

Final da Tese defendida por
Elsa Graciela Schusterman de Cenci
e aprovado pela Comissão Julgada

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

18/6/90

Ulf Schuchardt

INSTITUTO DE QUÍMICA

o cat.

PIRÓLISE RÁPIDA DE CARVÕES MINERAIS

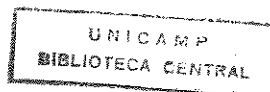
Tese de Doutorado

ELSA GRACIELA SCHUSTERMAN DE CENCI

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Ulf Schuchardt

Campinas - 1990



"Quanto mais se chega perto do sonho,
mais a Lenda Pessoal vai se tornando a verdadeira
razão de viver".

Paulo Coelho, "O Alquimista", Editora Rocco, 1989.

Difícil é decifrar o sonho, descobrir entre os
infinitos caminhos qual é aquele que nos conduz para
cumprir nossa missão no mundo.

Depois sim, não existirão pedras nem montanhas
que desviem nosso percurso,
só conseguirão demorar nossa chegada.

À memória de meus pais.

A Mario, meu companheiro, com amor.

A Paula e Javier, por me permitir
ter confiança no

FUTURO DA HUMANIDADE,

por serem meus filhos queridos.

A Mirtha, um SER HUMANO.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ulf Friedrich Schuchardt pela orientação, estímulo e apoio no transcurso deste trabalho.

Ao Professor Carlos Alberto Luengo pela utilização da infraestrutura e equipamentos do Laboratório de Combustíveis Alternativos.

Ao Professor Hans-Henning Oelert pelas sugestões e interesse neste trabalho.

Ao pessoal técnico dos Institutos de Química e Física, pela construção de equipamentos e pelas análises realizadas.

Aos CNPq, CAPES e UNICAMP pela concessão de bolsas.

A FINEP pelo financiamento parcial das pesquisas.

Aos colegas pela salutar convivência nestes anos. Em particular: Gerson J.S. Ciampi.

A Rochel pela sua colaboração na correção do manuscrito.

Aos amigos.

Pirólise rápida de carvões minerais brasileiros

Autor: ELSA GRACIELA SCHUSTERMAN DE CENCIG

Orientador: ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154

13.081 - Campinas, SP

A pirólise de carvões minerais nacionais foi estudado por análise termogravimétrica e sob aquecimento rápido, em forma comparativa com carvões dos EUA e um linhito alemão.

As energias aparentes de ativação obtidas com análise termogravimétrica são baixas (entre 25 e 54 kJ mol⁻¹), indicando um mecanismo controlado por difusão.

Com aquecimento rápido os valores das energias aparentes de ativação obtidos são mais elevados (entre 200 e 270 kJ mol⁻¹) e aumentam com o "rank" do carvão, servindo como parâmetro para a classificação dos mesmos.

Entretanto, as energias de ativação aparentes da formação dos compostos independem do "rank", obtendo-se os valores de cerca de 60 kJ mol⁻¹ para o dióxido de carbono, 90 kJ mol⁻¹ para monóxido de carbono e 140 kJ mol⁻¹ para metano.

Os cromatogramas dos carvões mostram características peculiares, que servem também para classificá-los, especialmente as relações CO₂ / CO e C₂H₄ / C₂H₆. A relação entre os óxidos de carbono pode ser correlacionada com o teor de voláteis, permitindo assim estimar o teor de voláteis de carvões desconhecidos.

Finalmente, é proposto um modelo estrutural original para o carvão de Candiota que leva em consideração o conjunto das informações detalhadas neste trabalho e na literatura. Este modelo é ilustrativo para carvões de baixo "rank" mais precisa ser confirmado e melhorado em futuras pesquisas com os carvões nacionais.

Author: ELSA GRACIELA SCHUSTERMAN DE CENCIG
Supervisor: ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 13081 -Campinas, SP

The pyrolysis of national mineral coals was studied using thermogravimetric analysis and by fast heating, comparing these results with those from coals from the United States and with a German lignite.

The apparent activation energies obtained with the thermogravimetric analysis gave very low values (between 25 and 54 kJ mol⁻¹), showing a diffusion controlled mechanism.

Under fast heating conditions the values of the apparent activation energies obtained are higher (between 200 and 270 kJ mol⁻¹) and increase with the rank of the coal, serving as a parameter for the classification.

On the other hand, the apparent activation energies for the individual components are not dependent on the rank. Values of around 60 kJ mol⁻¹ for carbon dioxide, 90 kJ mol⁻¹ for carbon monoxide and 140 kJ mol⁻¹ for methane are obtained.

Chromatograms of the coals show peculiar characteristics which also serve to classify them, specifically the relations CO₂/CO and C₂H₄/C₂H₆. The relation between the carbon oxides can be correlated to the volatile content, allowing estimation of this value for unknown coals.

Finally, an original structure model is proposed for the Candiota coal which is based on the information detailed in this work as well as literature information. This model is illustrative for low-rank coals but needs to be confirmed in future research on national coals.

INDICE

	Página

AGRADECIMENTOS	
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1- história do desenvolvimento da ciência do carvão	2
1.2- carvão: origem e classificação	6
1.3- reservas de carvão mineral	9
1.4- tecnologias de utilização do carvão	12
1.5- pirólise	15
CAPITULO 2 - OBJETIVO	19
CAPITULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	
3.1- preparação das amostras	21
3.2- reatores de pirólise	22
3.3- análise dos produtos gasosos	27
3.4- termogravimetria dos carvões	32
3.5- velocidade de aquecimento	33
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1- pirólise sob aquecimento programado	38
4.2- cinética da pirólise com temperatura programada	43
4.3- resultados com o leito de estanho fundido	51
4.4- produtos da pirólise	65
4.5- determinação da energia de ativação aparente para os principais produtos	101
CAPITULO 5 - MODELO ESTRUTURAL PARA OS CARVÕES BRASILEIROS	
5.1- enfocando a origem	107
5.2- matéria mineral nos carvões	109
5.3- estudos espectroscópicos	112
5.4- modelo estrutural	114

CAPITULO 6 - CONCLUSOES	129
CAPITULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	132
APENDICE 1 - Análise Imediata e Elementar de Carvões Minerais	145
APENDICE 2 - Programa para Cálculo das Quantidades Acumuladas dos Compostos Formados na Pirólise	151

INDICE DE FIGURAS

Figuras	Página
1. Distribuição de formações de rochas sedimentárias do RS	11
2. Reator de pirólise Nº 1	23
3. Reator de pirólise Nº 2	25
4. Seringa de amostragem	29
5. Total de gás produzido em função do tempo	31
6. Aquecimento e resfriamento de uma placa sólida	35
7. Aquecimento e resfriamento de uma esfera sólida	37
8. Volatilização por aquecimento controlado	40
9. Taxa de perda de massa em função da temperatura	41
10. Rendimento de produtos gasosos em função da quantidade de amostra	56
11. Área do pico de gás em função da temperatura de pirólise (reator Nº 1)	58
12. Total de gás na pirólise do carvão de Candiota em função do tempo	63
13. Composição (%) de CO_2 - CO - CH_4 em função de T para o carvão de Candiota (reator Nº 1)	67
14. Composição (%) de C_2 - C_3 - C_4 em função de T para o carvão de Candiota (reator Nº 1)	68
15. Composição (%) de CO_2 - CO - CH_4 em função de t para o carvão de Candiota (reator Nº 1)	69
16. Composição (%) de produtos em função de T para o carvão de Candiota (reator Nº 2)	77
17. Composição (%) de produtos em função de T para o linhito (reator Nº 2)	78

18. Composição (%) de produtos em função de T para o carvão de Illinois (reator Nº 2)	79
19. Rendimento dos gases principais em função de T para o carvão de Candiota (reator Nº 2)	82
20. Rendimento dos gases principais em função de T para o linhito (reator Nº 2)	83
21. Rendimento dos gases principais em função de T para o carvão de Illinois (reator Nº 2)	84
22. Fração molar de CO no sistema $\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{C}$ em equilíbrio	86
23. Relação CO_2/CO em função da temperatura	88
24. Relação $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ em função da temperatura	89
25. Cromatogramas (L.Butiá, R.Butiá, Candiota)	95
26. Cromatogramas (linhito)	96
27. Cromatogramas (Pennsylvania, Illinois)	97
28. Cromatograma de um linhito (ref 41)	98
29. Relação CO_2/CO em função do teor de voláteis (% bslc)	100
30. Parâmetros para a cinética do CO_2 (Candiota)	103
31. Modelo estrutural do Rheinische Braunkohle	119
32. Modelo estrutural do carvão betuminoso	120
33. Relação CO_2/CO em função de % O (bslc) dos carvões	123
34. Modelo estrutural para os carvões brasileiros	128

INDICE DE TABELAS

Tabelas	Página
-----	-----
1. Análise imediata dos carvões minerais	22
2. Condições experimentais e resultados da pirólise com temperatura programada	47
3. Pirólise em leito de estanho fundido (L.Butiá)	52
4. Volatilização em mufla (L.Butiá)	53
5. Rendimento global da pirólise do carvão de Candiota	55
6. Pirólise do carvão de Candiota em função da temperatura	57
7. Parâmetros calculados para os diversos carvões em função do tempo	61
8. Energias de ativação aparentes globais	62
9. Pirólise do carvão de Candiota em função de T	66
10. Pirólise do carvão de Candiota em função de t	66
11. Composição (%) dos gases em função da granulometria (Candiota)	71
12. Composição (%) dos gases em função da massa (Candiota)	71
13. Pirólise do carvão de Candiota em função da vazão de He	74
14. Composição (%) dos gases para os diversos carvões em função de T	76
15. Relação CO_2/CO para os diversos carvões	99
16. Dados do modelo cinético para compostos individuais	102
17. Energias de ativação aparentes para CO_2 , CO e CH_4	104

LISTA DE ABREVIACOES

bs: base seca
bslc: base seca e livre de cinzas
T: temperatura absoluta (K)
 ρ : densidade do carvão
C: capacidade calorífica
K: condutividade térmica do sólido (carvão)
q: energia transferida do meio ao carvão
D: espessura do disco
h: coeficiente global de transferência térmica
 β_c : fração de cinzas
 α : grau de conversão
 V_t : quantidade de produto volátil formado (unidades arbitrárias) no tempo t
 V_∞ : quantidade de produto volátil formado no tempo $\rightarrow \infty$
 t_r : tempo de reação
 t_o : tempo inicial da reação
k: constante de velocidade da reação
 k_o : fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
E_a: energia de ativação aparente
R: constante universal dos gases
m: velocidade de aquecimento
 β_v : fração de voláteis
 β_r : fração de cinzas no residuo
C₃: propeno + propano
C₄: buteno + butano
dp: diametro de particula

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um agregado de componentes quimicamente diferentes e microscopicamente distinguíveis. Os principais elementos químicos são: carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre, assim como constituintes inorgânicos: óxidos de ferro, silício, alumínio, cálcio e outros. É uma rocha sedimentária combustível de cor marrom ou preta, produto da decomposição de detritos vegetais, que foram transformados ao longo de milhões de anos.

O carvão apresenta-se hoje, potencialmente, como a maior fonte energética não renovável, atingindo 75 % das reservas mundiais (1).

Os carvões brasileiros concentram-se, principalmente, na região Sul, nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, numa faixa de 1.500 km de comprimento. O aspecto destes carvões é menos brilhante que o dos carvões norte-americanos, e isto deve-se ao elevado teor de minerais, tanto intercalados como finamente dispersos na massa orgânica.

Além do emprego tradicional do carvão para fins energéticos e na obtenção de coque siderúrgico, é possível a sua utilização em processos de transformação a produtos gasosos e/ou líquidos através de tratamentos térmicos e termoquímicos em determinadas condições de temperatura, pressão e atmosfera (1).

O carvão tem uma relação (em massa) de carbono para hidrogênio que varia de 12 nos carvões mais novos para 20 nos carvões mais maduros. Todos os processos de conversão visam mudar esta relação para valores que oscilem entre 6 e 10 para os produtos líquidos e 3 a 6 para os gasosos, ou seja um incremento no conteúdo relativo de hidrogênio nos compostos formados.

O carvão está estruturalmente constituído por unidades aromáticas e hidroaromáticas que possuem grupos funcionais participantes na interligação das unidades. Por efeito da temperatura, estas ligações quebram formando compostos de menor massa molecular, que podem atingir a superfície das partículas, escapando da matriz carbonácea, dando origem aos diversos compostos voláteis (2).

A pirólise de materiais carbonáceos é uma degradação térmica incompleta que produz gases e líquidos (alcatrão) ricos em hidrogênio, e um resíduo sólido conhecido como semi-coque ("char") rico em carbono. O processo é conduzido em ausência de oxigênio. Uma definição mais ampla considera que, em todo processo onde há mudança química pela aplicação de calor ocorre a pirólise do material em uma primeira etapa, ainda que na presença de oxigênio. A pirólise também é conhecida como carbonização, destilação destrutiva, volatilização ou decomposição térmica (3).

1.1- HISTORIA DO DESENVOLVIMENTO DA CIENCIA DO CARVAO

O estudo do carvão quanto a suas origens, tipos e

áreas há centenas de anos. Sua sistematização desenvolveu-se no fim do século XIX, chegando ao início do século XX com várias controvérsias resolvidas, como por exemplo, no referente à origem do carvão, se ele provinha de plantas, se tinha uma origem vulcânica ou se era formado por condensação de óleos naturais, assim como se o tipo de flora que deu-lhe origem era marinha ou terrestre (4).

Fazendo uma enumeração de eventos importantes no desenvolvimento da tecnologia do carvão, desde o século XII até a década de setenta (no século XX), pode-se observar que o maior número de avanços na sua utilização ocorreu na segunda metade do século XIX.

Independente do estudo do material "per se", o carvão era empregado como combustível sólido, principalmente para produção de vapor, para aquecimento e na obtenção do ferro por redução de seus óxidos (1).

No fim do século XVI houve uma profunda crise de madeira que afetou a Holanda e a Inglaterra. A crise foi consequência da grande quantidade de carvão vegetal empregado para a fundição de ferro. Encontrou-se então uma solução no carvão mineral, que tinha sido extraído das jazidas a céu aberto na Escócia desde a época romana, existindo um mercado de comercialização em Londres, como carvão marinho, desde a Idade Média. Embora tratando-se de uma substância muito suja, era empregada pela população como combustível, apesar das leis que proibiam sua utilização (5).

William Murdock (1754 - 1839) foi o primeiro a ver nesse material alguma coisa a mais que um simples combustível sólido. Em 1792, ele começou a aquecer carvão (assim como madeira) na ausência de ar, armazenando os gases que iam-se desprendendo. Estes gases eram inflamáveis, assim como o material que lhes dava origem. Os gases formados começaram a ser empregados para iluminação em 1800 e sua utilização difundiu-se até o aparecimento da luz elétrica em 1880 (6).

O advento da luz elétrica abriu um novo campo para a combustão do carvão na obtenção de vapor para geração de energia. Já na segunda metade do século XX, o uso mais importante para o carvão era justamente na combustão com fins energéticos. Certamente o emprego do carvão na queima direta acarretava sérios problemas ambientais. Estes fatores sempre mantiveram o carvão como uma alternativa pouco atrativa, pois aos custos do material deveriam-se adicionar os altos investimentos necessários para controlar a emissão de poluentes produzidos durante a combustão.

Em 1819, John Kidd (químico inglês, 1775 - 1851) iniciou uma fase importante na história do emprego do carvão, quando obteve o naftaleno a partir do alcatrão (6). Além de combustível, também mostrou que servia como matéria prima para a produção de insumos químicos.

No século XX produziram-se os grandes progressos tanto na elucidação da constituição do carvão como no aspecto tecnológico de sua mineração, prospecção e utilização. O período compreendido entre 1935 e 1960 foi muito positivo na ciência do carvão.

No fim do século XIX surgiu um sério concorrente do carvão: o petróleo, um combustível a preço baixo, de fácil manuseio e com uma vantagem indiscutível sobre o carvão mineral, o relativamente baixo conteúdo de poluentes (7). Após a Segunda Guerra Mundial a situação ficou muito favorável para o emprego do óleo, diminuindo assim sensivelmente a demanda de carvão.

Na década de 70 iniciou-se um período de instabilidade nos preços do petróleo, levando a uma reavaliação de outras fontes de energia renováveis e não renováveis. Indubitavelmente, dentro das não renováveis, o carvão apresentou-se como uma alternativa a ser levada em consideração devido a sua enorme disponibilidade, especialmente em países desenvolvidos. Atualmente, no mercado mundial o petróleo voltou a ter preços competitivos, porém ficou evidenciado que a demanda de insumos energéticos é de tal importância que não pode estar baseada com exclusividade no petróleo. Assim, são estudados outros combustíveis e desenvolvidas novas tecnologias com vistas a ampliar as possibilidades energéticas (8).

Durante muitos anos os avanços no conhecimento do carvão abrangeram o campo da mineração, preparo e processamento do combustível. Já na área da química do material, as tentativas de identificar as configurações moleculares mais importantes que caracterizam os diferentes tipos de carvões ocorreram nos últimos 20 anos, e até hoje de forma não conclusiva. Isto deve-se fundamentalmente à característica peculiar do material. Chama-se genericamente carvão, no entanto trata-se de uma substância heterogênea, de alta complexidade, que varia enormemente de

acordo com a origem. Adicionam-se a esta dificuldade, as limitações técnicas para estudar um material sólido e insolúvel de alta complexidade.

Surge então um paradoxo mencionado por Berkowitz (9): "Enquanto o estudo da química do carvão foi intensificado, e a experimentação se fez mais sofisticada, a variedade de configurações moleculares possíveis poderia ter sido mais estreita. Porém a escolha definitiva da faixa de possibilidades fica tão difícil como anteriormente."

Por isso, o estudo do carvão é inesgotável, posto que cada passo dado tão somente abre a porta para múltiplos caminhos a percorrer.

1.2- CARVAO: ORIGEM E CLASSIFICAÇÃO

O carvão mineral começou a ser formado há milhões de anos, tendo início com os primeiros depósitos de detritos vegetais tanto de plantas unicelulares como de plantas superiores. Sua formação iniciou-se com um primeiro processo conhecido como diagenético ou de consolidação, seguido por uma etapa de transformação ou metamórfica. Esse processo, sendo tão pouco específico, gerou um material totalmente heterogêneo, tanto nas suas propriedades físicas quanto na sua constituição química (9).

A primeira fase de decomposição ocorreu em forma diferencial, podendo ter-se desenvolvido num ambiente seco ou úmido, na presença ou na ausência de ar. Nesta última situação

produziram-se os carvões chamados sapropélicos que se diferenciam profundamente do resto dos carvões, mais abundantes, chamados húmicos (3).

A carbonização ou metamorfose foi um processo abiótico, que produziu mudanças na massa carbonácea pela ação do calor de origem geotérmica. Estas transformações conduziram a produtos mais ricos em carbono e com quantidades relativamente menores de oxigênio e hidrogênio, por reações que ocorreram muito devagar e levaram a um grau da aromaticidade crescente do carbono (9).

Seguindo a carbonização progressiva, o carvão foi classificado tradicionalmente em "ranks" por ordem crescente de maturação: linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito. Esta classificação está intimamente ligada ao teor de carbono do material (10). O processo de amadurecimento completa-se no grafite com 100 % de carbono.

O carvão apresenta uma formação em camadas bem definidas, especialmente em carvões betuminosos. Já para carvões mais novos e mais velhos estas camadas são menos definidas. Cada camada apresenta um aspecto físico diferenciado, sendo chamadas de litótipos reconhecendo-se quatro: vitrênio, clarênio, durênio e fusênio, porém isto não significa que estes litótipos sejam homogêneos, já que quando observados ao microscópio pode se perceber uma mistura complexa de constituintes. Os constituintes elementares são os macerais que reúnem-se em grupos macerais, os que se associam em proporções variadas constituindo os microlitótipos. As combinações dos microlitótipos, finalmente,

formam os litótipos. O termo maceral foi definido por William Spackman em 1958 como "substâncias orgânicas ou agregados opticamente homogêneos de substâncias orgânicas que possuem propriedades físicas e químicas distinguíveis" (1).

Cada um dos grupos macerais apresenta propriedades diferenciadas. Num mesmo carvão a inertinita é a fase menos reativa, de maior teor de carbono, enquanto que a exinita é a de maior conteúdo em hidrogênio e conseqüentemente a mais reativa. A vitrinita tem comportamento intermediário e é geralmente a mais abundante (3). Isto não significa que para qualquer carvão a composição de cada grupo seja fixa. Pelo contrário, uma vitrinita de um carvão antracítico provavelmente seja menos reativa que a inertinita de um linhito. Então a heterogeneidade e a complexidade mencionada inicialmente são visualizadas nesta descrição. Fala-se sempre de carvão, porém trata-se de substâncias diferentes.

Para tentar simplificar, o carvão é classificado para situações específicas, visando em forma global algumas propriedades úteis para cada situação. Sendo o carvão utilizado essencialmente na forma de coque na indústria metalúrgica, dá-se mais ênfase para a classificação daquelas propriedades direcionadas a determinar a sua qualidade na produção de coque. Assim, é elaborada uma classificação internacional na qual são considerados quatro parâmetros. O teor de voláteis (bslc, base seca e livre de cinzas) separa os carvões em classes. Um segundo parâmetro, determinado pelas propriedades de inchaço sob aquecimento rápido, divide as classes em grupos. Através de um

teste de dilatação sob aquecimento lento estabelece-se o terceiro parâmetro, analisando a capacidade de formar coque, dando origem ao sub-grupo. Quando são avaliados carvões com teores de matéria volátil superior a 33%, a classe é determinada por um quarto parâmetro: o poder calorífico do carvão úmido e livre de matéria mineral (1).

A cada parâmetro lhe é atribuído um algarismo que varia entre 0 e 9, formando finalmente um número de três algarismos que indicam a classe, o grupo e o sub-grupo (11).

1.3- RESERVAS DE CARVÃO MINERAL

As reservas de carvão são determinadas considerando-se uma profundidade do leito de até 1.200 metros para carvões de alto "rank", e de até 500 metros para carvões de baixo "rank" (12).

As estimativas das reservas podem estar baseadas em:

- a) reservas geológicas: trata-se do carvão existente em um dado lugar, que em algum momento pode adquirir valor econômico,
- b) reservas técnica e economicamente recuperáveis: refere-se às quantidades que podem ser economicamente mineradas com tecnologia, custos e preços normais.

As reservas geológicas mundiais de carvão são estimadas em aproximadamente 12 trilhões de toneladas equivalentes de carvão (tec), e as reservas recuperáveis em aproximadamente 6.936 bilhões de toneladas equivalentes de carvão, sendo definido o tec como equivalente a 7 Gigacalorias. Destas, 91,1 % situam-se em

países do hemisfério Norte (EUA, URSS, China e Europa) (13).

As reservas de carvão mineral no Brasil são subdivididas em:

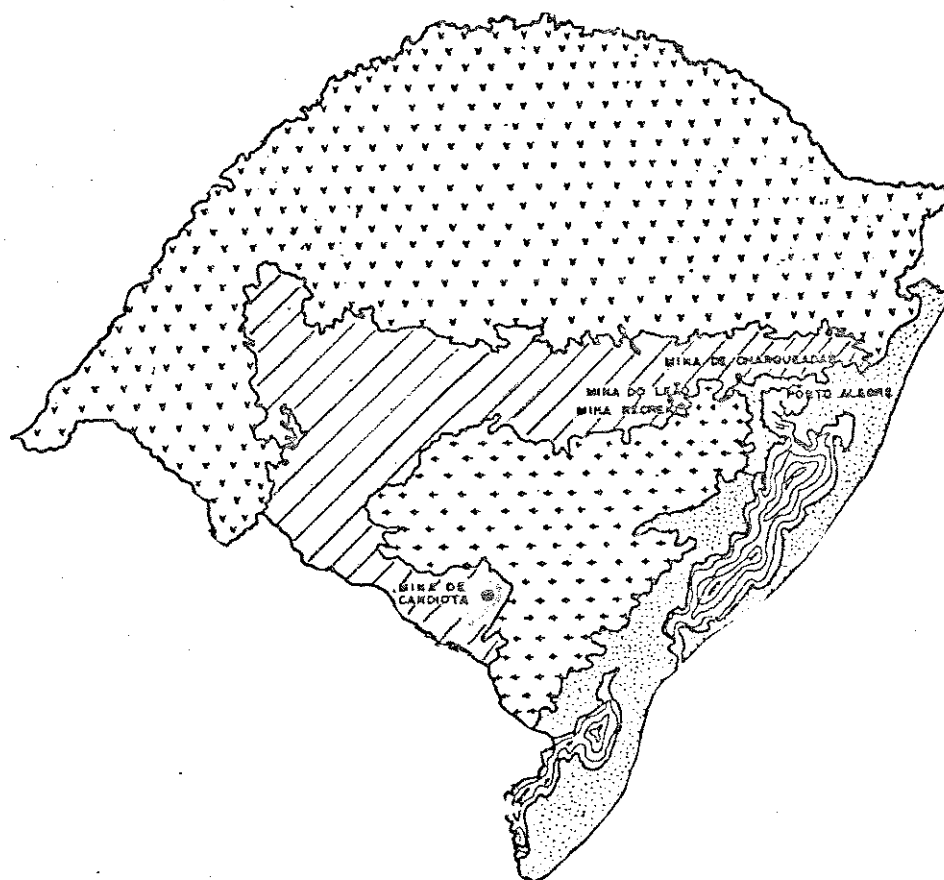
- a) reservas medidas, que são as contíguas aos furos de sondagem em uma área circular de $0,5 \text{ km}^2$, centrada no furo;
- b) reservas indicadas, que são externas às medidas, em um raio de 1200 m, representando uma área de $4,02 \text{ km}^2$;
- c) reservas inferidas, que são as situadas até uma distância máxima de 4,8 km dos furos (12).

O carvão no Brasil começou a ser estudado na década do 20, em laboratórios europeus, e no país somente há 20 anos. Encontra-se basicamente concentrado no Sul do país, numa faixa de 1.500 km de extensão que abrange áreas de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, com formações quantitativamente menores em Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Amazonas, Pará, Piauí e Maranhão (12).

Nas bacias do Sul (Figura 1), o carvão apresenta-se distribuído em camadas com uma profundidade máxima de 300 metros; nesta região existem, também, algumas minas que são exploráveis a céu aberto, como as jazidas de Candiota e Iruí (14).

A bacia Grande Candiota, no Rio Grande do Sul, é de longe a mais importante por possuir 90 % do total do carvão do país; isto significa aproximadamente 28,1 bilhões de toneladas. Em contrapartida, as minas de Santa Catarina possuem o carvão mais apropriado para a produção de coque metalúrgico e o único empregado com tal finalidade (12).

Os dados fornecidos no Balanço Energético Nacional para o



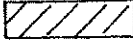
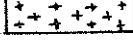
Formação Serra Geral	
Quaternário	
Rochas Gondwânicas	
Rochas Prê-Gondwânicas	

Figura 1

Distribuição de formações de rochas sedimentárias
do Rio Grande do Sul (14)

ano de 1987 (15) indicam um total de reservas de 32,4 bilhões de t, incluindo as medidas indicadas e inferidas; a extração de carvão bruto no mesmo ano foi de 22,7 milhões de t. Deste total, somente é aproveitado pouco mais de 30 %, o resto é rejeitado no processo de beneficiamento, por possuir um teor muito elevado de material mineral não combustível.

1.4- TECNOLOGIAS DE UTILIZAÇÃO DO CARVÃO

Pelos dados observados anteriormente, é possível perceber que o carvão mineral é uma fonte energética não renovável que não será esgotada a curto prazo; seu suprimento permanecerá abundante e a custos relativamente baixos até o final do século XX e boa parte do século XXI (16).

Porém, a utilização do carvão está sujeita ao aprimoramento de tecnologias adequadas para minimizar os problemas ambientais causados pelo emprego deste material.

Atualmente muitas destas tecnologias já existem, embora sua implantação seja demorada face os elevados custos que tornam o preço do carvão convertido não competitivo com o preço do petróleo. Este marco de referência não é, de maneira alguma estático. Para visualizar isto basta lembrar a crise do petróleo iniciada na década de 70. Tal crise está hoje superada, embora persista a crise energética. Não é fácil chegar a um consenso sobre a fonte energética para os próximos anos, ainda mais quando é fundamental considerar, conjuntamente com os fatores econômicos, o impacto ambiental causado pela utilização de cada

alternativa.

Qualquer que seja a escolha energética nos próximos anos, o carvão deverá ocupar um lugar de destaque e os esforços terão que ser, então, orientados para o aperfeiçoamento das tecnologias necessárias.

Foge do propósito do presente trabalho, fazer uma minuciosa descrição de todas as tecnologias desenvolvidas para maximizar o aproveitamento dos carvões. Serão citados brevemente os usos de destaque atual e também aqueles que são hoje vislumbrados como de maiores possibilidades nos próximos anos.

O carvão é um dos poucos recursos naturais que pode ser utilizado diretamente, com pouco ou nenhum processo para mudar sua forma natural, porém, por motivos ecológicos, a tendência é substituir o uso direto por processos físicos e químicos que transformem o carvão bruto em formas mais aceitáveis, como combustíveis líquidos e/ou gasosos, assim como sólidos, com mínimos teores de enxofre (17).

Os processos de conversão de atual importância tecnológica são: combustão, carbonização, gaseificação e liquefação. Os avanços nestas áreas devem ser no sentido de aumentar o rendimento através do emprego de novos materiais para a construção dos fornos (permitindo uma melhor transferência de calor), da adaptação das tecnologias já desenvolvidas para permitir o aproveitamento de carvões hoje considerados de pouco valor e, principalmente, evitar as descargas de poluentes líquidos, gasosos e particulados na atmosfera. Este último item

é, certamente, o mais conflituoso (18).

A maioria dos processos refere-se, fundamentalmente, ao aquecimento das partículas de carvão em contato com diferentes atmosferas.

A combustão consiste no aquecimento progressivo em atmosfera rica em oxigênio. O objetivo é a geração de calor (para fornecer vapor ou ar quente) e os produtos finais são dióxido de carbono, água e cinzas originadas da matéria mineral, inerente ao carvão.

A carbonização ocorre quando a atmosfera é pobre em oxigênio. Os processos desenvolvidos baseam-se no emprego de temperaturas que não superem 1073 K, quando os produtos de interesse são os derivados líquidos e gasosos. Quando o produto de interesse é o sólido, para posterior emprego como coque metalúrgico, recorre-se a temperaturas superiores aos 1173 K.

Em forma diferente à carbonização, que produz uma mistura variável de combustíveis gasosos que não ultrapassam os 10 % do carvão original, a gaseificação transforma o total da matéria orgânica em gases. Nesta situação a atmosfera reativa utilizada consiste numa mistura de oxigênio com vapor de água.

Neste processo, o "rank" do carvão influencia somente na velocidade de gaseificação. O gás produzido consiste essencialmente de monóxido de carbono e hidrogênio, mais impurezas como sulfeto de hidrogênio. Este assim chamado gás de síntese permite, quando ajustado em determinadas proporções estequiométricas, através do uso de catalisadores sintetizar a

maioria dos alcanos, alquenos e álcoois utilizados como insumos petroquímicos (19).

Uma outra característica da gaseificação é o possível emprego de atmosferas reativas. Se o tratamento térmico é efetuado em atmosfera de hidrogênio (hidrogaseificação ou hidropirólise) a formação de óleos leves e metano é altamente favorecida (9).

Outras formas de conversão de carvão são aquelas que ocorrem num meio líquido, seja com o emprego de solventes que o solubilizam parcialmente (extração) ou através da liquefação, onde o carvão é hidrogenado a elevadas temperaturas e pressões, em misturas de óleo-carvão-catalisador, produzindo combustíveis líquidos (20).

1.5- PIROLISE

Todos os processos mencionados, combustão, carbonização, gaseificação, possuem como uma primeira etapa comum, uma pirólise rápida, onde o carvão sofre as maiores mudanças físicas e químicas. Estas mudanças dependem fortemente das condições de operação e do carvão utilizado.

No início do aquecimento são eliminados os gases ocluídos nos poros do carvão e são observadas mudanças físicas, como amolecimento e dilatação das partículas de carvão. Estas mudanças físicas influenciam na reação de despolimerização, causando portanto alterações químicas no carvão, que são expressas na

formação dos voláteis (3).

Foram introduzidos dois termos para descrever a mesma classe de experimentos: termólise e pirólise (21). A palavra pirólise deriva dos termos gregos: piro (fogo) e lise (decomposição ou dissociação), ou seja: decomposição pela ação do fogo. Seu emprego é limitado às reações produzidas a temperaturas elevadas (temperatura de um fogo), restringindo o uso da expressão termólise para as reações que ocorrem a temperaturas que podem ser registradas com termômetro convencional de mercúrio, isto é até 633 K.

A termólise de material orgânico e mineral foi um dos poucos métodos preparativos disponíveis dos alquimistas e primeiros químicos. Seu emprego é difundido ainda hoje, essencialmente na química de polímeros (21); porém a pirólise do carvão é diferente da reação que ocorre com polímeros como o poliestireno, onde o tratamento térmico resulta predominantemente em reações de despolimerização. Com o carvão, as reações pirolíticas produzem compostos de baixa massa molecular, assim como produtos condensados de elevada massa molecular. A reação pode ser interpretada como um desproporcionamento, onde os produtos são hidrocarbonetos enriquecidos em hidrogênio que constituem a fase volátil e compostos com maior deficiência de hidrogênio em relação ao carvão original (22).

Em 1857, Delisse publicou o primeiro estudo sistemático da pirólise do carvão onde se fixava a temperatura em que os diferentes tipos de carvões começavam a se decompor. A pirólise

foi gradativamente quantificada medindo o rendimento dos diferentes produtos gerados na reação (9).

As reações pirolíticas podem ser realizadas em sistemas estáticos ou de fluxo. Na primeira situação, a amostra é aquecida em um recipiente selado, onde os produtos formados continuam submetidos às condições rigorosas da reação, podendo sofrer posteriores decomposições e rearranjos, produzindo misturas de compostos de complexidade crescente. Os sistemas de fluxo permitem o arraste dos produtos sem reações posteriores e estão geralmente associados a processos de pirólise rápida.

Historicamente, os primeiros processos de pirólise foram conduzidos em retortas que mostraram ser pouco práticas para viabilizar economicamente a produção de insumos químicos. A pirólise é a forma mais simples de otimizar o rendimento de combustíveis partindo-se do carvão. Os gases podem ser queimados em fornos industriais, o alcatrão pode sofrer um posterior hidrotratamento gerando combustíveis líquidos, finalmente o resíduo sólido também pode ser empregado em fornos ou gaseificadores produzindo o gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio).

A pirólise é conduzida em ausência de oxigênio. Uma definição mais ampla considera que, em todo processo onde há mudança química pela aplicação de calor ocorre a pirólise do material em uma primeira etapa, ainda que na presença de oxigênio. A matéria volátil e o resíduo sólido formado na pirólise são os materiais iniciais para os passos seguintes (23)

dos diferentes processos descritos.

A pirólise rápida diferencia-se da pirólise conduzida com aquecimento vagaroso nas reações sofridas pelos radicais livres incipientes formados pelo craqueamento do material. Na primeira situação, os radicais são imediatamente retirados da zona quente pelo gás inerte, tendo desta maneira pouca oportunidade de sofrer reações secundárias (24), isto é, recombinações e condensações que formam moléculas de maior massa molecular que, inclusive, podem ficar retidas no resíduo sólido.

CAPITULO 2

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é o estudo do comportamento de carvões brasileiros na pirólise, através da termogravimetria e em condições de elevada velocidade de aquecimento, bem como a comparação deste comportamento com o de outros carvões minerais já mais conhecidos, contribuindo assim para o conhecimento dos carvões nacionais. Pretende-se também determinar as energias de ativação aparentes da volatilização dos carvões e da formação dos principais componentes gasosos.

O perfil da eliminação de compostos leves obtido pelo aquecimento de amostras de carvão em uma atmosfera inerte pode oferecer uma impressão digital da fração orgânica do carvão, ampliando assim as possibilidades para sua classificação, o que pode ser aproveitado nas diversas pesquisas e desenvolvimentos com estes materiais.

Além da influência da variedade do carvão na composição dos produtos obtidos na pirólise, estuda-se também a participação do arranjo experimental, haja visto que este influe fortemente nos resultados.

Na maioria dos trabalhos publicados até a presente data, os estudos foram centralizados em carvões mais maduros que os brasileiros, e essencialmente, com menor conteúdo de minerais, isto é, carvões betuminosos e sub-betuminosos de origem européia e norte-americana. O presente trabalho pretende então esclarecer

o comportamento de carvões ~~mais~~ novos frente à pirólise e uma possível participação das cinzas como promotores para o processo. Será utilizada uma alta velocidade de aquecimento visto que os produtos de interesse são os gases que se formam em maior quantidade nestas condições.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os carvões brasileiros são estocados em tambores de 200 litros até o momento da amostragem. Os carvões de EUA são retirados de frascos plásticos com tampa de rosca. Todos eles encontram-se armazenados como pedras. O linhito alemão (Kasseler Braunkohle) é recebido já com granulometria fina.

As amostras são moídas até passar totalmente pela peneira especificada, com o objetivo de não produzir uma seleção do material devido à dureza diferenciada. A fração utilizada é menor de $7,4 \cdot 10^{-5} \text{m}$ (200 mesh), exceto uma parte do carvão nacional que é utilizado com granulometria variada.

As amostras peneiradas são secas durante duas horas a $379 \pm 5 \text{ K}$ em estufa purgada com gás nitrogênio, seco pela passagem prévia através de um frasco borbulhador contendo H_2SO_4 concentrado. A seguir, as amostras são guardadas em dessecador com sílica-gel e purgado com nitrogênio seco.

As amostras de carvão são caracterizadas segundo as normas ASTM para determinar a umidade, o teor de voláteis e de cinzas. Estas normas são descritas no Apêndice I, assim como as correspondentes à análise elementar. Os resultados da caracterização são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise imediata dos carvões minerais

CARVÃO	% Umidade	% Cinzas (bs)	% Voláteis (bslc)
Candiota	6,0	46,8	47,6
Recreio Butia	11,6	50,5	45,5
Illinois #6	3,8	14,3	46,2
Pennsylvania	20,2	5,3	36,4
Linhito alemão	25,9	11,2	59,8

bs = base seca

bslc= base seca e livre de cinzas

3.2- REATORES DE PIROLISE

A pirólise é realizada em reator de leito fixo de um metal que funde a baixa temperatura. Nas temperaturas utilizadas o estanho (com ponto de fusão de 504,9 K) encontra-se como fluido, permitindo uma rápida transferência de calor para as partículas de carvão, com a volatilização quase instantânea do material carbonáceo.

Foram construídos dois reatores para a realização das experiências de pirólise. O primeiro reator (Figura 2) consiste em um tubo de aço inoxidável de 25 mm de diâmetro interno e 0,10 m de comprimento, sendo empregado um leito de estanho fundido de 0,03 m de altura como meio de transferência de calor. O gás inerte para o arraste dos produtos voláteis é introduzido rente à superfície do leito. O leito é aquecido até a temperatura da experiência através de uma serpentina em torno do reator que fica dentro do forno elétrico. A vazão do gás de arraste para a maioria das experiências é mantida em $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, medida na saída do reator.

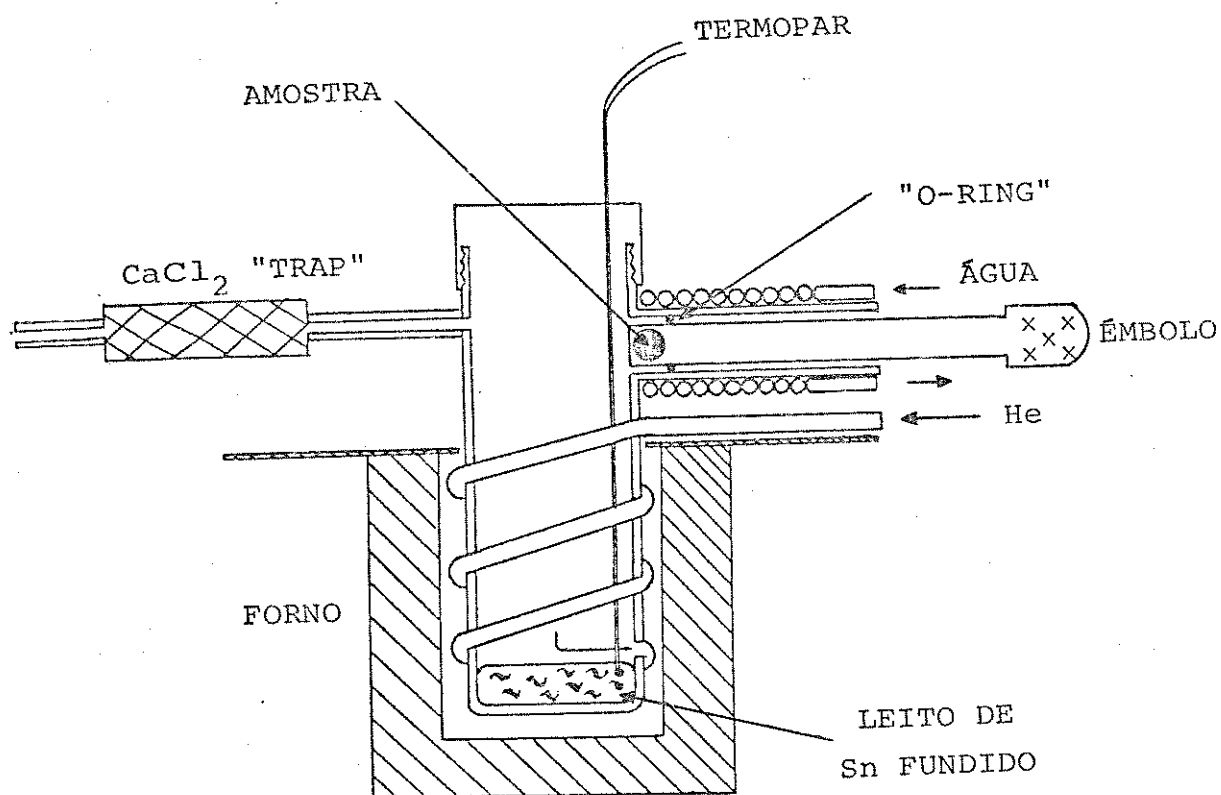


Figura 2
Reator de pirolise N° 1

Na parte superior do reator é colocado um termopar tipo K de cromel-alumel de 2 mm de diâmetro, que fica mergulhado 0,01 m no leito. Este arranjo permite um controle contínuo da temperatura no seio do leito, que é considerada a temperatura da reação. Os termopares do tipo K foram desenvolvidos em 1906, conhecidos originalmente como termopares cromel-alumel, recomendados pela ASTM para uso contínuo até 1533 K em atmosferas oxidantes ou inertes. O elemento positivo cromel é uma liga que contém aproximadamente 89 % de níquel e 9,5 % de crômio com silício e ferro em 0,5 %. O elemento negativo é tipicamente composto por 95% de níquel, 1,0 % de silício, 1,5 % de alumínio e 2,5 % de manganês (25).

As amostras de carvão, de 160 mg, são embrulhadas em folhas de chumbo de 0,17 mm de espessura, fazendo com que as partículas de carvão mergulhem no leito sofrendo uma rápida transferência de calor. O chumbo (ponto de fusão de 600,6 K), em contato com as altas temperaturas do leito de estanho, funde no seio do banho, fazendo as partículas reagirem imediatamente.

As amostras são introduzidas através de um pistão metálico por uma entrada lateral na parte superior, com 10 mm de diâmetro. O pistão é vedado com dois anéis de borracha para evitar vazamentos, e a entrada lateral resfriada com água para manter a amostra à temperatura ambiente. A extremidade do pistão tem uma cavidade para colocar o carvão; no tempo t_0 , o pistão é deslocado até o centro do reator e com um giro de 180° a amostra é introduzida no leito, dando início à pirólise.

Uma outra saída lateral de 2 mm de diâmetro permite que o gás de arraste carregue os produtos da pirólise, através de um "trap" de CaCl_2 para o cromatógrafo. O cloreto de cálcio impede que a água e os compostos de alto peso molecular entrem na coluna de separação do cromatógrafo.

Para o aquecimento, o reator, é introduzido num forno elétrico vertical que chega até as saídas laterais; estes tubos laterais, (que conduzem o gás hélio e os compostos formados através do reator para o cromatógrafo) ficam fora da região mais quente evitando a ocorrência de reações secundárias entre os gases formados. A temperatura é ajustada por um controlador de temperatura de um ponto, modelo Engro 6000, e registrada com um milivoltímetro.

O segundo reator (Figura 3), utilizado na maioria dos testes, se diferencia do primeiro na maneira de introduzir a amostra no leito da reação. A parte superior do reator consiste em uma tampa rosqueada que contém um êmbolo com possibilidade de deslocamento vertical no interior de um tubo resfriado com água. Este êmbolo termina numa cestinha muito fina com furos pequenos e tampinha de malha de aço. No tempo inicial t_0 , é introduzida no leito junto com a amostra. Os furos permitem um contato imediato das partículas de carvão com o leito de estanho fundido. Este arranjo experimental possibilita a retirada do resíduo da reação, permitindo assim uma posterior caracterização do mesmo.

A quantidade de carvão de Candiota, utilizada com este reator, é 100,0 mg. Para os outros carvões, a quantidade de

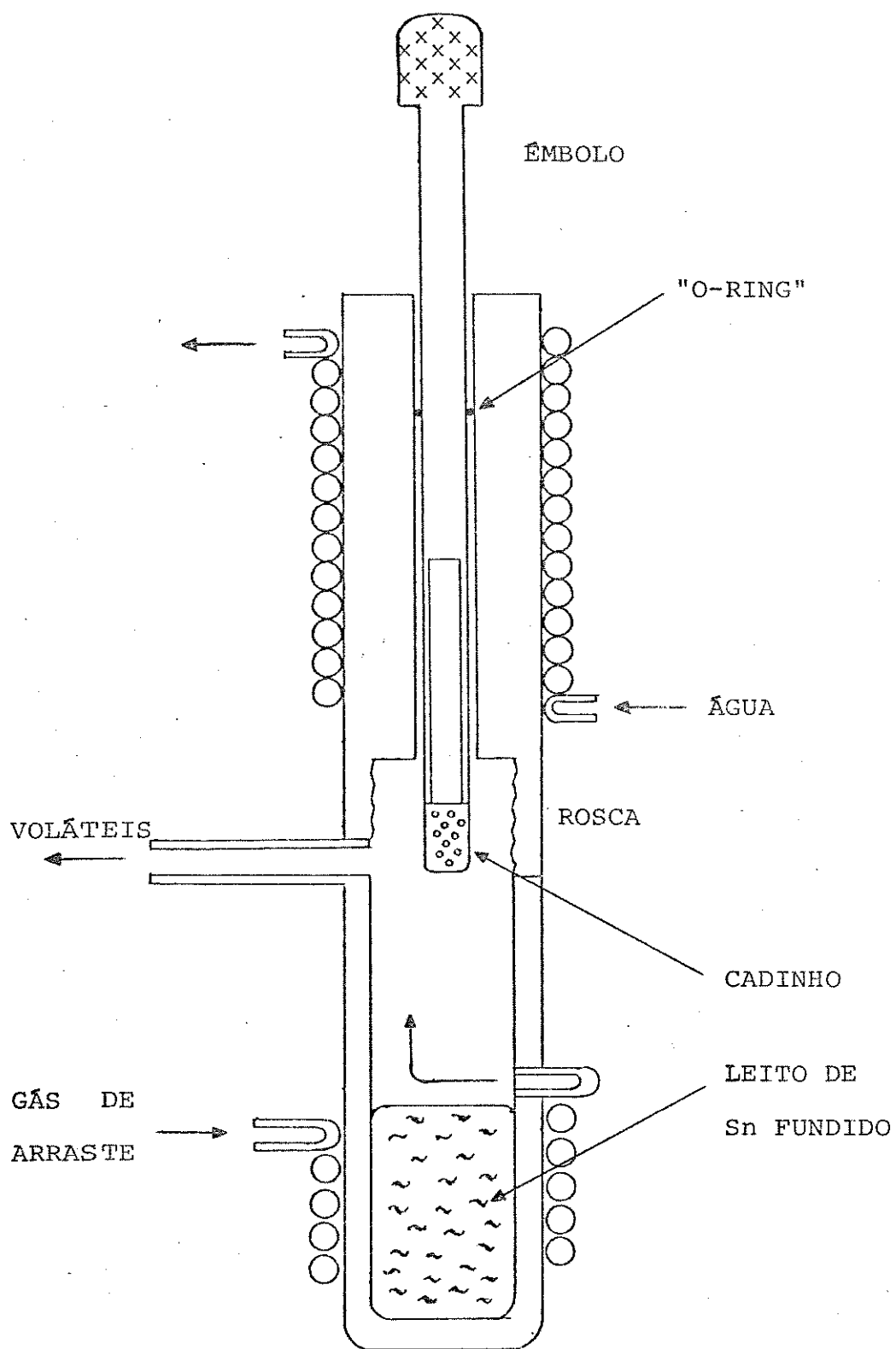


Figura 3
Reator de pirólise N° 2

matéria orgânica é mantida aproximadamente igual a do carvão de Candiota.

3.3- ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

Para determinar a composição dos gases da pirólise em função do tempo de reação (t_r) foi colocado um cromatógrafo a gás em série com o reator. Os produtos passam diretamente à válvula de amostragem do cromatógrafo e em tempos pré-determinados são analisadas amostras obtidas a diferentes temperaturas.

O cromatógrafo acoplado ao reator é da CG modelo 1420 com detector de condutividade térmica equipado com uma coluna Porapak-Q (4 m x 1/8") de granulometria 80/100 mesh. O cromatograma é registrado em um registrador CG modelo 2500/ série 01, e as áreas dos picos resultantes são estimadas pelo cálculo da área do triângulo: $b \times h/2$; onde h é a altura do pico e b é a base medida a meia altura. As condições de operação do cromatógrafo são as seguintes:

Corrente do detector: 150 mA

Vazão de He: $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

Temperatura inicial da coluna: 353 K , final: 473 K

Tempo na temperatura inicial: 150 s

Velocidade de programação da temperatura: $1,34 \text{ K s}^{-1}$

Temperatura do injetor: 473 K

Temperatura do detector: 503 K

Volume da amostra: 1 ml

Nestas condições foram analisadas amostras padrão (26) contendo alguns dos componentes principais da mistura gasosa

produzida na pirólise, como uma mistura de nitrogênio, dióxido de carbono e metano (40:40:20) % em peso fornecida pela White Martins. Os fatores de resposta térmica utilizados foram extraídos da literatura (27).

São realizados testes em branco para garantir que não há infiltrações de ar em qualquer ponto do sistema. Isto é, precedendo cada experiência, reproduzem-se as condições das reações com a única diferença de não se colocar a amostra de carvão; nestes testes a linha base do registrador apenas mostra o instante do deslocamento do êmbolo.

Com o objetivo de se analisar o total dos produtos gasosos desprendidos na pirólise em tempo suficientemente grande, um conjunto de testes é realizado com uma metodologia diferente, sendo a pirólise não realizada em série com a cromatografia. O reator é conectado a uma seringa de 200 ml de capacidade (Figura 4) através de duas torneiras de três vias. Uma das saídas da torneira é ligada ao reator, a segunda é acoplada à válvula do cromatógrafo e a outra tem saída para o ambiente. O êmbolo da seringa é de "teflon", permitindo uma boa aderência à parede de vidro da seringa, e possui dois anéis de borracha para evitar qualquer possibilidade de vazamento de gás. Este êmbolo tem aproximadamente 20 mm de espessura sendo preso por uma peça de madeira leve de 8 mm de diâmetro. Desta maneira obtém-se um êmbolo leve o suficiente para ser deslocado pelo gás de arraste na vazão descrita. A seringa de vidro é conectada à válvula do cromatógrafo através da torneira de três vias. Durante a pirólise

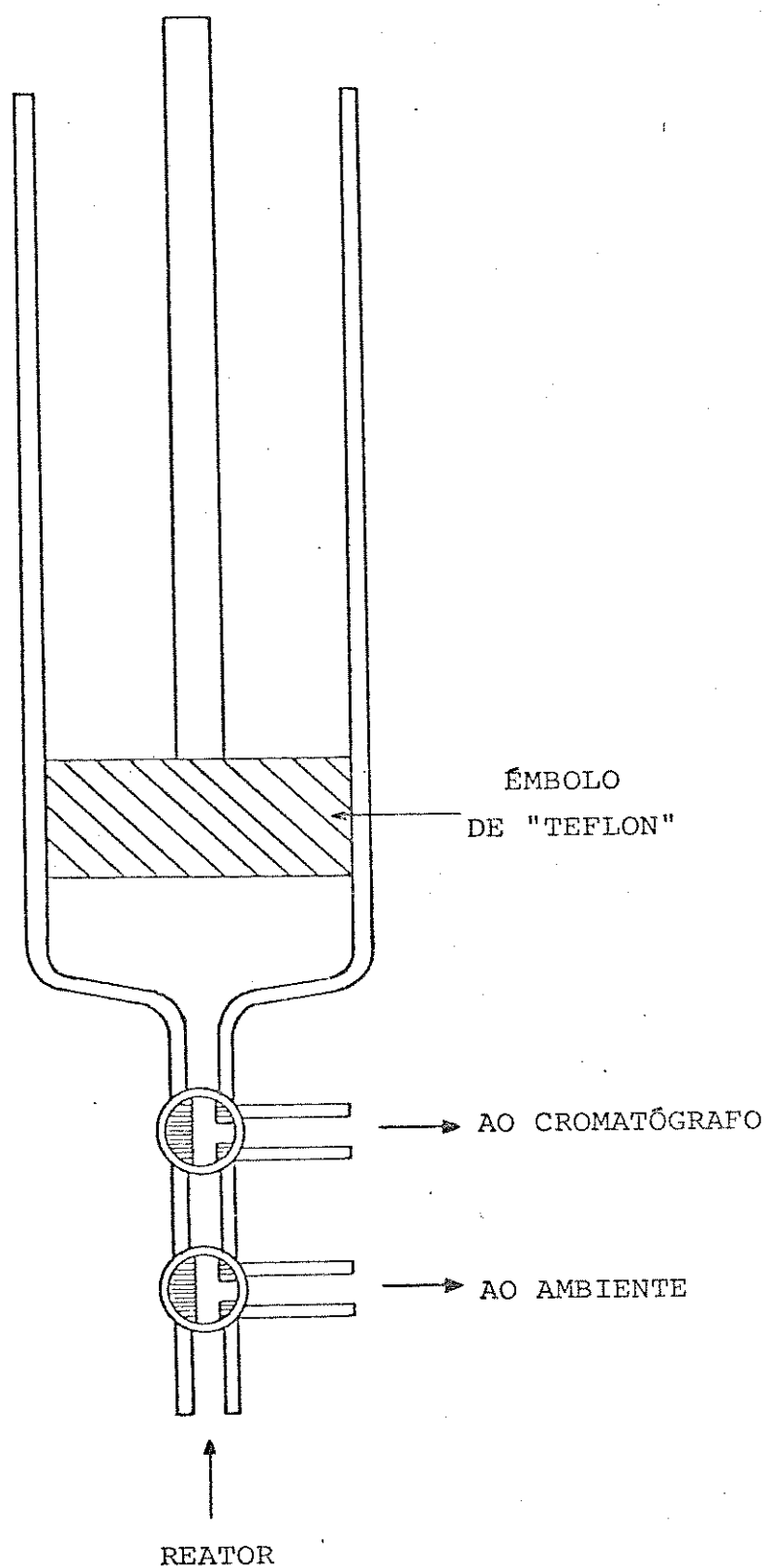


Figura 4
Seringa de amostragem

a seringa recebe o gás de arraste junto com os produtos formados. Após o tempo de reação desejado, a torneira passa para outra posição, permitindo a saída do gás para a válvula do cromatógrafo. A vazão é controlada pelo movimento do êmbolo para o interior da seringa, e a análise cromatográfica dos produtos é efetuada.

Com a finalidade de verificar o tempo necessário para que os produtos da pirólise alcancem o cromatógrafo em um conjunto de testes a diferentes temperaturas, passa-se o fluxo de gás diretamente pelo detector de condutividade térmica sem prévia separação de produtos, usando-se uma coluna vazia de (0,50 m x 1/16"). O pico único registrado é recortado e pesado. A densidade do papel do registrador é determinada de uma média de 10 amostras de 0,01 m². Um pico típico destes testes é mostrado na Figura 5.

O gás hélio que passa através da coluna de referência para o detector de condutividade térmica é o mesmo que passa através da amostra no reator. A decomposição da amostra em produtos gasosos produz uma atmosfera diferente, alterando a dissipação de calor do filamento no detector. A magnitude da variação é proporcional à quantidade dos produtos gasosos passando no momento. Sendo assim, a área do pico resultante é uma medida do gás produzido, que serve como resultado comparativo para as diferentes condições, supondo que em todas as situações os produtos gasosos sejam qualitativamente semelhantes.

Todos os testes são realizados em duplicata, e alguns por

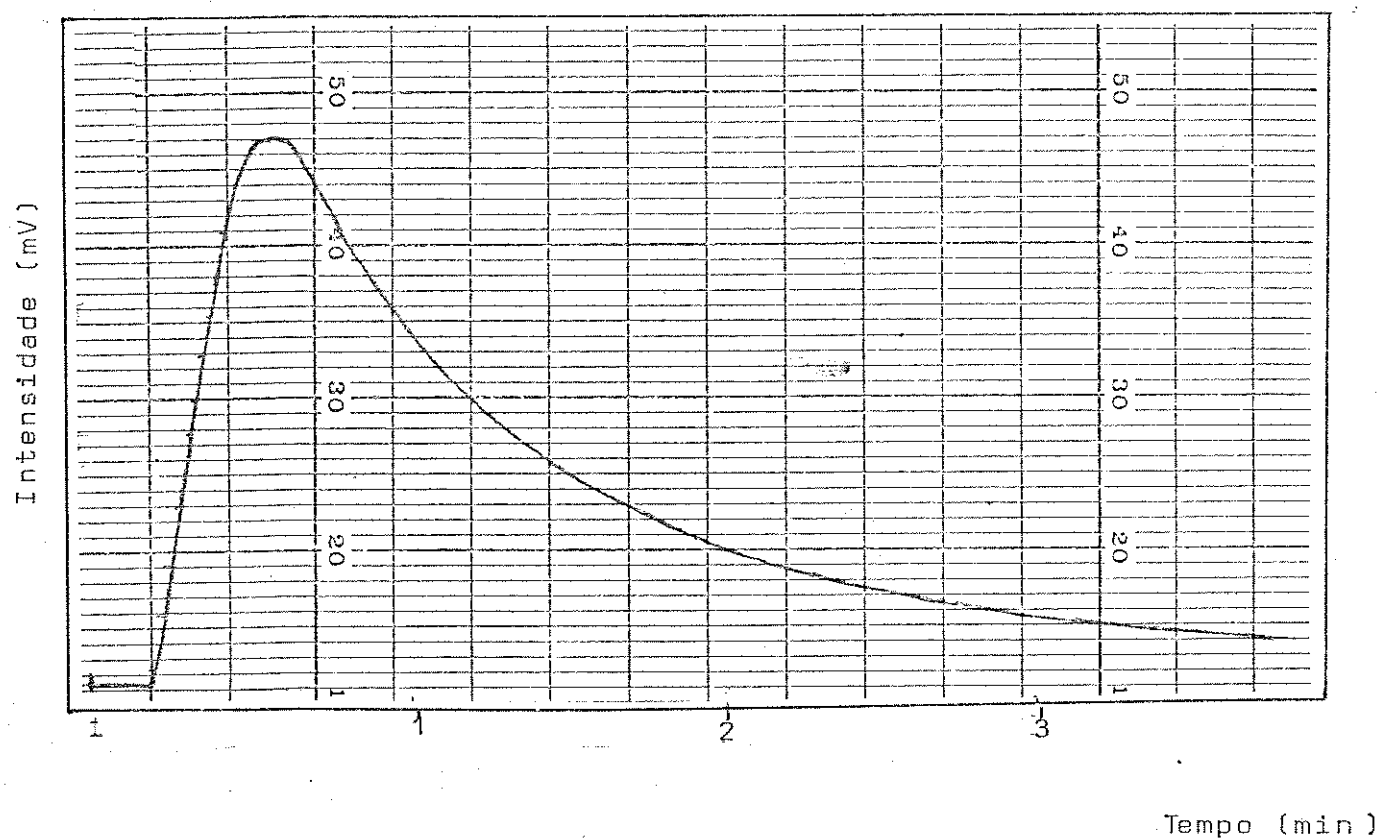


Figura 5

Total de gas produzido em função do tempo

(Carvão Candiota, $T = 917 \text{ K}$, $m = 60,0 \text{ mg}$, vel. do papel = 4 cmmin^{-1})

triplicata. Os resultados apresentados são valores médios, com um desvio de 2,7 % para os principais compostos formados.

Para a obtenção dos valores correspondentes às energias aparentes de ativação nas diferentes situações descritas, é utilizado um programa no computador Casio modelo FX 850P. Com este programa de análise por regressão linear ($y = a + bx$) são calculadas as ordenadas na origem e a inclinação das curvas (a e b respectivamente), assim como o índice de correlação, que indica o grau de linearidade das curvas resultantes.

3.4- TERMOGRAVIMETRIA DOS CARVOES

Amostras dos carvões secos, empregados nos testes anteriormente descritos, são pirolisadas em condições controladas de temperatura e vazão de gás, registrando-se a perda de massa. O equipamento utilizado é um analisador termogravimétrico DuPont modelo 1090. As condições da reação são descritas a seguir:

Velocidade de aquecimento: 20 K min^{-1}

Temperatura inicial: 293 K

Temperatura final: 1273 K

Vazão de gás nitrogênio: $3,33 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

Granulometria: todas as amostras passaram pela peneira de 200 mesh, ou seja menor que 0,074 mm.

Amostras:

Carvão de Candiota: 6,13 mg

Carvão Recreio B. : 5,25 mg

Carvão Illinois #6: 5,54 mg

Carvão Pennsylvania: 6,22 mg

Linhito Alemão: 5,13 mg

3.5- VELOCIDADE DE AQUECIMENTO

Este parâmetro varia bastante para os diferentes tipos de experiências, sendo difícil de ser medido, é geralmente determinado através de cálculos estimativos.

O processo de transferência de calor é governado pela equação:

$$C \rho \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + q$$

onde K é a condutividade térmica do sólido (o carvão), C a sua capacidade calorífica, ρ a sua densidade e q a energia transferida do meio ao sólido (28).

No reator N° 1, quando a amostra embrulhada na folha de chumbo toca a superfície do metal líquido, acontece a fusão da folha e as partículas de carvão se espalham, sendo aquecidas por baixo pelo banho metálico (mecanismo principal) e por cima pelo gás quente que circula rente à superfície.

Pelas dimensões do reator, a quantidade de amostra e a granulometria empregada, pode-se estimar em 2 (ou 3 no máximo) camadas de carvão espalhadas sobre a superfície do banho. A aproximação é, então, a de um disco cuja espessura é muito menor que o seu diâmetro.

Trata-se de um problema em coordenadas cilíndricas, e a solução é dada em termos dos parâmetros adimensionais:

$$Y = \frac{T_f - T}{T_f - T_i} \quad m = \frac{K}{h D}$$

$$X = \frac{K t}{c \rho D^2} \quad n = \frac{d}{D}$$

onde T_f é a temperatura (final) do meio, T_i é a temperatura (inicial) do sólido, D a espessura do disco, h o coeficiente global de transferência térmica, e T é a temperatura do corpo no tempo t a uma distância d do centro do disco (veja-se Figura 6), e quer se saber o tempo t_0 em que o plano central do disco ($d = 0$) atingirá uma temperatura $T \approx T_f$.

Considera-se primeiro a transferência de calor pelo gás He. Para exemplificar, sejam as condições do problema:

$$T_{\text{inicial}} = 300 \text{ K} \quad T_{\text{final}} = 873 \text{ K}$$

$$\rho = 1,3 \text{ g cm}^{-3}$$

$$h = 0,175 \text{ cal s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

$$K = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cal s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$D = 150 \text{ } \mu\text{m}$$

$$C = 0,3 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Assim:

$$m = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cal s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}}{0,015 \text{ cm } 0,175 \text{ cal s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-2}} = 0,19$$

$$n = 0$$

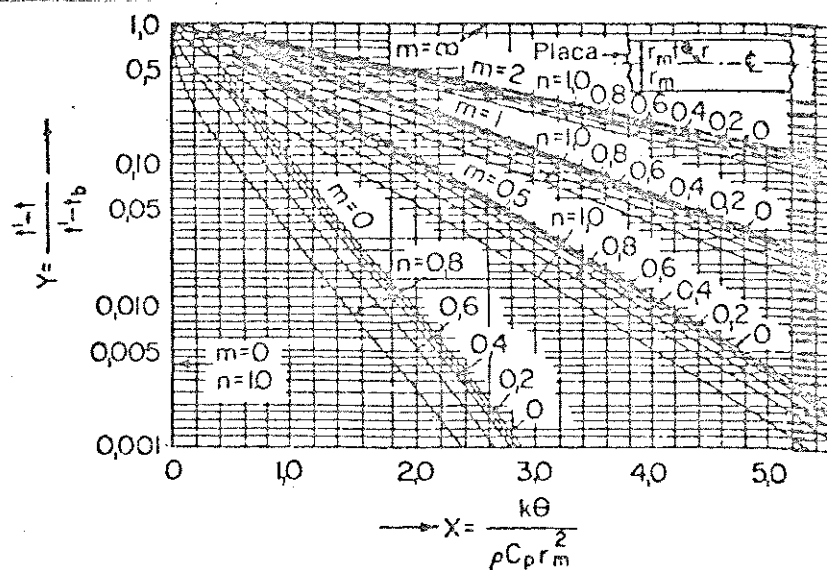


Figura 6

Aquecimento e resfriamento de uma placa sólida

Para $Y = 0,001$ (ou seja, $T = 872,43 \text{ K}$) obtém-se da figura um valor $X \approx 3,8$, e com isso, o tempo necessário para o plano central do disco atingir a $T = 873 \text{ K}$ é de:

$$t_0 \approx \frac{3,8 \cdot 1,3 \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,3 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} (0,015 \text{ cm})^2}{5 \cdot 10^{-4} \text{ cal s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}} \approx 0,67 \text{ s}$$

o que dá uma velocidade de aquecimento de:

$$\approx (873 - 300) \text{ K} / 0,67 \text{ s} \approx 700 \text{ K s}^{-1}$$

O aquecimento da camada inferior é por contato com o metal líquido, que tem um coeficiente de transferência maior (de $0,5 \text{ cal }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) que o do gás; assim:

$$m = 0,067, \quad n = 0, \quad X_0 \approx 3,3$$

o que dá:

$$t \approx 0,56 \text{ s}, \quad \text{ou seja, velocidade} \approx 845 \text{ K s}^{-1}$$

Isto é, neste reator o carvão é aquecido a velocidades maiores que 500 K.s^{-1} , o que caracteriza o processo de pirólise rápida.

No reator N° 2, o carvão é colocado numa cestinha e submerso no metal líquido, sendo observada uma certa aglomeração do material. Pode se aproximar o problema como sendo uma transferência térmica entre o banho líquido e esferas de raio a .

Neste caso, a equação de condução de calor é resolvida em coordenadas esféricas e a solução, novamente, é dada em termos dos parâmetros adimensionais citados, só que agora é:

$$Y = \frac{T_f - T}{T_f - T_i} \quad m = \frac{K}{h a}$$

$$X = \frac{K t}{c \rho a^2} \quad n = \frac{r}{a}$$

onde a é o raio das esferas, e T é a temperatura dos aglomerados no tempo t e no raio r das mesmas. Com os mesmos valores do exemplo anterior, e assumindo para os aglomerados um tamanho entre 0,5 e 1 mm, tem-se:

$$m = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cal s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}}{0,07 \text{ cm } 0,5 \text{ cal s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-2}} = 0,014, \quad n = 0$$

e do gráfico correspondente ao aquecimento da esfera (Figura 7):

$$X_0 \approx 0,85 \rightarrow t_0 \approx 0,81 \text{ s}$$

o que dá uma velocidade de aquecimento de:

$$\approx (873 - 300) \text{ K} / 0,81 \text{ s} = 584 \text{ K s}^{-1}$$

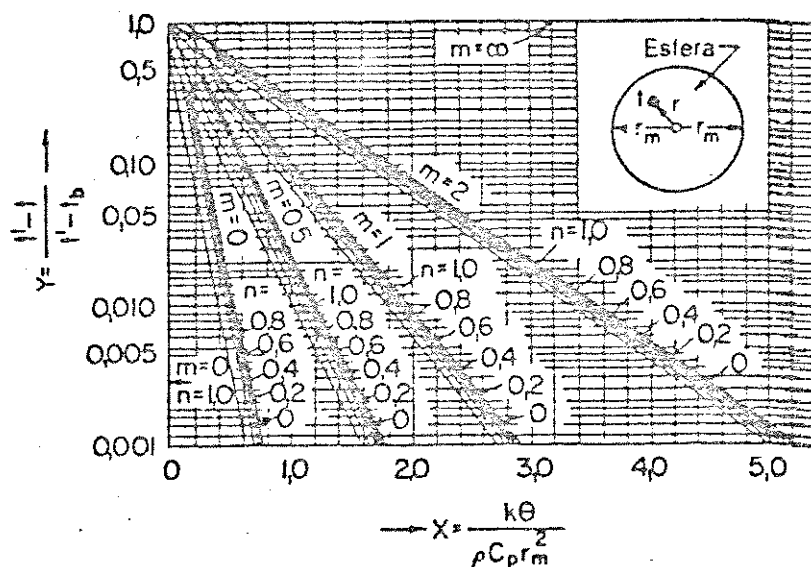


Figura 7

Aquecimento e resfriamento de uma esfera sólida

Estes valores ilustram bem a questão da influência do arranjo experimental nos resultados obtidos nas experiências de pirólise em diferentes laboratórios, fato reconhecido na literatura (29), e que introduz uma complicação adicional quando se quer comparar os diferentes resultados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- PIRÓLISE SOB AQUECIMENTO PROGRAMADO

Quando o carvão é progressivamente aquecido, em atmosfera inerte, se decompõe com a evolução de produtos gasosos e líquidos, deixando um resíduo sólido. Aproximadamente entre 623 e 823 K a volatilização ocorre rapidamente, embora a decomposição térmica comece em temperaturas bem inferiores (Figura 8).

Inicia-se próxima aos 473 K, com uma decomposição muito lenta, com a eliminação de pequenas quantidades de água por desidratação, óxidos de carbono e sulfeto de hidrogênio. Nestas temperaturas altera-se substancialmente a estrutura original do carvão, favorecendo o rompimento da mesma quando a temperatura é incrementada (9).

O aquecimento entre 623 e 823 K é o segundo estágio, chamado de decomposição térmica ativa (3), e aproximadamente 75 % do total da matéria volátil evolue neste intervalo de temperatura. A composição da matéria volátil originada nestas condições é variável, dependendo, entre outros parâmetros, da velocidade de aquecimento e da pressão, além do material de partida. Durante esta, assim chamada, decomposição ativa ocorre uma fragmentação do carvão e uma recombinação das espécies de radicais livres originados na pirólise (30, 31).

Posteriormente segue-se um estágio chamado de desgaseificação secundária, caracterizado pela eliminação de

heteroátomos (essencialmente oxigênio), o que ocorre próximo aos 973 K (4).

Esta separação em estágios é visualizada nas Figuras 8 e 9 onde são mostradas a perda de massa do carvão seco em função da temperatura e a velocidade de eliminação de voláteis em função da temperatura, para os diversos carvões estudados. Sendo o aumento de temperatura de $0,33 \text{ K s}^{-1}$, a velocidade de eliminação dos compostos voláteis fica proporcional à perda de massa do carvão com o aumento da temperatura.

As figuras são construídas considerando somente a perda de massa da fração orgânica de cada carvão. Para isto aproxima-se o teor de cinzas ao de matéria mineral, constante em toda a faixa de temperatura estudada. Assim cada ponto da curva obtida com termoanalisador é corrigido segundo a equação:

$$(\% \text{ Massa})_{\text{corrigido}} = \frac{\% \text{ Massa} - 100 \beta_c}{1 - \beta_c}$$

onde β_c é a fração de cinzas determinada pelas normas ASTM sobre o carvão seco.

O perfil de eliminação de voláteis, obtido por aquecimento de amostras de carvão em uma atmosfera inerte, é passível de oferecer uma impressão digital do carvão (32, 33). Davies e col. (34) trabalharam com carvões betuminosos e antracíticos, no intervalo de temperatura de 423 K a 1173 K, com uma velocidade de aquecimento de $13,3 \text{ K s}^{-1}$. Para a antracita, a máxima velocidade de perda de massa esteve na faixa de 1023 e 1142 K; para os carvões betuminosos este comportamento foi repetido entre 763 e

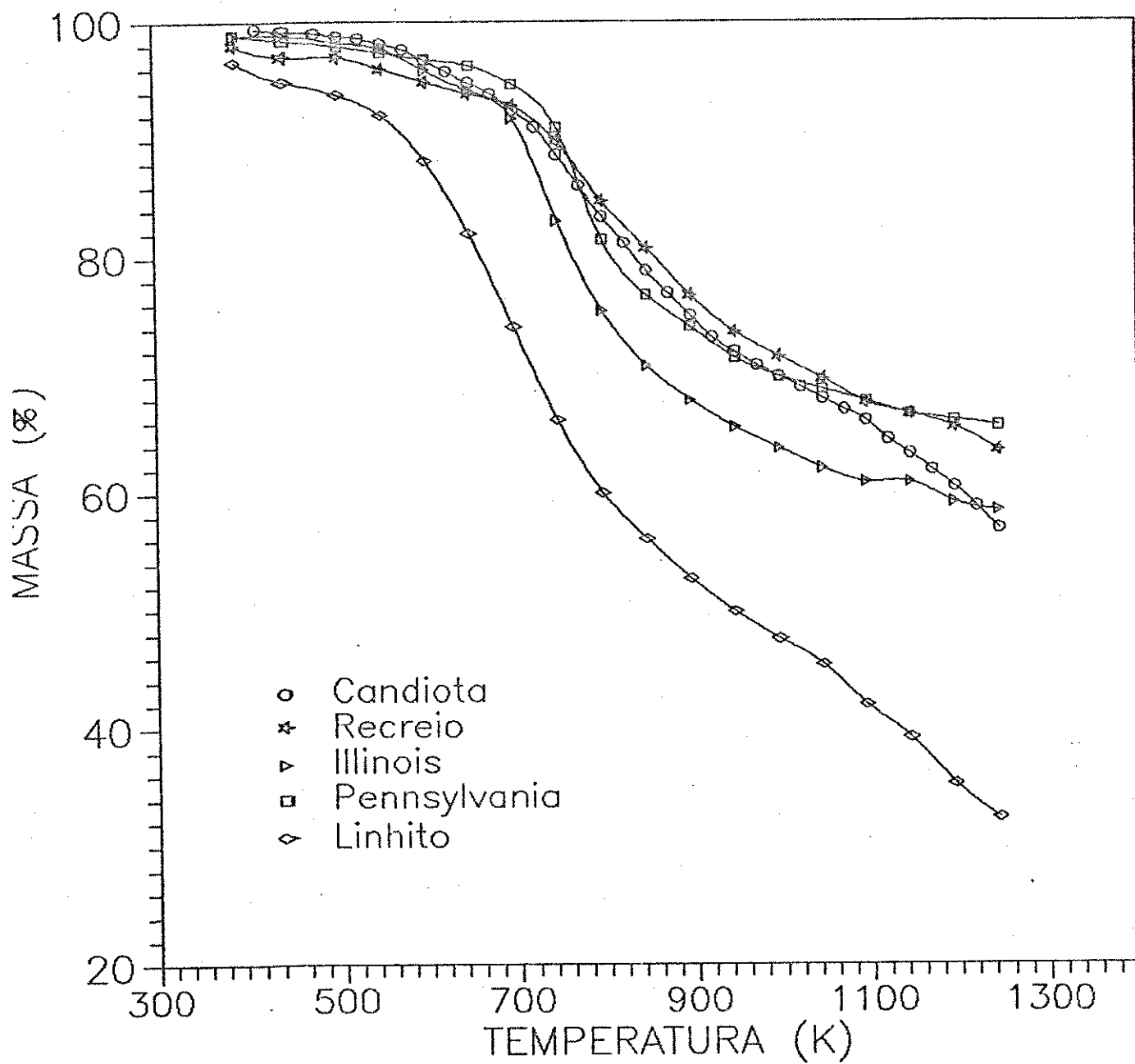


Figura 8
Volatilização por aquecimento controlado

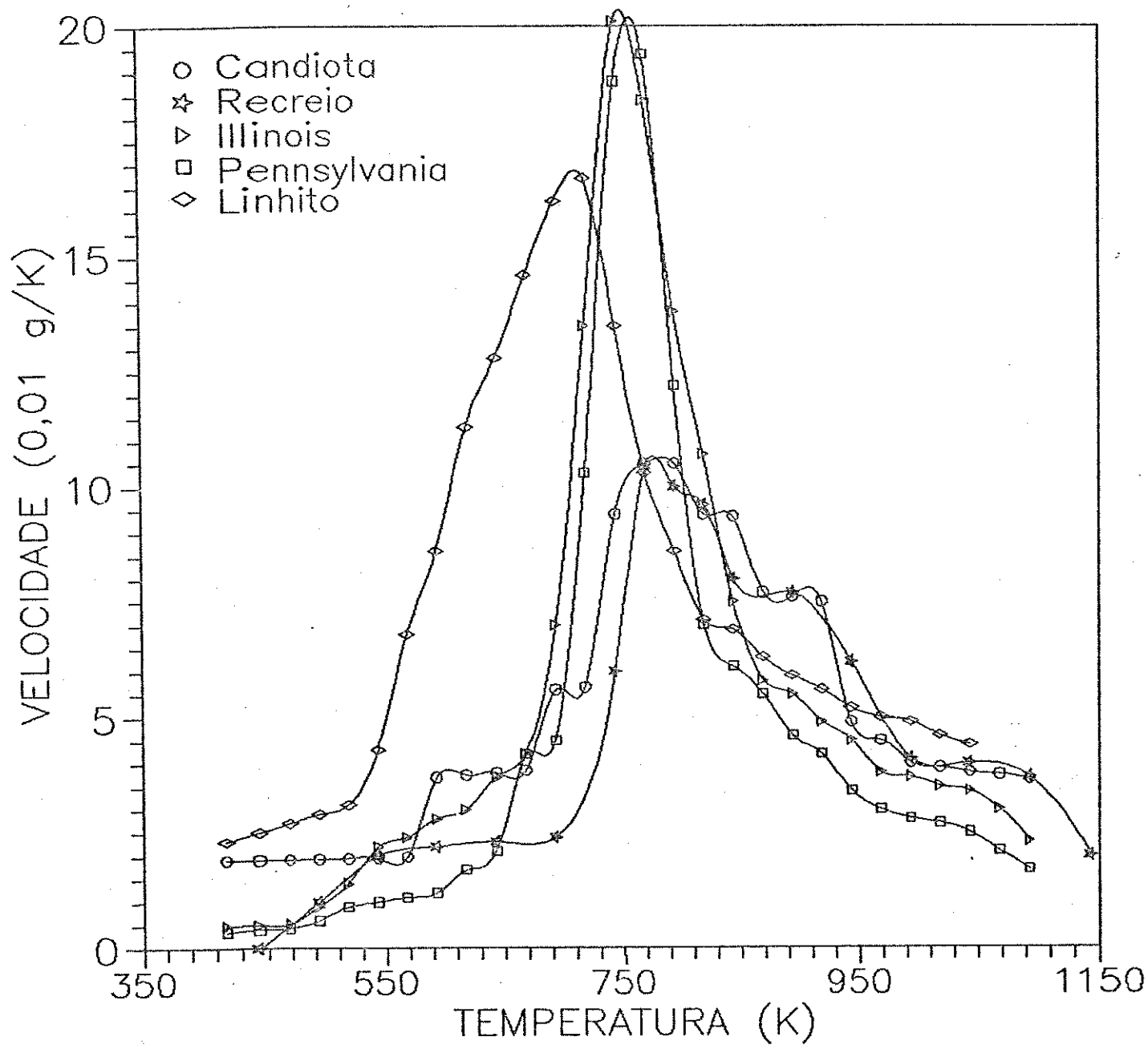


Figura 9

Taxa de perda de massa em função da temperatura

872 K. Esta diferença é atribuída à menor formação de componentes voláteis nos carvões de maior "rank", o que seria resultado destes carvões terem uma estrutura mais estável e, conseqüentemente, decompor em temperaturas mais elevadas.

Os carvões de Illinois (sub-betuminoso) e de Pennsylvania (betuminoso) apresentam um pico estreito com um máximo em 745 K e 760 K respectivamente. O linhito alemão tem um máximo na velocidade de volatilização próximo a 710 K, embora a curva seja mais larga. Os carvões brasileiros mostram um máximo bem menos pronunciado num mesmo intervalo de temperatura, próximo dos 775 K (como observado na Figura 9).

A situação anômala dos carvões brasileiros deve ser atribuída à característica peculiar de terem um elevado teor de minerais. Pode-se esperar que, estando o material orgânico diluído com os minerais, exista um retardamento na transferência térmica e, assim, a maior velocidade de desprendimento de voláteis ocorre a uma temperatura maior que a esperada para um carvão de baixo "rank". Isto explicaria o fato experimental encontrado: todos os carvões estudados apresentam o máximo de decomposição entre 740 e 780 K.

Neste intervalo de temperatura decompõe-se também o polietileno (4). Isto sugere que a reação que predomina neste estágio da pirólise seja justamente a ruptura das pontes metilênicas, sendo este mecanismo melhor visualizado no carvão betuminoso.

O fato dos carvões brasileiros e do linhito alemão

apresentarem uma curva bem larga, indica que existem outras reações importantes que ocorrem em diferentes intervalos de temperaturas, entre elas a formação de óxidos de carbono. Isto sugere a presença de heteroátomos, essencialmente oxigênio, como ponte entre conjuntos aromáticos e como componente de grupos funcionais (30).

4.2- CINÉTICA DA PIRÓLISE COM TEMPERATURA PROGRAMADA

Para estimar o avanço da reação é empregado um termo adimensional, o grau de conversão, definido como:

$$\alpha = \frac{V_t}{V_\infty}$$

onde V_t é a quantidade de produto volátil formado no tempo t e V_∞ é a quantidade de produto quando o tempo tende a valores muito elevados (35).

A velocidade de reação é descrita pela equação [1]:

$$\frac{dV}{dt} = k f(\alpha) \quad [1]$$

A constante k tem uma dependência com a temperatura como descrita na equação de Arrhenius [2]:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad [2]$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante Universal dos gases, e T a temperatura absoluta da reação. A função $f(\alpha)$ depende da ordem da reação.

As amostras de carvão foram aquecidas a uma taxa constante, representada pela equação [3]:

$$m = \frac{dT}{dt} \quad [3]$$

supondo que a reação avança em um intervalo de tempo infinitesimal em forma isotérmica, a velocidade da reação pode ser descrita pela equação [4]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad [4]$$

Combinando as equações [3] e [4] e integrando obtém-se a equação [5]:

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{k_0}{R m} \frac{E_a}{m} p(x) \quad [5]$$

onde $p(x)$ é uma função que depende da temperatura e da energia de ativação aparente, resultante do processo de integração.

Expressando a equação [5] na forma logarítmica resulta a equação [6]:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{k_0}{R m} \frac{E_a}{m} + \log p(x) \quad [6]$$

Voltando à equação [5], colocando-a em forma explícita: obtém-se a equação [7]:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T \frac{k_o}{m} e^{-E_a'/RT} dT \quad [7]$$

Realizando uma mudança de variáveis, com :

$$x = E_a'/RT \quad dx = -E_a'/RT^2 dT \quad dT = -RT^2/E_a' dx$$

resultam as equações [8] e [9]:

$$dT = -\frac{E_a'}{R x^2} \quad [8]$$

$$g(\alpha) = - \int_{\alpha}^{E_a'/RT} \left(\frac{k_o E_a'}{m R x^2} \right) e^{-x} dx \quad [9]$$

A integral da equação [9] pode ser resolvida por partes, resultando na equação [10]:

$$g(\alpha) = \frac{k_o E_a'}{R m} \left(\frac{RT e^{-E_a'/RT}}{E_a'} + \int_{\alpha}^{E_a'/RT} \frac{e^{-x}}{x} dx \right) \quad [10]$$

A integral do lado direito da equação [10] tem uma solução polinômica (equação [11]):

$$\int \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} \left(1 - \frac{1}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right) \quad [11]$$

e $g(\alpha)$ pode-se expressar pela equação [12]:

$$g(\alpha) = \frac{k_o E_a' e^{-x}}{R m x} \left(\frac{1}{x} - \frac{2!}{x^2} + \frac{3!}{x^3} - \dots \right) \quad [12]$$

Quando x é maior que 1, esta equação pode-se aproximar como:

$$g(\alpha) = \frac{k_o R T^2}{m E_a} - e^{-E_a'/RT}$$

e supondo que a ordem da reação seja 1, a equação [13] é:

$$\log [g(\alpha)] = \log [-\ln(1-\alpha)] = \log \frac{k_o R}{m E_a} + 2 \log T - \frac{E_a'}{2,3 R T} \quad [13]$$

Comparando a equação [13] com a equação [6] resulta na equação [14]:

$$\log [p(x)] = 2 \log \frac{R}{E_a} + 2 \log T - \frac{E_a'}{2,3 R T} \quad [14]$$

A diferença das funções $\log g(\alpha)$ e $\log p(x)$ independe da temperatura. Como $\log p(x)$ é, em primeira aproximação, uma função linear do inverso da temperatura, também $\log g(\alpha)$ deve ser função linear do inverso da temperatura. A dependência entre $\log [g(\alpha)]$ e o inverso da temperatura é encontrada nas curvas obtidas experimentalmente na análise termogravimétrica dos diferentes carvões (36).

Expressando $\ln p(x)$ na forma polinômica (equação [15])

$$\ln p(x) = -2 \ln x - x = \ln (1 - 2!/x + 3!/x^2 - \dots) \quad [15]$$

Considerando os dois primeiros termos da série, obtém-se a equação [16]:

$$\ln p(x) = -2 \ln x - x + \ln (1 - \frac{2}{x})$$

$$\frac{d \log p(x)}{d (1/T)} = \frac{E'_a}{2,3 R} \left[\frac{2}{x(x-2)} - 1 - \frac{2}{x} \right] = \frac{E'_a}{2,3 R} \left[\frac{6 - x^2}{x(x-2)} \right]$$

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{d \log p(x)}{d (1/T)} = \frac{1}{2,3 R} \left[\frac{6 R^2 T^2 - E_a'^2}{E'_a - 2 R T} \right] \quad [16]$$

Da expressão [16] pode ser obtido o valor da energia de ativação aparente (equação [17])

$$E'_a = \frac{-2,3 R \operatorname{tg} \xi + \sqrt{(2,3 R \operatorname{tg} \xi)^2 + 8(2,3 R^2 T \operatorname{tg} \xi + 3 R^2 T^2)}}{2} \quad [17]$$

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos empregando o cálculo de regressão linear para estimar as tangentes correspondentes a : $[\log g(\alpha) \text{ vs } T^{-1}]$. Através das diferentes tangentes são estimadas as energias de ativação aparentes mediante a equação [17].

Tabela 2

Condições experimentais e resultados da pirólise com temperatura programada.

Carvão	T (K)	V(bslc) (%)	tg ξ (K)	E'a (kJmol ⁻¹)	coeficiente de correlação
Candiota	775	47,6	-2045,39	31,0	0,998
Recreio Butiá	770	45,5	-2077,19	31,5	0,995
Illinois # 6	745	46,2	-2999,74	47,4	0,995
Pennsylvania	760	36,4	-3393,51	54,5	0,980
Linhito Alemão	710	59,8	-1616,58	24,7	0,999

Para cada carvão, o valor de V_{∞} é o resultante das análises feitas segundo as normas ASTM. A temperatura média da reação é considerada aquela onde se produz a maior quantidade de voláteis.

As energias obtidas são inferiores 200 kJmol^{-1} , que corresponde à energia de dissociação das pontes etilênicas que ligam grupos aromáticos ($\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$) (22), uma das ligações que supõe-se seja rompida reiteradamente na decomposição ativa do carvão. Este fato pode ser explicado pela influência da cinética do processo de difusão dos compostos formados nas análises termogravimétricas; ou seja, existe uma diferença entre decomposição e volatilização. O conceito de decomposição corresponde só à quebra de ligações químicas, enquanto que o de volatilização inclui também a difusão dos produtos para fora da partícula do material, com baixas energias de ativação aparentes. Outra explicação para justificar estes valores baixos da energia de ativação aparente está no próprio mecanismo da pirólise. Aproximar um processo da complexidade da pirólise do carvão a um simples mecanismo de primeira ordem, é uma simplificação bastante grosseira (37).

Quando um conjunto de reações paralelas independentes de primeira ordem é substituído por uma única reação de primeira ordem, o valor da energia de ativação aparente calculada deve ser menor que cada uma das energias individuais, para cobrir a dependência global com a temperatura, resultante da ocorrência de diferentes reações a variados intervalos de temperatura. Por todas estas limitações, a equação [1] pode somente ser utilizada com fins comparativos entre os carvões de diversas origens, como

mencionado anteriormente (29).

Dos resultados de energias de ativação aparentes da Tabela 2, observa-se que o carvão mais novo (linhito alemão) tem uma menor energia de ativação aparente, sendo este um parâmetro que aumenta com o "rank". Este resultado é razoável, ainda se a hipótese do controle por difusão for aceita, já que um carvão mais novo teria uma estrutura mais aberta, maior porosidade e, conseqüentemente, menor dificuldade para que os compostos voláteis atingissem a superfície da partícula.

O modelo proposto por Pitt (38) sugere que a pirólise ocorre através de várias reações de primeira ordem paralelas, com uma ampla faixa de energias de ativação aparentes distribuídas segundo uma função de distribuição $f(E)$. Assim a energia de ativação aparente média obtida tem um valor próximo a 210 kJ mol^{-1} para um carvão betuminoso, onde as energias inferiores a este valor correspondem à formação de água e dióxido de carbono, as maiores à produção de hidrogênio, monóxido de carbono e outros hidrocarbonetos. Estas energias médias são superiores às obtidas para o mesmo carvão quando considerada a decomposição numa etapa única.

Nesta situação de distribuição de energias de ativação entende-se que carvões mais novos, possuindo maior número de átomos de oxigênio na constituição da estrutura orgânica, conduzam a valores de energias de ativação aparentes em média inferiores aos correspondentes para carvões betuminosos. Esta seqüência crescente pode ser entendida da seguinte maneira:

materiais que desprendem compostos gasosos por ruptura de ligações mais fracas (como os grupos carboxilas), tem globalmente uma energia de ativação aparente inferior aos carvões cujos produtos fundamentais entre os gases leves sejam os hidrocarbonetos provenientes das pontes metilênicas. A simplificação adotada serve como critério de amadurecimento dos carvões, embora os valores absolutos afastem-se dos valores reais.

A interpretação do comportamento cinético do carvão face à pirólise está sujeita, ainda hoje, a uma série de simplificações que dificultam a obtenção de valores reais para os parâmetros comumente obtidos, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius. Daí o amplo espectro de valores resultantes para estes parâmetros. A simplificação mais elementar é supor que a reação ocorre através de um modelo de primeira ordem.

A maioria das reações de decomposição de sólidos não ocorre em uma só etapa, e sim em várias etapas consecutivas que se sobrepõem uma às outras, não sendo possível diferenciá-las por métodos como a termogravimetria. Os valores assim obtidos são aparentes, e como derivam de uma média de dados é de se esperar que sejam inferiores aos resultados estimados para processos de degradações de compostos orgânicos mais definidos. Ainda com esta ressalva, é útil a estimativa de parâmetros cinéticos aparentes com fins comparativos entre um tipo de carvão e outro, face ao tratamento térmico.

4.3 - RESULTADOS COM O LEITO DE ESTANHO FUNDIDO

Os resultados discutidos até agora foram obtidos através do aquecimento do carvão a uma velocidade controlada de $0,33 \text{ K s}^{-1}$, (a baixa velocidade de aquecimento). Quando as amostras são aquecidas rapidamente, observa-se uma resposta diferente na composição dos produtos (39).

O rendimento de voláteis, obtido com rápido aquecimento do carvão é maior, o que é atribuído ao menor tempo de residência dos produtos de decomposição primária dentro da partícula de carvão. Assim diminui-se a oportunidade destes compostos sofrerem reações secundárias (39). Estas reações secundárias consistem na recombinação de diferentes fragmentos originados na reação que, não conseguindo sair rapidamente para fora da partícula, recondensam, formando parte do resíduo sólido. Um aquecimento rápido pode levar as amostras de carvão a elevadas temperaturas sem a ocorrência significativa de reações no período de aquecimento, conseguindo assim pirolisá-las à temperatura constante (40, 41).

Ainda persiste a discussão sobre se a velocidade de aquecimento tem realmente uma efetiva influência na produção de voláteis per se, ou se as condições experimentais para conseguir rápidas velocidades de aquecimento seriam as responsáveis pelos altos rendimentos resultantes (42, 43). Um argumento em favor desta última colocação são os resultados de Suuberg e col. (44). Uma amostra de linhito quando aquecida em etapas, apresenta o mesmo teor de voláteis do obtido em uma só etapa à temperatura

final. Tampouco é observada variação no rendimento total quando as amostras são aquecidas a diversas taxas, utilizando o mesmo arranjo experimental. Os produtos da reação são retirados imediatamente do contato com a amostra, minimizando as reações secundárias. Desta maneira, os resultados superam os obtidos com o emprego das normas ASTM para determinação de voláteis (Apêndice I).

Para determinar o efeito da velocidade de aquecimento ou do arranjo experimental, sobre a quantidade de voláteis desprendidos na pirólise, realizou-se uma série de testes comparativos com um carvão brasileiro.

A Tabela 3 mostra as condições experimentais e resultados obtidos com um carvão brasileiro da mina de Leão Butiá (granulometria 0,125 mm), quando realizada a pirólise em reator de leito de estanho fundido (reator 2).

Tabela 3

Pirólise do carvão de Leão Butiá em leito de estanho fundido

Massa de amostra (mg)	Temperatura (K)	Tempo (min)	Voláteis (bs) (%)
340	963	4	31,6
340	1063	4	38,5

Na Tabela 4 são mostrados os resultados da volatilização do carvão da mina de Leão Butiá, realizada em cadinho de porcelana aquecido em mufla a uma velocidade de aquecimento estimada entre 15 e 20 K s⁻¹(39).

Tabela 4

Volatilização do carvão de Leão Butiá em mufla

Massa de amostra (mg)	Temperatura (K)	Tempo (min)	Voláteis (bs) (%)
340	963	4	27,2
340	1063	4	31,5
1000	1223	7	32,5

Conclui-se, que já a 1063 K no reator de leito de estanho fundido, a volatilização do carvão supera a correspondente ao método tradicional do aquecimento em cadinho.

Isto confirma que existe uma diferença nos rendimentos de voláteis devida à redução na ocorrência de reações secundárias, reações estas que conduzem a uma maior condensação de produtos que ficam retidos na matriz carbonácea (45).

Idêntico comportamento observou Tyler (46) com carvões australianos em experiências de pirólise em leito fluidizado de areia. Nesta ocasião a velocidade de aquecimento da partícula era superior a 10^4 K s^{-1} e o tempo de residência de aproximadamente 0,7 s. Nestas condições, já a 873 K obtém-se um teor de voláteis superior aos registrados segundo o ensaio padrão descrito nas normas ASTM, realizado a 1173 K.

Uma forma de seguir a reação de pirólise dos carvões é através da determinação gravimétrica do resíduo sólido.

Os resultados expostos nas Tabelas 3 e 4 foram obtidos em

forma indireta, mediante a determinação das cinzas do resíduo, seguindo as normas ASTM.

Considerando as equações [18] a [20]:

$$\beta_c = \frac{m_c}{m_c + m_o} \quad [18]$$

$$\beta_v = \frac{m_v}{m_c + m_o} \quad [19]$$

$$m_v = m_c + m_o - m_r \quad [20]$$

sendo m_c a massa das cinzas, m_o a massa da matéria orgânica, m_v a massa dos voláteis desprendidos, β_c a fração de cinzas na amostra, β_v a fração de voláteis e m_r a massa do resíduo, pode-se deduzir a equação [21]:

$$\beta_c^r = \frac{\beta_c}{1 - \beta_v} = \frac{m_c}{m_r} \quad [21]$$

onde β_c^r é a fração correspondente à cinza do resíduo da pirólise realizada previamente no reator. Assim, determinando as cinzas do resíduo e do carvão original, por meio da equação [21] se deduz o teor de voláteis:

$$\beta_v = 1 - \frac{\beta_c}{\beta_c^r}$$

Escolheu-se a forma indireta de determinação para minimizar os erros decorrentes da dificuldade de recuperar a totalidade do resíduo sólido, após a realização de cada tratamento térmico no reator.

Uma outra maneira de estudar a pirólise é através da determinação dos produtos da reação, sejam estes considerados global ou individualmente. Em forma global, é determinado o total dos compostos gasosos, produzidos na pirólise de um carvão no reator de leito de estanho fundido (reator 2). Os gases desprendidos na reação passam diretamente no detector de condutividade térmica, através de uma coluna vazia. No instante que os primeiros gases liberados atingem o detector, a pena do registrador acusa uma deflexão, que chega a um máximo quando a maior parte dos compostos alcança o detector, posteriormente a pena volta ao estágio inicial.

As áreas destes picos são representadas como uma função da massa do carvão utilizado (Figura 10). Na Tabela 5 encontram-se descritas as condições experimentais utilizadas e as áreas dos picos correspondentes obtidas na pirólise do carvão da mina de Candiota.

Tabela 5

Rendimento global da pirólise de Carvão

Candiota

Massa do carvão (mg)	Temperatura (K)	Área do pico (cm ²)
30,0	948	9,01
50,0	948	12,47
70,0	948	15,57
100,0	948	22,03

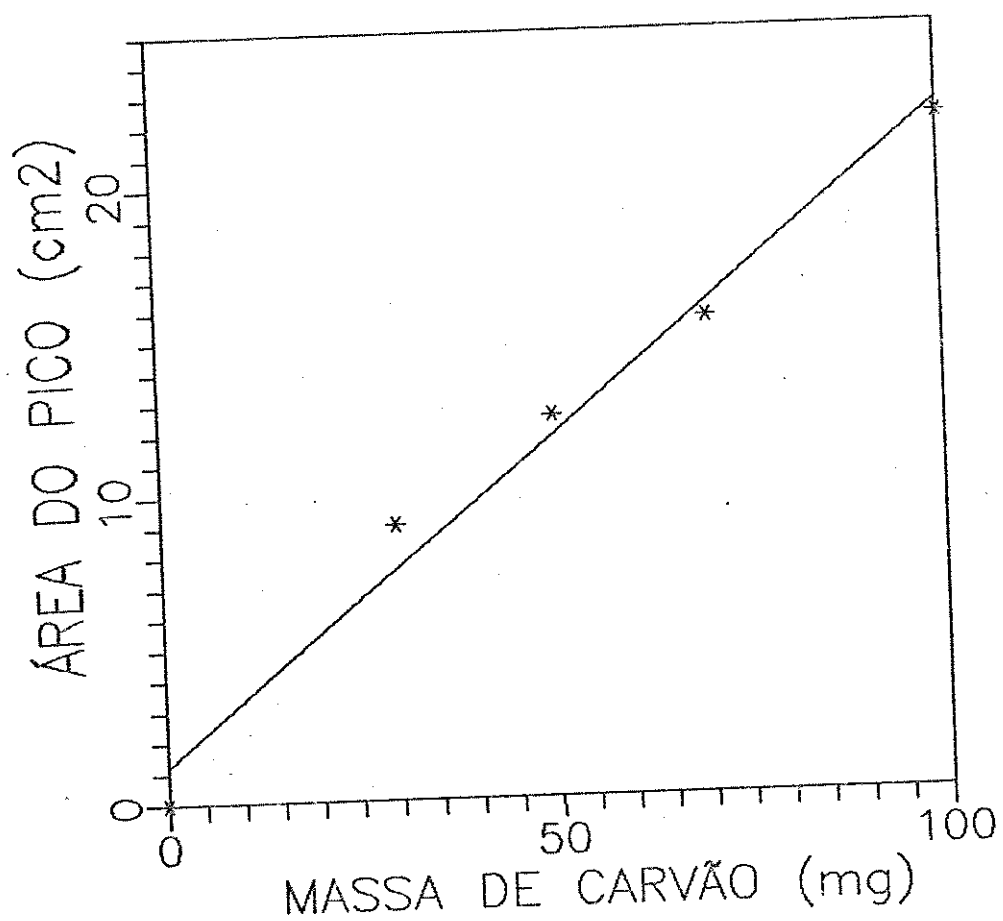


Figura 10

Rendimento de produtos gasosos em função da quantidade de amostra

Pode-se observar uma relação linear entre a massa do carvão e a quantidade de produto gasoso obtido. Isto significa que o aumento do tamanho da amostra, nos limites testados, não produz uma mudança no mecanismo das reações. O aumento da ocorrência de reações secundárias conduziria a uma alteração na produção de compostos voláteis com o aumento da quantidade de carvão empregado.

O tempo no qual a pena do registrador atinge o máximo da deflexão é função da temperatura à qual esteve submetida a amostra de carvão. Na Tabela 6 e na Figura 11 observa-se a dependência existente entre a temperatura da reação e a quantidade de gás produzido (que é proporcional à área do pico), assim como o tempo necessário para atingir o máximo da deflexão da pena (t_m).

Tabela 6

Pirólise do carvão de Candiota em função da temperatura, para uma amostra de 100,0 mg.

Temperatura (K)	Área do pico (cm ²)	tempo máximo (t_m) (s)
805	4,11	42
893	4,62	36
933	4,90	33
983	5,11	30
1043	5,44	24

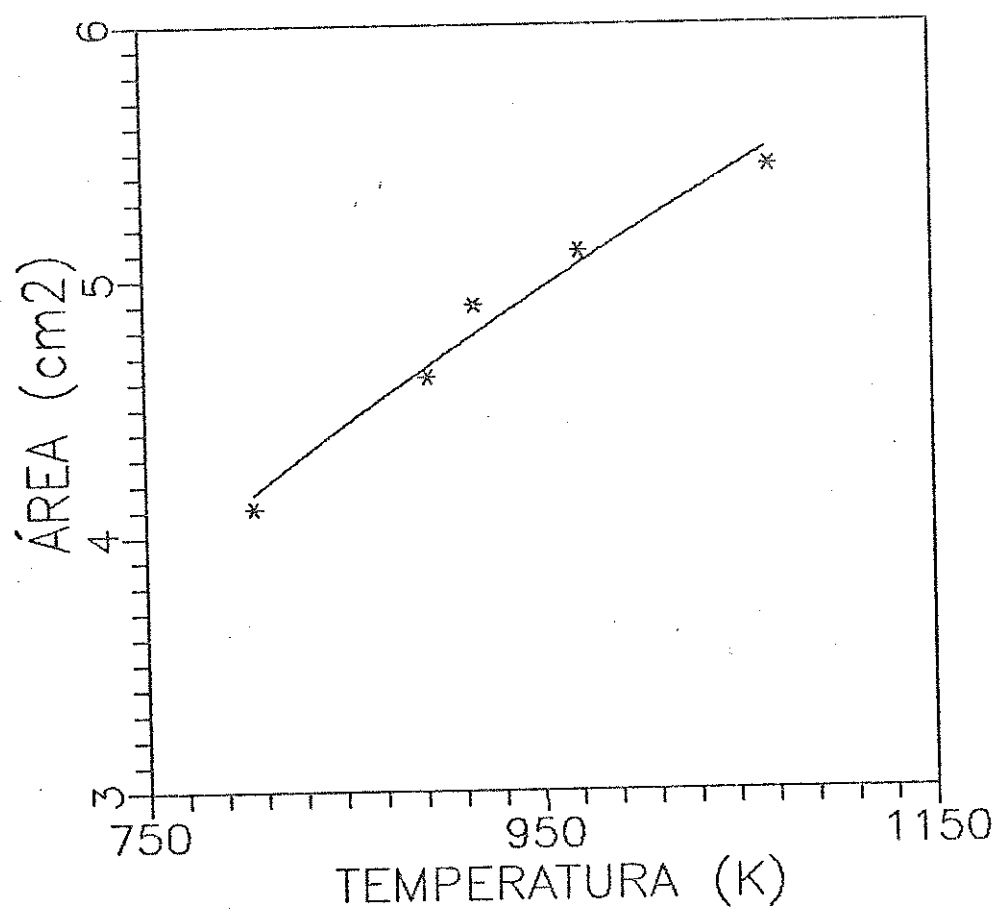


Figura 11

Área do pico de gás formado em função da temperatura (reator 1)

Uma característica de um material com a complexidade do carvão, é que com o aumento da temperatura, novas ligações são quebradas e mais voláteis desprendem-se, como observado nas experiências realizadas com a termobalança. No entanto, a uma determinada temperatura os voláteis desprendidos atingem um valor máximo, ponto no qual a matriz carbonácea adquire uma estrutura grafitica. No intervalo de temperatura estudado este valor não foi atingido. Este é, provavelmente, o problema mais sério para efetuar o estudo cinético da pirólise, através do teor de voláteis totais, já que o mesmo é função da temperatura final da pirólise.

Devido a estas restrições, é necessário limitar o cálculo cinético para intervalos pequenos de temperatura. Quando amostras de diferentes carvões são submetidas à pirólise, no reator de leito de estanho fundido, sendo os produtos voláteis conduzidos diretamente ao detector de condutividade térmica, são registradas curvas como as descritas anteriormente e mostradas na Figura 5.

Para cada temperatura, são calculadas as áreas correspondentes, a diferentes intervalos de tempo, a partir da deflexão inicial da pena do registrador. Estas áreas são proporcionais à quantidade acumulada de compostos voláteis (V_t) sendo calculadas através da equação [22]:

$$V_t = V_{t-1} + (h_{t-1} + h_t) \frac{b}{2} \quad [22]$$

onde b é intervalo de tempo correspondente e h_t a altura do pico no tempo t .

Para estimar a energia de ativação aparente, são feitas algumas simplificações:

1) uma cinética de primeira ordem para a reação global.

2) a reação ocorre em forma isotérmica. Esta aproximação somente é válida em condições de aquecimento rápido. Supõe-se, então, que a amostra atinge a temperatura da reação antes de se iniciar a decomposição térmica.

A evolução da formação de compostos em reações de primeira ordem é descrita pela equação [23]:

$$\frac{dV}{dt} = k_o e^{-E_a/RT} \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}} \quad [23]$$

Integrando a equação [23] e aplicando o logaritmo natural, resulta a equação [24]:

$$\ln \left[-\ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}} \right] = \ln t + \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \quad [24]$$

onde V_{∞} corresponde à quantidade total do gás obtido a cada temperatura, k_o à constante cinética, também aparente, onde estão embutidas as aproximações realizadas. As outras constantes já foram definidas no cálculo cinético com aquecimento lento.

A partir dos valores de $\ln \{ \ln [V_{\infty} / (V_{\infty} - V_t)] \}$ em função de $\ln t$ são calculados os valores correspondentes das ordenadas no origem e inclinação das curvas, para cada temperatura e, conseqüentemente, a energia aparente de ativação. Os coeficientes de linearidade das sucessivas regressões lineares são sempre

próximos a 0,999. Na Tabela 7 são apresentadas as condições experimentais e resultados para cada carvão.

Tabela 7

Valores calculados em função da temperatura e do tempo

$$\ln[\ln V_{\infty} / (V_{\infty} - V_t)] = b \quad \ln t = a$$

Temperatura (K)		Carvão de Candiota (m = 60,0 mg)							
917	a	2,71	2,80	2,89	2,97	3,04	3,11	3,18	
	b	-3,50	-3,24	-2,93	-2,66	-2,42	-2,22	-2,04	
971	a	2,71	2,80	2,89	2,97	3,04	3,11	3,18	
	b	-3,26	-2,97	-2,72	-2,50	-2,31	-2,14	-1,99	
1068	a	2,74	2,83	2,92	3,00	3,07	3,13	3,19	
	b	-2,45	-2,25	-2,08	-1,93	-1,80	-1,68	-1,56	
		Carvão de Illinois # 6 (m = 30,0 mg)							
858	a	3,15	3,21	3,27	3,32	3,38	3,43	3,47	
	b	-3,80	-3,48	-3,19	-2,93	-2,71	-2,51	-2,30	
918	a	3,11	3,18	3,24	3,29	3,35	3,40	3,45	
	b	-3,34	-3,08	-2,82	-2,58	-2,38	-2,17	-2,00	
978	a	2,85	2,93	3,01	3,08	3,15	3,21	3,27	
	b	-3,40	-3,05	-2,76	-2,50	-2,29	-2,10	-1,85	
		Linhito alemão (m = 30,0 mg)							
901	a	2,89	2,97	3,04	3,11	3,18	3,24	3,30	3,35
	b	-3,70	-3,40	-3,12	-2,87	-2,64	-2,44	-2,26	-2,09
971	a	2,85	2,93	3,01	3,08	3,15	3,21	3,27	3,32
	b	-3,28	-2,99	-2,75	-2,54	-2,35	-2,18	-2,02	-1,87
1064	a	2,89	2,97	3,04	3,11	3,18	3,24	3,30	3,35
	b	-2,68	-2,48	-2,29	-2,12	-1,96	-1,82	-1,68	-1,56

Para efetuar os cálculos são considerados somente os pontos iniciais desde o momento que aparecem os produtos até o começo do efeito de diluição dos compostos. V_{∞} corresponde à área total do pico, sendo proporcional à quantidade de gases formados. V_t corresponde à área, proporcional à quantidade acumulada de gás formado no tempo t . A Figura 12 exemplifica para o carvão de Candiota o tratamento dos dados; nela são representados os valores de $-\ln[-\ln(V_{\infty} - V_t/V_{\infty})]$ em função do logaritmo natural do tempo. O desvio pela diluição é observado a partir de aproximadamente 30 segundos. Os valores de energias de ativação aparentes globais calculados estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8
Energias de ativação aparente globais

Carvão	E_a (kJmol ⁻¹)
Candiota	237
Illinois #6	270
Linhito alemão	200

É importante lembrar que estes resultados são válidos para o arranjo experimental descrito, embora os valores obtidos estejam dentro das faixas de valores encontrados na literatura (39) onde são citados resultados de vários autores que empregaram diferentes carvões e métodos experimentais diversos, aplicando equações de primeira ordem. Estes resultados abrangem uma faixa de energias de ativação aparentes entre 40 e 200 kJ mol⁻¹.

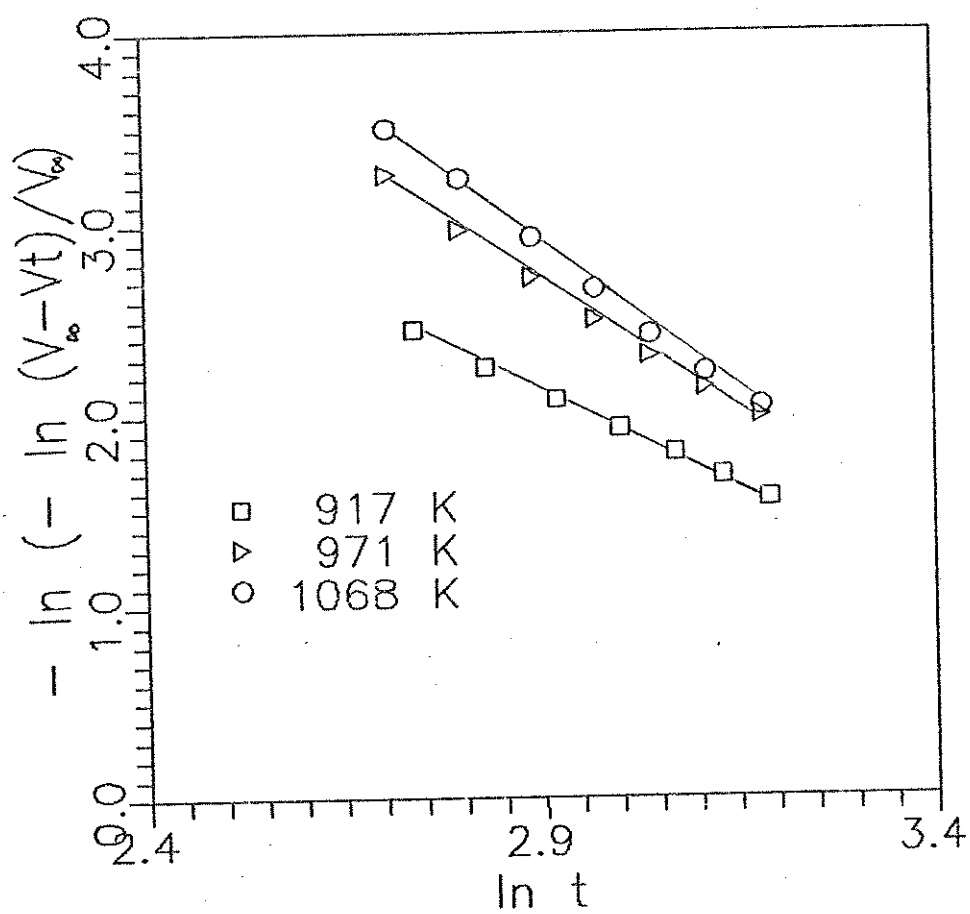


Figura 12
Total de gás produzido na pirólise do carvão de Candiotá
em função do tempo

Os valores aqui obtidos são os esperados para a clivagem de uma ligação C - C; pela sua vez, os valores resultantes do emprego da termobalança são mais característicos do processo de difusão dos compostos produzidos, para fora da partícula de carvão.

Pode ser observado que o linhito alemão apresenta a menor energia de ativação aparente e o carvão de Candiota tem uma energia intermediária entre as do linhito e do sub-betuminoso de Illinois. Apesar dos valores serem diferentes aos obtidos por termogravimetria com velocidade de aquecimento constante - não isotérmica - conserva-se a tendência crescente das energias de ativação com o "rank". O carvão de Candiota situa-se próximo ao carvão sub-betuminoso de Illinois.

Existem algumas diferenças entre a termogravimetria e a pirólise rápida que influenciam nos resultados finais:

1.- com a termobalança é computado o conjunto de compostos volatilizados do carvão (gasosos à temperatura da pirólise), no entanto neste estudo é somente considerado o conjunto de compostos que atingem o detector de condutividade térmica (gasosos à temperatura ambiente);

2.- as temperaturas testadas com aquecimento rápido são superiores às temperaturas médias consideradas com a termobalança, embora seja possível observar na equação [17] que uma variação de 150 K modifica a energia de ativação aparente em menos de 10 %;

3.- o V_{∞} utilizado nas experiências com aquecimento controlado é diferente do V_{∞} empregado no reator de leito de

estanho fundido, pois neste último é considerado o total de compostos (gasosos à temperatura ambiente) que atingem o detector durante quatro minutos de reação. Este valor de V_w influencia fortemente na equação [16] e, conseqüentemente, na energia de ativação aparente resultante;

4.- expandindo os valores considerados para tempos maiores de 30 segundos, o coeficiente de correlação diminui, isto é, os dados afastam-se da linearidade. A energia de ativação aparente assim calculada diminui para valores mais próximos aos obtidos com a termobalança.

4.4- PRODUTOS DA PIRÓLISE

Antes de atingirem o detector de condutividade térmica, os gases desprendidos na reação podem ser separados mediante uma coluna cromatográfica, com a finalidade de estudar a produção de cada componente gasoso, nas diversas condições da pirólise.

Escolheram-se algumas variáveis, arbitrariamente, para testar se as respostas eram sensíveis às mudanças das condições de pirólise. Assim, inicialmente utilizando o reator número 1 (Figura 2), descrito no Capítulo 3, são realizados testes com o carvão de Candiota.

Na Tabela 9 encontram-se apresentadas as condições experimentais e a composição dos gases em função da temperatura da reação, sendo representada nos gráficos das Figuras 13 e 14 para os principais compostos da mistura gasosa produzida.

Tabela 9

Composição dos gases obtidos na
Pirólise do carvão de Candiota em função da Temperatura

(massa = 160,0 mg , t = 57 s)

Temperatura (K)	Composição (% em massa)								Relações	
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄		CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
853	22,3	2,5	69,5	1,4	0,8	2,2	1,3		3,1	1,7
863	21,5	4,3	65,2	3,3	1,4	2,3	2,0		3,0	2,4
897	20,8	4,1	62,4	4,4	1,9	3,9	2,5		3,0	2,3
903	25,0	6,6	54,4	4,6	2,4	4,4	2,6		2,2	1,9
929	23,1	7,6	49,8	4,6	2,0	4,1	2,6		2,2	2,3
953	28,4	11,3	48,0	4,2	1,6	4,3	2,2		1,7	2,6
976	29,6	12,0	47,6	3,6	1,8	3,9	1,5		1,6	2,0
1031	34,2	15,7	42,4	2,9	1,4	2,2	1,2		1,2	2,1

Na Tabela 10 é apresentada a composição dos gases em função do tempo de reação, quando mantida constante a temperatura da reação. Estes resultados são colocados na Figura 15.

Tabela 10

Pirólise do carvão de Candiota em tempos de reação variáveis

(massa = 160,0 mg , T = 953 K)

Tempo (s)	Composição (% em massa)								Relações	
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄		CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
18	13,0	3,5	76,3	1,9	1,8	2,3	1,2		5,9	1,1
30	15,0	5,0	70,8	2,9	2,0	2,7	1,6		4,7	1,4
40	19,0	7,0	63,8	3,2	2,2	3,0	1,8		3,4	1,4
48	23,0	9,4	56,5	3,4	2,0	3,8	1,9		2,5	1,7
57	28,0	11,4	48,5	4,0	1,6	4,3	2,1		1,6	2,5

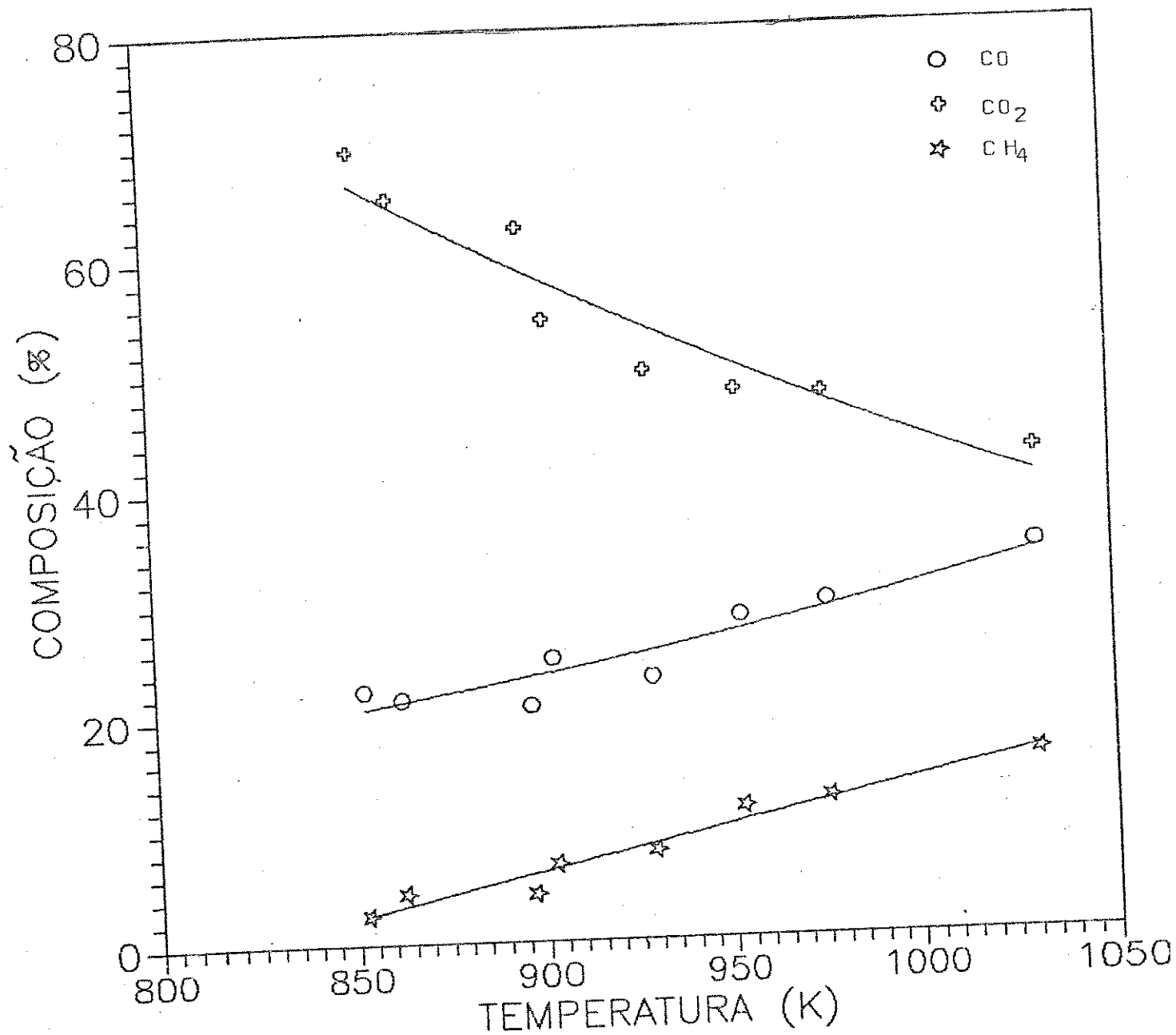


Figura 13

Composição (%) em função da temperatura para o carvão de Candiotá
(reator N° 1)

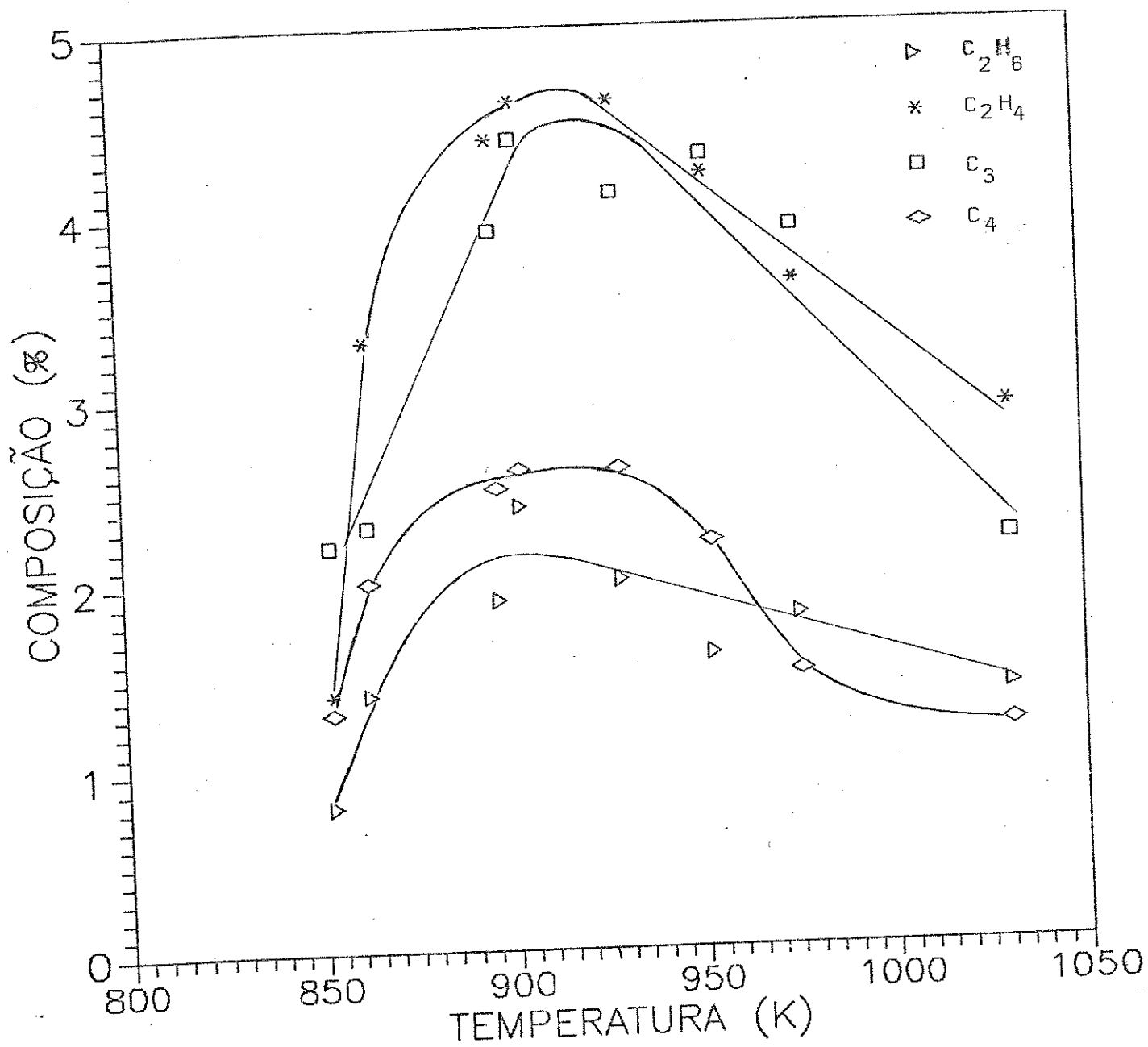


Figura 14

Composição (%) em função da temperatura para o carvão de Candiotá
(reator N° 1)

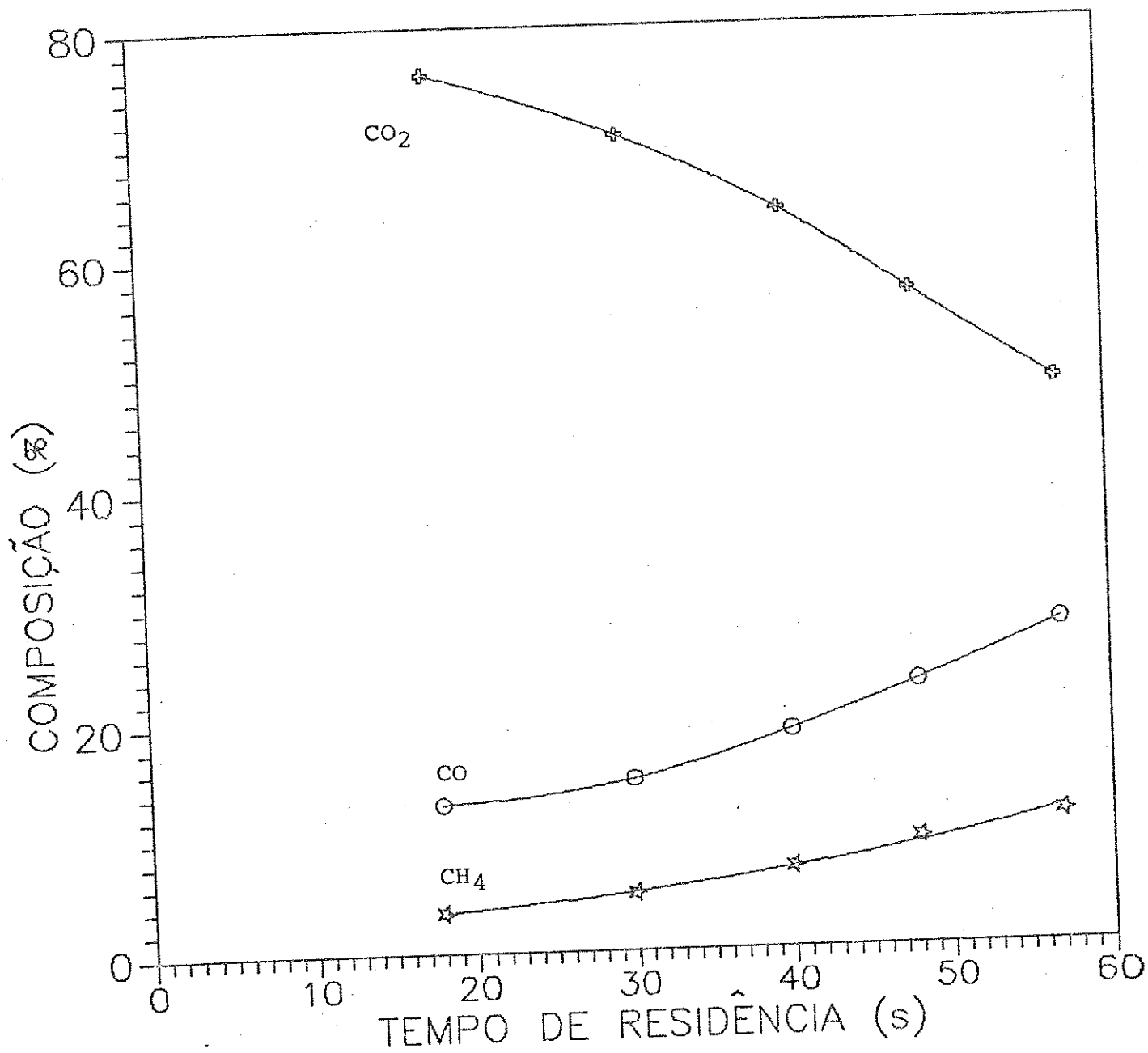


Figura 15

Composição (%) de CO₂- CO - CH₄ em função do tempo de reação para o carvão de Candiotá (reator N°1)

Nas Figuras 13 e 15 visualiza-se que o dióxido de carbono é formado a temperaturas menores e mais rapidamente que os outros compostos analisados. O tempo de reação (t_r) é o tempo compreendido entre t_0 e o momento em que se introduz a amostra na coluna de separação do cromatógrafo.

O dióxido de carbono é o composto formado em maior quantidade em tempos menores. Quando o tempo de reação aumenta, observa-se uma diminuição na produção de dióxido de carbono, sendo entretanto, ainda superior aos outros gases, isto indica que as funções que geram dióxido de carbono no carvão de Candiota, além de reagir mais facilmente, são mais abundantes que os grupos que originam os outros compostos gasosos.

O reator número 2 (Figura 3), mostra maior facilidade de manuseio, e permite trabalhar com quantidades menores de amostras de carvão. Nos experimentos a seguir substituímos então o reator número 1 por este reator.

Já foi discutida a possibilidade de ocorrência de reações secundárias, caso os voláteis formados inicialmente não atingissem a superfície externa da partícula rapidamente, visto que continuariam submetidos a altas temperaturas. Isto depende de um tamanho crítico da partícula a partir do qual seria impossível evitar estas reações secundárias.

Os dados da Tabela 11 mostram condições experimentais e resultados obtidos com amostras de granulometrias diferentes que são submetidas à pirólise no reator número 2. O carvão empregado é da mina de Candiota.

Tabela 11

Composição percentual dos gases em função da granulometria

(Carvão de Candiota, massa = 100,0 mg , t = 15 s ,

temperatura = 963 K)

Granulometria (mm)	Composição (% em massa)								Relações	
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	
0,044	19,8	5,2	67,7	1,7	2,2	3,3	2,0	3,4	0,8	
0,053	19,8	6,5	63,1	1,8	2,4	4,2	2,2	3,2	0,8	
0,074	19,8	6,5	60,7	1,7	2,8	6,2	2,2	3,1	0,6	
0,088	19,1	6,4	62,4	2,2	2,4	5,2	2,4	3,3	0,9	
0,125	19,6	6,1	65,4	1,6	2,2	3,1	2,0	3,3	0,7	

Na Tabela 12 apresentam-se os resultados correspondentes a testes análogos aos anteriores, desta vez mantendo-se constante o tamanho de partícula alterando-se a massa de carvão.

Tabela 12

Composição percentual dos gases em função da massa da amostra

(Carvão de Candiota, T = 843 K, t = 20 s , dp = 0,074 mm)

massa da amostra(mg)	Composição (% em massa)								Relações	
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	
30,0	30,7	6,2	57,4	1,2	1,5	1,9	1,1	1,9	0,8	
70,0	30,5	6,0	57,2	1,2	1,8	1,9	1,3	1,9	0,7	
80,0	30,5	6,0	57,3	1,2	1,8	2,0	1,2	1,9	0,7	

Da Tabela 11 observa-se que na faixa de granulometria estudada não é verificada uma variação marcante na composição relativa dos principais componentes da mistura, mostrando que nestas condições não acontece uma mudança do mecanismo da reação, ficando assim reduzida ao mínimo a ocorrência das reações secundárias.

Na Tabela 12 observa-se que o aumento da massa da amostra não altera a composição dos produtos. Isto indica que não ocorre alteração no mecanismo da reação nestes limites testados, visto que o carvão de Candiota não aglomera com facilidade. Supõe-se então, que quando a amostra atinge o leito fundido, as partículas se dispersam permitindo um contato homogêneo com o leito.

Os compostos gasosos produzidos em maior quantidade são termodinamicamente estáveis em temperaturas inferiores a 1000 K; ou seja, uma vez formados não sofrem reações posteriores. O metano é um produto da pirólise primária do carvão, porém também pode-se originar em reações de decomposição secundária de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, incrementando assim seu rendimento (47).

Estudos realizados por Anthony e Howard (29) com linhito de Montana mostraram a mesma situação, quando o tamanho da partícula variou entre 0,053 e 1 mm. Ou seja, a variação no tamanho de partícula não exibiu um efeito significativo sobre os produtos da pirólise. No entanto, os resultados foram diferentes quando o material empregado era um carvão betuminoso da jazida de Pittsburgh. A quantidade dos produtos da reação aumentou com a

diminuição do tamanho de partícula.

A explicação para esta diferença ainda é duvidosa; alternativamente pode-se pensar que os compostos voláteis, originados do linhito, são suficientemente inertes e não participam em reações secundárias antes de atingir a superfície. Assim, não são alterados quando as partículas aumentam de tamanho. Porém não é possível, através dos resultados atuais, descartar completamente a hipótese contrária, isto é, que os compostos voláteis formados inicialmente no seio da partícula, sejam tão reativos que podem reagir antes de sair das partículas mesmo com menor diâmetro (29).

Embora pouco esclarecido, parece mais razoável atribuir este comportamento diferencial à porosidade intrínseca do carvão. O linhito, sendo mais poroso e de estrutura mais aberta que um carvão betuminoso, deve permitir uma saída mais livre dos voláteis inicialmente formados, ainda naquelas granulometrias maiores que as correspondentes ao carvão betuminoso. Neste contexto, parece previsível que o carvão de Candiota, tendo uma elevada porosidade causada pelo alto conteúdo de minerais, disseminado na sua estrutura, não apresente dificuldades à difusão dos voláteis nos tamanhos de partícula estudados (3).

É evidente então, que não é possível generalizar os resultados para o conjunto de carvões de diversas origens. Por este motivo, uniformizou-se o tamanho de partícula em um valor suficientemente pequeno para evitar a influência desta variável. Este valor é de 0,074 mm. A opção por este diâmetro e não um

outro inferior é para evitar, em parte, uma perda importante de voláteis no próprio processo de moagem da amostra.

O gás Hélio, utilizado para retirar rapidamente os produtos voláteis da zona quente do reator e levá-los imediatamente ao cromatógrafo de gás é, pela sua vez, o gás que circula continuamente pelo detector de condutividade térmica. Por este motivo, a vazão deve estar controlada para se manter dentro dos valores empregados no cromatógrafo; a vazão escolhida para realizar a pirólise é de $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$. A premissa do trabalho é considerar que a função deste gás limita-se exclusivamente ao transporte dos produtos. Isto é confirmado através de testes realizados com o carvão de Candiota, alterando a vazão do hélio, assim como o tempo de tomada da amostra para efetivar a análise (t_r). Na Tabela 13 observam-se as condições experimentais e os resultados correspondentes às diversas vazões de hélio no reator.

Tabela 13

Composição dos gases na pirólise do carvão de Candiota com
vazão de hélio variável

(massa do carvão = 100 mg, temperatura = 948 K)

vazão de He (10^{-6}) ($\text{Nm}^3 \text{ s}^{-1}$)	tempo (t_r) (s)	Composição (% em massa)						
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄
0,55	17	31,0	6,9	55,4	1,4	1,9	2,1	1,3
0,60	15	31,0	7,1	54,8	1,4	2,0	2,2	1,4
1,33	07	30,7	6,0	56,5	1,4	1,9	2,2	1,3

Nesta sequência é mudado também o tempo de reação após o qual é analisada a composição dos gases em forma proporcional à variação da vazão do hélio. Esta alteração do tempo de reação baseou-se na hipótese que ao alterar a velocidade do gás de arraste, os compostos formados atingem a válvula do cromatógrafo em tempos diferentes. Se o gás de arraste tivesse alguma outra influência sobre a reação, a composição relativa dos produtos deveria acusar variações. Comprova-se, assim, que mudando a vazão de hélio a composição relativa dos produtos gasosos não é alterada.

Com as condições definidas para permitir o controle da reação, mudam-se somente aquelas variáveis a serem estudadas, no reator (N° 2) de leito de estanho fundido. Os produtos desprendidos durante a reação são coletados na seringa (Figura 4). Após quatro minutos, uma amostra que é representativa do total dos compostos gasosos formados na reação a cada temperatura é introduzida no cromatógrafo. O tempo de quatro minutos é suficientemente grande, garantindo que todos os componentes gasosos são recolhidos na seringa em qualquer uma das temperaturas de trabalho estabelecidas, além de assegurar uma boa diluição dos mesmos pelo gás de arraste.

Na Tabela 14 são descritas as condições experimentais e os resultados obtidos na pirólise de três carvões diferentes. Com o fim de comparar resultados entre as diversas amostras, mantém-se constante a massa de matéria orgânica, em todos os experimentos. Nas Figuras 16, 17 e 18 são colocadas em forma gráfica as composições relativas de cada espécie, em função da temperatura.

Tabela 14
Composição porcentual dos gases formados em função da temperatura

Temperatura (K)	Composição (% em massa)								Relações	
	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	C ₄	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	
CARVÃO DE CANDIOTA m = 94,4 mg										
826	20,8	6,5	67,4	0,7	1,5	1,9	1,2	3,23	0,46	
882	24,3	7,9	64,2	0,6	0,9	1,3	0,8	2,63	0,67	
911	25,0	8,4	62,6	0,6	1,0	1,2	1,2	2,50	0,62	
950	30,0	8,6	57,1	0,8	1,0	1,3	1,2	1,92	0,86	
993	32,4	8,2	54,5	1,0	0,9	1,7	1,3	1,69	1,12	
1052	38,8	7,7	48,5	1,3	0,6	1,6	1,5	1,25	2,17	
1113	48,6	6,7	40,5	2,3	0,5	1,3	1,0	0,83	2,60	
ILLINOIS #6 m = 53,8 mg										
793	21,4	13,6	48,6	1,8	4,7	6,7	3,1	2,27	0,38	
855	26,0	16,9	48,1	1,5	3,1	2,9	1,4	1,85	0,48	
891	29,2	15,8	44,3	1,6	3,2	3,7	2,1	1,52	0,50	
922	28,0	16,2	42,6	1,9	3,2	5,8	2,1	1,52	0,59	
968	30,6	16,8	42,1	2,2	2,7	3,7	1,8	1,39	0,81	
1024	35,8	16,1	34,3	3,5	2,9	4,9	2,5	0,96	1,21	
1083	42,1	16,1	32,1	3,4	1,8	2,8	1,6	0,76	1,89	
KASSELER BRAUNKOHLLE m = 56,3 mg										
818	21,8	4,1	69,6	0,7	0,8	1,8	1,2	3,19	0,88	
882	23,9	4,9	65,8	1,0	0,8	2,1	1,5	2,75	1,25	
926	26,5	5,2	60,3	1,7	1,0	3,0	2,3	2,27	1,70	
978	29,7	5,4	56,4	2,2	0,9	3,0	2,4	1,90	2,44	
989	30,2	5,6	56,0	2,3	0,8	3,0	2,1	1,85	2,87	
1049	33,1	6,1	52,6	2,9	0,8	2,8	1,7	1,59	3,62	
1108	38,7	6,5	45,3	3,7	0,7	3,0	2,1	1,17	5,29	

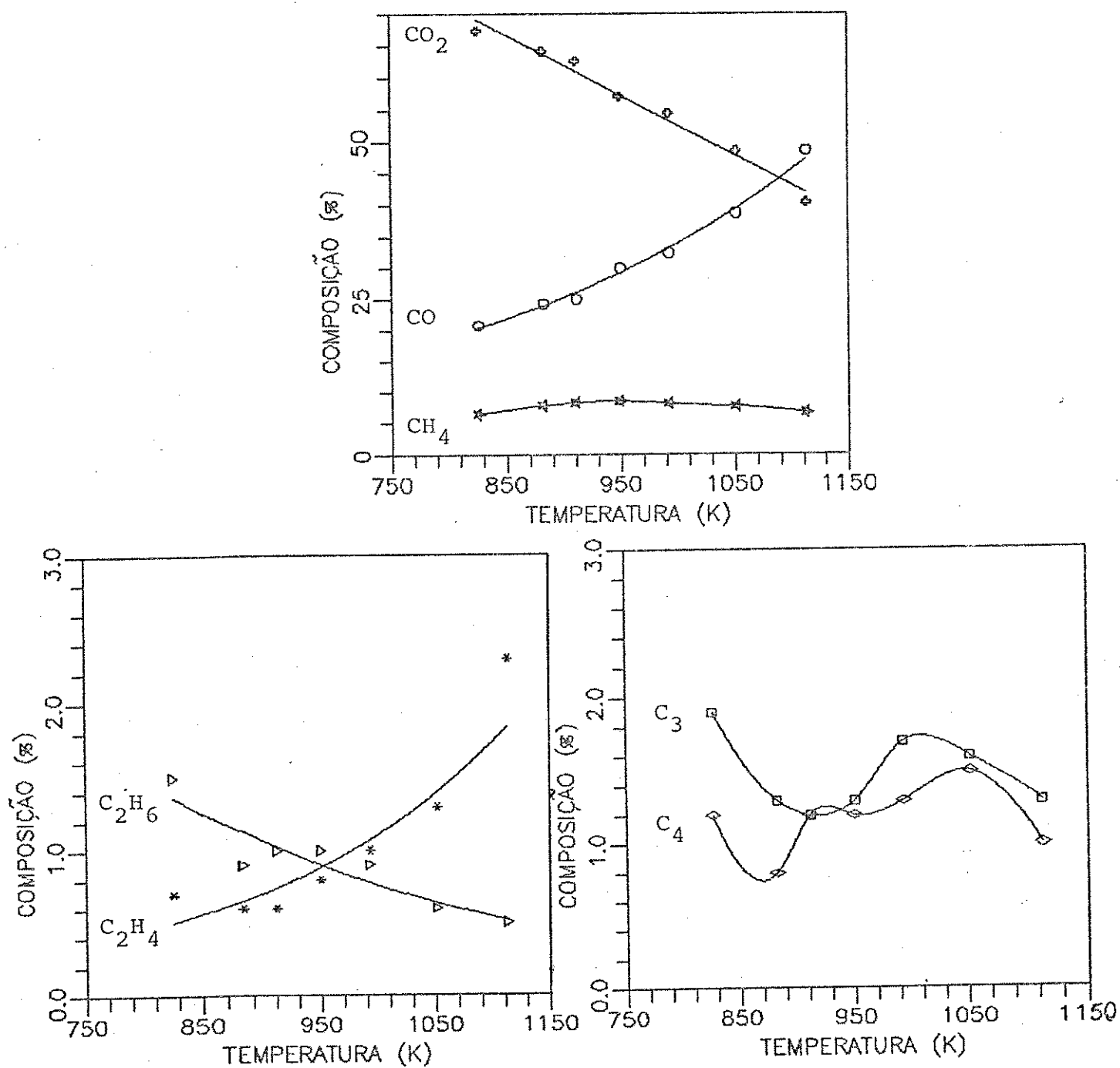


Figura 16

Composição (%) de produtos em função da temperatura para o carvão de Candiota (reator N° 2)

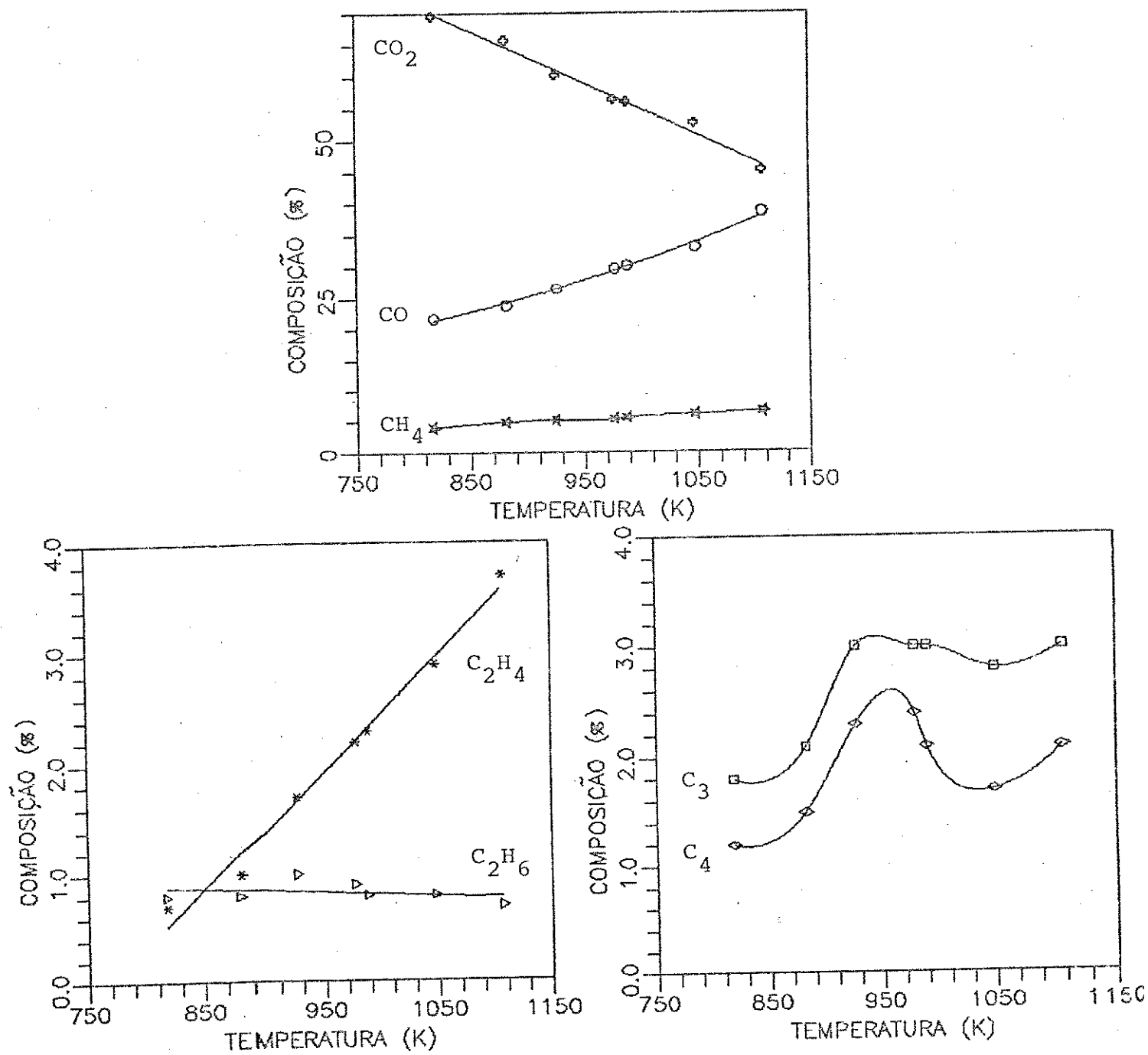


Figura 17

Composição (%) de produtos em função da temperatura para o
linhito (reator N° 2)

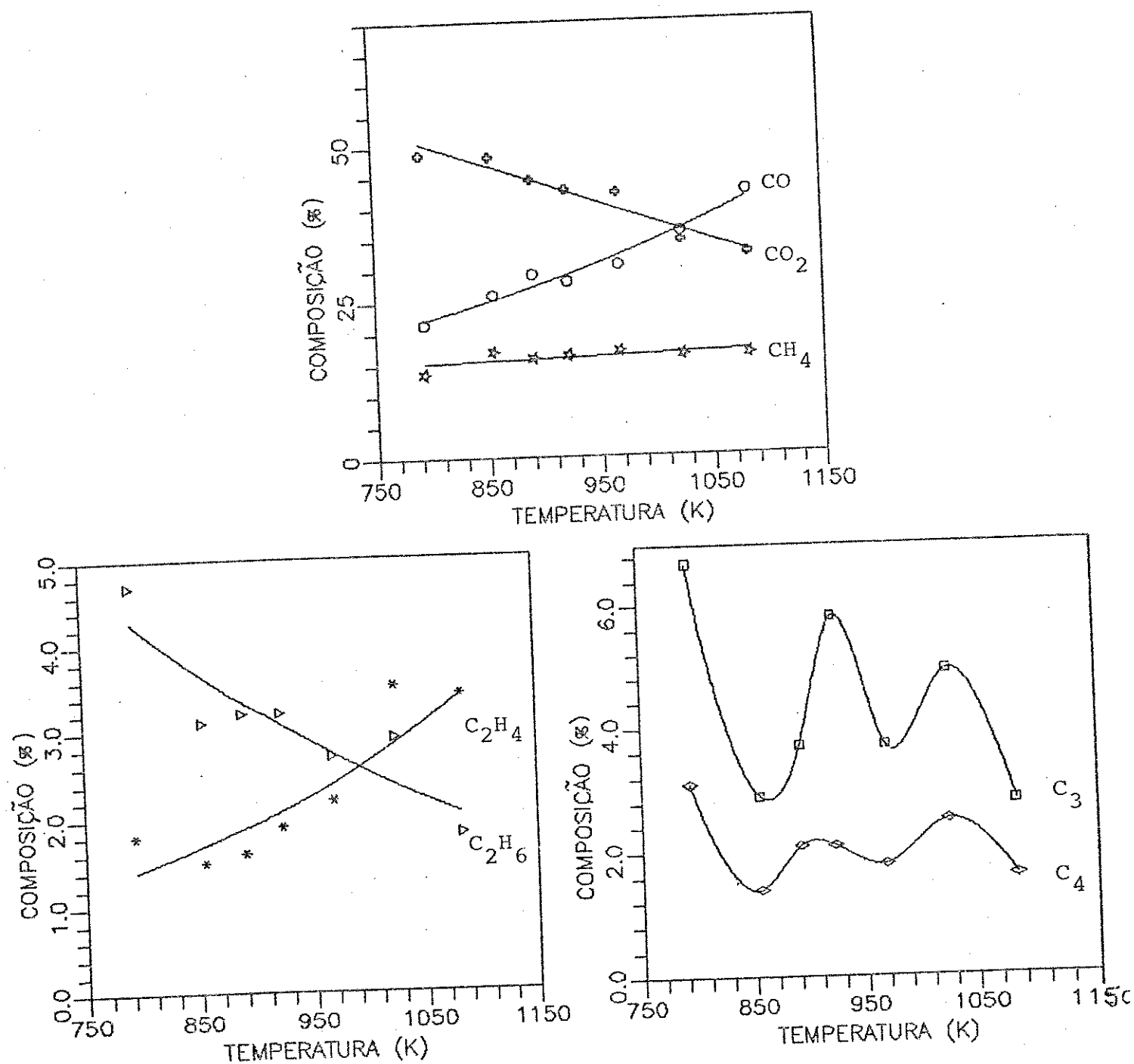


Figura 18

Composição (%) de produtos em função da temperatura para o carvão de Illinois (reator N°2)

As Figuras 13, 14 e 16 representam os resultados obtidos com o mesmo carvão nos reatores 1 e 2 respectivamente. As Figuras 13 e 14 mostram a composição porcentual dos gases a diversas temperaturas mantendo o tempo de reação constante; a Figura 16, contrariamente, é construída com os dados resultantes da análise de amostras extraídas da seringa onde são coletados todos os gases produzidos durante toda a reação a cada temperatura testada.

A origem do dióxido de carbono é fundamentalmente atribuída à decomposição da matéria orgânica e não à degradação térmica de minerais. Amostras de carbonato de cálcio, submetidas a testes de pirólise em linha com o detector de condutividade térmica, não formam gás em nenhuma das temperaturas às quais são submetidas as amostras. É empregado o carbonato de cálcio porque é um dos constituintes da matéria mineral do carvão de Candiota (48).

O monóxido de carbono às temperaturas menores é produzido em quantidades muito pequenas, aumentando continuamente com o incremento da temperatura.

A formação de metano é bem mais importante no carvão de Illinois que nos outros carvões testados. Duas interpretações podem ser dadas para explicar este maior rendimento de metano no carvão de Illinois:

- 1 - a maior quantidade de oxigênio presente no carvão de Candiota e no linhito alemão supõe maior número de grupos funcionais que contém oxigênio, que rendem maior quantidade relativa de monóxido e dióxido de carbono;

2 - os carvões mais maduros possuem grupos substituintes metila em maior quantidade que materiais como o linhito que, apesar de possuir muitos grupos substituintes alifáticos, os mesmos são de maior número de carbonos na cadeia, produzindo maior variedade de hidrocarbonetos.

Estas afirmações são melhor visualizadas quando as quantidades de cada componente são representadas como uma função da temperatura. Estes resultados são extraídos dos experimentos, estimando-se a área absoluta de cada pico cromatográfico correspondente a cada composto formado às respectivas temperaturas. Nas Figuras 19, 20 e 21 foram colocadas as quantidades produzidas dos gases (em unidades arbitrárias) em função da temperatura da reação.

Voltando ao comportamento dos óxidos de carbono, fica claro que as quantidades dos compostos aumentam com a temperatura. Porém o dióxido de carbono cresce mais lentamente que o monóxido de carbono e à maior temperatura a diferença acentua-se. Assim entende-se a diminuição relativa do dióxido de carbono na composição percentual dos gases com o aumento da temperatura. Trata-se, na verdade de um aumento menos pronunciado que o correspondente ao monóxido de carbono.

Este comportamento foi observado nos três carvões e a diferença reside na intensidade com que acontece este crescimento. Também aqui a presença incrementada de minerais no carvão brasileiro pode ter um efeito sobre a produção dos óxidos de carbono que o aproxima do comportamento do linhito. Franklin

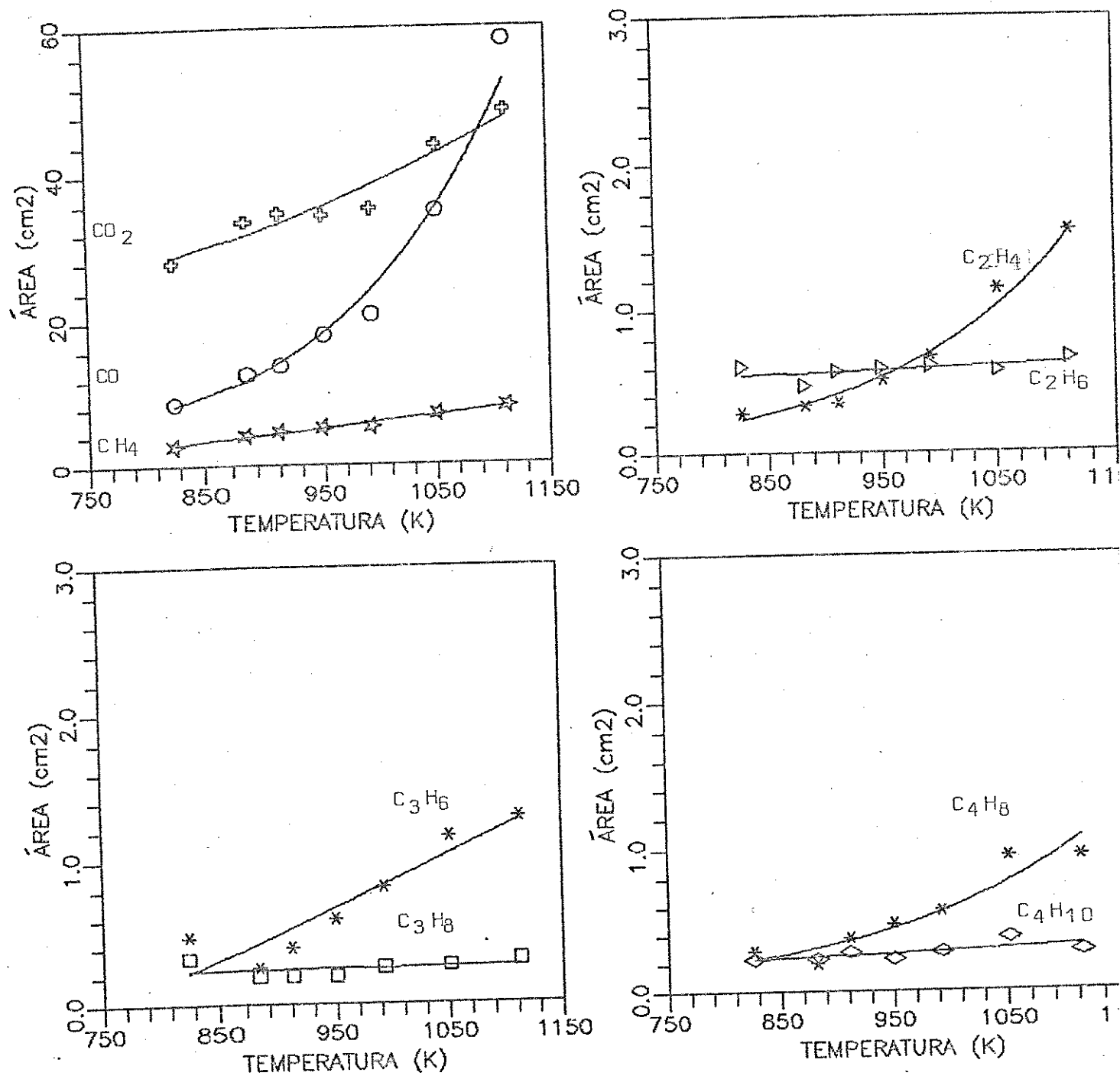


Figura 19

Rendimento dos gases principais em função da temperatura para o carvão de Candiota (reator N° 2)

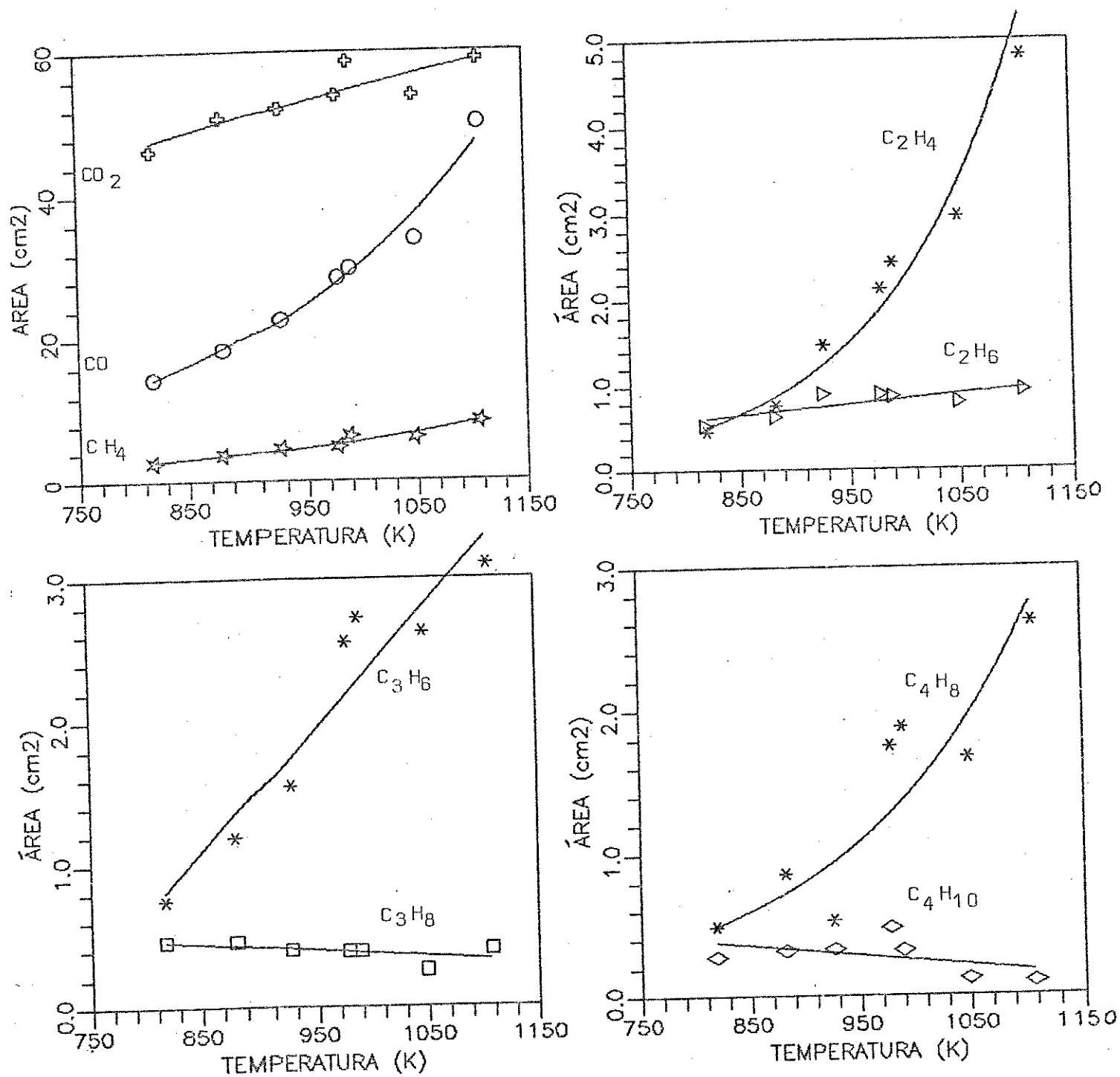


Figura 20

Rendimento dos gases principais em função da temperatura para o
linhito alemão (reator N° 2)

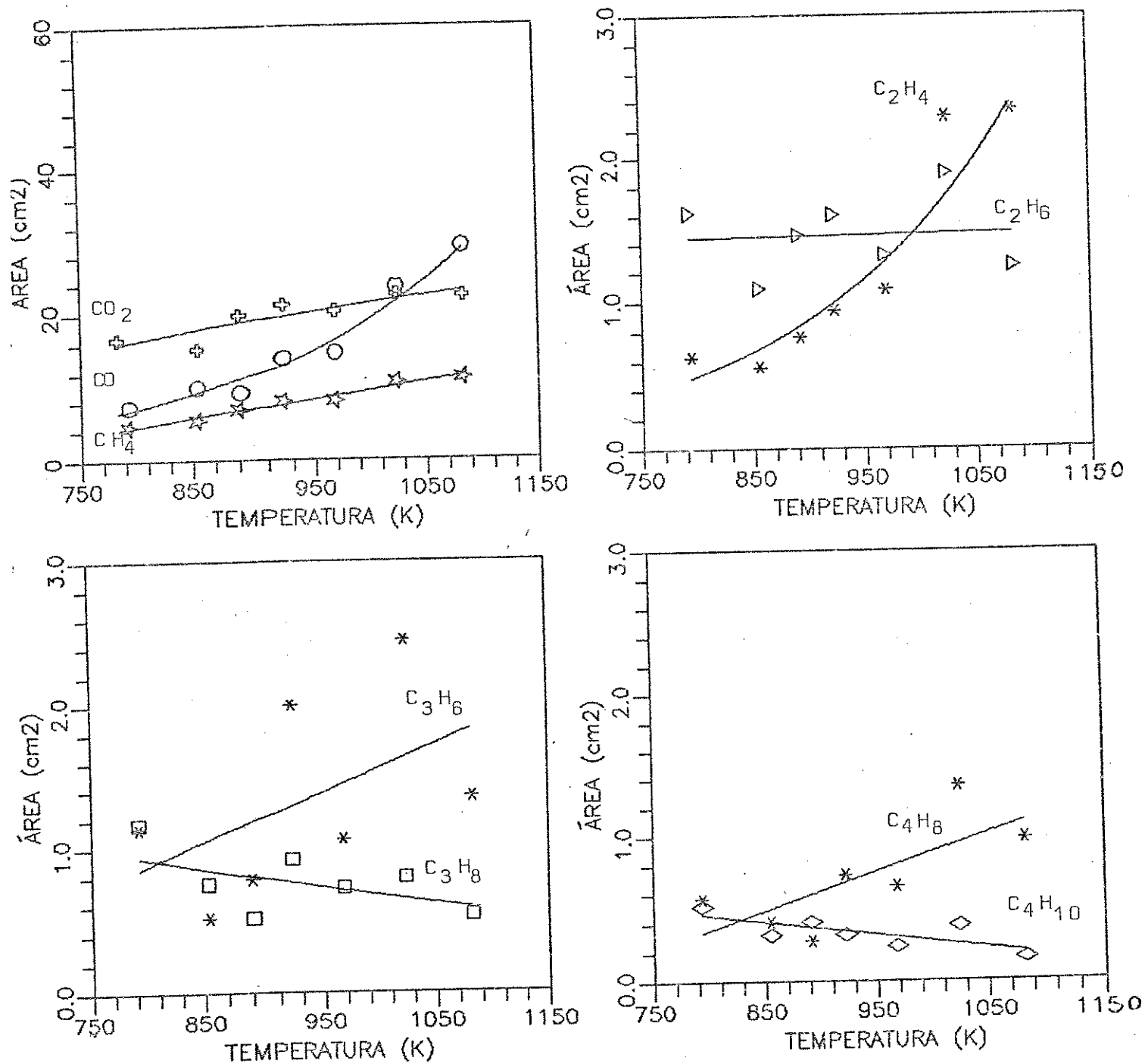
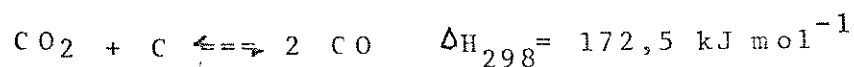


Figura 21

Rendimento dos gases principais em função da temperatura para o carvão Illinois (reator N° 2)

e col. (49) comprovaram que a adição de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio reduz a produção de hidrocarbonetos e aumenta a do monóxido de carbono. Eles sugeriram que a reação de decomposição de fenóis é catalisada, nestas condições com formação de fluoreno e monóxido de carbono. Também a decomposição do carbonato de cálcio é favorecida ocorrendo a temperaturas inferiores na presença de material orgânico (42).

O aumento da quantidade de monóxido de carbono, intensificado com a temperatura crescente, sugere a ocorrência da reação de Boudouard:



Esta reação desloca-se à direita com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 22 (50). Entretanto, o sistema é de tipo aberto e não de equilíbrio, motivo pelo qual o tempo de interação entre os compostos é insuficiente para atingir o equilíbrio.

As reações que ocorrem em fase gasosa entre hidrocarbonetos e dióxido de carbono, e hidrocarbonetos e vapor de água, respectivamente, são muito vagarosas a temperaturas inferiores a 1779 K, embora quando catalisadas por alguns metais, elas são rápidas a 1070 - 1270 K (24). É razoável supor que metais presentes nos minerais dos carvões possam catalisar as mencionadas reações. Porém, mesmo que catalisadas pelos minerais, não são importantes a temperatura inferior a 1070 K. A origem do

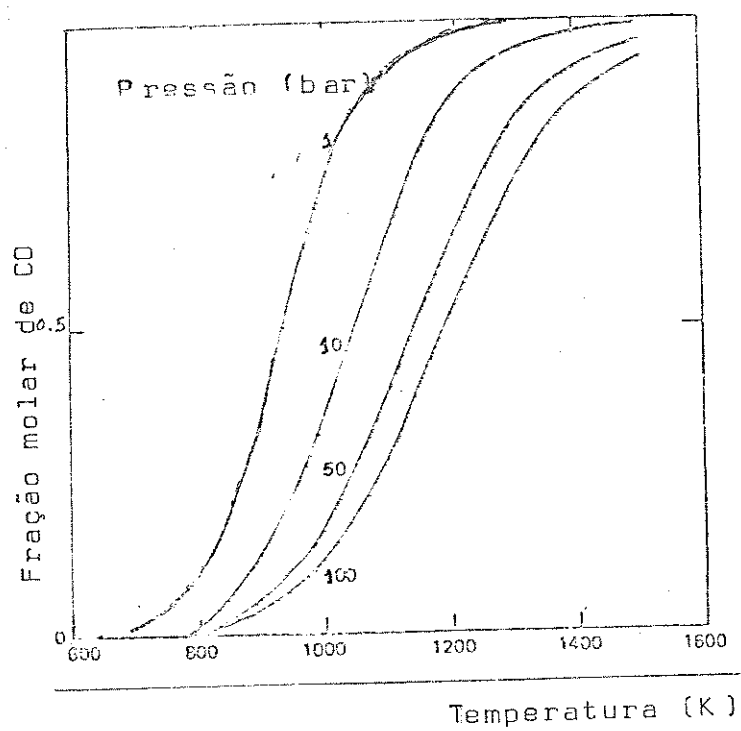


Figura 22

Fração molar de CO no sistema CO_2 - CO - C (grafítico) em equilíbrio (50)

monóxido de carbono deve-se procurar nos grupos funcionais geradores, como grupos carbonilas e éteres (51).

Na Figura 23 ilustra-se a relação CO_2/CO em função da temperatura para cada um dos carvões em estudo. Em todas as situações, a relação diminui com o aumento da temperatura, porém é sempre superior para os carvões mais novos.

Voltando às Figuras 19, 20 e 21 observa-se que a produção de metano aumenta com a temperatura, porém o linhito alemão e o carvão de Candiota apresentam um aumento menos pronunciado que a do carvão de Illinois. A explicação deste fato já foi discutida na análise da Figura 16, mostrando que o metano é formado pelo grupo funcional metila.

O comportamento dos componentes formados em menor quantidade na pirólise, pode ser analisado na produção de etileno e etano. Como está indicado na Figura 24 a relação $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ nos três tipos de carvões registram o mesmo comportamento. As menores temperaturas, o composto mais importante é o etano, mas com o incremento da temperatura se produz uma inversão, sendo a produção de etileno maior. Esta inversão acontece em temperaturas diferenciadas, no linhito próximo de 850 K, no carvão de Candiota acima de 950 K e no carvão de Illinois #6 perto de 1000 K. Como mostrada nas Figuras 19 e 20 para o carvão de Candiota e linhito alemão, respectivamente, a produção de etano mantém-se praticamente constante, enquanto o etileno aumenta continuamente, principalmente para o linhito.

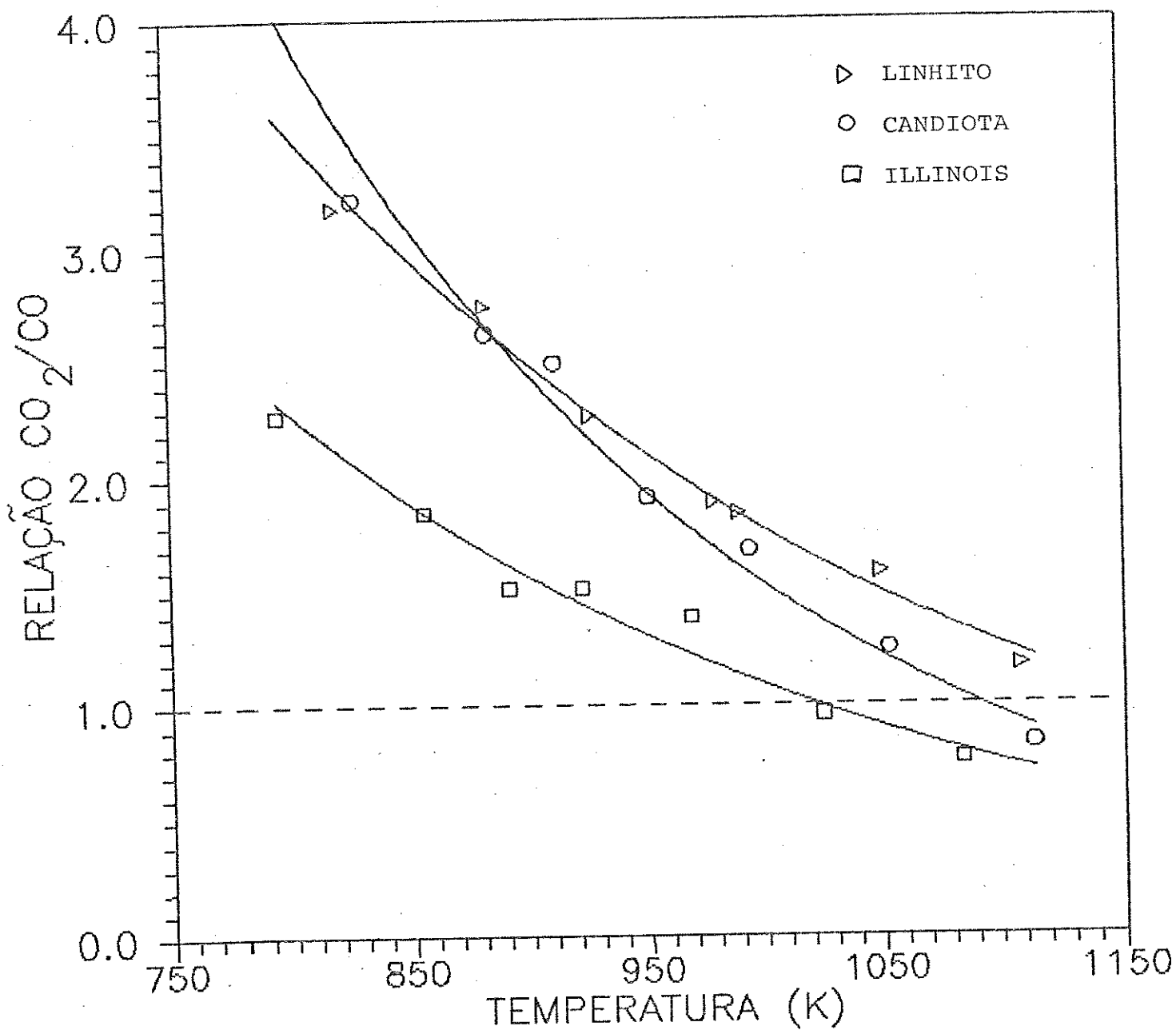


Figura 23
Relação CO₂ /CO em função da temperatura

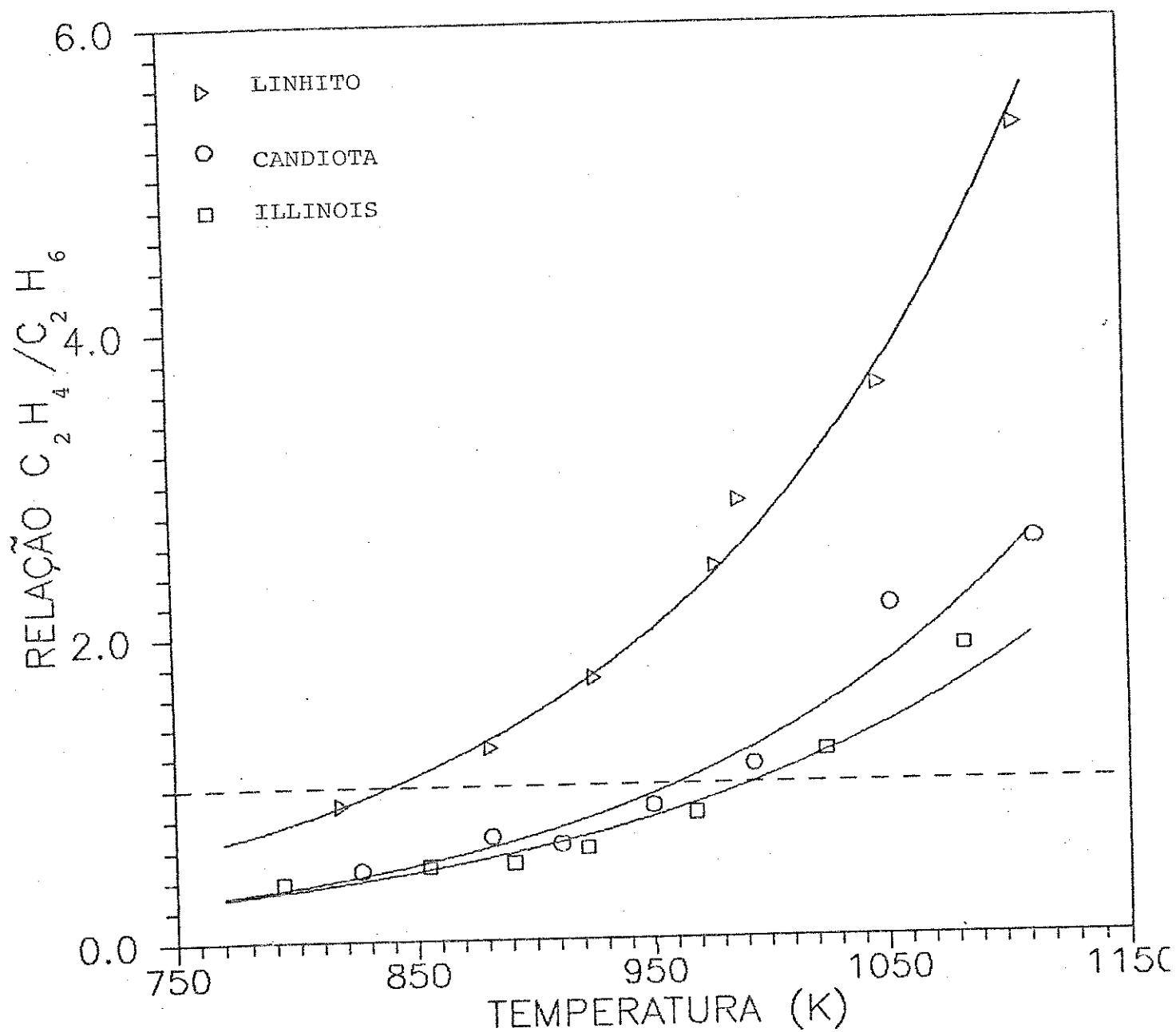


Figura 24

Relação C_2H_4 / C_2H_6 em função da temperatura

Um comportamento similar, com relação a produção de etileno e etano foi descrito por Tyler e col. (52). Nesse trabalho, a pirólise foi realizada num leito fluidizado, com carvões de origem australiano de diferentes "ranks". A produção de etileno, a partir de 873 K aumenta consideravelmente, enquanto a quantidade de alcatrão diminui. A explicação oferecida pelos autores é que, quando a temperatura do reator vai além dos 873 K, as reações secundárias de decomposição do alcatrão tornam-se importantes, principalmente quando a velocidade de aquecimento da partícula é superior aos 1000 K s^{-1} . Também aqui foi observado um crescimento mais pronunciado do etileno com o carvão de menor "rank".

A produção de etano manteve-se em níveis quase constantes, na faixa dos 773 a 1073 K. Outros autores também observaram que na medida que a temperatura é incrementada, a formação de etileno é favorecida (53, 54).

As olefinas de baixa massa molecular devem ser derivadas dos mesmos precursores, ou seja das estruturas polimetilênicas do carvão (55). O etileno pode, também, ser originado nos grupos funcionais alquílicos de maior número de carbonos e da abertura de anéis saturados (56).

As desidrogenações e desalquilações são comuns na pirólise a temperaturas superiores aos 873 K, particularmente quando o passo final da sequência leva à formação de um sistema aromático. A formação de etano encontra-se favorecida nestas condições pela desalquilação dos grupos etila. O etano deve ter sua origem em

cadeias laterais, substituintes dos conjuntos aromáticos (57). A baixas temperaturas, esta pode ser a fonte mais importante dos compostos formados na pirólise.

As diferenças entre a relação etileno/etano para os carvões estudados indicam que os grupos funcionais etilas são mais abundantes no carvão de Illinois, e que o linhito alemão apresenta maior quantidade de estruturas polimetilênicas.

Voltando às Figuras 19 e 20 fica evidente a diferença na produção de etileno entre o carvão de Candiota e o linhito alemão. Isto novamente sugere que o carvão brasileiro apresenta características mais próximas de um carvão sub-betuminoso, onde é esperada uma estrutura mais aromática, com um teor inferior de anéis saturados, constituintes das formações hidroaromáticas. Também é possível antever cadeias alquílicas substituintes com número mais limitado de átomos de carbono.

Na reação de pirólise ocorre uma transferência de átomos de hidrogênio de uma parte da estrutura para outra. Radicais formados por ruptura de pontes metilênicas e de ligações entre carbono e hidrogênio são rapidamente estabilizados pelos átomos de hidrogênio desprendidos na cisão das estruturas lábeis do carvão. Isto explica porque o hidrogênio, nas temperaturas inferiores a 1000 K, não seja um produto importante da pirólise (58).

A descarboxilação e desidratação ocorrem a temperaturas inferiores a 800 K. Outras reações começam a ser importantes

quando a temperatura supera este valor e são formados radicais livres onde o principal passo é a ruptura da ligação C-C em posição β a um anel aromático (59). Com uma atmosfera inerte a tendência é a formação de hidrocarbonetos insaturados. O hidrogênio que é liberado dos grupos hidroaromáticos na reação de progressiva aromatização, passa a cumprir a função de saturar os radicais, formando os correspondentes alcanos. Já em carvões com marcante presença de oxigênio, como ocorre nos linhitos e no próprio carvão de Candiota, existe uma concorrência pelo hidrogênio, deixando uma atmosfera mais deficiente em hidrogênio com a resultante intensificação da formação de alquenos.

Persiste ainda a dúvida se a totalidade dos compostos originados em menores temperaturas provêm de reações químicas, ou já existem como tal no carvão, de modo que durante a pirólise a estrutura altamente reticulada do material começa a abrir e estes compostos saem para o exterior da partícula (60). Já foi mencionada a característica macromolecular do carvão, com elevado grau de reticulação entre os conjuntos cíclicos, onde a inclusão de moléculas pequenas é possível (61).

A hipótese levantada sobre uma estrutura mais aberta e ramificada do linhito alemão, admite a suposição que sua estrutura deve possuir espaços intersticiais maiores, retendo menor quantidade de espécies moleculares de baixa massa molecular (como metano, etano e propano). Assim a principal fonte destes compostos deve estar na decomposição química propriamente dita. Também o carvão de Candiota deve apresentar esta estrutura aberta graças à presença de quantidade importante de minerais dispersos.

Já o carvão de Illinois deve ter um maior grau de reticulação, intensificando o "efeito gaiola" anteriormente referido, retendo maior quantidade dos hidrocarbonetos mencionados. Isto pode explicar também a maior dispersão nos resultados obtidos com o carvão de Illinois.

Os hidrocarbonetos com mais de dois carbonos são formados em menor quantidade e os resultados mostram uma maior dispersão. A tendência na produção dos mesmos repete o que foi descrito para o etileno e o etano. Novamente o linhito produz hidrocarbonetos de três e quatro carbonos em quantidade mais pronunciada que os carvões de Illinois e Candiota.

Algumas características semiquantitativas, diferenciadas para os diversos carvões, sugerem uma rápida classificação dos mesmos de acordo com o grau de amadurecimento. A uma temperatura fixa mantendo constante todas as variáveis, com exceção do tipo de material, obteve-se um conjunto de cromatogramas que destacam as diferenças na produção dos principais compostos gasosos. A obtenção de cromatogramas para classificar carvões por "rank" já tem precedentes (62), quando foram estabelecidas relações entre alguns componentes da mistura do óleo, obtida na pirólise, em função do teor de matéria volátil do carvão.

No presente trabalho, a classificação é feita baseando-se nos compostos gasosos, formados durante a pirólise do carvão. Foram escolhidos uma temperatura (963 K) e um tempo de reação (10 s) onde observa-se uma produção suficiente dos gases. A quantidade da matéria orgânica das amostras foi mantida

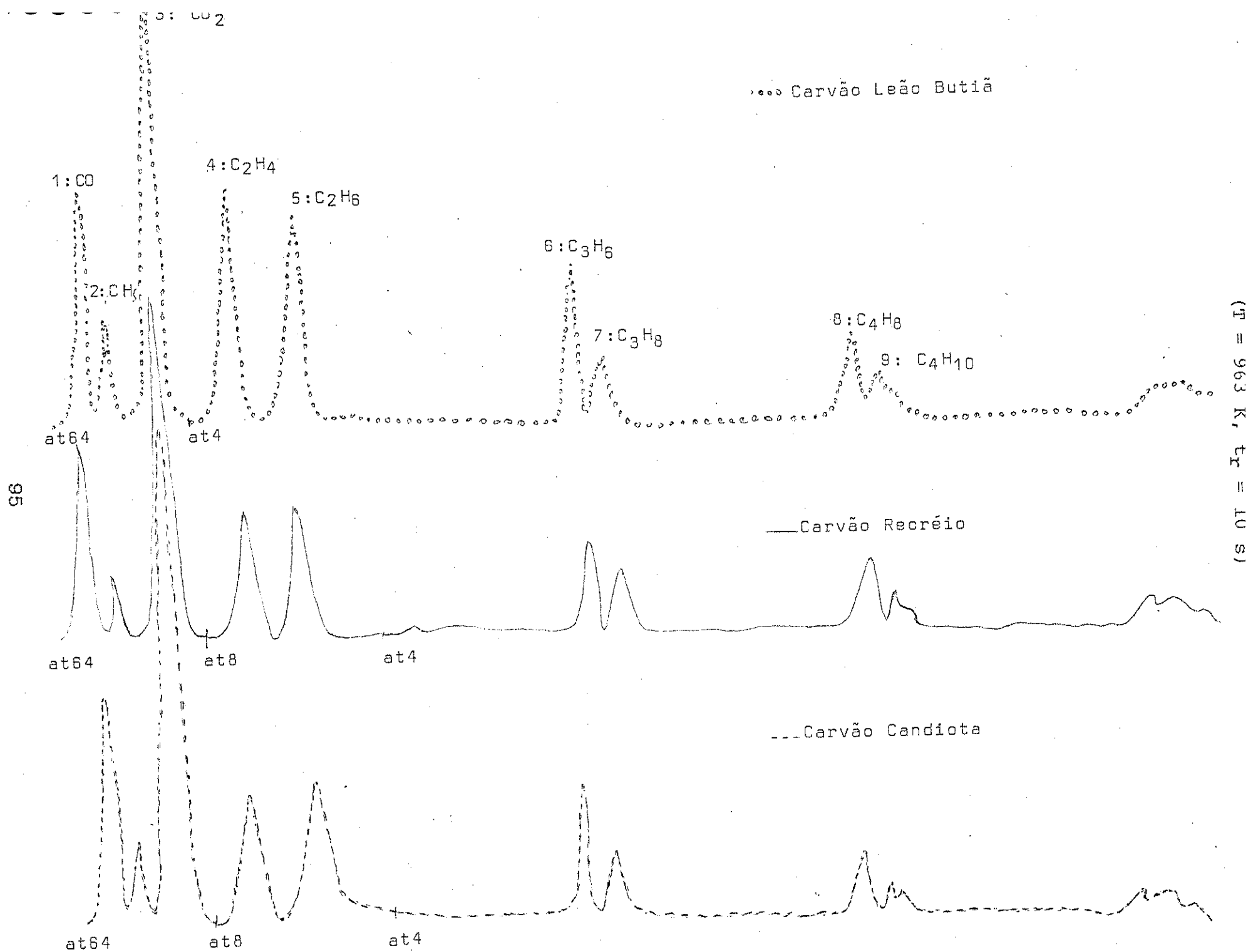
aproximadamente constante. Nas Figuras 25 a 27, são representados cromatogramas correspondentes a diversos carvões.

Os cromatogramas apresentados mostram algumas características interessantes. Certamente, a altura dos picos não é um parâmetro de confiança porque, sendo quase impossível determinar exatamente a mesma massa de matéria orgânica, as comparações de quantidades absolutas de cada componente carecem de utilidade. Já relações entre os componentes, numa mesma amostra, permitem tirar algumas conclusões.

O linhito alemão apresenta um cromatograma mais complexo, com picos não registrados nos outros carvões. Isto se deve a uma estrutura mais aberta, com substituintes de cadeias mais compridas, que na pirólise produzem maior quantidade e variedade de hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Também destaca-se a pronunciada diferença na produção de dióxido de carbono. O carvão de Pennsylvania produz uma quantidade bastante inferior à dos outros carvões testados. Por outro lado a formação de metano para este carvão é relativamente mais importante.

Centrando a atenção nos pares de compostos com igual número de carbonos, visualiza-se que, os carvões brasileiros apresentam uma relação bem próxima ao carvão sub-betuminoso de Illinois #6. No entanto o carvão betuminoso tem características marcadamente diferentes. Isto é particularmente notado pela relação existente entre o etileno e o etano.

Na Figura 28, pode-se observar um cromatograma típico de um



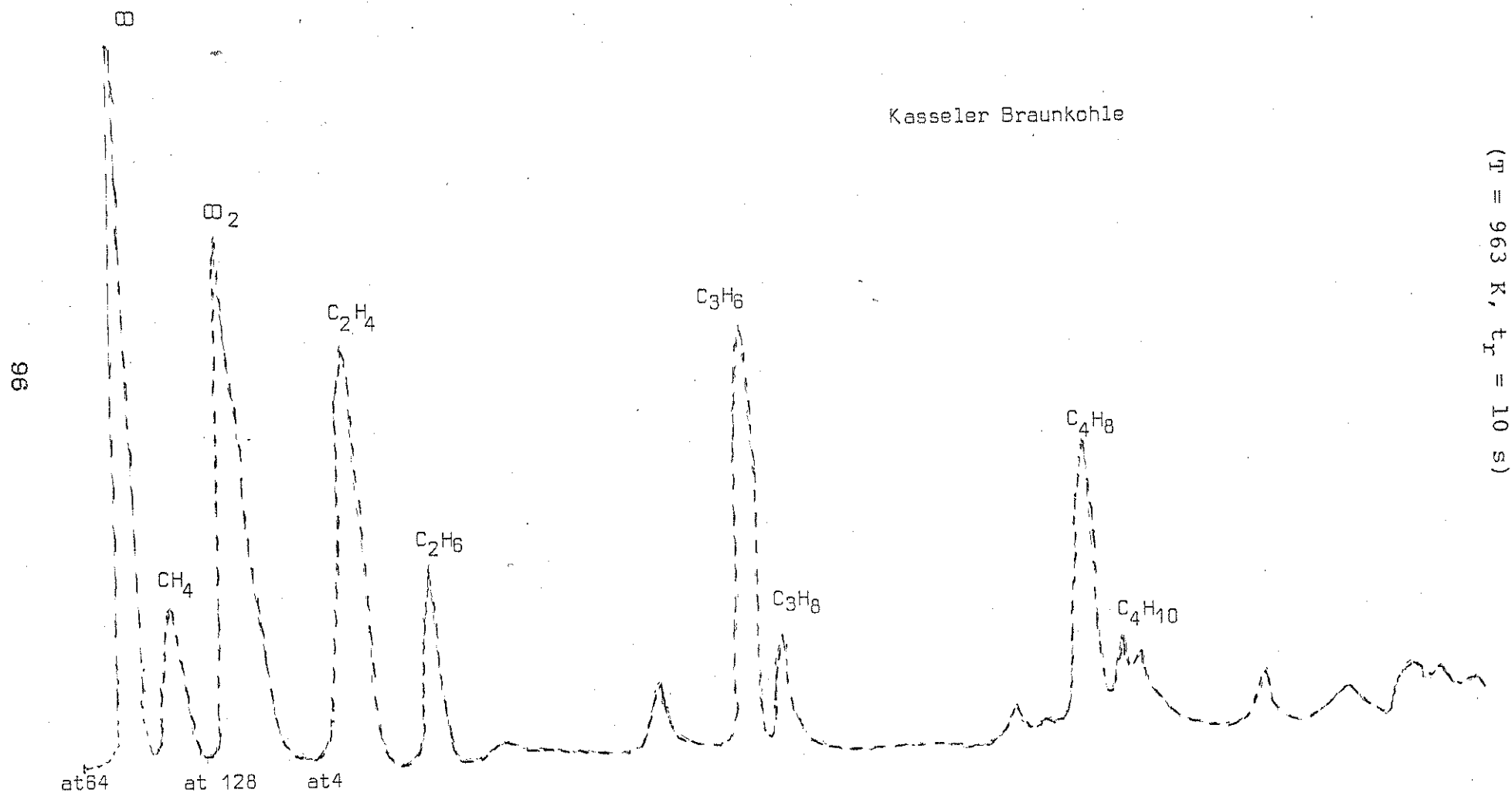


Figura 26
Cromatograma do linhito alemão

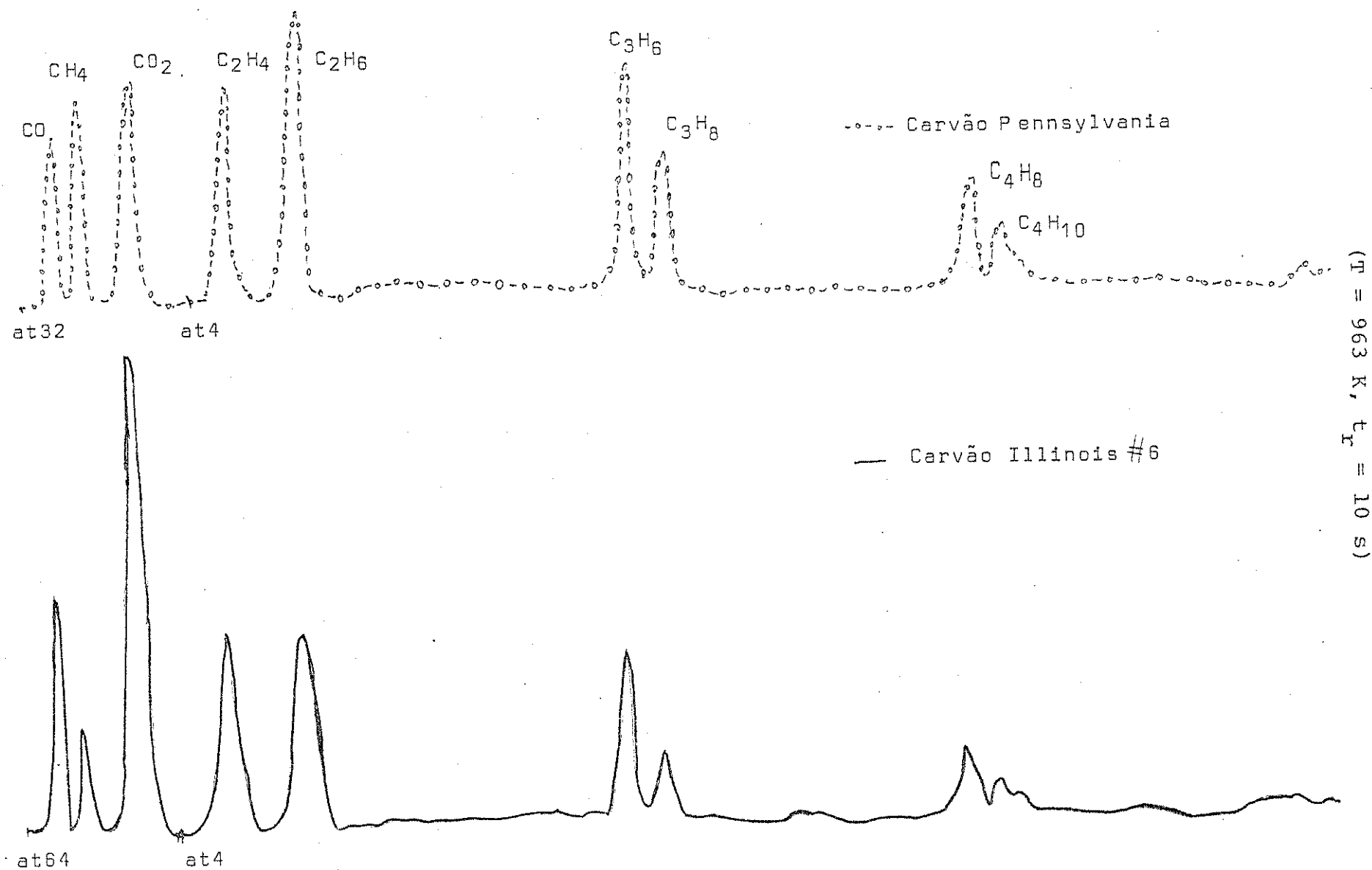


Figura 27
Cromatogramas de carvões americanos

linhito norte-americano, analisado em um cromatografo a gás com detector de ionização de chama. A análise foi feita após 20 s de pirólise rápida (41). No trabalho não está especificada a temperatura a qual foi realizada a reação exemplificada, porém o intervalo de temperatura foi de 423 a 1123 K. A coluna utilizada foi Porapak Q de 80/100 mesh, de (3 x 0,003) m; não sendo registrados os picos correspondentes aos óxidos de carbono devido ao tipo de detector utilizado.

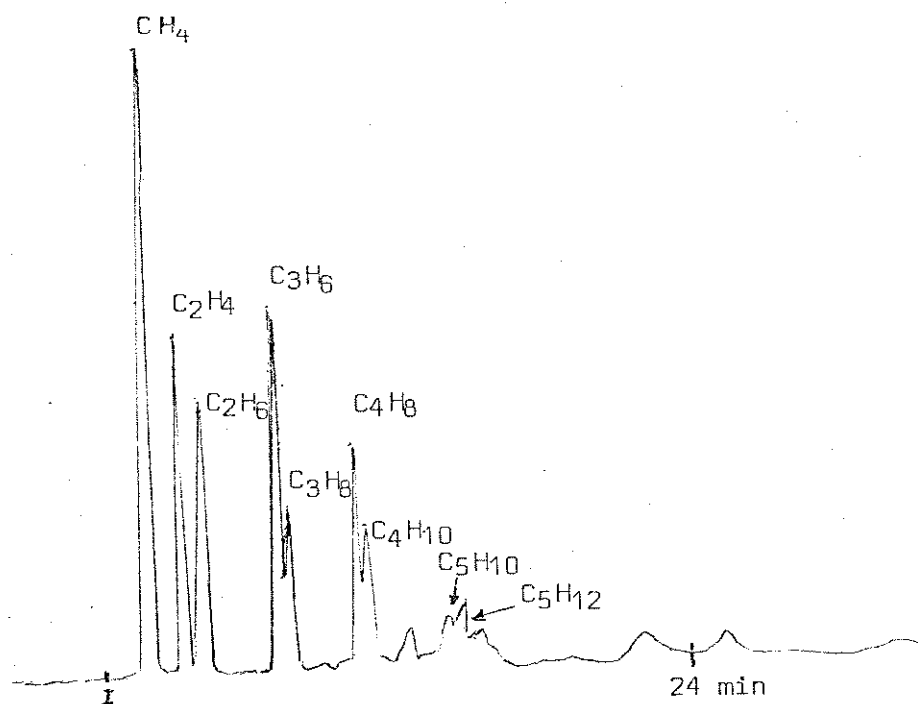


Figura 28

Pirograma de um linhito dos EUA após 20 s de reação (41)

Em comparação com o cromatograma da Figura 26 correspondente ao linhito alemão, repetem-se as observações descritas anteriormente, resumidas em:

1. um maior número de picos atribuídos a hidrocarbonetos de cadeia curta,
2. relação entre hidrocarbonetos insaturados e saturados maior que um.

Voltando às Figuras 25 a 27, os principais compostos gasosos formados na pirólise, isto é, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono, apresentam uma relação que permite a localização dos carvões na escala de maturação progressiva. Na Figura 29 e Tabela 15 observa-se a relação, em área, dos compostos CO_2/CO correspondente aos cromatogramas em função da percentagem de voláteis em base seca e livre de cinzas (bslc).

Tabela 15

Relação do rendimento do CO_2/CO e voláteis para os diversos carvões mantendo constantes todas as variáveis

Carvão	CO_2/CO	Voláteis (bslc)
Candiota	2,9	47,6
R. Butiá	2,6	45,5
L. Butiá	2,8	47,3*
Illinois # 6	2,7	46,2
Pennsylvania	1,9	36,4
Linhito alemão	3,7	59,8

* determinado através da Figura 29.

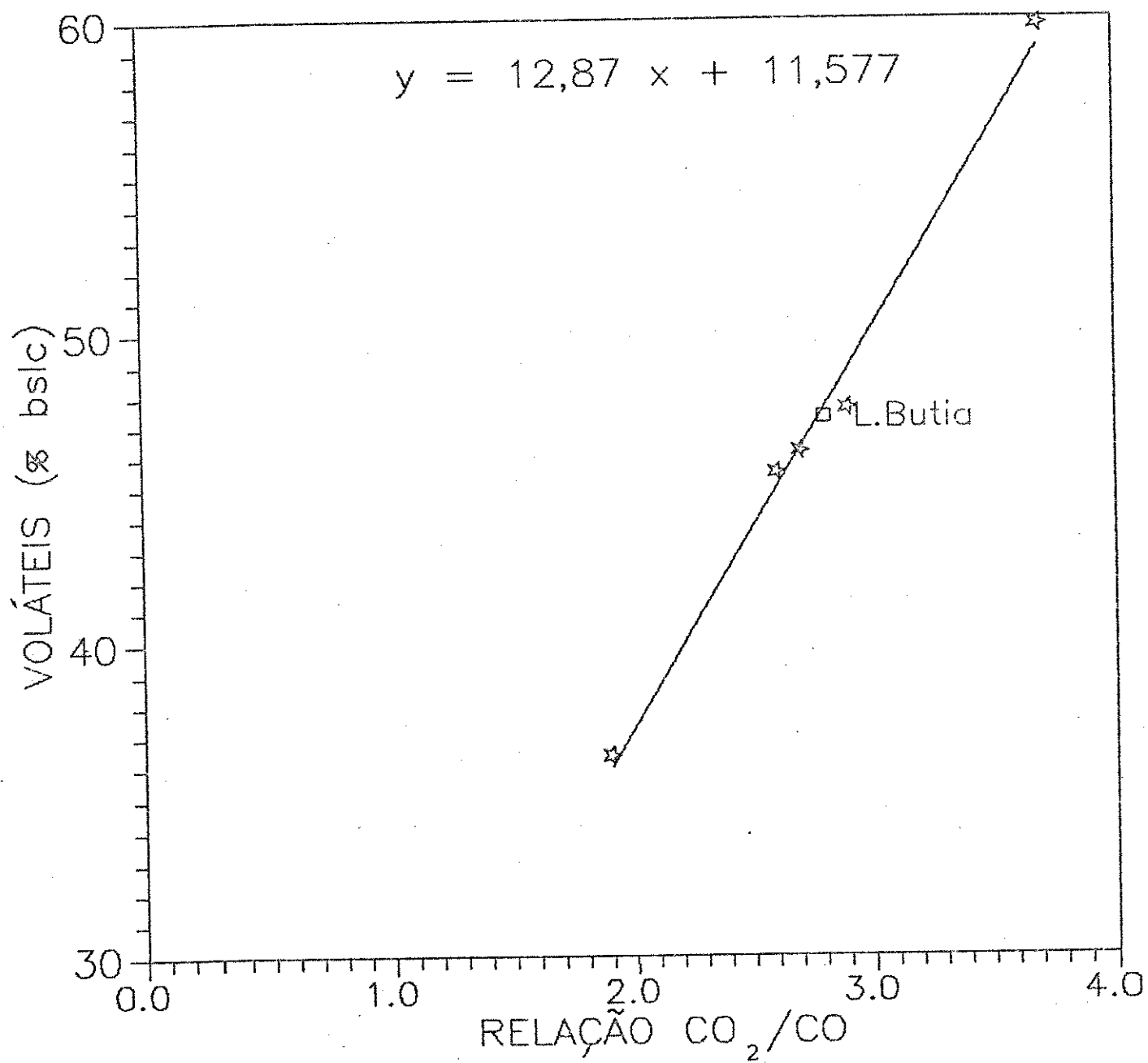


Figura 29

Relação CO₂/CO em função do teor de voláteis

A curva representada na Figura 29 foi elaborada com os dados de teor de voláteis extraídos da Tabela 1. Com o dado da abscissa correspondente pode-se interpolar o valor de 47,3 para o teor de voláteis do carvão brasileiro da mina de L. Butiá. Este valor é muito próximo ao obtido por J. V. Diaz (63) de 48 % para este carvão. A relação de dióxido de carbono para metano mostra a mesma tendência, aumentando com o teor dos voláteis, mas o desvio da reta é maior. Portanto não é conclusivo para determinar o teor dos voláteis.

4.5- DETERMINAÇÃO DE E_a DOS PRINCIPAIS PRODUTOS GASOSOS

FORMADOS DURANTE A PIRÓLISE RÁPIDA DO CARVÃO

A aplicação de um tratamento semelhante ao dos dados da determinação de energia de ativação aparente da reação global pode ser aplicado para os componentes mais importantes da mistura gasosa formada na pirólise. Novamente é considerado que cada componente se forma segundo um mecanismo de primeira ordem e que cada reação é independente das restantes.

Os dados para a resolução da equação cinética de cada componente foram obtidos a partir dos cromatogramas que deram origem aos dados da Tabela 16. Estes foram extraídos das áreas dos picos de cada um dos três componentes em estudo: dióxido de carbono, metano e monóxido de carbono às respectivas temperaturas e tempo de reação das experiências realizadas com o reator 2. Assim, para cada temperatura e cada componente, foi

construída uma curva da área acumulada em função do tempo (t_r). Esta área acumulada foi calculada com a utilização de um programa de cálculo (Apêndice II). Na Tabela 16, observam-se os resultados para cada composto nas diversas temperaturas. Um exemplo da curva resultante é mostrado na Figura 30.

Tabela 16
Dados do modelo cinético para compostos individuais

		CO								
		t(s)	10	15	20	25	30	35	40	
T1	798 K	a	-3,46	-2,62	-1,99	-1,50	-1,05	-0,71	-0,47	Carvão
T2	988 K	a	-2,38	-1,71	-1,28	-0,96	-0,70	-0,49	-0,30	Candiota
T3	1047 K	a	-2,07	-1,48	-1,08	-0,79	-0,55	-0,35	-0,17	
T1	854 K	a	-4,27	-3,34	-2,70	-2,15	-1,72	-1,38	-1,07	Carvão
T2	941 K	a	-3,68	-2,84	-2,26	-1,77	-1,40	-1,09	-0,82	Pennsylvania
T3	1042 K	a	-3,19	-2,42	-1,90	-1,44	-1,14	-0,91	-0,62	
T1	784 K	a	-3,77	-2,95	-2,25	-1,78	-1,39	-1,02	-0,72	Kasseler
T2	853 K	a	-3,42	-2,63	-2,11	-1,65	-1,32	-1,03	-0,80	Braunkohle
T3	941 K	a	-2,84	-2,18	-1,73	-1,33	-1,03	-0,79	-0,50	
		CH ₄								
T1		a	-4,40	-3,33	-2,63	-2,06	-1,55	-1,15	-0,92	Carvão
T2		a	-2,50	-1,80	-1,31	-0,95	-0,70	-0,43	-0,19	Candiota
T3		a	-1,78	-1,16	-0,70	-0,35	-0,07	0,17	0,39	
T1		a	-6,20	-4,94	-4,11	-3,49	-2,92	-2,39	-1,96	Carvão
T2		a	-5,20	-4,14	-3,36	-2,76	-2,26	-1,84	-1,48	Pennsylvania
T3		a	-4,10	-3,17	-2,55	-1,97	-1,55	-1,22	-0,84	
T1		a	-5,07	-3,90	-3,08	-2,41	-1,89	-1,45	-1,08	Kasseler
T2		a	-4,45	-3,50	-2,81	-2,28	-1,83	-1,46	-1,15	Braunkohle
T3		a	-3,60	-2,78	-2,21	-1,82	-1,55	-1,20	-0,95	
		CO ₂								
T1		a	-2,48	-1,83	-1,34	-0,95	-0,62	-0,35	-0,13	Carvão
T2		a	-1,84	-1,25	-0,89	-0,64	-0,42	-0,20	-0,03	Candiota
T3		a	-1,64	-1,12	-0,79	-0,56	-0,36	-0,16	-0,01	
T1		a	-2,90	-2,20	-1,75	-1,35	-1,05	-0,79	-0,57	Carvão
T2		a	-2,43	-1,81	-1,42	-1,08	-0,80	-0,56	-0,35	Pennsylvania
T3		a	-2,08	-1,56	-1,20	-0,89	-0,66	-0,48	-0,30	
T1		a	-3,05	-2,32	-1,76	-1,34	-1,01	-0,75	-0,44	Kasseler
T2		a	-2,85	-2,16	-1,73	-1,33	-1,04	-0,82	-0,63	Braunkohle
T3		a	-2,45	-1,80	-1,42	-1,09	-0,82	-0,61	-0,43	

$$\ln [\ln [V / (V - V_t)]] = a$$

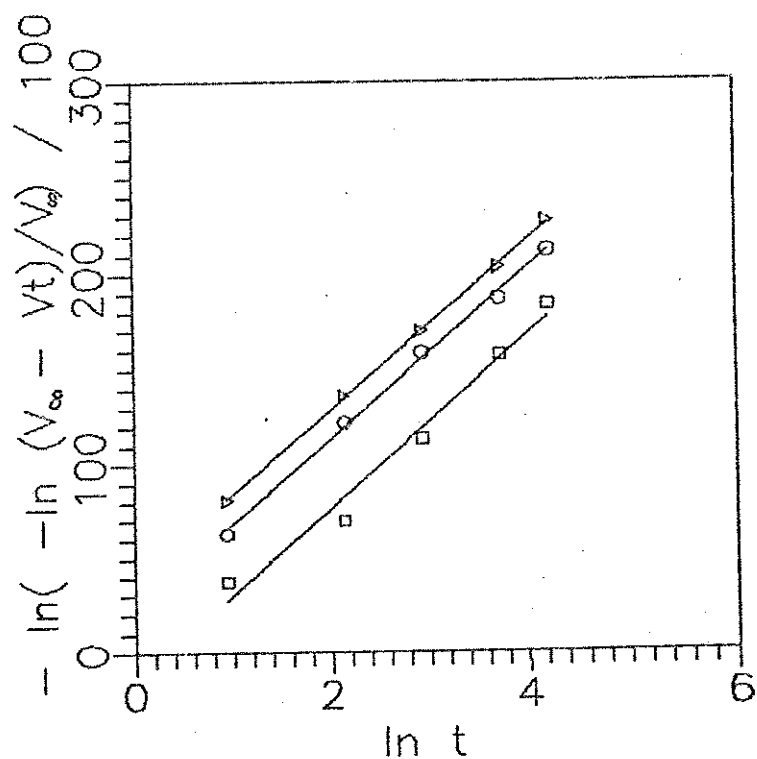
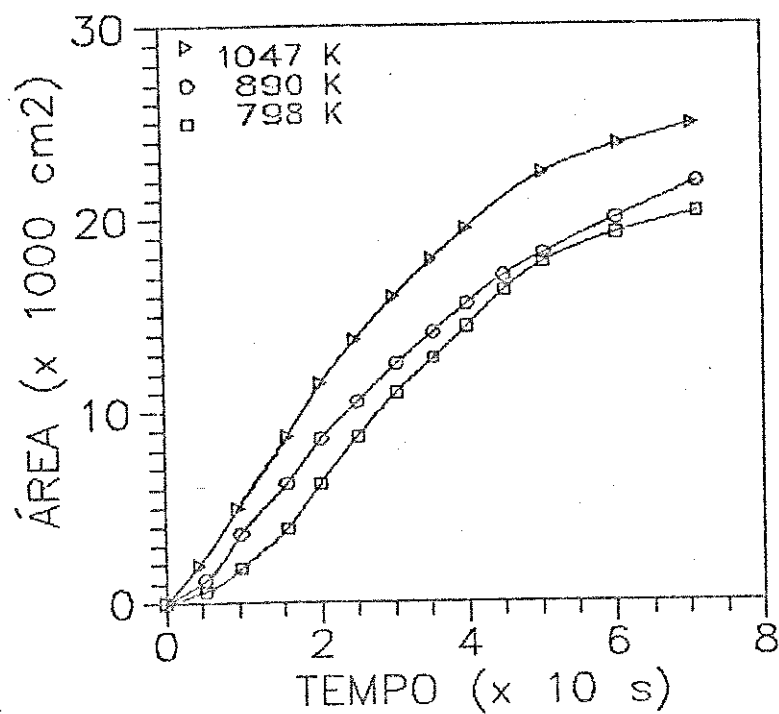


Figura 30

Rendimento cumulativo do CO_2 em função do tempo de reação para diferentes temperaturas, $-\ln[-\ln(V_\infty - V_t)/V_\infty]$ em função do $\ln t$

Na Tabela 17 observam-se as energias de ativação aparentes resultantes para cada carvão estudado.

Tabela 17

Energias aparentes de ativação (kJmol^{-1})

Carvão	CO_2	CO	CH_4
Carvão Candiota	59	96	138
Carvão Pennsylvania	63	88	146
Linhito Alemão	63	92	142

Nesta série, foi estudado o carvão de Pennsylvania no lugar de Illinois # 6 por se tratar de um carvão bem diferente do carvão de Candiota, a fim de estabelecer melhor as diferenças. No entanto, quando analisados os dados, conclui-se que as energias aparentes de ativação para a formação de cada composto são muito próximas, o que sugere que estas substâncias são formadas através de mecanismos de reação semelhantes, independente do tipo de carvão pirolisado (64). Esta interpretação coincide com Agarwal e col. (65), que concluíram que os parâmetros cinéticos para a evolução pirolítica de espécies gasosas são insensíveis ao tipo de carvão.

Para as energias de ativação aparentes destes compostos existe uma ampla variação de resultados, encontrando-se valores como (37):

$$E'(\text{CO}_2) = 91 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{a} \quad 175 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E'(\text{CO}) = 92 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{a} \quad 244 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E'(\text{CH}_4) = 129 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{a} \quad 288 \text{ kJ mol}^{-1}$$

As discrepâncias tão amplas, para as energias de ativação aparentes estimadas por diferentes autores foram atribuídas à dificuldade de estimar a temperatura real da partícula, à quantidade de produtos obtidos pela extrapolação para tempos muito longos e fundamentalmente, ao arranjo experimental utilizado, sendo muito difícil estimar a importância de cada um destes parâmetros sobre os resultados obtidos.

As energias de ativação estimadas para a formação dos principais compostos gasosos, também são inferiores àquelas energias estimadas para formação dos mesmos compostos partindo de compostos modelos. Em geral, estes valores permanecem baixos (66), independente do arranjo experimental utilizado, quando for mantido o modelo cinético, de reações independentes de primeira ordem (67).

O modelo cinético adotado sugere que cada composto origina-se de uma única fonte. Este conceito é de difícil aceitação, vista a complexa estrutura do carvão. As substâncias gasosas descritas devem provir de grupos funcionais diferentes e com configurações eletrônicas variadas, que forçam a supor que a energia de ativação aparente calculada para cada composto seja resultante de uma série de reações com energias de ativação diferentes, tal como sugerido para a energia de ativação aparente global, implicando, assim, em uma diminuição de energias aparentes de ativação (68).

Se cada composto é formado com uma energia de ativação aparente independente do carvão que lhe deu origem, se espera

que, em carvões que formam os compostos com menor energia de ativação, em menor quantidade, a energia global seja inferior. Isto é observado para os carvões estudados. O linhito alemão que forma a maior quantidade de dióxido de carbono, apresenta a menor energia de ativação aparente; por outro lado, o carvão de Pennsylvania apresenta menor produção destes compostos e conseqüentemente tem maior energia de ativação aparente de volatilização.

CAPÍTULO 5

MODELO ESTRUTURAL PARA OS CARVÕES BRASILEIROS

Neste capítulo é descrita uma visão especulativa sobre as características estruturais do carvão brasileiro, baseada em informações compiladas sobre carvões de outras origens e levando em consideração as diferenças encontradas nas experiências realizadas com o carvão nacional durante este trabalho.

5.1- ENFOCANDO A ORIGEM

Os carvões brasileiros provêm das bacias que pertencem ao antigo continente de Gondwana. Tradicionalmente foi considerado que sua formação ocorreu na era Permiano-Carbonífera, 245 milhões de anos atrás. Isto vai de encontro com as hipóteses postuladas por Jane Butler e col. (69). Neste trabalho, mencionam-se como fatores fundamentais para o início da formação do carvão o clima local (pela sua vez influenciado pelo clima global), a formação geográfica, e o material necessário para originar a turfa.

As melhores condições climáticas para a formação são elevados teores de precipitação e, preferencialmente, altas temperaturas. O clima no continente de Gondwana, no período Carbonífero, foi ainda bastante severo, tratando-se de um grande continente coberto com uma grossa capa de gelo, com pouca possibilidade de formação de carvão. Os carvões formados neste período se espalharam principalmente no hemisfério norte, com clima mais ameno (69).

Já no Permiano, grande parte dos continentes estava unido formando a Pangea, com condições menos favoráveis à formação do carvão, sendo favorecida a deposição a maiores latitudes (69). Nestas condições de clima árido do Permiano devem ter sido originados os "jovens" carvões brasileiros.

Em virtude do movimento de continentes, deve-se esperar encontrar carvões com propriedades comuns em regiões atualmente distantes. Assim, os carvões Gondwânicos estão distribuídos em vastas regiões do hemisfério sul. Os primeiros foram depositados em bacias continentais erodidas pelo gelo, em condições climáticas frias. A flora característica desta região não foi muito variada, já que devido à falta de obstáculos orográficos as espécies migravam sem impedimento, espalhando-se na vasta área continental (69).

Esta análise dos fatores que influenciam na formação da turfa, precursora do carvão, pode conduzir a alguma correlação com o material formado. O fato de ter-se consumado a deposição da massa vegetal em condições de menor umidade e temperatura mais baixa, sugere um processo de degradação mais lento, levando a uma maior conservação das estruturas químicas originais, o que poderia ser responsável por conferir ao carvão características intermediárias entre os carvões formados no mesmo período, típicos do hemisfério norte e os linhitos, formados no período terciário. A formação da turfa nessas condições deve ser a razão da posterior incorporação dos minerais que ficaram intimamente ligados à fração orgânica.

5.2- MATÉRIA MINERAL NOS CARVÕES

Outra questão a destacar é o elevado conteúdo de minério nos carvões brasileiros. As substâncias inorgânicas que já faziam parte dos detritos vegetais constituem somente uma pequena fração do total da matéria mineral. É chamada matéria mineral inerente (70), diferenciando-se do material não tão intimamente associado com o carvão. Também pode-se diferenciar entre o material inorgânico depositado no primeiro estágio da coalificação, como os aluminossilicatos e carbonatos que foram trazidos pelos ventos e a água, e aquele formado no segundo estágio da carbonização, como carbonatos e sulfetos, estes últimos depositados em cavidades ou fissuras. Também podem ser os materiais da fase anterior que sofreram transformações (70). Por coalificação, entende-se o processo natural de maturação progressiva que inicia-se na turfa e culmina no grafite. Utiliza-se este termo em forma equivalente ao de carbonização, quando aplicado ao processo que ocorre pela ação de agentes da natureza.

A remoção de matéria mineral apresenta maior dificuldade nos carvões mais novos porque esta se apresenta em associações intensas com a fase orgânica. Também a facilidade da retirada da matéria mineral depende da qualidade do mesmo. Assim o quartzo é bem mais fácil de separar que o caulim (71).

Elementos como carbono, enxofre, hidrogênio e oxigênio são constituintes tanto da fração orgânica quanto da inorgânica, através de compostos como sulfatos, piritas, carbonatos, óxidos e hidróxidos. Análises feitas nas cinzas da matéria mineral dos

carvões de Rio Grande do Sul dão como elementos majoritários alumínio, silício e ferro, em menor quantidade magnésio, titânio, cério, sódio e potássio; a nível de traços: níquel, cobre, manganês, cromo, urânio e zinco (48).

A matéria mineral está presente em duas formas: como partículas discretas ou em associação com a matéria orgânica (por exemplo como cátions de grupos carboxilas).

O nível tão elevado de matéria mineral, além de dificultar a aplicação de tecnologias convencionais empregadas em outros carvões, cria dúvidas acerca do significado dos resultados obtidos através de testes utilizados para caracterização dos carvões com teores de cinzas bem inferiores a 20 %. Isto não significa que no resto do mundo não existam carvões com um conteúdo de minerais tão elevado. Porém, a maioria dos trabalhos publicados refere-se a materiais que não atingem 25 % de matéria mineral (72).

Em observações microscópicas (73) de carvões brasileiros diferenciam-se três regiões nítidas: vitrinita, inertinita, e uma mistura organo-mineral que é a fase predominante nos carvões estudados, atingindo até 70 % em volume. Esta fase não é observada nos carvões dos EUA, e deve estar relacionada com os períodos de formação do carvão.

A vitrinita é a fase predominante observada nos carvões do hemisfério norte (74). Não é possível a generalização para os carvões do hemisfério sul, onde a inertinita é mais difundida,

embora trata-se de uma inertinita mais reativa (75, 76).

Quando se relaciona a composição maceral com a reatividade, tradicionalmente se atribue à vitrinita uma reatividade elevada e à inertinita, com um conteúdo superior de carbono aromático, uma reatividade baixa. Porém, os carvões gondwânicos apresentam alta reatividade, sendo a inertinita preponderante. Esta reatividade pode estar relacionada com ligações entre a matéria dispersa e a fase orgânica. O componente mineral mais frequente é sílica que encontra-se sempre associado ao óxido de alumínio formando o caulim. O silício também constitui o quartzo. O enxofre pirítico está presente em quantidades pequenas (77). A fração organo-mineral é rica em ferro, e o mineral está distribuído em forma mais contínua que nas frações de vitrinita e inertinita.

Esta marcada diferença para os carvões de baixo conteúdo de matéria mineral, sugere um comportamento diferenciado nos processos de conversão. Foi reiteradamente citado na literatura que é possível mudar as propriedades dos carvões, em processos de transformação, incrementando o rendimento de compostos gasosos, pela adição de substâncias inorgânicas (78). É evidente então que a matéria mineral intrínseca do carvão outorgará aspectos peculiares ao material. Já a determinação dos mecanismos pelos quais as substâncias inorgânicas atuam é bem mais complexo e continua a ser um assunto especulativo (79).

Gray (80) estudou o efeito catalítico do material mineral inerente em carvões gondwânicos sul-africanos com elevado

conteúdo de minerais. Estes minerais parecem atuar como diluente interno, reduzindo a aglomeração das partículas, permitindo assim uma maior difusão do hidrogênio para os sítios onde há quebra de ligações. Facilita a saída dos produtos para fora da partícula, assim como permite a manutenção da superfície do material. Estes carvões apresentaram teores de cinzas de 30 % e, em forma semelhante com os carvões de Rio Grande do Sul, teores mais elevados de uma inertinita reativa quando comparados com os carvões do hemisfério norte (77).

5.3- ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS

O carvão de Candiota foi estudado por espectroscopia na região de infravermelho entre 600 e 4000 cm^{-1} (77). Os espectros apresentam as dificuldades já esperadas de superposição de bandas do material orgânico e mineral. As bandas encontradas na região de 600 a 1200 cm^{-1} foram atribuídas ao caulim $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5]$ e ao quartzo (SiO_2), encontradas em 3615, 3645 e 2690 cm^{-1} correspondentes às hidroxilas do caulim. Em carvões de baixo teor de minério estas bandas aparecem muito fracas, mostrando que estes dois componentes são os mais importantes no minério do carvão brasileiro.

As bandas de origem orgânica, que eventualmente poderiam aparecer nestas regiões, estão totalmente sobrepostas. Podem somente ser visualizadas nos alcatrões resultantes da carbonização (em vácuo) dos carvões naturais. Porém, não é possível ter certeza da existência destes produtos no carvão que os origina.

A seguir são resumidas algumas conclusões dos espectros de infravermelho, mencionadas na tese citada (77).

1. Em aproximadamente 3400 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída a hidroxilas que aparecem no material seco. Esta banda é fraca em carvões betuminosos, indicando uma discreta presença de grupos fenólicos e hidroxilas ligadas a carbonos alifáticos. Esta banda indica também a existência de fortes pontes de hidrogênio, encontradas em carvões de baixo "rank" (81).

2. Os grupos funcionais menores, ligados fracamente à matriz carbonácea e eliminados na pirólise como compostos voláteis, trazem a maior contribuição ao espectro de absorção. Os espectros obtidos a altas temperaturas produzem um incremento da absorção de fundo, correspondente ao processo de grafitização. Para os carvões brasileiros este processo é mais lento que nos carvões norte-americanos.

3. Os espectros são dominados por bandas de grupos funcionais contendo carbono, hidrogênio e oxigênio.

4. Entre 1800 e 4000 cm^{-1} todos os carvões apresentam bandas características alifáticas (vibrações C-H em 2845 e 2950 cm^{-1}), principalmente de grupos metilênicos de estruturas hidroaromáticas, alifáticas e de cicloparafinas.

5. A banda em 1700 cm^{-1} , corresponde ao estiramento CO de aldeídos, cetonas aromáticas e ácidos carboxílicos. Esta banda é mais pronunciada nos carvões com menor conteúdo de carbono.

6. Em 1600 cm^{-1} aparece uma banda que persiste em todos os carvões. Sua origem é discutida porque aparentemente vários grupos contribuem para sua formação (82), porém deve ser

atribuída principalmente ao C=C e carboxilatos.

7. As bandas em 1440, 2845 e 2915 cm^{-1} são causadas por grupos metilênicos ligados a carbonos alifáticos e a carbonos aromáticos.

8. As bandas entre 700-900 cm^{-1} indicam sistemas aromáticos substituídos, mais intensos em carvões betuminosos, sugerindo maior grau de aromatização. A banda de 1160 cm^{-1} aparece pela deformação entre o carbono aromático e o hidrogênio a ele ligado. Porém, estas bandas não podem ser observadas diretamente nos carvões brasileiros pela superposição dos grupos minerais.

9. A banda em 1370 cm^{-1} é muito fraca, indicando uma baixa concentração de grupos metilas em todos os carvões. Já as bandas de grupos metilênicos são bem mais intensas.

O poder refletor é outra propriedade do material que fornece alguma informação. Seu valor aumenta conforme o incremento da porcentagem de carbono na amostra. Nos carvões de Rio Grande do Sul, o poder refletor varia entre 0,43 e 0,79, com uma média de 0,52, que corresponde às refletividades de carvões subbetuminosos (83).

5.4- MODELO ESTRUTURAL

Existe consenso em atribuir ao carvão uma estrutura polimérica tridimensional, porém não a de um polímero comum, onde as unidades monoméricas se repetem reiteradamente. O carvão é melhor descrito como um material macromolecular constituído por um grande número de unidades básicas distribuídas aleatoriamente.

Um aspecto a considerar para ter uma maior aproximação ao modelo procurado é a própria origem do carvão, relacionando-a com as substâncias precursoras. Obviamente, é necessário se remeter aos componentes químicos fundamentais na constituição das plantas: celulose, hemicelulose e lignina, materiais que dão origem aos ácidos húmicos, precursores da turfa. A turfa é o primeiro estágio na cadeia metamórfica que conduz à formação do carvão (84).

Os carboidratos sofrem degradações por ataque microbiológico que corresponde à fase de "diagênese" produzindo inicialmente açúcares. A degradação normal de carboidratos produz dióxido de carbono. Quando as condições naturais se fazem menos favoráveis para o crescimento de microrganismos, uma mudança no processo degradativo leva à formação de outros compostos, por exemplo metilglioxal. Sob a influência de aminoácidos ou produtos de decomposição das proteínas, o metilglioxal pode condensar rapidamente formando compostos de elevada massa molecular, insolúveis em água, os ácidos húmicos (85). Esta condensação pode proceder por reações do tipo condensação aldólica com simultânea formação de compostos cíclicos. Porém, nada resta da estrutura original da celulose.

Por outra parte, as macromoléculas da lignina, sendo mais resistentes à alterações microbiológicas, devem ter sido o material mais disponível para as transformações metamórficas. Supõe-se então, que as ligninas sejam as mais importantes precursoras do carvão. Isto foi confirmado por Hatcher e col.

(86) para linhitos e carvões sub-betuminosos, através da análise dos produtos da pirólise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa. Eles observaram que uma série de amostras contendo desde a madeira até o carvão produziam compostos relacionados. Nesta série ia-se diminuindo continuamente a produção de metoxifenóis com o concomitante incremento de fenóis, cresóis e alquilfenóis. Aparentemente parte da estrutura dos carvões deve ter sido originada de uma estrutura constituída por unidades de fenilpropano com grupos metóxi-substituídos, características da lignina.

Os conjuntos cíclicos mantêm-se coesos através de pontes que atuam como conexão entre as estruturas condensadas. Parte destas pontes são cadeias alifáticas, além de cicloparafinas; outras são pontes de oxigênio formando éteres. A presença de éteres arílicos foi confirmada em carvões de alto "rank". Para carvões jovens ainda são duvidosos, existindo mais evidências de éteres alifáticos (85).

A ruptura dos éteres arílicos pela ação de agentes químicos conduz à formação dos respectivos fenóis. Este deve ser o processo inverso ao sofrido na lenta carbonização para formação dos carvões, ou seja, os fenóis de carvões de baixo "rank" dariam origem aos éteres de carvões mais maduros. A presença de fenóis e grupos carboxílicos em carvões de baixo "rank" já foi bem estabelecida, a dos éteres é mais controversa (87). A origem de muitos dos grupos fenólicos poderia ser a desmetoxilação das unidades substituídas de fenilpropano, presentes na lignina.

Outros heteroátomos presentes nos carvões são o nitrogênio e o enxofre. A presença de nitrogênio é atribuída às proteínas, embora como tal não estejam presentes no carvão (85). Também pode ter origem nos alcalóides, que possuem anéis heterocíclicos estáveis face à carbonização. O enxofre orgânico pode provir de aminoácidos que contêm enxofre, encontrados tanto em proteínas animais como vegetais (88).

Resumindo, a lignina deve ser a componente fundamental que deu origem aos carvões, embora sejam esperadas contribuições importantes das outras componentes vegetais. Partindo então de uma estrutura característica para lignina, é possível procurar algumas semelhanças com traços estruturais dos carvões. A pirólise da lignina é um processo com uma sequência bem próxima à pirólise do carvão. A menores temperaturas, quebram as ligações fracas, eliminando o alcatrão. Este alcatrão é constituído por oligômeros de poucas unidades monoméricas (89).

Além do alcatrão, são produzidos compostos de baixa massa molecular, decorrentes da decomposição de grupos funcionais e estruturas alifáticas. Estes compostos são, fundamentalmente, o dióxido de carbono derivado de grupos carboxilas, a água formada na desidratação de grupos hidroxilas, os hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia curta, obtidos na ruptura de cadeias alifáticas e de grupos metoxilas, e o monóxido de carbono produzido na descarbonilação de grupos carbonilas. Quando a pirólise ocorre a temperaturas mais elevadas, inicia-se a produção de gás hidrogênio, formado a partir de estruturas

hidroaromáticas, intensificando-se também a formação de monóxido de carbono.

A dependência na evolução de dióxido de carbono e monóxido de carbono com a temperatura é similar à observada nos carvões, no entanto a evolução dos outros componentes difere devido às diferenças nas cadeias laterais das unidades aromáticas (89).

Utilizando como balizas dois modelos estruturais correspondentes a materiais bem diferentes, um para um linhito alemão (90) e outro para um carvão betuminoso de alto teor de voláteis como o carvão da jazida de Pittsburgh (91), é possível tentar uma aproximação a um modelo para um carvão considerado intermediário como é o caso do carvão brasileiro estudado. As estruturas de referência estão representadas nas Figuras 31 e 32.

Para carvões betuminosos de alto teor de voláteis, a fração de carbono aromático foi estimada oscilando entre 0,66 e 0,76, com uma média de 0,70; já para os linhitos estes valores são inferiores, estimados próximos a 0,50 (90). Os carbonos aromáticos estão reunidos em conjuntos com um número variável de anéis. Nos carvões betuminosos este número chega a quatro, com destacada presença de núcleos naftênicos. No linhito, são mais abundantes os anéis benzênicos, embora possam condensar até três anéis. Os carvões brasileiros, intermediários entre os dois modelos, devem ter uma quantidade importante de anéis naftênicos e condensados de até três anéis, com moderada quantidade de anéis benzênicos. Entre os anéis incluem-se: naftaleno, bifenilo, furano, pirrol, piridina, benzotiofeno, fenantreno e antraceno.

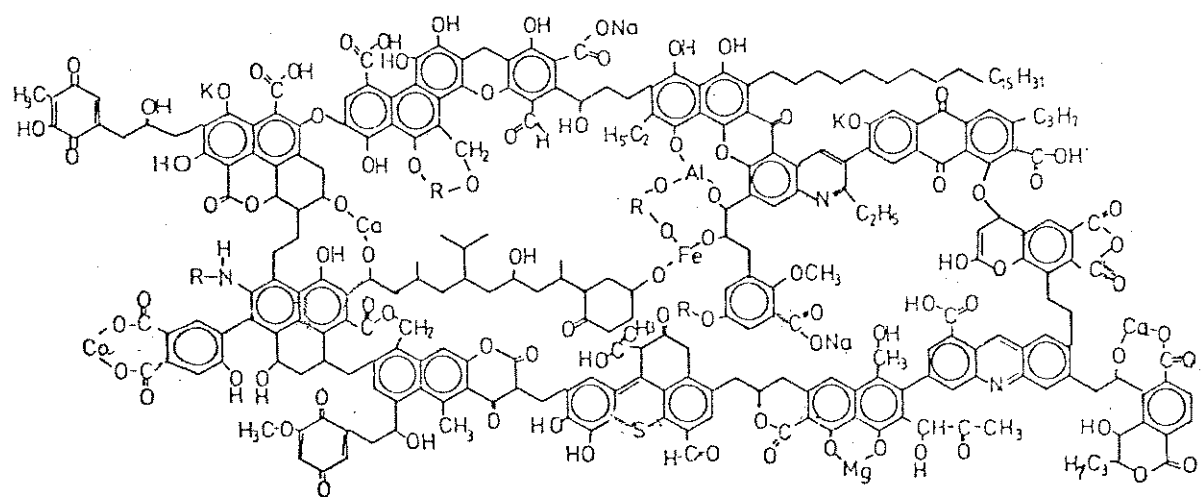


Figura 31

Modelo estrutural do Rheinische Braunkohle (90)

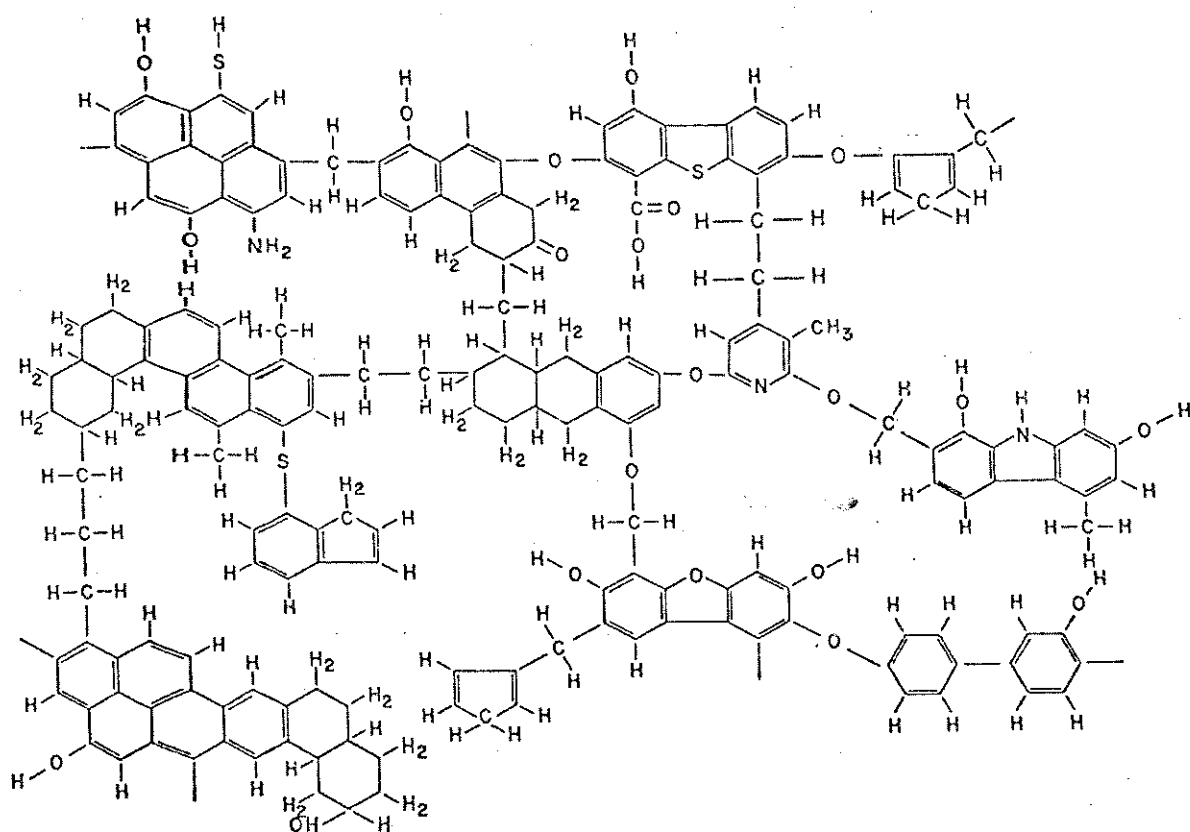


Figura 32

Modelo estrutural de um carvão betuminoso (91)

Alguns dos anéis devem estar parcialmente hidrogenados, formando estruturas conhecidas como hidroaromáticas (92-94).

Observa-se ainda uma diferente distribuição do hidrogênio em ambos materiais. O linhito possui poucos grupos hidroaromáticos; uma boa parte de seus carbonos alifáticos encontram-se na forma de cadeias compridas (93). Isto deve ser diferente para o carvão de Candiota, visto que carvões de baixo "rank" podem atuar como bons doadores de hidrogênio, assim como compostos tipo tetralina, provando a existência de estruturas hidroaromáticas.

Compostos modelos de hidrocarbonetos policíclicos saturados, submetidos a pirólise em atmosfera inerte à pressão atmosférica, têm demonstrado facilidade para reagir com abertura dos anéis, gerando sistemas benzênicos e etileno (95). No entanto, compostos policíclicos hidroaromáticos produzem fundamentalmente compostos aromáticos por desidrogenação, e em menor quantidade, produtos resultantes da abertura de anéis, tais como metano e etileno (95, 96).

A estrutura hidroaromática explica por que o carvão, quando aquecido em ausência de uma fonte externa de hidrogênio, transforma-se em um material mais solúvel. O hidrogênio necessário para estabilizar os radicais livres formado na clivagem é fornecido justamente pelas estruturas hidroaromáticas, removendo os grupos alifáticos na forma de hidrocarbonetos (97).

A pirólise do carvão começa a 623 K, à mesma temperatura onde inicia-se a pirólise da tetralina, sugerindo que o primeiro passo da pirólise seja a desidrogenação das estruturas

hidroaromáticas, com a concomitante formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular (98). A relação entre a quantidade de metano e a dos hidrocarbonetos de até quatro carbonos formados para o linhito alemão é mantida próxima à unidade. Já para os carvões de Illinois #6 e de Candiota, esta relação sobe para valores próximos a dois, indicando que nestes últimos carvões deve existir uma maior quantidade de grupos de cadeias curtas. O hidrogênio disponível em linhitos e carvões com alto conteúdo de hidroxilas é também utilizado, na formação de água.

O cromatograma resultante da pirólise do linhito alemão mostra uma quantidade maior de hidrocarbonetos de mais de três carbonos entre os compostos gasosos. Isto confirma a diferença no comprimento de cadeias alifáticas substituintes no modelo proposto por Hutter (90) em relação aos carvões estudados, embora não seja possível descartar completamente a presença de grupos alifáticos de cadeias maiores ligadas à matriz carbonácea por ligações ésteres, formadas entre os grupos hidroxilas dos fenóis e carboxilas de ácidos graxos (99).

O carvão de Candiota apresenta uma quantidade inferior de oxigênio do que o linhito alemão. Na Figura 33 foi representada a relação entre o dióxido de carbono e o monóxido de carbono, produzida a uma temperatura de pirólise fixa para os carvões de Illinois #6, Candiota e linhito alemão, em função da percentagem de oxigênio em base seca e livre de cinzas. A relação CO_2 / CO aumenta com o teor de oxigênio na composição do carvão; a quantidade de carboxilas na estrutura carbonácea deve ser

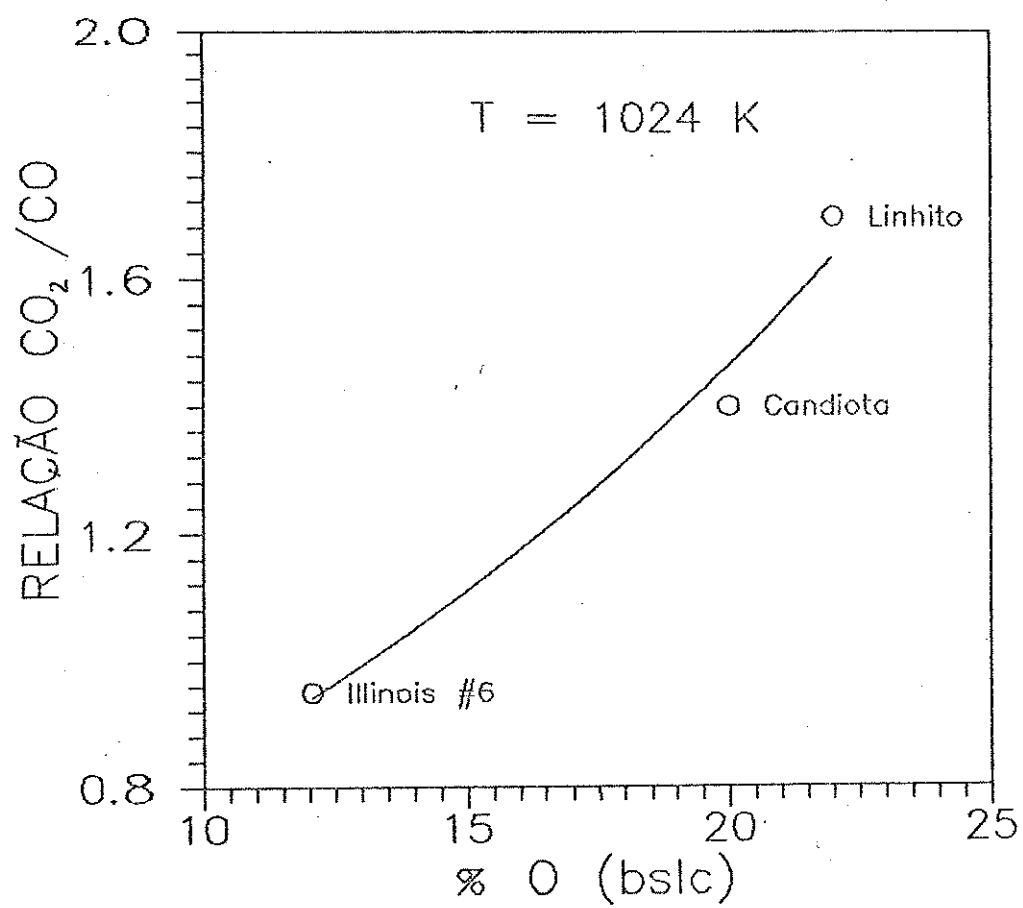


Figura 33

Relação CO_2/CO em função do teor de oxigênio dos carvões

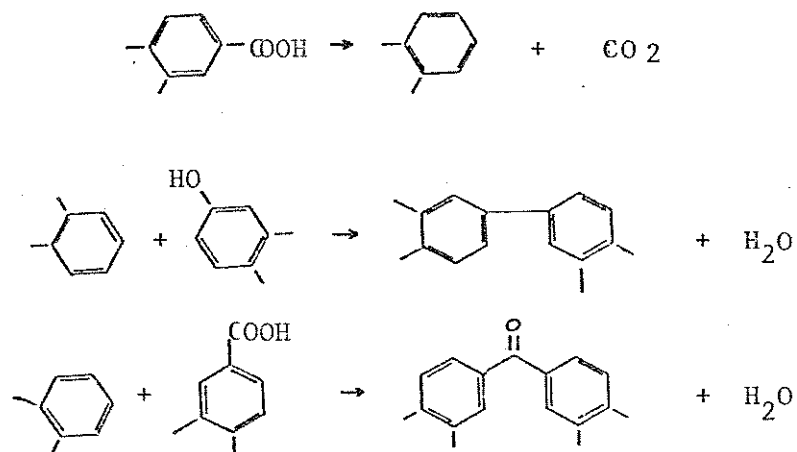
inferior no carvão de Candiota que no linhito alemão.

A pirólise dos carvões mais novos mostra a produção abundante de dióxido de carbono, formado em baixas temperaturas e em tempos muito curtos de reação, o que indica que grande parte dos substituintes são grupos carboxílicos, presentes em forma de sais com cátions metálicos. Quando a temperatura da reação aumenta, o monóxido de carbono passa a ser um produto mais importante. Este deve provir de outros grupos funcionais como aldeídos, fenóis e éteres.

Por outro lado, o monóxido de carbono produzido por ambos materiais apresenta um crescimento muito similar até 1050 K. Acima desta temperatura, o carvão de Candiota produz mais monóxido de carbono. Isto indica que o teor mais elevado de oxigênio na composição dos carvões, manifesta-se em uma diferença na quantidade de grupos carboxílicos. Os outros grupos funcionais que possuem oxigênio não divergem em forma pronunciada.

Na determinação de grupos funcionais hidroxilas em função do teor de carbono, foi observado que a quantidade de hidroxilas permanece quase constante para linhitos e carvões de até 80 % de carbono. Acima deste valor a concentração de hidroxilas diminui rapidamente (4). A maioria destes grupos hidroxilas é de origem fenólica. No processo de coalificação o oxigênio é perdido primeiro na forma de grupos metoxi, a seguir os grupos carboxilas, carbonilas, e hidroxilas. Justifica-se assim que o teor de fenóis entre os carvões de baixo "rank" e o linhito não diferem marcadamente. Uma analogia com o processo de coalificação

pode-se estabelecer nos primeiros passos da pirólise. Quando a temperatura da reação está compreendida entre 623 e 773 K ocorrem reações como as descritas a seguir (4):



deixando um resíduo com um teor inferior de oxigênio e com uma estrutura mais condensada (9). Quando a pirólise atinge temperaturas superiores aos 973 K (22) os fenóis são responsáveis pela formação de monóxido de carbono através de um mecanismo que implica na abertura de anéis benzênicos (95).

Os carvões mais ricos em oxigênio devem estar constituídos por outros grupos, potencialmente formadores de monóxido de carbono. Por exemplo, grupos anidridos de ácidos que liberam dióxido de carbono e monóxido de carbono e, na presença de grupos aromáticos, geram compostos do tipo bifenila e naftaleno (100). Outra possível origem do monóxido de carbono é a decomposição de estruturas quinônicas, formando estruturas cíclicas não saturadas.

A partir da análise elementar do carvão de Candiota (com as técnicas descritas no Apêndice I) é determinada uma "fórmula

mínima" para o carvão de Candiota:

$$\text{relação atômica H/C} = \% \text{ H} \times 12 / \% \text{ C}$$

$$\text{" " O/C} = \% \text{ O} \times 12 / \% \text{ C} \times 16$$

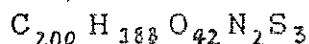
$$\text{relação atômica N/C} = \% \text{ N} \times 12 / \% \text{ C} \times 14$$

$$\text{" " S/C} = \% \text{ S} \times 12 / \% \text{ S} \times 32$$

Foram obtidos os seguintes valores médios: 71,0 % de carbono, 5,56 % de hidrogênio, 20,0 de oxigênio, 0,84 % de nitrogênio, 2,6 % de enxofre, o que dá as relações atômicas:

$$\text{H/C} = 0,939 \quad \text{O/C} = 0,212 \quad \text{N/C} = 0,0089 \quad \text{S/C} = 0,015$$

que normalizados para um valor 200 para o carbono, dá como fórmula mínima para o carvão mineral de Candiota:



A partir da mesma, pode se elaborar uma representação constituída por diferentes conjuntos estruturais com possibilidade de coexistência no carvão de Candiota. Nela, são representados os principais grupos funcionais que dão origem aos componentes de baixa massa molecular observados na pirólise. Indubitavelmente não serão estas as únicas funções presentes que se repetem continuamente, e poder-se-ia estabelecer, então, um outro conjunto, porém sempre refletindo as premissas iniciais resumidas a seguir:

- a) conjuntos hidroaromáticos de até três anéis aromáticos;
- b) intercruzamento entre os conjuntos;
- c) as pontes entre os conjuntos devem ser grupos alifáticos ou éteres;

d) o oxigênio participa, nestes carvões, de uma ampla variedade de funções, essencialmente carboxilas, carbonilas, e hidroxilas, responsáveis pelas pontes de hidrogênio que mantêm a estrutura mais coesa (101).

Nesta estrutura estão também representados grupos carboxílicos e hidroxílicos ligados a cátions metálicos, assim como grupos ésteres que ligam a matriz carbonácea a cadeias alquílicas de elevado número de carbonos saturados.

A escolha da forma em que se encontram o nitrogênio e o enxofre é arbitrária. Porém, espera-se que estes elementos estejam essencialmente na forma de heterociclos estáveis a temperaturas de pirólise inferiores aos 1000 K, já que na maioria dos trabalhos realizados nestas condições térmicas, estes heteroátomos persistem na composição do resíduo e no alcatrão. A eliminação destes elementos da estrutura carbonácea implica na abertura dos anéis, o que requer temperaturas mais elevadas. Devido a estabilidade térmica própria dos ciclos aromáticos, suas estruturas são preservadas, limitando a decomposição aos grupos funcionais a elas ligadas (102).

A Figura 34 propõe uma representação do conjunto estrutural do carvão brasileiro, elaborada com base nas considerações acima mencionadas. Por outro lado, os grupos estruturais precisam ser confirmados, isto poderia ser feito por exemplo pela análise do alcatrão obtido na pirólise.

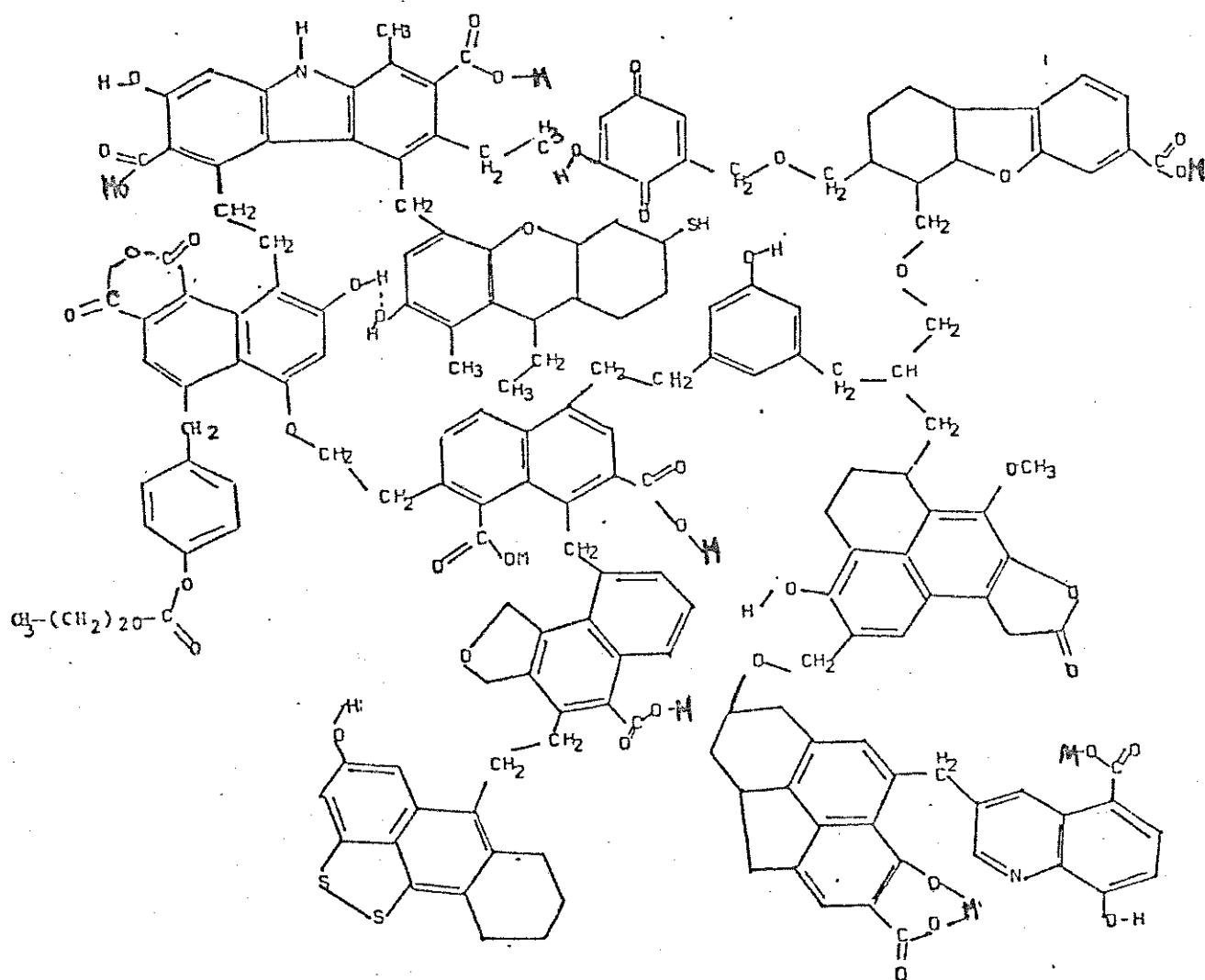


Figura 34

Proposta de representação do conjunto estrutural e de pontes de interligação no carvão de Candiota (M : íon metálico)

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Os resultados confirmam as informações da literatura de que a pirólise rápida forma uma quantidade de gases bastante superior do que a pirólise com velocidade de aquecimento moderada. A técnica de pirólise rápida mostra-se apropriada para a caracterização de carvões minerais, que é feita pela análise dos produtos formados, determinando-se o teor de óxidos de carbono, de metano e a relação entre hidrocarbonetos saturados e insaturados, principalmente a relação entre o etileno e o etano.

As energias de ativação aparentes de volatilização dos carvões calculadas pelos dados termogravimétricos são muito baixas e irreais, visto que o processo é controlado por difusão. Na pirólise rápida obtém-se valores representativos de energias de ativação aparentes que aumentam com o "rank" do carvão.

A formação dos compostos gasosos mostra valores semelhantes da energia de ativação aparente, que independem da origem do material estudado, indicando assim, que no intervalo de temperatura considerado existe um determinado mecanismo predominante para a formação de cada composto.

O aumento da energia de ativação aparente de volatilização com o "rank" do carvão é justificado pela menor formação de dióxido de carbono (baixa energia de ativação aparente de formação) e a maior formação de hidrocarbonetos saturados e

insaturados (maior energia de ativação aparente de formação).

O carvão de Candiota, o mais abundante no Brasil, apresenta uma energia de ativação aparente de volatilização intermediária entre a dos carvões tomados como referência (linhito alemão e carvão betuminoso de Pennsylvânia). Também a produção de voláteis e a quantidade relativa dos produtos gasosos analisados reforçam a classificação deste material como sub-betuminoso de baixo "rank". Estes resultados permitem a colocação do termo **jovem** para os carvões minerais brasileiros, que pertencem à formação gondwânica, cronologicamente situados no período de formação do Carbonífero Superior.

Comparando o comportamento dos carvões nacionais com o de Illinois, que também é um carvão sub-betuminoso, a semelhança sugere que o alto conteúdo da matéria mineral dos carvões brasileiros tem pouca influência na formação dos diversos compostos.

Na análise realizada, as relações CO_2/CO e $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ revelaram ser particularmente interessantes. São parâmetros bastante sensíveis e confiáveis, e sua correlação com o teor de voláteis permite uma rápida e precisa caracterização do carvão pirolisado.

Com base nesses resultados, foi proposto um modelo que serve como primeira aproximação para determinar as características estruturais da matéria orgânica dos carvões minerais brasileiros. Este modelo estrutural deve ser utilizado para o planejamento de futuras experiências com os carvões

nacionais e deve ser aprimorado com base nestes resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- M.A. Elliot e G.R. Yohe, "The Coal Industry and Coal Research and Development in Perspective", em "Chemistry of Coal Utilization", Second Supplementary Volume, M.A. Elliott (ed.), Wiley Interscience, New York, 1981, p. 3.
- 2.- P.R. Solomon e J.M. Beer, "Fundamentals of Coal Conversion and Relation to Coal Properties", *Energy*, 12 (1987) 837.
- 3.- N. Berkowitz, "An Introduction to Coal Technology", Academic Press, New York, 1979.
- 4.- D.W. Van Krevelen, "Coal - Typology - Chemistry - Physics - Constitution", Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 5.- J.D. Bernal, "La Ciencia en la Historia", Universidad Nacional Autonoma de Mexico Ed., Mexico, 1959, p. 439.
- 6.- I. Asimov, "Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology", Avon Books, New York, 1976, p. 247.
- 7.- W.J. Ryder, "Coal; our Fuel for the Year 2000", *Energy World*, 91 (1982) 5.
- 8.- I. Wender, "Coal Science in a Changing World", *Fuel* 64 (1985) 1035.
- 9.- N. Berkowitz, "The Chemistry of Coal", Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 10.- American Society for Testing and Materials. "Annual Textbook of ASTM Standards", Part 26, Philadelphia PA, 1976.

- 11.- B. Alpern e J. Nahuys, "Por uma Classificação Sintética Universal dos Combustíveis Sólidos", Carvão - Informação e Pesquisa, 5 (1982) 45.
- 12.- G.R. Lenz e B.W. Ramos, "Principais Depósitos Minerais do Brasil", C. Shobbenhaus (ed.), Centro de Edições Técnicas - CPRM, Brasília, 1985.
- 13.- International Energy Agency OCDE, "World Energy Outlook", Paris, 1982.
- 14.- J.Nahuys e M. R. S. Câmara, "Carvão de Candiota, Suas Características Químicas e Petrográficas", Boletim 59, Instituto Tecnológico de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1972.
- 15.- "Balanço Energético Nacional", Ministério das Minas e Energia, Brasília, 1988.
- 16.- N.I. Zadrozny, "Carvão: Geração de Energia, Transporte e Comercialização", GAPLA - Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral, Florianópolis, 1979.
- 17.- G.R. Hill, "Conference Summation and Future Directions", Fuel, 64 (1985) 1035.
- 18.- P.F. Chester, "Coal and Our Atmosphere", Energy World, 133 (1986) 2.
- 19.- H. Jüntgen, J. Klein, K. Knoblauch, H.J. Schroter e J. Schulze, "Conversion of Coal and Gases Produced from Coal into Fuels, Chemicals and Other Products", em "Chemistry of Coal Utilization", Second Supplementary Volume, M. Elliott (ed.),

Wiley Interscience, New York, 1981, p. 2071.

20.- M.O. Cencig, E. G. Schusterman, U.F. Schuchardt e C.A. Luengo, "Insumos Químicos a Partir da Hidropirólise Rápida dos Carvões", *Energia*, 24 (1982) 42.

21.- R.F.C. Brown, "Pyrolytic Methods in Organic Chemistry. Applications of Flow and Flash Vacuum Pyrolytic Techniques", H. H. Wasserman (ed.), Academic Press, New York, Vol. 41, 1980.

22.- G.R. Gavalas, "Coal Pyrolysis", Elsevier, Amsterdam, 1982.

23.- H. J. Frieske, E. Sielbach e G. Adomert, "Pyrolysis of Pulverized Lignite at Very High Heating Rates", *Proceedings 1983 International Conference on Coal Science*, Pittsburgh, PA, 1983, p. 503.

24.- J. Dror, S. Marian e M. Levy, "Pyrolysis/G.C. of Oil Shales and Coal", *Fuel*, 64 (1985) 406.

25.- R.L. Powell, W.J. Hall, C.H. Hynk Jr., L.L. Sparks, G.W. Burns, M.G. Scrogere e H.H. Plumb, "Thermocouple Reference Tables", Omega press, New York, 1975, p.137.

26.- J.L. Piazza, "Análise dos Produtos da Hidrogenação Direta dos Carvões Minerais Brasileiros", Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP, 1982.

27.- H.M. McNair e E.J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Consolidated Printers, Berkeley, CA, 5ª edição, 1969, p. 146.

28.- R.H. Perry e C.H. Chilton, "Manual de Engenharia Química",

Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980, p. 10-9.

29.- D.B. Anthony e J. B. Howard, "Coal Devolatilization and Hydrogasification", *AIChE Journal*, 22(4) (1976) 625.

30.- D. M.P. Wu e D.P. Harrison, "Volatile Products from Lignite Pyrolysis and Hydropyrolysis", *Fuel*, 65 (1986) 747.

31.- M.S. Seehra, B. Ghosh e S. E. Mullins, "Evidence for Different Temperature Stages in Coal Pyrolysis from in situ E.S.R. Spectroscopy", *Fuel*, 65 (1986) 1315.

32.- M. Ottaway, "Use of Thermogravimetry for Proximate Analysis of Coals and Cokes", *Fuel*, 61 (1982) 713.

33.- R.M. Carangelo, P. R. Solomon e D. J. Gerson, "Application of TG-FTi.r. to Study Hydrocarbon Structure and Kinetics", *Fuel*, 66 (1987) 960.

34.- C. Davies, A.Porter e G.J. Rees, "Pyrolysis of South Wales Coals. 1. Preliminary Thermogravimetric Studies", *Fuel*, 65 (1986) 752.

35.- J.Sesták e G. Berggren, "Study of the Mechanism of Solid State Reactions at Increasing Temperatures", *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1.

36.- V. Sätava, "Mechanism and Kinetics from Non-isothermal TG Traces", *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 423.

37.- E. M. Suuberg, W.A. Peters e J.B. Howard, "Product Composition and Kinetics of Lignite Pyrolysis", *Ind. Eng. Chem.*

Process Des. Dev., 17 (1978) 37.

38.- G.J. Pitt, "The Kinetics of the Evolution of Volatile Products from Coal", Fuel, 41 (1962) 267.

39.- J.B. Howard, "Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis", em "Chemistry of Coal Utilization", Second Supplementary Volume, M.A. Elliot (ed.), Wiley Interscience, New York, 1981, p. 665.

40.- C.Y. Wen e S. Dutta, "Solid Gas Reactions in Coal Conversion Processes", Coal Process. Technol., 4 (1978) 4051.

41.- C.S. Glam, T.E. Goodwin, P.Y. Glam, K.F. Rion e S.G. Smith, "Characterization of Lignites by Pyrolysis - Gas Chromatography", Anal. Chem., 49 (1977) 1540.

42.- P.C. Stangeby e P.L. Sears, "Rapid Pyrolysis and Hydropyrolysis of Canadian Coals", Fuel, 60 (1981) 131.

43.- J.R. Gibbins e R. Kandiyoti, "The Effect of Variations in Time-temperature History on Product Distribution from Coal Pyrolysis", Fuel, 68 (1989) 895.

44.- E.M. Suuberg, W.A. Peters e J.B. Howard, "A Comparison of the Rapid Pyrolysis of a Lignite and a Bituminous Coal", Adv. Chem. Ser., 183, "Therm. Hydrocarbon Chem.", (1979) 239.

45.- S. Badzioch e P.G.W. Hawksley, "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 9 (1970) 521.

46.- R.J. Tyler, "Flash Pyrolysis of Coals - Devolatilization of Bituminous Coals in a Small Fluidized Bed Reactor", **Fuel**, **59** (1980) 218.

47.- A.A. Leff, "Particle Size Dependence of the Evolution and Yield of Products from Coals Under Rapid Heating Conditions", **Proceedings 1983 International Conference on Coal Science**, Pittsburgh, PA, 1983, p. 499.

48.- "Carvões Minerais do Brasil. Características de Carvões Brutos do RGS", Centro de Informações sobre o Carvão - CIC, Porto Alegre, 1980.

49.- H.K. Franklin, E.A. Peters e J.B. Howard, "Effects of Calcium Minerals on the Rapid Pyrolysis of a Bituminous Coal", **Preprints Fuel Division Am. Chem. Soc.**, **26** (1982) 121.

50.- J.L. Johnson, "Fundamentals of Coal Gasification", em "Chemistry of Coal Utilization", Second Supplementary Volume, M.A. Elliot (ed.), Wiley Interscience, New York, 1981, p. 1491.

51.- W. Xu e A. Tomita, "Effect of Temperature on the Flash Pyrolysis of Various Coals", **Fuel**, **66** (1987) 632.

52.- J.H. Edwards, I.W. Smith e R.J. Tyler, "Flash Pyrolysis of Coals. Comparison of Results from 1g/h and 20 kg/h Reactors", **Fuel**, **59** (1980) 681.

53.- K.C. Teo e A.P. Watkinson, "Rapid Pyrolysis of Canadian Coals in a Miniature Spouted-Bed Reactor", **Fuel**, **65** (1986) 949.

54.- P.R. Solomon, R.H. Hobbs, D.G. Hamblen, W. Chen, A. La Cava

e R.S. Graff, "Correlation of Coal Volatile Yield with Oxygen and Aliphatic Hydrogen", *Fuel*, 60 (1981) 342.

55.- W. Xu e A. Tomita, "Effect of Coal Type on the Flash Pyrolysis of Various Coals", *Fuel*, 66 (1987) 627.

56.- R.M. Roberts e K. Sweeney, "Low-temperature Pyrolysis of Texas Lignite, Basic Extracts and Some Related Model Compounds", *Fuel*, 63 (1984) 904.

57.- W.H. Calkins, E. Hagaman e H. Zeldes, "Coal Flash Pyrolysis. 1- An Indication of the Olefin Precursors in Coal by CP/MAS ¹³Cnmr Spectroscopy", *Fuel*, 63 (1984) 1113.

58.- J.M. Abbot, A.F. Gaines, N.S. Noor, "The Transfer of Hydrogen Atoms during the Pyrolysis and Hydrogenation of Manvers Coals", *Proceedings 1983 International Conference on Coal Science*, Pittsburgh, PA, 1983, p. 541.

59.- G.J. Lawson, "Mechanisms of Coal Pyrolysis and Liquefaction", *Fuel*, 65 (1986) 150.

60.- M. Monthieux e P. Landais, "Evidence of Free but Trapped Hydrocarbons in Coals", *Fuel*, 66 (1987) 1703.

61.- S. Niksa e A.R. Kerstein, "On the Role of Macromolecular Configuration in Rapid Coal Devolatilization", *Fuel*, 66 (1987) 1389.

62.- J. Romůváček e J. Kubát, "Characterization of Coal Substance by Pyrolysis-Gas Chromatography", *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1119.

- 63.- J.S. Vergara Diaz, "Hidrogenação de Carvões Brasileiros a Altas Temperaturas e Pressões", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, 1980.
- 64.- U. Schuchardt e E.G. Schusterman, "Rapid Pyrolysis of Brazilian Coals, on Line with Gas Chromatography: Determination of the Activation Energies", **Proceedings 1985 International Conference on Coal Science**, Sydney, 1985, p. 925.
- 65.- P.K. Agarwal, J.B. Agnew, N. Ravindran e R. Weimann, "Distributed Kinetic Parameters for the Evolution of Gaseous Species in the Pyrolysis of Coal", **Fuel**, **66** (1987) 1097.
- 66.- D.I. Cliff, K.R. Doolan, J.C. Mackie e R.J. Tyler, "Products from Rapid Heating of a Brown Coal in the Temperature Range 400 - 2300° C", **Fuel**, **63** (1984) 394.
- 67.- J.H. Campbell, "Pyrolysis of Subbituminous Coal in Relation to In-situ Coal Gasification", **Fuel**, **57** (1978) 217.
- 68.- H. Jüntgen, "Review of the Kinetics of Pyrolysis and Hydropyrolysis in Relation to the Chemical Constitution of Coal", **Fuel**, **63** (1984) 731.
- 69.- J. Butler, H. Marsh e F. Goodarzi, "World Coals: Genesis of the World's Major Coalfields in Relation to Plate Tectonics", **Fuel**, **67** (1988) 269.
- 70.- R.G. Jenkins e P.L. Walker Jr., "Analysis of Mineral Matter in Coal", em "Analytical Methods for Coal and Coal Products", C. Karr Jr. (ed.), Academic Press, New York, Vol. 2, 1978, p. 265.

71.- E. van der Flier Keller e W.S. Fyfe, "Relationships Between Inorganic Constituents and Organic Matter in a Northern Ontario Lignite", *Fuel*, 67 (1988) 1048.

72.- I. Gulyurten e I. Cabrita, "Fluidized Bed Combustion of Low Quality Portuguese Coals", *Proceedings 1985 International Conference on Coal Science*, Sydney, 1985, p. 419.

73.- D. Rebello Arantes, "Metodologia para Caracterização Químico-Morfológica dos Carvões Brasileiros de Alto Teor de Minérios", Tese de Mestrado, Instituto de Física da UNICAMP, Campinas, SP, 1981.

74.- F.T.C. Ting, "Petrographic Techniques in Coal Analysis", em "Analytical Methods for Coal and Coal Products", C. Karr Jr. (ed.), Academic Press, New York, Vol. 1, 1978, p. 3.

75.- J.C. Crelling, N.M. Skorupska e H. Marsh, "Reactivity of Coal Macerals and Lithotypes", *Fuel* 67 (1988) 781.

76.- H.N.B. Hagelskampan e C.P. Snyman, "On the Origin of Low Reflecting Inertinites in Coal from the Highveld Coalfield, South Africa", *Fuel*, 67 (1988) 307.

77.- I. Hernández Calderón, "Propriedades Óticas de Carvões Minerais e Grafites", Tese de Doutorado, Instituto de Física da UNICAMP, Campinas, SP, 1981.

78.- S. Heng, T.V. Verheyen, G.J. Perry, C.G. McAllan e J.A. Harris, "Effect of Chemical Pretreatment on Carbonization of Victorian Brown Coal", *Proceedings 1985 International Conference*

on Coal Science, Sydney, 1985, p. 875.

79.- Y. D. Yeboah, J. P. Longwell, J. B. Howard e W. A. Peters, "Effect of Calcined Dolomite on the Fluidized Bed Pyrolysis of Coal", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19 (1980) 646.

80.- D. Gray, "Inherent Mineral Matter in Coal and its Effect upon Hydrogenation", Fuel, 57 (1978) 213.

81.- N. E. Cooke, O. Maynard Fuller e R. Gaikwad, "FT-i.r. Spectroscopic Analysis of Coals and Coal Extracts", Fuel, 65 (1986) 1254.

82.- J. G. Speight, "Assessment of Structures in Coal by Spectroscopic Techniques", em "Analytical Methods for Coal and Coal Products", C. Karr Jr. (ed.), Academic Press, New York, Vol. 2, 1978, p. 75.

83.- J. Nahuys, "Resultado Obtido da Aplicação dos Principios da Petrografia Moderna ao Estudo dos Carvões Brasileiros", Boletim 40, Instituto Tecnológico de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1976.

84.- A. Volborth, "Problems of Oxygen Stoichiometry in Analyses of Coal and Related Materials", em "Analytical Methods for Coal and Coal Products", C. Karr Jr. (ed.), Academic Press, New York, Vol. 3, 1978, p. 543.

85.- I. Wender, L. A. Heredy, M. V. Neuworth e I. G.C. Dryden, "Chemical Reactions and the Constitution of Coals", em "Chemistry of Coal Utilization", Second Supplementary Volume, M. A. Elliot

(ed.), Wiley Interscience, New York, 1981, p. 425.

86.- P. G. Hatcher, H. E. Lerch, R. K. Kotra e T. V. Verheyen, "Pyrolysis GC-MS of a Series of Degraded Woods and Coalified Logs that Increase in Rank from Peat to Subbituminous Coal", *Fuel*, **67** (1988) 1075.

87.- M. Siskin e T. Aczel, "Pyrolysis Studies on the Structure of Ethers and Phenols in Coal", *Fuel*, **62** (1983) 1321.

88.- J. N. Chakrabarti, "Analytical Procedures for Sulfur in Coal Desulfurization Products", em "Analytical Methods for Coal and Coal Products", C. Karr Jr. (ed.), Academic Press, New York, Vol. 1, 1978, p. 280.

89.- E. Avni, R. W. Coughlin, P. R. Solomon e H. Hui King, "Mathematical Modelling of Lignin Pyrolysis", *Fuel*, **64** (1985) 1495.

90.- K. J. Huttinger e A. W. Michenfelder, "Molecular Structure of a Brown Coal", *Fuel*, **66** (1987) 1164.

91.- W. H. Wiser, "Chemistry of Coal Liquefaction: Status and Requirements", em "Scientific Problems of Coal Utilization", B.R. Cooper (ed.), Tech. Inf. Center, U.S. Dept. of Energy, Springfield, 1978, p. 219.

92.- G. R. Gavalas e M. Oka, "Characterization of the Heavy Products of Coal Pyrolysis", *Fuel*, **57** (1978) 285.

93.- K. Mashimo, K. Kiya e T. Wainai, "Identification of Long

Chain Alkyl Groups in Coals", *Proceedings 1985 International Conference on Coal Science*, Sydney, 1985, p. 754.

94.- B. Benjamin, E. C. Douglas e D. M. Canonico, "New Chemical Structural Features of Coal", *Fuel*, 63 (1984) 888.

95.- R. Cypres, "Hydrogenopyrolysis of Coal and Coal Derivatives", *Preprints of American Chemical Society Meeting*, New York, August 1981, 26 (3) 44.

96.- O. S. L. Bruinsma, R. S. Geetsma, P. Bank e J. A. Moulijn, "Gas Phase Pyrolysis of Coal-Related Aromatic Compounds in a Coiled-Tube Flow Reactor - 1. Benzene and Derivatives", *Fuel*, 67 (1988) 327.

97.- A. M. Vassallo, M. A. Wilson e J. H. Edwards, " ^{13}C n.m.r. Aromaticity Balance on the Products from Flash Pyrolysis of Five Australian Coals", *Fuel*, 66 (1987) 622.

98.- N. S. Noor, A. F. Gaines e J. M. Abbot, "Effect of Pressure on the Hydropyrolysis of Manvers Coal", *Fuel*, 64 (1985) 1274.

99.- C. E. Snape, W. R. Ladner e K. D. Bartle, "Fate of Aliphatic Groups in Low Rank Coals During Extraction and Pyrolysis Processes", *Fuel*, 64 (1985) 1394.

100.- K. R. Doolan e J. C. Mackie, "Products from the Rapid Pyrolysis of a Brown Coal in Inert and Reducing Atmospheres", *Fuel*, 64 (1985) 400.

101.- B. N. Nandi, M. Ternan e K. Belinko, "Conversion of Non-Coking Coals to Coking Coals by Thermal Hydrogenation", *Fuel*, 60

(1981) 347.

102.- J. H. Shinn, "From Coal to Single Stage and Two Stage Products: a Reactive Model of Coal Structure", *Fuel*, **63** (1984) 1187.

103.- O. S.L. Bruinsma, P. J.J. Tromp, H. J.J. de Sauvage Nolting e J. A. Moulijn, "Gas Phase Pyrolysis of Coal-Related Aromatic Compounds in a Coiled Tube Flow Reactor - 2.Heterocyclic Compounds, Their Benzo and Dibenzoderivatives", *Fuel*, **67** (1988) 334.

APÊNDICE I

Análise imediata e elementar de carvões minerais

A Análise Imediata do carvão mineral inclui a determinação de umidade, cinzas e matéria volátil.

1. Determinação de umidade (D 3173)

A umidade é determinada estabelecendo a perda em massa da amostra quando aquecida sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera, massa e equipamento pré-estabelecidas.

Amostras: peneiradas para passar pela malha de 0,250 mm.

Forno: a temperatura do forno é mantida entre 377 e 383 K.

Cadinhos: com tampa, de porcelana de 22 mm de altura e 44 mm de diâmetro.

Procedimento: as cápsulas vazias são aquecidas nas mesmas condições que posteriormente são aquecidas as amostras, resfriadas em dessecador durante 15 a 30 minutos, e pesadas.

Aproximadamente um grama de amostra é colocado no cadinho e pesado em balança com precisão de 0,1 mg. A tampa acompanha o cadinho no forno, porém a amostra não fica tampada no período de aquecimento. As amostras são aquecidas durante uma hora. Após este tempo, as amostras são retiradas do forno, os cadinhos são rapidamente cobertos com as tampas, deixados para resfriar em dessecador e posteriormente pesados.

A percentagem de umidade é determinada pela seguinte equação:

$$\% u = 100 [(A - B)/A]$$

onde A é a massa de amostra utilizada, em gramas; B é a massa de amostra após o aquecimento, em gramas. Os ensaios são repetidos no mínimo duas vezes.

2. Determinação de cinzas (D 3174)

As cinzas são determinadas pesando o resíduo que fica após queimar o carvão sob condições controladas de massa da amostra, temperatura, tempo, atmosfera e especificações de equipamento.

Significado e uso: as cinzas diferem dos componentes inorgânicos presentes no carvão original. A queima causa a expulsão de água, dióxido de carbono de carbonatos, a conversão de pirita em óxido de ferro, e outras reações químicas. A composição química das cinzas depende, além do material de partida, das condições específicas do tratamento térmico.

Forno: mufla regulada a 1023 ± 10 K, com abertura para permitir a circulação de ar.

Cadinhos: com tampa, de porcelana de 22 mm de profundidade por 44 mm de diâmetro.

Balança: com sensibilidade de $\pm 0,1$ mg.

Procedimento: a amostra resultante da determinação de umidade é colocada no forno frio e imediatamente inicia-se o aquecimento do forno com uma taxa de aproximadamente $0,13 \text{ K s}^{-1}$; após uma hora - a temperatura deve atingir aproximadamente 773 K - incrementa-se a taxa de aquecimento para 4 K s^{-1} . Quando a temperatura chega a 1023 K é mantida neste nível durante duas horas. Passado um total de quatro horas desde o início do

aquecimento, o cadinho com a cinza resultante é retirado do forno, coberto com a tampa, resfriado em dessecador e pesado.

Cálculos:

$$\% \text{ de cinzas} = 100 [(C - D)/B]$$

onde C é a massa do cadinho com a tampa e as cinzas, em gramas; D é a massa do cadinho vazio com a tampa, em gramas.

3. Materia Volátil (D3175)

Determina a porcentagem de produtos gasosos, excluindo a umidade.

A materia volátil é estimada pela perda de massa resultante do aquecimento de uma amostra de carvão sob condições controladas.

Cadinho: com tampa, de porcelana de 10 a 20 ml de capacidade e 30 mm de diâmetro.

Forno: horizontal, regulado para manter a temperatura de 1223 ± 20 K no cadinho, medido com termocupla no forno.

Procedimento: uma amostra seca de um grama é pesada em balança com $\pm 0,1$ mg de precisão. O cadinho com a amostra é coberto com a tampa deixando uma fresta para permitir a saída dos voláteis. A seguir, é colocado no forno à temperatura prefixada durante 7 minutos, observando se ocorre perda de amostra por explosão, especialmente para amostras de alto teor de voláteis. Passado este tempo os cadinhos são retirados, deixando resfriar em dessecador e pesando novamente. O período de resfriamento é mantido constante para evitar riscos de umidificação da amostra, não ultrapassando os 15 minutos.

Cálculos:

$$\% \text{ M.V.} = 100 [(A - E)/A]$$

onde A é a massa da amostra usada, em gramas; E é a massa da amostra após aquecimento, em gramas.

A Análise Elementar do carvão mineral inclui a determinação dos conteúdos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

4. Carbono e Hidrogênio (D 3178)

As percentagens de carbono e hidrogênio são determinadas queimando quantitativamente o carvão em oxigênio puro, e pesando o dióxido de carbono e a água formados.

Amostras: peneiradas para passar pela malha de 0,250 mm.

Fornos: são dois, o primeiro mantido a $1223 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ para efetuar a queima do material, e o segundo mantido a $1073 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$

Reator: um tubo de quartzo de 0,97 m de comprimento e 0,06 de diâmetro, contendo um recheio de óxido cúprico na segunda metade do tubo.

Absorventes: são dois tubos para absorção, o primeiro com perclorato de magnésio anidro (para reter a água), e o segundo com ascarite (para reter o dióxido de carbono), colocados a continuação do tubo de quartzo do combustor e ligados por uniões esmerilhadas, após previa pesagem.

Procedimento: se faz circular uma corrente de oxigênio gasoso, passando através de um trem de purificação que contém

ácido sulfúrico, sílica gel e ascarite, ajustando o fluxo. O segundo forno é levado até a temperatura de operação. O primeiro forno é então ligado, deixando-o a temperatura de trabalho por uma hora. Após isso, os dois tubos com absorventes são retirados, deixados por 15 minutos em dessecador e pesados.

Calculos:

$$\% C = 100 [0,2729 F / A]$$

onde A é a massa da amostra de carvão seco, e F é a massa do dióxido de carbono retido no tubo com ascarite, e:

$$\% H = 100 [0,1118 G / A]$$

onde G é a massa de água retida no tubo com perclorato de magnésio.

Os fatores 0,2729 e 0,1118 correspondem às relações das massas atômicas e moleculares C/CO_2 e $2H/H_2O$ respectivamente.

5. Nitrogênio (D 3179)

A percentagem de nitrogênio é determinada pelo método Kjeldahl. O carvão é aquecido com uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e catalizador (uma parte de selênio metálico em pó, 32 partes de sulfato de potássio anidro). O nitrogênio da amostra é convertido a sulfato de amônio. Este é decomposto por destilação com solução alcalina de hidróxido de sódio 40 % p/v. A amônia desprendida é absorvida em ácido sulfúrico 0,1 N. O excesso de ácido sulfúrico é titulado com hidróxido de sódio 0,1 N. Um ensaio em branco é realizado empregando uma amostra de sacarosa em substituição ao carvão.

Calculos:

$$\% N = 1,4 [H (I - J) / A]$$

onde H é a normalidade da solução de hidróxido de sódio; I é o volume de hidróxido de sódio consumido no ensaio em branco; J idem no ensaio com a amostra.

6. Enxofre (D 3177)

A percentagem total de enxofre é determinada pelo método Eschka. A amostra de carvão é queimada em contato íntimo com a mistura Eschka (duas partes de óxido de magnésio calcinado e uma parte de carbonato de sódio anidro). A calcinação é realizada em forno elétrico a 1073 K durante aproximadamente uma hora e meia. Os compostos de enxofre formados na reação são solubilizados e separados da fração insolúvel. Estes compostos são oxidados com água de bromo para formar os sulfatos. Segue-se uma acidificação e uma precipitação como sulfato de bário, que é determinado gravimetricamente.

Cálculos:

$$\% S = 13,7 L/A$$

onde L é a massa de sulfato de bário precipitada, e 13,7 é um fator proveniente da relação entre as massas atômica e molecular do enxofre e do sulfato de bário.

7. Oxigênio

A percentagem de oxigênio é calculada por diferença:

$$\% O = 100 - [\% C + \% H + \% N + \% S]$$

APÊNDICE II

Programa de Cálculo

Cada V_t foi calculado empregando o seguinte programa em Basic desenvolvido em um microcomputador de 8 bits da DICOM:

```
10 Dim A(100), A(100), Y(100)
20 DATA (número de dados)
30 DATA X (tempos)
40 DATA Y (valores tirados das curvas resultantes das áreas
    corrigidas de cada pico em função do tempo, para cada
    temperatura)
50 Read N
60 For I=1 to N
70 Read X
80 Next I
90 Print I
100 For I=1 to N
110 Read Y(I)
120 Next I
130 Print I
140 A(I)=0
150 For I=2 to N
160 A(I)=(Y(I)+Y(I-1)).(X(I)-X(I-1))/2/A(I-1)
170 Next I
180 For I=1 to N
190 Print A(I)
200 Next I
210 End
```