

4. Desenvolvimento Experimental

Conforme citado anteriormente, dito trabalho é a continuidade ao estudo feito pela bibliografia descrita, cumprindo e seguindo os mesmos parâmetros de trabalho na preparação das pastilhas como no ensaio de reatividade.

4.1. Caracterização dos materiais

Foram empregadas as seguintes matérias primas: carvão vegetal, carvão mineral, coque metalúrgico, coque verde de petróleo e carvão de capim elefante, fornecidos para o grupo de siderurgia do DEMa / PUC-Rio.

1) Coque Verde de Petróleo (CVP)

Material foi cedido pela Petrobras, com a análise seguinte:

Tabela 11 - Análise imediata do CVP (base seca)

Constituinte	%
Carbono fixo	90,81
Cinzas	0,10
Matéria Volátil	9,09
Enxofre	0,79
PCI (kcal/kg)	8753

2) Coque Metalúrgico

O material foi cedido pela Vale com a análise seguinte:

Tabela 12 - Análise Imediata do Coque Metalúrgico (base seca)

Constituinte	%
Carbono fixo	83,54
Cinzas	13,6
Matéria Volátil	2,86

3) Carvão Mineral

O material foi cedido pela Samarco Mineração com a análise seguinte:

Tabela 13 - Análise Imediata de Carvão Mineral (base seca)

Constituinte	%
Carbono fixo	70 a 75
Cinzas	15
Matéria Volátil	15
Enxofre	< 0,7

4) Carvão Vegetal

O material foi cedido pela Vale com a análise seguinte:

Tabela 14 - Análise Imediata Carvão Vegetal (base seca)

Constituinte	%
Carbono fixo	66
Cinzas	2,8
Matéria Volátil	31,2

5) Carvão de Capim Elefante

O material foi cedido por uma empresa independente com a análise seguinte:

Tabela 15 - Análise Imediata Carvão Capim Elefante (base seca)

Constituinte	%
Carbono fixo	43,1
Cinzas	19,4
Matéria Volátil	37,5

A Análise imediata das matérias primas foram preparadas abaixo malha #100 no laboratório do DEMa, conforme as normas seguintes: ASTM D-3173 (umidade), ASTM D-3174 (cinzas), ASTM D-3175 (matéria volátil).

Agente ligante

O agente ligante (dextrina) foi empregado para aglomerar os materiais na preparação das pastilhas com ajuda da matriz de aço tendo a forma cilíndrica.

Tabela 16 - Composição da pastilha para o ensaio de reatividade

Componente	Quantidade	% em peso
Ligante (dextrina)	0,2 g	4
Matéria prima	5,0 g	—
Água	0,5 ml	10

4.2.

Materiais e equipamentos utilizados

- Balança analítica com precisão de 0,003 g.
- Estufa elétrica (temp. máx. 300°C)
- Forno elétrico tubular marca Combustol
- Controlador de temperatura acoplado ao forno elétrico com timer digital
- Termopar do tipo Pt/Pt–Rh com protetor de carbeto de silício
- Cronômetro digital
- Balão de gás de nitrogênio (N₂) e Dióxido de Carbono (CO₂)
- Bastão de vidro

- Deionizador de água
- Gral de porcelana e de ágata
- Analisador Termogravimétrico modelo SHIMADSU - 51
- Caneleta de mulita para transportar as pastilhas à zona de reação
- Controlador de temperatura acoplado ao forno elétrico
- Matriz de aço

4.3. Preparação das amostras

• **Pastilhas sem desvolatilização:** Todos os materiais empregados para o teste de reatividade no forno tubular, tiveram a forma de pastilhas cilíndricas, sendo que primeiro que fizeram-se foi o moagem de carvão mineral, coque metalúrgico, coque verde de petróleo, carvão vegetal e carvão de capim elefante, no moinho de porcelana, Figura 27a, após encaminhou-se às peneiras #80, #100, e assim obter o passante (# -100), Figura 27b, para a obtenção das pastilhas cilíndricas.

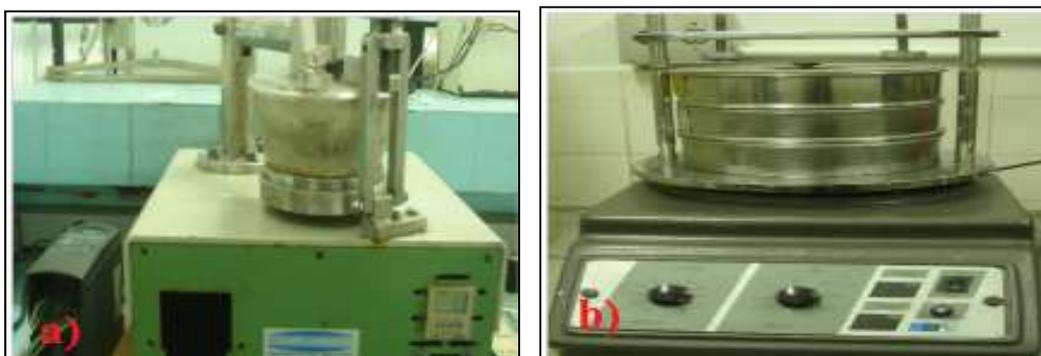


Figura 27 – a) moinho de porcelana **b)** peneiras #80 e #100 (DEMa, PUC-Rio)

Obtido o fino (# -100), misturou se os componentes nas proporções descritas na Tabela 16 as que foram homogeneizadas no gral de porcelana Figura 28a, logo estas foram coloca-as na matriz de aço e com ajuda da prensa hidráulica, a uma pressão de 1000 kg-f, obtiveram se as duas pastilhas para o ensaio de reatividade.

Antes do ensaio de reatividade as pastilhas foram pesadas na balança digital e introduzidas no forno estufa numa temperatura de 104°C - 110°C com um tempo de uma hora, para sua secagem correspondente, com a finalidade de aumentar a sua resistência, permitindo assim seu manuseio. Logo após são tiradas do forno e novamente pesadas, para logo leva-as com ajuda de uma caneleta refratária ao forno tubular para o ensaio de reatividade.



Figura 28 - a) gral de porcelana para misturar (água – carvão - ligante)
b) matriz de aço c) Prensa Hidráulica (DEMa, PUC-Rio)

4.3.1. Ensaio de Reatividade

O forno tubular, Figura 29 (a e b), apresenta uma temperatura máxima de 1200°C, com duas conexões para os gases de entrada CO₂ e N₂ e com vazões controladas. O forno tubular, é um tubo de alumina de alta densidade (mulita), de 1,0 m de comprimento, e diâmetro interno de 0,065m com uma zona isotérmica de aproximadamente 0,20m. A temperatura de trabalho do forno foi de 1100°C,

conforme a norma ASTM D 5341-99, com um fluxo de nitrogênio de 60 ml/min e um fluxo de 90 ml/min de CO₂



Figura 29 – a) e b) Forno tubular Combustol para os ensaios de reatividade (DEMa, PUC-Rio)

Antes do ensaio de reatividade, abrimos a válvula do gás nitrogênio com o objetivo de mudar a atmosfera interna do forno, pois é importante que o interior fique sem oxigênio, em seguida as pastilhas foram introduzidas no tubo de mulita gradativamente, com o propósito que estas não sofrerem choque térmico que poderia trincar-as, quando as pastilhas se aproximarem na zona isotérmica fechou-se a entrada do tubo de mulita e a válvula do gás nitrogênio e após abriu-se a válvula de gás CO₂, por um tempo de 2 horas, dando assim o início do ensaio de reatividade. Sendo que a reatividade é calculada pela perda de peso segundo a equação:

$$R = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (17)$$

Onde A: peso inicial antes do ensaio; B: peso final depois do ensaio ao CO₂, sendo que a equação (17) é empregada para calcular a reatividade segundo a norma ASTM D-5341.

A continuação são apresentados os parâmetros de trabalho para o ensaio de reatividade no forno tubular para cada tipo de material:

- 1) **Carvão Mineral:** O material realizou se com os seguintes parâmetros de trabalho:

Tabela 17 – Parâmetros de Trabalho do Carvão Mineral

Parâmetros	Quantidade
W amostra	5 g
Fluxo de CO ₂	90 ml/min
Tempo	120 min
Fluxo de N ₂	50-70 ml/min



Figura 30 - Pastilha de Carvão Mineral, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO₂

- 2) **Coque Metalúrgico:** O material realizou se com os seguintes parâmetros de trabalho:

Tabela 18 - Parâmetros de Trabalho Coque Metalúrgico

Parâmetros	Quantidade
W amostra	5 g
Fluxo de CO ₂	90 ml/min
Tempo	120 min
Fluxo de N ₂	50 - 70 ml/min

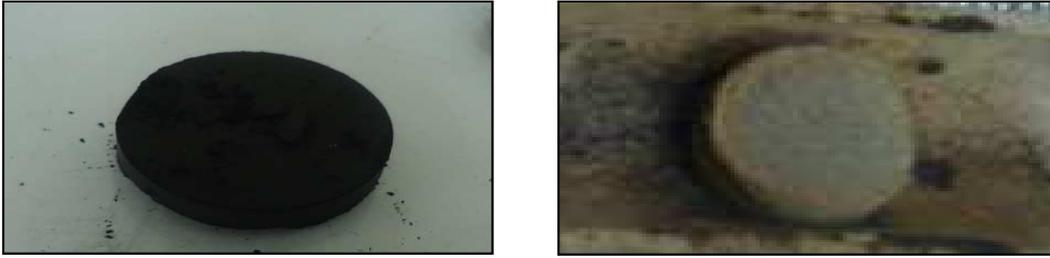


Figura 31 – Pastilha de coque metalúrgico, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO₂

3) Coque Verde de petróleo (CVP): O material realizou se com os seguintes parâmetros de trabalho:

Tabela 19 - Parâmetros de Trabalho CVP

Parâmetros	Quantidade
W amostra	5 g
Fluxo de CO ₂	0,9 NI/min
Tempo	120 min
Fluxo de N ₂	0,5 - 0,7 NI/min

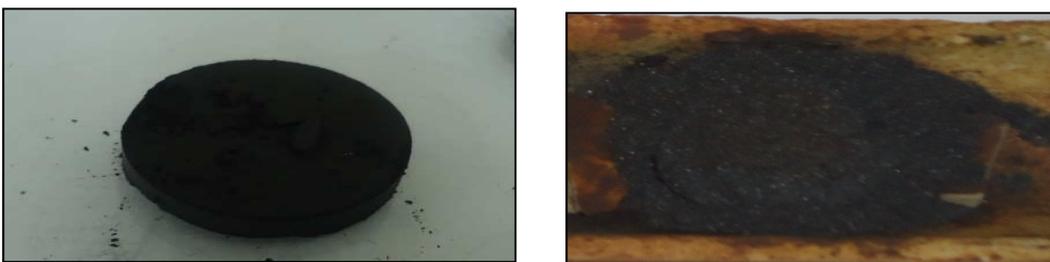


Figura 32 – Pastilha coque verde de petróleo, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO₂

4) Carvão Vegetal: O material realizou se com os seguintes parâmetros de trabalho:

Tabela 20 - Parâmetros de Trabalho Carvão Vegetal

Parâmetros	Quantidade
W amostra	5 g
Fluxo de CO ₂	0,9 NI/min
Tempo	120 min
Fluxo de N ₂	0,5-0,7 NI/min



Figura 33 – Pastilha Carvão Vegetal, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO₂

5) Carvão de Capim Elefante: O material realizou se com os seguintes parâmetros de trabalho:

Tabela 21 - Parâmetros de Trabalho Carvão de Capim Elefante

Parâmetros	Quantidade
W amostra	5 g
Fluxo de CO ₂	0,9 NI/min
Tempo	120 min
Fluxo de N ₂	0,5-0,7 NI/min



Figura 34 – Pastilha Carvão Capim Elefante, antes e depois do ensaio de Reatividade, temperatura: 1100°C, tempo: 2 horas, atmosfera de CO₂

- **Pastilhas desvolatilizadas:** As pastilhas desvolatilizadas foram realizadas para cada tipo de material, sendo que o procedimento de desvolatilização consistiu em pesar um grama de carvão na balança digital para logo coloca-la no cadinho para introduzi-la no forno a uma temperatura de 950 °C por um tempo de 7 minuto, o cadinho ficou com a tampa fechada para que não possa ingressar o oxigênio.

Depois de obter o material desvolatilizado foram seguidos os mesmos procedimentos na preparação das pastilhas e os parâmetros de trabalho no ensaio de reatividade como se fosse uma pastilha sem desvolatilização.

4.3.2. Análise Termogravimétrica

A balança termogravimétrica foi o equipamento utilizado para o ensaio de reatividade modelo TGA-51H, SHIMADZU, com controle de atmosfera de nitrogênio (N₂) e dióxido de carbono (CO₂), o equipamento emprega um cadinho e um cesto com o objetivo de avaliar a perda de peso na medida em que vai aumentando a temperatura que é controlada por um termopar que fica abaixo do cesto que contém o cadinho (Platina). O equipamento pode ser observado na Figura 35 (a e b)



Figura 35 – a) Balança termogravimétrica (TGA) b) Cadinho e cesto do analisador

A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se na medição contínua do peso da amostra durante o processo de aquecimento, sendo neste caso em presença de CO_2 , tendo como resultado o desprendimento da umidade, voláteis, e a perda de peso será pelo consumo de carbono fixo presente na amostra dando início assim à reação de boudouard.



O procedimento do ensaio TGA é descrito a continuação:

- Cada material foi pesado, com o objetivo de avaliar a sua perda de peso, como mostra a Tabela 23, logo cada material pesado foi colocado na câmara do forno do equipamento TGA, Figura 35b, para logo fechá-la e programar os parâmetros no *software* de controle do equipamento, os quais são:
 - ✓ Temperatura inicial: 25°C e temperatura final 1100°C
 - ✓ Taxa de Aquecimento: $50^\circ\text{C}/\text{min}$.
 - ✓ Atmosfera: N_2 : $80 \text{ ml}/\text{min}$ e CO_2 : $100 \text{ ml}/\text{min}$.
 - ✓ *Hold time*: 10min (tempo extra depois de chegar a 1100°C)

- A conversão de cada tipo de material foi calculada na zona isotérmica (1100°C), ou seja, a fração de matéria carbonosa que reagiu com o CO₂ para converter em CO, em função do tempo, a conversão foi calculada pela equação:

$$X = 100 \times \left(\frac{m_o - m}{m_o - m_c} \right) \quad (19)$$

onde m_o é a massa quando se inicia o consumo de carbono fixo pelo CO₂, m é a massa num determinado tempo e m_c é a massa das cinzas

- Para cada tipo de material seguiu se os mesmos procedimentos como na programação no software para a análise no TGA.

Modelos utilizados

Um dos modelos na análise no equipo TGA, que apresenta boas correlações com os dados experimentais é o modelo de reação contínua, onde este da uma suposição de um controle químico, pois a reação de boudouard é dependente da temperatura, é a etapa controladora durante todo o processo e que a mesma apresenta um comportamento de primeira ordem. Este modelo correlaciona a conversão em função do tempo da reação, de acordo com a seguinte equação:

$$-\ln (1 - \chi) = \kappa t \quad (20)$$

Um segundo modelo é de núcleo não reagido, assume também um controle químico, também apresentando boas correlações, e a cinética é equacionada como:

$$1 - (1 - \chi)^{\frac{1}{3}} = \frac{t}{\tau} \quad (21)$$

Segundo Levenspiel, como o progresso da reação não é afeta por qualquer camada de cinza, a quantidade de material reagindo é proporcional á possível superfície do núcleo sem reação.

Tabela 22 – Modelos cinéticos com suas respectivas formulas

Modelo	Equação^(*)
Modelo de reacional corrigido (pseudo reação continua)	$\Delta P = A (1 - e^{-t/\tau})$
Modelo de reação continua	$-\ln(1-\chi)$
Modelo de Núcleo não reagido	$1 - (1 - \chi)^{1/3}$

- (*) χ : Conversão (%)
 t : tempo (min)
 ΔP : Variação de peso (mg)
 A : Parâmetro de ajuste
 τ : Escalonador de tempo (min)

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais usados na análise no MEV, equipamento modelo Jeol - J5M-6510LV, foram preparadas abaixo da malha #100, previamente antes da análise microscópio fizeram-se o recobrimento superficial com ouro para as amostras sem desvolatilização como desvolatilizados por um tempo de aproximadamente 10 minutos, pois o objetivo é observar a porosidade com mais facilidade no momento de barrido dos elétrons para cada material antes (virgens) e depois do ensaio de reatividade (boudouard).

Os parâmetros de trabalho para análise da porosidade no MEV foram:

- ✓ Voltagem 20KV,
- ✓ Aumentos de 180x - 1800x,
- ✓ Elétrons Secundários (SEI)
- ✓ Distancia de trabalho (WD) 12mm.

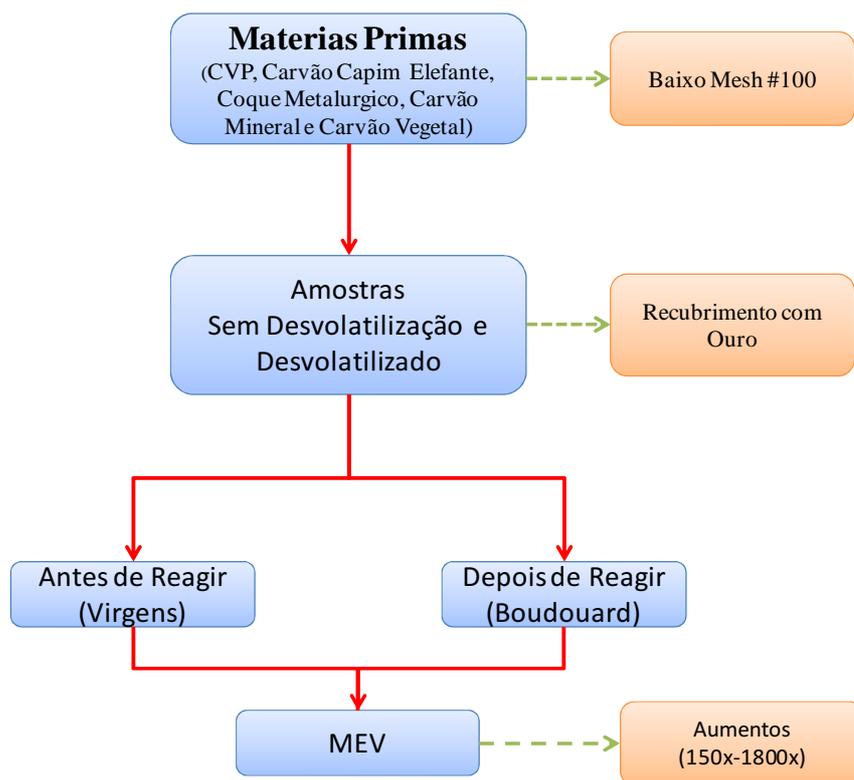


Figura 36 - Fluxograma e condições de trabalho para a análise por MEV