

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA.

Metodologia para Caracterização Químico-Morfológica
dos Carvões Brasileiros de Alto Teor de Minérios.

Por: Dênio Rebello Arantes
Orientador: Wolfgang May
Co-Orientador: Carlos Alberto Luengo

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação do Instituto
de Física, Universidade Estadual de Campinas, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, S.P., 1981.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
ENCLAVE

Í N D I C E G E R A L

	Página
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de tabelas	vi
Lista de figuras	viii
I- <u>Introdução</u>	1
I.a. - Motivação de trabalho	3
I.b. - Necessidade de uma Metodologia Especial.	4
I.c. - Objetivo do trabalho.	5
II- <u>Métodos experimentais.</u>	
II.a. - Características básicas das amostras.	10
II.b. - Preparação das amostras.	13
II.c. - Análise Ótica.	15
II.d. - Microanálise química	
II.d.1. - Microsonda eletrônica	20
II.d.2. - Microsonda iônica	26
II.d.3. - Comparações	29
II.d.4. - Correções em microanálise química.	33

III-	<u>Resultados experimentais</u>	
	III.a. - Microscopia Ótica	36
	III.b. - Microanálise Química.	
	III.b.1. - Microsonda eletrônica	40
	III.b.2. - Microsonda iônica.	52
IV-	<u>Discussão</u>	
	IV.a. - Microscopia Ótica.	54
	IV.b. - Microanálise Química.	57
	IV.c. - Resultados em função da hidrogenação.	61
V-	<u>Conclusão</u>	73
VI-	<u>Referências.</u>	75

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Wolfgang May pela sua orientação durante o trabalho da tese, tornando-se mais que um orientador, um amigo.

Ao Prof. Carlos Alberto Luengo pelas constantes discussões que muito auxiliaram o desenvolvimento da tese.

Ao Prof. Caticha Elis pela discussão e sugestões feitas no seminário pré-requisito de tese.

A Kimie Mishima Ito pelo auxílio na realização da micro-análise eletrônica.

A João Batista Rangel Sobrinho pela incansável preparação das amostras.

A Alfredo Frayman pelo trabalho fotográfico realizado.

Aos amigos do grupo de pesquisas "Carvão" e todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para este trabalho.

E finalmente à FINEP que sustentou financeiramente esta pesquisa.

Abstract

Coal hydrotreating experiments being developed at UNICAMP have motivated the development of microchemical studies presented in this work. Brazilian coals from RS have the morphological structure characteristic of sub-bituminous coals but complicated by a very high mineral content. These investigations included the development of coal surfaces polishing techniques to obtain clear and distinct images of the maceral phases with optical microscopy. It was possible to identify the main mineral inclusions and volumetric distribution of macerals. Optically selected regions were the subject of detailed linear scannings with an electron microprobe turned for several elements. It was then allowed the determination of the local concentrations of mineral materials. Specifically, it was possible to determine the spacial distribution of iron, sulfur and silican which can be associated with iron oxides, pyrites, kaolin and silica. Furthermore, their relative concentrations profiles were determined for the various macerals.

An iron microprobe was used to detect the presence of elements of small atomic number ($n < 12$), and also the trace elements.

From this study, it is possible to conclude that minerals on coals from RS are intimately mixed with the organic matter

and that the degree of dispersion is very high for iron oxides. This may, of course, be an important contribution for the understanding of the anomalously high reactivities observed in the hydrogenation experiments.

Resumo

É proposta uma metodologia para a caracterização químico-morfológica de carvões de alto teor de minérios do RS, concebida em função das experiências de hidrogenação direta em desenvolvimento na UNICAMP.

Neste sentido desenvolveram-se técnicas de análise morfológica para inspeção da distribuição dos macerais e minerais, através da utilização de microscopia ótica, em amostras planas e polidas de carvão mineral. Desta forma identificaram-se as principais inclusões minerais e a distribuição volumétrica média dos principais macerais. A análise química foi realizada com auxílio de uma Microsonda Eletrônica e uma Microsonda Iônica. Com a Microsonda Eletrônica, através de "caminhamentos" contínuos e contagem constante de uma dupla de elementos, foi possível estabelecer um procedimento padrão para obter-se a distribuição espacial e as concentrações relativas dos elementos que compõem os minérios mais comuns presentes nos carvões estudados. Em particular, foram obtidos os perfis de distribuição espacial para o ferro, enxofre e silício, bem como suas concentrações relativas para as diferentes regiões dos carvões estudados. A análise do pó prensado dos carvões fornecem as concentrações relativas totais dos elementos mais comuns dos minérios dos carvões. Com a Microsonda Iônica foi possível determinar a presença de elementos de número atômico

muito pequeno (<12), bem como os elementos-traços.

Sem chegar-se a conclusões definitivas, avançou-se na discussão dos fatores que, direta ou indiretamente, podem influenciar na reatividade dos carvões no processo de hidrogenação. Discutiu-se principalmente em relação à influência dos minerais, em particular dos compostos de ferro.

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Características básicas dos carvões utilizados no trabalho.	11
2. Concentrações relativas de alguns elementos encontrados nas cinzas dos carvões em estudo.	12
3. Características básicas e valores de utilização da Micros_sonda Eletrônica.	23
4. Comparação das Características e Desempenho entre a Micros_sonda Eletrônica e a Micros_sonda Iônica.	31/32
5. Distribuição volumétrica das três regiões, segundo o modelo proposto neste trabalho, para os três carvões brasileiros de alto teor de minérios.	38
6. Concentrações médias relativas para o silício, alumínio, ferro e enxofre, obtidas a partir de medições contínuas perpendiculares à extratificação.	44
7. Concentrações médias relativas para o silício, ferro e enxofre em cada uma das regiões definidas e para cada carvão brasileiro.	49

	Página
8. Concentrações médias relativas para o silício, alumínio, ferro e enxofre, obtidas através da análise do pó dos carvões com a microsonda eletrônica.	51
9. Distribuição volumétrica dos constituintes petrográficos para os três carvões brasileiros de alto teor de minérios, obtidos da literatura disponível.	56

LISTA DAS FIGURAS

	Página
Fig. 1 - Fotografias representativas das três regiões para os carvões de alto teor de minérios definidas neste trabalho.	17
Fig. 2 - Esquema de representação do método de análise ótica.	19
Fig. 3 - Fotomontagens representativas para os carvões de alto teor de minérios brasileiros e para os carvões de baixo teor de minérios.	37
Fig. 4 - Diagramas de espectrômetro típicos para os carvões brasileiros de alto teor de minérios.	41
Fig. 5 - Perfis característicos de alguns dos carvões analisados obtidos com os caminhamentos perpendiculares às camadas.	43
Fig. 6 - Perfis característicos do carvão Candiota, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas.	45
Fig. 7 - Perfis característicos do carvão Leão Butiã, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas.	46

- Fig. 8 - Perfis característicos do carvão Charqueadas, obtidos com os caminhamentos dentro das regiões bem definidas. 47
- Fig. 9 - Diagramas de massa representativos para algumas regiões dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios. 53
- Fig. 10 - Gráfico das conversões totais para os carvões utilizados neste trabalho. 62
- Fig. 11 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de cinzas em função de seu conteúdo total da região vitrinita. 63
- Fig. 12 - Gráfico das conversões totais dos carvões em função do seu conteúdo total de minérios. 65
- Fig. 13 - Fotos típicas da região mistura organo-mineral do carvão Candiota. 68
- Fig. 14 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios em função do seu conteúdo total de ferro. 70

Fig. 15 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios em função do conteúdo total de inertinita e mistura organo-mineral.

I. INTRODUÇÃO

O carvão mineral pode ser definido como uma massa estratificada e composta de restos de plantas que foram modificadas químicamente e fisicamente por agentes naturais (ação de bactérias, oxidação, redução, hidrólise, efeitos de calor e pressão em presença de água, misturados com maior ou menor quantidade de matéria inorgânica).

A caracterização dos carvões⁽¹⁾ é feita em função dos diferentes tipos de plantas que lhes deram origem (tipo); o grau de metamorfismo ("rank"); a quantidade e tipo das impurezas presentes. A classificação quanto ao "rank" é talvez a mais conhecida de todas, é feita em função de quantidade de carbono fixo e do valor calorífico (BTU/lb), calculado para o carbono sem minerais. Quanto mais carbono fixo e maior valor calorífico, maior é o "rank". Em ordem decrescente quanto ao "rank", temos: antracito, betuminoso, sub-betuminoso, linhito e as sub-divisões de cada um. A classificação quanto ao tipo é feita em relação às proporções e distribuição dos componentes orgânicos e minerais. É realizada por comparação visual e é muito subjetiva, por exemplo: quão brilhante o material orgânico parece aos olhos.

Os componentes orgânicos aparecem na forma de macerais (contendo praticamente C, O, H, N, tendo outros elementos em menor quantidade), cuja forma e conteúdo dependem das plantas que lhes deram origem, o meio onde se formou o carvão e os

processos de transformação pelos quais passou. Os macerais orgânicos classificados em 3 tipos básicos vitrinita, exinita e inertinita. Os componentes minerais apresentam-se por sua vez na forma de inclusões, misturados à matéria orgânica (nos carvões de alto teor de minérios principalmente) ou dissolvidos na matéria orgânica (enxofre representa bem o último caso). Os minerais encontrados nos carvões são os mais diversos, mas muitos deles aparecem somente em pequena quantidade. A maioria do conteúdo mineral pode ser classificados em um dos quatro maiores grupos: alumino-silicatos, compostos de enxofre, carbonatos e quartzo.

I.a. Motivação do Trabalho

· Ao carvão mineral sempre coube uma importante parcela dentre as fontes de energia utilizadas pelo homem. Seu emprego vai desde a queima direta para produção de calor, ao coque siderúrgico, a produção de gás, matéria prima para indústria carboquímica, até a produção de combustíveis líquidos: sua hidrogenação.

O carvão de jazidas brasileiras, em sua maior parte, sempre esteve sub-utilizado em função de suas características próprias (alto teor de minérios fundamentalmente) não se prestarem às aplicações tradicionais segundo métodos comumente empregados em todo mundo. Estes métodos foram desenvolvidos para serem utilizados em outros tipos de carvão e não facilmente adaptáveis aos carvões do Brasil.

Frente a necessidade de se encontrar novas fontes de energia, principalmente que substituíssem o petróleo, provocada pela crise político-econômica no mercado mundial de petróleo, voltou-se à pesquisa de produção de combustíveis líquidos a partir do carvão. No Brasil essa necessidade é premente, não apenas pelas necessidades de combustíveis líquidos e matéria prima para as indústrias petroquímicas, como pelo montante quase intocado de nossas jazidas de carvão.

Recentes experimentos de hidrogenação direta em carvões brasileiros (2) das minas Candiota, Leão Butiã e Charqueadas, todas do RS, indicam que estes carvões de alto teor de minérios tem sis

tematicamente maior reatividade que os de baixo teor de minérios usados como referência, das minas norte-americanas North Dakota, Illinois e Pennsylvania. Isto reforça ainda mais a necessidade de se estudar as características dos carvões brasileiros para determinar como cada uma influi no processo de hidrogenação, permitindo-nos chegar a entender melhor e posteriormente controlar o processo de hidrogenação, otimizando-o.

Até agora não se sabe com certeza como cada característica dos carvões influem na sua reatividade durante a hidrogenação. Sabe-se com certeza que o maior conteúdo de minerais de uma forma geral aumenta a reatividade, como foi demonstrado por vários autores (3) (4). No entanto não se conhece o papel representado pelos minerais (ou alguns deles) no processamento. Poderiam influenciar através do aumento da área de contato do material orgânico com o hidrogênio (dispersante), ou atuariam diretamente nas reações químicas do processo. Além da influência do conteúdo e tipo de minerais, sabe-se que outras características estão ligadas à reatividade no processamento: superfície interna, "rank" matérias voláteis, distribuição dos minerais, distribuição dos tipos dos macerais, etc. (3) (4).

Partindo do fato de que os minerais presentes no carvão são fundamentais para maior ou menor reatividade na hidrogenação, diversos autores trabalham no sentido de determinar quais minerais e como eles influem na reatividade dos carvões. Alguns estudando os efeitos de determinados elementos ou compostos normalmen

te encontrados nos carvões, diretamente no processo de hidrogenação, como Gray (4) ou Mukherjee e colaboradores (3), enquanto que outros estudando os efeitos de diversos minerais em reações intermediárias de um determinado processo de liquefação, como Gangwer e colaboradores (5). Todos os três trabalhos acima citados apontam o Fe como um dos possíveis catalisadores do processo de hidrogenação, sendo que Gangwer e colaboradores apontam que, possivelmente os compostos de Fe mais importantes na catálise seriam os óxidos, em particular a limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o óxido férrico (Fe_2O_3). Mukherjee ainda destaca que possivelmente os minerais presentes no carvão tenham uma importância em relação à hidrogenação superior à quantidade relativa dos diferentes macerais existentes no carvão.

A explanação acima demonstra a necessidade de um estudo detalhado dos minerais presentes no carvão, bem como sua distribuição entre os macerais, como um fator fundamental para o processamento de hidrogenação dos carvões.

I.b. Necessidade de uma Metodologia Especial.

Os métodos tradicionais de caracterização dos carvões foram desenvolvidos com a finalidade de responder às questões referentes ao seu emprego para o coque siderúrgico ou queima direta, isto é, valor calorífico, índice de inchamento em cadinho, poder coqueificante, etc...

Em relação à hidrogenação nos interessam outras questões bastante diversas a estas, quais sejam: tipos dos minerais presentes e sua distribuição, distribuição dos macerais, largura das camadas, etc... É em função destas questões que tem de ser desenvolvida uma metodologia especial de caracterização dos carvões. Neste trabalho, em particular, nossa atenção estará voltada para as análises petrográfica e química, deixando à parte outras caracterizações.

Os métodos de caracterização que normalmente são utilizados internacionalmente fazem uma separação entre a análise óptica e a análise química, no sentido de que os macerais são analisados como componentes separados do conjunto que compõe o carvão, enquanto a análise química se faz do carvão em seu conjunto, abrangendo todos os seus componentes.

A análise dos macerais é realizada em amostras preparadas, segundo a adaptação feita por J. Nahuys (6) para os carvões brasileiros, através da moagem do carvão, flutuação para separação dos estereis, embutimento em resina, desbaste e polimento. Depois,

com auxílio de microscópios equipados com oculares com rede micrométrica, faz-se uma estatística contando pontos dos retículos que caem sobre cada maceral, segundo critérios definidos internacionalmente.

A análise química se realiza, com auxílio, normalmente, de equipamentos de raios-X e espectrógrafos de emissão, sobre o pó do carvão ao natural, ou sobre as suas cinzas, obtidas da queima (6). Desta forma, obtêm-se um resultado sobre o carvão como um todo e não de seus componentes em particular. Além disso, no caso da análise de cinzas, não se obtêm os compostos naturais, mas compostos resultantes das transformações químicas ocorridas durante a queima.

No caso do estudo dos minérios e sua relação com a hidrogenação é necessário conhecer, não só o total de minérios, mas também sua distribuição, bem como os compostos na forma original em que se apresentam nos carvões. Assim, procuramos "aproximar" a análise ótica (dos macerais) da análise química (micro-análise). Isto é, além de estudarmos oticamente os componentes de forma particular, a análise química é feita localizadamente, com auxílio de uma microsonda eletrônica e de uma microsonda iônica.

o que requereria um emprego de tempo, recursos e equipamentos muito maiores. Este trabalho é uma parte do projeto de pesquisa do grupo "Carvão", integrado aos seus objetivos, voltado portanto, prioritariamente, para as dificuldades e necessidades das pesquisas realizadas pelo grupo.

II. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.a. Características básicas das amostras:

Para este trabalho utilizamos amostras de três jazidas, três brasileiras do RS e três dos Estados Unidos. A escolha destas minas deu-se em função das amostras utilizadas nos experimentos de hidrogenação realizadas pelo Grupo de Pesquisas em Carvão serem originárias destas minas e de se ter um conhecimento de suas propriedades básicas.

As amostras provenientes das jazidas brasileiras Candiota, Leão Butiã e Charqueadas apresentam um alto conteúdo de minérios e têm baixo "rank", enquanto as dos Estados Unidos, Pennsylvania, Illinois nº 6, têm baixo conteúdo de minérios e alto "rank".

As características básicas das amostras estão nas duas tabelas a seguir:

Tabela 1: Características básicas dos carvões utilizados no trabalho (da ref. (2)).

Carvão	tipo	cinza (% peso base seca)	matéria volátil (% peso base seca)	umidade (% peso)	enxofre (% peso base seca)	carbono (% peso base seca)	hidrogênio (% peso base seca)
Candiota	sub-betuminoso	54	23	6.0	0.7	36	2.0
Charqueadas-1	sub-betuminoso	40	21	6.5	0.65	47	3.3
Leão Butiã	sub-betuminoso	65 *	24	4.0	0.6	29	2.0
North Dakota	linhito	10-13	56	20.0	0.8	65	4.2
Illinois-6	sub-betuminoso	8.5-9.5	42	7.0	4.0	70	5.0
Pennsylvania	betuminoso	5.2-6.0	62	2.0	0.85	-----	-----

* Dados de experimentos mais recentes parecem demonstrar que este dado não seria muito representativo da mina Leão Butiã, tendo sido obtido em torno de 35% de cinzas.

Tabela 2

Concentrações relativas de alguns elementos encontrados nas cinzas dos carvões em estudo (da ref. (2)).

Carvão	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti
Candiota	12.7	7.5	4.9	2.3	---	---	1.6
Charqueadas-1	7.2	5.2	2.8	1.0	4.4	---	2.5
Leão Butiã	15.1	12.9	3.7	0.6	0.5	---	1.2
Illinois-6	1.5	1.3	0.4	0.4	0.3	0.1	0.3
Pennsylvania	1.1	0.8	0.4	0.2	0.3	---	0.3
North Dakota	0.5	0.7	0.8	---	4.7	0.4	---

II.b. Preparação das Amostras

Nossas amostras foram escolhidas aleatoriamente da mesma batelada utilizada nos experimentos de hidrogenação.

O processo de preparação das amostras utilizadas por nós consta basicamente de duas fases:

- corte e embutimento
- desbaste e polimento

Após a escolha de pedaços brutos de carvão, determinamos uma linha de corte perpendicular às camadas, obtendo-se com um cortador com disco de diamante (usando álcool absoluto como lubrificante) uma superfície plana ($\sim 1 \times 1 \text{ cm}$), em um bloco de aproximadamente 1 cm^3 . O corte foi escolhido por nós, perpendicular às camadas, porque desta forma teríamos em uma só amostra representantes de cada camada, diminuindo o número de amostras necessárias a serem preparadas para o estudo.

A seguir, embutimos em resina derretida sob pressão de 2 (duas) toneladas o bloco obtido com o corte.

Realizamos (se necessário) então, o desbaste com lixas de diferentes granulações (de 300 a 600). Passamos, na sequência, ao desbaste com pasta de diamante de $7 \mu\text{m}$ sobre pano duro, de forma a evitar ondulações ou relevos acentuados.

O polimento, a última etapa, foi realizado em duas partes: primeiro com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ em pano duro e em seguida

com pasta de diamante de $0,25\mu\text{m}$ em pano macio. A última parte do polimento não deve ser muito longa para não acontecer ondulações ou relevos acentuados na superfície que se está polindo.

O lubrificante utilizado para o lixamento foi água. O lubrificante utilizado para as diversas pastas de diamante foi o DP-AZUL, apropriado para este tipo de polimento.

Tomamos o cuidado de acompanhar todo o processo de preparação com microscopia óptica, e a cada mudança de granulação entre as lixas ou pastas de diamante (bem como ao final de todo processo) limpamos as amostras com ultrasom em banho de álcool.

Uma série de problemas podem surgir durante o processo de preparação, principalmente no caso dos carvões de alto teor de minérios. Sua estrutura muito heterogênea, apresentando fases e regiões de diferentes durezas, provocam muitas vezes um esburacamento na superfície que se está polindo. Este problema se apresentou mais fortemente no carvão Candiota, talvez em função de possuir veios finos de macerais. Uma possível solução para evitar este esburacamento, ou trincas, seria a utilização de algum processo de consolidação prévio (6).

Outro cuidado importante que se deve tomar é na escolha das amostras, certificar-se de que as mesmas não receberam nenhuma dose extra de umidade, para que não ocorra desfolhamento das camadas.

II.c. - Análise Ótica

Em primeiro lugar fizemos um reconhecimento das regiões, macerais e principais inclusões. A seguir, tiramos várias séries de fotos sequenciais percorrendo o carvão perpendicularmente às camadas para obtermos uma visão geral, onde teríamos com certeza pelo menos um representante das regiões e principais inclusões. Este "mapeamento" nos permitiria, além disso, localizar mais tarde os pontos em que precisaríamos realizar a análise microquímica.

Em vez de realizarmos uma análise petrográfica da forma em que normalmente é feita (através de contagem de pontos (7)), em vista de que a caracterização exigida está diretamente ligada aos experimentos de hidrogenação, necessitamos de um processo um pouco diferente.

Nos experimentos de hidrogenação realizados na UNICAMP, os carvões foram moídos em uma granulação de 100 μm (2). Desta forma, as partículas, para serem homogêneas, isto é, serem formadas de um mesmo material (por exemplo um maceral qualquer), devem ser originárias de camadas maiores ou iguais a 100 μm . Portanto, a contagem de macerais deve se restringir a camadas de largura superior a esta medida. Em função de tudo isto, em vez de determinar a distribuição dos macerais, dividimos os carvões em três regiões:

- Região 1: Vitrinita - camadas do maceral vitrinita de largura superior a 100 μm (Fig. 1.e) e f)).
- Região 2: Inertinita- Idem à região 1 para o maceral inertinita (Fig. 1.c) e d).
- Região 3: Mistura Organo-Mineral: Todo o restante do carvão ainda não incluído nas outras duas regiões anteriores, isto é, os estereis, a exinita e as camadas dos dois macerais citados nas outras regiões com largura inferior a 100 μm (Fig. 1.a) e b)).

As camadas com espessura inferior a 100 μm foram contadas como integrantes da região em que está contida.

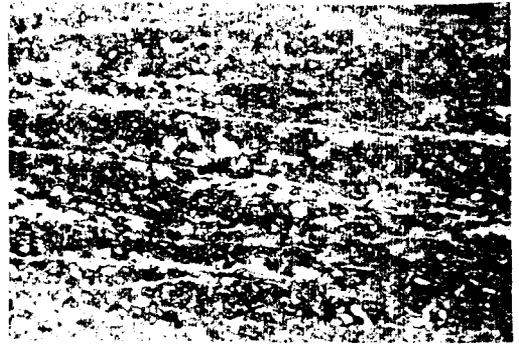
Cada uma destas regiões tem uma quantidade total de mineral característica. Por ordem crescente de conteúdo mineral, temos: vitrinita, inertinita e mistura organo-mineral.

Para calcular a percentagem volumétrica de cada uma das regiões procedemos da seguinte forma: com auxílio de um microscópio de luz, fomos movimentando a amostra na direção perpendicular às camadas, medindo a espessura de cada camada, e classificando-as em uma das três regiões. A seguir movíamos a amostra na direção paralela às camadas e fazíamos novas medições. Esse procedimento deve ser repetido quantas vezes forem necessárias para obter-se a precisão desejada.

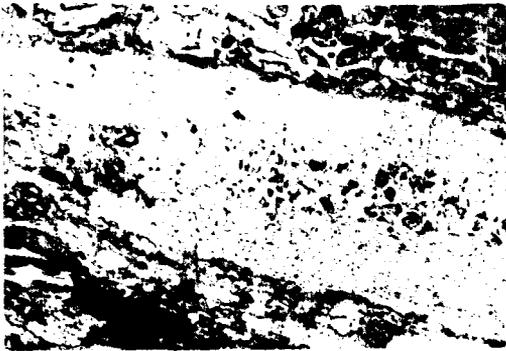
Fig. 1 - Fotografias representativas das três regiões definidas neste trabalho: a) e b) mistura organo-mineral; c) e d) inertinita; e) e f) vitrinita. As fotos são: a), c) e e) do carvão Leão Butiã; d) e f) do carvão Charqueadas d) do carvão Candiota.



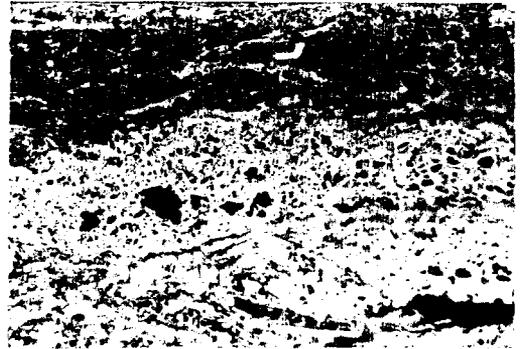
(a)



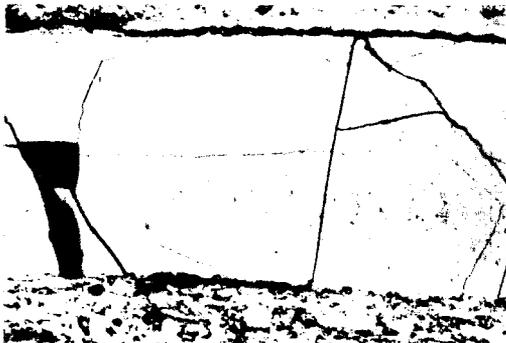
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

250μm

O volume de cada região foi calculado da seguinte forma:

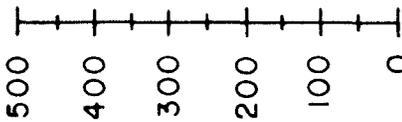
$$\text{vol. Região X} = \frac{\Sigma \text{ espessura das camadas da região X}}{\text{distância total percorrida na direção perpendicular}}$$

Assim, cada medição, percorrendo a amostra no sentido perpendicular, fornecia um valor percentual do volume de cada uma das regiões. Para obtermos o volume médio geral da região X, bastava, portanto, fazer uma média aritmética do volume da região X obtido em cada caminhamento perpendicular.

A percentagem de uma região obtida desta forma é volumétrica, em função das regiões formarem camadas na profundidade da amostra analisada (~ 1 cm), como ficou demonstrado em diversas amostras nas quais fizemos um segundo corte perpendicular ao primeiro e perpendicular também às camadas. Na Fig. 2 pode-se ver com mais clareza o procedimento.

Estas medidas foram tomadas com auxílio de um microscópio AXIOMATIC ZEISS, usando-o em modo-reflexão, luz branca e campo claro. O aumento empregado foi de 100 x, em função das dimensões das amostras e da forma em que foram definidas as regiões.

Fig. 2 - Esquema de representação do método de análise ótica.



II.d. Microanálise Química

II.d.1. Microsonda Eletrônica

Para determinar a composição elementar das diferentes regiões, bem como estabelecer a distribuição de elementos julgados importantes, utilizamos uma microsonda eletrônica.

A principal função de uma microsonda eletrônica é a análise quantitativa de regiões pequenas (da ordem de 1 a 10 μm^3) de amostras estáveis em vácuo. A análise é realizada através da identificação dos raios-X gerados nas amostras, devido a um bombardeamento de um feixe eletrônico colimado de alta energia.

Os elétrons utilizados para o bombardeamento são gerados por um filamento. Eles são acelerados com energias de 1 a 50 KV através de uma coluna com lentes magnéticas destinadas a colimá-los e formar um feixe de um diâmetro escolhido (com um limite inferior de 0,3 μm). Este feixe choca-se com a amostra produzindo ionizações internas às camadas eletrônicas (K,L,M) dos átomos. A subsequente geração de raios-X característicos pode ser detetada por espectômetros de cristal, os quais poderão indicar tanto a distribuição espectral da radiação, quanto a intensidade, quantizada com contadores proporcionais de fluxo e equipamento eletrônico auxiliar.

A análise qualitativa se realiza fazendo os espectômetros percorrerem os diversos comprimentos de onda (dentro da faixa

coberta pelo cristal), enquanto se registra, num registrador de pena, as intensidades correspondentes a cada comprimento de onda. A partir deste diagrama de espectômetro pode-se determinar (não sem dificuldades) os elementos que compõem a amostra no ponto analisado. No nosso caso a microsonda possui três espectômetros de cristal em funcionamento KAP, ADP, LiF, permitindo a detecção de elementos cujos números atômicos sejam maiores que 11.

A análise quantitativa, que é relativa, se faz fixando-se o espectômetro em um determinado comprimento de onda característico de elemento escolhido, fazendo-se então contagens de pulsos em um determinado tempo. Repete-se, nas mesmas condições, as contagens para um padrão do elemento (uma amostra da qual se sabe as concentrações dos elementos). A seguir comparam-se as contagens.

Em primeira aproximação podemos fazer a seguinte relação:

$$\text{concentração da amostra} = \text{concentração do padrão} \times \frac{\text{intensidade da amostra}}{\text{intensidade do padrão}}$$

que é válida quando o padrão e a amostra possuem similaridade.

No entanto, uma série de correções são necessárias para obter-se as intensidades reais e, portanto, as concentrações reais. As principais fontes de erro são:

- (1) radiação de fundo
- (2) absorção atômica
- (3) diferença de número atômico
- (4) tempo morto dos contadores
- (5) fluorescência

As correções se fazem normalmente com auxílio de programas especiais de computador. Mais à frente, discutiremos as dificuldades de correção em minerais e as correções realizadas por nós (na seção II.d.4).

A microsonda eletrônica tem acoplado a si um microscópio de luz que permite a localização do ponto em que se deseja a análise e o seu acompanhamento.

Com auxílio de equipamentos eletrônicos adicionais pode-se fazer imagens em um tubo de TV dos sinais detetados, tanto dos raios-X, quanto elétrons secundários, elétrons absorvidos e elétrons refletidos (desde que se possua os detetores apropriados). Desta forma, pode-se obter imagens da distribuição elementar da amostra na região varrida pelo feixe, agora regulado para varredura. Esta imagem somada ao microscópio de luz permite localizar o feixe no ponto que se deseja analisar.

A microsonda eletrônica utilizada no trabalho é o modelo XMA-58 da Hitachi Perkin-Elmer, sendo que suas principais características estão dadas na Tab.3.

As amostras utilizadas na análise com a microsonda eletrônica são as mesmas analisadas (e fotografadas) com o microscópio óptico, cobertas agora com um filme de ouro evaporado, de aproximadamente 150 \AA , para solucionar problemas de condutividade.

De início fizemos uma série de diagramas de espectômetro de algumas regiões ou inclusões características. A partir destes diagramas, determinamos os elementos mais comumente presentes

Tabela 3

Características Básicas da Microsonda Eletrônica

Corrente do Filamento (A) —————	10^{-9} a 10^{-6}
Tensão de Aceleração dos Elétrons (KV) —————	5 a 50
Cristais —————	LIF,ADP,KAP,STE
Diâmetro mínimo do Feixe (μm) —————	0,3
Imagens de —————	Corrente absorvida, Elétrons Secundários, pulsos de Raios-X.
Magnificação de Imagem Eletrônica —————	100 X a 30000 X
Espectrômetros com utilização simultânea —————	2

nos carvões. Utilizamos um feixe com 10 μm de diâmetro, para analisarmos uma região um pouco maior e não perdemos muito em intensidade. O potencial usado foi de 20KV.

A princípio, pensamos em determinar a distribuição elementar através de caminhamentos perpendiculares às camadas. Fixávamos os espectômetros para determinadas linhas de alguns elementos e movíamos a amostra com velocidade constante, com auxílio de um motor especial, enquanto íamos registrando a distribuição espacial em um registrador de pena, e acumulávamos as contagens durante o tempo de caminhamento.

Este processo no entanto, mostrou ter alguns problemas; em primeiro lugar era difícil separar as diferentes regiões pelas quais tínhamos passado, e em segundo lugar houve uma disparidade entre as concentrações dos elementos obtidas desta forma e os dados citados em literatura.

Passamos então a fazer caminhamentos no interior de regiões bem definidas, da mesma forma que os anteriores. Desta forma tínhamos, separadamente, as distribuições e concentrações de cada região, e, portanto, de todo o carvão. Estes caminhamentos foram realizados em uma extensão de 500 μm em cada região, com velocidade constante de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, feixe focalizado (1 μm), com potencial de aceleração de 20 KV.

Fizemos ainda análise dos pós, prensados e cobertos com um filme de 150 Å de ouro, dos carvões Leão Butiã, Charqueadas-1 e Candiota para obtermos as concentrações totais médias de alguns

elementos julgados mais importantes. Utilizamos a mesma voltagem de aceleração dos caminhamentos e um feixe de 15 μm de diâmetro pelas mesmas razões apontadas para os diagramas de espectômetro iniciais. As contagens foram realizadas de 30 em 30 segundos.

Para todas as análises usamos padrões dos elementos puros cobertos com um filme de 150 \AA ⁰ de espessura de ouro.

II.d.2. Microsonda Iônica

A microsonda iônica é um instrumento que foi desenvolvido para permitir uma análise de massa local de um micro-volume da superfície de uma amostra sólida. A análise é efetuada por bombardeamento da superfície com um feixe de íons de alta energia, o que provoca um arrancamento dos átomos da superfície. Uma fração das partículas arrancadas são eletrostaticamente carregadas, e estes íons arrancados são coletados e analisados de acordo com sua razão carga/massa em um espectrômetro de massa.

Os íons usados para o bombardeamento são gerados em um cátodo-oco, fonte de íons que é capaz de gerar íons de uma grande variedade de gases. Os íons primários, que podem ser escolhidos positivos ou negativos, são acelerados com energias de 5 a 22.5 quilo-volts e passados através do espectrômetro de massa primário. Este espectrômetro permite que se escolha e purifique por separação de massas uma espécie química específica dentre as produzidas pela fonte de íons. O feixe de íon purificado é focalizado para obter-se um feixe fino através de uma coluna de lentes eletrostáticas, atingindo então a superfície da amostra.

Os íons arrancados são coletados e suas massas analisadas num espectrômetro de massa geralmente similar ao tipo Mattauch-Herzog. Íons positivos e negativos podem ser detetados quando os potenciais de elétrodo de conversão e do cintilador são convenientemente arranjados. Os íons arrancados da amostra ejetam elétrons

secundários no elétrodo de conversão, e estes são acelerados através de um tubo fotomultiplicador e atingem um cintilador onde a luz produzida pelo impacto é detetada. Os sinais podem ser lidos como contagens em contadores digitais, ou como corrente direta em traçadores de diagrama.

Além da possibilidade de bombardeamento em um ponto fixo, o feixe de íons primários pode ser colocado a varrer em uma área selecionada da superfície da amostra. Os íons arrancados por esse processo são analisados por sua massa, e os sinais podem ser vistos como uma imagem de TV. A imagem dá uma distribuição bidimensional dos elementos arrancados na área escolhida.

A amostra e o ponto onde a análise se realiza podem ser vistos através de um microscópio ótico enquanto se bombardea.

A nossa intenção, com a utilização da microsonda iônica, era obter, graças ao seu alto poder de detecção, uma análise qualitativa mais completa, isto é, determinar os elementos de número atômico menor que 12 (que não podíamos detetar na microsonda eletrônica), bem como os elementos-traços.

As amostras utilizadas na análise com a microsonda iônica foram fotografadas e marcadas com auxílio de um medidor de micro-dureza. Foram também cobertas com um filme de ouro com 150 Å de espessura.

Fizemos diversos "diagramas de massa" das diferentes regiões e algumas inclusões. Para isso usamos um feixe de aproximadamente 30 μm de diâmetro e um potencial de aceleração de 20 KV.

Os íons primários empregados foram O_2^+ .

Antes de realizar os "diagramas de massa" deixávamos o feixe "limpar" o filme de ouro e algumas camadas atômicas mais próximas à superfície para evitarmos possíveis contaminações e oxidação anterior à colocação do filme de ouro.

II.d.3 Microsonda eletrônica - Microsonda Iônica

Comparação sobre suas utilizações.

A microsonda iônica (IMMA) apresenta muitas características complementares e algumas competitivas quando comparada à microsonda eletrônica (EPA), como pode ser visto na Tab. 4.

As diferenças entre as duas microsondas tem sua origem fundamentalmente no tipo de partículas utilizadas para o bombardeamento e na resposta analisada em cada uma.

Devido à pouca penetração dos íons nos sólidos, a IMMA realiza uma análise de superfície (no máximo com algumas centenas de angstroms) enquanto a EPA realiza uma análise volumétrica (alguns microns cúbicos). Esta característica da IMMA permite a sua utilização para análise em profundidade.

A IMMA realiza uma análise sempre destrutiva, enquanto a EPA é normalmente não-destrutiva.

Com uma IMMA todos os elementos podem ser analisados, apesar de que a sensibilidade para o He é ruim. Com a EPA jamais poderão ser analisados H e He (em função da sua configuração atômica), além de se ter baixa sensibilidade para os elementos de nº atômico menor que 10.

Espécimes moleculares podem ser detectados por uma IMMA.

A detectabilidade de uma IMMA está em torno de 10 ppb a 100 ppm, enquanto a de uma EPA está entre 50 e 1000 ppm.

A análise quantitativa com uma IMMA não está ainda muito desenvolvida, e, apesar das dificuldades no tratamento da intera-

ção de íons com sólidos, caminha-se rapidamente neste sentido.

Como se pode ver na tabela 4, as duas microsondas muito mais se complementam do que competem entre si.

Tab. 4: Comparação das Características e Desempenho entre a Microsonda Eletrônica e a Microsonda Iônica.

CARACTERÍSTICAS	EPA	IMMA
Partícula bombeadora	Elétrons	Íons primários (+ ou -)
Analisa	Fótons	Íons secundários (+ ou -)
Resolução espacial em imagem (μ)	< 1	1
Resolução quantitativa (μ)	1 - 5	> 5
Magnificação de imagem	300-7000x	400-7000x
Observação óptica durante bombardeamento	sim	sim
Observação de imagem em	CRT	Tela fluorescente ou CRT
Tempo de exposição p/ imagem	5-1800 seg	0.001-60 seg
Análise em profundidade	difícil	fácil
Resolução em profundidade	0.1-5 μ m	50-200 Å
Taxa de erosão ($\text{Å}/\text{seg}$)	zero	10-1000
Destrutiva	usualmente não	sempre
Dimensão da área de bombardeamento (μ)	diâmetro do feixe	2-3
Vácuo de trabalho (Torr)	10^{-4} - 10^{-5}	10^{-7} - 10^{-8}

cont.

Tab. 4 (continuação)

CARACTERÍSTICAS	EPA	IMMA
Resolução de massa ($\Delta M/M$)	não tem	300 - 1000
Preparação de amostras	metalográfica	metalográfica
Detecção para isótopos	não detecta	detecta
Análise para Z	> 4	todos
Sensitividade para Z < 10	Ruim	alta
Detectabilidade	50 - 1000 ppm	10 ppb - 100 ppm
Sensitividade de massa (g)	10^{-15} a 10^{-16}	10^{-18} a 10^{-19}
Exatidão quantitativa ($\Delta c/c$)	1 - 3%	Ainda não estabelecida em larga base

II.d.4 Correções em Microanálise Química

As características dos espectros de emissão de um elemento variam com a composição da parte da amostra que se está analisando (inclusão, fase, grão, etc...), ou seja, varia com a "matriz" na qual o elemento analisado se encontra. Estes efeitos de matriz devem ser corrigidos para obtenção de resultados precisos de análise microquímica. Grande número de técnicas de correção vêm sendo desenvolvidas e utilizadas nas análises com microsonda eletrônica, podendo ser agrupadas, de maneira geral, em duas categorias distintas (8):

- Modelo algébrico de correção que estabelecem um sistema de equações contendo coeficientes obtidos empiricamente;
- Modelos teóricos, onde são utilizadas equações que expressam os fenômenos físicos que ocorrem durante a excitação da amostra pelo feixe de elétrons.

Estes modelos de correções, levando-se em conta que as correções de radiação de fundo e tempo morto já foram realizadas, procuram corrigir os desvios provocados pelos efeitos de:

- absorção da raia característica emergindo do espécime analisado.
- excitação adicional devido à fluorescência
- número atômico, que é governado pela relação entre as intensidades da raia característica gerada em um espécime e sua composição.

Ambas categorias de correção envolvem cálculos complexos e extensos, havendo a necessidade de se utilizar programas computacionais.

Para se fazer as correções, no entanto, é necessário o conhecimento (concentrações obtidas na própria análise) sobre todos os elementos presentes na matriz, ou, pelo menos, presentes em concentrações que afetem os resultados. O oxigênio é, muitas vezes, tratados separadamente, sendo sua concentração calculada pela diferença para 100% do total dos demais elementos.

Quando se trata com análise de minerais, tudo se complica (9). Estes normalmente são extremamente complexos, além de poder existir um sem número de diferentes elementos, a sua concentração pode ser um pouco homogênea, como é o caso dos carvões.

Em se tratando de minerais, procura-se utilizar padrões especiais com concentrações similares às da amostra (claro que isto é válido e desejável para qualquer caso), mas nem sempre isto é possível.

Na análise que realizamos tivemos uma série de problemas que dificultaram muito as correções necessárias, principalmente:

- amostras com condutividade baixa, sendo necessário evaporar um filme de ouro em sua superfície.

- alta heterogeneidade das amostras.

- A microsonda eletrônica utilizada no trabalho, por problemas técnicos, está impossibilitada de medir elementos de nº atômico menor que 12, onde se encontram elementos fundamentais

e de grande concentração como o carbono, ou ainda outros em menores concentrações como o Li.

Estes problemas, e, principalmente, o último, não nos permite usar os programas de computação existentes. O que fizemos foi utilizar uma correção grosseira para o Fe, Si, Al.

Utilizando pós de compostos sintéticos de óxido de ferro (Fe_2O_3) e de caulim ($\text{Al}_4\text{O}_{10}\text{Si}_4(\text{OH})_8$), fizemos amostras compactadas e cobertas com um filme de ouro de 150 Å. Verificamos a micro-homogeneidade das amostras e realizamos análises quantitativas de Fe no óxido de ferro de Al e Si no caulim. A partir das concentrações esperadas e das obtidas, calculamos o erro existente, que, em ambas, esteve em torno de 20% para menos. Admitindo que uma parcela do Fe está na forma de ferro-óxido, aumentamos em 20% o total de ferro. Fizemos o mesmo para o Al e o Si, deixando de lado a existência do Si como quartzo.

Naturalmente que esta correção é bastante imprecisa, mas note-se que elas estão na direção da correção necessária em função dos resultados obtidos por nós e os encontrados na literatura, obtidos por outros meios. No caso do Si presente no quartzo, a correção pode estar exagerada, mas sua direção também está correta, além de que a maior parte do Si está na forma de caulim.

III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.a. Microscopia Óptica:

A partir das fotos sequenciais, obtivemos, além de camadas representativas de cada região, uma visão geral de cada carvão em seu conjunto. Isto nos permitiu fazer uma primeira diferenciação, grosseira, da forma em que se distribuem a matéria orgânica e os minerais entre os carvões de baixo teor de minérios e os de alto teor de minérios.

Nos carvões de baixo teor de minérios, usados como referência, a matéria orgânica constitui entre 80 a 90% do total do carvão, portanto, como não poderia deixar de ser, ela, praticamente, constitui o carvão, distribuindo-se de maneira muito uniforme. Os minerais se apresentam na forma de inclusões ou em forma de veios mais ou menos finos (inferiores a 20 μm), ou ainda misturados com a matéria orgânica por todo carvão. A Fig. 3.b. caracteriza bem a descrição acima.

Nos carvões de alto teor de minérios (em torno de 50% de minérios e 50% de orgânicos, no caso dos três brasileiros analisados) a matéria orgânica apresenta-se em camadas de diversas espessuras ou em veios finos de macerais, normalmente de um só tipo. Entre as camadas existe uma espécie de mistura de material orgânico e minérios (correspondendo ao que chamamos "mistura organo-mineral"). A fotomontagem da Fig. 3.a. pode ver com mais facilidade a descrição dada acima.

Fig. 3 - Fotomontagens representativas para os carvões de alto teor de minérios brasileiros (carvão Leão Butiã) a) e para os carvões de baixo teor de minérios (carvão Pennsylvania) b).



(a)



(b)

—
200um

Utilizando o método descrito no Cap. II obtivemos a seguinte distribuição volumétrica média das três regiões definidas para os três carvões de alto teor de minérios:

Tabela 5: Distribuição volumétrica das três regiões, segundo o modelo proposto neste trabalho, para os três carvões brasileiros de alto teor de minérios.

CARVÃO	VITRINITA	INERTINITA	MISTURA ORGANO - MINERAL
CANDIOTA	12.6	17.8	70.2
LEÃO BUTIÃ	27.0	19.8	53.2
CHARQUEADAS-1	39.7	3.8	56.5

Esta tabela é resultante da média de três contagens perpendiculares às camadas realizadas em cada uma de cinco amostras de cada um dos três carvões brasileiros.

As principais inclusões detectadas por nós nos carvões de alto teor de minérios foram a pirita e o quartzo. As piritas apresentam-se em menores quantidades e/ou em dimensões inferiores, to-

mando como parâmetro as piritas dos carvões de baixo teor de minérios usados como referência. O quartzo normalmente se apresenta nas camadas de mistura organo-mineral em dimensões maiores que nas outras regiões, enquanto que a pirita se apresenta indistintamente por todo carvão.

III.b. Microanálise Química

III.b.1. Microsonda Eletrônica

Com auxílio de fotos realizadas com um microscópio de luz para localização nas amostras de regiões e inclusões, obtivemos uma série de diagrama de espectômetro. Na Fig. 4 pode-se ver alguns diagramas típicos.

A partir destes diagramas determinamos os elementos mais comuns presentes nos carvões de alto teor de minérios, detetáveis por nosso instrumento (número atômico maior que 11), são eles: Si, Al, S, Fe, Ti e Ca. Vez por outra, mostra-se presente Mg, K, P, Mn. Estes elementos apresentam-se indistintamente, falando do ponto de vista qualitativo, nos três carvões brasileiros analisados.

Com base nestes diagramas e em trabalhos que tratam sobre o papel dos minerais na hidrogenação (colocados na Introdução desta pesquisa) escolhemos quatro elementos para serem examinados nos caminhamentos:

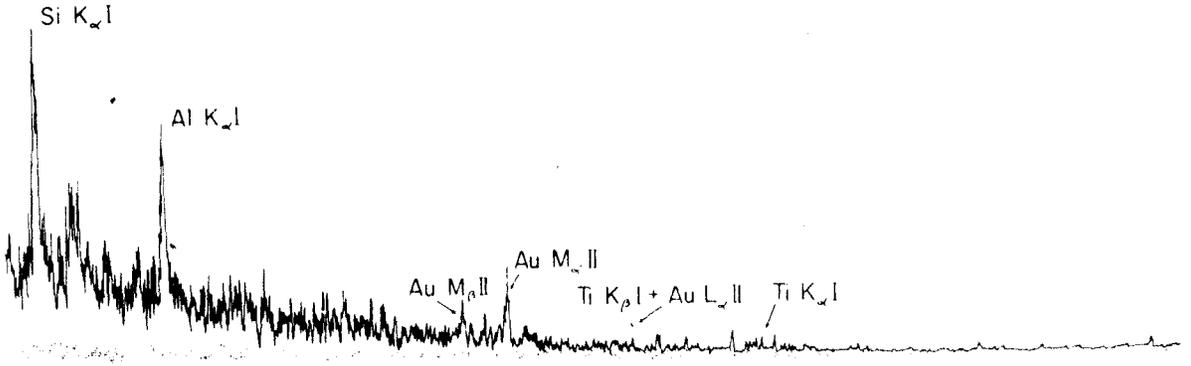
- Si e Al, devido a se apresentarem em diferentes quantidades em cada região, servindo para diferenciá-las facilmente.

- Fe, em função dos experimentos de hidrogenação citados na introdução, que apontam ser ele um possível catalisador das reações;

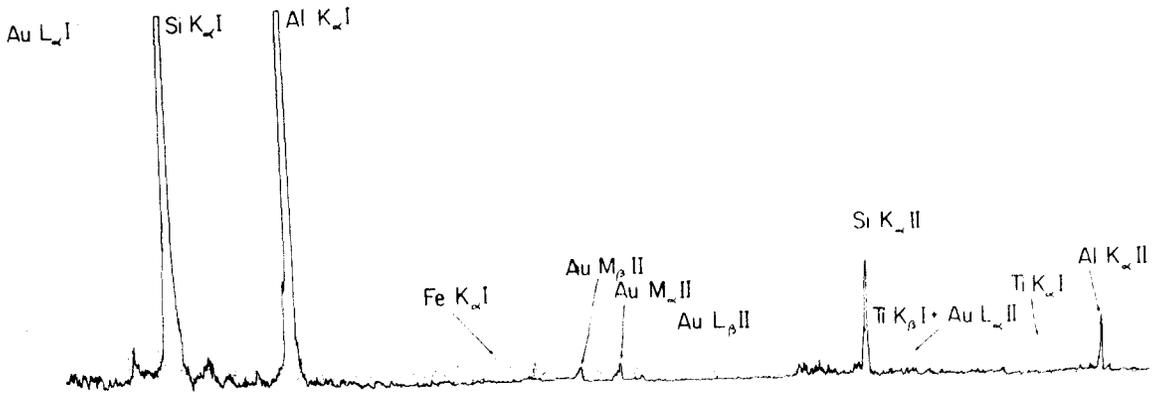
- S, para diferenciar qualitativamente, nos perfis obtidos

Fig. 4 - Diagramas do espectrômetro típicos para os carvões brasileiros de alto teor de minérios.

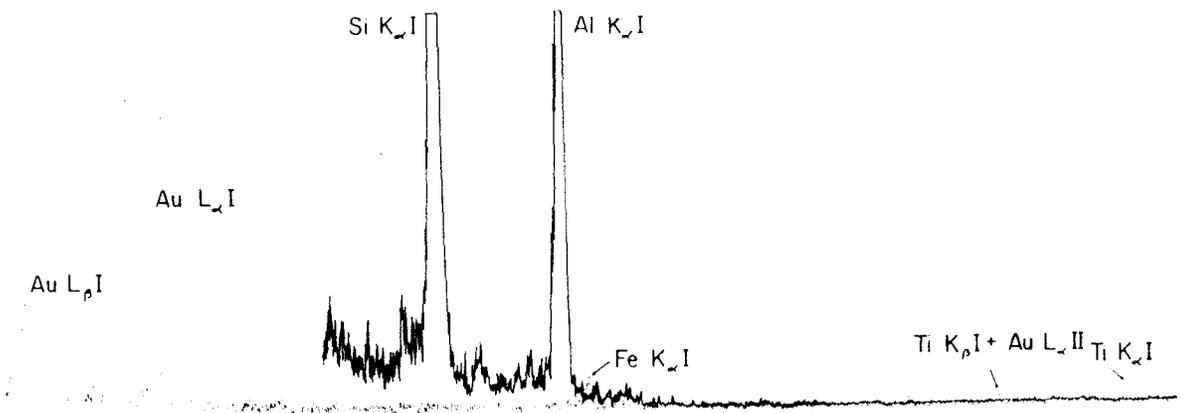
a) e b) carvão Candiota; c) carvão Leão Butiã.



(a)



(b)



(c)

com os caminhamentos, a pirita dos outros compostos de Fe, já que os óxidos de Fe, são apontados como os possíveis mais importantes catalisadores de reações intermediárias nos processos de hidrogenação (5) e umas das formas prováveis dos compostos de Fe existentes nos carvões.

Nos caminhamentos perpendiculares obtivemos diversos perfis como se pode ver na Fig. 5. Pode-se diferenciar qualitativamente as piritas dos demais compostos de Fe: as piritas surgem os picos de Fe e S aparecem juntos.

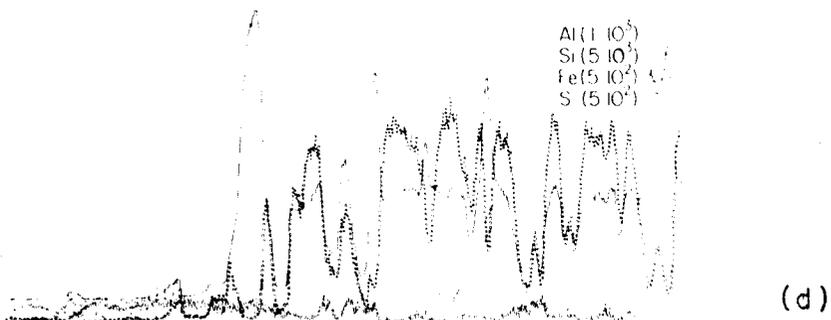
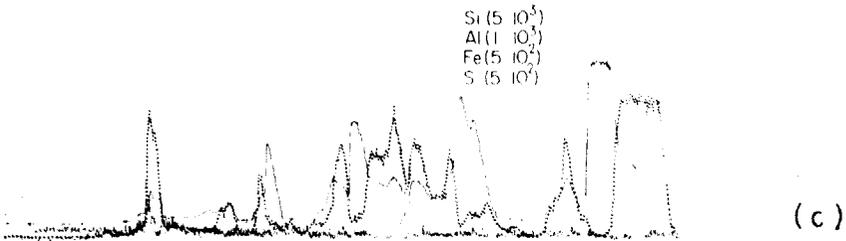
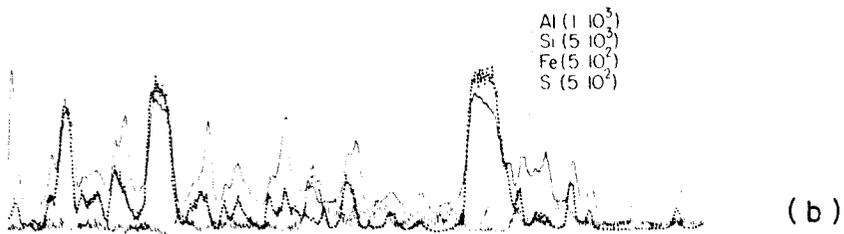
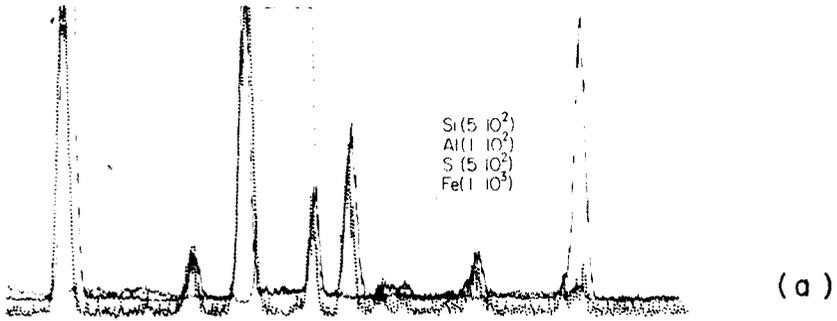
Nos perfis de Al e Si pode-se notar que o Al sô se apresenta junto do Si, nunca isolado. Isto confirma outras análises, utilizando-se métodos diferentes, onde se determinou a presença de caulim e indica também que o Al existente no carvão está na forma de caulim, na sua quase totalidade. O Si apresenta-se também sem o Al, provavelmente na forma de quartzo, "dopado" ou não com outros elementos.

A distribuição do Fe mostra-nos que ele não está dissolvido na matéria orgânica, mas formando partículas de pequenas dimensões (poucos micrômetros), e estas partículas estão distribuídas por todas as regiões.

O S apresenta-se tanto dissolvido nas regiões, quanto na forma de piritas.

Os resultados quantitativos obtidos por acumulação das contagens durante os caminhamentos perpendiculares estão dados na tabela 6.

Fig. 5 - Perfis característicos de alguns dos carvões analisados obtidos com os caminhamentos perpendiculares às camadas. a) carvão Illinois nº 6; b) carvão Candiota; c) carvão Leão Butiã; d) carvão Charqueadas



30 μ m

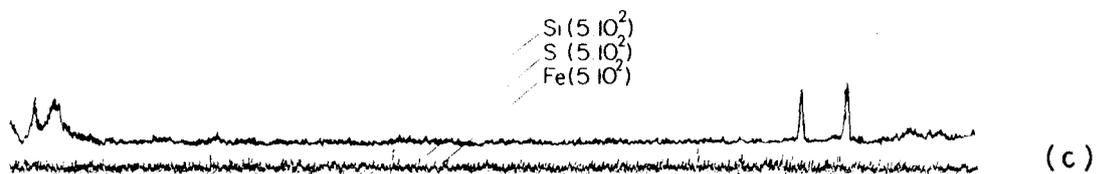
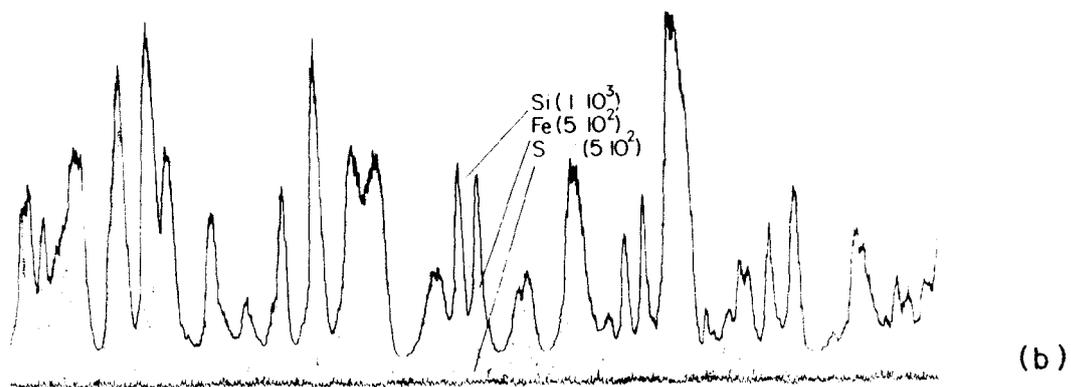
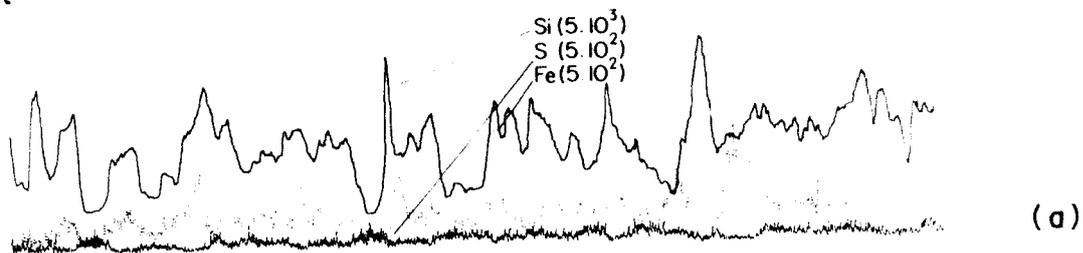
Tabela 6: Concentrações médias relativas para o Si, Al, Fe e S, obtidas a partir dos caminhamentos perpendiculares à extratificação.

Carvão	Si	Al	Fe	S	
Candiota	6.2	4.5	0.3	0.5	
Leão Butiã	7.1	4.7	0.2	0.2	
Charqueadas-1	12.1	9.3	0.3	0.4	
Pennsylvania	0.3	0.3	0.1	1.1	
Illinois	0.5	0.3	2.1	5.1	

A partir dos caminhamentos paralelos às camadas, no interior de regiões definidas, obtivemos os perfis de distribuição do Si, S e Fe, bem como as concentrações relativas de cada um nas três diferentes regiões de cada amostra. Estes perfis podem ser vistos nas Figs. 6, 7 e 8.

Fig. 6 - Perfis característicos do carvão Candiota, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas.

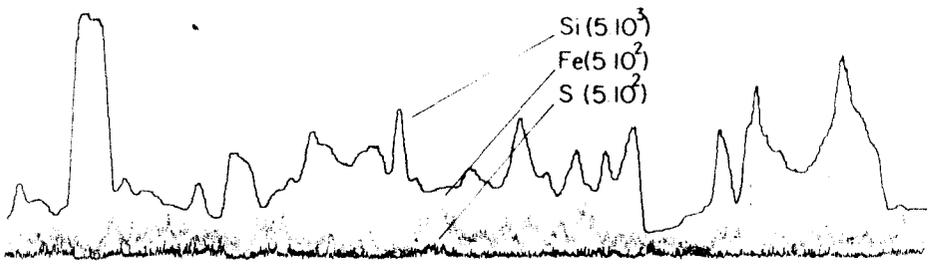
- a) região mistura organo-mineral; b) região inertinita;
- c) região vitrinita.



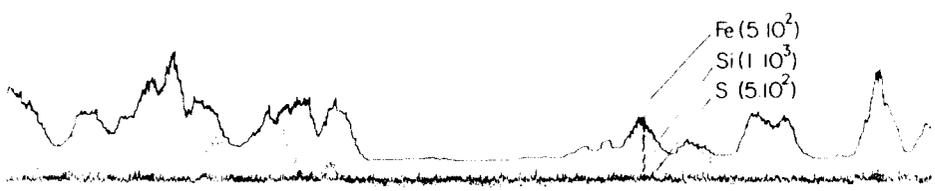
20 μm

Fig. 7 - Perfis característicos do carvão Leão Butiã, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas

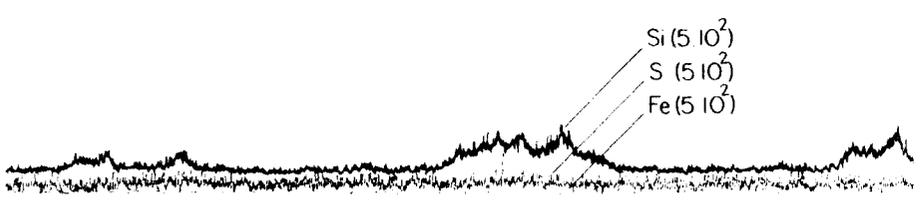
- a) região mistura organo-mineral; b) região inertinita;
- c) região vitrinita.



(a)



(b)

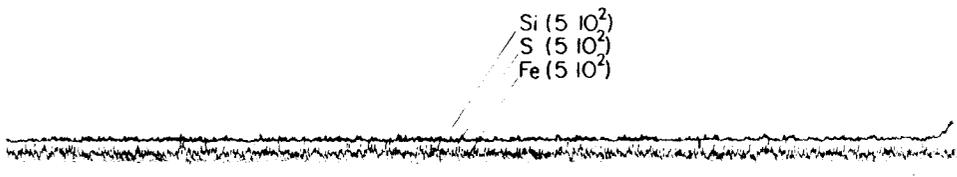
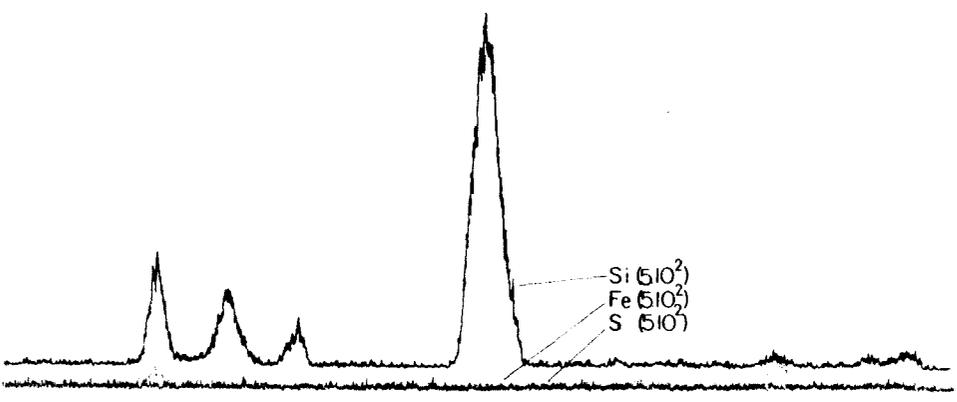
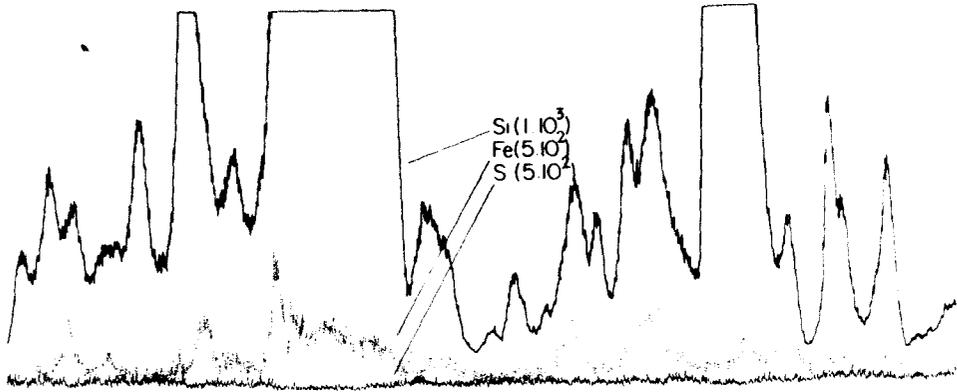


(c)

20 μ m

Fig. 8 - Perfis característicos do carvão Charqueadas, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas.

- a) região mistura organo-mineral;
- b) região inertinita;
- c) região vitrinita.



20 μ m

Estes perfis nos permitiram confirmar as informações iniciais obtidas nos caminhamentos perpendiculares, além de possibilitar um conhecimento mais detalhado de cada região dos carvões de alto teor de minérios.

Assim, acrescentam-se às informações anteriores as seguintes:

- A presença das partículas de compostos de Fe é em ordem crescente nas regiões: vitrinita, inertinita e mistura organomineral.

- Os minerais em geral, cuja presença é indicada pela existência de Si, seguem a mesma ordem dada acima para o Fe.

- Os minerais, nas regiões vitrinita, inertinita, apresentam-se na forma de inclusões, como se pode notar pelos seus perfis, que apresentam picos isolados e não uma distribuição diferenciada mas contínua, como no caso da região organomineral.

- O enxofre, nas regiões vitrinita e inertinita, está presente, na sua maioria, dissolvido nos macerais, portanto enxofre orgânico, o restante, enxofre inorgânico, forma pirritas que são em pequeno número e de dimensões inferiores quando comparadas com as dos carvões de baixo teor de minério, usados como referência.

Além destes resultados qualitativos obtidos dos perfis, acumulando as contagens durante o caminhamento, obtivemos os valores das concentrações relativas dos três elementos estudados para cada região. Eles estão dados na tabela 7, novamente apre-

Tab. 7: Concentrações relativas para o Si, Fe e S em cada uma das regiões definidas e para cada carvão.

	CANDIOTA			CHARQUEADAS-1			LEÃO BUTIÃ			
	VI	IN	MOM	VI	IN	MOM	VI	IN	MOM	
Silício	0.1	0.8	15.5	0.2	1.0	8.4	0.2	1.4	12.3	
Silício*	0.1	1.0	19.5	0.2	1.2	10.5	0.2	1.8	15.4	
Enxofre	1.0	0.5	0.5	1.2	1.3	0.6	0.7	0.1	0.3	
Ferro	0.2	0.2	1.0	0.2	0.4	0.7	0.1	0.3	0.4	
Ferro*	0.2	0.2	1.2	0.2	0.5	0.8	0.1	0.4	0.4	

* Correções realizadas conforme discussão da seção II.d.4.

sentados os valores com e sem correção.

Os resultados obtidos a partir do p \bar{o} de carvão prensado e coberto com ouro estão colocados na tabela 8, novamente com e sem a correção discutida no cap. II.d.4.

Tabela 8: Concentrações relativas para o Si, Al, Fe, S, obtidas através da análise do pó dos carvões com a microsonda eletrônica.

	Si	Si*	Al	Al*	Fe	Fe*	S
CANDIOTA	13.7	16.9	8.8	11.2	1.9	2.3	0.6
CHARQUEADAS-1	16.4	20.4	13.5	17.2	2.8	3.3	1.0
LEÃO BUTIÃ	7.9	9.8	9.9	12.6	0.8	1.0	0.5
PENNSYLVANIA	0.3	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	1.4

* Correções realizadas conforme a discussão da seção II.d.4.

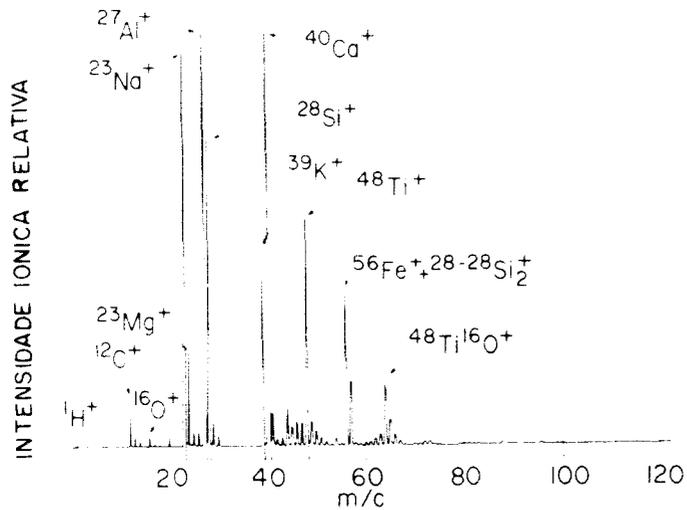
III.b.2. Microsonda Iônica

Dos diagramas de massa obtidos com a microsonda iônica escolhemos quatro representativos que estão colocados na Fig. 9.

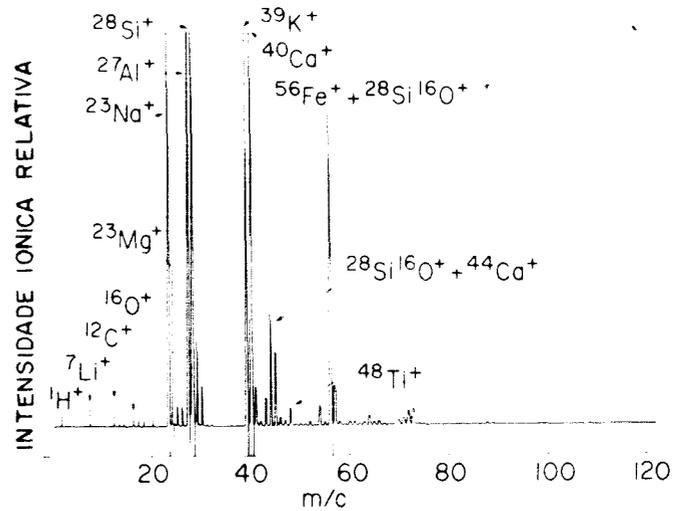
Como se pode ver neste diagrama os elementos encontrados comumente nos carvões são H, Li, C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe. Vez por outra apresentam-se Mn e V. Também se pode ver que a maioria deles se repete nas três regiões. Portanto a diferenciação entre as regiões e entre carvões, é fundamentalmente a variação quantitativa dos elementos.

Fig. 9 - Diagramas de massa representativos para algumas regiões dos três carvões brasileiros de alto teor de cinzas.

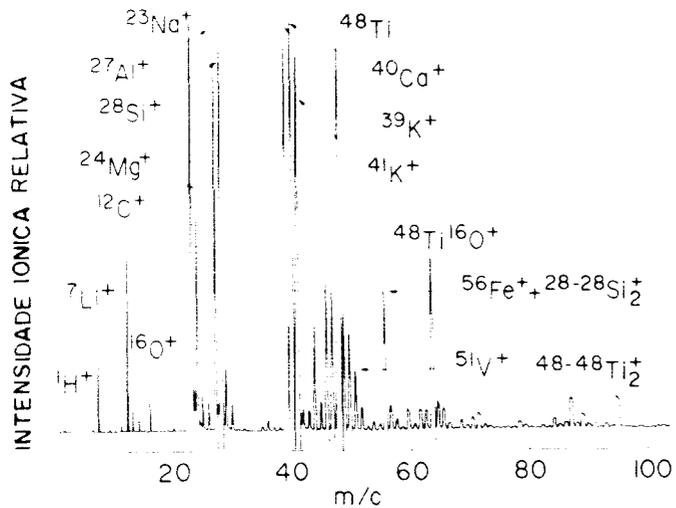
a) região vitrinita no carvão Candiota; b) região inertinita no carvão Candiota; c) região vitrinita no carvão Leão Butiã; d) região inertinita no carvão Leão Butiã.



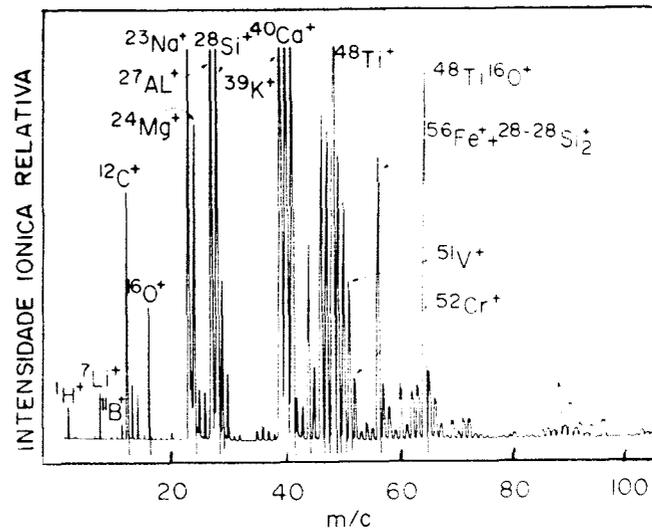
(a)



(b)



(c)



(d)

IV. Discussão dos Resultados

IV.a. Microscopia Óptica:

Através dos fatos e das observações no microscópio óptico conseguimos obter uma caracterização do carvão, bem como de suas partes.

A distribuição volumétrica das três regiões definidas por nós, vitrinita, inertinita e mistura organo-mineral, pode, com certos cuidados, ser comparada a dados de outros trabalhos de petrografia dos mesmos carvões com os quais trabalhamos. Na Tab. 9 tem-se valores petrográficos dos constituintes dos três carvões brasileiros, obtidos da literatura disponível (6) (10) (11) (12). Esta distribuição volumétrica foi obtida a partir de métodos de contagens de pontos, normalmente utilizado que foram adaptados por Joanna Nahuys para os carvões brasileiros de alto teor de minérios (6).

Em primeiro lugar devemos notar a grande variação dos dados na tabela para um mesmo carvão. Esta variação pode talvez ser explicada pela variação das características petrográficas do carvão à medida que a mina é explorada (11), ou por problemas no método de flutuação usado para separação dos estêreis (13).

Comparando-se estes dados aos obtidos por nós, colocados na Tabela 5, pode-se notar que a principal diferença está na percentagem de vitrinita presente nos carvões, diferença que é par

ticularmente grande para o Candiota. Esta diferença e uma grande parte das outras pode ser explicada pelos diferentes tipos de análise. Não devemos esquecer que uma região para ser classificada como tal, segundo a metodologia deste trabalho, deve ter as dimensões acima de 100 μm na sua largura, o que implica que uma parcela dos macerais formando meios finos da ordem de 30 μm , ou aglomerados pequenos são contados como parte integrante da região em que estão localizados, que é normalmente a mistura organo-mineral. No caso do Candiota a existência de uma quantidade grande de veios finos de vitrinita, como se pode ver na Fig. 13 explica a grande diferença (um fator entre 15 e 25 vezes).

Algumas outras informações se poderia obter das amostras utilizando a microscopia ótica, tais como: distribuição de largura das camadas e a distribuição espacial das camadas; distribuição espacial das inclusões e outros dados que são importantes para o estudo da formação dos carvões. Poder-se-ia fazer também, é claro, um estudo estatístico mais completo e de maior precisão dos macerais do carvão: uma análise petrográfica mais detalhada, apesar disto poder tropeçar nas limitações colocadas pelo grau de perfeição das superfícies polidas através da nossa metodologia, que talvez não seja suficientemente bom para isto.

Tab. 9: Distribuição volumétrica dos constituintes petrográficos para os três carvões brasileiros de alto teor de minérios, obtidos da literatura disponível.

CARVÃO	VITRINITA	EXINITA	INERTINITA	ESTÉREIS
Candiota	31.5 ^{a)}	4.7 ^{a)}	17.5 ^{a)}	46.3 ^{a)}
	53.0 ^{b)}	10.0 ^{b)}	25.0 ^{b)}	12.0 ^{b)}
Leão Butiã	49.0 ^{c)}	13.0 ^{c)}	32.0 ^{c)}	6.0 ^{c)}
Charqueadas-1	68.0 ^{d)}	2.0 ^{d)}	4.0 ^{d)}	26.0 ^{d)}
	31.5 ^{a)}	5.0 ^{a)}	21.4 ^{a)}	42.1 ^{a)}

a) Da ref. (11)

b) Da ref. (12)

c) Da ref. (10)

d) Da ref. (6)

IV.b. Microanálise Química

A análise microquímica do carvão ao natural possibilita a análise dos elementos em seus compostos originais sem nenhum tipo de transformação química, o que representa uma vantagem muito importante frente ao processo normal de análise dos minerais contidos nos carvões, que se faz mediante sua queima e posterior análise das cinzas. Isto pode ser visto em particular para os casos do caulim e quartzo, da pirita e os óxidos de ferro.

O silício apresenta-se no carvão em diversas formas principalmente em duas: caulim e quartzo. Quando se faz a análise das cinzas não mais se detecta o caulim, pois este, no processo de queima, se transforma em Al_2O_3 , SiO_2 e vapor d'água, tornando-se assim praticamente impossível separar o quanto do silício estava compondo o caulim, do silício na forma de quartzo. O mesmo acontece para o ferro que, normalmente, nos carvões, forma compostos piríticos ou óxidos. Após a queima, todo o ferro está na forma de óxido e o enxofre sai na forma de gás. Assim, não se pode separar o ferro pirítico do ferro óxido (ou outras formas), bem como o S inorgânico do enxofre orgânico (dissolvido nos macerais orgânicos). A mesma situação pode ser estendida para a maioria dos elementos (compostos).

Através da análise microquímica realizada por nós, é possível separar-se, ao menos qualitativamente, em que compostos estão os elementos.

Outra vantagem desta metodologia é a possibilidade do estudo da distribuição elementar na escala de microns (e muitas vezes através destes a distribuição dos compostos minerais), com o que se pode obter uma série de parâmetros importantes: se os minerais estão concentrados numa ou noutra região, como estão distribuídos dentro de cada região, se os elementos estão formando compostos na forma de inclusões ou dissolvidos na matriz, tamanho médio das inclusões, etc... O que não é possível no caso do emprego da análise das cinzas onde o carvão não possui nem mesmo estrutura física, sendo que a informação que se obtém se refere ao conteúdo total dos elementos no carvão como um todo. Esta informação também é obtida através da análise microquímica, só que tanto parcelizadamente (por região) quanto do carvão total, sem problemas de perdas no processo de queima. Desta forma, com certo cuidado, pode-se comparar os dados obtidos por nós, expostos na tabela 8 com os dados coletados na bibliografia apresentados na tabela 2.

Para discutir as diferenças devemos considerar uma série de fatores. Em primeiro lugar, os processos de análise diferem num ponto fundamental, os dados obtidos na literatura foram coletados com processos de análise de macro-volumes, enquanto os coletados por nós são de micro-volumes, o que, no caso de substâncias heterogêneas, pode acarretar grandes diferenças (14). Outro problema é a dificuldade de se realizar as correções necessárias, próprias às análises com microsondas eletrônicas, devido à heterogeneidade da matriz. Por fim, uma razão que afeta,

tanto nossos dados quanto os da bibliografia, a grande variação na composição do carvão, o que acarreta a necessidade de estabelecer um bom processo estatístico, que é onde cremos estar a maior fonte de erros.

A utilização da microsonda iônica em nosso trabalho se limitou à análise qualitativa, devido à alta complexidade da amostra.

A resposta de um elemento ao bombardeamento iônico, isto é, a intensidade de produção de íons da amostra, é uma função de diversos fatores: a matriz, o elemento que se analisa e a polaridade do íon arrancado. Desta forma, é, em geral, complexa a análise quantitativa.

No caso dos carvões esta dificuldade é multiplicada, devido à alta heterogeneidade e complexidade da amostra, o que torna praticamente impossível, com os dados que possuímos hoje, fazer uma análise quantitativa.

Assim, o trabalho com a microsonda iônica se limitou à detecção de elementos em determinadas regiões, fases ou inclusões dos carvões. No entanto, sua utilização é muito importante, porque permite a detecção de elementos leves que não são detectados pela microsonda eletrônica (n° atômico < 12), bem como, em função de sua alta sensibilidade, a detecção de elementos traços.

Portanto, o estudo com a microsonda iônica complementa a pesquisa realizada com a microsonda eletrônica.

Uma limitação deste método que julgamos importante é que

não detectamos diretamente os compostos e sim os elementos na proporção que os compõe. Esta limitação não é facilmente contornável, mas pode ser minorada, tendo-se uma relação de compostos mais comuns encontrados nos carvões, obtidos por outros meios de análise como raio-X ou espectrografia com infravermelho. A partir deste conhecimento prévio e obtendo-se a proporção dos elementos constituintes através da microanálise, pode-se determinar qual é o composto, na maioria das vezes.

IV.c. - Resultados em função da Hidrogenação.

As experiências de hidrogenação realizadas na UNICAMP (2) com os 3 (três) carvões brasileiros de alto teor de minérios nos mostra que o carvão Candiota é o mais reativo, seguindo em ordem decrescente pelo Leão Butiã e Charqueadas (ver Fig. 10).

Os fatores responsáveis pela maior ou menor conversão dos carvões na hidrogenação apontados na literatura, são fundamentalmente:

- os tipos de macerais e sua distribuição percentual.
- superfície interna e externa do carvão.
- conteúdo total de minérios e algum tipo específico de mineral.

Dentre todos os macerais, o considerado mais reativo é a vitrinita, pelas suas características próprias. Na fig. 11 está traçado um gráfico da conversão versus o conteúdo da região vitrinita, relativo ao total de regiões. Neste gráfico pode-se ver que não existe uma relação linear e direta entre o conteúdo da região vitrinita e a conversão, como se poderia pensar que existisse, frente à afirmação da vitrinita ser o maceral mais reativo. A relação encontrada pode ser justificada se aceitamos a afirmação de Mukherjee (3), que as quantidades de cada tipo de maceral presentes no carvão, tem uma importância menor que outros fatores, tais como, a presença de determinados macerais.

A superfície interna não parece ser o fator decisivo que de-

Fig.10 - Gráfico das conversões totais para os carvões utilizados neste trabalho (da ref. (2)).

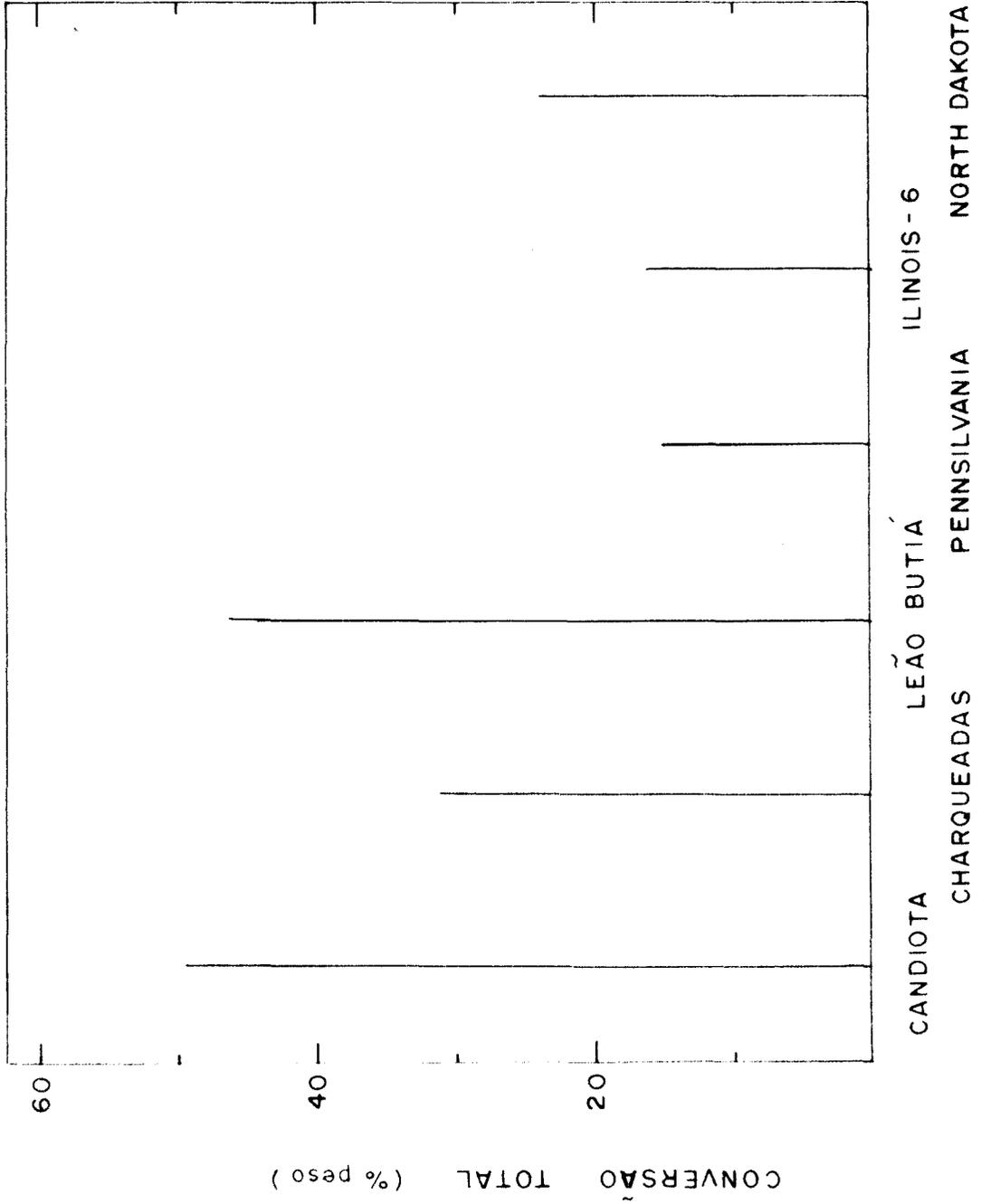
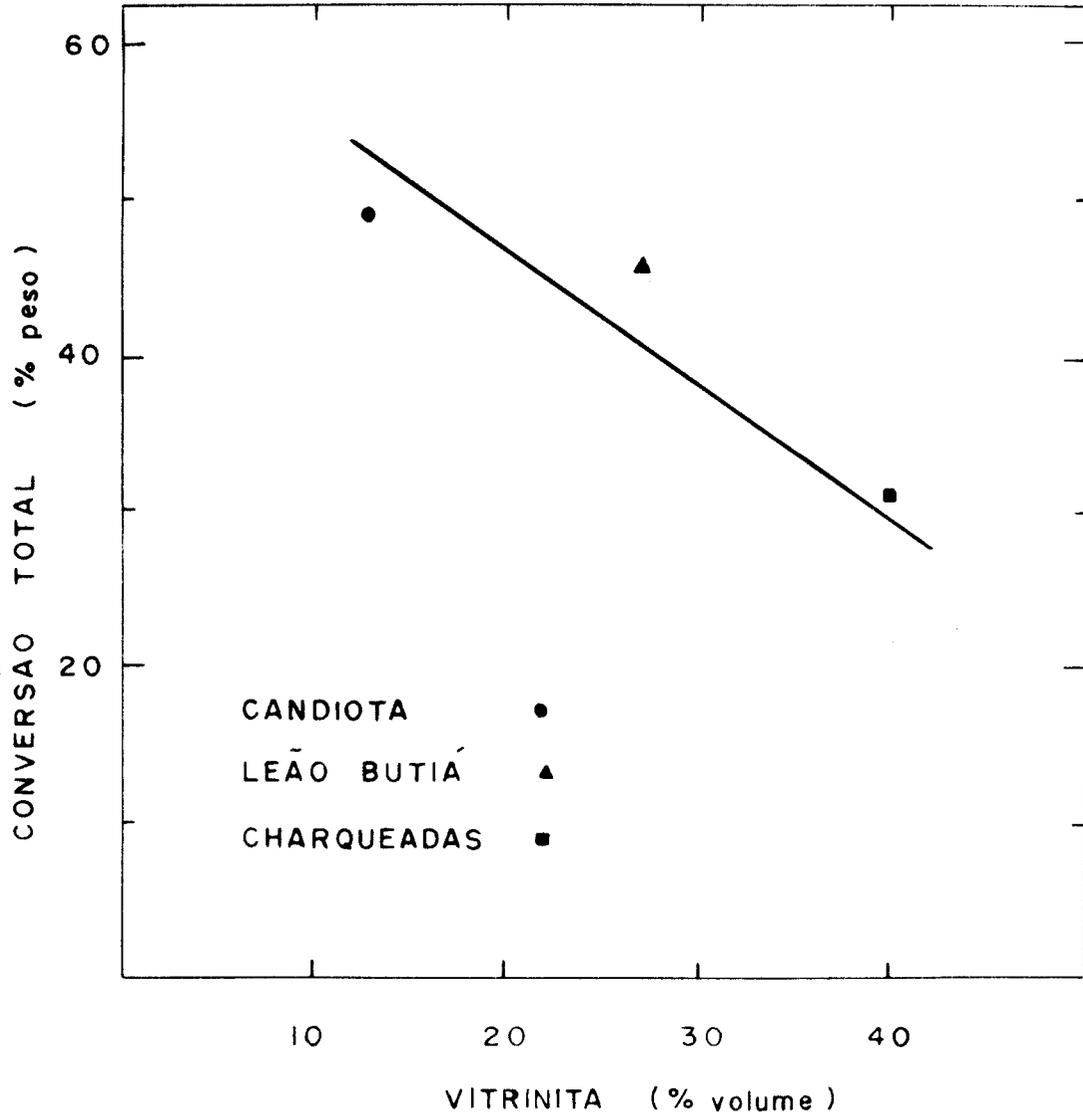


Fig.11 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de cinzas em função de seu conteúdo total de vitrinita, obtido da ref. (2) e da tabela 5.



termina a maior conversão dos carvões brasileiros testados, em vista que o Illinois nº 6 tem uma área superficial interna, superior ao Candiota ($118 \text{ m}^2/\text{gr}$ para o Illinois e $100 \text{ m}^2/\text{gr}$ para o Candiota (15), e no entanto apresenta uma conversão bem inferior (ver Fig. 10).

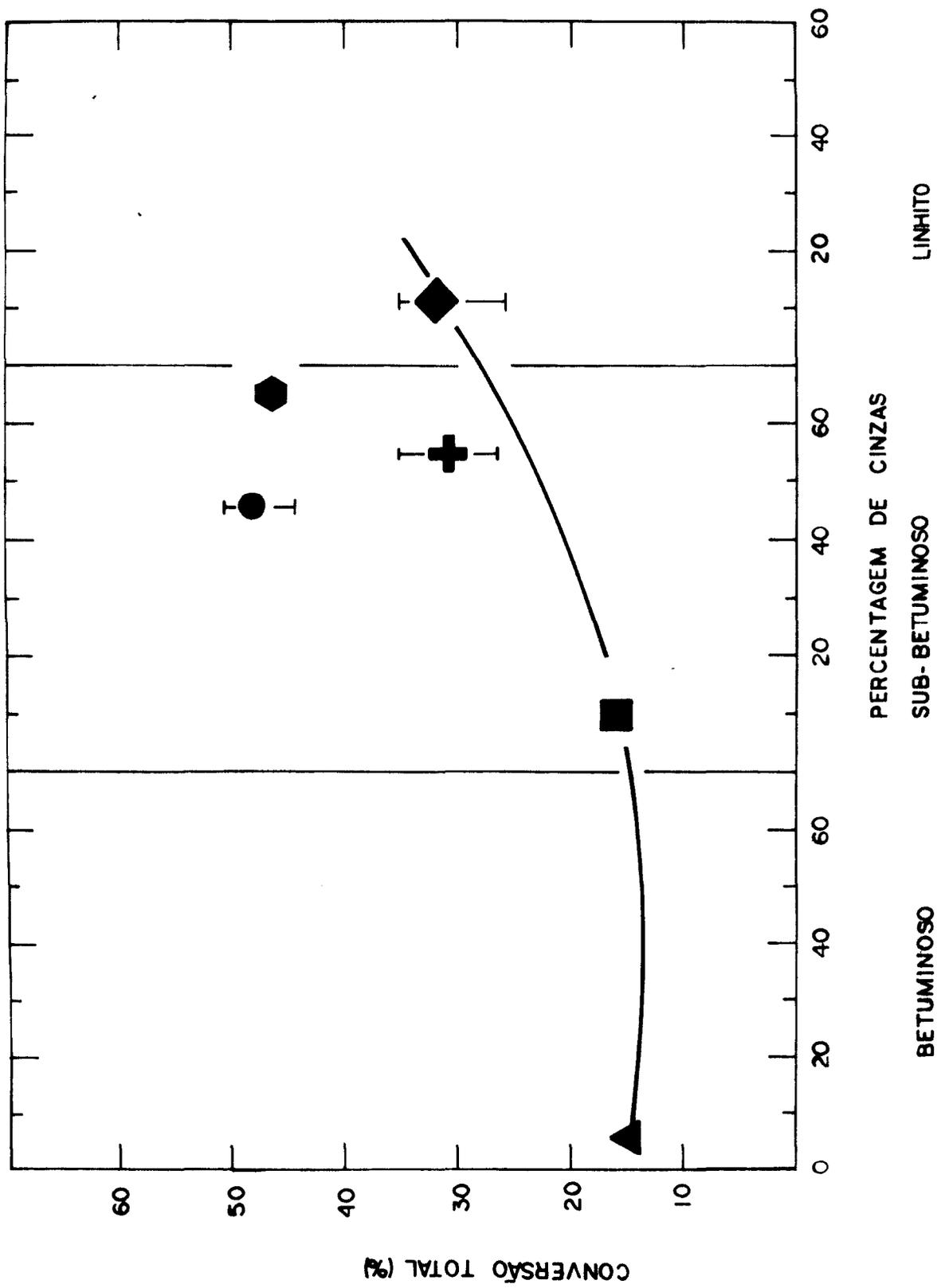
Por não possuímos dados mais completos sobre a área superficial interna para os três carvões brasileiros não podemos discutir as diferenças de conversão entre os três em função de suas áreas superficiais internas.

Dos fatores apontados no início desta seção falta discutir a importância do conteúdo total de minérios e algum tipo específico de mineral em função da conversão.

É bem conhecida a influência do conteúdo total de minérios na hidrogenação, e é aceito como um fato experimental que o maior conteúdo de minérios em um carvão, em geral acarreta uma maior conversão. Isto explicaria a grosso modo a maior conversão dos 3 carvões brasileiros estudados em relação ao Pennsylvania e ao Illinois nº 6. No entanto, não explicaria a diferença (que não é pequena) dos 3 carvões brasileiros entre si, como pode ver na Fig. 12, onde está traçada a conversão versus o conteúdo de minérios.

Devemos então, em relação aos três carvões brasileiros, analisar de que forma se distribuem os minérios dentro do carvão, isto é, se as regiões orgânicas contêm poucas impurezas minerais (minérios se concentram fora dos macerais orgânicos); ou se con-

Fig. 12 - Gráfico das conversões totais dos carvões em função do seu conteúdo total de minérios (da ref. (2)).



têm minérios em seu interior, em que quantidade e como se distribuem.

Em primeiro lugar, devemos analisar a distribuição mais grossa, a distribuição espacial da matéria orgânica, isto é, se ela se apresenta em camadas espessas ou finas entremeadas com a mistura organo-mineral. Acreditamos que este fator possa influenciar de, pelo menos, dois modos a conversão: primeiro, possibilitando a ação de possíveis compostos minerais, que estão entre as camadas orgânicas puras como catalisadores do material orgânico (das camadas) durante a hidrogenação, quando as camadas são finas e o inverso, quando são espessas; segundo, provocando um deslocamento para valores inferiores da curva de distribuição do tamanho das partículas do pó de carvão utilizado na hidrogenação, uma vez que este deslocamento aumentaria a área superficial externa do pó. Este deslocamento ocorreria em função dos veios finos tornarem o carvão mais quebradiço.

O carvão Candiota possui muitos veios finos entremeados por material mineral, o que pode ser visto no seu valor percentual da mistura organo-mineral na Tab. 5, ou na Fig. 13, onde se vêem fotos típicas. O comportamento aludido no final do parágrafo anterior foi percebido no Candiota, tanto na hora do polimento (como já foi comentado no cap. II.b.), como quando da sua moagem para a hidrogenação, onde se notou que o pó obtido era bem mais fino que os dos outros dois carvões, Leão Butiã e Charqueadas.

Este fato aponta a necessidade de se estudar o comportamento

da curva de distribuição do tamanho das partículas do pó dos carvões obtidos nas moagens.

É bastante lógico que qualquer que seja o papel do minério, seja como dispersante, seja como catalisador, se ele está naturalmente distribuído dentro dos macerais orgânicos isto facilitaria sua ação durante os processos de hidrogenação. Isto está de acordo com os resultados encontrados por nós para os três carvões brasileiros. Uma análise qualitativa dos perfis das regiões orgânicas em cada um dos três carvões de alto teor de minérios, nos mostrou que o carvão Candiota tem as regiões orgânicas com o maior conteúdo de minerais.

A influência de determinados tipos de minerais na hidrogenação é apontada por diversos autores como fundamental, como vimos na introdução deste trabalho. Dos compostos apontados escolhemos os compostos de ferro e desenvolvemos nosso trabalho em torno deles, visando determinar a sua distribuição percentual relativa e principalmente a sua distribuição espacial, correlacionando-as com as conversões dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios.

O carvão com maior conteúdo de Fe é o Charqueadas, seguido pelo Candiota e Leão Butiã nesta ordem. Os resultados encontrados indicam que o ferro encontra-se concentrado, em forma de pequenas inclusões, principalmente em duas das regiões definidas por nós: a mistura organo-mineral e a inertinita, sendo que uma parte

Fig.13 - Fotos típicas da região mistura organo-mineral do carvão Candiota, mostrando veios finos de matéria orgânica. (veios claros na foto).



—
100 um

importante encontra-se formando compostos minerais distintos da pirita.

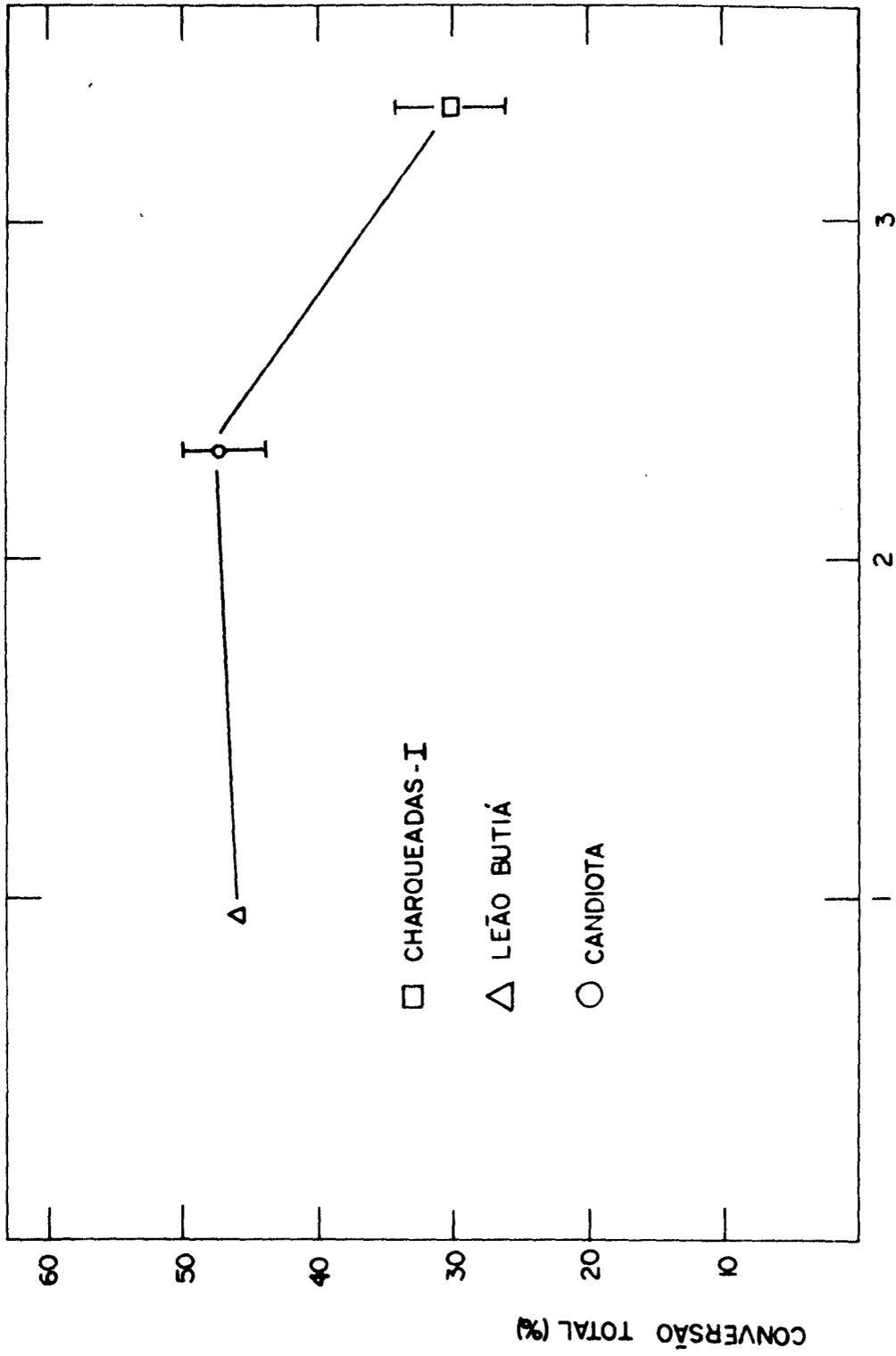
Admitindo-se que os compostos de ferro tenham algum tipo de ação catalítica, podemos traçar um gráfico da conversão versus o conteúdo total de ferro nos três carvões brasileiros estudados. Este gráfico é o da Fig. 14, nela vemos que não basta a existência (mesmo em maiores quantidades) de ferro, é necessário mais que isso. Como dissemos acima, tão importante quanto a existência de minérios (ou alguns deles) é onde estão esses minérios e como se distribuem.

Tracemos agora um gráfico da conversão versus o conteúdo percentual das duas regiões ricas em ferro em cada carvão, para isto retomando os valores percentuais das regiões coletadas na tabela 5. Este gráfico, na Fig. 15 nos mostra uma relação linear direta entre este último fator e a conversão.

Esta relação, no mínimo, confirma a importância de se estudar a distribuição de materiais específicos que possam ter relação com a hidrogenação. Aponta também a necessidade de se aprofundar o estudo do papel dos compostos de ferro na hidrogenação, pois é mais um dado que aponta na direção da importância do ferro como um dos possíveis catalisadores do processo de hidrogenação dos carvões.

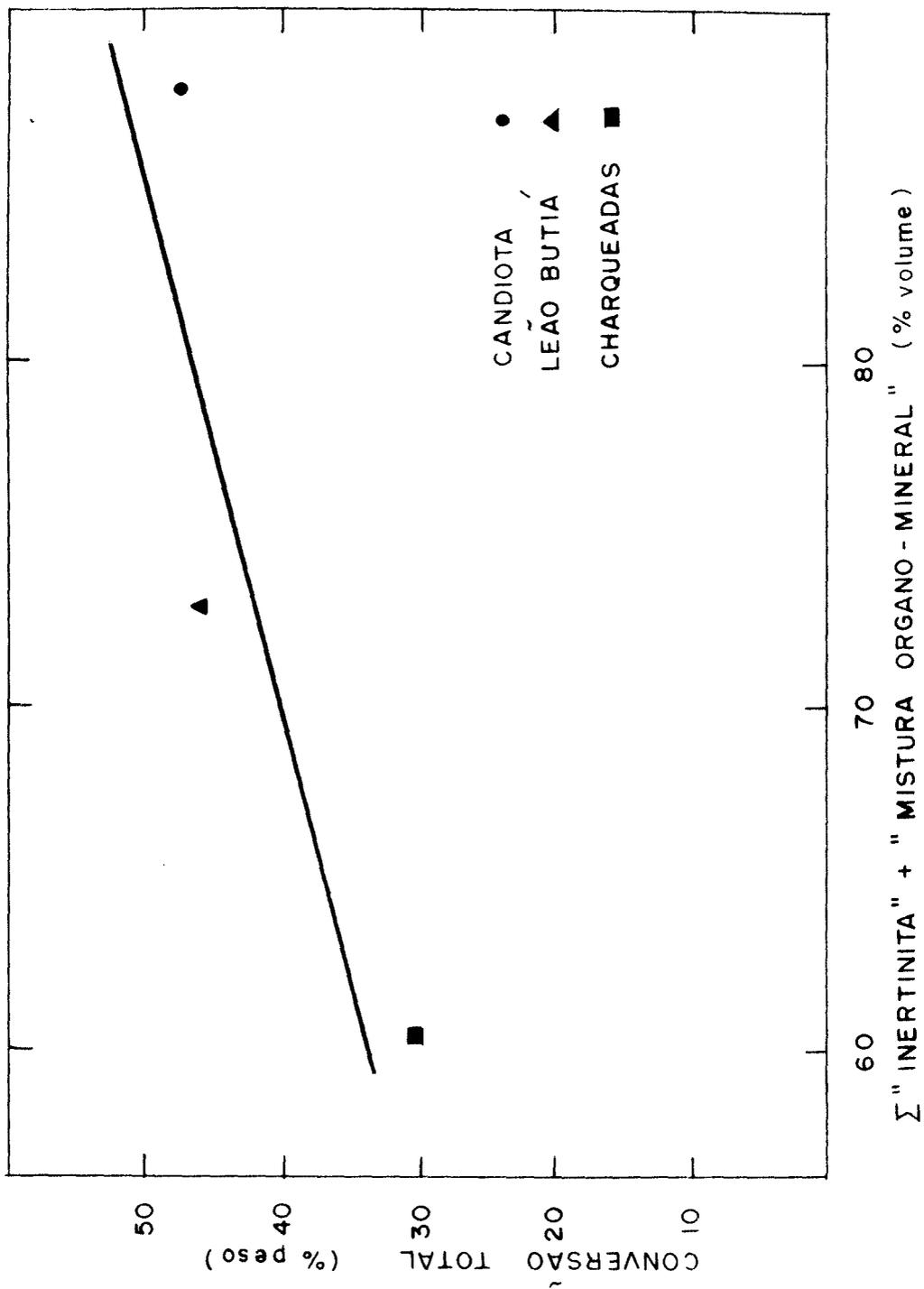
Este resultado, no entanto, ainda não nos permite afirmar que seja o ferro, através do seu maior conteúdo percentual nas regiões inertinita e mistura organo-mineral, o fator que explica

Fig. 14 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios em função do seu conteúdo total de ferro, obtido da ref. (2) e da Tab. 8.



FERRO TOTAL (% PESO)

Fig.15 - Gráfico das conversões totais dos três carvões brasileiros de alto teor de minérios em função do conteúdo total de inertinita e mistura organo-mineral, obtido da ref. (2) e da tabela 5.



as diferenças nas conversões entre os três carvões brasileiros, visto que restam ainda outros fatores a serem analisados, como os citados na seção I.a.

Resta dizer que aqui foi analisado cada fator em separado para facilitar o estudo dos efeitos de cada um no processo de hidrogenação. Naturalmente, o problema é muito mais complexo e os diferentes fatores apontados podem ter relações entre si, o que alteraria a sua influência no processo. Toda esta discussão foi realizada no sentido de registrar as conclusões parciais que se pode avançar dentro desta pesquisa e, dado o escopo da pesquisa, elas não podem ser consideradas definitivas, mas indicações para o caminho a trilhar no seu estudo.

V. CONCLUSÃO

O método de preparação de amostras proposto (preparação em blocos do tipo metalográfica) permitiu a utilização do mesmo conjunto de amostras para a análise ótica (distribuição dos macerais orgânicos e minerais) e microquímica (distribuição, perfis, elementar). Desta forma foi possível fazer uma correlação direta entre o aspecto visual, morfologia e a composição química das diferentes regiões e fases do carvão.

A caracterização morfológica foi realizada através da análise ótica direta (microscopia) e através de fotografias das regiões do carvão, definidas por nós segundo a dimensão do pó do carvão utilizado na hidrogenação, e não segundo a forma tradicional de análise dos macerais e microlitotipos proposta por Joana Nahuys (6). Apesar disto, foi possível, com determinados cuidados, comparar os resultados obtidos pelo método proposto por nós e aquele devido a J. Nahuys. Este método, entretanto, não substitui (nem nos colocamos tal objetivo) os métodos de análise tradicionais. Trata-se de um complemento que se tornou necessário do ponto de vista dos experimentos de hidrogenação em desenvolvimento na UNICAMP.

A Microsonda Eletrônica mostrou-se um instrumento muito eficiente para a análise microquímica dos carvões minerais. Sua utilização permitiu a determinação da distribuição dos elementos presentes nos compostos mais comuns encontrados no car-

vão, em sua forma natural, sem qualquer tipo de transformação química. Desta forma, avançou-se em relação aos outros processos de análise química dos carvões até aqui utilizados, que determinavam os elementos constituintes dos minerais, das cinzas obtidas com a queima dos carvões. Um problema importante se colocou para a obtenção de dados mais precisos da composição elementar: as correções necessárias das concentrações elementares, relativas, obtidas da microanálise. O caminho para a solução deste problema é apontado no trabalho.

Foi possível a determinação dos elementos de número atômico pequeno (< 12) e elementos-traços presentes em geral nos carvões através da utilização da microsondagem iônica. Não pudemos avançar muito no emprego deste poderoso instrumento em função das dificuldades do seu emprego em materiais dos quais não se tem um razoável conhecimento prévio de sua composição química. Neste sentido, um melhor aproveitamento deste equipamento será possível, solucionando-se o mesmo problema colocado para a microsonda eletrônica, isto é, um conhecimento prévio dos compostos mais comuns existentes nos carvões.

As discussões, em relação aos fatores que influenciam a reatividade na hidrogenação, se não são conclusivas, ao menos poderão auxiliar a escolha dos caminhos para este estudo.

REFERÊNCIAS

- 1) Bernard R. Cooper, Physics Today, 32 (Agosto, 1968).
- 2) R.B.Peel, J.S.V.Díaz and C.A.Luengo, Fuel, 58, 298, (April, 1979)
- 3) D.K.Mukherjee and P.B.Chowdhury, Fuel, 55, 4, (January, 1976)
- 4) D.Gray, Fuel, 57, 213 (April, 1978)
- 5) T.E.Gangwer and H.Prasad, Fuel, 58, 577 (August, 1979)
- 6) J.Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 38 (1966)
- 7) D.R.BEAMAN/J.A.ISASI, Materials Research and Standards, 11, nº 11 (November, 1971)
- 8) M.J.Mundim e C.A.Coutinho, XXX Congresso Anual da ABM (Junho/Julho, 1975)
- 9) A.L. Albee and L.Ray, Analytical Chemistry, 42, nº 12, 1408 (October, 1970)
- 10) J.Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 40 ()
- 11) J.Nahuys, B.Alpern, J.P.Ybert, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 46 (1968)
- 12) J.Nahuys, M.R. de S. Câmara, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 59 (1972)
- 13) C.A.Bortoluzzi, B.C.Bittencourt e J. Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 58 (1971)
- 14) P.Duncumb, P.K.Shields-Mason and C. da Casa, Vth Intern. Cong. on X-Ray Optics and Microanalysis, 175 (September, 1968)
- 15) J.G.Hernández, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP (1980).