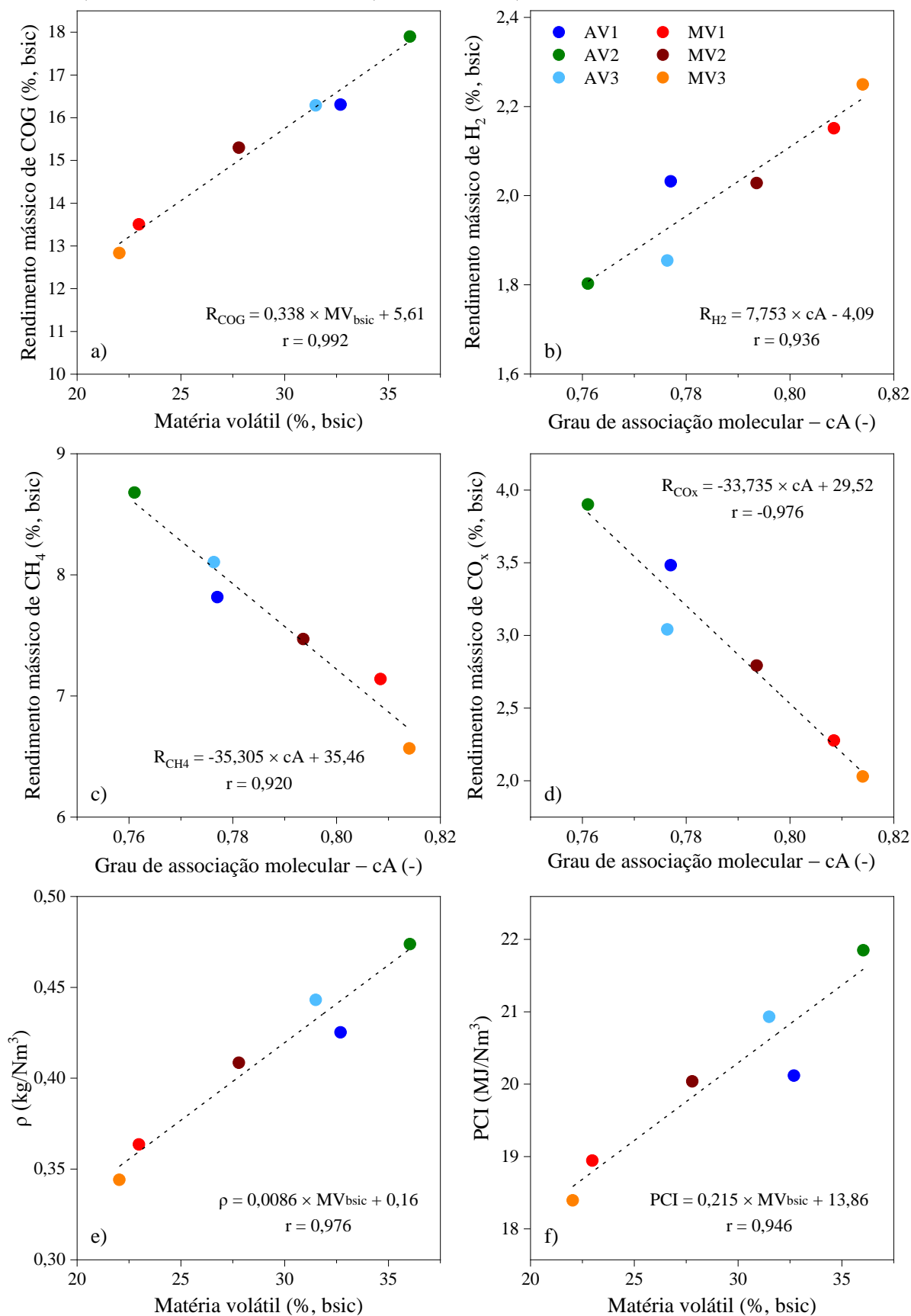
A Figura 5.22b mostra o rendimento mássico de gás dos carvões que varia de 12,8 a 17,9% em base livre de cinzas (11,5 a 16,7% considerando as cinzas), com maiores rendimentos para os carvões AVs. Mesmo ponderando pelo rendimento de COG, os carvões MVs continuam apresentando maior contribuição na produção de hidrogênio. A análise de TGA, apresentada na Figura 5.4, demonstra que os carvões MVs resultam em um rendimento de semicoque maior (84 – 87%) em comparação aos carvões AVs (75 – 79%). Consequentemente, com uma maior quantidade de semicoque para os carvões MVs, há também uma maior liberação de hidrogênio durante a transformação do semicoque em coque.

Os carvões AVs apresentam maiores rendimentos para todos os demais gases. Enquanto os maiores rendimentos dos óxidos de carbono estão relacionados à maior quantidade de oxigênio, a maior geração de hidrocarbonetos é produzida pelo craqueamento de uma maior quantidade de alcatrão gerada pelos carvões AVs. Embora o hidrogênio seja o gás majoritário na composição volumétrica dos COGs, seu rendimento representa apenas cerca de 2% da massa dos carvões alimentados, valor comparável aos rendimentos de monóxido de carbono e eteno. O metano apresenta o maior rendimento mássico, superando 6% dos carvões coqueificados.

A Figura 5.23 apresenta as correlações obtidas para o rendimento mássico de COG. Embora o rendimento volumétrico, mensurado em $\text{Nm}^3 \cdot \text{t}^{-1}$, seja um valor interessante por encontrar uso prático na indústria, as correlações baseadas no rendimento volumétrico não são claras (Apêndice A), uma vez que dependem também da densidade dos gases produzidos. Por outro lado, o rendimento mássico tem correlação forte tanto com o teor de matéria volátil (Figura 5.23a) como com os parâmetros estruturais dos carvões coqueificáveis. Nomura e Nakagawa (2016) também observaram uma correlação forte entre a geração mássica de COG e a matéria volátil dos carvões, concluindo que os rendimentos estão associados ao teor de matéria volátil independentemente do *rank* dos carvões.

A figura também revela correlações fortes entre o rendimento de hidrogênio (Figura 5.23b), metano (Figura 5.23c) e óxidos de carbono (Figura 5.23d) em relação ao grau de associação molecular dos carvões. Como o cA dos carvões está diretamente relacionado ao *rank*, essas correlações reproduzem as discussões de rendimento realizadas anteriormente, mostrando maiores rendimentos de metano e menores rendimentos de hidrogênio para os carvões AVs. Uma vez que o cA é obtido a partir da análise elementar dos carvões, este parâmetro consegue descrever com mais precisão os rendimentos dos gases do que as correlações baseadas simplesmente na matéria volátil.

Figura 5.23 – Correlações entre a) rendimento de COG e teor de matéria volátil, b) rendimento de hidrogênio e grau de associação molecular (cA), c) rendimento de metano e cA, d) rendimento de CO_x e cA e e) densidade e f) PCI do COG e teor de matéria volátil



As principais propriedades do COG estão apresentadas na Tabela 5.9, bem como valores médios para as classes de carvões estudadas. Observa-se que carvões AVs produzem COG com densidade e poder calorífico inferior (PCI) superiores aos carvões MVs. Estas características são explicadas pela composição dos gases. Embora todos gases contribuam para as propriedades, a razão entre os 2 gases majoritários (H_2/CH_4), responde pela maior parte do comportamento observado. Enquanto o metano contribui para um aumento na densidade e poder calorífico, o hidrogênio tem papel oposto, conforme as propriedades das espécies puras apresentadas na Tabela 4.4. Desta forma, maiores densidades e PCI são obtidos para menores razões H_2/CH_4 , como no caso do COG-AV2. Os carvões *premium* apresentaram os menores valores de PCI, cerca de 11% abaixo dos COG-AVs.

Tabela 5.9 – Características do gás de coqueria produzido a partir dos carvões coqueificáveis

Gás de coqueria	Razão molar H_2/CH_4	Densidade ($kg \cdot Nm^{-3}$)	PCI ($MJ \cdot Nm^{-3}$)	IW ^a ($MJ \cdot Nm^{-3}$)
COG-AV1	2,08	0,43	20,1	35,1
COG-AV2	1,66	0,47	21,8	36,1
COG-AV3	1,83	0,44	20,9	35,7
COG-AV4	1,93	0,42	20,7	36,1
Média COG-AVs	1,88	0,44	20,9	35,7
COG-MV1	2,41	0,36	18,9	35,7
COG-MV2	2,17	0,41	20,0	35,6
COG-MV3	2,74	0,34	18,4	35,7
Média COG-MVs	2,44	0,37	19,1	35,7

$$^a \text{Índice de Wobbe: } IW = PCI / \sqrt{\rho_{COG} / \rho_{ar}}$$

Apesar destas diferenças, a Tabela 5.9 mostra que os gases apresentam valores similares para o índice de Wobbe¹⁰, indicando que não há uma diferença significativa no desempenho de combustão destes gases. A partir dos dados de rendimento e PCI obtidos pode-se também calcular a energia disponível na forma de COG por tonelada de carvão enfiado. Na coqueificação de carvões AVs são obtidos, em média, $7,8 \text{ GJ} \cdot t_{\text{carvão,bsic}}^{-1}$, ao passo que carvões MVs resultam em menor geração específica de energia na forma de gás combustível, próximo

¹⁰O índice de Wobbe (IW) é um parâmetro de qualidade de gases combustíveis que encontra sua principal aplicação na comparação do desempenho da combustão e intercambialidade entre diferentes gases (GUANDALINI; COLBERTALDO; CAMPANARI, 2017). Gases com IW similares não requerem ajustes nos parâmetros de combustão para manter a estabilidade das chamas e dos fluxos de energia quando substituídos. Tipicamente, variações de até 5% são consideradas toleráveis em equipamentos industriais (GARCIA, 2013).

a $7,1 \text{ GJ} \cdot t_{\text{carvão,bsic}}^{-1}$.

É interessante observar que as propriedades do COG, de grande relevância para sua aplicação industrial, apresentam uma forte correlação com a matéria volátil dos carvões de origem, conforme demonstrado pela Figura 5.23e e Figura 5.23f. Esta relação é complexa, uma vez que as propriedades dependem integralmente das concentrações das espécies que compõem o COG, que por sua vez, correlacionam-se com o teor de matéria volátil dos carvões. Os parâmetros estruturais, como o cA, fornecem correlações ainda mais fortes com a densidade ($r = -0,987$) e poder calorífico ($r = -0,966$) do COG.

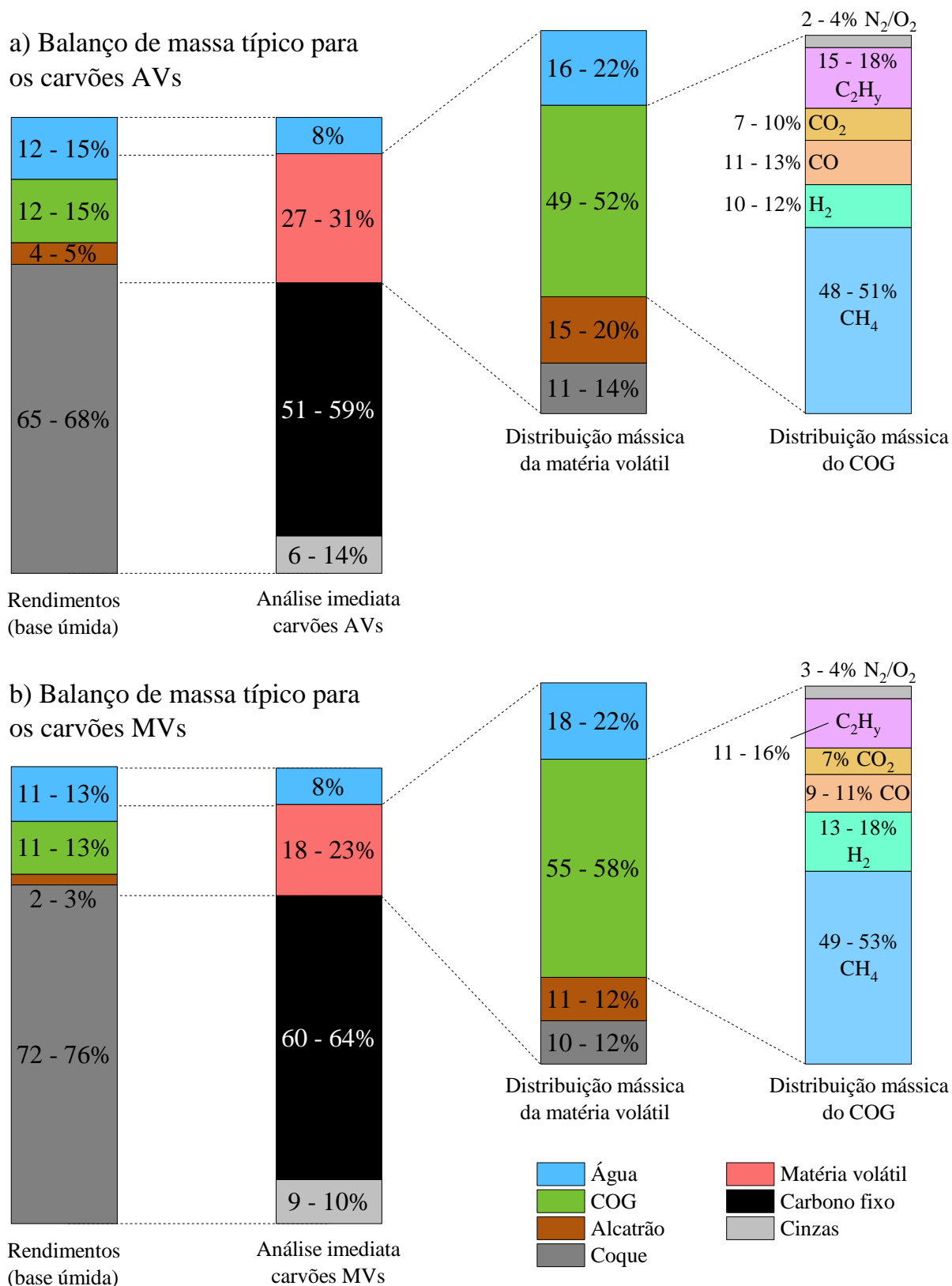
O Apêndice A mostra que correlações muito fortes também foram obtidas entre o rendimento e propriedades do gás de coqueria e o poder calorífico superior dos carvões coqueificáveis. Entretanto, não foi identificada uma relação clara de causalidade e, dessa forma, mais estudos devem ser realizados para avaliação do uso dessa propriedade em correlações ou modelos preditivos de forma apropriada.

5.3.4 Balanço de massa dos carvões coqueificáveis: distribuição da matéria volátil e do gás de coqueria

Os resultados de rendimentos discutidos até aqui são suficientes para levantamento de um balanço de massa detalhado para cada um dos carvões, abrangendo também a distribuição da matéria volátil e do gás de coqueria. O balanço de massa detalhado para os sete carvões estudados está apresentado no Apêndice B. A Figura 5.24 apresenta as faixas de valores obtidos para as duas classes de carvões. Para a elaboração dos balanços, algumas considerações foram necessárias. Primeiramente, considerou-se que o carbono fixo e as cinzas são concentrados no coque. Além disso, assumiu-se que toda a água alimentada (8%) é condensada no sistema de limpeza do gás, embora seja conhecido que uma parte da água reage com os vapores quentes, influenciando na composição do COG (DAS et al., 2013; KREBS et al., 1996).

O balanço apresentado evidencia algumas tendências, como a maior geração de alcatrão e o menor rendimento de coque para os carvões AVs. A Figura 5.24 destaca a distribuição da matéria volátil dos carvões, que contribui para a geração dos 4 produtos majoritários. Embora o foco principal seja compreender a geração de alcatrão e COG, é importante notar que a matéria volátil também contribui para a geração de água e coque. A geração de água, embora não tenha valor como produto, supera até mesmo o rendimento de alcatrão, com exceção do carvão AV4 que apresenta elevado rendimento de alcatrão (Figura B4).

Figura 5.24 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para os carvões a) AVs e b) MVs



A participação da matéria volátil na geração de coque apresentada na Figura 5.24 ocorre pelo somatório de duas parcelas. Além da geração de coque secundário, também há uma

contribuição direta, uma vez que os coques produzidos apresentaram teores de matéria volátil na faixa de 1,5 a 2,6%. De modo geral, a matéria volátil dos carvões contribui para a geração dos produtos na seguinte ordem: COG \gg água $>$ alcatrão \approx coque. O detalhamento da distribuição do COG revela comportamentos similares entre as classes avaliadas. Uma das diferenças mais notáveis é a maior parcela de hidrogênio proveniente da matéria volátil dos carvões MVs.

5.3.5 Aplicação de modelos preditivos da literatura para predição do rendimento dos produtos majoritários da coqueificação de carvões metalúrgicos

A Tabela 5.10 apresenta o cálculo dos rendimentos dos produtos majoritários a partir de modelos preditivos baseados em análise imediata e análise petrográfica, em comparação aos rendimentos experimentais. Os modelos foram apresentados no Capítulo 3.6 da revisão bibliográfica. Observa-se que os rendimentos de coque são estimados com certa precisão, especialmente pela Equação (1), baseada no teor de matéria volátil. Conforme mostrado pela Figura 5.12, o rendimento de coque se correlaciona de maneira muito forte com essa propriedade devido a própria natureza da coqueificação.

Tabela 5.10 – Comparação dos rendimentos dos principais produtos da coqueificação obtidos experimentalmente (exp) com os calculados a partir de modelos preditivos típicos

Carvão	Rendimento dos produtos majoritários (%)									
	Coque		Coque (bsic)		Alcatrão		Alcatrão (bsic)		COG	
	exp	Eq (1)	exp	Eq (9)	exp	Eq (2)	exp	Eq (10)	exp	Eq (6)
AV1	74,0	75,7	71,9	71,5	4,7	4,8	5,1	5,6	15,1	15,4
AV2	71,1	73,5	69,0	69,3	5,1	6,0	5,4	10,6	16,7	16,2
AV3	74,5	76,2	72,2	68,2	5,0	4,5	5,3	7,1	15,2	15,2
AV4	73,6	76,1	68,2	69,7	5,9	4,5	6,9	5,9	13,3	15,2
MV1	81,5	81,8	79,3	75,9	2,4	3,0	2,7	4,5	12,1	12,7
MV2	77,8	78,9	75,6	73,1	2,8	3,5	3,1	6,0	13,8	14,0
MV3	82,6	82,3	80,9	78,9	2,2	3,0	2,4	3,4	11,5	12,4

Em contrapartida, diferenças elevadas foram observadas na estimativa dos rendimentos de alcatrão e COG pelos modelos apresentados na Tabela 5.10. Isso acontece porque o rendimento destes coprodutos envolve relações mais complexas, que também estão associadas aos métodos laboratoriais ou aos parâmetros industriais da coqueificação. Desta forma, torna-

se mais difícil a obtenção de modelos que possam ser utilizados distantes das condições das quais foram desenvolvidos. Por exemplo, o modelo de Golovko et al. (2012) foi desenvolvido para carvões da Rússia, Ucrânia e Estados Unidos, ao passo que as demais equações foram desenvolvidas no contexto ucraniano.

Ao mesmo tempo, o número limitado de carvões coqueificáveis avaliados no presente estudo não permite o desenvolvimento de modelos matemáticos a partir dos dados gerados. Sugere-se, portanto, que os modelos da literatura e as correlações desenvolvidas sejam utilizados sobretudo para prognósticos. Além disso, como o número de carvões coqueificáveis prospectados para uso na siderurgia brasileira não é muito grande, justifica-se a análise dos carvões de maior interesse em um aparato dedicado, como o desenvolvido pelo presente estudo. Diante dos desafios, essa abordagem se mostra vantajosa em relação ao investimento em modelos mais elaborados para prever com maior precisão os rendimentos e propriedades dos produtos obtidos na coqueificação.

5.4 CONCLUSÕES

Este capítulo apresentou uma avaliação detalhada da distribuição dos produtos majoritários da coqueificação individual de sete carvões. Uma vez que os carvões estudados se encontram em uma faixa estreita de matéria volátil (22 a 36 %m/m_{bsic}, Rm: 0,71 a 1,31%), nem sempre foi possível diferenciá-los com relação aos rendimentos. Para contornar essa questão, os carvões foram divididos em duas classes: alto voláteis (AVs) e médio voláteis (MVs), o que permitiu uma diferenciação mais clara das características típicas de cada classe na geração dos produtos. Além disso, a quantificação e caracterização individual do carbono pirolítico, que nesse reator é obtido de forma separada do coque primário, possibilitou uma compreensão mais aprofundada da geração desse material entre as diferentes classes de carvão. Observou-se que os carvões AVs geram, em média, 2,5 vezes mais carbono pirolítico.

A quantificação precisa da maior geração de alcatrão pelos carvões AVs em comparação com os MVs foi alcançada. Em média, rendimentos de alcatrão de 5,7 e 2,8 %m/m_{bsic} foram obtidos para os carvões AVs e MVs, respectivamente. Além disso, observou-se que os carvões AVs apresentaram maiores rendimentos mássicos de gás de coqueria (16,3 – 17,9 %m/m_{bsic}), quando comparados aos carvões MVs (12,8 – 15,3 %m/m_{bsic}). A análise detalhada da composição do COG permitiu uma discussão abrangente sobre o perfil de geração dos gases ao longo do tempo, sua composição média e as diferenças em suas propriedades de maior relevância. A investigação revelou que os carvões AVs produzem um COG de maior densidade

e maior poder calorífico.

Estes resultados tornam-se complementares para alimentação de modelos de valor em uso (VIU – *value in use*) dos carvões usados na coqueificação. Desta forma, o presente estudo contribui para uma precificação mais precisa dos carvões, considerando seus impactos em outros processos da cadeia de produção do aço. O conhecimento dos rendimentos dos carvões que tipicamente compõe as misturas coqueificáveis também serve como base para avaliação do desempenho dos aditivos, avaliados no próximo capítulo.

A caracterização detalhada dos carvões permitiu uma avaliação ampla de correlações entre as propriedades das matérias-primas e seus rendimentos. Correlações muito fortes foram observadas entre o rendimento de coque e o teor de matéria volátil ($r = -0,997$), rendimento de alcatrão e fator de aromaticidade ($r = -0,960$), bem como entre o rendimento de gás de coqueria e teor de matéria volátil ($r = 0,992$). Embora correlações interessantes tenham sido identificadas, o uso de modelos disponíveis na literatura apresentou limitações na descrição dos rendimentos, especialmente para os coprodutos. Desta forma, o equipamento desenvolvido torna-se uma ferramenta valiosa para a avaliação experimental do rendimento e qualidade dos produtos dos carvões prospectados para uso em coqueria.

6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NO RENDIMENTO E NA QUALIDADE DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é descrita a caracterização dos aditivos e o procedimento experimental da coqueificação individual destes materiais. O objetivo geral do capítulo é a avaliação do impacto causado nos rendimentos e na qualidade dos produtos pela adição destes diferentes aditivos. Desta forma, coqueificações de misturas dos aditivos com um carvão coqueificável de referência também foram estudadas para auxiliar na observação dos efeitos. Os rendimentos e principais características do coque, alcatrão e gás de coqueria produzidos nestes experimentos são apresentados e discutidos em função das propriedades dos aditivos.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Aditivos avaliados

Foram selecionados 3 aditivos para o presente estudo: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e resíduo de pneus inservíveis. Os aditivos estão apresentados na Figura 6.1. O coque verde de petróleo (CVP) e a moinha de carvão vegetal (MCV) foram fornecidos pela empresa Gerdau Ouro Branco e são matérias-primas utilizadas em seu processo industrial de coqueificação. Os pneus inservíveis (PNE) foram fornecidos pela empresa Recitires Comércio e Reciclagem de Produtos de Borracha (Gravataí, Rio Grande do Sul, Brasil).

Figura 6.1 – Aditivos estudados: coque verde de petróleo (CVP), b) moinha de carvão vegetal (MCV) e c) pneus inservíveis (PNE)



O resíduo de pneu é composto por diversos tipos de pneus inservíveis triturados, como de automóvel, caminhão, motocicleta e empilhadeira. Ele foi coletado ao longo de 23 dias de operação do processo de trituração, com coleta de 1,5 kg por dia. Após a coleta, o material foi

triturado pela empresa em um moinho de facas para granulometria inferior a 3 mm. Cerca de 500 g de PNE, necessários para a caracterização e coqueificação, foram separados do montante por quarteamento.

6.2.2 Caracterização dos aditivos

Os aditivos foram preparados nas granulometrias adequadas para cada caracterização seguindo os procedimentos da norma ASTM D2013/D2013M, com exceção do resíduo PNE. Devido a dificuldades na moagem do PNE, a malha metálica foi removida de uma parcela da amostra com auxílio de um ímã. Essa nova amostra sem malha metálica foi triturada em moinho de facas e utilizada nas análises de caracterização química. Considerações apropriadas foram realizadas para obtenção das propriedades na amostra integral, contendo malha metálica. As análises de granulometria e de composição química das cinzas foram conduzidas na amostra contendo malha metálica, a mesma utilizada na coqueificação.

As amostras foram caracterizadas seguindo as mesmas técnicas utilizadas para os carvões coqueificáveis (Tabela 5.1) com exceção das análises termoplásticas e petrográficas, que não se aplicam. As análises foram conduzidas com objetivo de fornecer parâmetros para discussão dos rendimentos e qualidade dos produtos da coqueificação em função das propriedades de cada aditivo.

6.2.3 Coqueificação dos aditivos e de suas misturas com carvão coqueificável

Os rendimentos de coque, alcatrão e COG foram levantados para coqueificação do CVP e MCV individuais e também em misturas. Não foi possível a realização de um experimento com PNE puro devido ao seu elevado teor de matéria volátil, que supera a capacidade do equipamento. Sendo assim, o PNE foi avaliado apenas em mistura. As misturas com os 3 aditivos foram constituídas da mesma forma: 20% de aditivo e 80% do carvão coqueificável MV1. Desta forma foram realizados um total de 5 experimentos. As misturas receberam a nomenclatura de 20AAA, onde AAA representa a sigla do aditivo (CVP, MCV ou PNE). Os resultados foram discutidos com relação a coqueificação individual do MV1, apresentada no Capítulo 5.

Sabe-se que valores de adição de 20% estão acima do limite tolerável para MCV e PNE, devido ao impacto negativo nas propriedades do coque. Entretanto, um valor de adição igual para todos os aditivos foi definido para tornar mais clara a influência da adição e permitir

comparações entre os aditivos. Considera-se também que o valor de 20% é suficiente para permitir uma avaliação da influência da adição nos rendimentos e propriedades dos produtos considerando a sensibilidade do experimento.

Os experimentos foram realizados seguindo a metodologia de coqueificação desenvolvida no Capítulo 4.2.3. De acordo com a metodologia, foram coqueificados 1,0 kg de cada amostra com umidade corrigida para $8,1 \pm 0,2\%$ (base úmida). Foram utilizados tempo de supercoqueificação e temperatura de craqueamento de 30 min e 800 °C, respectivamente, conforme o experimento de validação V2. Devido ao elevado teor de matéria volátil, a mistura 20PNE foi coqueificada com 0,6 kg de alimentação, assim como os carvões AVs. Os produtos da coqueificação dos ensaios contendo aditivos foram caracterizados seguindo a metodologia utilizada para os produtos da coqueificação individuais dos carvões coqueificáveis, apresentada no Capítulo 5.2.4.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

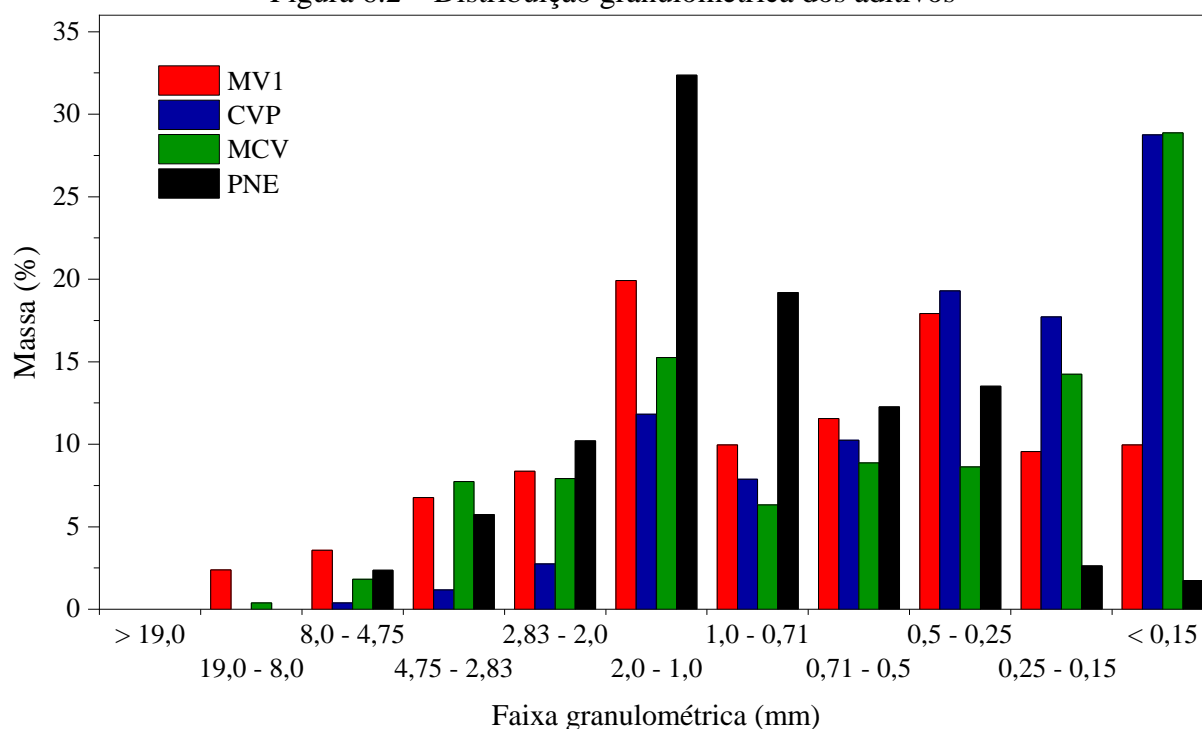
6.3.1 Caracterização dos aditivos

6.3.1.1 Distribuição granulométrica

A Figura 6.2 apresenta a distribuição granulométrica dos 3 aditivos estudados. O resíduo PNE apresentou participação majoritária (32,4%) na faixa de 1 a 2 mm, assim como os demais carvões coqueificáveis. Embora a amostra tenha sido moída com objetivo de atingir granulometria inferior a 3 mm, observa-se 8,1% da amostra está acima de 2,83 mm principalmente relacionado a dificuldade na moagem da malha metálica. Em contrapartida, os aditivos industriais CVP e MCV apresentaram granulometria inferior à dos carvões coqueificáveis, com a maior parte de suas partículas, cerca de 29,0%, com tamanhos inferiores a 0,15 mm.

Ainda, a Figura 6.2 mostra que o CVP apresentou uma granulometria média mais fina quando comparado a MCV. Por outro lado, uma avaliação complementar demonstrou que a moinha de carvão vegetal apresenta uma quantidade maior de partículas ultrafinas, abaixo de 0,038 mm (mesh/Tyler 400), quando comparada ao coque de petróleo. Foram observadas participações de 3 e 6% para essas partículas no CVP e na MCV, respectivamente.

Figura 6.2 – Distribuição granulométrica dos aditivos



6.3.1.2 Propriedades químicas dos aditivos

A Tabela 6.1 apresenta a caracterização dos diferentes aditivos. Os materiais estudados apresentam uma faixa de propriedades bem ampla, com intervalo de matéria volátil na faixa de 12,1 a 55,2%. Além disso, o diagrama van Krevelen (Figura 6.3) também mostra diferenças expressivas nos teores de hidrogênio e oxigênio para os aditivos que ficam fora da região característica de concentração desses elementos nos carvões minerais, conforme mostra o diagrama.

Tabela 6.1 – Análise imediata, elemental e poder calorífico dos aditivos em comparação ao carvão coqueificável de referência

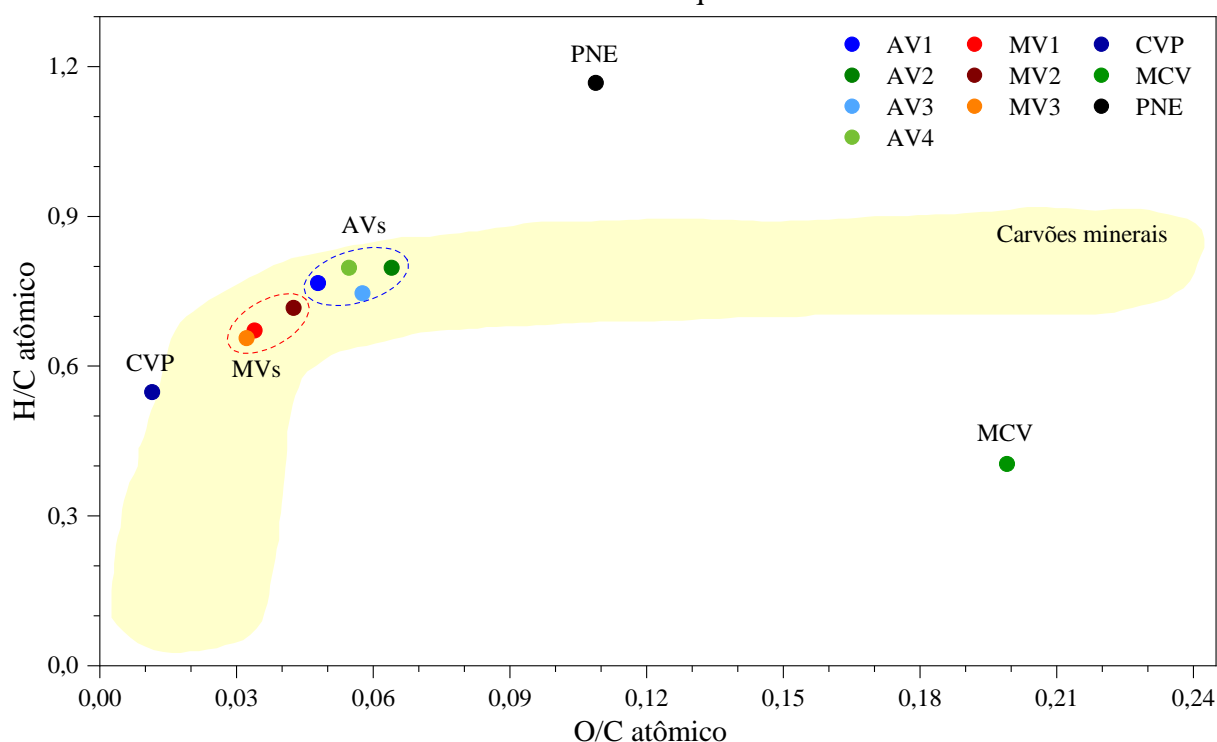
Matéria-prima	Análise imediata ^a (%)			Análise elemental ^{a,c} (%)					PCS ^a (bsic) (MJ·kg ⁻¹)	f _{a,1}
	MV (bsic)	CF ^b	Cz	C	H	N	S	O		
MV1	20,6 (23,0)	68,9	10,5	89,4	5,0	1,0	0,6	4,1	32,6 (36,4)	0,790
CVP	12,1 (12,1)	87,4	0,5	92,0	4,2	1,8	0,6	1,4	36,7 (36,7)	0,916
MCV	21,3 (28,6)	53,1	25,6	76,5	2,6	0,6	ND	20,3	21,5 (28,9)	-
PNE	55,2 (68,8)	25,1	19,8	78,1	7,6	0,6	2,3	11,4	28,9 (36,0)	0,431

bsic: base seca isenta de cinzas; ND: não detectado; ^aanálise em base seca; ^bcalculado por diferença; ^canálise em base isenta de cinzas

Além do baixo teor de cinzas do CVP (0,5%), a amostra estudada apresenta teor de matéria volátil relativamente baixo quando comparada a outros estudos que avaliaram sua

contribuição nos coprodutos da coqueificação. Observou-se também um baixo teor de enxofre (0,6%), no limite inferior da faixa de concentração observada para os carvões coqueificáveis. Valores de matéria volátil e enxofre de 17 e 4%, respectivamente, são reportados para os CVPs estudados por Mel'nikov et al. (2011) e Andreikov et al. (2019). Conforme observado no diagrama van Krevelen, o CVP também apresentou teores de oxigênio e hidrogênio inferiores aos apresentados pelos carvões coqueificáveis.

Figura 6.3 – Diagrama de van Krevelen comparando as razões atômicas H/C e O/C entre os aditivos e os carvões coqueificáveis



A composição das cinzas do CVP, apresentada na Tabela 6.2, mostra diferenças consideráveis em relação aos carvões coqueificáveis. Foram observadas elevadas concentrações de óxido de ferro (10,5%) e também de vanádio (8,5%) e níquel (5,1%). Esses dois últimos apresentam concentrações muito baixas nos carvões coqueificáveis. Os teores de silício e alumínio, que somados alcançam 59,6%, são bem maiores do que os comumente encontrados em coques de petróleo (D'SOUZA et al., 2021; GUERTA et al., 2023; LI et al., 2019b), indicando uma particularidade do CVP brasileiro ou ainda uma possível contaminação exógena da amostra já que ambos são elementos majoritários no solo e em carvões minerais. Entretanto, os efeitos práticos da composição distinta são atenuados pelo baixo teor de cinzas do CVP.

Tabela 6.2 – Composição química das cinzas dos aditivos

Óxidos ^a	Concentração mássica dos óxidos (%)			
	Carvões estudados	CVP	MCV	PNE
SiO ₂	45,1 – 65,0	42,1	54,5	39,1
Al ₂ O ₃	22,5 – 35,1	18,5	13,3	4,1
Fe ₂ O ₃	4,0 – 7,6	10,5	11,2	24,5
CaO	1,2 – 3,0	5,7	10,6	3,6
ZnO	0,0 – 0,1	0,2	-	18,8
SO ₃	1,3 – 3,9	2,9	2,5	5,1
V ₂ O ₅	0,1 – 0,3	8,5	-	-
NiO	-	5,1	-	-
K ₂ O	0,9 – 3,7	1,1	2,7	0,8
P ₂ O ₅	0,8 – 2,0	1,4	1,6	1,1
Na ₂ O	0,5 – 0,9	1,9	0,7	0,7
TiO ₂	1,3 – 3,1	1,1	0,9	0,8
MgO	0,4 – 0,8	0,5	1,4	0,9
Outros	0,1 – 0,5	0,7	0,6	0,5

^aNa₂O e MgO foram quantificados por ICP e demais óxidos foram quantificados por FRX.

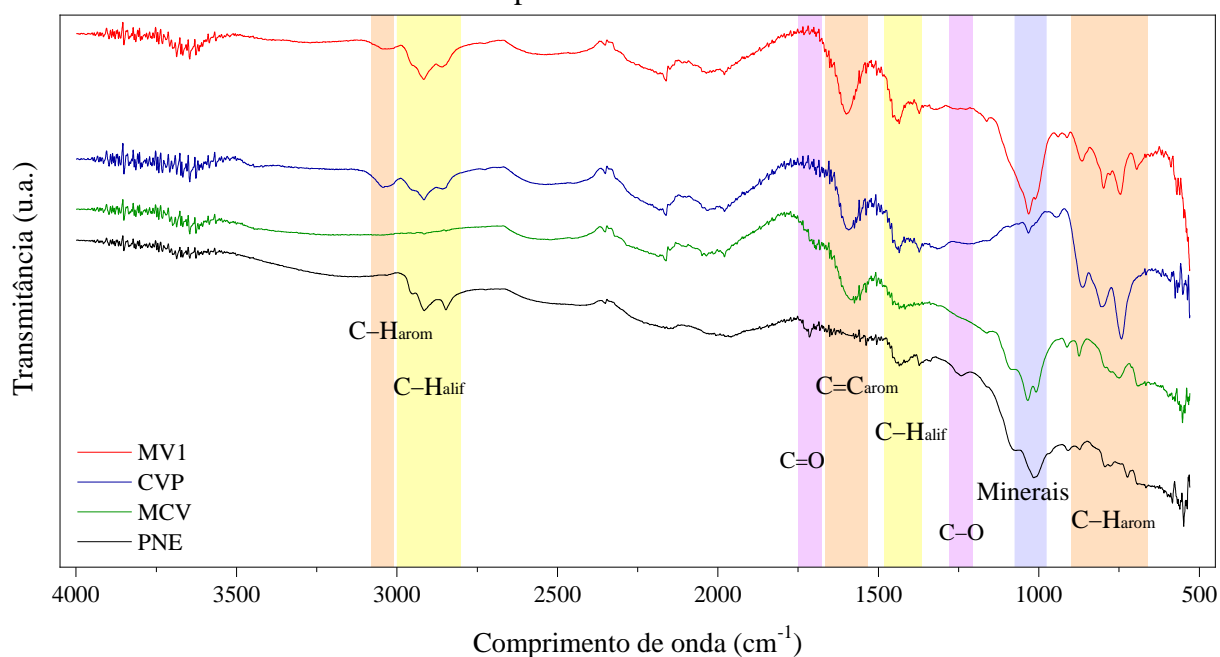
A moinha de carvão vegetal apresentou elevado teor de cinzas, superior aos tipicamente reportados na literatura (5,5 a 11%) (ORELLANA, 2016; SILVA, 2016; SILVA, 2018). O elevado teor de cinzas quando comparado ao carvão vegetal, que é de cerca de 2%, é típico de contaminação exógena durante o processamento e transporte da moinha. O elevado teor de silício e alumínio nas cinzas evidenciam a contaminação. Ainda, essa contaminação aproxima a composição das cinzas da MCV com a dos carvões coqueificáveis, com a maior diferença observada no elevado teor de cálcio. Destaca-se também o elevado teor de oxigênio da MCV, quando comparada as demais matérias-primas. Mesmo após carbonização, a MCV segue apresentando elevados teores de oxigênio, excedendo em mais de três vezes as concentrações encontradas nos carvões coqueificáveis.

Os resíduos de pneu também apresentaram elevado teor de cinzas quando comparados aos carvões coqueificáveis. Além da malha metálica (4,7%), o teor restante de cinzas (15,1%) é constituído principalmente por silício e zinco. O óxido de zinco, observado em elevada concentração, é utilizado como ativador do processo de vulcanização, ao passo que a sílica é utilizada como carga de reforço (MOSTONI et al., 2019). Há ainda uma parcela de contribuição de contaminação exógena. A concentração de ferro nas cinzas está de acordo com o teor de

malha metálica obtido com uso de ímã. Enquanto os elevados teores de carbono e hidrogênio estão associados a borracha, principal componente orgânico do pneu, o teor de oxigênio observado pode estar associado aos tecidos de reforço, como poliéster, raiom e náilon (CZAJCZYŃSKA et al., 2017). O resíduo PNE apresenta também teor de nitrogênio similar aos carvões coqueificáveis e elevado teor de enxofre, que é utilizado na vulcanização da borracha.

Os espectros FTIR dos aditivos estão apresentados na Figura 6.4. No intervalo próximo a 1000 cm^{-1} observam-se bandas de pequena intensidade para o CVP, devido ao seu baixo teor de cinzas. Os demais aditivos apresentam bandas intensas nos mesmos comprimentos de onda que o carvão coqueificável, indicando a presença abundante de compostos de silício nas cinzas. O CVP apresentou bandas intensas relacionadas a carbono aromático, especialmente no intervalo de $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$, referente a vibrações de deformação angular fora do plano de hidrogênios ligados a anéis aromáticos. Por consequência, a Tabela 6.1 mostra, por meio do fator de aromaticidade ($f_{a,1}$), que o coque de petróleo apresenta uma estrutura com maior grau de condensação quando comparado ao carvão MV1, corroborando com a maior razão C/H observada.

Figura 6.4 – Espectros FTIR dos aditivos: coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e pneus inservíveis



Por outro lado, a MCV apresentou as bandas de deformação de hidrogênio ligado a carbono menos intensas. Além disso, diferente das outras amostras, não foram observadas bandas na região de estiramento. A dificuldade na visualização destas ligações deve-se a menor

quantidade de hidrogênio da amostra MCV, conforme Tabela 6.1. Desta forma, não foi possível o cálculo do fator de aromaticidade a partir do FTIR. Além disso, a elevada razão C/H não implica necessariamente em um maior nível de aromaticidade, uma vez que elevados teores de oxigênio são observados. O ombro observado no espectro FTIR em cerca de 1690 cm^{-1} indica ligações C=O em carbonos aromáticos (LI et al., 2021b).

A amostra PNE apresentou bandas alifáticas pronunciadas, conforme esperado para sua estrutura elastomérica. As bandas bem definidas em 2952 , 2915 e 2847 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações de estiramento de grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, e são característicos da borracha natural (NR) (NUNES et al., 2018). Bandas aromáticas de pequena intensidade foram observadas na região de dobramento e a banda 1600 cm^{-1} , característica da ligação C=C em anéis aromáticos, não foi observada. O baixo $f_{a,1}$ corrobora com a sua estrutura majoritariamente alifática. Os grupos C–O e C=O observados para o PNE reforçam a presença dos materiais de reforço citados anteriormente.

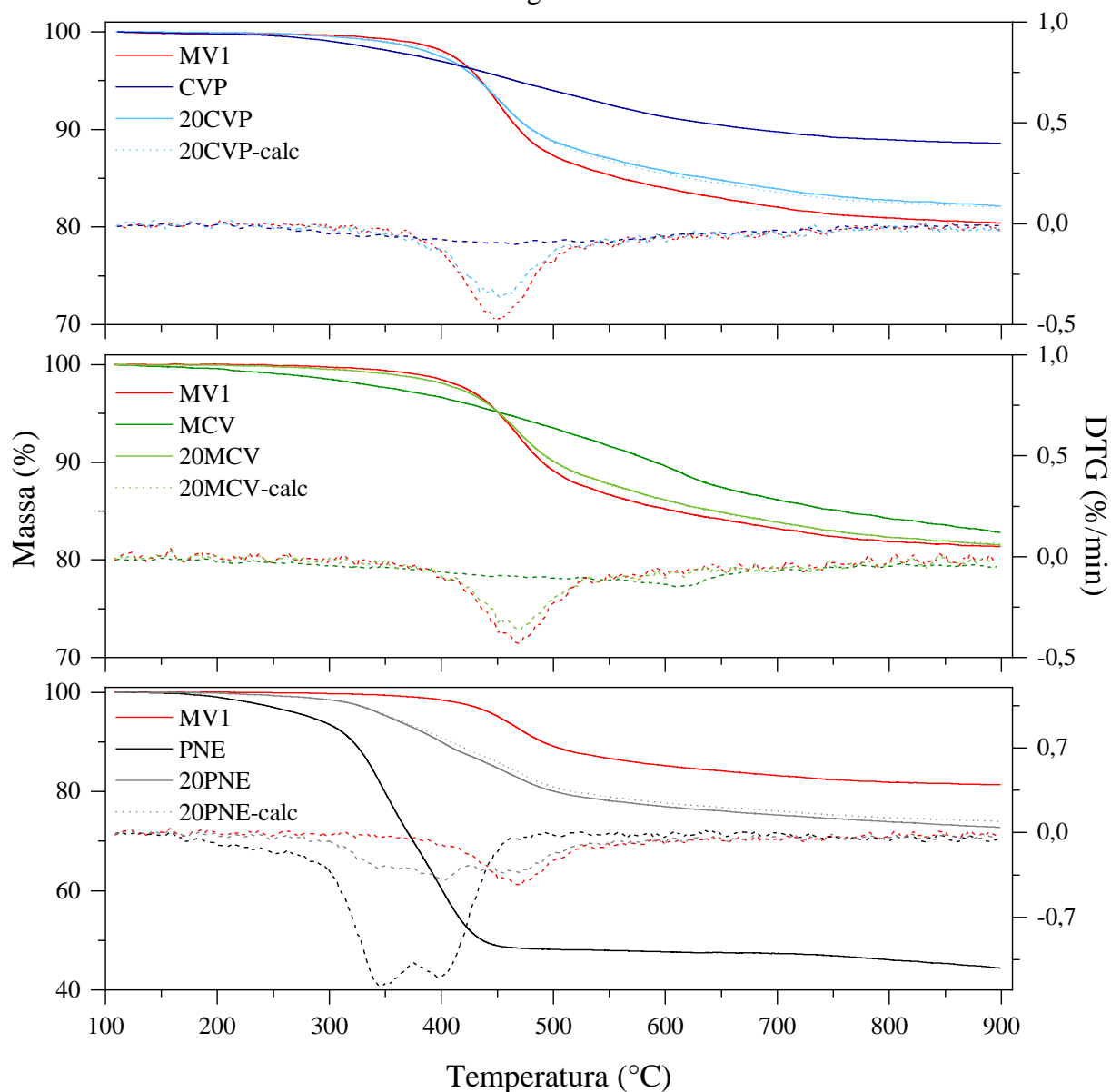
As curvas de pirólise em TGA dos aditivos e suas misturas estão apresentadas na Figura 6.5. Os perfis foram levantando com uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O CVP apresenta uma degradação lenta que se inicia em cerca de $250\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura inferior ao início da degradação dos carvões. Além disso, a curva derivada indica que não há uma região de maior intensidade de perda de massa como acontece com os carvões coqueificáveis. Embora tenha um perfil de degradação similar ao CVP, a MCV apresentou um pequeno pico de perda de massa em cerca de $600\text{ }^\circ\text{C}$, associado a degradação de parte da estrutura orgânica não degradada na carbonização, que ocorre em menores temperaturas. A massa residual após a pirólise ($82,8\%$) é similar a dos carvões minerais.

O PNE apresentou um perfil típico de degradação, iniciando em cerca de $200\text{ }^\circ\text{C}$ com a degradação de aditivos e óleos, que compõe cerca de 6% da massa do pneu (WANG et al., 2021). Os dois picos de degradação, em 346 e $396\text{ }^\circ\text{C}$, são atribuídos a degradação dos 2 componentes orgânicos majoritários no pneu, borracha natural (NR) e borracha de butadieno-estireno (SBR), respectivamente (HRDLIČKA et al., 2022). Os dois eventos somados respondem por uma perda de massa de cerca de 45% . A perda de massa então cessa, próximo a temperatura de pico de degradação do MV1, restando as cinzas e o negro de fumo no resíduo sólido (RAMÍREZ ARIAS; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2022).

Os aditivos apresentaram níveis de degradação na seguinte ordem: $\text{PNE} > \text{MCV} \approx \text{MV1} > \text{CVP}$. Conforme esperado, observa-se uma ordem de degradação inversa ao grau de aromaticidade dos materiais. Por fim, as curvas calculadas na Figura 6.5 mostram que não houve interação entre os aditivos e o carvão MV1, uma vez que as misturas apresentaram perfil

de degradação bem próximo ao calculado pelas médias ponderadas das curvas individuais.

Figura 6.5 – Perda de massa e taxa de perda de massa dos aditivos e misturas por termogravimetria



6.3.2 Rendimentos dos produtos da coqueificação dos aditivos e suas misturas

A Tabela 6.3 apresenta os rendimentos dos produtos majoritários da coqueificação dos aditivos e suas misturas, que foram obtidos em experimentos com consistências de balanço de massa na faixa de 99,7 – 100,6%. Conforme relatado anteriormente, não foi possível a realização de experimento com PNE puro, devido ao elevado teor de matéria volátil. Ademais, não foram observados problemas com entupimento e vazamento nos demais experimentos contendo aditivos, conforme evidenciam as consistências satisfatórias obtidas para os balanços

de massa.

Tabela 6.3 – Rendimentos em base seca dos produtos da coqueificação dos aditivos e de suas misturas e consistência do balanço de massa dos experimentos

Rendimentos	MV1	CVP	20CVP	MCV	20MCV	20PNE
Coque (%m/m)	81,5	88,4	83,0	79,8	81,9	76,4
Gás de coqueria (Nm ³ .t ⁻¹)	332,5	339,3	328,0	209,1	310,0	319,0
Alcatrão (%m/m)	2,4	1,5	2,1	0,5	1,8	3,9
Água (%m/m)	4,3	1,0	3,6	3,8	3,5	5,3
Consistência do BM (%)	100,3	99,7	99,8	100,6	100,0	99,7

Os aditivos CVP e MCV apresentaram menores rendimentos de água, especialmente o coque verde de petróleo, com rendimento de apenas 1%. Esse rendimento está associado ao baixo teor de oxigênio da matéria-prima. Por outro lado, o rendimento de água obtido para 20PNE sugere maior rendimento de água para o pneu, que apresenta elevadas concentrações tanto de hidrogênio como de oxigênio. Os rendimentos e propriedades dos demais produtos majoritários, coque, alcatrão e gás de coqueria, são apresentados e discutidos na sequência deste capítulo.

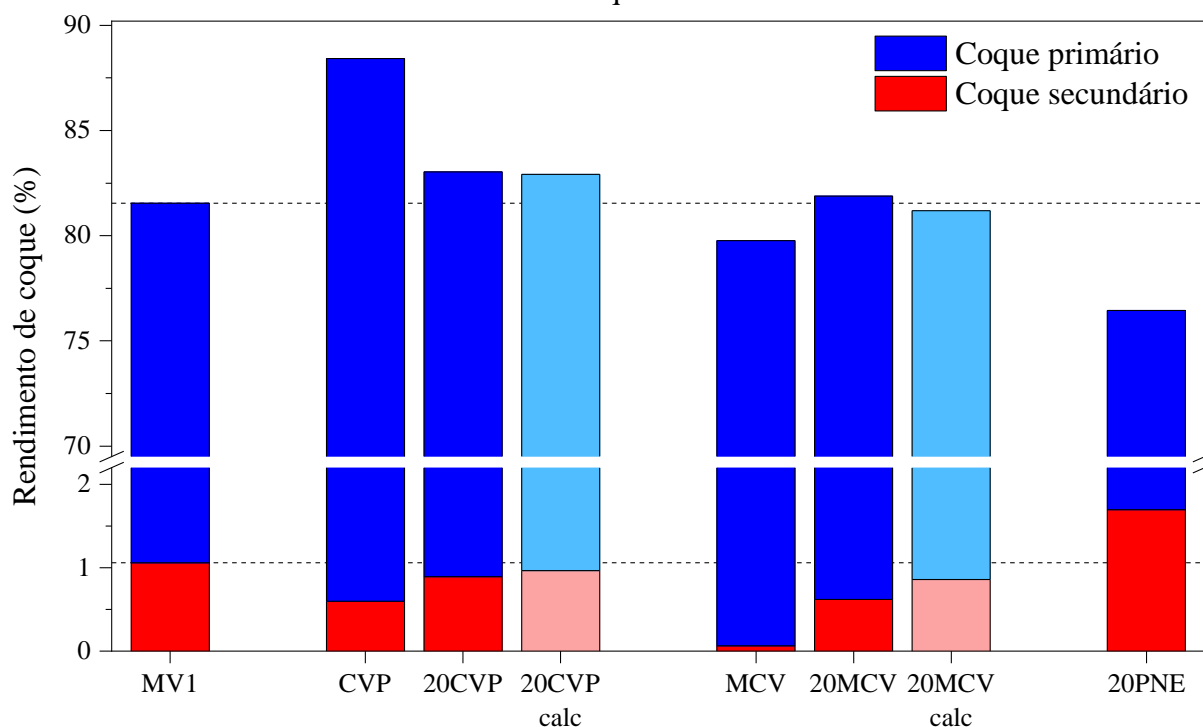
6.3.2.1 Rendimento e propriedades do coque produzido a partir dos aditivos e suas misturas

A Figura 6.6 mostra que os aditivos se comportam de forma distinta com relação ao rendimento de coque. O coque verde de petróleo apresenta o maior rendimento de coque, alcançando 88,4%, devido ao seu menor teor de matéria volátil. Além do maior rendimento de coque, o baixo teor de matéria volátil do CVP também proporciona um baixo rendimento de coque secundário. A mistura 20CVP apresentou rendimento muito próximo ao calculado a partir dos componentes individuais. A amostra de resíduo de pneu apresentou o comportamento esperado, proporcionando uma redução no rendimento de coque e um aumento no rendimento de carbono secundário, observado em sua mistura 20PNE.

A moinha de carvão vegetal resultou em menores rendimentos de coque devido ao seu maior teor de matéria volátil. Apesar disso, não foi observada uma geração significativa de carbono secundário, mostrando um comportamento distinto de sua matéria volátil liberada, quando comparada aos demais materiais. Ressalta-se que, no ensaio com MCV, houve arraste de um pó muito fino para a primeira mangueira e para o balão de coleta. Foram recuperados 0,33 g deste material. A granulometria fina da moinha e sua baixa densidade devem ter

favorecido sua elutriação. Esta observação indica a necessidade de atenção à qualidade do alcatrão ao adicionar moinha a uma mistura coqueificável, devido ao possível aumento do MIQ.

Figura 6.6 – Rendimento de coque obtido para os diferentes aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

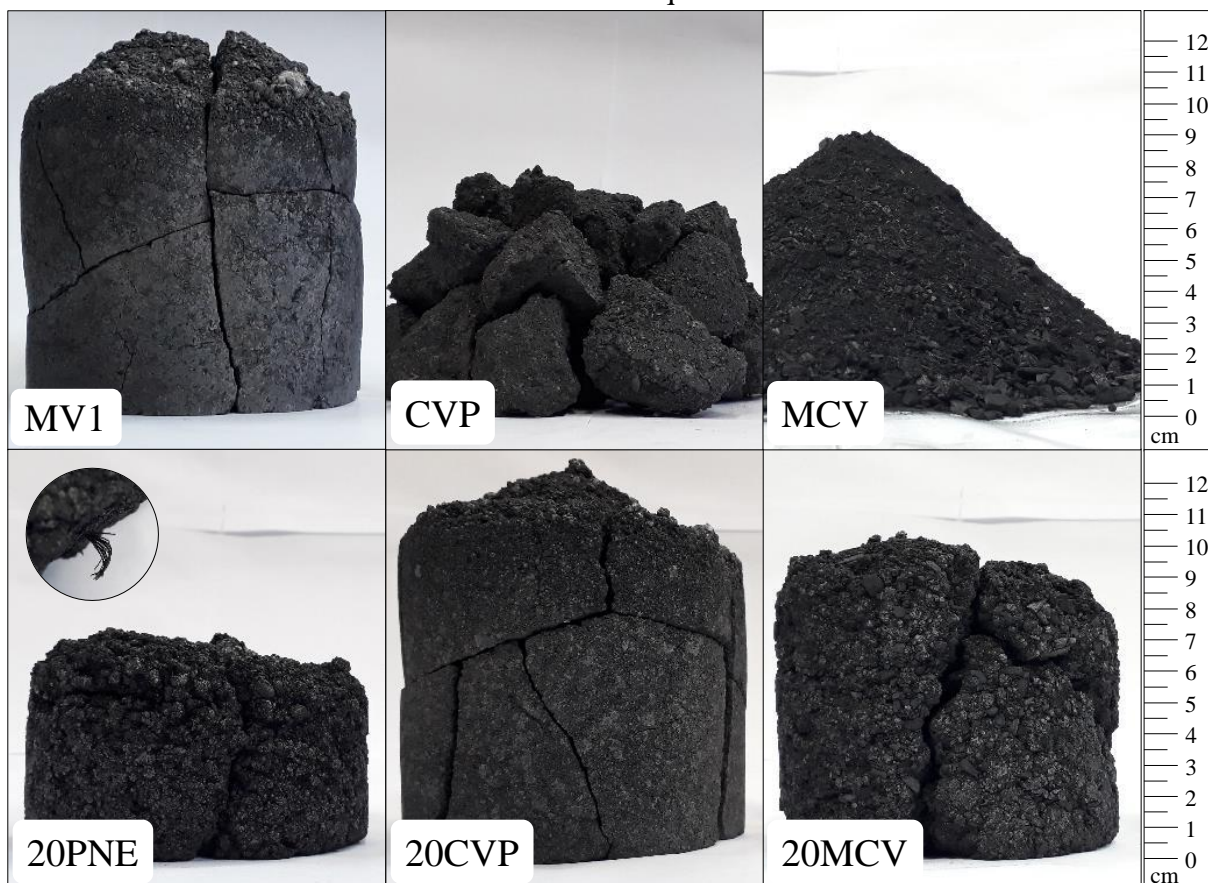


A Figura 6.6 também sugere que há uma interação do aditivo com o carvão MV1, resultando em um rendimento de coque ligeiramente superior ao obtido para o carvão individual e desviando do calculado (20MCV-calc). A aglomeração das partículas de MCV pelo carvão coqueificável pode ter sido responsável pela maior retenção de carbono, resultando no efeito sinérgico observado. Esse comportamento está associado à absorção de compostos de baixa massa molecular, responsáveis pelo amolecimento dos carvões, pela MCV, conforme descrito em alguns trabalhos (FERNÁNDEZ et al., 2010; KHASRAW et al., 2021).

Os coques obtidos na retorta de coqueificação estão apresentados na Figura 6.7. Observou-se a aglomeração da carga para o experimento com CVP individual, comportamento que não ocorre com a moinha de carvão vegetal. A característica fraca de aglomeração do CVP foi evidenciada pelo ensaio de índice de inchamento livre (FSI – *Free Swelling Index*). O índice obtido foi de 1, que indica a formação de uma massa coerente que não apresenta inchamento e suporta uma pequena carga sem colapsar sua estrutura. Predel e Srivastan (2018) ressaltam que, devido as condições de processamento, o coque verde de petróleo não passa por estágio plástico durante o aquecimento. Além disso, os autores afirmam que a impressão de amolecimento é causada pela liberação da matéria volátil em altas temperaturas que pode causar aglomeração

das partículas. Devido a característica frágil da estrutura não foi possível remontar o bloco de coque formado após a sua remoção da retorta, conforme mostra a figura.

Figura 6.7 – Imagens dos coques produzidos a partir da coqueificação individual dos aditivos e suas misturas com o carvão coqueificável de referência



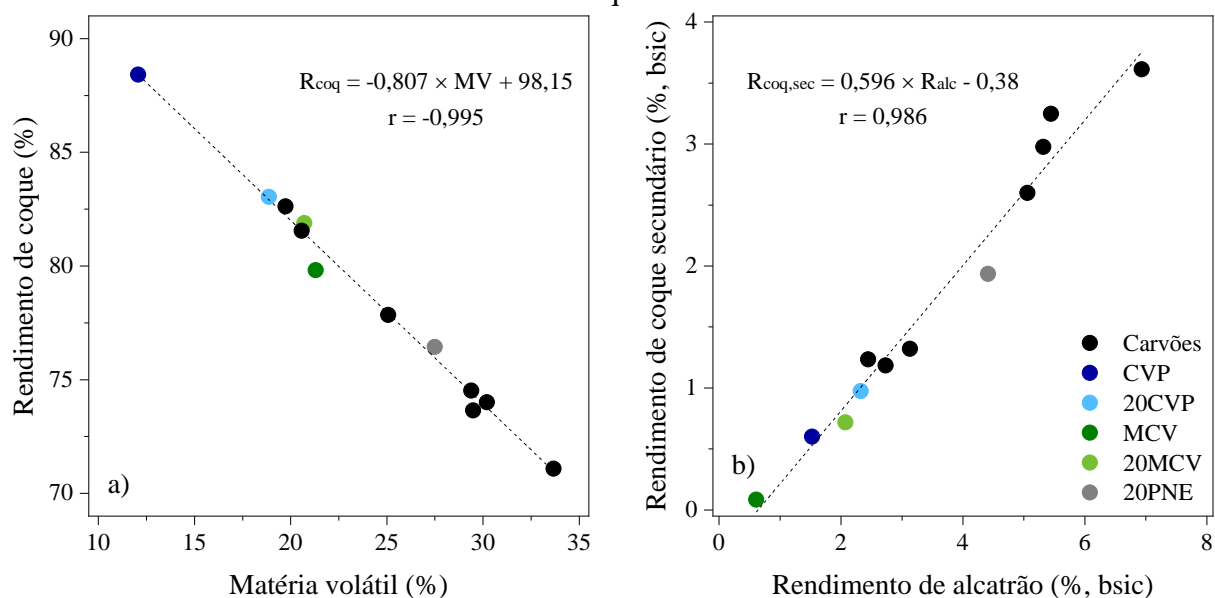
foram coqueificados 1,0 kg de MV1, CVP, MCV e suas misturas e 0,6 kg da mistura 20PNE.

Com relação as misturas, observou-se um coque resistente e coeso apenas para a mistura 20CVP, com aparência similar ao Cq-MV1. Para 20MCV e 20PNE, observa-se claramente que o limite de adição foi ultrapassado e as misturas já estão saturadas em inertes. Dessa forma, foram formados coques quebradiços. Ainda, o Cq-20MCV apresentou uma contração importante, de mais de 10 mm, que está de acordo com a teoria de absorção da massa plástica e inibição parcial do desenvolvimento do estágio termoplástico do carvão.

Além de baixa resistência mecânica, o Cq-20PNE também apresentou elevada porosidade, como consequência do elevado teor de matéria volátil do PNE. Observou-se também que a malha metálica foi incorporada a estrutura do coque e a inserção na Figura 6.7 mostra a malha aflorando em um dos blocos produzidos. A formação deste compósito tem efeito positivo no aumento de resistência mecânica e detalhes sobre a interação entre a malha e a matriz carbonosa foram abordados por Silva (2016).

A Figura 6.8a mostra que os rendimentos de coque dos aditivos e suas misturas seguem correlacionando-se de maneira muito forte com o teor de matéria volátil. A MCV apresenta o maior desvio da correlação mostrada devido ao seu baixo rendimento de carbono secundário. Diferente dos carvões coqueificáveis, os aditivos não apresentam uma boa correlação entre a geração de carbono secundário e o teor de matéria volátil ($r = 0,330$). Isso ocorre por que o rendimento de alcatrão, que está diretamente ligado a geração do carbono secundário, é muito diferente entre os aditivos. Desta forma, o rendimento de carbono secundário destas matérias-primas correlaciona-se de maneira forte apenas com o rendimento de alcatrão, conforme mostra a Figura 6.8b. Esta correlação também se estende aos carvões coqueificáveis, representados pelos pontos pretos na figura.

Figura 6.8 – Correlações entre a) rendimento de coque e teor de matéria volátil e b) rendimento de coque secundário e rendimento de alcatrão para os aditivos, suas misturas e carvões coqueificáveis



A Tabela 6.4 mostra algumas propriedades dos coques produzidos a partir dos aditivos. Teores mais elevados de matéria volátil foram obtidos para Cq-MCV e Cq-20MCV, indicando uma maior dificuldade na liberação de matéria volátil da moinha nas condições de coqueificação. Além disso, a tabela mostra a capacidade dos aditivos em aumentar ou diminuir o teor de cinzas do coque produzido. Por exemplo, uma adição de 20% de CVP ao carvão MV1 proporcionou uma redução no teor de cinzas de 22%. Apesar da composição elementar similar, conforme mostra a Tabela 6.4, observa-se que os coques carregam características da composição das suas matérias-primas de origem. Consequentemente, foram obtidos os maiores teores de nitrogênio para Cq-CVP, oxigênio para Cq-MCV e enxofre para Cq-20PNE, cujas

matérias-primas também apresentaram os maiores teores dos respectivos elementos (Tabela 6.1).

Tabela 6.4 – Análise imediata, elementar e área superficial dos coques produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

Coque	Análise imediata ^a (%)			Análise elementar ^{a,c} (%)					S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)
	MV	CF ^b	Cz	C	H	N	S	O	
Cq-MV1	2,0	85,0	12,9	97,3	0,4	1,3	0,4	0,5	1,4
Cq-CVP	1,5	98,0	0,5	97,7	0,2	1,5	0,5	0,0	0,7
Cq-20CVP	1,5	88,4	10,1	NR	NR	NR	NR	NR	1,6
Cq-MCV	3,9	65,0	31,1	96,3	0,5	0,4	0,2	2,6	34,3
Cq-20MCV	2,5	80,8	16,6	NR	NR	NR	NR	NR	2,8
Cq-20PNE	1,8	81,5	16,6	97,2	0,4	0,8	0,8	0,8	7,7

S_{BET}: área superficial específica pelo método BET; ^aanálise em base seca; ^bcalculado por diferença; ^canálise em base isenta de cinzas; NR: análise não realizada.

Com relação as propriedades texturais, observa-se que os aditivos MCV e PNE tem influência deletéria ao coque, atribuída ao aumento no volume de nanoporos. Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) também observaram um aumento de porosidade, de cerca de 120%, para o coque produzido com pneus inservíveis em comparação a um coque metalúrgico típico. Sabe-se que os materiais obtidos a partir da conversão termoquímica da matéria vegetal apresentam nanoporosidade mais desenvolvida quando comparados aos coques. Fraga et al. (2024) obtiveram resultados semelhantes na pirólise de moinha de carvão vegetal, com a produção de um coque com área superficial de 24,0 m²·g⁻¹.

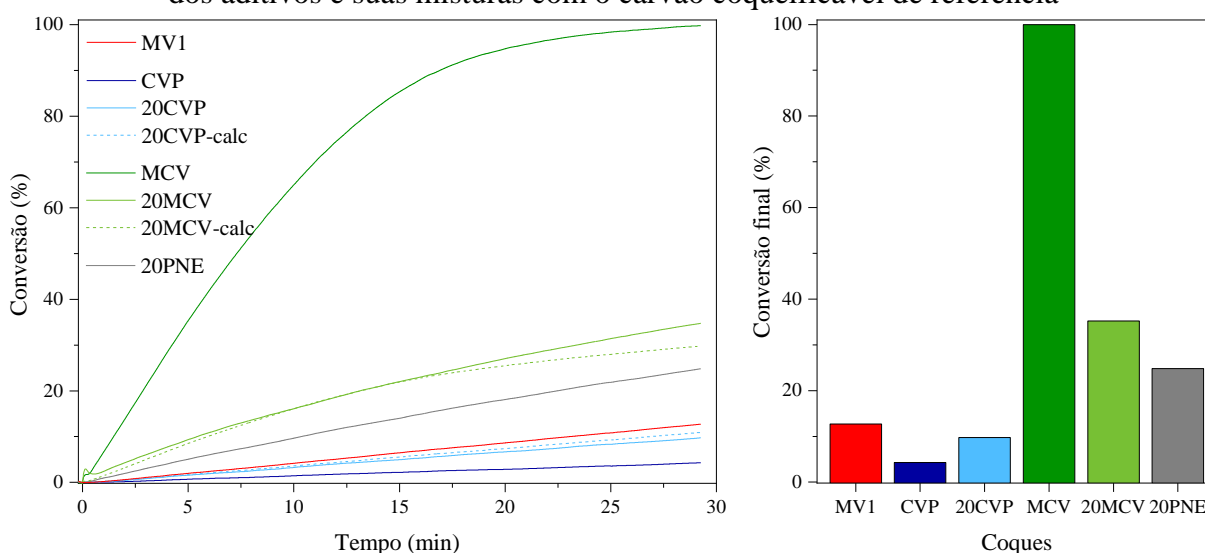
Por outro lado, observa-se um efeito de interação importante no Cq-20MCV, uma vez que a média ponderada prevê uma área de 8 m²·g⁻¹. Dessa forma, atribui-se o efeito a aglomeração das partículas pela massa plástica gerada pelo carvão coqueificável e absorção de parte desse material pela estrutura porosa do carvão vegetal, inibindo a formação de nanoporos e obstruindo a sua estrutura porosa. Fraga et al. (2024) também observou essa redução na copirólise de moinha com adição de 33% de piche de alcatrão. Houve uma diminuição da área de 24,0 para 2,4 m²·g⁻¹.

Sakurovs (2000) demonstrou que os carvões vegetais acabam capturando parte dos plastificantes do carvão, um efeito que observado pela redução da fluidez das misturas. Essa redução é mais acentuada com a diminuição das partículas de carvão vegetal e, conseqüente, aumento da área de interface (SAKUROVS, 2000). Análises morfológicas complementares, como FESEM, podem ser utilizadas em estudo futuros para evidenciar o fenômeno descrito. A

influência do CVP nas propriedades texturais não ficou clara, mas os resultados sugerem que o aditivo não proporciona aumento da área superficial.

A Figura 6.9 mostra o impacto dos aditivos na reatividade ao CO_2 dos coques produzidos. É notável a baixa reatividade do Cq-CVP, 3 vezes menor que a do coque de referência. Como consequência, uma redução da reatividade foi observada com a adição do CVP ao MV1 (Cq-20CVP). Apesar da composição química desfavorável das cinzas, o baixo teor de cinzas do Cq-CVP limita seu efeito catalítico na gaseificação, resultando na baixa reatividade observada. Díaz (1994) reportou uma diminuição linear da reatividade do coque com adição de CVP até 20%. A Figura 6.9 mostra também que o comportamento de gaseificação do Cq-20CVP é muito similar ao calculado pela média ponderada dos materiais individuais.

Figura 6.9 – Reatividade ao CO_2 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em termobalança dos coques produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com o carvão coqueificável de referência



O Cq-MCV apresentou reatividade extremamente elevada, alcançado conversão completa após 30 min. No início, quando uma taxa de conversão constante é observada, o Cq-MCV exibe uma taxa de conversão 10 vezes mais alta em relação ao coque de referência. Além da elevada área superficial, a moinha também apresenta uma composição de cinzas com elevado índice catalítico, principalmente devido à alta concentração de cálcio. Com a adição de moinha, o Cq-20MCV sofre um aumento significativo de reatividade.

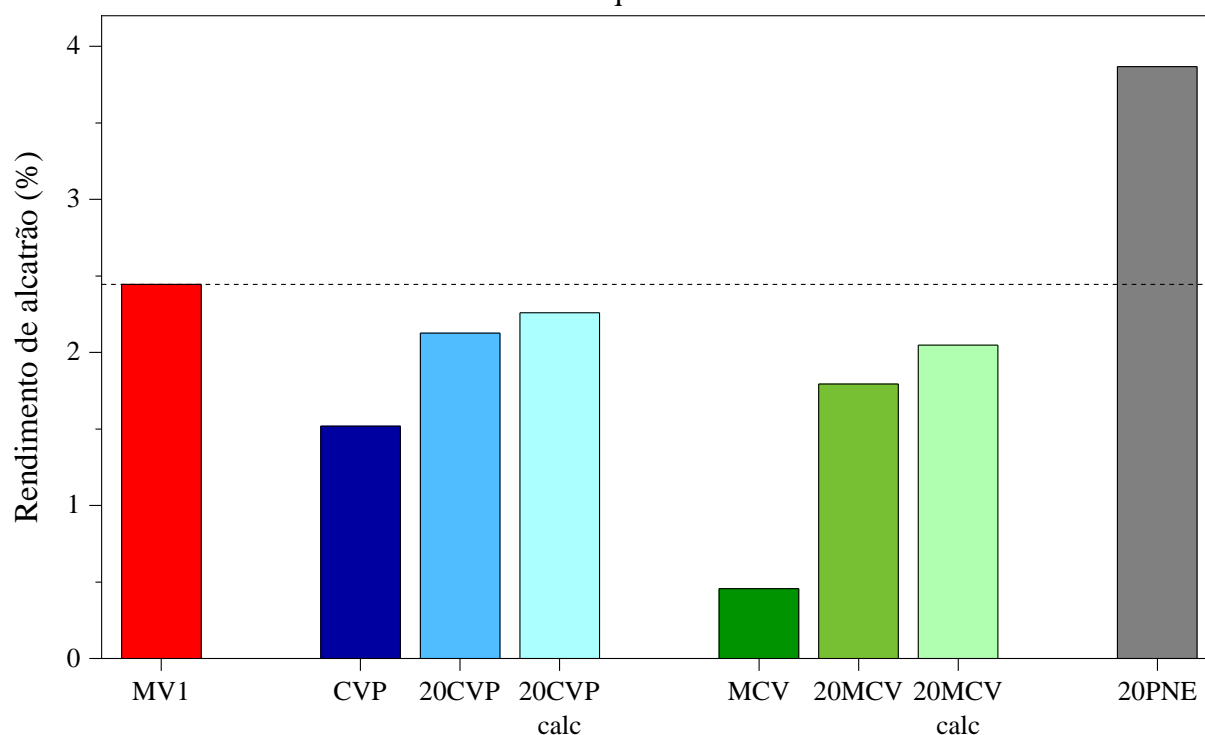
Observa-se na Figura 6.9 que a reatividade do Cq-20MCV segue o valor calculado (20MCV-calc) apenas até cerca de 15 min, momento a partir do qual a conversão diverge para valores mais altos. Após 30 min a conversão é 18,3% superior ao valor calculado. O comportamento observado sugere que as cinzas da MCV, com elevado índice catalítico,

proporcionam também um aumento na reatividade da estrutura carbonosa proveniente do MV1. Esse efeito catalítico é um fenômeno conhecido na literatura (FRAGA et al., 2024; KIEUSH et al., 2022). A adição de PNE também proporcionou um aumento na reatividade do Cq-20PNE, porém em menor intensidade quando comparado a MCV. Resultados similares foram obtidos por Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) que observaram um aumento de 23% na reatividade do coque com adição de 7% de resíduo de pneus.

6.3.2.2 Rendimento e propriedades do alcatrão produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

A Figura 6.10 mostra os rendimentos de alcatrão obtidos para os diferentes aditivos. Observa-se que tanto o coque de petróleo como a moinha contribuem para diminuição dos rendimentos. O coque de petróleo apresentou um rendimento 38% abaixo do carvão de referência. Entretanto, a parcela da matéria volátil do CVP que dá origem ao alcatrão (13%) é similar a dos carvões MVs, que é de cerca de 11%. Andreikov et al. (2019) reportaram um rendimento ainda menor (0,8%) para um coque de petróleo com matéria volátil de 17%.

Figura 6.10 – Rendimento de alcatrão obtido para os diferentes aditivos e suas misturas com carvão coqueificável



Mesmo com o elevado teor de matéria volátil, comparável aos carvões MVs, a MCV apresenta um rendimento de alcatrão bem inferior aos carvões minerais. Esse baixo rendimento

suporta o rendimento inferior de carbono secundário observado na Figura 6.6. Este é o primeiro trabalho que reporta o rendimento de alcatrão obtido na carbonização de moinha de carvão vegetal em condições típicas de coqueificação.

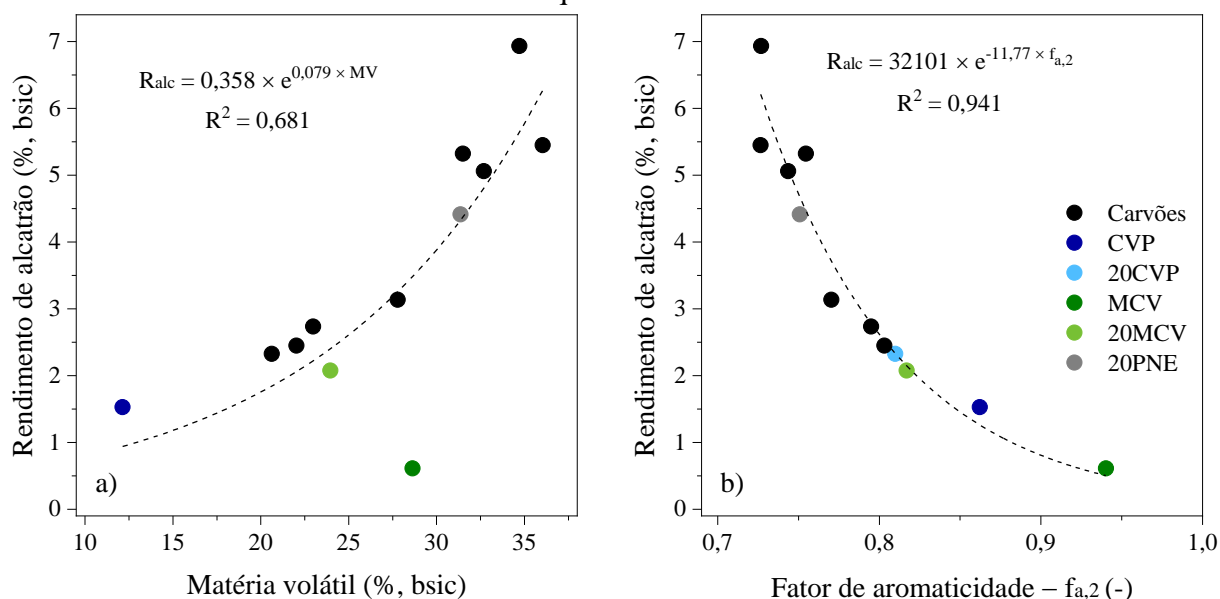
O PNE apresenta uma contribuição importante na geração de alcatrão. A partir do ensaio 20PNE pode-se estimar um rendimento de alcatrão de 9,6% para o resíduo de pneu. Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) observaram um aumento na produção de alcatrão de 3,09 para 3,88% com a adição de 7% de resíduos de pneu a uma mistura coqueificável. A coqueificação foi realizada seguindo a norma GOST 18635 e o resíduo avaliado tinha teor de voláteis similar ao avaliado nesse trabalho ($MV_{\text{bsic}} = 68,4\%$). Esse resultado permite a estimativa da geração de alcatrão do resíduo em 14,4%, ainda maior do que a observada neste trabalho.

Observa-se também que o resultado para ambos os aditivos sugere efeito sinérgico negativo na geração de alcatrão. A redução observada em relação aos valores calculados pela média ponderada dos componentes puros para 20CVP e 20MCV é de 5,9 e 12,4%, respectivamente. O desvio negativo elevado obtido na interação do carvão coqueificável com a moinha é atribuído a absorção da massa plástica pela estrutura porosa do carvão vegetal, inibindo a liberação de alcatrão e contribuindo para um aumento no rendimento de coque. Também há sugestão de efeito sinérgico negativo, com menor magnitude, para 20CVP. Esse efeito deve ser comprovado com a realização de mais experimentos.

A Figura 6.11a mostra que o teor de matéria volátil falha em descrever o rendimento de alcatrão para os aditivos, em especial para a MCV e sua mistura, que apresentam teores de matéria volátil similares aos dos carvões e baixos rendimentos de alcatrão. Por outro lado, parâmetros estruturais como o fator de aromaticidade ($f_{a,2}$) apresentado na Figura 6.11b, conseguem fornecer uma relação que descreva a geração de alcatrão tanto para os carvões coqueificáveis como para os diferentes aditivos. Conforme mostrado, a relação se aproxima mais de uma relação exponencial do que linear.

A Figura 6.12 compara o aspecto visual entre o alcatrão Al-CVP e aquele obtido a partir de carvões minerais. Observou-se que o CVP produz um alcatrão amarelado e mais viscoso. A maior viscosidade também foi evidente durante o experimento pelo maior potencial para entupimento das mangueiras. Após as frações recuperadas serem misturadas e submetidas ao procedimento de recuperação para quantificação, conforme Figura 4.4, o alcatrão assume uma coloração marrom escura, mais similar ao alcatrão produzido pelos carvões minerais. No entanto, a viscosidade elevada permanece após o procedimento de recuperação. Além disso, a característica semissólida do Al-CVP assemelha-se ao aspecto das ceras produzidas na pirólise de polímeros (PERONDI, 2015).

Figura 6.11 – Correlações entre a) rendimento de alcatrão e teor de matéria volátil e b) rendimento de alcatrão e fator de aromaticidade para os aditivos, suas misturas e carvões coqueificáveis

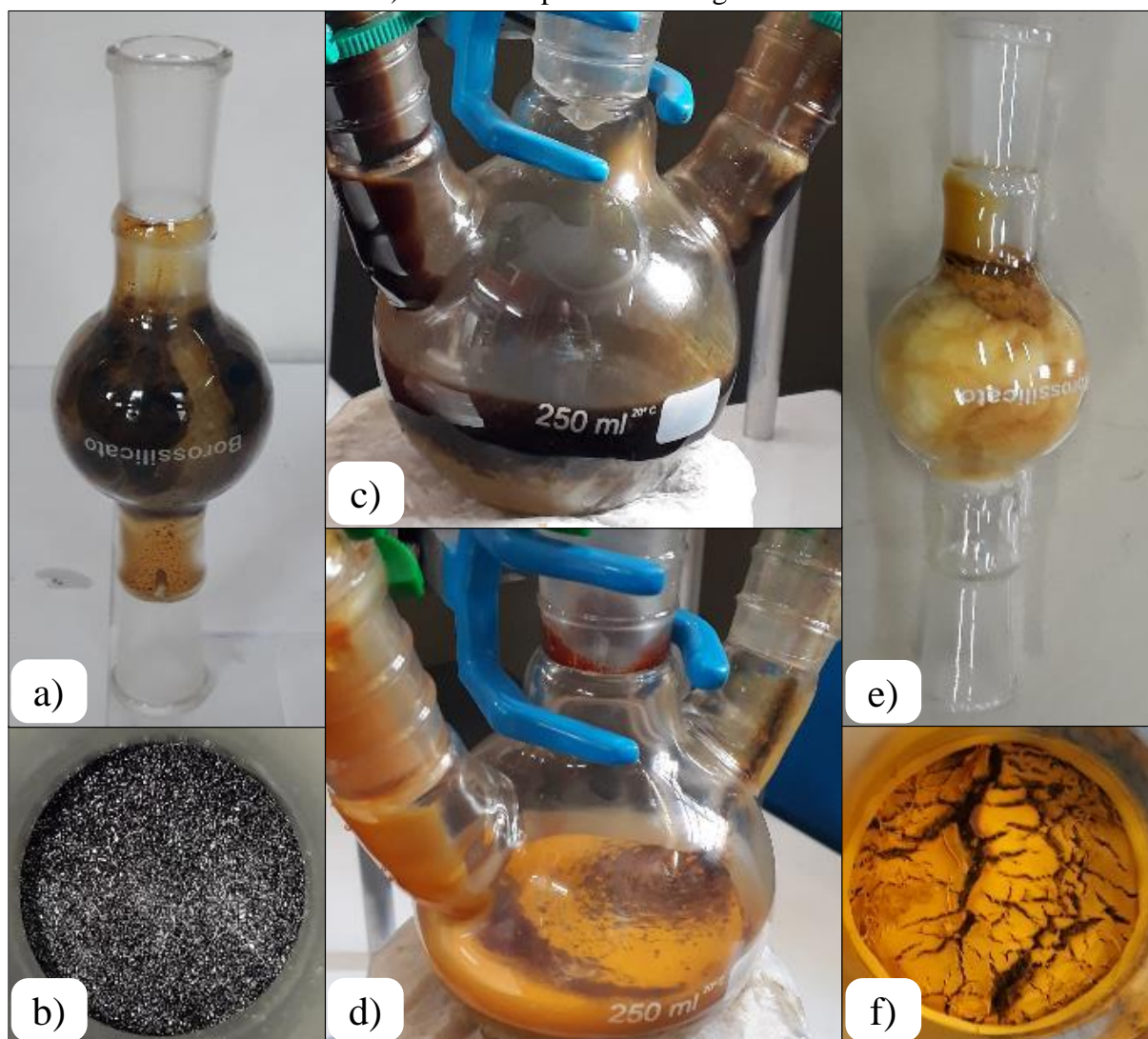


Enquanto alguns trabalhos reportam a maior densidade do alcatrão produzido a partir de CVP (ANDREIKOV et al., 2019; MEL'NIKOV et al., 2011), não foram encontrados trabalhos na literatura relatando valores de viscosidade. Andreikov et al. (2019) observaram que o alcatrão produzido por CVP apresenta menos hidrogênio aromático e mais hidrogênios em alcenos e em grupos alquila substituintes. Além disso, os autores avaliaram a concentração de 17 PAHs no alcatrão. Somados, esses PAHs compreendem 3,7% do alcatrão produzido pelo CVP, em comparação a 25,6% para um alcatrão típico produzido a partir de carvões coqueificáveis. Dessa forma, são necessários estudos adicionais para uma caracterização química mais completa do Al-CVP, com objetivo de conhecer sua composição em mais detalhes, bem como a classe de compostos responsável por suas características reológicas.

A caracterização dos alcatrões produzidos é apresentada a seguir e a Tabela 6.5 mostra como os aditivos influenciam na composição elementar dos alcatrões. O coque verde de petróleo produz um alcatrão de alta temperatura com composição similar a dos carvões minerais. Entretanto, como consequência de seu maior teor de nitrogênio, observou-se que o Al-CVP apresenta aproximadamente o dobro do teor de nitrogênio do alcatrão de referência. Além disso, uma concentração superior de enxofre foi observada para Al-CVP, mesmo com o CVP apresentando um teor de enxofre similar ao dos carvões. Enquanto nos carvões coqueificáveis o enxofre está presente tanto em estruturas orgânicas quanto inorgânicas, no CVP o enxofre está predominantemente ligado à sua estrutura orgânica. Sabe-se que o enxofre ligado a estruturas orgânicas tem menor retenção no coque e, conseqüentemente, maior

liberação para os coprodutos.

Figura 6.12 – Comparação do aspecto visual do alcatrão gerado na coqueificação de i) carvão coqueificável: a) filtro de algodão, b) alcatrão depositado no algodão e c) balão com alcatrão/água; e ii) coque verde de petróleo: d) balão com alcatrão/água, e) filtro de algodão e f) alcatrão depositado no algodão



A concentração do enxofre no alcatrão também foi observada por Andreikov et al. (2019), e atribuída principalmente a derivados de tiofeno, como metilbenzotiofenos e naftotiofenos. Esses compostos contendo enxofre podem representar um desafio adicional nas operações de separação, pois podem formar azeótropos com os outros compostos presentes no alcatrão (KURTYKA; KURTYKA, 1979; ROMANOVA; LEONT'EV; KHREKIN, 2018).

Por outro lado, o Al-MCV apresentou uma composição bem distinta da composição típica dos alcatrões de alta temperatura, com destaque para a elevada concentração de oxigênio. Esse comportamento é esperado para alcatrões de origem biomássica. Teores de oxigênio de

28,8 e 31,5% foram reportados para alcatrão (LI et al., 2019a) e piche (LI et al., 2021b), respectivamente, produzidos a partir de biomassa. Ainda, razões C/H bem inferiores foram observadas, indicando a produção de um alcatrão de menor aromaticidade. Com relação a 20PNE, observou-se um pequeno aumento no teor de enxofre pela adição de PNE. Contudo, na maior parte dos casos não foram obtidas diferenças significativas de composição elementar entre Al-MV1 e os alcatrões produzidos pelas misturas contendo 20% dos aditivos.

Tabela 6.5 – Análise elementar e índice de aromaticidade dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

Alcatrão	Análise elementar ^a (%)					C/H atômico	I _{ar} ^b
	C	H	N	S	O		
Al-MV1	90,0	5,8	1,3	0,8	2,1	1,29	0,52
Al-CVP	88,9	5,4	2,4	1,4	1,9	1,38	0,43
Al-20CVP	90,2	5,8	1,3	0,9	1,8	1,29	0,52
Al-MCV	51,8	7,8	0,5	0,6	39,4	0,55	0,33
Al-20MCV	90,6	5,9	1,1	0,7	1,7	1,29	0,50
Al-20PNE	91,2	6,0	0,9	1,0	0,9	1,27	0,53

^aanálise em base seca e isenta de cinzas; ^bI_{ar} = A₃₁₅₀₋₂₉₉₀/(A₃₁₅₀₋₂₉₉₀ + A₂₉₉₀₋₂₇₈₀)

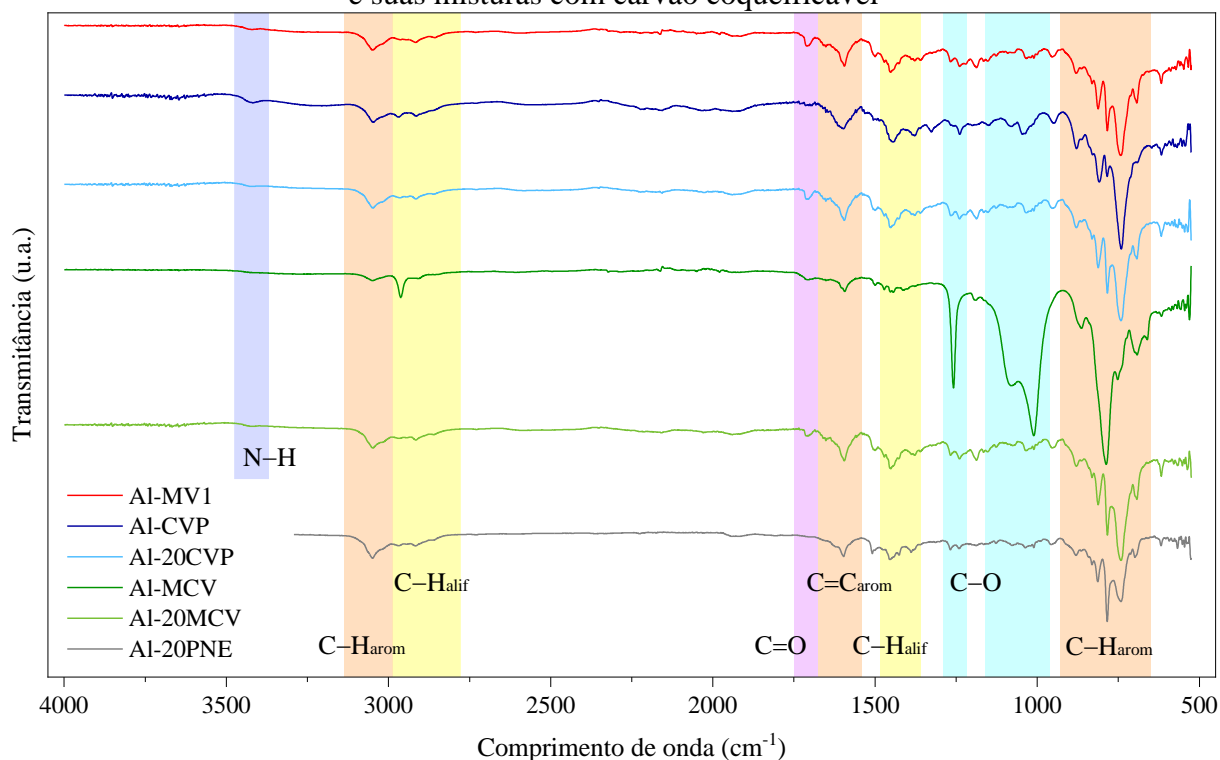
A Figura 6.13 mostra a comparação dos espectros FTIR do alcatrão produzido pelo carvão MV1 com os alcatrões produzidos com os aditivos e suas misturas. O Al-CVP apresenta um espectro similar ao alcatrão produzido pelos carvões minerais, com pequenas alterações nas intensidades das bandas. As diferenças mais importantes são na região de 930 a 650 cm⁻¹, indicando um padrão diferente de substituição de seus anéis aromáticos.

A banda intensa em 741 cm⁻¹ observada para Al-CVP refere-se a anéis aromáticos orto-substituídos (MOSKALEV et al., 2014). Além disso, a banda referente a vibração angular da ligação C=O não foi observada, sugerindo que o oxigênio está distribuído em outros tipos de estruturas. A banda observada em 3400 cm⁻¹ sugere que o nitrogênio, com concentração relativamente elevada no Al-CVP, está associado a aminas aromáticas secundárias. De forma oposta a análise elementar, o índice de aromaticidade calculado a partir do espectro FTIR indica Al-CVP com menor aromaticidade quando comparado a MV1. O estudo de Andreikov et al. (2019) concluiu, através de análises como FTIR e RMN, que o alcatrão produzido a partir de CVP apresenta menor aromaticidade.

O Al-MCV apresentou um espectro distinto das demais amostras, com bandas intensas na região de 1300 a 960 cm⁻¹, referente a vibração de estiramento da ligação C–O. Ressalta-se o elevado teor de oxigênio do alcatrão produzido pela amostra de moinha (Tabela 6.5), que está

de acordo com a abundância observada para o grupo oxigenado no espectro FTIR.

Figura 6.13 – Espectros FTIR dos alcatrões produzidos a partir da coqueificação dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável



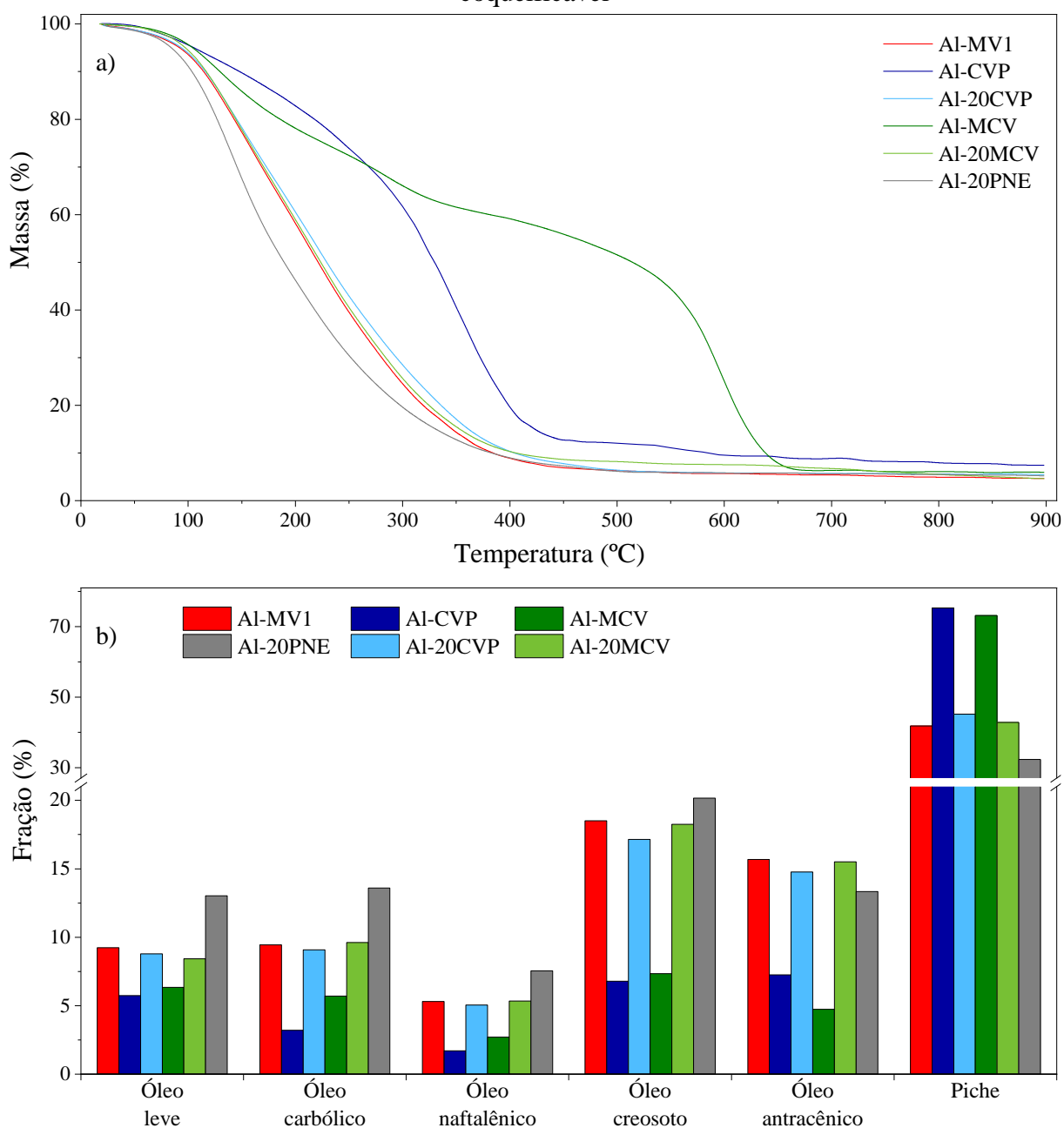
A banda C=O de intensidade fraca (1700 cm^{-1}) e ausência da banda O–H ($3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$) sugere que o grupo C–O está associado a éteres (PAVIA et al., 2010), e não a ésteres ou álcoois. Embora as bandas intensas observadas em 865 e 790 cm^{-1} ocorram na região típica de dobramento das ligações C–H_{arom}, ambas são bandas fortes típicas que ocorrem para deformação de anéis de epóxidos, que são éteres cíclicos. Além disso, bandas relacionadas a carbono aromático menos pronunciadas foram observadas, tanto na região de estiramento da ligação C–H_{arom} (3150 a 3000 cm^{-1}) como para ligação C=C_{arom} (1600 cm^{-1}). Na região de ligações alifáticas, a banda intensa em 2960 cm^{-1} indica a predominância de grupos –CH₃. Dessa forma, o parâmetro calculado por FTIR e apresentado na Tabela 6.5 corrobora com a menor aromaticidade para Al-MCV entre os alcatrões produzidos.

Os alcatrões produzidos com adição de 20% dos aditivos apresentaram espectros de transmitância muito similares ao alcatrão de referência. Não foram observadas diferenças de aromaticidade em relação ao Al-MV1, tanto por FTIR (I_{ar} : $0,50 - 0,53$) assim como por análise elementar (C/H: $1,27 - 1,29$). As diferenças mais notáveis foram obtidas para Al-20PNE, com bandas menos intensas na região de dobramento, tanto para bandas C–H_{arom} como para C–H_{alif}. Além disso, a banda de menor intensidade em 1600 cm^{-1} pode ser um indicativo de menor grau

de condensação dos anéis, ou seja, menor presença de PAHs no alcatrão produzido com adição de pneus.

A Figura 6.14a apresenta os perfis de destilação em TGA dos alcatrões produzidos com os aditivos. Observaram-se comportamentos de destilação distintos para os alcatrões produzidos a partir de coque verde de petróleo e moinha de carvão vegetal em relação aos alcatrões produzidos por carvões coqueificáveis. Além disso, PNE proporcionou a maior alteração no perfil de destilação entre as misturas.

Figura 6.14 – a) Perfis de destilação e b) comparação das frações obtidas na simulação em TGA da destilação dos alcatrões produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável



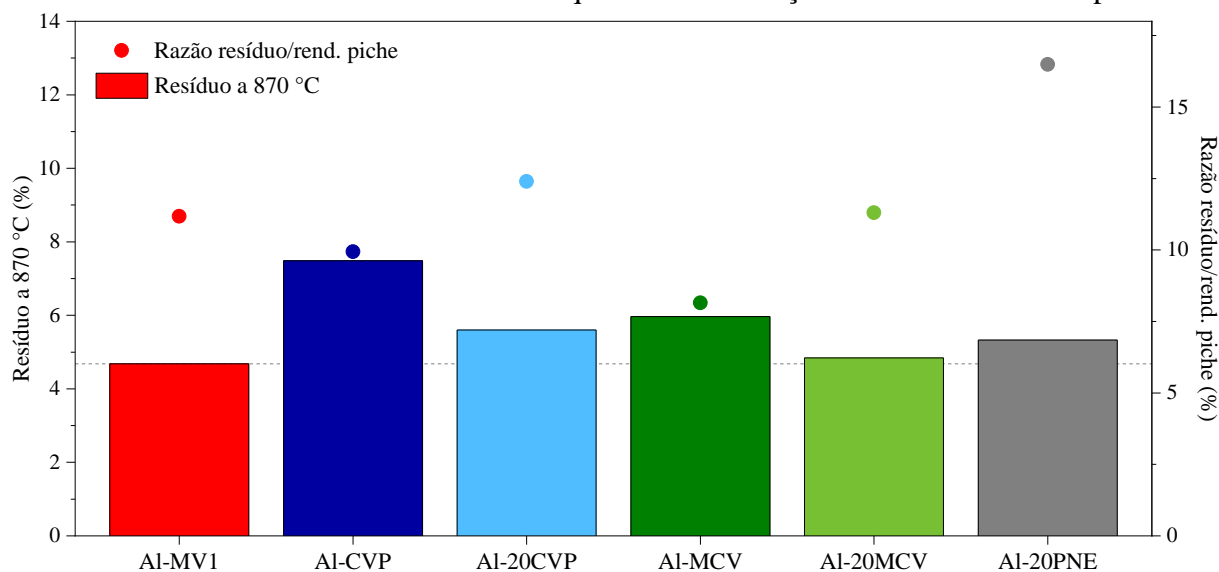
A Figura 6.14b mostra que ambos os alcatrões produzidos com os aditivos puros, Al-CVP e Al-MCV, apresentaram menores rendimentos dos óleos quando comparados ao alcatrão de referência Al-MV1. Por consequência foram obtidos rendimentos de piche bem superiores aos observados para os alcatrões de carvões minerais (41,8 – 55,0%), com valores alcançando 75,3 e 73,2% para Al-CVP e Al-MCV, respectivamente. Andreikov et al. (2019) também observaram maior rendimento de piche para o alcatrão de coque de petróleo, alcançando 60%

A mesma tendência, de diminuição no rendimento dos óleos e aumento do piche, foi observada nos alcatrões produzidos a partir da adição de CVP e MCV ao carvão MV1. Entretanto, o efeito da adição é pequeno e não causa alterações maiores do que 8% no rendimento das frações. O menor rendimento de alcatrão dos aditivos CVP e MCV em relação aos carvões minerais contribui para a menor capacidade de alteração do perfil de destilação por estes aditivos. Por outro lado, observa-se que a adição de 20% de PNE na mistura coqueificável tem influência importante na destilação, proporcionando uma diminuição do rendimento das frações pesadas (óleo antracênico e piche) e aumento no rendimento das demais frações.

As alterações mais significativas foram observadas para óleo leve e óleo carbólico, com aumento de cerca de 40% destas frações. Essa influência deve-se ao elevado rendimento de alcatrão do PNE, estimado em 4 vezes o rendimento obtido para os carvões. Além disso, este perfil de destilação corrobora com o menor grau de condensação dos hidrocarbonetos produzidos a partir do PNE, conforme sugerido pelo FTIR. Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) também observaram que o alcatrão derivado de resíduos de pneu contribui de forma significativa na geração das frações mais leves, sem formar piche.

A Figura 6.15 mostra que os aditivos CVP e MCV deram origem a alcatrões com as menores razões resíduo/rendimento de piche, inferiores aos carvões minerais. Desta forma, a análise sugere que eles contribuem negativamente para qualidade do piche utilizado para produção de materiais de carbono por processamento a alta temperatura (ANDREIKOV et al., 2019). Entretanto, os efeitos citados não puderam ser observados nas misturas 20CVP e 20MCV, possivelmente devido as incertezas geradas na análise de uma quantidade muito pequena do material. Diferente dos demais aditivos, PNE proporcionou uma redução na geração de piche no alcatrão Al-20PNE, mas manteve o teor de resíduo gerado similar ao carvão de referência. Desta forma, a maior razão resíduo/piche foi obtida para essa amostra.

Figura 6.15 – Comparação da massa residual a 870 °C dos alcatrões produzidos a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável e relação com rendimento de piche



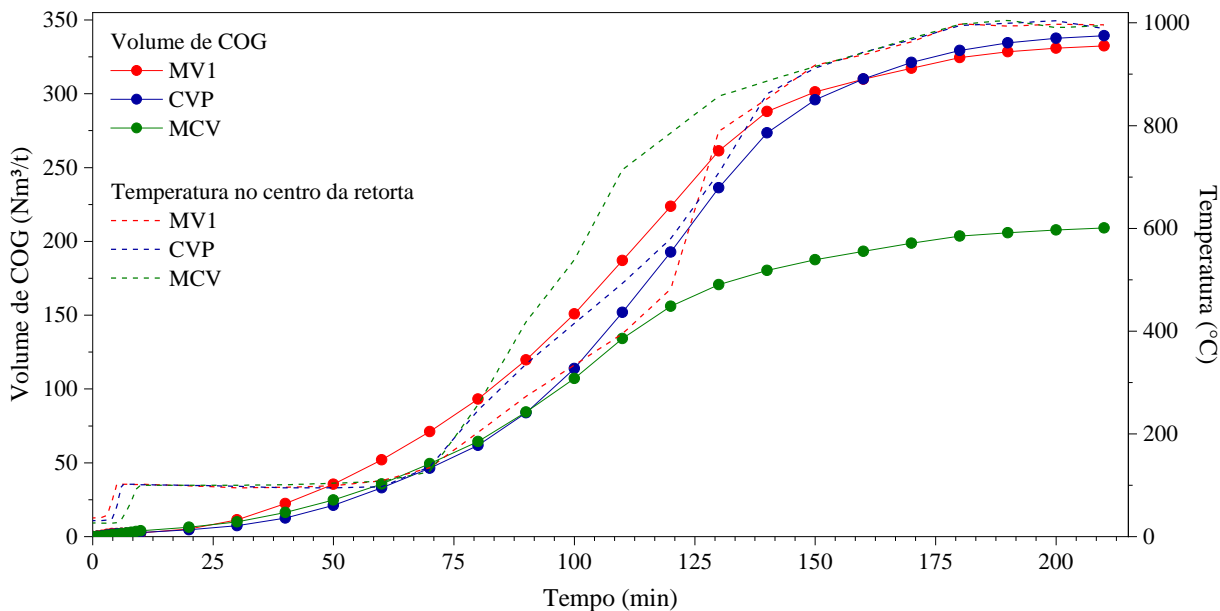
6.3.2.3 Rendimento e propriedades do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

A Figura 6.16 mostra os perfis de geração de gás e de aquecimento dos aditivos em comparação ao carvão coqueificável. Quando coqueificados individualmente, tanto o CVP como a MCV apresentam um aquecimento mais rápido após a etapa de evaporação da água. O CVP apresentou um perfil de geração de COG similar ao do carvão MV1, com menor geração de gás no início do processo e posteriormente superando a vazão de COG de MV1 a partir de 110 min (500 °C). Moon et al. (2024) mostrou que o CVP começa a gerar quantidades significativas de gás a partir de 500 °C, já que sua obtenção ocorre próxima a essa temperatura. Por outro lado, a moinha apresentou uma geração volumétrica de gás muito abaixo das demais matérias-primas já a partir de 300 °C. Essa menor geração, em volume, é influenciada pela maior densidade do COG-MCV. Ao final do processo, observou-se um volume de COG 37% abaixo do produzido pelo carvão de referência.

Na avaliação do rendimento mássico de gás, apresentado na Figura 6.17, observa-se uma tendência oposta a descrita anteriormente. A MCV resultou em um rendimento 38% acima e o CVP em 28% abaixo em relação ao carvão coqueificável de referência. É interessante que, apesar do menor rendimento de COG pelo CVP, uma maior fração da matéria volátil é convertida para gás para o coque de petróleo (74%) quando comparado ao carvão MV1 (58%). A avaliação das misturas contendo 20% dos aditivos sugere que o comportamento é muito próximo ao aditivo, uma vez que as médias ponderadas apresentadas na Figura 6.17 resultaram

em diferenças inferiores a 3,5% do valor obtido no experimento.

Figura 6.16 – Perfil de geração de gás de coqueria e perfil de temperatura no centro da retorta para coqueificação individual dos aditivos



Conforme esperado, o PNE contribuiu para o aumento do rendimento de COG. Pavlovich, Solovyova e Strakhov (2017) obtiveram um rendimento de COG de 37,4 %m/m, calculado por diferença, na coqueificação individual de pneu granulado sem malha metálica. A Figura 6.18 apresenta a composição do COG ao longo dos experimentos de coqueificação individual dos aditivos CVP e MCV.

Figura 6.17 – Rendimento mássico do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

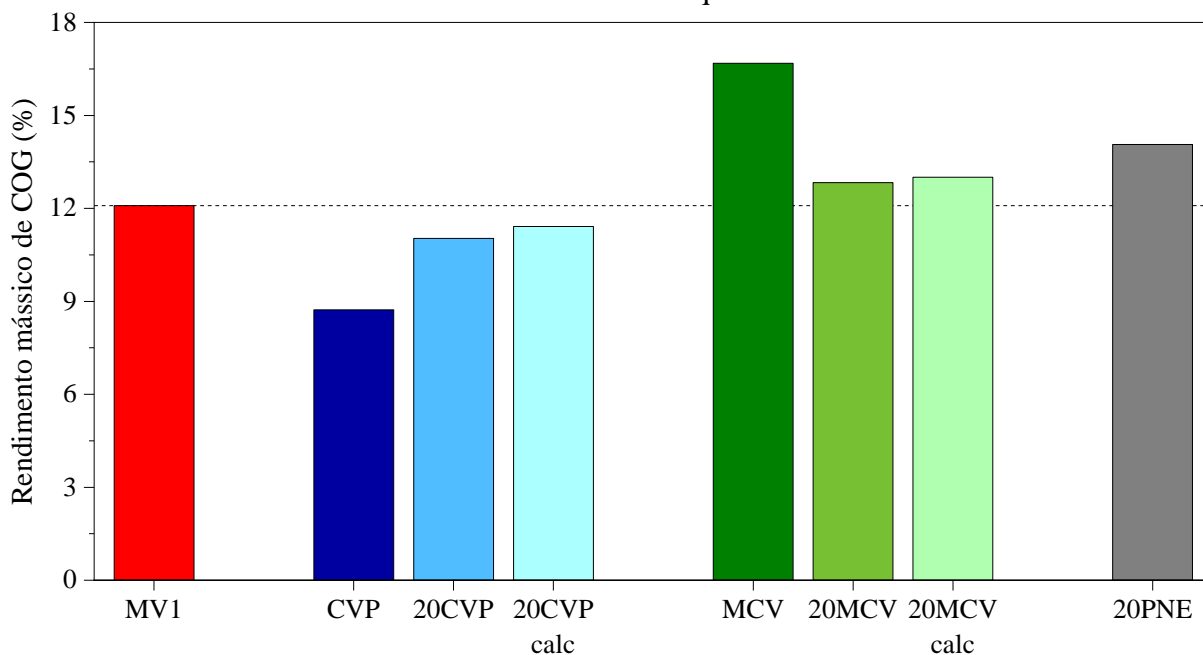
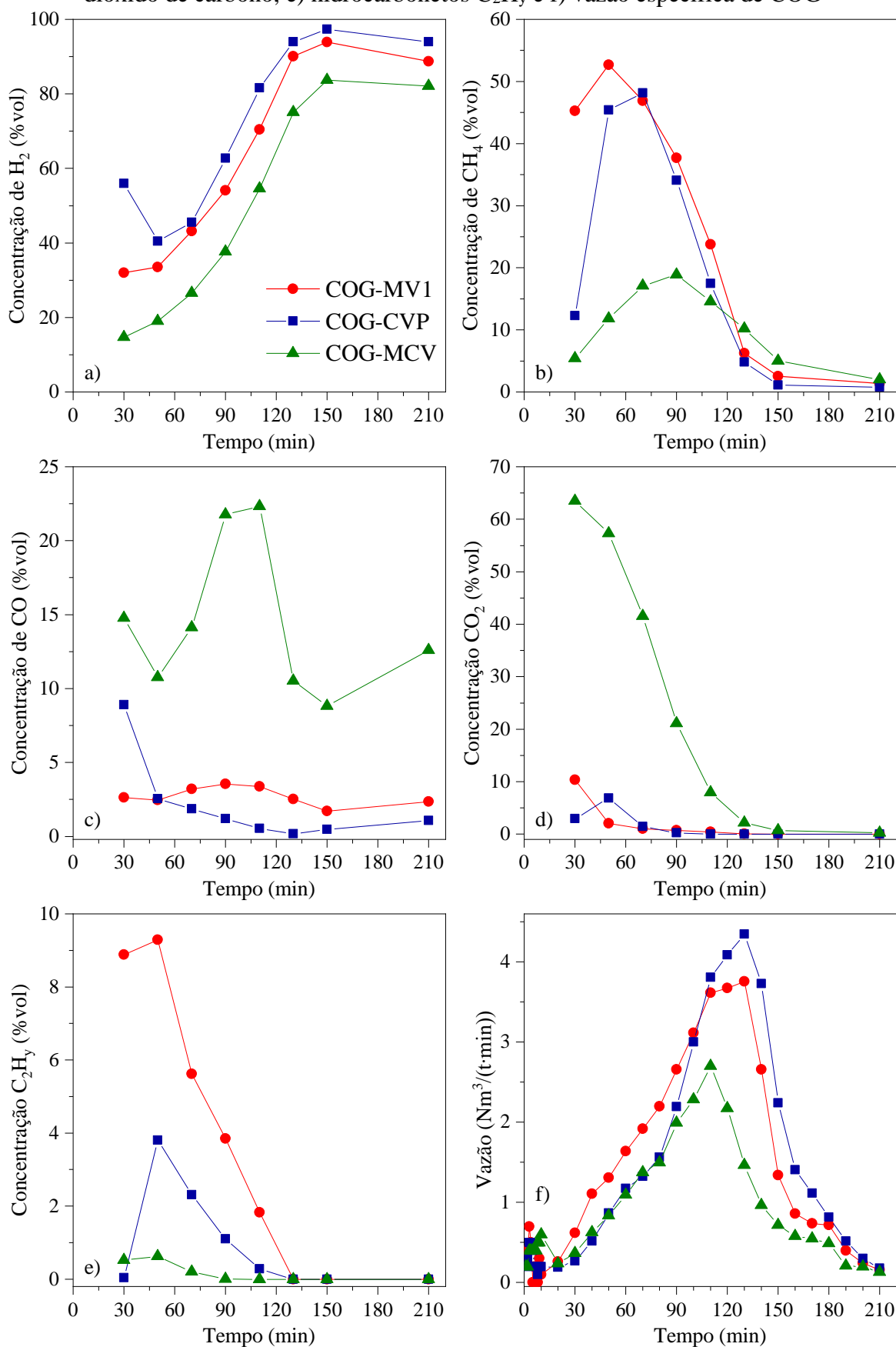


Figura 6.18 – Composição do COG produzido a partir da coqueificação individual da moinha de carvão vegetal e coque de petróleo a) hidrogênio, b) metano, c) monóxido de carbono, d) dióxido de carbono, e) hidrocarbonetos C_2H_y e f) vazão específica de COG



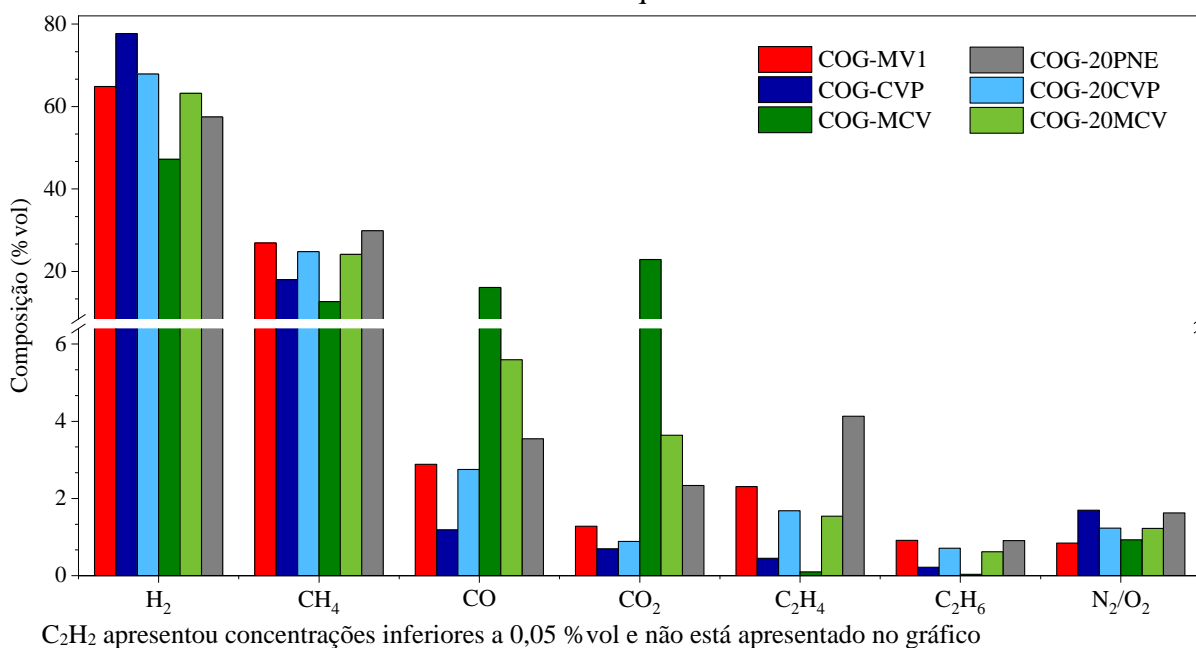
Perfis de concentração de hidrogênio similares ao perfil do MV1 foram observados na Figura 6.18a. Entretanto, as concentrações de hidrogênio para o CVP estão deslocadas para maiores concentrações, ao passo que para a MCV as concentrações estão deslocadas para valores menores, quando comparadas com MV1. As gerações de metano por MV1 e CVP são semelhantes, com concentrações máximas atingidas com o forno a 700 °C (centro ainda a 100 °C). Apesar da moinha de carvão vegetal apresentar o mesmo comportamento, concentrações de metano bem abaixo dos demais são observadas ao longo de todo o experimento.

A Figura 6.18c e Figura 6.18d mostram que a liberação do oxigênio contido na MCV ocorre de forma diferente ao longo da coqueificação. A liberação ocorre majoritariamente via dióxido de carbono até o centro atingir 420 °C (90 min) e via monóxido de carbono a partir dessa temperatura. Em baixas temperaturas, o COG-MCV alcança concentrações de dióxido de carbono acima de 60 %vol. Khasraw et al. (2021) também observaram uma maior liberação de dióxido de carbono na pirólise de carvões vegetais em comparação com os carvões minerais, atribuindo isso à degradação da celulose e, principalmente, à celulose não degradada na carbonização. No pico de geração de COG-MCV, mostrado na Figura 6.18f, o gás é composto por 22,3 %vol_{CO2}, 8,0 %vol_{CO}, além de 54,6 %vol_{H2}.

Assim como para MV1, as concentrações de monóxido e dióxido de carbono do COG-CVP não ultrapassam 10 %vol e permanecem abaixo de 5 %vol na maior parte do processo. A concentrações de C₂H_y dos aditivos acompanham as concentrações de metano, assim como ocorre para os carvões coqueificáveis. Entretanto, destacam-se na Figura 6.18e os menores valores de C₂H_y obtidos para o CVP, que apresenta concentrações similares de metano. A MCV apresenta concentrações de C₂H_y sempre inferiores a 0,6 %vol. As diferenças observadas na composição do COG-20PNE ao longo do experimento, causadas pela adição do PNE, são pequenas. Isso também ocorre para COG-20CVP e COG-20MCV. Em consequência disso, esses perfis de composição não serão discutidos.

A Figura 6.19 mostra a composição global do COG produzido a partir dos aditivos. Uma concentração elevada de hidrogênio foi obtida para o experimento com CVP, alcançando 77,7 %vol. Todos os demais gases, que contém carbono, apresentaram concentrações abaixo do que as observadas para COG-MV1. Destaca-se a baixa concentração de metano (18,0 %vol) quando comparada ao carvão de referência (26,9 %vol).

Figura 6.19 – Composição do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável



Como consequência da composição descrita, o CVP dá origem a um COG com a menor densidade e menor PCI entre as matérias-primas avaliadas, conforme mostrado na Tabela 6.6. O poder calorífico 19% abaixo do carvão de referência deve-se a elevada razão H₂/CH₄, embora as baixas concentrações de C₂H_y também tenham contribuição. Como também houve redução na densidade do COG, não foi observada uma variação importante no índice de Wobbe. Ressalta-se que a baixa densidade observada (29% abaixo em comparação ao carvão MV1), compensa o baixo rendimento mássico de COG (28% abaixo em comparação ao carvão MV1) resultando nos rendimentos volumétricos similares mostrados na Figura 6.16.

Tabela 6.6 – Características do gás de coqueria produzido a partir dos aditivos e suas misturas com carvão coqueificável

Gás de coqueria	Razão molar H ₂ /CH ₄	Densidade (kg·Nm ⁻³)	PCI (MJ·Nm ⁻³)	IW ^a (MJ·Nm ⁻³)
COG-MV1	2,41	0,36	18,9	35,7
COG-CVP	4,31	0,26	15,4	34,5
COG-20CVP	2,74	0,34	18,0	35,3
COG-MCV	3,71	0,80	11,8	15,0
COG-20MCV	2,62	0,41	17,5	30,9
COG-20PNE	1,92	0,44	20,4	34,9

^aÍndice de Wobbe: $IW = PCI / \sqrt{\rho_{COG} / \rho_{ar}}$

O COG-MCV é composto majoritariamente por hidrogênio, seguido por dióxido e monóxido de carbono como os gases em maior concentração, ambos superando a concentração de metano. Juntos dióxido e monóxido de carbono compõem 40 % vol e 82 % m/m do COG-MCV. A liberação destes gases ocorre pela ruptura dos grupos oxigenados, como carbonila, carboxila e éter, remanescentes das estruturas que compõe a biomassa, principalmente da celulose (YANG et al., 2007). Estes 2 gases são os principais responsáveis pela elevada densidade e baixo poder calorífico observados na Tabela 6.6. Embora o monóxido de carbono tenha um poder calorífico similar ao do hidrogênio, o dióxido de carbono não é combustível, e também é o gás de maior densidade entre os avaliados ($1,96 \text{ kg}\cdot\text{Nm}^{-3}$). Sendo assim, o dióxido de carbono tem um impacto muito alto nas propriedades do COG. Além disso, a elevada razão H_2/CH_4 e a baixa concentração de C_2H_y também tem uma pequena contribuição no baixo poder calorífico observado.

Apesar de provocar um aumento nas concentrações de monóxido e dióxido de carbono, o PNE também proporciona um aumento importante na concentração dos hidrocarbonetos, especialmente eteno. Uma pequena redução na concentração de hidrogênio também foi observada. Desta forma, o resíduo de pneus promove um efeito contrário aos demais aditivos, com redução da razão H_2/CH_4 , e consequente aumento no poder calorífico.

Os hidrocarbonetos são produzidos na despolimerização das longas cadeias alifáticas insaturadas da borracha. No processamento em elevadas temperaturas e tempos de residência, como ocorre na coqueificação, as reações secundárias de craqueamento são favorecidas, aumentando a concentração de metano em relação aos hidrocarbonetos maiores. Estudos de pirólise de pneu em temperaturas mais baixas, na faixa de 500 a 600 °C, reportaram concentrações de hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_4$ na faixa de 25 a 45 % vol (CZAJCZYŃSKA et al., 2017; DÍEZ et al., 2005). Mesmo assim, observa-se uma elevada contribuição de eteno, liberado na ruptura do monômero isopreno, constituinte das borrachas.

Uma avaliação detalhada das concentrações obtidas para as misturas contendo 20% dos aditivos foi realizada com objetivo de avaliar possíveis interações entre as matérias-primas. Observou-se comportamento majoritariamente aditivo, uma vez que as médias ponderadas resultaram em estimativas de concentrações com diferenças inferiores a 3,5% para hidrogênio e metano. Uma exceção é para as concentrações de monóxido e dióxido de carbono para 20MCV, onde foi observado uma concentração de monóxido de carbono 16,4% acima e de dióxido de carbono 15,9% abaixo do valor calculado.

A interação citada é atribuída majoritariamente à reforma a seco dos hidrocarbonetos, representada pela Equação (23) (MANERA et al., 2020). Essa reação consome dióxido de

carbono para produzir monóxido de carbono, condizente com o resultado obtido. A sugestão é reforçada pela análise da Figura 6.18, que revela que quando a MCV é coqueificada individualmente, o dióxido de carbono é liberado como gás majoritário no início do experimento, com baixas concentrações de metano e C_2H_4 . No entanto, quando coqueificada junto com o carvão MV1, o dióxido de carbono produzido pela MCV é gerado concomitantemente com concentrações elevadas de hidrocarbonetos provenientes do MV1, promovendo assim a reação de reforma a seco. Como resultado, essa reação acaba atenuando os efeitos da adição de moinha no COG.

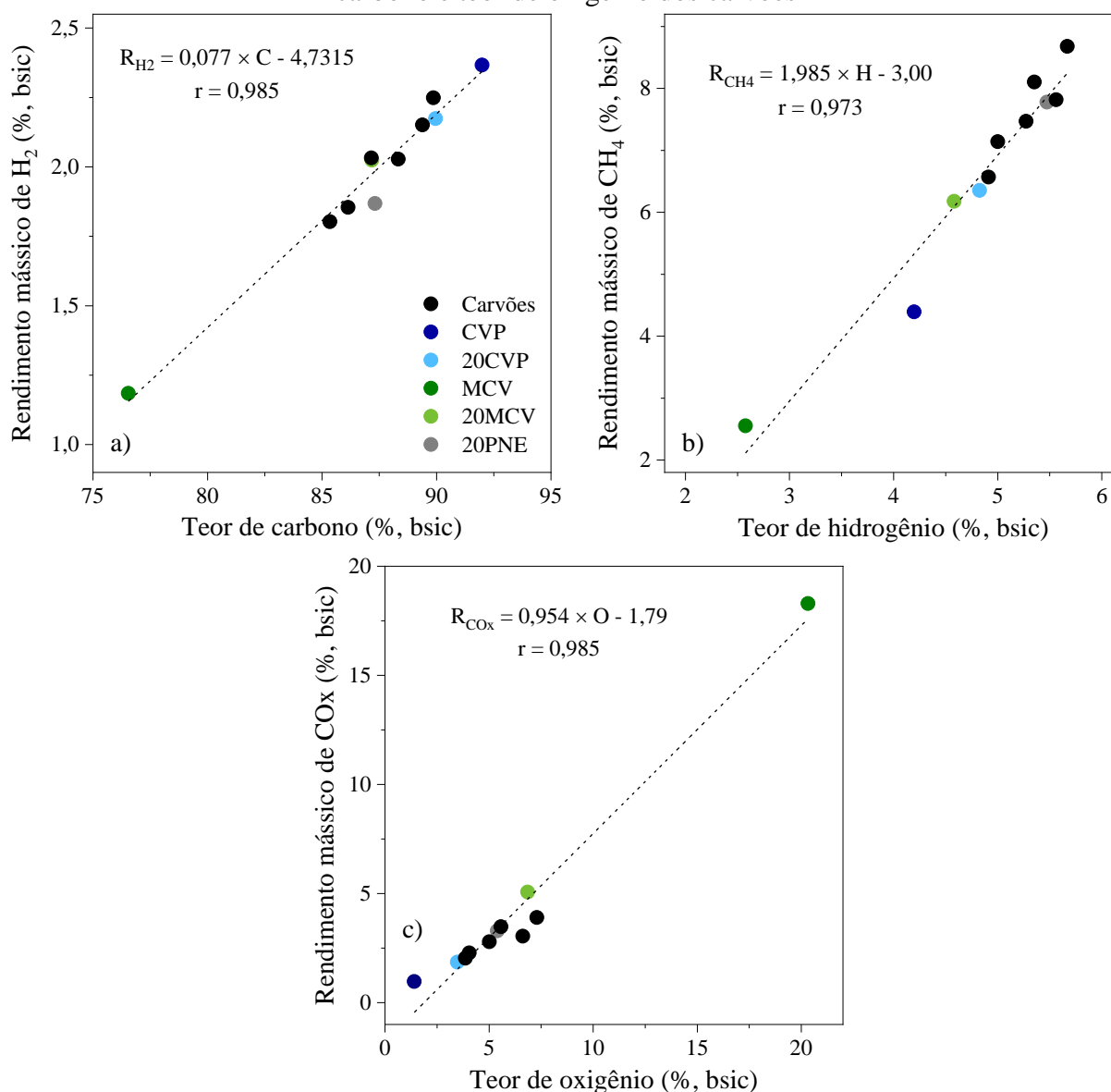


O equilíbrio dos óxidos de carbono gerados pela MCV também pode ter sido influenciado, em menor extensão, pelas concentrações elevadas de hidrogênio produzidas pelo MV1, por meio da reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water-gas shift reaction*), resultando em maiores gerações de monóxido de carbono. O aumento do carbono secundário, observado na Figura 6.6, é um indicativo de craqueamento térmico mais intenso, que também pode aumentar a geração de monóxido de carbono.

Ressalta-se que foram observadas interações entre a MCV e o carvão MV1, com impactos em todos os produtos. No entanto, estudos de copirólise realizados em condições diferentes, como em termobalança ou em pequenos reatores tubulares, frequentemente relatam a ausência de interações durante o processamento térmico dos materiais (MEESRI; MOGHTADERI, 2002; VUTHALURU, 2004). Portanto, evidencia-se a importância da avaliação do aditivo em um equipamento que reproduza de forma rigorosa as condições de coqueificação, possibilitando a identificação e a quantificação dessas interações.

Diferente dos carvões coqueificáveis, a descrição do rendimento de COG a partir das características dos aditivos é mais complexa porque as estruturas das matérias-primas têm origens diferentes. Nem mesmo os parâmetros estruturais conseguem descrever esta complexidade, uma vez que a maior parte deles baseia-se nos teores de carbono e hidrogênio, ou nas ligações químicas entre estes dois elementos. Desta forma, os parâmetros falham em descrever materiais com composição química muito diferente, como a MCV que contém 20,3% de oxigênio em sua estrutura orgânica. Por outro lado, correlações interessantes para o rendimento dos gases majoritários foram obtidas com relação a análise elementar, conforme mostra a Figura 6.20.

Figura 6.20 – Correlações entre a) rendimento de hidrogênio e teor de carbono dos carvões, b) rendimento de metano e teor de hidrogênio dos carvões e c) rendimento dos óxidos de carbono e teor de oxigênio dos carvões



Em uma avaliação mais abrangente pode-se entender as maiores gerações de metano para materiais com maiores teores de hidrogênio, uma vez que a maior concentração de hidrogênio também indica uma maior presença de grupos alifáticos substituintes. Por consequência, maiores gerações de metano, produzido a partir da liberação destes grupos e por reações de desalquilação, foram observadas (Figura 6.20b). Por outro lado, os maiores teores de carbono indicam menor presença destes grupos substituintes, que são mais reativos, e maior presença de estruturas de maior grau de condensação. Em elevadas temperaturas estas estruturas passam por reações de aromatização que ocorrem com liberação de hidrogênio (Figura 6.20a). Ainda, de acordo com o esperado, a Figura 6.20c mostra que há uma relação forte entre o

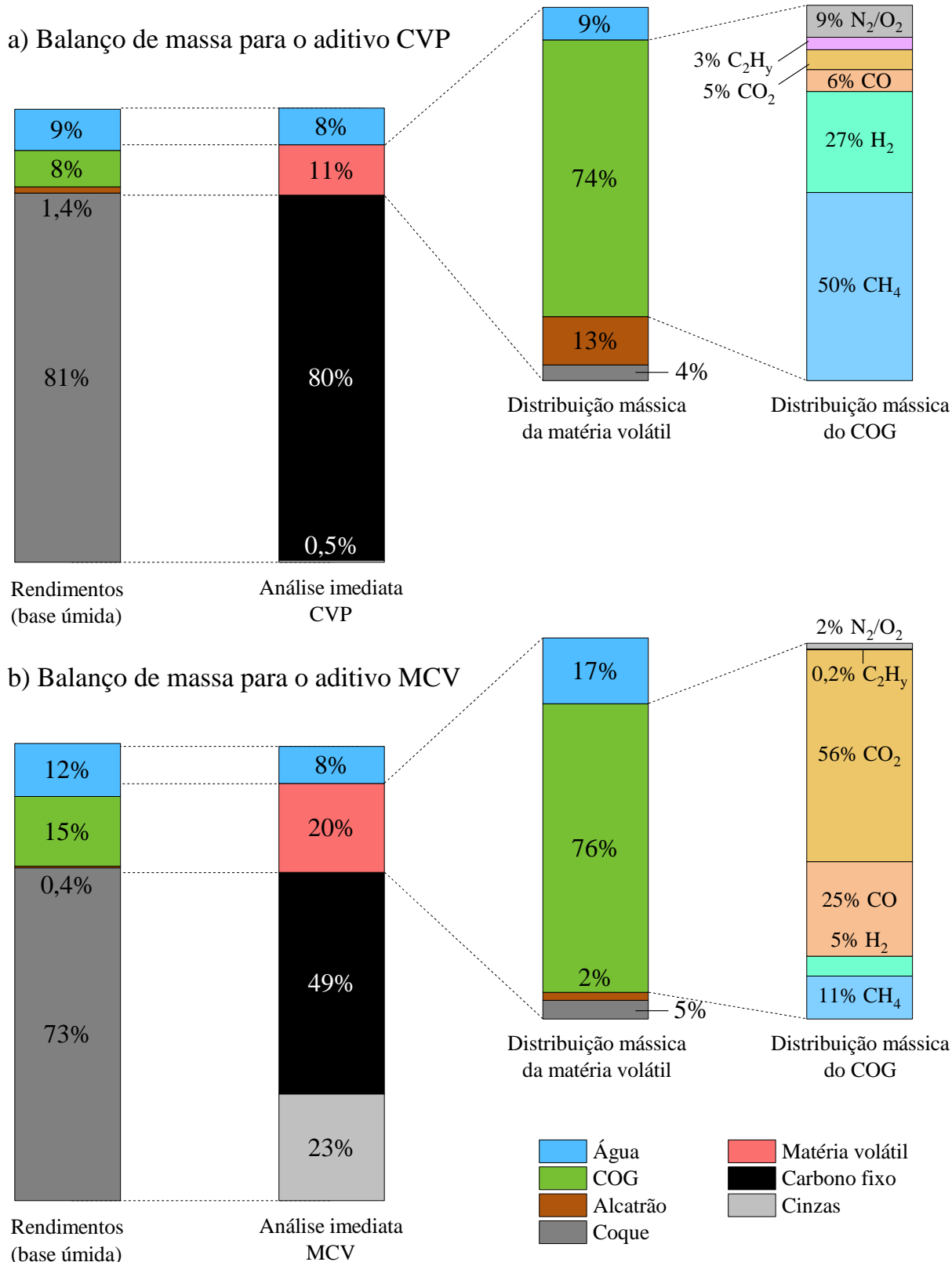
rendimento de monóxido e dióxido de carbono e o teor de oxigênio das matérias-primas.

6.3.3 Balanço de massa dos aditivos: distribuição da matéria volátil e do gás de coqueria

Os balanços de massa detalhados para os aditivos CVP e MCV estão apresentados na Figura 6.21a e Figura 6.21b, respectivamente. A elaboração dos balanços seguiu as mesmas considerações usadas para os carvões coqueificáveis. Os balanços apresentados resumem as discussões dos rendimentos realizadas ao longo do Capítulo 6. Diferenças majoritárias são observadas em relação aos balanços dos carvões coqueificáveis. Ambos aditivos apresentaram menores contribuições de sua matéria volátil em coque e água. Cerca de 13% da matéria volátil do CVP dá origem ao alcatrão produzido, valores similares aos observados para os carvões MVs. Por outro lado, uma fração mínima da matéria volátil da moinha (2%) contribuiu para geração da do alcatrão.

A Figura 6.21 mostra percentuais similares de contribuição da matéria volátil na geração de COG pelo CVP e pela MCV. Conforme já discutido, o COG-CVP tem como particularidade a elevada participação de hidrogênio. Já a Figura 6.21b mostra que os óxidos de carbono representam 82 %m/m do COG-MCV e 62 %m/m de toda matéria volátil liberada pelo aditivo ao longo da coqueificação. Ainda, o balanço de massa do PNE foi estimado a partir de sua parcela de contribuição na geração dos produtos observada no experimento 20PNE, com a consideração de comportamento puramente aditivo. O balanço detalhado para o PNE está apresentado na Figura B10 do Apêndice B. Destacam-se a eleva participação da matéria volátil na geração de coque secundário e também a elevada participação de hidrocarbonetos (61 %m/m) no COG.

Figura 6.21 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para os aditivos a) CVP e b) MCV



6.3.4 Estimativa dos rendimentos da mistura coqueificável com base nos rendimentos das matérias-primas individuais

Ao longo do trabalho foram estudadas individualmente as seis amostras que compõem a mistura coqueificável Mist-C, utilizada na validação do equipamento no Capítulo 4. No Capítulo 5, foram avaliados os cinco carvões que integram essa mistura, além do CVP, que foi analisado no Capítulo 6. Com os resultados para as seis amostras individuais e a proporção de cada uma na Mist-C, indicada na Tabela 4.1, foi possível calcular o rendimento a partir da média ponderada desses resultados. A Tabela 6.7 apresenta os resultados calculados em comparação aos valores obtidos experimentalmente. Os valores experimentais refletem a média das triplicatas dos experimentos de validação (V4, V5 e V6).

Os rendimentos dos produtos majoritários foram estimados com desvios pequenos. Observa-se que os cálculos resultam em rendimentos menores de coque e maiores dos produtos voláteis, sugerindo que as interações ao longo do estágio plástico inibem a liberação de voláteis. A avaliação do coque primário reforça essa hipótese, uma vez que a diferença é ainda maior. No caso do coque secundário, a diferença é no sentido oposto, ou seja, com rendimentos maiores, o que sugere que as interações diminuem a intensidade da deposição de carbono, principalmente dos carvões AVs, que são os maiores responsáveis.

Tabela 6.7 – Comparação dos rendimentos dos produtos e das propriedades do gás de coqueria obtidos experimentalmente e pela média ponderada dos resultados obtidos para seus constituintes puros

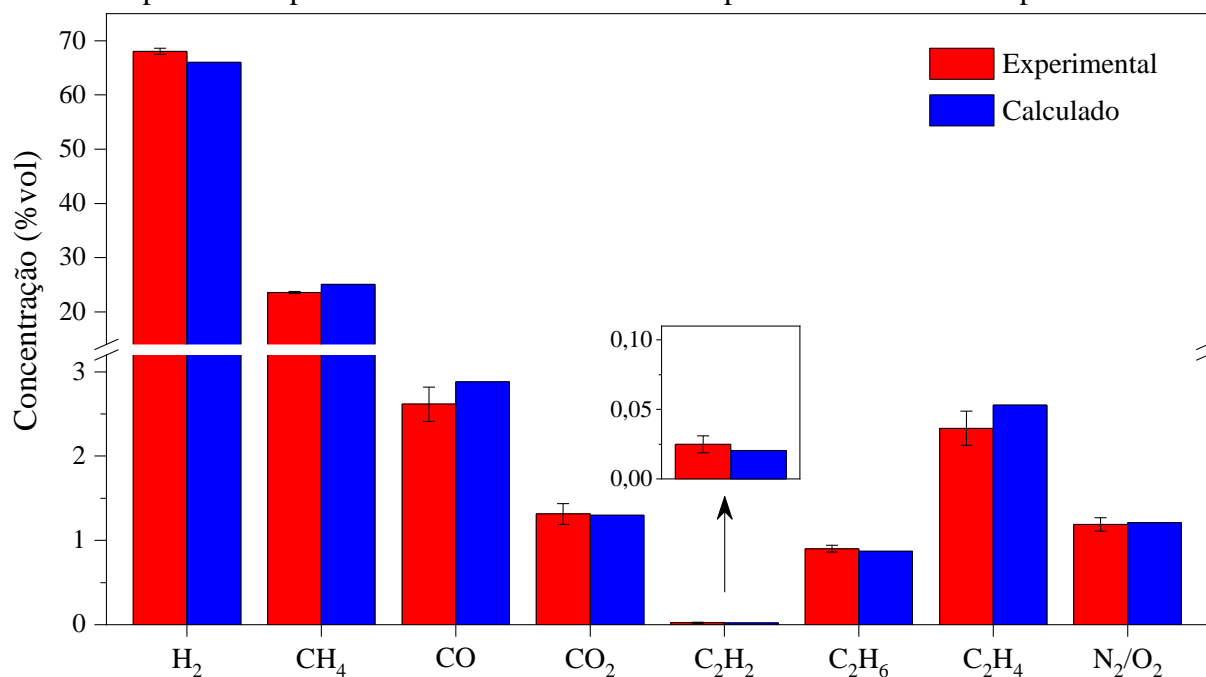
Rendimentos / Propriedades (Mist-C)	Experimental	Calculado	Diferença (%)
Coque (%m/m)	81,6	81,0	-0,7
Primário	80,6	79,7	-1,1
Secundário	1,0	1,3	34,4
Alcatrão (%m/m)	2,5	2,7	8,9
Gás de coqueria (%m/m)	11,7	12,2	4,2
Gás de coqueria (Nm ³ ·t ⁻¹)	340,7	339,9	-0,2
Densidade (kg·Nm ⁻³)	0,34	0,36	4,5
Poder calorífico inferior (MJ·Nm ⁻³)	18,1 (4320) ^a	18,6 (4439) ^a	2,8
Água (%m/m)	4,2	4,1	-2,6

^avalores em kcal·Nm⁻³

A Figura 6.22 mostra que a composição do gás calculada a partir das matérias-primas individuais é muito similar à obtida experimentalmente. Conseqüentemente, as propriedades do

gás apresentadas na Tabela 6.7 puderam ser calculadas com uma diferença inferior a 5%. A razão H_2/CH_4 ligeiramente inferior para os valores calculados (2,6), quando comparados aos experimentais (2,9) sugere que ocorre menor craqueamento do gás quando os materiais são coqueificadas em mistura.

Figura 6.22 – Comparação da composição do gás de coqueria obtida experimentalmente e pela média ponderada dos resultados obtidos para seus constituintes puros



A explicação para as pequenas diferenças observadas requer mais estudos focados na compreensão das interações entre as matérias-primas. No entanto, como as diferenças não são muito expressivas, a avaliação individual de uma matéria-prima pode ser usada como estimativa da sua distribuição em produtos quando utilizada em uma mistura coqueificável.

6.4 CONCLUSÕES

Este capítulo apresentou uma avaliação detalhada da influência de três aditivos na distribuição dos produtos da coqueificação: coque verde de petróleo (CVP), moinha de carvão vegetal (MCV) e resíduo de pneus inservíveis (PNE). Além da avaliação em misturas contendo 20% dos aditivos, CVP e MCV também foram avaliados individualmente. O coque verde de petróleo apresentou efeitos positivos em relação ao coque, aumentando o rendimento, reduzindo o teor de cinzas e diminuindo a reatividade ao CO_2 . Como consequência do menor teor de matéria volátil, o CVP também resultou em uma diminuição na geração de alcatrão e no rendimento mássico de gás de coqueria. Adições de 20% proporcionaram reduções de 13%

no alcatrão e 9% no rendimento mássico do gás de coqueria. O alcatrão gerado apresenta características particulares, como elevada viscosidade e uma composição que proporciona aumento no rendimento de piche na destilação. O gás produzido pelo CVP apresenta maiores concentrações de hidrogênio, o que resulta em impactos negativos devido ao seu menor poder calorífico.

Os impactos negativos da moinha de carvão vegetal (MCV) no coque foram confirmados, resultando em redução de rendimento e aumento significativo de reatividade ao CO_2 . Além disso, observou-se uma baixa geração de coque secundário devido ao seu baixo rendimento de alcatrão de apenas 0,5%. No entanto, esse baixo rendimento de alcatrão atenua os efeitos de sua composição distinta, caracterizada pelo elevado teor de oxigênio e baixa aromaticidade. A MCV resultou em maiores rendimentos mássicos de gás de coqueria, porém com menores rendimentos volumétricos. O gás produzido pela moinha apresenta maior densidade ($0,80 \text{ kg}\cdot\text{Nm}^{-3}$) e menor poder calorífico ($11,8 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$) em comparação aos carvões coqueificáveis. Esta é a primeira vez que um estudo aborda o comportamento da moinha de carvão vegetal na coqueificação com foco em coprodutos.

A adição de pneus inservíveis teve como principais efeitos o aumento no rendimento dos coprodutos e a diminuição do rendimento de coque. A adição de 20% de pneus proporciona aumentos de rendimentos de 58% para alcatrão e 16% para gás de coqueria. Observaram-se ainda efeitos positivos nos coprodutos, com um aumento no poder calorífico do gás de 8% e um aumento nas frações leves do alcatrão.

Em poucos casos as correlações encontradas no Capítulo 5 para carvões coqueificáveis podem ser estendidas para os aditivos. Isso ocorre devido às diferenças nas origens das estruturas orgânicas, as quais também se comportam de maneira distinta durante a coqueificação. Embora os parâmetros estruturais baseados nas propriedades químicas das matérias-primas possam ajudar a encontrar parâmetros genéricos, estes também apresentam limitações. Portanto, os balanços de massa detalhados obtidos a partir do equipamento construído tornam-se valiosos para os aditivos prospectados para uso em coqueria. Além disso, é recomendado o estudo de misturas dos aditivos e carvões de referência para uma avaliação mais precisa das extensões dos efeitos. Essa abordagem parece ser a mais apropriada para apoiar a prática industrial de adição de aditivos em coquerias.

7 CONCLUSÕES GERAIS DA TESE

A presente tese teve como objetivo o desenvolvimento de um aparato laboratorial para avaliar a contribuição de carvões coqueificáveis e aditivos na distribuição dos produtos da coqueificação, com foco no entendimento dos fenômenos envolvidos. As principais propriedades dos coprodutos também foram analisadas. O equipamento desenvolvido foi validado com sucesso e a metodologia empregada mostrou-se adequada para determinar os rendimentos de alcatrão e gás de coqueria, além de coque, com resultados que se aproximam dos valores obtidos na indústria. O equipamento, ajustado nesta tese para reproduzir os resultados de uma coqueria específica, pode ser utilizado para o estudo de qualquer outra coqueria *by-products* por meio de um processo de validação análogo ao reportado.

A avaliação dos produtos majoritários da coqueificação de sete carvões coqueificáveis mostrou que, quando comparados aos carvões MVs, os carvões AVs apresentaram em média o dobro do rendimento de alcatrão. Também foram observados maiores rendimentos de gás de coqueria (16,3 – 17,9 %m/m_{bsic}) em comparação aos carvões MVs (12,8 – 15,3 %m/m_{bsic}). Além de maiores rendimentos, os carvões AVs produzem um gás de coqueria com poder calorífico 9% superior e densidade 19% superior aos carvões MVs. Esse comportamento é atribuído às maiores concentrações de hidrocarbonetos e menores concentrações de hidrogênio no gás produzido pelos carvões AVs.

Foram identificadas as propriedades das matérias-primas que deram origem as correlações mais fortes com os rendimentos e propriedades dos coprodutos. Os resultados e essas correlações podem ser usados para alimentar modelos de valor em uso, de forma complementar aos parâmetros tipicamente utilizados e contribuindo, dessa forma, para uma precificação mais adequada dos carvões utilizados na indústria do aço.

A adição de coque verde de petróleo, moinha de carvão vegetal e resíduo de pneus inservíveis impactou significativamente a distribuição dos produtos da coqueificação. O coque verde de petróleo reduziu o rendimento dos coprodutos, ao passo que o resíduo de pneu aumentou estes rendimentos. A adição de 20% de coque de petróleo a um carvão que produz 2,4% de alcatrão reduz o rendimento para 2,1%, enquanto a adição de 20% de pneus eleva o rendimento para 3,9%.

A moinha de carvão vegetal provoca alterações importantes, com diminuição do alcatrão, aumento de gás de coqueria e modificações significativas nas propriedades de ambos. A inserção de 20% de moinha reduziu a produção de alcatrão de 2,4% para 1,8%, mas aumentou o rendimento mássico de gás de coqueria de 12,1% para 12,8%. Além disso, houve uma redução

de 8% no poder calorífico do gás, principalmente devido à diminuição da concentração de metano e ao aumento da concentração de dióxido de carbono no gás. Esses materiais baseados em biomassa têm sido amplamente estudados para inserção em coquearias, e este estudo contribui para o conhecimento de seus impactos na usina.

As características específicas observadas para cada aditivo destacam a importância de estudos experimentais detalhados para compreensão de seus impactos. Os resultados desta pesquisa representam uma contribuição importante para o avanço do conhecimento técnico na área, além de fornecerem direções para trabalhos futuros.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta tese e também nas limitações identificadas, propõem-se algumas sugestões para pesquisas futuras. As direções foram apontadas com objetivo de expandir a aplicabilidade do sistema desenvolvido e avançar o conhecimento na área de coprodutos. São elas:

- a) aperfeiçoar o sistema de coleta para incluir a captura de amônia, sulfeto de hidrogênio e BTX, e desenvolver metodologia de análise para estes coprodutos capturados;
- b) identificar os principais compostos presentes no alcatrão produzido pelas diferentes matérias-primas por meio de GC/MS;
- c) avaliar a geração de coprodutos de uma maior variedade de carvões minerais, ampliando a faixa de *rank* e contribuindo para o aumento do banco de dados, o que auxiliará na compreensão dos fenômenos e no desenvolvimento futuro de modelos preditivos;
- d) desenvolver metodologia para avaliação da viscosidade e MIQ no alcatrão coletado, principalmente para avaliação do alcatrão produzido por coque verde de petróleo;
- e) avaliar a influência da adição de carvão vegetal em proporções inferiores a 20%, e investigar de forma mais detalhada os efeitos sinérgicos.
- f) avaliar a relação entre a temperatura de carbonização da madeira e a influência do respectivo carvão vegetal nos coprodutos. Além disso, investigar outros materiais provenientes da biomassa, como resíduos agrícolas carbonizados, e;
- g) expandir o escopo dos aditivos para outros resíduos, como resíduos poliméricos.

REFERÊNCIAS

- ABM. **Siderurgia Brasileira a Carvão Vegetal**. II Impressão. São Paulo: Édile, 1975. 238 p.
- ABREU, G. C. et al. Operational and environmental assessment on the use of charcoal in iron ore sinter production. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 387-394, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.015>.
- ALVAREZ, R. et al. Coke oven gas control by one-line gas chromatography. **Chromatographia**, v. 27, n. 11, p. 611-616, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF02258988>.
- ALVAREZ, R. et al. A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive in cokemaking. **Fuel Processing Technology**, v. 55, n. 2, p. 129-141, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00078-7).
- ANDREIKOV, E. I. et al. Characteristics of high-temperature coking tar of volatile-rich petroleum coke. **Coke and Chemistry**, v. 62, n. 12, p. 579-584, 2019. <https://doi.org/10.3103/S1068364X19120032>.
- ASTM. **D7582 - 15**. Standard Test Method for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. ASTM International, West Conshohocken, 2015.
- _____. **D3997/D3997M - 16**. Standard Practice for Preparing Coke Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light. ASTM International, West Conshohocken, 2016.
- _____. **D4239 - 18e1**. Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. ASTM International, West Conshohocken, 2018.
- _____. **D4749/D4749M - 87**. Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size. ASTM International, West Conshohocken, 2019a.
- _____. **D5865 - 19**. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, 2019b.
- _____. **D2013/D2013M - 20**. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. ASTM International, West Conshohocken, 2020.
- _____. **D4326 - 21**. Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence. ASTM International, West Conshohocken, 2021a.
- _____. **D5373 - 21**. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, 2021b.
- _____. **D5515 - 22**. Standard Test Method for Determination of the Swelling Properties of Bituminous Coal. ASTM International, West Conshohocken, 2022.

_____. **D388 - 23**. Standard Classification of Coals by Rank. ASTM International, West Conshohocken, 2023a.

_____. **D2639/D2639M - 23**. Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer. ASTM International, West Conshohocken, 2023b.

BABICH, A. et al. Choice of technological regimes of a blast furnace operation with injection of hot reducing gases. **Revista de Metalurgia**, v. 38, n. 4, p. 288-305, 2002.
<https://doi.org/10.3989/revmetalm.2002.v38.i4.411>.

BARNAKOV, C. N. et al. Pitch production from mixtures of coal tar and rubber crumbs. **Coke and Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 305-307, 2018.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X18080033>.

BARNAKOV, C. N. et al. Benefits of ultrasound in pitch production from coal tar and its mixtures with styrene distillation residue. **Coke and Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 192-195, 2016.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X16050021>.

BARON, J. T.; MCKINNEY, S. A.; WOMBLES, R. H. Coal Tar Pitch-Past, Present, and Future. In: TOMSETT, A. e JOHNSON, J. (Ed.). **Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production**. 4 v. Cham: Springer International Publishing, 2016. cap. 25, p. 177-181.

BAZALUK, O. et al. Metallurgical coke production with biomass additives: Study of biocoke properties for blast furnace and submerged arc furnace purposes. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1147, 2022. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/3/1147>.

BERKUTOV, N. A. et al. Coke quality and the prospects for coking with proprietary coal concentrates at AO EVRAZ NTMK. **Coke and Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 272-277, 2020.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20060022>.

BERMÚDEZ, J. M. et al. An overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 150-159, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.007>.

BLÜMER, G. P.; COLLIN, G.; HÖKE, H. Tar and Pitch. In: LEY, C. (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. p. 1-40.

BROOKS, B. et al. Advances in low carbon cokemaking – Influence of alternative raw materials and coal properties on coke quality. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 173, p. 106083, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106083>.

BUTAKOVA, V. I. Research on coal structure at AO VUKhIN. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 81-93, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X21030030>.

BUTAKOVA, V. I.; GAVRILOVA, A. I.; POPOV, V. K. Determining the yield of coking products from the IR spectra of the coal. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 216-219, 2023.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X23700667>.

CASAL, M. D. et al. Primary tar of different coking coal ranks. **International Journal of Coal Geology**, v. 76, n. 3, p. 237-242, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.018>.

CHAKLADAR, S. et al. Natural gums as a novel, potent, and natural additive towards coke making: a preliminary feasibility study. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 43, n. 11, p. 1976-1992, 2023. <https://doi.org/10.1080/19392699.2022.2149509>.

CHAKRABORTY, B. et al. Implementation of an integrated system for coke oven battery health monitoring at Rourkela Steel Plant. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 5, p. 218-225, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X21050021>.

CHEN, W. et al. Experimental study on breakthrough separation for hydrogen recovery from coke oven gas using ZIF-8 slurry. **Energies**, v. 15, n. 4, p. 1487, 2022. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/3/1147>.

CHEN, Y. et al. Identifying facile material descriptors for charpy impact toughness in low-alloy steel via machine learning. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 132, p. 213-222, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.051>.

CHEN, Y. F. et al. An effective approach for separating carbazole and its derivatives from coal-tar-derived anthracene oil using ionic liquids. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 1, p. 513-522, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02675>.

CHENG, G. et al. A novel method for the desulfurization of medium–high sulfur coking coal. **Fuel**, v. 335, p. 126988, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126988>.

COOKE, N. E.; FULLER, O. M.; GAIKWAD, R. P. FT-i.r. spectroscopic analysis of coals and coal extracts. **Fuel**, v. 65, n. 9, p. 1254-1260, 1986. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90238-3).

COUCH, G. R. **Metallurgical Coke Production**. London: IEA Coal Research, 2001. 88 p.

CRELLING, J. C.; RIMMER, S. M. Southern Illinois University Carbondale. **Crelling's Petrographic Atlas of Coals and Carbons**. Disponível em: <https://coalandcarbonatlas.siu.edu/metallurgical-cokes/>.

CUNYAN, W. Determination of aromaticity indices of coal liquids by infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 66, n. 6, p. 840-843, 1987. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90134-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90134-7).

CYPRES, R. Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 15, p. 1-15, 1987. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90030-0).

CZAJCZYŃSKA, D. et al. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: a review. **Energy**, v. 134, p. 1121-1131, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>.

D'SOUZA, S. A. et al. Comparison of Natural and Synthetic Petroleum Coke Slag Viscosities under Reducing Conditions: Applicability of Predictive Models Using Factsage and Modified Urbain Model. **Fuels**, v. 2, n. 1, p. 37-47, 2021. <https://www.mdpi.com/2673-3994/2/1/3>.

DANILOV, A. B. et al. Predicting the yield of coke-plant products on the basis of petrographic analysis. **Coke and Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 419-422, 2012. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1211004X>.

DAS, S. K. et al. Coal blend moisture – a boon or bane in cokemaking? **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 126-136, 2013. <https://doi.org/10.3103/S1068364X13040030>.

DENISENKO, E. V.; KLYUKIN, S. N. Alternative components in coking batch: a review. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 12, p. 558-561, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X21120048>.

DENISENKO, E. V.; KOSAREVA, T. Y. Operational experience with a Karbotest laboratory coking system at Altai-Koks. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 12, p. 578-582, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X2112005X>.

DÍAZ, J. A. M. **El coque de petróleo como aditivo en la producción de coque metalúrgicos**. 1994. 161 f. Tese (Doctorado en Ingeniería Química) - Universidad de Oviedo, Instituto Nacional Del Carbon, Oviedo, 1994.

DÍEZ, C. et al. Pyrolysis of tyres: A comparison of the results from a fixed-bed laboratory reactor and a pilot plant (rotatory reactor). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p. 254-258, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.024>.

DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1, p. 389-412, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00123-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00123-4).

DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; FERNÁNDEZ, M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. **Fuel**, v. 96, p. 306-313, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.065>.

DÍEZ, M. A. et al. Study of the composition of tars produced from blends of coal and polyethylene wastes using high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 945, n. 1, p. 161-172, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01501-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01501-1).

DIEZ, M. A. et al. Gas chromatographic study for the evaluation of the suitability of bituminous waste material as an additive for coke production. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1, p. 527-536, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00580-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00580-9).

DÍEZ, M. A.; GARCIA, R. Coal Tar: A By-Product in Cokemaking and an Essential Raw Material in Carbochemistry. In: ISABEL SUAREZ-RUIZ, F. R., MARIA ANTONIA DIEZ (Ed.). **New Trends in Coal Conversion**. Duxford: Woodhead Publishing, 2019. cap. 15, p. 439-487.

DOMÍNGUEZ, A. et al. Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes. **Journal of Chromatography A**, v. 918, n. 1, p. 135-144, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00736-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00736-1).

EASC. **GOST 18635 - 73**. Hard coals: method of determination of the yield of chemical coking products. EAC, Minsk, 1973.

_____. **GOST 5439 - 76**. Natural and synthetic combustible gases. Method for determination of volume fraction of components using a set of gas analysers (SGA). EAC, Minsk, 1976.

EIA. U.S. Energy Information Administration. **Coal and coke production**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/international/data/world/coal-and-coke/coal-and-coke-production>>.

EKGAUZ, V. I.; GRISHAN, K. A. Environmental impact of hydrogen extraction from coke oven gas. **Coke and Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 291-294, 2022. <https://doi.org/10.3103/S1068364X22070031>.

EKGAUZ, V. I.; POKRISHKIN, K. V.; DEMENTEVA, N. V. Deposits in coke oven gas lines and equipment at coke plants: a review. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 301-309, 2023. <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700862>.

FAJIMI, L. I.; OBOIRIEN, B. O.; ADAMS, T. A. Waste tyre gasification processes: a bibliometric analysis and comprehensive review. **Fuel**, v. 368, p. 131684, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131684>.

FEDOROVA, N. I.; MALYSHEVA, V. Y.; ISMAGILOV, Z. R. Study of inertinite components by IR spectroscopy. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1749, n. 1, p. 012005, 2021. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012005>.

FERNÁNDEZ, A. M. et al. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal. **Fuel**, v. 88, n. 12, p. 2365-2372, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.029>.

_____. Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3388-3392, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.006>.

FERNÁNDEZ, A. M. et al. Effect of blending carbon-bearing waste with coal on mineralogy and reactivity of cokes. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 1, p. 291-298, 2014. <https://doi.org/10.1021/ef401268f>.

FLORES, B. et al. Thermoplastic interaction of ultra-high fluidity Brazilian coal with components of blends. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 2737-2743, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.006>.

FLORES, B. D. **Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação**. 2018. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2018.

FLORES, B. D. et al. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 97-105, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.012>.

FLORES, R. M. **Coal and Coalbed Gas: Fueling the Future**. 1 ed. San Diego: Elsevier, 2014. 697 p.

FRAGA, M. et al. Evaluation of the thermoplastic behavior of charcoal, coal tar and coking coal blends. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 3406-3410, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.076>.

FRAGA, M. T. **Impregnação e desmineralização do carvão vegetal: alternativas para diminuição de reatividade visando sua utilização na produção de coque**. 2019. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2019.

FRAGA, M. T. et al. On the microstructure and CO₂ reactivity of tar-impregnated charcoal for cokemaking. **Fuel**, v. 359, p. 130451, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130451>.

FU, D. Q. et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis products over bio-char. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 240-248, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.001>.

GAO, J. et al. Multiscale modeling and liquid-liquid equilibria insights for the extraction of heterocyclic nitrogen compounds from coal tar via [emim][TOS] as extractant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 825-832, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.021>.

GARCIA, R. **Combustíveis e Combustão Industrial**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 358 p.

GAVEL, D. J. A review on nut coke utilisation in the ironmaking blast furnaces. **Materials Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 381-387, 2017.

GHORAI, S. et al. Synthesis of an industrial by-product-based polymeric additive for use with non-coking coal in metallurgical coke making and a combined density functional theory assessment of its molecular mechanism in fluidity development. **Soft Matter**, v. 17, n. 15, p. 4122-4132, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/D0SM02206C>.

GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. **Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice**. 1 ed. Indore: Prentice-Hall of India, 2008. 492 p.

GOLOVKO, M. B. et al. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of elementary and petrographic analysis. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 117-128, 2012. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14030041>.

GOLOVKO, M. B.; MIROSHNICHENKO, D. V.; KAFTAN, Y. S. Predicting the coke yield and basic coking byproducts: an analytic review. **Coke and Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 331-338, 2011. <https://doi.org/10.3103/S1068364X11090043>.

GORBATY, M. L.; LARSEN, J. W.; WENDER, I. **Coal Science**. 3 v. London: Academic Press, 1984. 364 p.

GRANDA, M. et al. Chemicals from coal coking. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1608-1636, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr400256y>.

GUANDALINI, G.; COLBERTALDO, P.; CAMPANARI, S. Dynamic modeling of natural gas quality within transport pipelines in presence of hydrogen injections. **Applied Energy**, v. 185, p. 1712-1723, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.006>.

GUERTA, A. C. et al. Characterization of green petroleum coke (GPC) and mineral coal (MC) as a source of thermal energy. **Solid Fuel Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 220-227, 2023. <https://doi.org/10.3103/S0361521923040122>.

GUO, J. et al. Production of syngas via partial oxidation and CO₂ reforming of coke oven gas over a Ni catalyst. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1444-1448, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef7003865>.

GUO, J. et al. Impact of chemical structure of coal on coke quality produced by coals in the similar category. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 162, p. 105432, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105432>.

GUO, L. et al. Study of the pyrolysis of coals of different rank using the ReaxFF reactive force field. **Journal of Molecular Modeling**, v. 25, n. 6, p. 174, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4044-1>.

GUO, Z. et al. Recycling waste tyre polymer for production of fibre reinforced cemented tailings backfill in green mining. **Science of The Total Environment**, v. 908, p. 168320, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168320>.

HAN, W.; HAN, D.; CHEN, H. Pyrolysis of waste tires: a review. **Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1604, 2023. <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/7/1604>.

HATCHER, P. G.; CLIFFORD, D. J. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5, p. 251-274, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00051-X).

HIGUCHI, K. et al. Improvement in reduction behavior of sintered ores in a blast furnace through injection of reformed coke oven gas. **Tetsu-to-Hagane**, v. 107, n. 4, p. 290-300, 2021. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-063>.

HRDLIČKA, Z. et al. Ground tyre rubber produced via ambient, cryogenic, and waterjet milling: the influence of milling method and particle size on the properties of SBR/NR/BR compounds for agricultural tyre treads. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 51, n. 10, p. 497-506, 2022. <https://doi.org/10.1080/14658011.2021.2008713>.

HUIZHONG, D.; XIUQING, Y. Analysis on energy comprehensive utilization of iron & steel industry. **Physics Procedia**, v. 24, p. 700-704, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.02.103>.

IABR. **A indústria do aço no Brasil**. Disponível em:

<https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/04/a2/04a2a7ac-4a9f-4505-84a5-f4c54242ead7/aco_brasil.pdf>.

IABR. **Anuário estatístico 2023**. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2023/07/AcoBrasil_Anuario_2023.pdf>.

IBÁ. **Relatório Anual 2023**. Indústria Brasileira de Árvores. São Paulo, p. 88. 2023.

IBARRA, J.; MUÑOZ, E.; MOLINER, R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 6, p. 725-735, 1996. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(96\)00063-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0).

ICHPW. Institute of Energy and Fuel Processing Technology. **Karbotest – Device for cokemaking process studies**. Disponível em: <<https://www.ichpw.pl/en/group-of-laboratories/>>.

IEA. **Iron and Steel Technology Roadmap**. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/eb0c8ec1-3665-4959-97d0-187ceca189a8/Iron_and_Steel_Technology_Roadmap.pdf>.

IEA. **Production of crude steel by route in the Net Zero Scenario, 2018-2030**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/production-of-crude-steel-by-route-in-the-net-zero-scenario-2018-2030>>.

INFOMET. **Siderurgia & Mineração**, Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.infomet.com.br/site/noticias-ler.php?bsc=ativar&cod=5420>>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 7404-3**. Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Method of determining maceral group composition. Genebra, 2009a.

_____. **ISO 7404-5**. Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. Genebra, 2009b.

_____. **ISO 11760:2018**. Classification of coals. London, 2018.

INTRATEC. Intratec Primary Commodity Prices. **Naphthalene Prices – Historical and Current**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/naphthalene-price>>.

ISABEL SUÁREZ-RUIZ, M. A. D.; RUBIERA, F. Coal. In: ISABEL SUÁREZ-RUIZ, F. R., MARÍA ANTONIA DIEZ (Ed.). **New Trends in Coal Conversion**. Duxford: Woodhead Publishing, 2019. cap. 1, p. 1-30.

IVANOV, V. P.; BONDARENKO, I. S. Differences between mineral coal and extracted coal. **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 316-318, 2013. <https://doi.org/10.3103/S1068364X13090032>.

JAYASEKARA, A. S. et al. The study of the Ca dispersion in coke and effect of Ca and Fe on the coke reactivity using the sole heated oven cokes. **Fuel**, v. 264, p. 116818, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116818>.

JENKNER, A.; KÜHLWEIN, F. L.; HOFFMANN, E. Prüfung der verkokungseignung von kohlen im laboratorium. **Glückauf Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift**, v. 21, p. 473-496, 1934.

JIA, J.; WANG, D.; LI, B. Study on molecular structure characteristic and optimization of molecular model construction of coal with different metamorphic grade. **Journal of Molecular Structure**, v. 1295, p. 136655, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136655>.

KABE, T. et al. **Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions**. Amsterdam: Elsevier, 2004. 341 p.

KAL'KO, A. A. et al. Experience of coking with stamp charging at Cherepovets Steel Mill. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 253-256, 2023.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X23700825>.

KANDIYOTI, R.; HEROD, A.; BARTLE, K. **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids: Thermal Characterization and Analysis**. 1 ed. Oxford: Elsevier Science, 2006. 364 p.

KHASRAW, D. et al. Devolatilisation characteristics of coal and biomass with respect to temperature and heating rate for HIsarna alternative ironmaking process. **Fuel**, v. 284, p. 119101, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119101>.

KIEUSH, L. et al. Investigation on the influence of wood pellets on the reactivity of coke with CO₂ and its microstructure properties. **Fuel**, v. 309, p. 122151, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122151>.

KIM, S. J. Separation and purification of indole in model coal tar fraction of 9 compounds system. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 39, n. 1, p. 60-72, 2019.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2016.1259170>.

KONG, X. et al. Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites. **Fuel**, v. 180, p. 205-210, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.101>.

KOŠINA, M.; HRNČIŘ, J. The properties of macerals in Czechoslovak coals rich in inertinite. **International Journal of Coal Geology**, v. 3, n. 2, p. 145-156, 1983.
[https://doi.org/10.1016/0166-5162\(83\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0166-5162(83)90007-1).

KOSKELA, A. et al. Improvement of coke strength by HDPE addition. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 43, n. 4, p. 623-645, 2023.
<https://doi.org/10.1080/19392699.2022.2066088>.

KOSZOREK, A. et al. Behavior of zinc in cokemaking process of coal blends with scrap tires granulates. In: 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2007, **Proceedings [...]**. Johannesburg, 2007

KOVALEV, E. T. et al. Global coal, coke, and steel markets and innovations in coke production: a report on the European Coke 2018 Summit. **Coke and Chemistry**, v. 61, n. 7, p. 235-245, 2018. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18070037>.

KOVERIA, A. et al. Metallurgical coke production with biomass additives. Part 1. A review of existing practices. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 59, n. 4, p. 417-429, 2020. <https://doi.org/10.1080/00084433.2021.1916293>.

KOZLOV, A. P. et al. Separation of coal tar into fractions using distillation columns of different types. **Coke and Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 270-277, 2022. <https://doi.org/10.3103/S1068364X22070055>.

KRASULIN, N. A. et al. Formation of pyrocarbon in the laboratory coking of coal. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 295-300, 2023. <https://doi.org/10.3103/S1068364X23700898>.

KREBS, V. et al. Effects of coal moisture content on carbon deposition in coke ovens. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 979-986, 1996. <https://doi.org/10.1007/s11771-019-4248-7>.

KREBS, V. et al. Contribution to the study of carbon deposition in coke ovens. **Fuel**, v. 73, n. 12, p. 1904-1910, 1994. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90220-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90220-8).

KUMAR, U.; PATIDAR, A.; KOSHTI, B. A comprehensive review on blast furnace. **International Journal Online of Science**, v. 4, n. 11, p. 1-6, 2018. <https://doi.org/10.24113/ijoscience.v5i7.171>.

KURAL, O. C. **Coal: Resources, Properties, Utilization, Pollution**. Istanbul: Istanbul Technical University, 1994. 494 p.

KURTYKA, Z. M.; KURTYKA, E. A. Sulphur compounds in coal tar and petroleum. Their azeotropic ranges and some predicted ternary azeotropes. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 12, n. 2, p. 159-161, 1979. <https://doi.org/10.1252/jcej.12.159>.

LATORRE, F. L. et al. A carbonização contínua - Carboval e a cogeração de energia. In: ABM Week 3ª edição, 2017, **Anais [...]**. São Paulo, 2017

LEGEMZA, J.; FRÖHLICHOVÁ, M.; FINDORÁK, R. **Biomass and Carbon Fuels in Metallurgy**. Boca Raton: CRC Press, 2019. 292 p.

LEI, Z. et al. Gas-modified pyrolysis coke for in situ catalytic cracking of coal tar. **ACS Omega**, v. 5, n. 25, p. 14911-14923, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00055>.

LI, C.; SUZUKI, K. Resources, properties and utilization of tar. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 11, p. 905-915, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.01.009>.

LI, D. et al. Synthesis of biomass tar-derived foams through spontaneous foaming for ultra-efficient herbicide removal from aqueous solution. **Science of The Total Environment**, v. 673, p. 110-119, 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.057>.

LI, J. et al. Effect of Na₂O in ash composition on petroleum coke ash fusibility. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 10, p. 9681-9689, 2019b. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02317>.

- LI, J. H. et al. Effective separation of condensed arenes from high-temperature coal tar and insight into related intermolecular interactions. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 5, p. 4267-4272, 2021a. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02776>.
- LI, L. et al. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 155, p. 105039, 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105039>.
- LI, L. et al. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 150, p. 104889, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104889>.
- LI, P. et al. The isolation of condensed aromatics from a high-temperature coal tar. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 35, n. 22, p. 2096-2100, 2013. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.615803>.
- LI, Z. et al. Numerical investigation of coke oven gas (COG) injection into an ironmaking blast furnace (BF). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 73, p. 31109-31128, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.036>.
- LIU, L. et al. Pyrolysis behavior and product distribution of exinite submacerals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, p. 104957, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104957>.
- LOISON, R.; FOCH, P.; BOYER, A. **Coke: Quality and Production**. 2 ed. London: Butterworths, 1989. 572 p.
- LONG, H. M. et al. Mathematical simulation and experimental study on coke oven gas injection aimed to low carbon blast furnace ironmaking. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 43, n. 6, p. 450-457, 2016. <https://doi.org/10.1080/03019233.2015.1108480>.
- LU, Y. et al. Applications of hydrochar and charcoal in the iron and steelmaking industry - Part 1: Characterization of carbonaceous materials. **Sustainability**, v. 14, n. 15, p. 9488, 2022. <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/15/9488>.
- MA, Z. H. et al. Value-added utilization of high-temperature coal tar: a review. **Fuel**, v. 292, p. 119954, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119954>.
- MA, Z. H. et al. Insight into the compositions of the soluble/insoluble portions from the acid/base extraction of five fractions distilled from a high temperature coal tar. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 10, p. 10099-10107, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01328>.
- MACHADO, R. D. M.; CAMPOS, A. M. A.; ASSIS, P. S. Moinha de carvão vegetal: matéria-prima estratégica para siderúrgicas brasileiras. In: ABM Week 6ª edição, 2022, **Anais [...]**. São Paulo, 2022
- MAJKA, M.; TOMASZEWICZ, G.; MIANOWSKI, A. Experimental study on the coal tar hydrocracking process over different catalysts. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 6, p. 1164-1176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.06.007>.

MAKOMASKI, G. Modification of coal-tar pitch with polyamide waste. **Przemysł Chemiczny**, v. 98, n. 4, p. 591-593, 2019. <https://doi.org/10.15199/62.2019.4.15>.

MANERA, C. et al. Systematic mapping of studies on coal tar and pitch over the last five decades (1970–2023). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 196, p. 427-450, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.06.063>.

MANERA, C. et al. CO₂ gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 105829, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105829>.

MANERA, C. et al. Study of mayenite produced from waste eggshell as support for Ni–Co catalysts for biomass tar cracking. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 176, p. 218-228, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.034>.

MAURET, F. et al. Impact of hydrogenous gas injection on the blast furnace process: a numerical investigation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 54, n. 4, p. 2137-2158, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02822-4>.

MEESRI, C.; MOGHTADERI, B. Lack of synergetic effects in the pyrolytic characteristics of woody biomass/coal blends under low and high heating rate regimes. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 1, p. 55-66, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00034-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00034-X).

MEL'NIKOV, I. I. et al. Influence of petroleum coking additive on the quality of coal batch, coke, and tar. **Coke and Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 447-449, 2011. <https://doi.org/10.3103/S1068364X11120118>.

MILLER, B. G. **Clean Coal Engineering Technology**. 2 ed. Burlington: Elsevier Science, 2010. 696 p.

MIROSHNICHENKO, D. V.; GOLOVKO, M. B. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of elementary and petrographic analysis. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 117-128, 2014. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14030041>.

MOCHIZUKI, Y.; TSUBOUCHI, N. Preparation of pelletized coke by co-carbonization of caking coal and pyrolyzed char modified with tar produced during pyrolysis of woody biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 328-337, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.036>.

_____. Preparation of coke from biomass char modified by vapour deposition of tar generated during pyrolysis of woody biomass. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 49, n. 6, p. 646-657, 2022. <https://doi.org/10.1080/03019233.2022.203630>.

MOHIT, N. et al. Desulphurization of coke oven gas. **International Journal of Scientific Research and Reviews**, v. 2, n. 1, p. 13-22, 2013.

MOON, H. B. et al. Effect of high-pressure pyrolysis on syngas and char structure of petroleum coke. **Energy**, p. 131348, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131348>.

- MORAL, G. et al. Hydrogen recovery from coke oven gas. Comparative analysis of technical alternatives. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 18, p. 6106-6124, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04668>.
- MOREIRA, V. Sociedade de Investigações Florestais. **Usos alternativos dos finos do carvão vegetal na indústria**. Disponível em: <<https://sif.org.br/2023/08/usos-alternativos-dos-finos-do-carvao-vegetal-na-industria/>>.
- MOSKALEV, I. V. et al. Synthetic pitches based on the anthracene fraction of coal tar. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 429-439, 2014. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14110076>.
- MOSTONI, S. et al. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process. **Catalysts**, v. 9, n. 8, p. 664, 2019. <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/8/664>.
- NIKSA, S. **Process Chemistry of Coal Utilization: Impacts of coal quality and operating conditions**. 1 ed. Duxford: Woodhead Publishing, 2019. 759 p.
- NOMURA, S. Use of waste plastics in coke oven: a review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 1, n. 1, p. 85-93, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40831-014-0001-5>
- NOMURA, S.; NAKAGAWA, T. The yield of coke oven gas from hard and semi-soft coking coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 168, p. 179-185, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.005>.
- NUNES, A. T. et al. Characterization of waste tire rubber devulcanized in twin-screw extruder with thermoplastics. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 34, n. 3, p. 143-157, 2018. <https://doi.org/10.1177/1477760618798413>.
- ORELLANA, D. R. **Incorporação de moinha de carvão vegetal na produção de coques em forno piloto**. 2016. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2016.
- OREM, W. H.; FINKELMAN, R. B. Coal Formation and Geochemistry. In: HOLLAND, H. D. e TUREKIAN, K. K. (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2014. cap. 9.8, p. 207-232.
- OREM, W. H.; HATCHER, P. G. Early diagenesis of organic matter in a sawgrass peat from the Everglades, Florida. **International Journal of Coal Geology**, v. 8, n. 1-2, p. 33-54, 1987. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(87\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0166-5162(87)90021-8).
- ORTEGA, L. A. C.; CARBOGNANI, J.; ALMAO, P. P. Correlation of Thermogravimetry and High Temperature Simulated Distillation for Oil Analysis: Thermal Cracking Influence over both Methodologies. In: OVALLES, C. e MOIR, M. E. (Ed.). **The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum**. Washington: American Chemical Society, 2018. cap. 10, p. 223-239.

OSBORNE, D. **The Coal Handbook: Towards Cleaner Production**. Volume 2: Coal Utilisation. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013. 576 p.

OSÓRIO, E. **Utilização de carvões da jazida de Chico-Lomã para a produção de coque**. 1997. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 1997.

PANKAJ, P. K. et al. Inert addition in coal blend and its effect on coke quality. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 105-107, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X21030078>.

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on condensing system for biomass pyrolysis process. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 1-13, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.001>.

PARK, H. et al. Development of dimethyl ether synthesis processes using by-product gas from a steel-making plant: single-vs. two-step processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 326, p. 129367, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129367>.

PASTERNAK, A. A. et al. Quality of coal tar in coke production. **Coke and Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 423-427, 2013. <https://doi.org/10.3103/S1068364X13110045>.

Paul Wurth. **Coke Oven Batteries**. Disponível em: <https://www.paulwurth.com/en/technology/cokemaking/coke-oven-batteries/>.

PAUL WURTH. **Coke oven gas injection at ROGESA blast furnace started on time**. Disponível em: <https://www.paulwurth.com/en/coke-oven-gas-injection-at-rogesa-blast-furnace-started-on-time/>.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia: Tradução da 4ª edição norte-americana**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 692 p.

PAVLOVICH, L. B.; SOLOVYOVA, N. Y.; STRAKHOV, V. M. Utilizing waste tires with steel cord in coke production. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 119-126, 2017. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17030048>.

PAVLOVICH, O. N. Separation of high-purity phenanthrene and anthracene from the anthracene fraction of coal tar. **Coke and Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 247-248, 2012. <https://doi.org/10.3103/S1068364X12060051>.

PERONDI, D. **Conversão termoquímica do resíduo do triturador de sucata (RTS) de uma siderúrgica**. 2015. 248 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2015.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Perry & Chilton Manual de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1980. 1300 p.

PETROBRAS. **Coque Verde de Petróleo - Informações Técnicas**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/documents/2677942/3190768/Coque-Informacoes-Tecnicas.pdf>.

PIS, J. J. et al. Relation between texture and reactivity in metallurgical cokes obtained from coal using petroleum coke as additive. **Fuel Processing Technology**, v. 77-78, p. 199-205, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00076-0).

PKN. **PN 88/C-97071**. Coal derivatives - Determination of carbon residue. Polish Committee for Standardization, Warszawa, 1988.

POSSOKHOV, Y. M.; BUTAKOVA, V. I.; POPOV, V. K. Decomposition of IR spectra of coal. **Coke and Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 49-57, 2015. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15020052>.

PREDEL, H.; SRIVATSAN, S. Petroleum Coke. In: JÄGER, H. e FROHS, W. (Ed.). **Industrial Carbon and Graphite Materials: Raw Materials, Production and Applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2018. cap. 6.1.2, p. 122-149.

RAHMATMAND, B. et al. A technical review on coke rate and quality in low-carbon blast furnace ironmaking. **Fuel**, v. 336, p. 127077, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127077>.

RAMÍREZ ARIAS, A. M.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Kinetic study of waste tire pyrolysis using thermogravimetric analysis. **ACS Omega**, v. 7, n. 19, p. 16298-16305, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06345>.

RAMOS, D. C. et al. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de quatro clones de Eucalyptus com idades entre 108 e 120 meses. **Ciência Florestal**, v. 33, n. 1, p. 1-27, 2023. <https://doi.org/10.5902/1980509848302>

RAZZAQ, R.; LI, C.; ZHANG, S. Coke oven gas: availability, properties, purification, and utilization in China. **Fuel**, v. 113, p. 287-299, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.070>.

REJDAK, M.; BIGDA, R.; WOJTASZEK, M. Use of alternative raw materials in coke-making: new insights in the use of lignites for blast furnace coke production. **Energies**, v. 13, n. 11, p. 2832, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13112832>.

REMUS, R. et al. **Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production – Industrial emissions Directive 2010/75/EU – Integrated pollution prevention and control**. Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies. Sevilha, p. 627. 2013.

REN, K. et al. Environmental and economical assessment of high-value utilization routes for coke oven gas in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 353, p. 131668, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131668>.

RESEARCH AND MARKET. **Steel Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028**, p. 141. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/report/steel>>.

RIZZO, E. M. D. S. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 2005. 150 p.

_____. **Processo de Fabricação de Ferro-Gusa em Alto-Forno**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 2009. 278 p.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Charcoal: a discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, p. 104670, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104670>.

RODRIGUEZ, E. et al. Role of selected coal and petroleum based additives in low and high temperature co-pyrolysis with coal blends. In: International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T 2011), 2011, **Proceedings [...]**. Oviedo, 2011

ROMANOVA, N. A.; LEONT'EV, V. S.; KHREKIN, A. S. Production of commercial naphthalene by coal-tar processing. **Coke and Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 453-456, 2018. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18110078>.

RUBCHEVSKII, V. N. et al. Predicting the yield of coke and coking byproducts. **Coke and Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 137-142, 2009. <https://doi.org/10.3103/S1068364X09040036>.

RUDNICK, L. R.; GALYA, L. G. Structural and chemical changes during coking of two petroleum residua: hydrogen and carbon distribution of liquid products. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 5, p. 733-738, 1991. <https://doi.org/10.1021/ef00029a019>.

RUDYKA, V. I. et al. Innovations in world cokemaking technologies: a report on the ESTAD 2019 Steel Conference. **Coke and Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 283-293, 2020. <https://doi.org/10.3103/S1068364X20060071>.

SAFARIAN, S. To what extent could biochar replace coal and coke in steel industries? **Fuel**, v. 339, p. 127401, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127401>.

SAKUROVS, R. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. **Fuel**, v. 79, n. 3, p. 379-389, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00173-8).

SATYENDRA, K. S. IspatGuru. **Coke oven by-product plant flow sheet**. Disponível em: <<https://www.ispatguru.com/coke-oven-by-product-plant/>>.

SAWARKAR, A. N. et al. Petroleum residue upgrading via delayed coking: a review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 1, p. 1-24, 2007. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850101>.

SCIAZKO, M. et al. A predictive model for coal coking based on product yield and energy balance. **Energies**, v. 13, n. 18, p. 4953, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13184953>.

SEMENOVA, S. A.; GAVRILYUK, O. M. Thermogravimetric study of ozone-modified coal tar. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 11, p. 582-587, 2023. <https://doi.org/10.3103/S1068364X23600161>.

SEMENOVA, S. A. et al. Oxidative modification of coal tar with ozone in various media. **Solid Fuel Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 352-356, 2012a. <https://doi.org/10.3103/S0361521912060122>.

SEMENOVA, S. A. et al. Modification of coal tar by nitrous oxide. **Coke and Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 319-323, 2012b. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1208008X>.

SHARMA, N.; TIWARI, H. P. Low-cost ironmaking: metallurgical coal prospective. **Coke and Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 641-658, 2023. <https://doi.org/10.3103/S1068364X24600015>.

SHI, Q. et al. Variation of molecular structures affecting tar yield: A comprehensive analysis on coal ranks and depositional environments. **Fuel**, v. 335, p. 127050, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127050>.

SHIMADA, Y. et al. Mass transfer rate in separation of coal tar absorption oil by emulsion liquid membranes. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 46, n. 6, p. 376-382, 2013. <https://doi.org/10.1252/jcej.12we250>.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1977. 717 p.

SILVA, G. L. R. D. **Otimização da mistura de carvões na produção de coque metalúrgico**. 2011. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2011.

_____. **Utilização de moinha de biorredutor e pneu inservível na produção de coque metalúrgico**. 2016. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2016.

SILVA, K. G. **Caracterização de combustíveis sólidos pulverizados para injeção em alto-forno**. 2018. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2018.

SINDIFER. **Anuário Estatístico - Ano Base: 2022**. Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 27. 2023.

SINGH, R. D. **Principles and Practices of Modern Coal Mining**. New Delhi: New Age Publishing, 2005. 696 p.

SMELSER, N. J.; BALTES, P. B. **International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences**. Michigan: Elsevier, 2001. 18181 p.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Coal Analysis**. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., 2005. 240 p.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Coal**. 3 ed. Flórida: CRC press, 2013. 548 p.

STEPANOV, E. N. et al. Influence of production conditions on the quality of coal tar. **Coke and Chemistry**, v. 64, n. 12, p. 575-577, 2021. <https://doi.org/10.3103/S1068364X21120097>.

STEPANOV, Y. V.; KARPIN, G. M. Yield of coke and byproducts. **Coke and Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 429-433, 2009. <https://doi.org/10.3103/S1068364X09100032>.

STRAKA, P. Co-coking of stamped charges with the waste organic admixtures. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 3, n. 4, p. 13, 2006.

STRAKHOV, V. M. Quality and utility of shubarkol shale from Kazakhstan. **Coke and Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 5-20, 2020. <https://doi.org/10.3103/S1068364X20010081>.

SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J. C. **Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization**. Burlington: Academic Press, 2008. 408 p.

SUNDHOLM, J. L. et al. Manufacture of Metallurgical Coke and Recovery of Coal Chemicals. In: WALKELIN, D. H. (Ed.). **The Making, Shaping, and Treating of Steel: Ironmaking volume**. Pittsburg: The AISE Steel Foundation, 1999. cap. 7, p. 381-545.

SUOPAJÄRVI, H. et al. Use of biomass in integrated steelmaking – Status quo, future needs and comparison to other low-CO₂ steel production technologies. **Applied Energy**, v. 213, p. 384-407, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.060>.

SUTCU, H.; TOROGLU, I.; PISKIN, S. High temperature carbonization of turkish bituminous coals in Jenkner retort. **Energy Sources**, v. 26, n. 7, p. 671-683, 2004. <https://doi.org/10.1080/00908310490445544>.

THOMAS, L. **Coal Geology**. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., 2020. 536 p.

TING, Y. et al. Separation of arenols from a high-temperature coal tar. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 243-244, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2011.09.002>.

TIWARI, H. P. et al. A comparative study of by-products yield from coke making processes in a Jenkner apparatus. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 192-198, 2014a. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14050093>.

TIWARI, H. P.; SAXENA, V. K. Industrial Perspective of the Cokemaking Technology. In: ISABEL SUAREZ-RUIZ, F. R., MARIA ANTONIA DIEZ (Ed.). **New Trends in Coal Conversion**. Duxford: Woodhead Publishing, 2019. cap. 8, p. 203-246.

TIWARI, H. P. et al. A review of coke making by-products. **Coke and Chemistry**, v. 57, n. 12, p. 477-484, 2014b. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14120072>.

ULANOVSKII, M. L. Assessing the utility of coal's elementary composition in predicting the yield of coking products. **Coke and Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 83-86, 2012. <https://doi.org/10.3103/S1068364X12030076>.

VASILEVA, E. V. et al. Predicting the coke yield on the basis of the yield of coking products. **Coke and Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 419-424, 2015. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15110071>.

VASILEVA, E. V. et al. Predicting the yield of coking products. **Coke and Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 356-360, 2017. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17090071>.

VASILEVA, E. V. et al. Estimation of the yield of coking products by a neural-network model. **Coke and Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 47-56, 2019a. <https://doi.org/10.3103/S1068364X19020108>.

_____. Neural-network model for predicting the yield of coking products. **Coke and Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 40-46, 2019b. <https://doi.org/10.3103/S1068364X19020091>.

VETOSHKINA, I. S. et al. Quality of metallurgical coke produced with additives derived by thermal dissolution of coal. **Coke and Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 65-67, 2022. <https://doi.org/10.3103/S1068364X22020089>.

VUTHALURU, H. B. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co-pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 2, p. 141-155, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00112-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00112-7).

WANG, H. et al. The role of thermodynamics and kinetics in rubber-bitumen systems: a theoretical overview. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 22, n. 14, p. 1785-1800, 2021. <https://doi.org/10.1080/10298436.2020.1724289>.

WANG, M. et al. Effect of alkali (K/Na) metal vapor on the metallurgical properties of coke in CO₂-O₂-N₂ mixed atmosphere. **Energy**, v. 257, p. 124748, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124748>.

WARD, C. R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1, p. 135-168, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00117-9).

WEIGH, P. ArcelorMittal. **ArcelorMittal Asturias starts coke-oven gas injection for Blast Furnace B**. Disponível em: <<https://corporate.arcelormittal.com/media/news-articles/arcelormittal-asturias-starts-coke-oven-gas-injection-for-blast-furnace-b#>>.

WIATOWSKI, M.; KAPUSTA, K.; MUZYKA, R. Study of properties of tar obtained from underground coal gasification trials. **Fuel**, v. 228, p. 206-214, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.139>.

WIATOWSKI, M. et al. Changes in properties of tar obtained during underground coal gasification process. **International Journal of Coal Science & Technology**, v. 8, n. 5, p. 1054-1066, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40789-021-00440-6>.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Total Production of Crude Steel**. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/annual-production-steel-data/?ind=P1_crude_steel_total_pub/BRA>.

WRIGHT, K. Coke oven gas treatment tar, liquor, ammonia. **The Coke Oven Managers' Year Book**, p. 221 - 257, 2005.

WU, D. et al. Chemical structure and gas products of different rank coals during pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 5, p. 2017-2031, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7877-4>.

XIE, H. et al. Preparation and performance of Ni-based catalysts supported on $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ for steam reforming of tar in coke oven gas. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 3, p. 729-735, 2017. <https://doi.org/10.1002/ep.12509>.

XU, J. et al. High-value utilization of waste tires: a review with focus on modified carbon black from pyrolysis. **Science of The Total Environment**, v. 742, p. 140235, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140235>.

YAN, L. et al. Effects of low molecular compounds in coal on the catalytic upgrading of gaseous tar. **Fuel**, v. 226, p. 316-321, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.191>.

YAN, W. W. et al. Effective separation and purification of nitrogen-containing aromatics from the light portion of a high-temperature coal tar using choline chloride and malonic acid: experimental and molecular dynamics simulation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 25, p. 9464-9471, 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02369>.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YUSTANTI, E. et al. Types and composition of biomass in biocoke synthesis with the coal blending method. **Energies**, v. 14, n. 20, p. 6570, 2021. <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6570>.

ZANDER, M. Aspects of coal tar chemistry: a review. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 7, n. 4, p. 209-221, 1995. <https://doi.org/10.1080/10406639508009625>.

ZHANG, G. et al. Properties and utilization of waste tire pyrolysis oil: a mini review. **Fuel Processing Technology**, v. 211, p. 106582, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582>.

ZHANG, W. et al. Thermogravimetric dynamics and FTIR analysis on oxidation properties of low-rank coal at low and moderate temperatures. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 35, n. 1, p. 39-50, 2015. <https://doi.org/10.1080/19392699.2013.873421>.

ZHANG, X. et al. Disposal of polymer waste in coal coking. **Coke and Chemistry**, v. 63, n. 12, p. 562-568, 2020. <https://doi.org/10.3103/S1068364X20120029>.

ZHANG, Z. et al. Catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles over metal-loaded HZSM-5 catalysts in a fluidized bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 31-39, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.005>.

ZHAO, H. et al. Catalytic reforming of volatiles from co-pyrolysis of lignite blended with corn straw over three different structures of iron ores. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 144, p. 104714, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104714>.

ZHAO, Z. et al. Model study of shaft injection of reformed coke oven gas in a blast furnace. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 11, p. 15048-15060, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02683>.

ZYMLA, V.; HONNART, F. Coke oven carbon deposits growth and their burning off. **ISIJ International**, v. 47, n. 10, p. 1422-1431, 2007. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.1422>.

**APÊNDICE A – CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E OS RENDIMENTOS E
PROPRIEDADES DOS PRODUTOS DA COQUEIFICAÇÃO**

Tabela A1 – Coeficientes de correlação entre as propriedades de 7 carvões coqueificáveis e os rendimentos (R) e propriedades dos produtos obtidos na suas coqueificações individuais

Análise	Propriedade	R água	R coque	R coque prim.	R coque sec.	R coque (bs)	R alcatrão	I _{ar} alcatrão	R _{vol} COG	R _{mássico} COG	PCI COG	ρ COG	R _{mássico} H ₂	R _{mássico} CH ₄	R _{mássico} CO	R _{mássico} CO ₂	R _{mássico} CO _x	R _{mássico} C ₂ H _y
Imediata	MV	0,875	-0,950	-0,954	0,886	-0,997	0,851	0,841	0,421	0,990	0,947	0,977	-0,911	0,959	0,966	0,931	-0,982	0,959
	MV (bsic)	0,806	-0,990	-0,991	0,929	-0,992	0,920	0,795	0,441	0,992	0,946	0,976	-0,906	0,957	0,971	0,935	-0,987	0,962
	CF	-0,584	0,959	0,951	-0,907	0,870	-0,948	-0,607	-0,504	-0,990	-0,935	-0,966	0,882	-0,945	-0,983	-0,937	-0,995	-0,966
	Cz	-0,549	0,048	0,069	-0,024	0,282	0,106	-0,453	-0,215	-0,914	-0,900	-0,925	0,902	-0,914	-0,857	-0,848	-0,881	-0,870
Elementar (bsic)	C	-0,659	0,982	0,987	-0,972	0,950	-0,960	-0,765	-0,204	-0,970	-0,976	-0,984	0,971	-0,979	-0,938	-0,835	-0,924	-0,944
	H	0,813	-0,980	-0,974	0,890	-0,969	0,902	0,760	0,570	0,974	0,899	0,941	-0,841	0,921	0,965	0,964	0,995	0,937
	N	-0,322	-0,359	-0,364	0,479	-0,163	0,573	0,209	-0,704	-0,132	-0,039	-0,044	-0,114	-0,004	-0,245	-0,237	-0,250	-0,215
	S	0,570	-0,786	-0,777	0,736	-0,721	0,750	0,409	0,803	0,708	0,602	0,632	-0,473	0,616	0,770	0,812	0,813	0,711
	O	0,765	-0,922	-0,932	0,899	-0,958	0,843	0,788	0,148	0,959	0,983	0,980	-0,979	0,972	0,933	0,788	0,900	0,951
PCS	PCS (bsic)	-0,723	0,932	0,936	-0,887	0,945	-0,851	-0,697	-0,121	-0,952	-0,980	-0,976	0,976	-0,944	-0,920	-0,746	-0,874	-0,969
Petrográfica (imm)	Vt	-0,186	0,005	-0,007	0,048	-0,005	0,083	0,142	-0,457	0,015	0,039	0,079	-0,154	-0,003	-0,141	-0,074	-0,117	0,009
	Lp	-0,297	0,602	0,575	-0,453	0,507	-0,585	-0,291	-0,154	-0,460	-0,398	-0,463	0,415	-0,362	-0,372	-0,383	-0,389	-0,465
	It	0,462	-0,677	-0,639	0,473	-0,565	0,597	0,227	0,613	0,568	0,467	0,513	-0,384	0,459	0,599	0,552	0,597	0,579
	Rfm	-0,747	0,911	0,916	-0,858	0,941	-0,839	-0,834	-0,118	-0,942	-0,949	-0,967	0,968	-0,948	-0,884	-0,784	-0,869	-0,911
Outros parâmetros	Pr1 (f _{a,1})	-0,558	0,939	0,938	-0,930	0,859	-0,960	-0,637	-0,587	-0,928	-0,839	-0,891	0,780	-0,860	-0,902	-0,974	-0,962	-0,890
	Pr2 (f _{a,2})	-0,778	0,995	0,992	-0,929	0,976	-0,933	-0,769	-0,481	-0,991	-0,937	-0,970	0,891	-0,954	-0,976	-0,946	-0,994	-0,957
	Pr3 (δ)	-0,777	0,996	0,996	-0,940	0,984	-0,934	-0,778	-0,419	-0,995	-0,957	-0,982	0,919	-0,968	-0,978	-0,924	-0,986	-0,966
	Pr4 (cA)	-0,732	0,998	0,999	-0,957	0,973	-0,954	-0,773	-0,367	-0,993	-0,966	-0,987	0,936	-0,976	-0,972	-0,909	-0,976	-0,963

Rendimentos em base seca isenta de cinzas (bsic), exceto onde para R coque (bs) que está em base seca; Todos os coeficientes referentes ao rendimento e propriedades do COG foram calculados sem considerar os dados de AV4 devido à baixa consistência no balanço de massa (Tabela 5.6).

APÊNDICE B – BALANÇOS DE MASSA DOS CARVÕES COQUEIFICÁVEIS E ADITIVOS

Figura B1 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão AV1

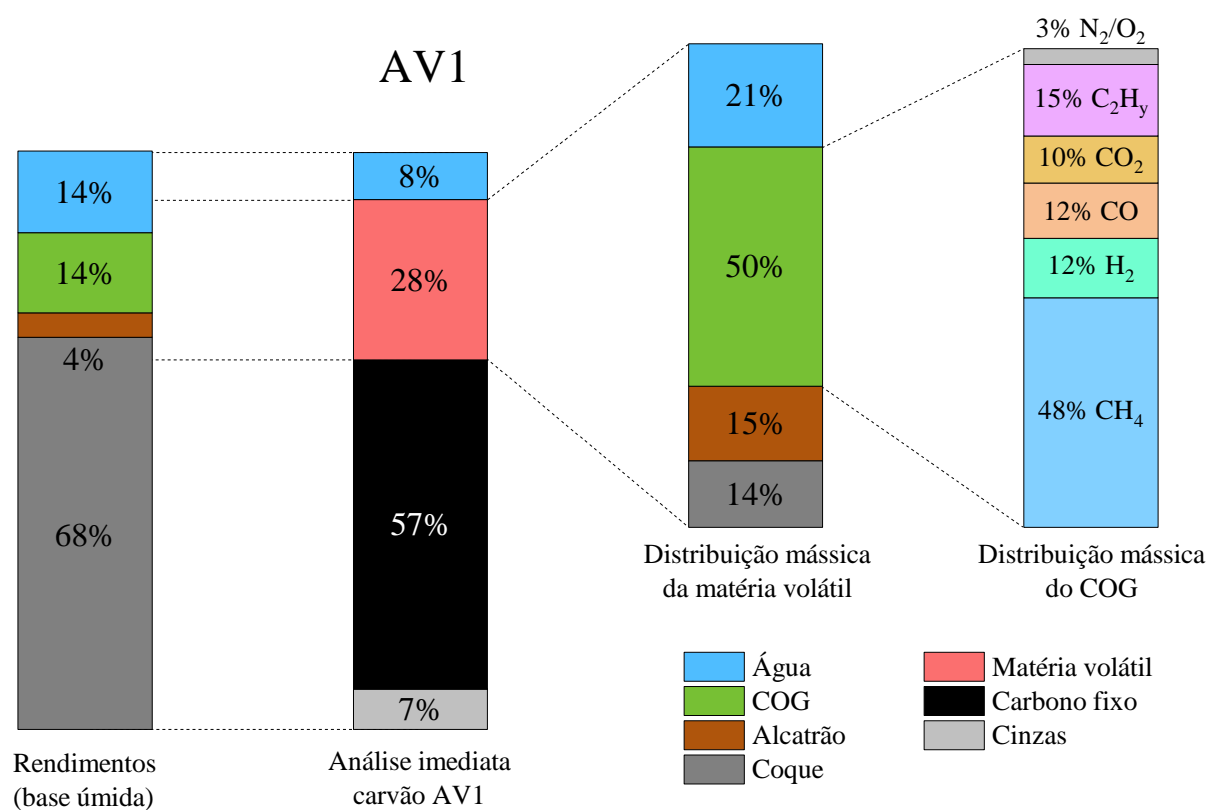


Figura B2 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão AV2

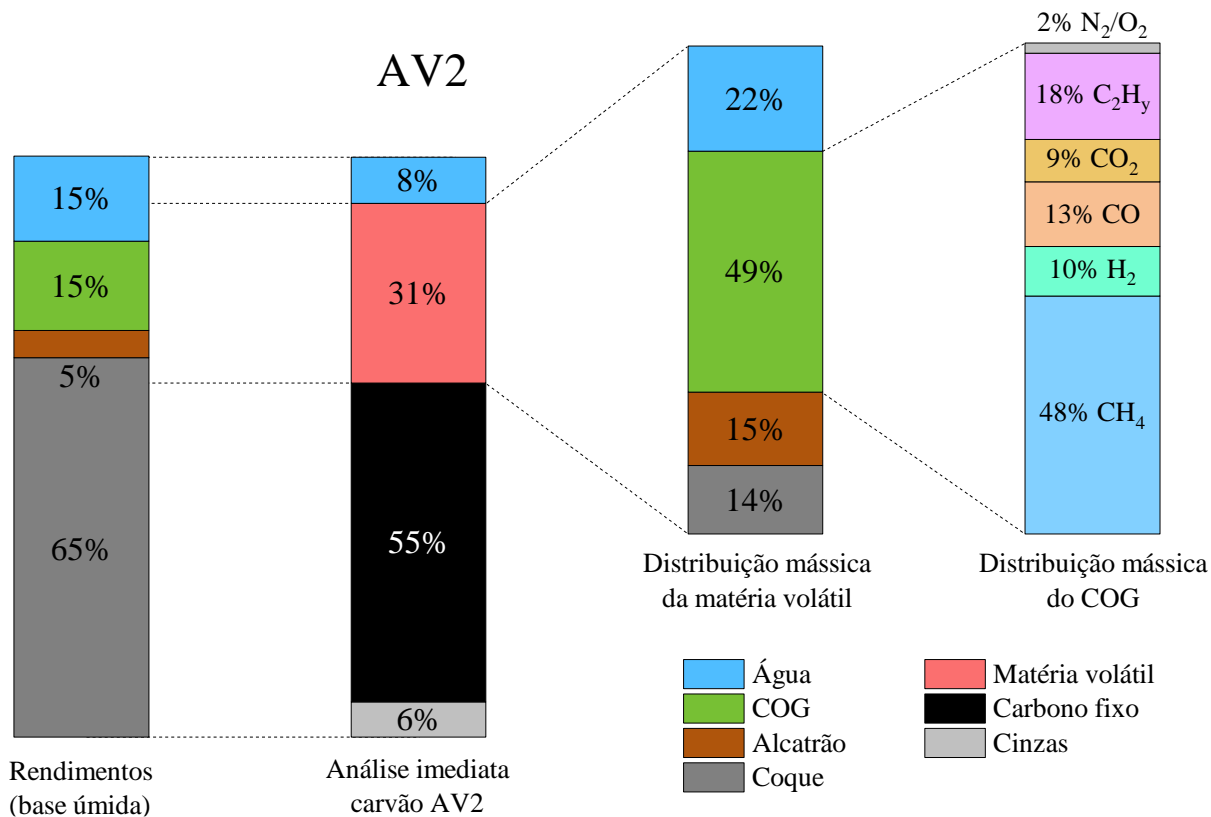


Figura B3 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão AV3

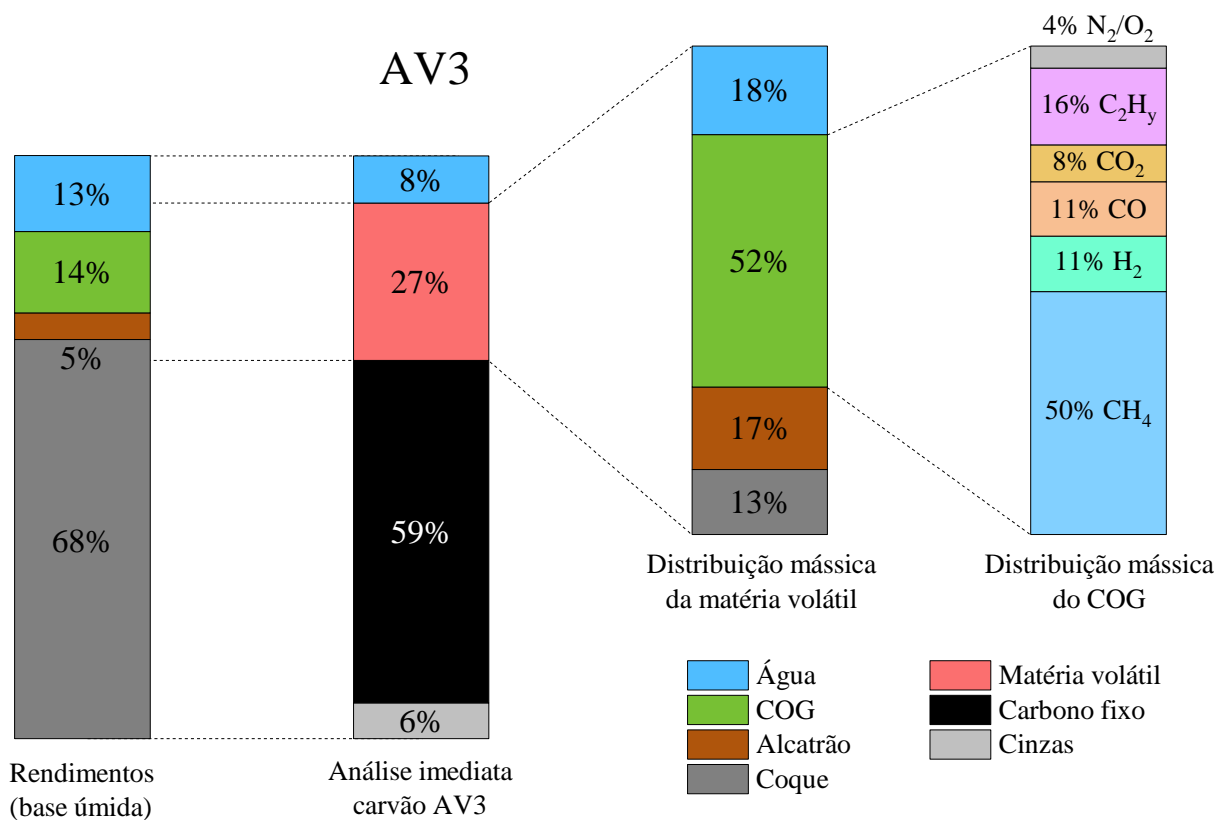


Figura B4 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão AV4

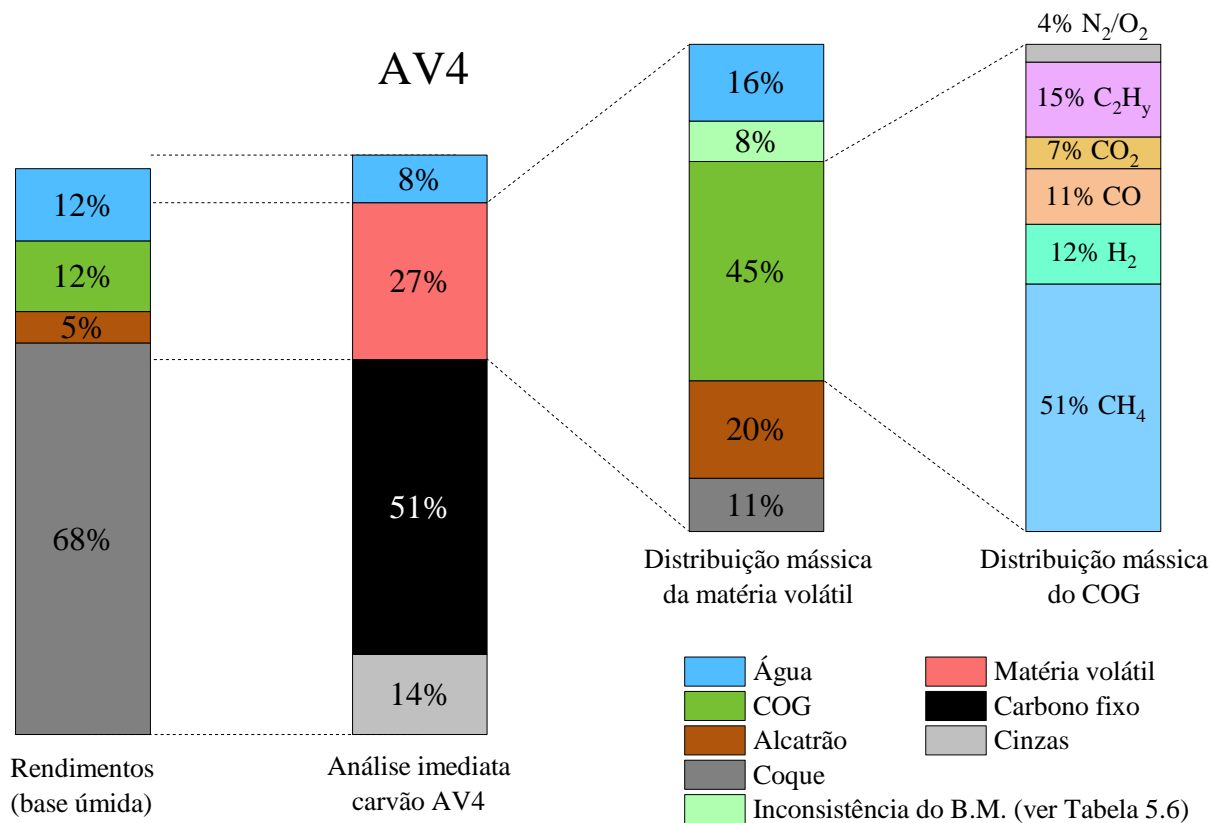


Figura B5 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão MV1

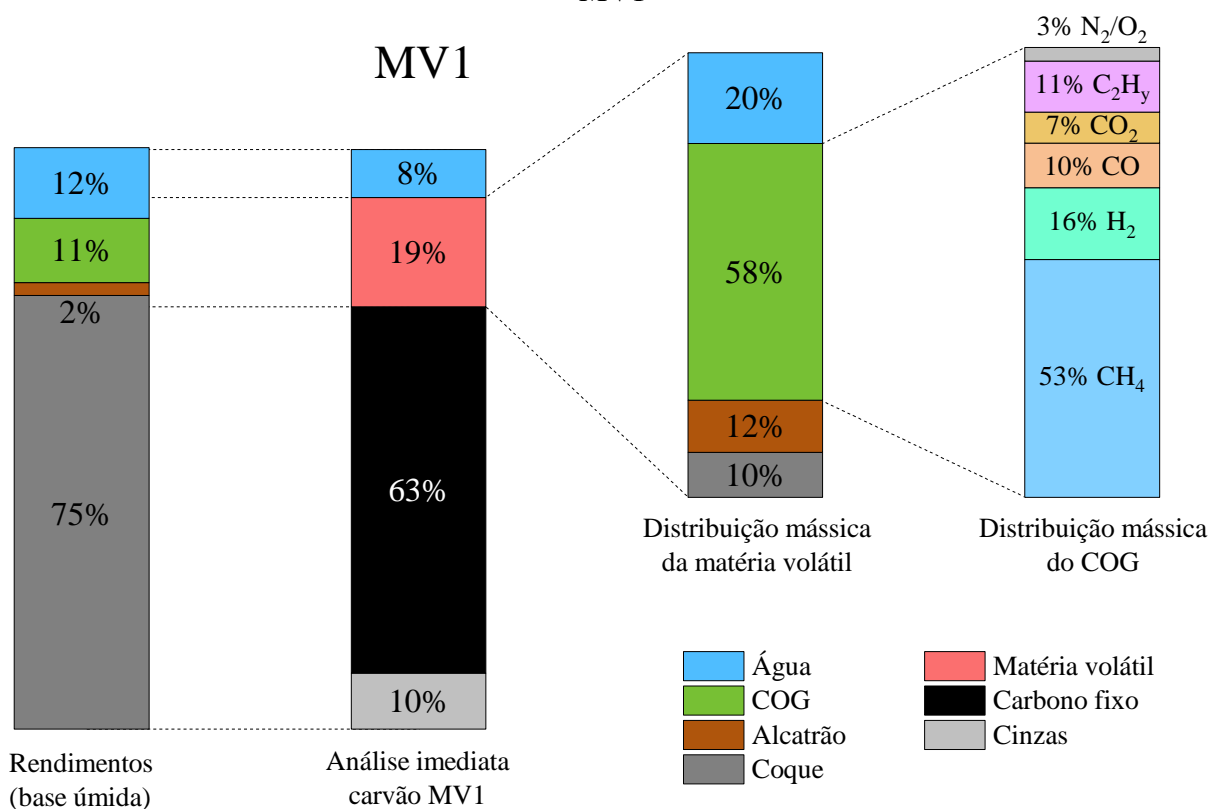


Figura B6 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão MV2

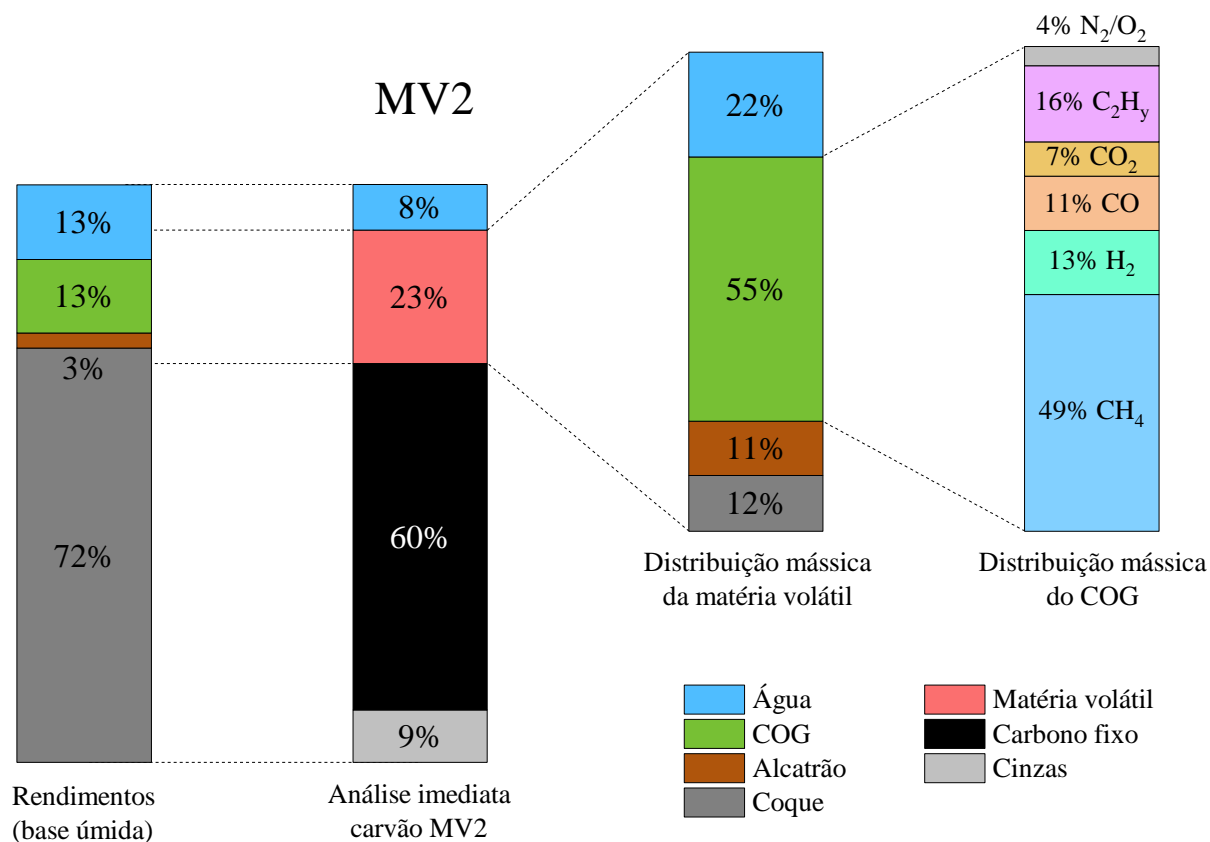


Figura B7 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o carvão MV3

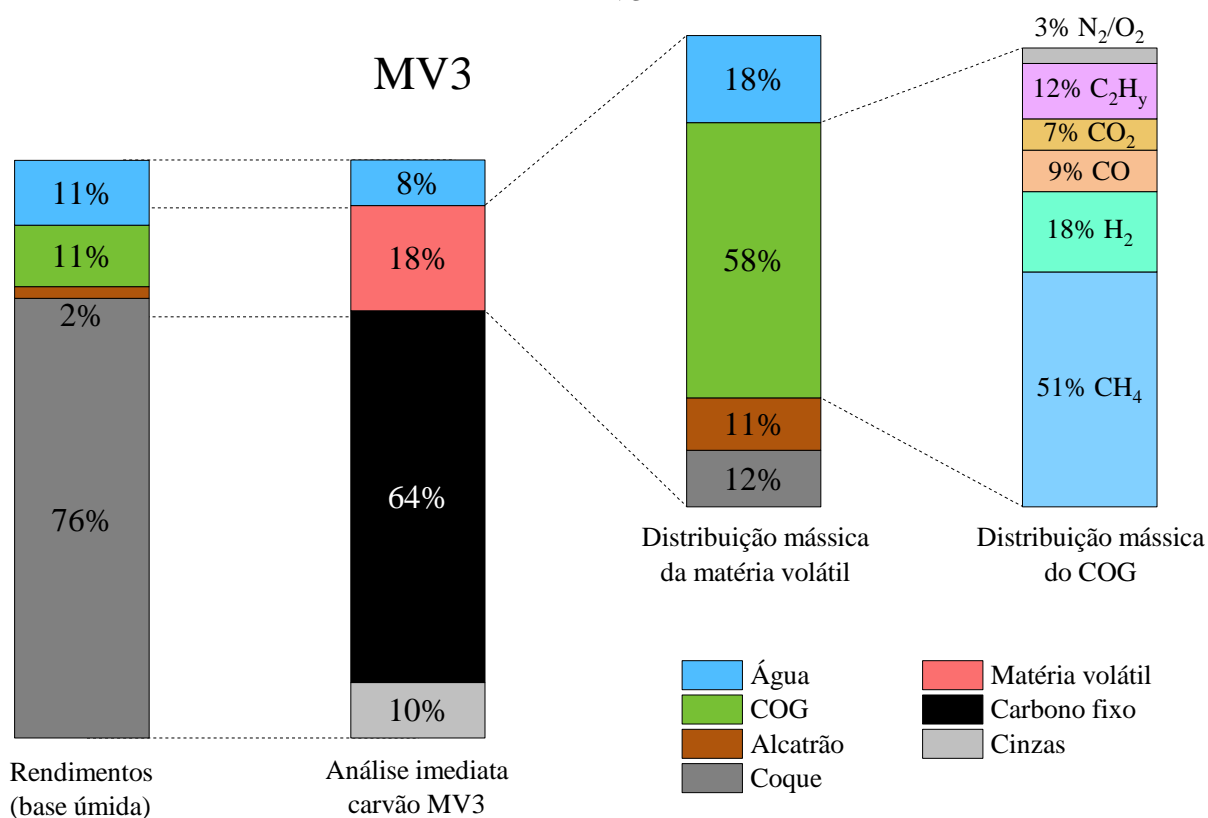


Figura B8 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o aditivo CVP

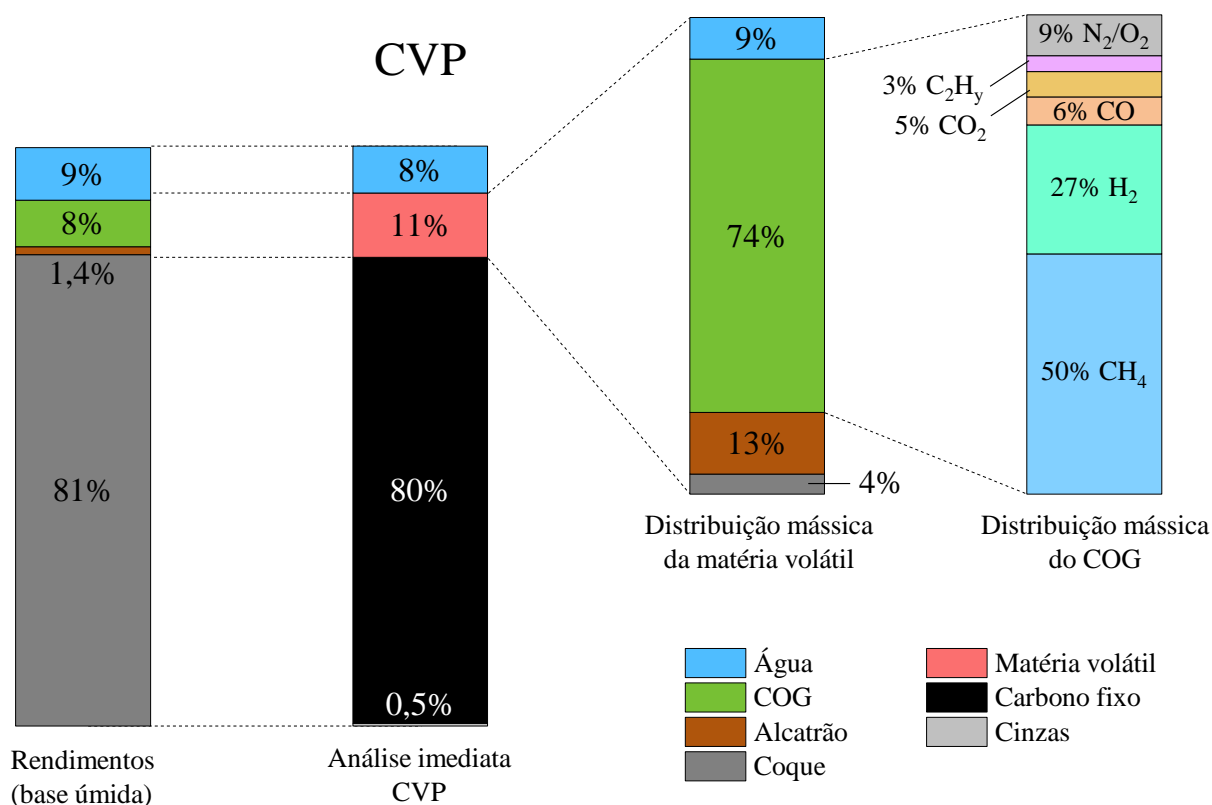


Figura B9 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o aditivo MCV

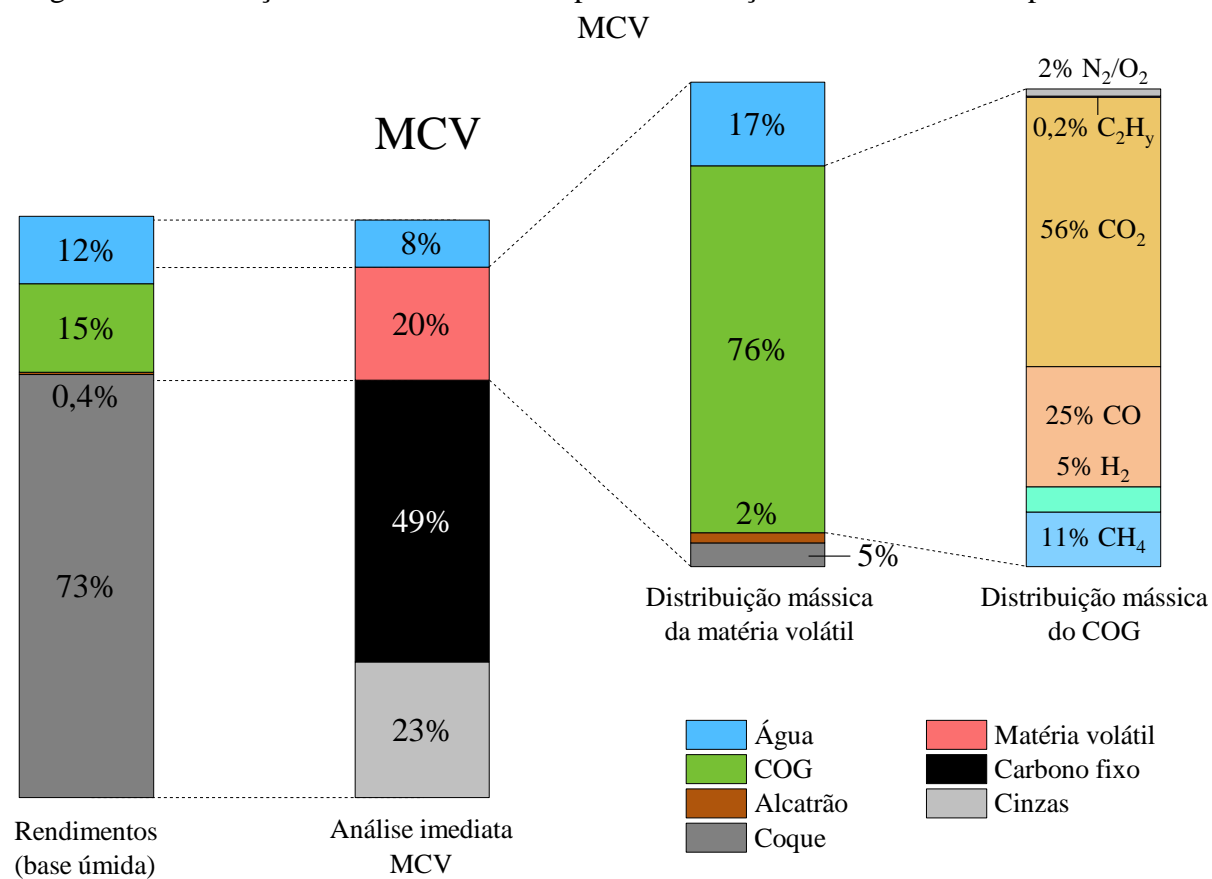
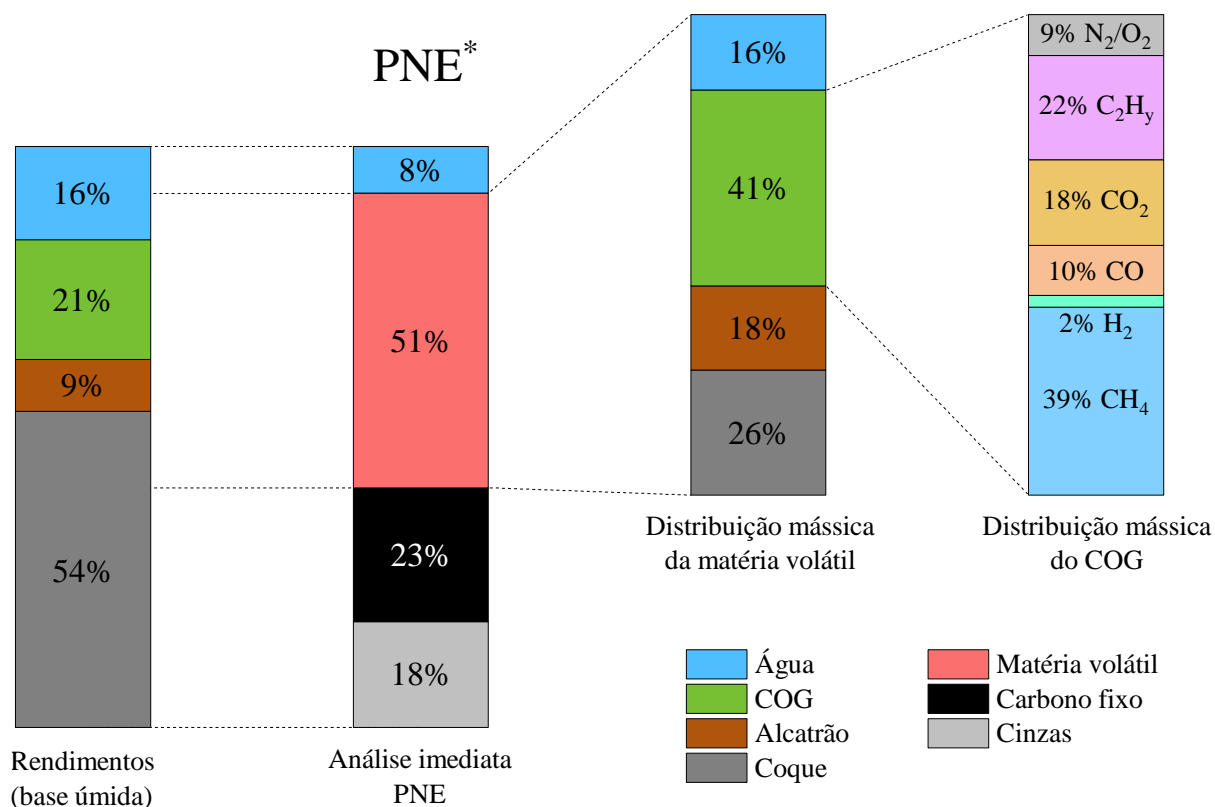


Figura B10 – Balanço de massa com ênfase para distribuição da matéria volátil para o aditivo PNE



*rendimentos calculados a partir da contribuição do aditivo no experimento 20PNE