

MICROESTRUTURA DO COQUE: DESENVOLVIMENTO DE ANÁLISE QUANTITATIVA VIA MICROSCOPIA ÓTICA ASSOCIADA A ANÁLISE DE IMAGEM*

Anderson Azevedo Agra¹
Bruno Deves Flores²
Anderson Nicolodi³
Guilherme Liziero Ruggio da Silva⁴
Antônio Cesar Faria Vilela⁵
Eduardo Osório⁵

Resumo

A resistência mecânica do coque metalúrgico está intimamente relacionada com a sua microestrutura, de forma que a posse de uma ferramenta metodológica para realizar a caracterização microestrutural é de grande valia. Nesse trabalho foi desenvolvido um algoritmo de análise de imagem que possibilite a obtenção dos parâmetros microestruturais de interesse do coque. Devido a heterogeneidade microestrutural do coque as melhores condições de granulometria das partículas de coque, número de amostras analisadas (plugs) e área de campo analisada de cada plug foram definidas. Coques laboratoriais produzidos com carvões de propriedades distintas foram caracterizados a partir da metodologia desenvolvida nesse trabalho. As propriedades dos carvões foram relacionadas com a microestrutura dos coques. A metodologia desenvolvida nesse trabalho possibilita a obtenção de parâmetros que podem ser relacionados com a resistência mecânica do coque em ensaio de tambor, para coques com composição não saturados em materiais inertes.

Palavras-chave: Coque metalúrgico; Microestrutura; Porosidade; Resistência mecânica.

COKE MICROSTRUCTURE: DEVELOPMENT OF QUANTITATIVE ANALYSIS VIA OPTICAL MICROSCOPY ASSOCIATED WITH IMAGE ANALYSIS.

Abstract

The mechanical strength of the metallurgical coke is closely related to its microstructure, so that a tool to characterize it is of great value. In this work an image analysis algorithm was developed that allows to obtain the microstructural parameters of coke. Due to the microstructural heterogeneity of the coke, the best conditions of coke particle size, the number of analyzed samples (plugs) and the field area analyzed for each plug were defined. Laboratory cokes produced with coals of different properties were characterized based on the methodology developed in this work. The properties of the coal parents were related to the microstructure of the cokes. The methodology developed in this work makes it possible to obtain parameters that can be related to the coke mechanical strength in drum test, for cokes with unsaturated composition in inert materials.

Keywords: Coke; Microstructure; Porosity; Mechanical Strength.

¹ Engenheiro, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Graduando em engenharia, Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

⁴ Doutor, Gerdau Ouro Branco, Ouro Branco, MG, Brasil.

⁵ Professor Dr., Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O coque metalúrgico é um material indispensável na fabricação de aço via alto-forno, rota que corresponde a 85,7% da produção brasileira de aço [1]. No alto-forno o coque atua como gerador de gases redutores para os óxidos do minério de ferro, combustível, agente carburante do ferro gusa e material estrutural [2]. Das funções citadas, o papel estrutural é considerado chave para o bom desempenho dos altos-fornos, visto que o coque suporta as camadas de minério de ferro e fornece um leito permeável a passagem de líquidos e gases. Dessa forma, é indispensável que coques produzidos para uso em altos-fornos possuam elevada resistência a degradação granulométrica. Essa resistência mecânica, por sua vez, está intimamente vinculada com a microestrutura do coque, a qual é definida como a distribuição espacial dos vazios (poros) e da matriz carbonosa.

A relação entre a qualidade e microestrutura do coque já foi explorada por muitos trabalhos, onde buscou-se entender a influência de diferentes parâmetros da microestrutura, tanto em relação a resistência mecânica, quanto em reatividade do coque [3-13]. Métodos de picnometria e porosimetria podem ser utilizados para avaliação da porosidade e obtenção da distribuição de tamanho de poros em coques metalúrgicos (porosimetria de Hg). No entanto, deve-se ressaltar que as informações adquiridas por essas análises são limitadas a uma faixa restrita de tamanho de poros, além de não ser obtido nenhum conhecimento sobre parâmetros importantes, tais como, forma de poros e espessura de parede. Em vista disso, pode-se obter uma caracterização mais completa da microestrutura do coque via microscopia ótica associada à análise de imagem. Atualmente não existe uma metodologia universalmente estabelecida para realizar a caracterização da microestrutura do coque. A dificuldade nessa caracterização consiste na heterogeneidade de parâmetros físicos, como a porosidade e densidade ao longo das distintas regiões do coque. Essa diferença microestrutural ocorre em função do gradiente térmico desenvolvido na massa de carvão durante a coqueificação, uma vez que a taxa de aquecimento na região próxima a parede aquecida é superior àquela desenvolvida no centro da carga. Estimasse que as regiões próximas as paredes do forno atingem a temperatura final de coqueificação em 6-8h, enquanto o centro da carga leva cerca de 13-14h [14]. Isso quer dizer que distintos fenômenos físico-químicos ocorrem simultaneamente em locais diferentes do material coqueificado, resultando nas diferenças físicas citadas. Trabalhos anteriores buscaram demonstrar essas diferenças nos parâmetros físicos observados ao longo do coque [9, 14].

Tendo isso em vista o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma ferramenta metodológica que permita avaliar a microestrutura de coques metalúrgicos a partir de microscopia ótica (MO) associada à análise de imagem (AI) de forma representativa e avaliar a sua relação com resistência mecânica do coque. Para isso, foi desenvolvido um algoritmo de análise de imagem que possibilite a obtenção dos parâmetros microestruturais de interesse do coque. As melhores condições de granulometria das partículas de coque, número de amostras analisadas (plugs) e área de campo analisada de cada plug foram definidas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Coques de estudo

Foram produzidos coques a partir de 4 carvões individuais e 2 misturas com propriedades distintas, visando gerar coques com microestrutura porosa diversas. A

Tabela 1 apresenta as propriedades dos carvões e misturas utilizadas na produção dos coques de estudo. O processo de coqueificação foi realizado em escala laboratorial [22].

Tabela 1. Caracterização dos carvões e misturas utilizados para produção dos coques laboratoriais.

| Nomenclatura dos coques | Carvões | MV (bs) | Cinzas (bs) | CFIX (bs) | Rm | Vit (%vol) | Lip (%vol) | Ine (%vol) | MM (%vol) | IP (°C) | log MF (ddpm) |
|-------------------------|---------|---------|-------------|-----------|------|------------|------------|------------|-----------|---------|---------------|
| C _{A1} | A1 | 35,9 | 7,5 | 56,6 | 0,91 | 77,0 | 2,8 | 13,0 | 7,2 | 103 | 4,7 |
| C _{A2} | A2 | 34,3 | 6,8 | 58,9 | 0,84 | 74,6 | 9,6 | 11,4 | 4,4 | 84 | 4,1 |
| C _{B1} | B1 | 20,5 | 9,6 | 70,0 | 1,16 | 58,0 | 0,0 | 32,0 | 10,0 | 44 | 0,5 |
| C _{B2} | B2 | 20,6 | 9,5 | 69,9 | 1,21 | 75,4 | 0,4 | 17,0 | 7,2 | 77 | 2,5 |
| C _{C1} | C1 | 25,2 | 8,8 | 66,0 | 1,02 | 72,8 | 0,8 | 18,8 | 7,6 | 78 | 2,4 |
| C _{C2} | C2 | 21,0 | 6,5 | 72,5 | 1,12 | 53,6 | 3,0 | 32,6 | 10,8 | 78 | 2,5 |

*MV = Material volátil; CZ = Cinzas; C Fix = Carbono Fixo, bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinzas; % vol = percentual volumétrico; Rm = refletância média da vitrinita; Vit = vitrinita; Lip = liptinita; Ine = inertinita; MM = matéria mineral; IP = intervalo plástico; MF = Máxima Fluidez; ddpm = dial por minuto.

Preparação de amostras para microscopia

Os coques foram cominuídos em 3 faixas granulométricas distintas (0,5-1 mm, 2,73-6,5 mm e 19-22,4 mm) para estudo do efeito do tamanho de partícula sobre os parâmetros microestruturais do coque. As partículas de coques foram inseridas em molde de silicone (\emptyset 30 mm) juntamente com resina epóxi bisfenole endurecedor poliamina alifática em proporção volumétrica de 5:1, respectivamente. A cura da resina foi realizada em dessecador sob vácuo, visando facilitar a penetração da resina nos poros do coque. O tempo de cura foi de aproximadamente 12 horas. A obtenção de superfícies polidas de coque foi realizada a partir do lixamento (lixas de granulometria 80, 180, 400, 600 e 1200) e polimento (uso de pano de veludo com suspensão de alumina 0,5 e 0,03 μ m) dos plugs gerados. A sequência de lixamento/polimento foi realizada em politriz universal, modelo Aropol E-200.

Obtenção e composição das imagens via microscopia ótica

A captura das imagens foi realizada em microscópio ótico Leica DM6000 M utilizando lente ocular com magnificação de 10x e lente objetiva com magnificação de 5x, totalizando um aumento de 50x. As imagens obtidas têm dimensões de 2500x1800 μ m com resolução de 0,544 pixels/ μ m. Com objetivo de avaliar diferentes áreas de coque para a análise das imagens utilizou-se da estratégia de tirar diversas fotos em sequência do plano X-Y com auxílio de uma mesa motorizada. Dessa forma as imagens foram capturadas de maneira a possibilitar posteriormente a montagem. A montagem das imagens foi realizada utilizando o Software adobe photoshop conservando a resolução das imagens individuais.

Ensaio de resistência mecânica em tambor tipo "I"

Para realização do teste utilizou-se um tambor tipo "I" com as mesmas características do tambor utilizado para a realização do teste padrão de CSR (ASTM 5341). Utilizou-se uma amostra de 200 g de coque com granulometria entre 19 e 22,4 mm, a qual foi submetida a 600 revoluções. Após passar pelo teste no tambor, o coque foi peneirado em malha de seção quadrada, com dimensão de 9,5 mm. O índice, denominado nesse trabalho como I600, foi determinado a partir da relação entre a massa retida na peneira de 9,5 mm e a massa inicial antes do teste de tambor vezes cem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Desenvolvimento do algoritmo de análise de imagem

Para análise das imagens obtidas no microscópio ótico foi utilizado o software ImageJ. A obtenção dos parâmetros de interesse da microestrutura do coque é realizada através de uma sequência de comandos no programa. Essa sequência de comandos foi gravada em uma macro, facilitando o acesso e automatizando o processo. Na Figura 1 é apresentado esquematicamente as etapas do algoritmo para a análise das imagens:

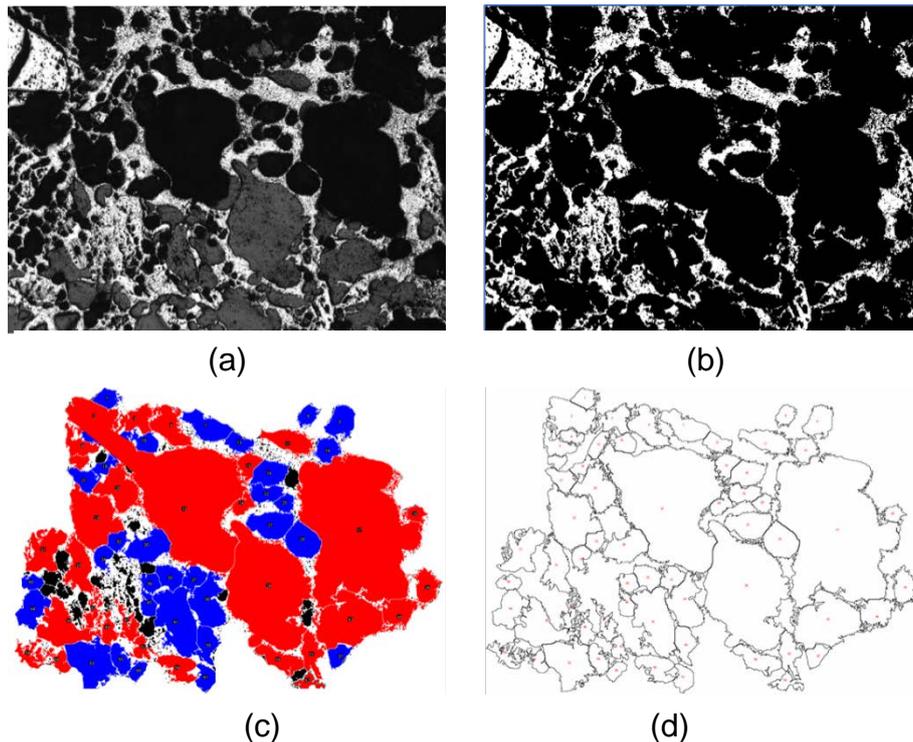


Figura 1. Representação dos passos da análise de imagem dos coques.

Entrada da imagem: a região de coloração mais clara na Figura 1a corresponde ao material carbonoso (parede do coque) e regiões em cinza e preto representam os poros, com e sem preenchimento de resina, respectivamente.

1) *Segmentação por Threshold*: utilizou-se essa ferramenta para separação do primeiro plano (matriz carbonosa do coque) e plano de fundo (região porosa do coque). A divisão dessas classes é alcançada pela segmentação do histograma de intensidade dos pixels que representam a imagem, em um determinado valor. Assim a região representada por pixels com valor de intensidade maior que o definido será atribuída a uma classe, enquanto as regiões representadas por pixels com intensidade menor que o valor definido, será atribuída à outra classe. Na Figura 1b é observado o resultado da segmentação Threshold da imagem da Figura 1a, na qual utilizou-se o valor de segmentação igual a 125. Portanto, as áreas ocupadas por pixels com valor de intensidade superior a 125 foram preenchidas por cor branca e representarão a matriz carbonosa do coque e as áreas ocupadas por pixels com intensidade inferior a 125 foram preenchidas por cor preta e atribuído a área dos poros.

2) *Segmentação por Watershed*: é um método baseado em mapa de distâncias Euclidianas de imagens em visão computacional. Para o contexto da análise de imagens de microestrutura de coque essa segmentação será aplicada para conseguir definir os contornos dos poros a serem medidos. A partir dessa segmentação será definido se um poro com forma pouco circular, por exemplo, não é na realidade dois poros conectados. A Figura 1c apresenta as linhas de segmentação Watershed, onde os contornos dos poros que serão analisados são mostrados. Os poros que tocam a borda da figura não são analisados, visto que não são completamente revelados na imagem.

3) *Análise dos parâmetros da microestrutura e mapeamento de poros críticos*: distingue-se inicialmente dois tipos de medidas de microestrutura realizadas nesse trabalho. Análises para obtenção de parâmetros para a amostra como um todo (global) e as realizadas para cada poro (individuais). Os parâmetros de interesse na análise global da microestrutura são: (1) a porosidade, que é obtida pela relação entre área ocupada por pixels pretos (poros) e a área total da imagem analisada. (2) número de poros por mm², onde é contabilizado a quantidade de poros média presente em uma determinada área. (3) diâmetro equivalente médio, em que relaciona-se com o tamanho médio dos poros o diâmetro de um círculo perfeito com área equivalente. Os parâmetros de interesse para a análise dos poros individuais são: (1) diâmetro equivalente de cada poro específico, em que relaciona-se com a área do poro o diâmetro de um círculo perfeito com área equivalente. (2) circularidade, que é um fator vinculado com a forma dos poros, onde uma relação entre área e perímetro é utilizada. Esse parâmetro varia do valor 1 para um círculo perfeito à 0 para uma linha.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de interesse medidos na caracterização da microestrutura do coque, juntamente encontra-se uma representação de cada um desses. Os poros com área inferior a 8000 µm² (área equivalente a um círculo de aproximadamente 100 µm de diâmetro) não foram contabilizados na descrição da microestrutura do coque nesse trabalho, uma vez que os poros maiores que 100 µm são os mais influentes na resistência mecânica do coque [4,13].

Tabela 2. Parâmetros de microestrutura de coque avaliados na metodologia desenvolvida.

| Parâmetros | Representação | Descrição básica |
|--|---|--|
| Porosidade |  | Contagem da área ocupada por pixels pretos em relação a área total considerada |
| Número de poros por mm ² |  | Quantidade de poros medidos por uma determinada área da imagem |
| Diâmetro Equivalente (µm ²) |  | Diâmetro de um círculo perfeito que equivale a área do poro |
| Circularidade $C = \frac{4\pi \times A}{p^2}$ |  | Fator atrelado a forma do poro, que faz relação entre área e perímetro. Circularidade = 1 para círculos perfeitos. |
| Poros críticos por tamanho (%) |  | Percentual da área total de poros ocupada por poros com diâmetro equivalente superior a 300 µm |
| Poros críticos por forma (%) |  | Percentual da área de poros ocupada por poros com |

4) *Segmentação dos poros mais críticos a resistência mecânica do coque*: essa segmentação foi realizada com base em estudos que apontam que poros com diâmetro equivalente superior a 300 μm e circularidade inferior a 0,2 são mais nocivos a resistência mecânica do coque [3,5,6]. A Figura 1d mostra a segmentação da microestrutura do coque, onde as regiões em branco representam as paredes do coque, azuis poros de tamanho e forma regular e vermelho poros críticos pelos critérios citados. As regiões em preto são áreas não analisadas.

3.2 Otimização das condições para análise de microestrutura do coque

Efeito do tamanho da área analisada

Devido à alta heterogeneidade microestrutural do coque, torna-se necessária a avaliação da área a ser investigada para correta caracterização dos parâmetros apresentados na Tabela 2. Dessa forma, considera-se que o ideal é definir a menor área a ser analisada que forneçam resultados com baixa variação e boa representatividade. Na Tabela 3 é apresentada a caracterização microestrutural do coque C_{C1} realizada em imagens com área total variando entre 4,9 a 95,7 mm^2 . As variações percentuais dos diferentes parâmetros foram calculadas sempre em relação a maior área medida (95,7 mm^2). Observa-se que, em geral, quanto maior a área analisada menores são essas variações. As maiores variações concentram-se em áreas inferiores a 15,4 mm^2 , uma vez que a quantidade de poros periféricos tem maior importância quanto menor a área de análise. Quando a área analisada é muito pequena o problema consiste nos poros localizados na borda das imagens. Como esses poros não estão completamente revelados na imagem, eles não podem ser considerados na análise, visto que não se sabe ao certo o seu tamanho e forma. Dessa forma, em uma única imagem (2500x1800 μm) a quantidade de poros periféricos tem grande importância. A partir de 35,7 mm^2 as variações nos parâmetros de número de poros por área e diâmetro equivalente diminuem significativamente. No entanto, a variação da porosidade permanece relativamente elevada, se estabilizando a partir do uso de imagens com ao menos 56,7 mm^2 . Além disso, o uso de imagens com área de ao menos 56,7 mm^2 permitem também que transições entre regiões derivadas de macerais inertes (RDMI) reativos (RDMR) possam ser visualizadas com clareza. Imagens com tamanho superior podem ser também utilizadas, mas demandam maior tempo e recursos para análise. Portanto, imagens com área de 56,7 mm^2 apresentam condições ótimas para a caracterização da microestrutura do coque.

Tabela 3. Parâmetros de microestrutura em função da área de plug analisada.

| Área medida (mm^2) | Número de poros (mm^2) | | Porosidade (%) | | Deq. médio (μm) | |
|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|----------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | Valor | Variação (%) | Valor | Variação (%) | Valor | Variação (%) |
| 4,9 | 16,7 | 2,1 | 68,9 | 6,7 | 206 | 4,1 |
| 15,4 | 18,1 | 5,9 | 69,1 | 6,9 | 207 | 3,2 |
| 35,7 | 17,5 | 2,3 | 67,7 | 4,9 | 214 | 0,2 |
| 56,7 | 17,5 | 2,6 | 65,8 | 2,1 | 212 | 1,1 |
| 75,9 | 17,3 | 1,1 | 64,5 | 0,0 | 212 | 1,1 |
| 95,7 | 17,1 | 0,0 | 64,4 | 0,0 | 214 | 0,0 |

Efeito do tamanho de partícula do coque

A caracterização da microestrutura do coque C_{C1} foi realizada a partir de três granulometrias distintas 0,5-1,0, 2,73-6,5 e 19,0-22,4 mm e da análise de 10 plugs

para cada tamanho de partícula. Observa-se na Tabela 4 que o tamanho de partícula do coque tem forte influência sobre os parâmetros microestruturais do coque. De modo geral, o uso de maiores tamanhos de partícula resulta em aumento de porosidade, número de poros por mm^2 , diâmetro equivalente médio e nos percentuais de poros críticos, quer seja por tamanho ou forma. A Figura 2 ilustra a redução da quantidade de poros críticos com a diminuição do tamanho de partícula analisado. Isso ocorre devido as partículas com tamanho superior preservarem em maior magnitude as características microestruturais originais do coque, as quais são parcialmente reduzidas em partículas menores devido a fragmentação dos poros no processo de moagem. Isso está de acordo com os resultados obtidos por Nyathir [15]. Assim, embora menores tamanhos de partícula possam resultar em aumento de representatividade (maior diversidade de regiões do coque), a caracterização da microestrutura do coque deve ser realizada em partículas com maior tamanho. Logo, partículas típicas do ensaio de CRI/CSR com granulometria entre 19,0-22,4 mm apresentam as condições ótimas para a caracterização da microestrutura do coque. Esse tamanho de partícula apresenta como vantagem ainda o fato de já serem geradas rotineiramente para outros ensaios caracterização nas usinas siderúrgicas. Além disso, a automatização do processo de aquisição de imagens em microscópios óticos e posterior análise de imagens é facilitada para partículas de maior tamanho.

Tabela 4. Parâmetros de microestrutura em função do tamanho de partículas de coque analisado.

| Granulometria (mm) | Número de poros (mm^2) | Porosidade (%) | Deq médio (μm) | Poros críticos (% de área) | | | |
|--------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------------------|-------------|-------|-------|
| | | | | Deq > 300 μm | Circ. < 0,2 | Ambos | Total |
| 0,5-1,0 | 5,6 | 38,2 | 171,8 | 17,2 | 10,9 | 6,5 | 21,5 |
| 2,73-6,5 | 8,4 | 55,4 | 196,4 | 32,0 | 5,5 | 0,9 | 36,6 |
| 19,0-22,5 | 17,4 | 65,3 | 212,0 | 41,0 | 17,6 | 9,0 | 49,6 |

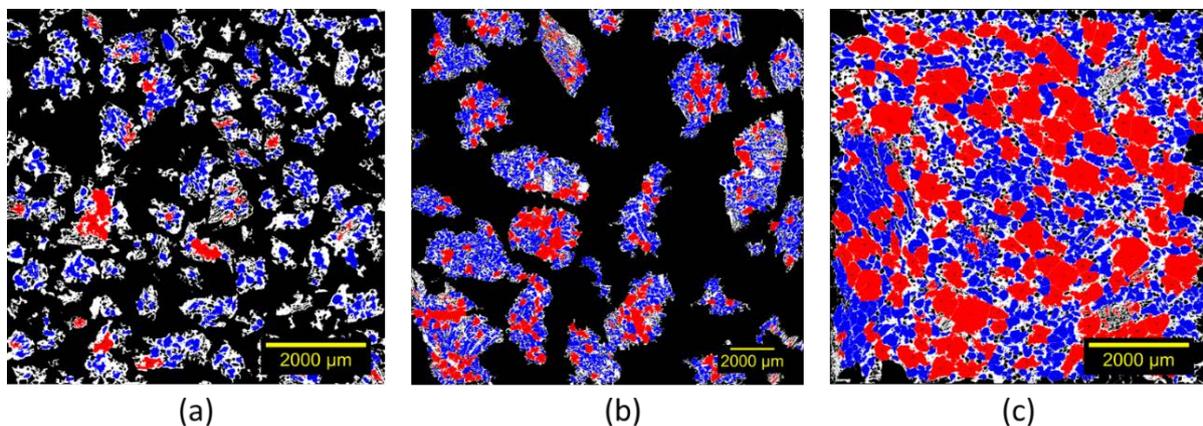


Figura 2. Mapeamento de poros críticos para diferentes granulometrias de coque analisado (a) 0,5-1,0 mm; (b) 2,73-6,5 mm e (c) 19,0-22,5 mm.

Efeito do número de plugs de coque

Assim como a adequação da área de amostra analisada e granulometria das partículas, é possível se otimizar o número de plugs a ser analisado para a caracterização microestrutural do coque. A Tabela 5 apresenta a caracterização microestrutural do coque C_{C1} de acordo com o número de plugs analisados, variando de 1 até 10. Nessa caracterização, os parâmetros anteriormente definidos de área da amostra analisada (56,7 mm^2) e granulometria (19,0 – 22,4 mm) foram mantidos fixos.

A variação dos parâmetros analisados foi sempre relacionada com o maior número de plugs analisado (dez). A variação relativa (erro) dos parâmetros microestruturais diminui com o aumento do número de plugs analisados. Contudo, nota-se que partir da análise de quatro plugs ocorre uma redução dos erros relativos a valores inferiores a 2,5%. Interessante destacar ainda que a análise de quantidades superiores de plugs não apresenta vantagens devido a uma relativa estabilização dos valores. Assim pode-se estabelecer que a análise de ao menos 4 plugs é suficiente para descrever a heterogeneidade do coque em relação aos parâmetros microestruturais. Para esse estudo adotou-se como padrão a análise de 5 plugs de coque. O uso do quinto plug representa uma pequena margem de segurança em relação ao valor ótimo.

Portanto, as condições ótimas para a análise da microestrutura de coques metalúrgicos foram estabelecidas em: área de análise igual a 56,7 mm², tamanho de partícula de 19-22,4 mm e número de plugs necessários igual a 5.

3.3 Caracterização microestrutural dos coques laboratoriais

Caracterização microestrutural dos coques

Os coques laboratoriais produzidos a partir dos carvões apresentados na Tabela 1 tiveram suas microestruturas caracterizadas através da metodologia apresentada nos tópicos anterior. O resultado dos parâmetros de microestrutura é apresentado na Tabela 6.

Tabela 5. Parâmetros de microestrutura em função do número de plugs de coque analisado.

| Número de amostras | Número de poros (mm ²) | | Porosidade (%) | | Deq. Médio (µm) | |
|--------------------|------------------------------------|--------------|----------------|--------------|-----------------|--------------|
| | Valor | Variação (%) | Valor | Variação (%) | Valor | Variação (%) |
| 1 | 15,5 | 10,2 | 74,4 | 14,3 | 239,3 | 12,1 |
| 2 | 16,5 | 4,2 | 63,6 | 1,4 | 213,1 | 0,5 |
| 3 | 15,9 | 7,6 | 65,3 | 1,2 | 220,2 | 3,8 |
| 4 | 16,9 | 1,7 | 65,3 | 1,3 | 215,1 | 1,4 |
| 5 | 17,1 | 0,5 | 64,4 | 0,1 | 212,5 | 0,2 |
| 6 | 17,5 | 1,9 | 63,6 | 1,4 | 209,1 | 1,4 |
| 7 | 17,5 | 1,8 | 63,9 | 0,9 | 209,8 | 1,1 |
| 8 | 17,7 | 2,8 | 63,2 | 1,9 | 207,8 | 2,0 |
| 9 | 17,3 | 0,7 | 63,0 | 2,2 | 209,1 | 1,4 |
| 10 | 17,2 | 0,0 | 64,5 | 0,0 | 212,0 | 0,0 |

Os coques dos carvões de alta matéria volátil (A1 e A2) apresentaram microestrutura com menores números de poros por área, resultado do maior tamanho dos seus poros (maior diâmetro equivalente). O coque C_{B1}, por sua vez, apresentou maior número de poros por área, conseqüentemente menor tamanho de poros. Esse coque também apresentou a microestrutura menos porosa entre os coques individuais analisados (55,4%). O coque C_{B2} apresentou porosidade e tamanho médio de poros intermediário entre os coques dos carvões de alto voláteis e o C_{B1}. O coque produzido a partir da mistura de carvões C1 apresentou porosidade maior que os coques dos carvões de média material volátil, porém inferior à dos carvões de alto volátil. O tamanho médio dos poros, no entanto apresentou-se intermediário entre os carvões de médio volátil analisado, com diâmetro equivalente de 212,5 µm. Já o coque C_{C2} apresentou a menor porosidade entre todos os coques analisados. O tamanho médio dos poros desse coque apresentou-se semelhante ao coque da mistura de carvões C_{C1}, com diâmetro equivalente 211,0 µm.

Tabela 6. Caracterização microestrutural dos coques laboratoriais avaliados.

| Coques | N. Poros (mm ²) | Porosidade (%) | Dia. Equi (µm) | Número (%) | | | Área (%) | | |
|-----------------|-----------------------------|----------------|----------------|-------------|-------------|----------------|-------------|------------|----------------|
| | | | | Deq> 300 µm | Circ. < 0,2 | Total Críticos | Deq> 300 µm | Circ.< 0,2 | Total Críticos |
| C _{A1} | 12,0 | 69,1 | 260,5 | 21,1 | 3,3 | 23,4 | 62,5 | 5,3 | 63,6 |
| C _{A2} | 12,0 | 68,7 | 254,5 | 15,9 | 3,5 | 18,5 | 61,7 | 3,9 | 63,0 |
| C _{B1} | 15,9 | 55,4 | 204,9 | 8,6 | 18,0 | 23,4 | 33,0 | 27,4 | 47,8 |
| C _{B2} | 15,5 | 61,0 | 220,7 | 12,3 | 3,1 | 14,8 | 43,7 | 4,9 | 45,6 |
| C _{C1} | 17,2 | 65,0 | 212,5 | 10,6 | 10,9 | 19,4 | 40,8 | 16,0 | 48,1 |
| C _{C2} | 14,1 | 52,4 | 211,0 | 11,0 | 26,0 | 33,7 | 43,8 | 28,4 | 58,6 |

Na Tabela 6 é apresentado também a caracterização dos poros críticos, determinado pelos critérios citados anteriormente (Tabela 2). Na tabela podem ser encontrados a porcentagem numérica e volumétrica (área) desses poros. Os coques com maior percentual volumétrico de poros críticos são C_{A1} e C_{A2}, sendo seus valores 63,3 e 63,0%, respectivamente. Nota-se que para ambos a maior contribuição para esses poros críticos ocorre por poros de área excessiva onde 21,1% para C_{A1} e 15,9% para C_{A2} dos poros são de tamanho excessivo. Os coques de média matéria volátil, C_{B1} e C_{B2}, apresentaram os menores percentuais volumétricos ocupado por poros críticos sendo eles 47,8 e 45,6%, respectivamente. A maior quantidade de poros críticos para do coque C_{B1} se dá por baixa circularidade, 18,0%, frente a 8,6% de ocorrências por tamanho. Para o coque produzido a partir do carvão B2, no entanto, ocorre o contrário, onde 12,3% das ocorrências é por tamanho excessivo, enquanto apenas 3,1% dos casos é por circularidade demasiadamente baixa. A análise microestrutural dos coques de misturas C_{C1} e C_{C2} mostrou que esses coques possuem percentual volumétrico ocupado por poros irregulares intermediário entre os coques individuais de média e alta matéria volátil. No entanto, vale ressaltar que enquanto a ocorrência desses poros críticos para o coque C_{C1} é praticamente a mesma nos critérios de tamanho e forma (10,6% tamanho excessivo e 10,9% baixa circularidade), para o coque C_{C2} a ocorrência de poros críticos por forma é mais de duas vezes a ocorrência por tamanho excessivo, 26,0% por forma frente a 11,0% por tamanho.

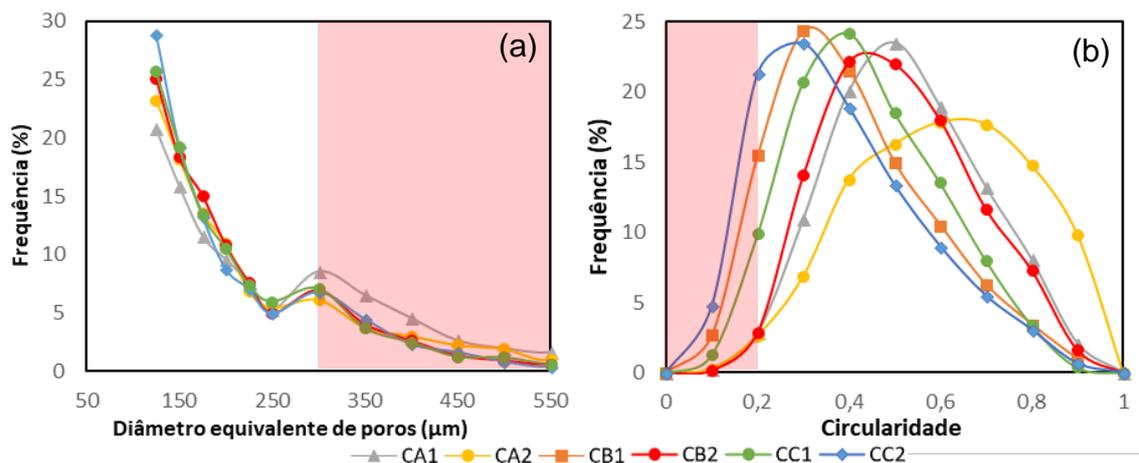


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros (diâmetro equivalente) e circularidade dos coques analisados

Na Figura 3 são apresentadas as distribuições de tamanho (a) e circularidade (b) dos coques avaliados, onde a região em que se situam os poros críticos foi destacada. A Figura 4 ilustra o Mapeamento dos poros críticos, no qual as regiões em branco representam as paredes do coque, azul poros de tamanho e forma regular, vermelho poros críticos a resistência mecânica pelos critérios mencionados e as regiões em preto são áreas não analisadas. Os coques C_{A1} e C_{A2} apresentam

alta concentração de poros de grande tamanho, porém com as maiores circularidades. Os coques C_{B1} e C_{C2} possuem altas concentrações de poros de pequeno diâmetro equivalente, porém de baixa circularidade. No mapeamento desses coques também podem ser distinguidos os componentes inertes pelo seu relevo e bordas com ângulos retos, típico de materiais não fundidos. Os coques C_{B2} e C_{C1} possuem menor concentração de poros críticos, isso pode ser observado nas distribuições de diâmetro equivalente e circularidade na Figura 3 e pelo maior predomínio da região azul nos mapeamentos da Figura 4.

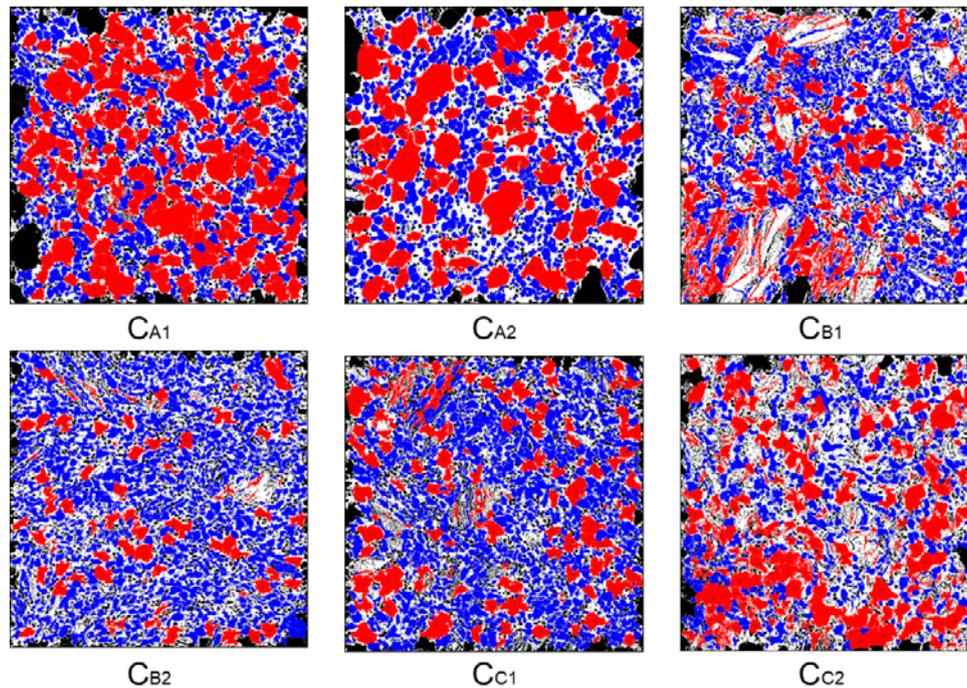


Figura 4. Mapeamento dos poros críticos dos coques analisados.

3.4 Relação entre a microestrutura do coque e as propriedades dos carvões

Uma interpretação para esses resultados pode ser realizada a partir do comportamento termoplásticos dos carvões de origem desses coques. Conforme apresentado na Tabela 1 os carvões A1 e A2 possuem propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas. Estudos que buscaram relacionar termoplaticidade de carvões individuais e qualidade de coque mostram que os carvões com fluidez superior a 1000 ddpm não produzem coques com resistência mecânica adequada, devido a excesso de plasticidade estar associado a formação de microestrutura demasiadamente porosa e com poros grandes [16-17]. Outra perspectiva pode ser encontrada do ponto de vista do conteúdo ideal de inertes (*composition balance index - CBI*) que os carvões devem dispor para otimizar a resistência mecânica [18]. Os carvões A1 e A2 apresentam CBI com valor de 0,5 e 0,6, respectivamente. Segundo esse modelo de Shapiro e Gray, carvões com $CBI < 1$ apresentam baixa resistência mecânica por escassez de inertes na sua composição, resultando em matriz com microestrutura inadequada devido a porosidade e tamanho de poros elevados.

Em contraste aos coques produzidos a partir dos carvões de alta matéria volátil e elevada fluidez, o coque C_{B1} , produzido a partir de um carvão de médio volátil, e que

possui poucas propriedades termoplásticas (Tabela 1), apresenta a mais baixa porosidade entre os coques de carvões individuais do estudo. Isso se deve ao elevado conteúdo do grupo maceral da inertinita presente na composição maceral desse carvão. Os macerais desse grupo não colaboram para a produção de metaplasto no processo de coqueificação e ainda atuam adsorvendo o mesmo que está presente no sistema. Como consequência ocorre redução significativa da plasticidade [19-20]. Pelo prisma do índice de inertes, observa-se que o carvão B1 apresenta valor do CBI de 2,4. Coques de carvões com $CBI > 1$ costumam apresentar microestrutura inadequadas para resistência mecânica, devido à presença excessiva de materiais inertes. Isso leva a excesso de interfaces entre a matriz e esses inertes, reduzindo significativamente a resistência mecânica do coque [4,21].

A caracterização da microestrutura do coque produzido a partir do carvão B2 apresentou os melhores valores dos parâmetros analisados. Essa boa qualidade microestrutural pode ser relacionada com as propriedades desse carvão, conforme já foi avaliado em trabalhos anteriores carvões com valor de fluidez em plastometria entre 200 e 1000 ddpm produzem, individualmente, coques de boa qualidade [16-17]. Além disso, esse carvão apresenta o índice de inertes (CBI) mais próximo do ideal entre os carvões individuais selecionados para esse estudo, com valor de 1,2. Por último, para as misturas (C1 e C2), observa-se na Tabela 1 que ambas apresentam valor de fluidez no intervalo citado como ideal. A grande diferença entre essas misturas, portanto, consiste na quantidade de materiais inertes presentes na composição dos mesmos. Enquanto a mistura C1 apresenta na sua composição petrográfica 18,8% referente a materiais inertes/aditivos e mais 7,6% de matéria mineral, a mistura C2 possui 32,6% referente a inertes/aditivos e 10,8% a matéria mineral, resultando, dessa forma, em valores de índice CBI distintos. A mistura de carvões C1 possui CBI próximo a unidade (1,1), já a mistura C2 apresenta CBI 2,6. Conforme as interpretações já apresentadas anteriormente, identifica-se que o carvão com $CBI >$ tem excesso de inertes na sua composição.

3.5 Relação entre a microestrutura do coque e resistência mecânica

Diversos trabalhos buscaram relacionar resistência mecânica com parâmetros de microestrutura. A partir desses trabalhos diversas relações foram tentadas e muitos avanços nesse sentido já foram alcançados desde os primeiros trabalhos de microestrutura realizados por Patrick e Stacey [10] até os mais atuais [4-6]. No entanto, visando as primeiras tentativas de relação dos parâmetros obtidos pela metodologia desenvolvida e resistência mecânica, propõem-se avaliar a relação entre o volume de poros críticos obtidos na caracterização dos coques e o índice de tamboramento I600. Essas relações foram realizadas e são apresentadas na Figura 5.

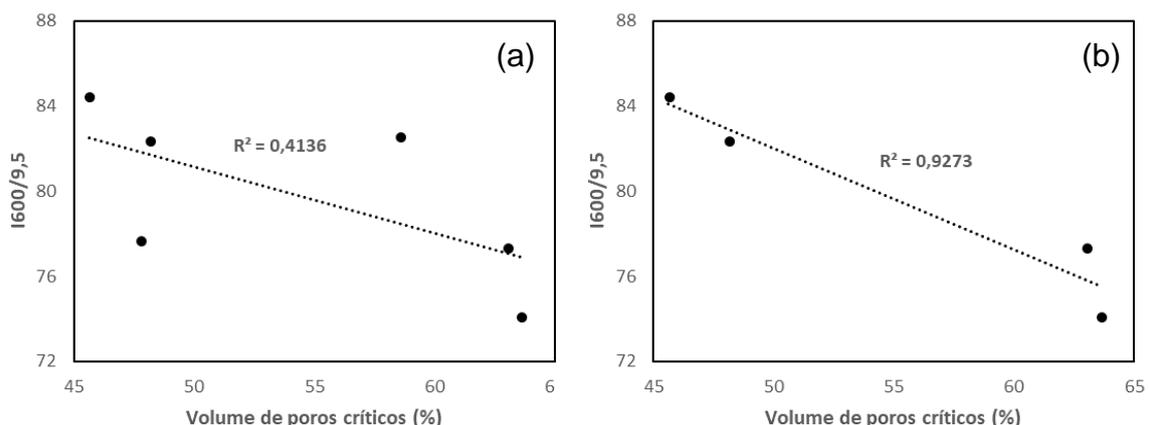


Figura 5. Relação entre o volume de poros críticos e índice de Tambor I600/9,5 para (a) todos os coques avaliados e (b) apenas para os coques com materiais inertes na composição maceral inferior a 30%.

Na Figura 5a foram relacionados para todos os coques produzidos o volume dos poros críticos e o índice I600. Obteve-se um R^2 baixo, sendo pouco confiável, portanto, fazer quaisquer correlações a partir disso. No entanto, olhando com mais cuidado podemos realizar uma distinção entre os coques avaliados. A Figura 5b apresenta as mesmas correlações, dessa vez apenas para aqueles coques produzidos a partir de carvões ou mistura com inertes (macerais inertes + aditivos inertes + matéria mineral) inferior a 30%. Exclui-se, portanto, o coque C_{B1} e C_{C2} . Observa-se, dessa vez, que o valor do R^2 obtido foi maior que 0,9.

Assim a metodologia desenvolvida nesse trabalho se apresenta adequada para a caracterização de coques que não estejam saturados de materiais inertes em sua composição. A matriz do coque, que é majoritária, é completamente caracterizada pelos parâmetros obtidas a partir da metodologia desenvolvida e descrita nesse trabalho. No entanto, para coques onde o volume de inertes nos carvões de origem é elevado, seja pela presença enriquecida de macerais do grupo da inertinita ou pela adição de materiais inertes, os efeitos de interface são extremamente importantes e não podem ser negligenciados. Tais efeitos já foram explorados em outros trabalhos [4,21]. Portanto, essa metodologia deverá receber o acréscimo dessas análises mais detalhadas de interface de inertes, visando a obtenção de uma metodologia que possa caracterizar todos coques, incluso os ricos em materiais inertes na sua composição.

5 CONCLUSÕES

Os resultados presentes nesse trabalho mostraram que a caracterização microestrutural de coques metalúrgicos com boa representatividade é possível a partir de microscopia ótica (MO) associado a análise de imagens (AI) em ImageJ. As melhores condições da área de campo analisada de cada plug, granulometria das partículas de coque e número de amostras analisadas (plugs) foram avaliadas, onde:

- A área de análise de 56,7 mm² mostrou-se como a mais adequada, utilizando imagens obtidas com magnificação de 50x em microscópio ótico.
- A granulometria das partículas de coque com granulometria entre 19,0 – 22,5 mm-
- Utilizando essas informações, foi possível avaliar que 5 plugs de coque são necessários para caracterização microestrutural representativa.

A aplicação da metodologia de caracterização de coque apresentada em coques laboratoriais de carvões com propriedades distintas (Tabela 1) mostrou que:

- Os coques provenientes de carvões de alta matéria volátil e alta fluidez (A1 e A2) produzem coques com microestrutura mais desfavorável para resistência mecânica, constituída de alta porosidade e poros grandes.
- O coque C_{B1} com alto conteúdo de macerais inertes e baixa fluidez apresentou baixa porosidade e tamanho de poros, no entanto com formas irregulares.

- O coque do carvão B2 de média fluidez apresenta o menor volume ocupado por poros críticos, e, portanto, com microestrutura mais favorável para resistência mecânica.
- Os coques provenientes das misturas (C1 e C2) apresentaram parâmetros microestruturais intermediários entre os carvões de alta e média voláteis. No entanto, devido a alto conteúdo de inertes, C2 apresenta grande número de poros de baixa circularidade.

A relação entre o volume ocupado por poros críticos e resistência mecânica em tambor (I600) mostrou-se excelente ($R^2 > 0,9$) para os coques com composição não saturados em inertes. Dessa forma, a metodologia fornece parâmetros para a caracterização da matriz do coque, no entanto os efeitos de interface de inertes devem ser acrescentados para enriquecimento da ferramenta.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem a Gerdau Usina Ouro Branco pelo fornecimento dos carvões importados, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro e aos bolsistas de iniciação científica Jamile Guarda e Gustavo Marques de Oliveira pelo auxílio nos ensaios realizados.

REFERÊNCIAS

- 1 IAB – Instituto Aço Brasil. Anuário Estatístico, 2016.
- 2 CHAIGNEAU, Renard; VANDER, Tim; WISE, Jennifer. Modern blast furnace ironmaking: an introduction. 2 ed. IJmuiden, 2009.
- 3 ANDRIOPOULOS, N. et al. Micro-properties of Australian Coking Coals. ISIJ International, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 1528–1537, 2003.
- 4 DONSKOI, Eugene et al. Novel optical image analysis coke characterisation and its application to study of the relationships between coke Structure, coke strength and parent coal composition. Fuel, [s. l.], v. 208, p. 281–295, 2017.
- 5 KUBOTA, Yukihiro et al. Quantitative Evaluation of Relationship between Coke Strength and Pore Structure. Tetsu-to-Hagane, [s. l.], v. 96, n. 5, p. 328–336, 2010.
- 6 MENG, Fanyu et al. Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. Powder Technology, [s. l.], v. 320, p. 249–256, 2017.
- 7 PATRICK, J. W. Microscopy of porosity in metallurgical cokes. Journal of Microscopy, [s. l.], v. 132, n. 3, p. 333–343, 1983.
- 8 PATRICK, J. W.; SIMS, M. J.; STACEY, A. E. The relation between the strength and structure of metallurgical coke. Journal of Physics D: Applied Physics, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 937–951, 1980.
- 9 PATRICK, J. W.; WALKER, A. Macroporosity in cokes: Its significance, measurement, and control. Carbon, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 117–123, 1989.
- 10 PATRICK, John W.; STACEY, Albert E. The strength of industrial cokes. 5. Influence of coke breeze in a coal charge on tensile strength of coke. Fuel, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 213–217, 1975.
- 11 SAITO, Yasuhiro et al. Effect of meso-scale pore structure on coke strength. Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy, [s. l.], v. 96, n. 4, p. 93–101, 2017.
- 12 SATO, Hiroshi; PATRICK, John W.; WALKER, Alan. Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. Fuel, [s. l.], v. 77, n. 11, p. 1203–1208, 1998.
- 13 YAMAMOTO, Tetsuya et al. Effect of Coke Pore Structure on Coke Tensile Strength before/after CO₂ Reaction and Surface-breakage Strength. Tetsu-to-Hagané, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 206–212, 2006.
- 14 PUSZ, S. et al. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes. International Journal of Coal Geology, [s. l.], v. 77, n. 3–4, p. 356–362, 2009.
- 15 NYATHI, Mhlwazi S.; MASTALERZ, Maria; KRUSE, Richard. Influence of coke particle size on pore structural determination by optical microscopy. International Journal of Coal Geology, [s. l.], v. 118, p. 8–14, 2013.
- 16 DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BARRIOCANAL, C. Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. International Journal of Coal Geology, [s. l.], v. 50, n. 1–4, p. 389–412, 2002.

- 17 MIYAZU, T.; OKUYAMA, Y.; FUKUYANAMA, T.; et al. The evaluations and design of blends using many kinds of coal for cokemaking. Internacional Iron and Steel Congress, Dusseldorf, 1974.
- 18 SCHAPIRO, N.; GRAY, R.J.; EUSNER, G.R. Recent Developments in Coal Petrography. Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Conference. 1961.
- 19 FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C.; DÍEZ, M. A.; et al. Importance of the textural characteristics of inert additives in the reduction of coal thermoplastic properties, 2010.
- 20 LOISON, Roger; FOCH, Pierre; BOYER, André. Coke: Quality and Production. 2nd Ed. Butterworths. Paris, 1989.
- 21 BARRIOCANAL, Carmen et al. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. Fuel Processing Technology, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 1–10, 1995.
- 22 FLORES, Bruno. D; Estudo do comportamento termoplástico do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina - Brasil) e sua influência no processo de coqueificação. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, Brasil. 2018.