

# RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DO CARVÃO BARRO BRANCO (SANTA CATARINA-BRASIL) E SEU COMPORTAMENTO TERMOPLÁSTICO ANÔMALO\*

Bruno Deves Flores<sup>1</sup>  
Anderson Azevedo Agra<sup>2</sup>  
Guilherme Liziero Ruggio da Silva<sup>3</sup>  
Antônio Cezar Faria Vilela<sup>4</sup>  
Eduardo Osório<sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho visou avaliar e justificar o comportamento termoplástico anômalo do carvão da camada Barro Branco (Santa Catarina-Brasil). Para isso o carvão da camada Barro Branco e três carvões coqueificáveis importados foram individualmente caracterizados e comparados a partir de análises químicas, petrográficas e termoplásticas. Os resultados obtidos revelaram que o carvão da camada Barro Branco apresenta propriedades termoplásticas anômalas, caracterizadas pela elevada formação de fase plástica com baixa viscosidade. Essas características são oriundas da impregnação por compostos lipídicos de componentes petrográficos do grupo da vitrinite, resultando em elevado teor de hidrogênio, alta intensidade de fluorescência e maior rendimento de extração.

**Palavras-chave:** carvão brasileiro, camada Barro Branco, propriedades termoplásticas, alta fluidez

## RELATIONSHIP BETWEEN THE PROPERTIES OF THE BARRO BRANCO COAL (SANTA CATARINA-BRAZIL) AND ITS ANOMALOUS THERMOPLASTIC BEHAVIOR

### Abstract

The present work aimed to evaluate and justify the thermoplastic behavior of the Barro Branco coal seam (Santa Catarina - Brazil). For this, Barro Branco coal and three imported coking coals were individually characterized and compared based on chemical, petrographic and thermoplastic analyzes. The results showed that the Barro Branco presents anomalous thermoplastic properties, characterized by the formation of high quantities of plastic phase with low viscosity. This behavior arises from the impregnation by lipid compounds of petrographic components of the vitrinite group of Barro Branco coal, resulting in high hydrogen content, high fluorescence intensity and higher extraction yield when compared to other coals.

**Keywords:** Brazilian coal, Barro Branco coal seam, thermoplastic properties, high fluidity.

<sup>1</sup> Engenheiro metalúrgico, Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro metalúrgico, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Formação/graduação, titulação, cargo/função, setor/departamento, Instituição de trabalho e/ou estudo, cidade, estado e país.

<sup>4</sup> Engenheiro metalúrgico, Professor Doutor, Laboratório de Siderurgia (LaSid), Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma vasta reserva de carvão, cujos recursos são da ordem de 32 bilhões de toneladas. Depósitos de carvão economicamente importantes ocorrem na parte sul da Bacia do Paraná, onde as camadas de carvão ocorrem na Formação Permiana Rio Bonito [1]. Carvões brasileiros variam em classificação de sub-betuminoso a betuminoso de alto volátil e são associados a elevados teores de cinzas e enxofre. Após beneficiamento, a produção brasileira de carvão (cerca de 6Mt/ano) é usada principalmente para geração de energia. No entanto, o principal consumidor de carvão no Brasil é o setor siderúrgico, que exige cerca de 18 Mt/ano de carvão para fabricação de coque e para injeção em altos-fornos. Atualmente, esses carvões são fornecidos exclusivamente por países estrangeiros, com alto impacto no custo do aço.

As jazidas com maior potencial de produção de carvão metalúrgico no Brasil estão localizadas na região nordeste do Rio Grande do Sul-RS (Jazida Santa Terezinha) e sul de Santa Catarina-SC (Jazida Sul Catarinense) [2]. Os carvões do RS com maior potencial para uso na fabricação de coque, contudo, não são atualmente minerados devido ao seu alto custo de exploração, uma vez que as camadas estão em profundidade aproximada de 800 metros. Os carvões de SC são em sua maioria de alto volátil e possuem propriedades coqueificantes, especialmente o carvão da camada Barro Branco. Esse carvão foi amplamente utilizado pela siderurgia nacional no passado, o qual apresentava como principal atrativo a sua elevada plasticidade [3].

O caráter fluído que carvões coqueificáveis apresentam durante a carbonização é resultado de fenômenos como o amolecimento, desvolatilização e inchamento de sua estrutura carbonosa, os quais ocorrem concomitantemente no intervalo de 350 a 500 °C (intervalo termoplástico). O desenvolvimento desses fenômenos está relacionado as propriedades físicas, químicas e petrográficas dos carvões, bem como as condições de coqueificação [4]. É essa transição termoplástica que irá definir em grande parte características importantes do coque como sua microestrutura porosa e microtextura ótica, as quais são fundamentais para garantir qualidade ao coque [5]. Além disso, inúmeros modelos matemáticos preditivos da qualidade do coque, amplamente utilizados em ambientes industriais, levam em conta propriedades termoplásticas dos carvões, como fluidez e dilatação. Logo, essas características são essências na elaboração de misturas de carvões para a produção de coque. Assim, carvões com elevadas propriedades termoplásticas tendem a serem especialmente valorizados, especialmente no atual cenário, no qual as usinas siderúrgicas visam aumentar a participação de carvões *soft* e aditivos inertes (coque de petróleo, carvão vegetal, etc.) nas misturas.

Assim, devido à importância do fenômeno termoplástico na formação da estrutura carbonosa do coque e na sua qualidade, esse estudo buscou explicar o comportamento anômalo de coqueificação do carvão Barro Branco por meio de uma ampla caracterização que inclui análises químicas, petrográfica e termoplásticas.

## 2 DESENVOLVIMENTO

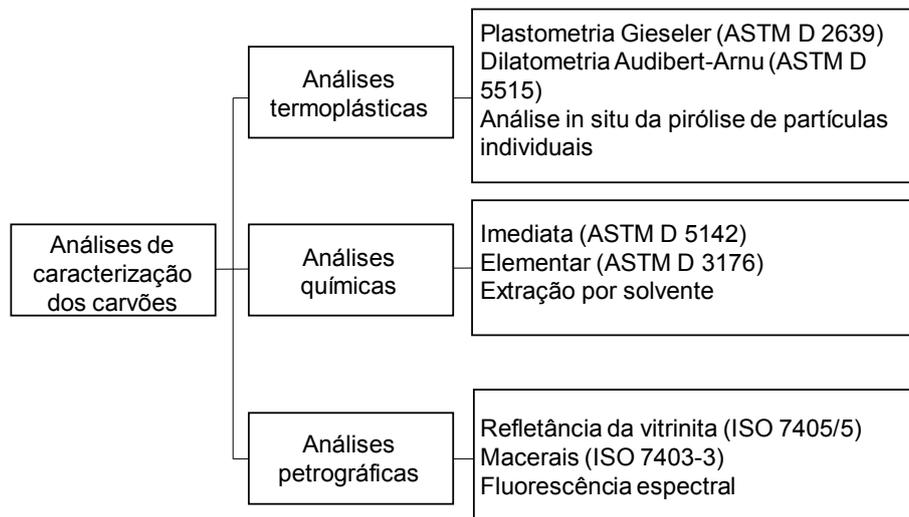
### 2.1 Seleção e amostragem dos carvões

Para o estudo foram selecionados quatro carvões individuais, sendo um de origem brasileira e 3 importados, os quais são tipicamente utilizados na fabricação de coque metalúrgico.

O carvão da Barro Branco foi coletado e beneficiado para reduzir o teor de cinzas de 60% (*run of mine*) para 17%, o que se acredita ser o menor limite que o processo de beneficiamento industrial pode obter considerando aspectos técnico-econômicos para este carvão. Os três carvões importados foram coletados junto a uma siderúrgica brasileira. Dois são de origem estadunidense, sendo um alto volátil (AV-US) do estado da Virgínia Ocidental e um médio volátil (MV-US) do estado do Alabama. O terceiro carvão é de médio volátil e de origem canadense (MV-CA), oriundo da região sul do estado da Colúmbia Britânica.

## 2.2 Caracterização dos carvões

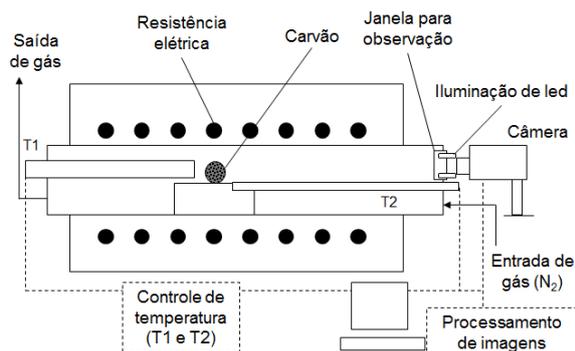
Os carvões foram caracterizados de acordo com uma série de técnicas analíticas, as quais visam de forma geral avaliar suas propriedades químicas, petrográficas e termoplásticas, conforme mostra o fluxograma da **Figura 1**. A seguir as análises não normatizadas serão apresentadas em maiores detalhes.



**Figura 1.** Fluxograma experimental realizado na caracterização dos carvões.

### *Análise in situ da pirólise de partículas individuais*

Testes de pirólise com partículas individuais de cada carvão, com granulometria entre 2 e 2,5 mm, foram realizados para permitir uma avaliação qualitativa das diferenças termoplásticas dos carvões. A **Figura 2** ilustra o aparato experimental utilizado para avaliar o fenômeno termoplástico durante a pirólise de partículas individuais dos carvões de estudo. O teste foi realizado em forno resistivo, com aquecimento a partir da temperatura ambiente até 550 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de 100 ml/min de N<sub>2</sub>. Durante aquecimento as partículas foram continuamente filmadas por uma câmera digital. As imagens foram adquiridas aplicando-se aumento digital de 4x para melhor visualização dos fenômenos. A temperatura da partícula de carvão foi monitorada por dois termopares próximos a amostra.



**Figura 2.** Aparato experimental para avaliação da pirólise de partículas individuais



**Figura 3.** Extração por solvente via soxhlet dos carvões de estudo.

### Extração por solvente

Testes de extração por solvente foram realizados para verificar as quantidades de fase molecular (betume) nos carvões, uma vez que as quantidades e composição dessa fase podem ajudar a explicar o comportamento termoplástico dos carvões. As extrações foram realizadas em amostras de 15 g de carvão, com granulometria passante em 0,425 mm. As extrações foram realizadas via método Soxhlet (**Figura 3**), utilizando como solvente N-metil-2-pirrolidona. Nesse tipo de extração o solvente presente no balão é aquecido com o auxílio de uma manta aquecedora até sua temperatura de ebulição (1) e o vapor formado alcança o condensador que fica na parte superior (2). As gotas formadas caem sobre a amostra de carvão e enchem o sifão até o nível do tubo lateral ser atingindo (3), levando assim o solvente de volta para o balão junto com as substâncias solúveis da amostra (4). A extração dos carvões foi realizada com 4 a 6 refluxos por hora até o solvente presente no sifão se tornar aproximadamente incolor (tempo total de extração 72-96h). Para a remoção do NMP retido no resíduo sólido, se realizou a lavagem do material com acetona durante 12 horas via Soxhlet. O resíduo foi seco sob vácuo durante 6 horas a uma temperatura de 90 °C. O rendimento de extração foi determinado de acordo com a massa de resíduo conforme a Equação 1:

$$\text{Rendimento de extração (\% bsc)} = \frac{\text{resíduo (g)}}{\text{massa de carvão isento de cinzas (g)}} \times 100 \quad (1)$$

Após os ensaios de extração o resíduo obtido a partir de cada carvão foi submetido a ensaios de termogravimetria e plastometria.

### Fluorescência espectral da vitrinita

Análises de fluorescência espectral foram realizadas para verificar possíveis diferenças entre componentes macerais dos carvões de alto volátil (AV-CB e AV-US). Os espectros foram medidos com excitação de luz azul e corrigidos usando o espectro de uma lâmpada de iodo de quartzo [6]. O espectro de fluorescência de cada carvão foi calculado pela média de aproximadamente 20 espectros individuais. Os espectros foram todos tomados com objetivas secas (50X), uma vez que a fluorescência residual do óleo pode mascarar a fraca fluorescência dos componentes. Além disso, a análise de fluorescência foi utilizada também de modo qualitativo, buscando avaliar diferenças entre os dois carvões.

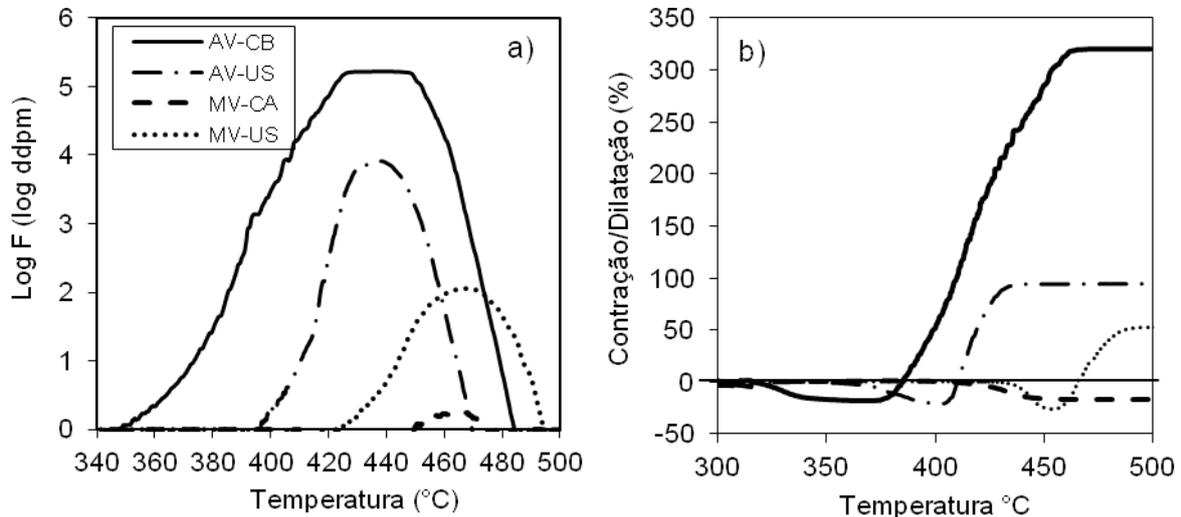
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das propriedades termoplásticas

A **Figura 4a** apresenta a curva de plastometria dos carvões, a qual relaciona a variação do logaritmo de dial divisões por minuto em função da temperatura. O carvão nacional (AV-CB) apresenta comportamento plástico anômalo e se destaca das demais amostras de estudo. Esse carvão apresenta temperatura de amolecimento muito inferior as outras amostras (345 °C) e temperatura de ressolidificação (491 °C) relativamente elevada para carvões de mesmo *rank*. A ocorrência de ambos os fenômenos em temperaturas atípicas resulta em um intervalo plástico de 146 °C, valor muito acima do normalmente observado em carvões betuminosos (até 100 °C). Além disso, o carvão nacional apresenta fluidez máxima (168308 ddpm) muito acima de qualquer outro carvão de estudo e muito superior ao observado em carvões de uso siderúrgico. É possível observar que entre as temperaturas de 425 e 450 °C não ocorrem mudanças significativas no valor de fluidez. Esse tipo de comportamento não é esperado para carvões e provavelmente está associado a falta de capacidade de medição do equipamento para valores de fluidez tão elevados, embora o valor nominal do instrumento (180000 ddpm) não tenha sido atingido. Portanto, existe incertezas quanto à precisão dos valores de máxima fluidez (168308 ddpm) e temperatura de máxima fluidez (436 °C) obtidos. Essa é a primeira vez que um plastômetro de alta capacidade é utilizado na caracterização plástica do carvão da camada Barro Branco. No passado, a plasticidade do carvão Barro Branco era reportada como superior a 30000 ddpm (JARDIM, 2013). Contudo, fica claro que mesmo em plastômetros atuais não é possível caracterizar com precisão a plasticidade do carvão Barro Branco. Entre os carvões importados, observa-se que o carvão de alto volátil americano (AV-US) pode ser classificado como de alta fluidez (> 1000 ddpm). O carvão médio volátil americano (MV-US) é considerado de fluidez média/baixa e apresenta as temperaturas mais elevadas de amolecimento e ressolidificação. Já o carvão canadense (MV-CA) praticamente não apresenta fluidez, comportamento típico de carvões dessa região e que possuem elevada presença de macerais do grupo da inertinita

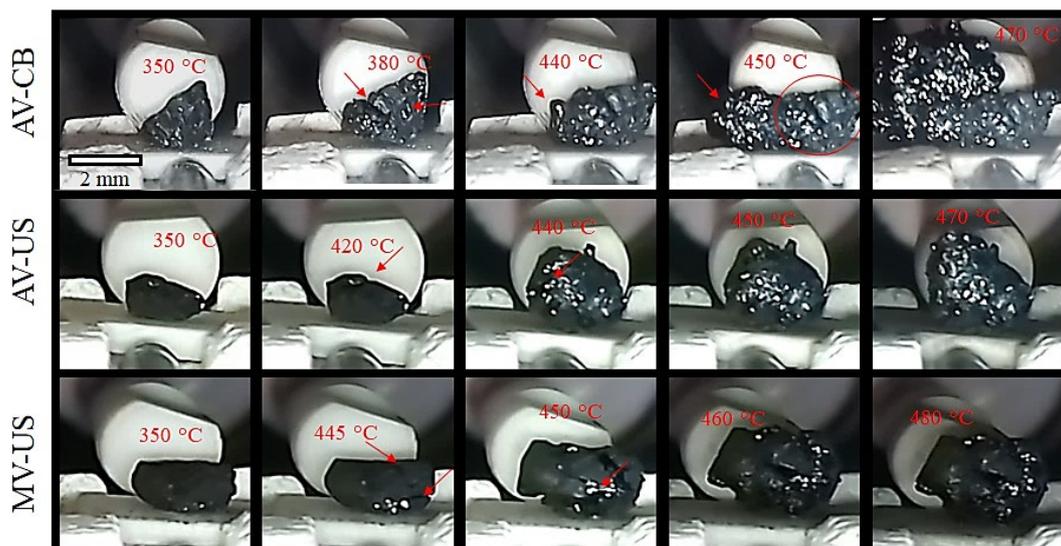
As curvas do ensaio de dilatométrica dos carvões são mostradas na **Figura 4b**. Observa-se que o amolecimento do carvão brasileiro ocorre em temperatura muito inferior (318 °C) ao carvão de mesmo *rank* AV-US (353 °C). As etapas de amolecimento e dilatação do carvão brasileiro ocorrem em um intervalo muito maior de temperatura que as dos demais carvões. Além disso, a dilatação máxima atingida (~320%) foi mais de 3 vezes superior ao carvão de mesmo *rank*. Destaca-se que o resultado de dilatação máxima para o carvão nacional é superior ao intervalo de calibração do equipamento (até 300%), portanto, o teste de dilatométrica também apresenta certa incerteza quanto ao valor absoluto de dilatação máxima. Interessante salientar ainda que ao se analisar a amostra de semicoque gerada após o teste de dilatação do carvão nacional, observou-se que, diferentemente dos demais carvões, essa perde completamente sua forma cilíndrica, com grande quantidade de material aderido as paredes da retorta metálica. Esse comportamento é necessariamente o resultado da intensa formação de líquido durante o intervalo termoplástico do carvão da camada Barro Branco. Entre os carvões importados, AV-US apresenta a mais alta dilatação, seguido do carvão MV-US. Esses resultados são coerentes, uma vez que carvões betuminosos de alto volátil geralmente

apresentam dilatação mais elevada em relação a carvões de maior *rank*. O carvão canadense MV-CA não apresenta dilatação. Esse tipo de comportamento é observado em carvões com alto teor de macerais inertes e que possuem baixa formação de fase plástica. Somados, esses fatores facilitam o escape dos voláteis durante o aquecimento, fazendo com que a massa carbonosa não apresente inchamento.



**Figura 4.** a) Curvas de plastometria Gieseler e b) Dilatometria Audibert-Arnu dos carvões de estudo.

Para ilustrar o desenvolvimento termoplástico dos carvões de estudo, testes de pirólise com partículas individuais foram realizados. Cinco imagens foram selecionadas para representar o comportamento termoplástico de cada um dos carvões e são exibidas na **Figura 5**. As imagens do carvão canadense não foram incluídas, uma vez que essa amostra não apresentou variações visíveis durante o ensaio. As imagens foram alinhadas de forma cronológica para se observar a ocorrência dos fenômenos com o progressivo aumento de temperatura.



**Figura 5.** Avaliação *in situ* das transformações termoplásticas nos carvões de estudo durante aquecimento em testes de pirólise.

A visualização do fenômeno descrita na **Figura 5** corrobora com os testes termoplástico descritos anteriormente, mostrando que a formação de fase plástica durante a coqueificação do carvão Barro Branco é extremamente mais acentuada que nos demais carvões. Observa-se que em temperaturas próximas a 440 °C ocorre o surgimento de uma fase líquida de baixa viscosidade na superfície da partícula do carvão brasileiro (seta indicativa). Esta fase parece ser expelida do interior da partícula em direção a superfície e sua quantidade aumenta rapidamente entre 440 e 470 °C. A geração dessa fase líquida é acompanhada da formação/ruptura de bolhas, que para a amostra de carvão nacional é semelhante ao observado na ebulição de óleos, possivelmente devido à baixa viscosidade da fase plástica formada. Isso não é observado para os demais carvões, mesmo para o carvão americano de alta fluidez e alto volátil. Para esse carvão o borbulhamento da fase plástica é consideravelmente menos intenso e o inchamento da partícula se dá de forma mais homogênea. Já para o carvão de média/baixa fluidez e médio volátil não é possível perceber a formação/ruptura de bolhas, embora perceba-se a existência de fase plástica e dilatação da estrutura.

### 3.2 Relação entre as propriedades e termoplasticidade dos carvões

#### Composição química

A **Tabela 1** apresenta a caracterização química dos carvões de estudo. O carvão brasileiro (AV-CB) é classificado como betuminoso de alto volátil, sendo que o seu teor de voláteis (base seca) é ligeiramente inferior ao carvão americano (AV-US) de mesmo *rank*. Conforme esperado, o carvão nacional possui o teor de cinzas e enxofre mais alto entre as amostras de estudo. Carvões tipicamente utilizados nas coquearias apresentam teores de cinzas inferior a 10% e enxofre inferior a 1%. Contudo, a fabricação de coques a partir de carvões com tais características não é inviabilizada, uma vez que essas dificuldades podem ser contornadas pela formulação adequada de misturas de carvões.

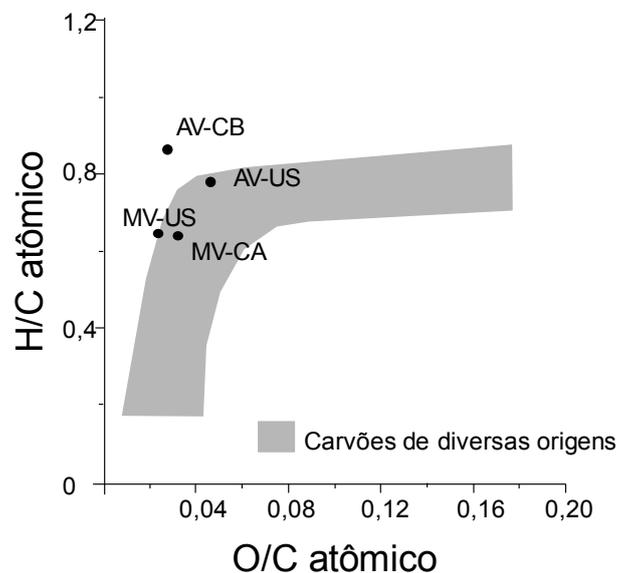
**Tabela 1.** Caracterização química dos carvões de estudo

Carvões	Imediata (bs %)		Elementar (bsic %)							
	MV (bsic)	Cinzas	C	H	O	S	N	H/C	O/C	RE
<b>AV-CB</b>	31,5 (38,0)	17,0	87,28	6,00	3,09	1,68	1,95	0,83	0,027	34,9
<b>AV-US</b>	34,0 (36,4)	6,5	86,53	5,67	4,97	1,05	1,78	0,79	0,043	30,1
<b>MV-CA</b>	20,7 (23,0)	10,0	89,22	4,86	3,96	0,53	1,43	0,65	0,033	4,4
<b>MV-US</b>	19,8 (21,8)	9,0	89,68	4,90	2,58	0,92	1,93	0,66	0,022	1,5

bs = base seca; bsic = base seca isenta de cinza; MV = matéria volátil; RE = Rendimento de extração.

Conforme esperado, existe uma tendência geral de aumento de carbono e diminuição de hidrogênio e oxigênio com o aumento do *rank* dos carvões (**Tabela 1**). No entanto, ao se comparar os carvões de mesmo *rank*, AV-CB e AV-US, observa-se valores superiores de carbono e hidrogênio e menor teor de oxigênio para o carvão nacional. De forma comparativa, a composição elementar das amostras estudadas é mostrada no diagrama H/C versus O/C atômico de van Krevelen **Figura 6**. Neste diagrama, o campo de existência dos carvões húmicos de diferentes origens é destacado pela região marcada em cinza. O carvão da camada Barro Branco é o único que não se situa inteiramente dentro dessa classificação, apresentando a maior relação H/C e a menor O/C entre as amostras de estudo.

Esse resultado corrobora com a observação de Kalkreuth *et al.* [1], os quais mencionam a existência de carvões perhidrogenados na jazida Sul Catarinense, ou seja, com teor de hidrogênio acima do habitual para o seu grau de carbonificação. Embora não seja possível se estabelecer relações diretas entre a composição elementar de carvões betuminosos e sua termoplaticidade, acredita-se que o hidrogênio atue na estabilização de radicais livres durante o aquecimento dos carvões, auxiliando na formação/estabilidade da fase líquida formada durante aquecimento [7]. Outro fator relevante em relação a composição química do carvão nacional é sua baixa quantidade de oxigênio elementar. A presença de uma menor quantidade de oxigênio na matriz orgânica do carvão pode indicar uma baixa densidade de ligações cruzadas [8], facilitando assim o craqueamento da estrutura carbonosa quando aquecida. Além disso, é sabido que o oxigênio atua como agente reticulador da estrutura carbonosa durante a carbonização, induzindo a formação de estruturas sólidas, ou seja, diminuindo a estabilidade da fase líquida [9]. Dessa forma, é possível afirmar que a composição elementar (elevado hidrogênio e baixo oxigênio) do carvão nacional é fortemente favorável a formação de elevadas quantidade de fase plástica.



**Figura 6.** Diagrama de van Krevelen mostrando a relação H/C vs. O/C para carvões húmicos de diversas origens e para as amostras de estudo.

Os testes de extração por solvente indicam que o carvão da camada Barro Branco possui um maior teor de fase molecular (maior rendimento de extração) quando comparado aos demais carvões (**Tabela 1**). Essa comparação é especialmente importante nesse estudo para distinguir os carvões AV-CB e AV-US, os quais possuem mesmo *rank* e comportamento termoplástico bastante distinto. Embora haja divergências na literatura em relação a função dos compostos solúveis durante o desenvolvimento termoplástico dos carvões, diversos estudos apontam que essas substâncias são majoritariamente responsáveis pelo surgimento e desenvolvimento da fase plástica em carvões coqueificáveis [4].

### Composição Petrográfica

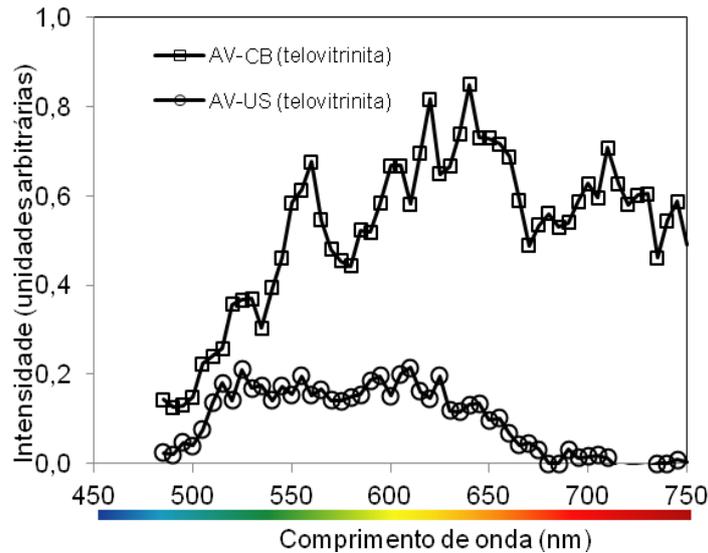
Conforme mostra a **Tabela 2** a composição petrográfica do carvão nacional é muito semelhante ao carvão importado americano de alto volátil. Cerca de 90% da matéria orgânica de todos os carvões, exceto o carvão canadense, é fortemente dominada por macerais considerados reativos durante a coqueificação (vitrinita + liptinita + 1/3 semifusinita). No entanto, a relação reativos/inertes dos carvões, a qual inclui a participação da matéria mineral como inerte, mostra que o carvão nacional apresenta relação inferior ao carvão AV-US. Interessante destacar que do ponto de vista termoplástico, maiores teores de liptinita podem indicar o desenvolvimento mais pronunciado de fase plástica. No entanto, o carvão brasileiro possui um teor relativamente pequeno de liptinita, até mesmo em comparação ao carvão americano de mesmo *rank*. Assim, embora o carvão nacional apresente uma das mais elevadas concentrações de macerais reativos entre as amostras, seu comportamento termoplástico anômalo não pode ser justificado com base em sua composição maceral.

**Tabela 2.** Composição petrográfica dos carvões

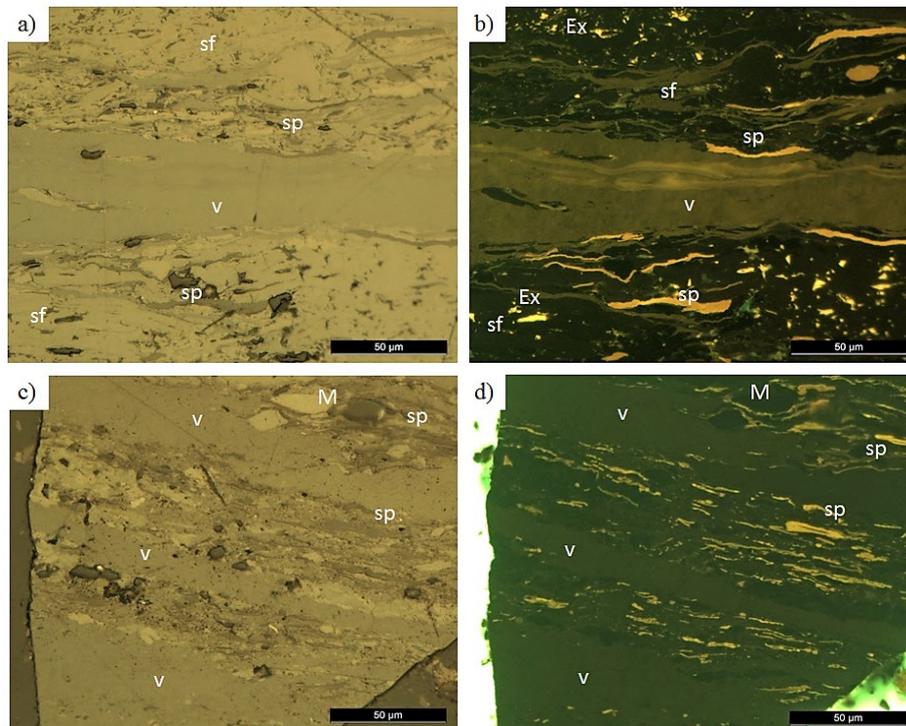
	AV-CB	AV-US	MV-CA	MV-US
Refletância da vitrinita (%)	0,84	0,85	1,22	1,29
Vitrinita (% vol. imm)	80,0	69,9	66,7	87,3
Liptinita	4,0	12,4	0,0	0,0
Inertinita*	16,1	17,7	33,3	12,7
Semifusinita	5,1	9,7	19,5	6,5
Matéria Mineral	14,2	3,0	7,6	7,0
Relação reativo/inerte	3,3	5,9	2,6	5,7

imm = base isenta de matéria mineral; vol. = volume; \* grupo inertinita inclui macerais da semifusinita

Medições de fluorescência espectral foram obtidas para as amostras dos carvões AV-CB e AV-US. Essas análises foram realizadas com o intuito de se avaliar possíveis diferenças entre as vitrinitas dos dois carvões. A **Figura 7** apresenta os espectros de fluorescência medidos no subgrupo maceral telovitrinita dos dois carvões. Três máximos de intensidade de fluorescência são identificados para o carvão brasileiro, todos eles correspondentes a fluorescência relativamente intensa na região laranja e vermelha do espectro visível. No carvão americano, a vitrinita fluorescente é aquela de menor *rank* e as cores mudam para a região mais amarela do espectro visível. A intensidade de fluorescência para esse carvão é significativamente menor do que a observada no carvão nacional. Essa diferença pode ser ilustrada na micrografia ótica apresentada na **Figura 8a-d**. As micrografias apresentadas na **Figura 8a** e **Figura 8c** mostram macerais observados em luz branca dos carvões AV-CB e AV-US, respectivamente. Na **Figura 8b** e **Figura 8d**, essa mesma região é observada sob luz azul, permitindo a observação da fluorescência dos macerais. Nota-se que a intensidade de fluorescência da vitrinita presente na amostra de carvão nacional é muito superior à do carvão americano.



**Figura 7.** Espectro de fluorescência do componente telovitrinita para os carvões de alto volátil nacional (AV-CB) e americano (AV-US).



**Figura 8.** Micrografias óticas mostrando o comparativo entre a intensidade de fluorescência da vitrinita dos carvões AV-CB: a) e b); AV-US c) e d). Micrografias óticas em luz branca a) e c); em luz azul e radiação fluorescente b) e d). V = vitrinita SP=esporinita; Ex= exsudatinita; Sf=semifusinita; M= macrinita. (Objetiva seca 50X).

De acordo com Sasaki *et al.* [10], a intensidade de fluorescência em vitrinitas de carvões betuminosos é resultado da contribuição do *rank*, - carvões de alto volátil são os que apresentam maior fluorescência [11] - e de características intimamente ligadas às condições geológicas da formação de cada carvão. Teichmüller e Durand [12] indicam que a elevada fluorescência de vitrinitas em carvões betuminosos está associada a incorporação de materiais lipídicos durante a formação do carvão. De acordo com Iglesias *et al.* [13] esse tipo de incorporação geralmente está associada às condições redox do ambiente deposicional e ao grau de atividade bacteriana nos

sedimentos durante a formação do carvão. Além disso, podem ocorrer também incorporações de betume a partir do ambiente circundante ou substância semelhantes a óleos provenientes de outros sedimentos. Assim as importantes diferenças na intensidade de fluorescência entre o carvão brasileiro e o americano devem estar associadas a questões geológicas particulares da camada Barro Branco, uma vez que as amostras são de mesmo *rank*. Essa observação vai ao encontro com os estudos de Corrêa da Silva [14] e Kalkreuth *et al.* [15], os quais relatam a possível incorporação de substâncias provenientes de lipídios em vitrinitas do carvão da camada Barro Branco durante o seu processo de formação geológico. Materiais lipídicos são extremamente reativos ao processo de coqueificação e diversos estudos mostram que carvões que possuem vitrinitas com alta intensidade de fluorescência secundária desenvolvem elevada termoplasticidade [10,16].

Lin e Davis [11] mostraram que a fluorescência secundária em vitrinitas está intimamente associada a fração solúvel do carvão, uma vez que a rede macromolecular é demasiadamente condensada para exibir fluorescência visível. Para esses autores, a intensidade da fluorescência em vitrinitas tem uma relação positiva com a solubilidade dos carvões e sua termoplasticidade. Desse modo, pode-se relacionar a alta intensidade de fluorescência de vitrinitas do carvão nacional a sua elevada quantidade de fase molecular.

## 5 CONCLUSÕES

O entendimento do fenômeno termoplástico na transformação carvão/coque é fundamental para o controle da qualidade do material. Dessa forma, esse estudo buscou investigar a transformação termoplástica do carvão brasileiro da camada Barro Branco. Com base nos resultados obtidos é possível fazer as seguintes conclusões:

- O carvão nacional apresenta propriedades termoplásticas extremamente desenvolvidas quando comparado a carvões coqueificáveis importados. De fato, suas propriedades de fluidez e dilatação podem ser consideradas anômalas dentro de um amplo espectro de carvões mundiais. Isso é resultado da formação de uma grande quantidade de massa líquida de baixa viscosidade durante o aquecimento desse carvão, que associada a desvolatilização resulta em características termoplásticas atípicas.

A termoplasticidade anômala do carvão nacional é resultado das seguintes características:

- Quimicamente a estrutura orgânica do carvão Barro Branco possui elevado teor de hidrogênio e baixo conteúdo de oxigênio, resultando em relações H/C e O/C atômicas atípicas para carvões húmicos (carvão perhidrogenado). Logo, a composição elementar (elevado hidrogênio e baixo oxigênio) do carvão nacional é fortemente favorável a formação de elevada quantidade de fase plástica.
- O carvão nacional apresentou rendimento de extração mais elevado que os demais carvões de estudo, o que indica a presença de grande quantidade de fase molecular (betume) na estrutura química desse carvão.
- Os componentes petrográficos do grupo da vitrinita presentes no carvão da camada Barro Branco apresentam elevada intensidade de fluorescência.

- As características químicas e petrográficas do carvão Barro Branco indicam que durante sua formação geológica ocorreram impregnação por compostos lipídicos nos componentes petrográficos do grupo da vitrinite, resultando no caráter extremamente reativo desses componentes durante o processo de coqueificação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (Processo 406847/2013-4) e da Gerdau Ouro Branco no desenvolvimento desse estudo.

## REFERÊNCIAS

- 1 Kalkreuth K *et al.*, Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 2010; v. 84, n. 3–4, p. 213–236.
- 2 Gomes CJB. The use of mineral national coal in Brazilian steel industry: past and future. In: 43º SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Belo Horizonte, 2013.
- 3 Jardim, J. C. Energy strategies for ironmaking and mining – future vision. The use of mineral national coal in Brazilian steel industry: past and future. In: 43º SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, Belo Horizonte, 2013.
- 4 Komaki I; Itagaki S; Miura T. *Structure and thermoplasticity of coal*, Nova Publishers, 2005.
- 5 Flores BD *et al.* How coke optical texture became a relevant tool for understanding coal blending and coke quality. *Fuel Processing Technology*. 2017; v. 164, p. 13–23.
- 6 Araujo CV, *et al.* Petrographic maturity parameters of a Devonian shale maturation series, Appalachian Basin, USA. ICCP Thermal Indices Working Group interlaboratory exercise, *International Journal of Coal Geology*. 2014; v. 130, p. 89-101.
- 7 Neavel RC. Coal plasticity mechanism: inferences from liquefaction studies . In: Gorbaty ML, Larsen JW, Wender I (Ed.). *Coal Science - Volume 1*. Academi Press, 1982. p.1-17.
- 8 Smith, KL. *et al.* *The Structure and Reaction Processes of Coal*. Plenum Publishing corporation, 1994.
- 9 Solomon PR. *et al.* General model of coal devolatilization. *Energy and Fuels*. 1988; v. 2, p. 405–422.
- 10 Sasaki M, *et al.*, Relation between the fluorescence intensity of vitrinites and the fluidity of coals. *Fuel*. 1990; v. 69, n. 4, p. 529–532.
- 11 Lin R, Davis A. The chemistry of coal maceral fluorescence: with special reference to the huminite/vitrinite group. *The Pennsylvania State University Special Research Report*, 1988. p. 1–278.
- 12 Teichmüller M, Durand B. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peats and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology*. 1983; v. 2, p. 197–230.
- 13 Iglesia MJ, *et al.*, The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001; v. 58–59, p. 841–871.
- 14 Corrêa da Silva ZC. The rank evaluation of South Brazilian Gondwana coals on the basis of different chemical and physical parameters. *International Journal of Coal Geology*. 1989; v. 13, p. 21–39.
- 15 Kalkreuth W. *et al.* The application of FAMM (Fluorescence Alteration of Multiple Macerals) analyses for evaluating rank of Paraná Basin coals, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 2004; v. 57, n. 3–4, p. 167–185.
- 16 Creaney S *et al.*, Anomalous coking properties of the Wolgan Seam, NSW Australia Stephen. *Fuel*. 1980; v. 59, n. June, p. 438–440.