

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ANÁLISE DOS PRODUTOS DA HIDROGENAÇÃO DIRETA
DE CARVÕES MINERAIS BRASILEIROS

Tese de Mestrado

JOSÉ LUIZ PIAZZA

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friederich Schuchardt

CAMPINAS

1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

À Fundação Universidade de Caxias do Sul, através de sua Coordenadoria de Pós-Graduação, pela bolsa CAPES/PICD, a mim concedida;

ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo, coordenador do Projeto Carvão, pela oportunidade de participação no grupo envolvido no estudo do carvão mineral;

aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela colaboração;

ao amigo Jorge S.V. Díaz, responsável pelas experiências de hidrogenação, pelo apoio oferecido;

aos colegas de república e do Grupo Carvão, pela amizade, colaboração e estímulo;

ao Prof. Dr. H.H. Oelert do "Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik" de Clausthal - Zellefeld, Alemanha, pelo envio de padrões cromatográficos;

à Profa. Maria E. Piazza Toniazzo, pela revisão e sugestões à apresentação do trabalho;

à Mari A. Paludo pelo trabalho de datilografia;

à FINEP, órgão responsável pelo financiamento da pesquisa, através do contrato UNICAMP/FINEP/IF 615/CARVÃO;

finalmente, um agradecimento especial ao Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt, orientador de programa e tese.

*Dedico este trabalho a meus pais
pelo carinho e compreensão, e
aos meus irmãos pelo estímulo e
auxílio.*

RESUMO

O presente trabalho descreve a origem e formação do carvão mineral, seus constituintes, a localização das principais jazidas brasileiras, sua produção, consumo e tecnologias de aproveitamento.

Os estudos de espectroscopia de infra-vermelho, a que foram submetidos três carvões brasileiros e três carvões norte-americanos, permitem atribuir parte das bandas observadas aos grupos funcionais presentes na estrutura complexa dos carvões; porém, a grande maioria dessas bandas é originada pelos minerais que os acompanham.

Este trabalho também apresenta os resultados de análises imediatas e elementares dos carvões, os quais indicam, como características principais dos carvões brasileiros, seu elevado teor de matéria mineral e baixo conteúdo de matérias voláteis. Avalia-se, ainda, o comportamento dos carvões nacionais, quando submetidos à hidrogenação direta a elevadas pressões e temperaturas, e confronta-se os resultados obtidos, com os de carvões norte-americanos hidrogenados sob as mesmas condições experimentais. A quantidade e composição dos produtos líquidos e gasosos, gerados pela hidrogenação direta e analisados por cromatografia de gás, permite apreciar o efeito das variáveis pressão, temperatura e tempo de reação, e mostra a elevada reatividade dos carvões nacionais.

ABSTRACT

The present work describes the origin and formation of mineral coal, its constituent, the localization of the principal Brazilian mines, its production, consumption and transformation technologies.

Three Brazilian coals and three North American coals were studied by infrared spectroscopy. Part of the absorption bands observed can be attributed to the functional groups present in the complex structure of the coals, but the majority of the bands result from the accompanying minerals.

This work also presents the results of the proximate and ultimate analysis of the coals. The principal characteristics of the Brazilian coals are their high mineral and low volatile matter content. The behavior of the national coals, when submitted to a direct hydrogenation at elevated pressures and temperatures, is evaluated and compared with the results obtained for the North American coals, hydrogenated under the same experimental conditions. The quantity and composition of the liquid and gaseous products obtained by direct hydrogenation and analyzed by gas chromatography, permits evaluation of the effects of changing the pressure, temperature and reaction time and shows the high reactivity of the Brazilian coals.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	X
LISTA DE QUADROS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
INTRODUÇÃO	1
I. CARVÃO MINERAL	3
I.1. Origem e Formação	3
I.2. Constituintes Petrográficos	4
I.3. Estrutura do Carvão	9
I.4. Matéria Mineral do Carvão	13
I.5. Classificação dos Carvões	16
I.6. Carvões Brasileiros	18
I.6.1. Classificação	18
I.6.2. Reservas	20
I.6.3. Produção	23
I.6.4. Usos	24
I.7. Tecnologia de Aproveitamento	27
I.7.1. Combustão	27
I.7.1.1. Combustão em Grelhas	28
I.7.1.2. Combustão sob forma pulverizada	28
I.7.1.3. Combustão em leito fluidizado	29
I.7.2. Conversão do Carvão	29
I.7.2.1. Gaseificação	29
I.7.2.2. Carbonificação	31
I.7.2.3. Liquefação	31
I.7.2.3.1. Liquefação direta	32
I.7.2.3.2. Liquefação indireta	33

II.	PARTE EXPERIMENTAL	34
II.1.	Preparação das Amostras	34
II.2.	Espectroscopia de Infra-vermelho do Carvão ..	35
II.2.1.	Histórico	35
II.2.2.	Preparação das Amostras	36
II.2.3.	Execução Experimental	37
II.3.	Análise Imediata	40
II.3.1.	Umidade	40
II.3.2.	Matérias Voláteis	41
II.3.3.	Cinzas	41
II.3.4.	Carbono Fixo	42
II.4.	Análise Elementar	43
II.4.1.	Carbono e Hidrogênio	43
II.4.2.	Enxofre	44
II.4.3.	Oxigênio e Nitrogênio	45
II.5.	Hidrogenação	45
II.6.	Determinação dos Fatores de Correção para Cro matografia de Gás	49
II.6.1.	Fatores de Correção para Detector de Conductividade Térmica	52
II.6.2.	Fatores de Correção para Detector de Ionização de Chama	55
II.7.	Coleta da Fração Gasosa	58
II.7.1.	Análise da Fração Gasosa	62
II.8.	Extração da Fração Líquida	64
II.8.1.	Análise da Fração Líquida	66
III.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
III.1.	Espectroscopia de Infra-vermelho dos Carvões	68
III.1.1.	Atribuição das Frequências de Vibra ção aos Grupos Substituintes	69

III.1.2. Hidrogênio Alifático e Aromático ..	70
III.1.3. Bandas de Absorção Mineral	71
III.2. Análise Imediata	72
III.3. Análise Elementar	73
III.4. Hidrogenação	74
III.5. Fração Gasosa	84
III.5.1. Efeitos das Variáveis Temperatura, Pressão e Tempo de Reação na Dis- tribuição e no Rendimento dos Pro- dutos Gasosos	87
III.5.1.1. Efeitos da Temperatura .	87
III.5.1.2. Efeitos da Pressão	89
III.5.1.3. Efeitos do Tempo de Rea- ção	91
III.5.2. Efeitos da Adição de Cinzas	93
III.6. Fração Líquida	94
III.6.1. Efeitos das Variáveis Temperatura, Pressão e Tempo de Reação na Dis- tribuição e no Rendimento dos Pro- dutos Líquidos	95
III.6.1.1. Efeitos da Temperatura .	95
III.6.1.2. Efeitos da Pressão	96
III.6.1.3. Efeitos do Tempo de Rea- ção	96
III.6.2. Efeitos da Adição de Cinzas	97
CONCLUSÕES	98
APÊNDICE 1	100
APÊNDICE 2	107
BIBLIOGRAFIA	110

ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ASTM - "American Society for Testing and Materials".
- bs - base seca.
- bslc - base seca livre de cinzas.
- BTX - benzeno, tolueno e xilenos.
- CIP - Comitê Internacional de Petrografia dos Carvões.
- CRM - Companhia Riograndense de Mineração.
- dct - detector de condutividade térmica.
- dic - detector de ionização de chama.
- dmmf - "dry mineral matter free" - base seca livre de matéria mineral.
- EDS - Exxon Donor Solvent.
- eq - equação.
- exp - experiência.
- EUA - Estados Unidos da América do Norte.
- fc - fator de correção.
- FUCS - Fundação Universidade de Caxias do Sul.
- HAP - hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.
- I - inertinita.
- LR - luz refletida.
- mV - milivolt.
- rmr - resposta molar relativa.
- rom - "run of mine".
- SRC - "Solvent Refined Coal".
- V - vitrinita.

ILUSTRAÇÕES

1 - Modelo molecular de um carvão sub-betuminoso (maceral vitrinita)	10
2 - Molécula de carvão betuminoso	11
3 - Localização das jazidas de carvão nos Estados da Região Sul do Brasil	22
4 - Reator de hidrogenação e instrumentação de controle ..	47
5 - Fluxograma da hidrogenação	48
6 - Ampola de condensação dos gases e cromatógrafo	59
7 - Sistema de coleta da fração gasosa	61
8 - Extração dos produtos líquidos da hidrogenação	65
9 - Composição da fração gasosa para carvões hidrogenados a 100 bar, 470°C, durante 180 minutos	85
10 - Variação da composição da fração gasosa com a temperatura, mantendo-se constantes a pressão inicial (100 bar) e o tempo de reação (180 min)	88
11 - Variação da composição da fração gasosa com a pressão inicial, mantendo-se constantes a temperatura (470°C) e o tempo de reação (180 min)	90
12 - Variação da composição da fração gasosa com o tempo de reação, mantendo-se constantes a temperatura (470°C) e a pressão inicial (100 bar)	92

QUADROS

1 - Nomenclatura dos macerais das hulhas e dos linhitos ...	6
2 - Microlitotipos	8

TABELAS

1	- Porcentagem dos constituintes fundamentais da madeira e do carvão, em base seca	4
2	- Limites típicos de composição das cinzas para carvões betuminosos e do Rio Grande do Sul	15
3	- Porcentagens médias de macerais em carvões do tipo Gondwânico	19
4	- Classificação dos carvões do Rio Grande do Sul segundo o Sistema Internacional e a ASTM	20
5	- Reservas de carvão das bacias do Sul do Brasil	21
6	- Produção brasileira de carvão "run of mine"	24
7	- Consumo de carvão nas usinas termoelétricas do Rio Grande do Sul	25
8	- Consumo aparente de carvão mineral, segundo a utilização - 1977 - 79	26
9	- Posições e atribuições das bandas nos espectros de infra-vermelho para carvão Candiota, cinzas do carvão Candiota, caulim e sílica	39
10	- Respostas molares relativas de substâncias-padrão para dct	53
11	- Fatores de correção para a fração gasosa	55
12	- Respostas molares relativas de substâncias-padrão para dic	56
13	- Fatores de correção para a fração líquida	58
14	- Análise imediata de carvões brasileiros e norte-americanos	72
15	- Análise elementar de carvões brasileiros e norte-americanos	74

16 - Condições das experiências, porcentagens de cinzas e porcentagens de extração	76
17 - Porcentagens de extração da fração líquida para clorofórmio e benzeno	81

INTRODUÇÃO

Com a deflagração da denominada "crise do petróleo" na década de 70, o interesse e a pesquisa de fontes alternativas de energia sofreram novo impulso em vários países.

O carvão mineral é o substituto natural do petróleo, quer como energético, quer como fonte de matérias-primas; no Brasil, este produto, até então pouco estudado e com aproveitamento restrito, passou a receber maior atenção tanto dos órgãos ligados à política energética, quanto de instituições de pesquisa.

A Universidade Estadual de Campinas, através de seu Instituto de Física, criou em 1975 um Grupo de Energia, voltado ao estudo e à pesquisa de fontes alternativas de energia, destinando uma de suas linhas de pesquisa ao estudo do carvão mineral brasileiro.

O presente trabalho, desenvolvido dentro desse Grupo de Energia, não tem a pretensão de ser conclusivo; busca, antes, ser uma colaboração que venha trazer mais luz sobre as características e o comportamento do carvão nacional, de sorte a melhor orientar o seu aproveitamento.

No Brasil, as reservas carboníferas, avaliadas em mais de 20 (vinte) bilhões de toneladas, concentram-se na Região Sul, sendo que o Rio Grande do Sul detém 80% dessas reservas. O carvão nacional apresenta elevado teor de matérias minerais (cerca de 50%), exigindo o desenvolvimento de tecnologias adaptadas a essa peculiaridade.

O trabalho aqui apresentado fornece, inicialmente, informações a respeito da origem e formação do carvão mineral, bem

como de sua composição; a seguir, descreve as experiências a que foram submetidos os carvões estudados e os resultados obtidos.

Na pesquisa, utilizou-se três carvões nacionais, mais especificamente do Rio Grande do Sul, e três carvões norte-americanos, os quais apresentam baixo teor de matéria mineral e já foram amplamente estudados. Preliminarmente, efetuaram-se análises elementares e imediatas dos seis carvões e estudos de caracterização de suas estruturas, através da espectroscopia de infra-vermelho. Posteriormente, buscou-se avaliar o comportamento dos três carvões nacionais, quando submetidos à hidrogenação direta a elevadas temperaturas e pressões, comparando-o ao dos três carvões norte-americanos submetidos às mesmas condições experimentais.

I. CARVÃO MINERAL

I.1. Origem e Formação

Aceita-se hoje, universalmente, que o carvão mineral provém de vegetais depositados em ambientes sub-aquáticos ou não, e soterrados nas eras pré-históricas, os quais foram alterados durante milênios por agentes físicos e químicos¹. Durante essas transformações, ocorreram eliminação de água, de matéria volátil e modificações na estrutura original dos vegetais.

A transformação da matéria vegetal em carvão, denominada carbonificação ou hulhificação, compreende dois processos: diagênese e metamorfismo². A diagênese, que ocorre em condições brandas, isto é, temperatura e pressão normais, próximas à superfície terrestre, consiste numa carbonificação química, ou seja, ação bacteriana sobre os vegetais, com a formação de turfa, terminando no estágio de linhito tenro.

O metamorfismo, que conduz à formação de hulha e antracito, envolve uma carbonificação geoquímica, na qual as pressões e temperaturas elevadas exercem grande influência sobre o grau de hulhificação ou "rank" dos carvões.

A hulhificação envolve as seguintes etapas na transforma-

ção dos vegetais: matéria-vegetal — turfa — linhito — carvão ou hulha — antracito; ela é, portanto, uma função de tempo decorrido, da temperatura e da pressão.

Ao avançar na série turfa - antracito, há um enriquecimento no teor de carbono e uma diminuição na porcentagem de oxigênio e hidrogênio, como pode ser observado na tabela 1.

TABELA 1 - Porcentagem dos constituintes fundamentais da madeira e do carvão, em base seca

MATERIAL	CONSTITUINTES (% em base seca)		
	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio
Madeira	50	6	42
Turfa	55 - 60	6	34 - 39
Linhito	67 - 78	5	17 - 28
Carvão ou Hulha	80 - 90	5	4,5 - 15
Antracito	96	2	2

FONTE - Contribuição ao Estudo dos Principais Recursos Minerais do Rio Grande do Sul - CRM - 1978.

As propriedades físicas e químicas mudam como consequência do "rank" dos carvões; assim, a refletância varia continuamente, seguindo a aromaticidade da molécula; os linhitos possuem grupos carboxílicos, os betuminosos não; a densidade aumenta na série turfa - antracito³.

1.2. Constituintes Petrográficos

A análise petrográfica de um carvão mineral define seus

constituíntes em termos macro e microscópicos. Ao observar-se um carvão mineral a olho nu, constata-se que o mesmo é heterogêneo, isto vale dizer, é constituído por diversos componentes denominados litotipos, palavra que significa "tipos de rochas". Tais litotipos recebem o nome de vitrênio, clarênio, durênio e fusênio.

O vitrênio tem o aspecto liso, brilhante. Seus constituintes principais são as resinas e hidrocarbonetos (ricos em hidrogênio) e ulmins (pobre em hidrogênio).

O clarênio forma a parte semibrilhante dos carvões, e é constituído por esporos, grãos de pólen e cutícula.

O durênio, de aspecto granular, é fosco, sendo às vezes rico em esporos.

O fusênio, que constitui os leitos foscos, é composto de fibras altamente carbonizadas, impregnadas com ulmins. É o único constituinte que mancha os dedos.

Um carvão mineral com predominância de fusênio tem tendência acentuada em quebrar e formar finos.

Enquanto os constituintes macroscópicos dos carvões são denominados litotipos, os constituintes microscópicos elementares dos carvões recebem o nome de macerais, analogamente aos minerais nas rochas; isto é, assim como as rochas são constituídas por minerais, os carvões o são por macerais.

O estudo petrográfico do carvão baseia-se nas propriedades dos macerais.

No quadro 1 encontra-se a nomenclatura dos macerais das hulhas e dos linhitos, oficializada pelo Comitê Internacional de Petrografia dos Carvões CIP:

QUADRO 1 - Nomenclatura dos macerais das hulhas e dos linhitos

MACERAI DAS HULHAS L.R.		MACERAI DOS LINHITOS L.R.				
SUBMACERAL	MACERAL	GRUPO	SUBGRUPO	MACERAL	SUBMACERAL	
Telinita 1	Telinita	Vitrinita	Humotelinita	Textinita		
Telinita 2				Ulminita	Textu ulminita Eu ulminita	
Gelocolinita				Humocolinita	Gelinita	Porigelinita Levigelinita
Cesmocolinita	Colinita				Corpohuminita	Flobafinita Pseudoflobafinita
Celocolinita		Huminita	Humodetrinita	Atrinita		
Corpocotinita	Vitrodetrinita			Densinita		
	Esporinita	Liptinita		Esporinita		
	Cutininita			Cutininita		
	Resininita			Suberinita		
	Algininita			Resininita		
	Liptodetrinita			Algininita		
	(Bitumininita)*			Liptodetrinita		
	(Fluorinita)*			Clorifinita		

(continua)

(conclusão)

MACERAIS DAS HULHAS L.R.			MACERAIS DOS LINHITOS L.R.			
SUBMACERAL	MACERAL	GRUPO	GRUPO	SUBGRUPO	MACERAL	SUBMACERAL
	(Exudatinita)*				(Bituminita) * (Fluorinita) * (Exudatinita)*	
Sirofusinita Degradofusi- nita	Fusinita Semi fusinita Macrinita Micrinita Esclerotini- ta	Inertinita	Inertinita		Fusinita Semi fusinita Macrinita Esclorofini- ta Inertodetri- nita	

* Tempo em discussão na CIP.

Em função de suas propriedades óticas, físico-químicas e tecnológicas, os macerais estão reunidos em três grandes grupos, tanto no caso dos linhitos, como no das hulhas: vitrinita, exinita e inertinita, para as hulhas; huminita, liptinita e inertinita, para os linhitos.

Os microlitotipos, possíveis de determinar através da microscopia, são associações de macerais, podendo ser homogêneos (macerais de uma mesma família) ou heterogêneos.

As propriedades dos microlitotipos correspondem às dos macerais que os compõem.

No quadro 2 é apresentada uma relação dos microlitotipos.

QUADRO 2 - Microlitotipos

MICROLITOTIPOS	GRUPO DE MACERAIS
Vitrinita	Vitrinita
Esporita ou Liptita	Exinita ou Liptinita 95%
Fusita	Inertinita salvo Micrinita
Clarita	Vitrinita + Exinita
Durita	Inertinita + Exinita
Virtita	Vitrinita + Inertinita
Duro Clarita	Vitrinita + Exinita + Inertinita (V > I)
Claro Durita	Inertinita + Exinita + Vitrinita (I > V)

Em virtude das propriedades tecnológicas dos carvões estarem associadas aos macerais que os constituem, faz-se, a seguir, breve resumo das características desses macerais descritos por Nahuys⁴.

A vitrinita, ou "carvão brilhante", é o maceral mais con-

sistente em suas propriedades, podendo ser isolada facilmente para estudo; em carvões com mais de 25% de matérias voláteis, é facilmente hidrogenável, devido ao seu teor de hidrogênio, além de possuir elevado poder coqueificante.

A exinita, constituída principalmente por esporos e cutículas, é o material mais rico em matérias voláteis, alcatrão e hidrocarbonetos, o de maior poder de inchamento, o menos moável. Enquanto a exinita constitui-se na fração mais leve ($d=1$), a inertinita é a fração mais densa ($d=1,5$) e a menos rica em matérias voláteis, apresentando alto teor de carbono e baixo de hidrogênio. Gray e Goosen⁵ acreditam que alguns dos componentes da inertinita (semifusinita, por exemplo) apresentam baixa atividade em aglomeração e liquefação.

I.3. Estrutura do Carvão

Embora constituído basicamente de carbono, o carvão é completamente diferente do grafite e do diamante, pois, além do carbono, hidrogênio e oxigênio, sua estrutura envolve outros elementos, tais como o enxofre, nitrogênio e elementos-traço, que podem estar ligados entre si de várias maneiras. Ainda, sempre associados ao carvão e em proporções variáveis, encontram-se a água e minerais.

Vários modelos têm sido propostos para representar a estrutura química do carvão, baseados em estudos físicos-químicos e técnicas espectrográficas; contudo, nenhum deles é aceito como definitivo, pois além de sua complexidade natural, a estrutura varia de um carvão para outro. A título de ilustração, nas figuras 1 e 2, são mostrados dois modelos de estruturas sugeridas por Given e Wiser para o carvão mineral.

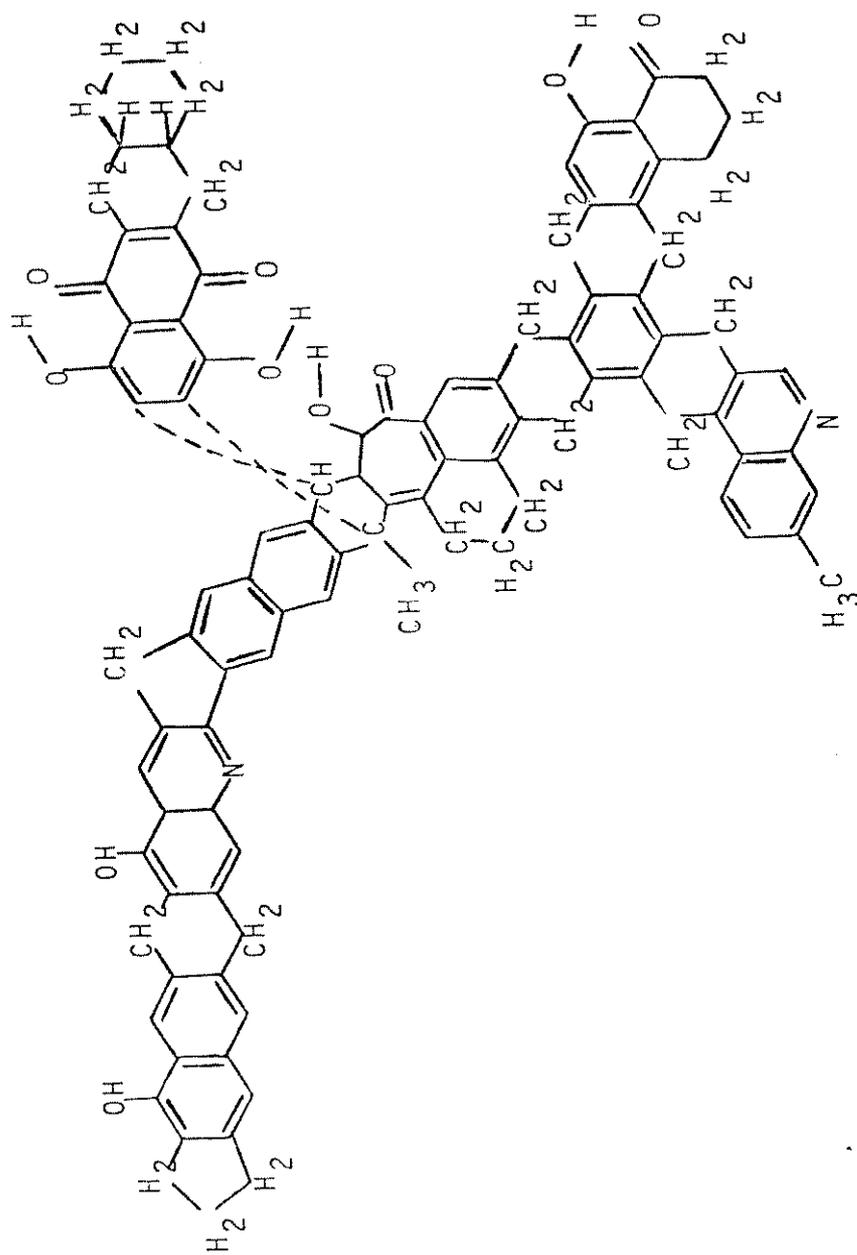


Fig.1 - Modelo molecular de um carvão sub-betuminoso
(maceral vitrinita)

(GIVEN P. H., COLLEGE OF MINERAL INDUSTRIES, PENN. STATE, 1959)

Os constituintes das moléculas de carvão são basicamente unidades aromáticas policíclicas, de vários tamanhos, e com uma grande variedade de grupos funcionais, havendo grandes evidências de pontes metilênicas curtas entre as unidades aromáticas³.

A aromaticidade do carvão pode ser deduzida a partir da técnica de espalhamento de raios X; de acordo com essa técnica, 50 a 90% dos átomos de carbono estão presentes em sistemas aromáticos com 1 a 5 anéis benzênicos fundidos por camada, em carvões de baixo conteúdo de matérias voláteis³.

Os resultados dos estudos com raios X também permitem definir as estruturas dos carvões em termos do "rank"⁶:

- carvões de baixo "rank" apresentam estrutura aberta de poucas camadas, orientadas ao acaso e com ligações cruzadas;

- em carvões de "rank" médio, predomina uma estrutura com poucas ligações cruzadas e grau moderado de orientação, além de porosidade reduzida;

- os carvões de alto "rank" caracterizam-se por estruturas de várias camadas, com alto grau de orientação e sistema de poros orientados.

Do mesmo modo que se desconhece em que formas o enxofre orgânico ocorre no carvão, também não se sabe, com segurança, de que maneira o enxofre se distribui ao longo dos diferentes grupos funcionais; situação similar ocorre com o nitrogênio. Contudo, a constatação de compostos heterocíclicos no alcatrão do carvão e a retenção do enxofre e nitrogênio no coque, permitem supor que esses elementos ocorram nas estruturas aromáticas condensadas, podendo parte estar presente sob forma de grupos - NH, SH ou S - S.

Existem evidências físicas e químicas de que a maior parte do oxigênio, nos carvões betuminosos, encontra-se sob a for-

ma de grupos carbonílicos e hidróxi-fenólicos, em proporções aproximadamente iguais, o restante estando em grupos éter ou sistemas de anéis heterocíclicos⁶.

I.4. Matéria Mineral do Carvão

Durante a deposição da matéria vegetal que deu origem ao carvão, ocorreram deposições de material inorgânico (quartzo, argila, carbonatos, etc.), carreados pela água para as regiões de acumulação dos vegetais; além do material inorgânico originado dessa forma, o carvão apresenta outra pequena fração de matéria mineral considerada inerente, a qual provém dos constituintes orgânicos das plantas que originaram o carvão¹.

A matéria mineral presente num carvão pode se considerada extrínseca ou intrínseca, conforme haja ou não possibilidade de removê-la através de um processo de beneficiamento, tal como lavagem e flotação.

Os carvões brasileiros utilizados na siderurgia devem ser submetidos a um processo de beneficiamento, com o objetivo de reduzir parte de seu elevado conteúdo de matéria mineral. A eficiência deste processo é baixa; no caso particular do carvão de Charqueadas, utilizado pela indústria siderúrgica "Aços Finos Piratini", a recuperação da fração metalúrgica é da ordem de 30%. O carvão Candiota apresenta eficiência ainda menor⁷.

As cinzas constituem-se no resíduo proveniente da combustão do carvão, e originam-se da matéria inorgânica que acompanha o carvão.

Na composição química das cinzas, incluem-se sílica (SiO_2),

alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), componentes em menor porcentagem, como óxidos de sódio, potássio e titânio (Na_2O , K_2O e TiO_2), óxidos de enxofre e mais de três dezenas de outros componentes.

Embora os constituintes das cinzas sejam descritos como óxidos, eles ocorrem, nas cinzas, como uma mistura de silicatos, óxidos e sulfatos, com quantidades menores de outros compostos.

Os silicatos têm sua origem nos argilo minerais. A principal fonte de óxido de ferro é a pirita, a qual, na combustão, produz óxido de ferro (III) e óxido de enxofre.

Os óxidos de cálcio e magnésio resultam da decomposição dos carbonatos.

A composição química das cinzas varia amplamente de carvão para carvão, de mina para mina, e até mesmo dentro de uma mesma mina há variações, conforme o local onde é coletada a amostra. Sua composição dependerá, além disso, das condições em que é feita a combustão do carvão, do fato deste ter sofrido, ou não, algum tratamento prévio, e do tipo de coletor utilizado para recuperar as cinzas.

Na tabela 2 compara-se a variação na composição das cinzas provenientes de carvões do tipo betuminoso, de diferentes procedências, e de carvões do Rio Grande do Sul (alguns autores os classificam como sub-betuminosos).

TABELA 2 - Limites típicos de composição das cinzas de carvões betuminosos e do Rio Grande do Sul

CONSTITUINTES (% em peso)	CARVÕES BETUMINOSOS			CARVÕES R.S.
	N. Americano	Inglês	Alemão	
SiO ₂	20 - 60	25 - 50	25 - 45	52 - 71
Al ₂ O ₃	10 - 35	20 - 40	15 - 21	20 - 30
Fe ₂ O ₃	5 - 35	0 - 30	20 - 40	3 - 17
CaO	1 - 20	1 - 10	2 - 40	0,5 - 2,4
MgO	0,3 - 4	0,5 - 5	0,5 - 1	0,4 - 0,9
TiO ₂	0,5 - 2,5	0 - 3	...	0,7 - 1,2
Na ₂ O + K ₂ O ...	1 - 4	1 - 6	...	1,1 - 2,5
SO ₃	0,1 - 12	1 - 12	4 - 12	<0,1 - 2,0

FONTES - Chemistry of Coal Utilization, Lowry ed. - 1963.

- Contribuição ao Estudo dos Principais Recursos Minerais do Rio Grande do Sul, CRM - 1978.
- Carvões Minerais do Brasil, CIENTEC - 1980.
- Estudo de Utilização da Cinza de Carvão para Produção de Materiais Construtivos, Relatório Interno - FUCS - 1980.

Observa-se que a porcentagem de variação dos constituintes das cinzas dos carvões do Rio Grande do Sul é menor que a dos carvões betuminosos.

Deve-se salientar que, enquanto os carvões europeus e norte-americanos "run of mine" (rom) apresentam conteúdo de matéria mineral não superior, em média, a 10%, os carvões brasileiros possuem, em média, 50% em peso de matéria mineral. O carvão brasileiro merece, portanto, atenção especial, e estu-

dos que indiquem os processos que melhor se adaptem à essa particularidade..

É digno de nota o estudo desenvolvido pela Fundação Universidade de Caxias do Sul-RS, visando ao aproveitamento das cinzas volantes produzidas pela combustão de carvões minerais pulverizados na usinas termoelétricas do Rio Grande do Sul.

Tal pesquisa conduziu à obtenção de um material construtivo de baixo custo e com propriedades, em vários aspectos, superiores às de materiais construtivos tradicionais⁸.

Embora, segundo Schneider², os minerais presentes no carvão (quartzo, micas, sulfetos de ferro, carbonatos, etc) prejudiquem ou dificultem a coqueificação, hidrogenação e gaseificação dos carvões, estudos recentes têm demonstrado a atividade catalítica que certos minerais presentes no carvão, particularmente compostos de ferro do tipo limonitas, piritas e magnetitas exercem, quando este é submetido à hidrogenação⁹.

I.5. Classificação dos Carvões

As primeiras tentativas de classificação dos carvões basearam-se nas análises elementares, isto é, nas proporções de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes no carvão, sendo a classificação de Seyler¹⁰ uma das classificações historicamente mais notáveis.

As análises imediatas, por incluírem a determinação da proporção de matéria volátil e do poder calorífico dos carvões, parâmetros de importância prática em relação a seu emprego, têm sido utilizadas para estabelecer sistemas de classificação de carvões, quer isoladamente, quer em combinação com análises

elementares. Assim, a classificação da "American Society for Testing and Materials" (ASTM) está baseada na análise imediata e utiliza matéria volátil ou carbono fixo (que é a diferença entre 100 e a porcentagem de matéria volátil, quando o cálculo é feito em base seca, livre de cinzas) para carvões de "rank" elevado, e utiliza o poder calorífico do carvão úmido (carvão isento de matéria mineral) para carvões de baixo "rank" e contendo elevadas proporções de umidade.

Na Inglaterra, a classificação dos carvões está baseada nos seguintes parâmetros:

- matéria volátil calculada em base seca, livre de matéria mineral (dmmf);
- propriedades coqueificantes determinadas pelo ensaio de Gray-King.

Embora os sistemas de classificação baseados nas análises elementares e imediatas se mostrem adequados para carvões de um país, são inadequadas, quando aplicados a carvões de outros países. Portanto, todas as correlações entre classificações que utilizem grupos de propriedades médias, tais como poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo, ou composição elementar, podem ser, no máximo, aproximações, e não devem ser consideradas como base para um bom sistema de classificação.

A natureza de um carvão, segundo o Sistema Internacional para Classificação dos Carvões, pode ser representada por um número composto de três algarismos¹¹:

- o primeiro, que indica a classe do carvão, é determinado pelo conteúdo de matéria volátil, até 33% (base seca, isenta de cinzas) e pelo poder calorífico (produto úmido, isento de cinzas) para carvões acima de 33% de matéria volátil;
- o segundo, que indica o grupo do carvão, é determinado

pelo poder ou propriedades aglutinantes;

- o terceiro indica o subgrupo, sendo determinado através do poder ou propriedades coqueificantes.

Outros sistemas de classificação utilizam medidas de reflectância do carvão, ou seja, relação entre a intensidade da luz refletida e da luz incidente sobre a amostra, sendo que o poder refletor da vitrinita é o melhor método possível para determinar o grau de carbonificação, portanto, o grau de evolução dos carvões^{12,13}.

I.6. Carvões Brasileiros

I.6.1. Classificação

As jazidas carboníferas brasileiras pertencem ao vasto e antigo continente do Gondwana, que reunia, na época permiana, os territórios da América do Sul, África do Sul, Índia, Austrália e Antártica^{4,14}.

Os carvões do tipo gondwânico apresentam, como característica mais evidente, um elevado teor de minério intimamente misturado com a matéria carbonosa, o que se traduz numa baixa eficiência dos processos de beneficiamento gravimétricos tradicionais, baseados na diferença de densidade entre o carvão e a matéria mineral⁷.

Outra característica comum destes carvões é sua composição petrográfica: eles possuem elevados conteúdos de macerais vitrinita e inertinita e baixo conteúdo de exinita, como pode ser constatado na tabela 3.

TABELA 3 - Porcentagem médias de macerais em carvões do tipo Gondwânico

CARVÕES	MACERAIS (%)		
	Vitrinita	Exinita	Inertinita
<u>Brasil</u>			
Candiota	60,2	10,4	28,4
Charqueadas	88,8	4,5	6,7
Leão-Butiá	53,2	14,1	32,7
<u>África do Sul</u>			
OFS	30,6	3,6	65,8
Utrecht	38,6	4,3	57,1
Wit Banck	69,5	7,6	22,7
<u>Índia</u>			
North Assam	87,6	2,8	9,6

FONTES - Gray, D.L. Goosen, E. - (Ref. 5).

- Tese de Mestrado de Díaz, J.V. - FEC - UNICAMP.

Observa-se que a porcentagem de exinita não atinge 15% nos carvões indicados na tabela acima, contrastando com os carvões europeus, os quais apresentam elevado teor de vitrinita e exinita.

O valores do poder refletor médio da vitrinita permitem classificar a maior parte do carvão do Rio Grande do Sul como Sub-betuminoso A e B, sendo a maioria das camadas enquadradas dentro do "rank" de Betuminoso Alto Volátil C (Sub-betuminoso A), de acordo com a classificação norte americana (ASTM), e "Glanzbraunkohle" e "Flammkohle" de acordo com a classificação alemã¹⁴.

Na tabela 4 encontram-se os resultados de dois sistemas de classificação aplicados aos carvões do Rio Grande do Sul.

TABELA 4 - Classificação dos carvões do Rio Grande do Sul, segundo o Sistema Internacional e a ASTM

CARVÃO	CLASSIFICAÇÃO	
	Internacional	ASTM
Candiota	900	2 Sub-betuminoso B
Charqueadas	900	2 Sub-betuminoso A
Leão-Butiá	800	2 Sub-betuminoso A

FONTE - Boletim nº 40 - CIENTEC - 1967.

Conforme indicado na tabela acima, ao carvão Candiota, por exemplo, classificado por Nahuys e Câmara¹¹ utilizando o Sistema Internacional, é atribuído o número 900. Para atribuir-lhe a classe 9, basearam-se no seu poder calorífico de 5579 cal/g (produto úmido, isento de cinzas) visto seu conteúdo de matérias voláteis (produto seco isento de cinzas) ser superior a 33%; tal carvão apresenta ainda índice de inchamento (poder coqueificante) e de aglutinação nulos¹¹.

I.6.2. Reservas

As jazidas carboníferas do Brasil situam-se principalmente na região sul, sendo que no Estado do Rio Grande do Sul concentram-se as maiores reservas do país, como indicado na Tabela 5.

TABELA 5 - Reservas de carvão nas bacias do Sul do Brasil

ESTADOS	BACIAS CARBONÍFERAS	RESERVAS TOTAIS (em milhões de ton.)
Rio Grande do Sul .	Candiota	8 000,00
	Iruí	1 829,70
	Leão-Butiã	1 660,00
	Charqueadas	1 560,70
	Gravataí	1 000,00
SUBTOTAL		14 050,40
Santa Catarina	Camadas Barro Branco, Irapuã e Bonito	1 705,26
	SUBTOTAL	1 705,26
Paraná	Rio do Peixe	40,00
SUBTOTAL		40,0
TOTAL		15 795,66

FONTE - Schneider - 1978.

Em virtude de novas prospecções realizadas, as reservas atingem atualmente 20 bilhões de toneladas, das quais, cerca de 80% concentram-se no Rio Grande do Sul⁷.

Estimativas recentes das jazidas descobertas em Osório, RS, indicam 2,5 bilhões de toneladas de carvão metalúrgico com teor médio de cinzas em torno de 18%, o que permite classificar tal carvão como de "boa qualidade" para fins industriais e de exportação¹⁵.

A figura 3 indica a localização das jazidas e ocorrência de carvão nos três Estados da região Sul do Brasil.

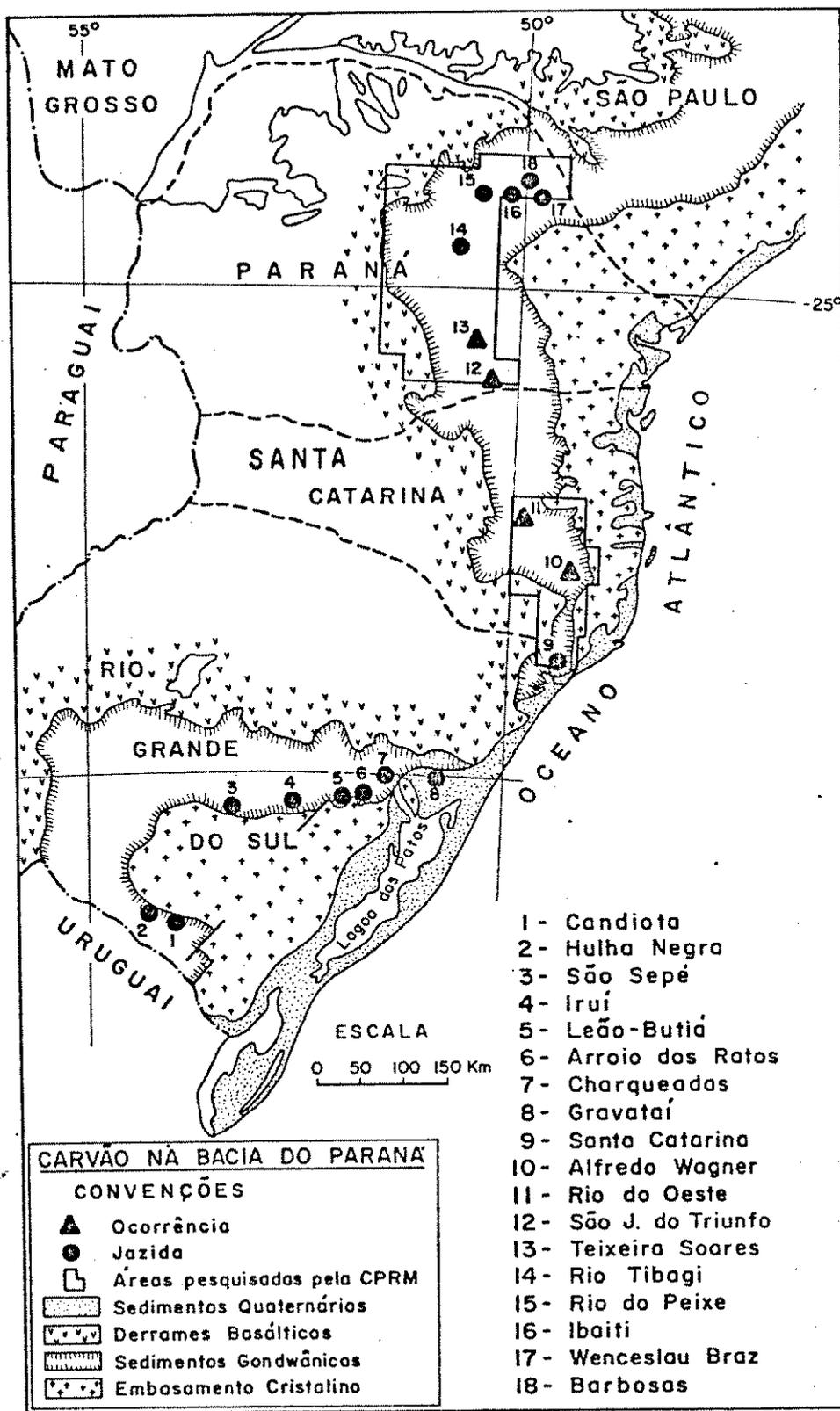


Fig. 3 - Localização das jazidas de carvão nos Estados da Região Sul do Brasil.

Também existem jazidas além de no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, em São Paulo e indícios de carvão em Minas Gerais, Amazonas, Pará, Goiás, Piauí e Maranhão⁴.

I.6.3. Produção

O carvão, no Rio Grande do Sul, distribui-se em um número variável de camadas, cuja espessura apresenta grande variação, não atingindo, normalmente, mais de 2 m, exceção feita à camada Candiota (inferior + superior) que chega a mais de 4 m de espessura¹⁴.

Embora o número de camadas de carvão nas bacias carboníferas do Rio Grande do Sul possam atingir em torno de uma dezena, somente uma ou duas dessas camadas são mineradas por jazida, atualmente.

As três jazidas atualmente mineradas no Estado são as de Candiota, Leão-Butiã e Charqueadas, sendo prevista a expansão da mineração nessas áreas e a abertura de novas minas em Gravataí, Iruí e Seival (Bacia da Candiota), Durasnal e Chico Lomã¹⁴.

Dados relativos à produção brasileira de carvão encontram-se na tabela 6.

TABELA 6 - Produção brasileira de carvão "run of mine"

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	QUANTIDADE PRODUZIDA (t)		
	1977	1978	1979
BRASIL	10 045 302	11 816 259	13 942 867
Paraná	286 317	317 939	327 495
Santa Catarina .	8 430 019	9 591 223	11 637 616
Rio Grande do Sul .	1 328 966	1 907 097	1 977 756

FONTE - Anuário Estatístico do Brasil - IBGE - 1980.

Observa-se que, embora o Rio Grande do Sul seja detentor das maiores reservas de carvão, sua produção correspondeu, em 1979, a menos de 15% da produção nacional.

A baixa produção do Estado do Rio Grande do Sul justifica-se, principalmente, pela qualidade dos carvões gaúchos (não são coqueificáveis - exceção feita às reservas recentemente descobertas em Osório - o que os exclui da siderurgia clássica), e pelo seu emprego — basicamente geração de termoeletricidade — enquanto que os carvões de Santa Catarina são utilizados principalmente na produção de coque e geração de termoeletricidade.

1.6.4. Usos

O carvão produzido no Rio Grande do Sul destina-se, quase que totalmente, à queima nas três usinas termoelétricas gaúchas, para geração de eletricidade (tabela 7). Parte do carvão produzido é utilizado na siderurgia, através da redução direta SL/RN, pela Aços Finos Piratini (carvão Charqueadas), e co-

mo combustível substituto dos derivados de petróleo em indústrias de fins diversos (fábricas de cimento, principalmente).

TABELA 7 - Consumo de carvão nas usinas termoelétricas do Rio Grande do Sul

USINA	MINA	CARVÃO (t/ano)
Pte. Médici - Bagé	Candiota	720 000
Charqueadas	Charqueadas-Recreio	350 000
São Jerônimo	Leão	200 000

FONTE - Companhia Riograndense de Mineração - 1978.

A ampliação da Usina Presidente Médici, cuja conclusão está prevista para o final de 1982, elevará a capacidade de geração elétrica daquela usina de 126 Mw para 446 Mw, aumentando o seu consumo de carvão para 2.800.000 t/ano.

Santa Catarina, por possuir carvão coqueificável (camada Barro Branco, com recuperação de 15 a 20% de carvão metalúrgico) destina sua produção principalmente à siderurgia e à geração de termoeletricidade.

Em 1979, o maior consumo de carvão nacional verificou-se na geração de eletricidade (cerca de 46%), destinando-se parte da produção às indústrias de fins diversos e siderurgia, cujo consumo foi de 27% e 26%, respectivamente (tabela 8).

TABELA 8 - Consumo aparente de carvão mineral, segundo a utilização — 1977 - 79

ESPECIFICAÇÃO	ANOS	CONSUMO (t)				
		TOTAL	Tipo de Carvão			Vapor
			Metalúrgico		Estrangeiro	
			Nacional			
Total	1977	6 468 446	1 016 283	3 548 489	1 903 674	
	1978	7 469 760	1 016 933	3 560 037	2 892 790	
	1979	8 611 381	1 233 415	3 924 164	3 453 802	
Estradas de Ferro	1977	32 299	-	-	-	32 299
	1978	38 996	-	-	-	38 996
	1979	38 335	-	-	-	38 335
Indústrias de fins diversos	1977	359 409	-	-	-	359 409
	1978	295 450	-	-	-	295 450
	1979	1 271 343	-	-	-	1 271 343
Termoeletricidade	1977	1 511 966	-	-	-	1 511 966
	1978	2 558 344	-	-	-	2 558 344
	1979	2 144 124	-	-	-	2 144 124
Siderurgia	1977	4 565 772	1 016 283	3 548 489	-	-
	1978	4 576 970	1 016 933	3 560 037	-	-
	1979	5 157 579	1 233 415	3 924 164	-	-

FONTE - Anuário Estatístico do Brasil - IBGE - 1980.

A tabela 8 indica consumo aparente, pois parte do carvão utilizado na geração de eletricidade é denominado carvão - vapor, que se constitui no rejeito do carvão beneficiado destinado à siderurgia.

I.7. Tecnologia de Aproveitamento

O carvão diferencia-se do petróleo, basicamente, por apresentar uma relação hidrogênio/carbono menor que este e possuir teores variáveis de matéria mineral associada à matéria carbonosa, além de apresentar-se sob forma sólida. Tais características são importantes na definição das tecnologias de aproveitamento do carvão mineral, quer visem a utilizá-lo como matéria-prima industrial, quer como redutor siderúrgico, quer visem a transformá-lo em formas de energia, como energia elétrica e vapor, ou em vetores energéticos, como derivados do petróleo, gás combustível, metanol, etc.

De modo geral, o aproveitamento do carvão com fins energéticos pode ser efetuado através de duas vias:

- combustão, onde é aproveitado o calor gerado pela oxidação completa do carbono e hidrogênio presentes no carvão;
- transformação do carvão tanto em combustíveis líquidos (por liquefação, hidrogenação ou síntese a partir do gás de carvão), como em gás combustível, através de sua gaseificação.

I.7.1. Combustão

Com as tecnologias atualmente disponíveis, a combustão do carvão pode ser realizada em grelhas, sob forma pulverizada ou

ou leito fluidizado.

Os três processos permitem utilizar carvões de elevado conteúdo de matéria mineral, sendo que o sistema de leito fluidizado permite a queima de outros combustíveis sólidos, além do carvão.

1.7.1.1. Combustão em Grelhas

A combustão em grelhas utiliza pedaços de carvão de grandes dimensões, depositados sobre uma grelha, formando um leito fixo, através do qual passa o ar de combustão. Nesse processo a eficiência da combustão é baixa e o rejeito apresenta elevado conteúdo de matéria carbonosa não queimada.

1.7.1.2. Combustão sob forma pulverizada

A combustão sob forma pulverizada utiliza carvões com dimensões inferiores a 0,1 mm o que permite uma queima rápida e praticamente completa da matéria carbonosa.

O processo produz dois tipos de cinzas:

- a) cinzas volantes, as quais apresentam baixos conteúdos de matéria carbonosa (inferiores a 2% no caso das termoelétricas gaúchas) e constituem-se na fração principal (65 - 80%);
- b) cinzas úmidas ou cinzas da base, que correspondem a 20-35% do total.

As cinzas volantes, coletadas dos gases de exaustão através de ciclones ou precipitadores, são partículas pequenas, esféricas, com grande quantidade de vidro originado da sílica presente na matéria mineral, e que apresentam um diâmetro de partícula entre 0,5 e 200 micra, de cor clara a escura segundo o conteúdo de carbono.

As cinzas úmidas ou da base são coletadas na base da cal-

deira e apresentam granulometria maior que as cinzas volantes, sendo constituídas por partículas de estrutura irregular e superfície porosa.

Das três termoelétricas do Rio Grande do Sul, duas utilizam sistemas de combustão de carvão sob forma pulverizada (Usinas Presidente Médici e Charqueadas) e a terceira utiliza combustão em grelhas (Usina São Jerônimo).

I.7.1.3. Combustão em leito fluidizado

Na combustão em leito fluidizado, o carvão, de pequenas dimensões, forma um leito móvel, em cujo interior as partículas são agitadas por uma corrente de ar ou oxigênio, o que permite uma combustão praticamente total da matéria carbonosa.

A adição de calcário, quando da queima de carvão mineral em leito fluidizado, regula a emissão de enxofre para a atmosfera, retendo-o sob forma de sulfato.

I.7.2. Conversão do Carvão

Os processos de conversão do carvão visam à sua transformação em vetores energéticos ou produtos mais nobres com vasta gama de utilizações.

I.7.2.1. Gaseificação

A gaseificação do carvão que, ao contrário da combustão, consiste numa oxidação parcial e controlada da matéria carbonosa a temperaturas entre 700°C e 1.600°C, isto é, transformação do carvão em monóxido de carbono e hidrogênio, fornece como produto um combustível gasoso ou um gás para síntese,

originados da reação entre o carvão e o agente gaseificante (ar, oxigênio, gás carbônico, hidrogênio ou vapor de água). Neste processo a porosidade dos carvões é de grande importância pelo controle que exerce sobre o acesso do agente gaseificante ao carvão⁶.

Segundo as condições do processo, formam-se gases combustíveis de baixo, médio e alto poder calorífico.

O gás de baixo poder calorífico tem sua utilização limitada a um raio de 5 a 10 km da fonte produtora; pode ser empregado principalmente na geração de vapor em unidades industriais e em estações geradoras de energia elétrica¹⁶.

O gás de médio poder calorífico ou gás de síntese pode ser usado na produção de amônia, metanol, gasolina sintética, ceras, etc., ou ainda como redutor para siderurgia, e pode ser empregado até 100 km do ponto de geração.

O gás de alto poder calorífico substitui o gás natural metano em seus diversos empregos; é produzido a partir do gás de médio poder calorífico, através de reação catalítica que transforma o monóxido de carbono e hidrogênio em metano.

No que diz respeito aos carvões brasileiros, particularmente os do Rio Grande do Sul, ricos em voláteis e friáveis, portanto facilmente pulverizados, existe possibilidade de gaseificação, exceção feita ao Carvão Candiota devido a seu elevado teor de cinzas e dificuldades de beneficiamento¹⁴.

Com início de operação previsto para o final de 1982, entrou em funcionamento, em fase de testes, a Central de Gaseificação de carvão na cidade de Rio Grande - RS, produzindo gás de baixo poder calorífico a ser consumido pelas indústrias de fertilizantes, secagem de grãos e alimentos, localizadas naquela cidade. Tal central consome carvão gaúcho e tem capacidade

de produção de 25 mil metros cúbicos de gases contendo nitrogênio por hora¹⁵.

I.7.2.2. Carbonificação (pirólise)

A carbonização ou pirólise direta consiste na decomposição térmica do carvão na ausência de ar (vácuo ou atmosfera inerte), a temperaturas acima de 400°C. Visa à produção de coque, isto é, sólido que apresenta poder calorífico superior ao do carvão empregado na alimentação, porém fornece como subproduto gases e líquidos combustíveis, além de alcatrão.

Os rendimentos de alcatrão são determinados tanto pela velocidade de aquecimento como pela temperatura final atingida. Técnicas de "pirólise-relâmpago", usando carvões pulverizados, têm permitido rendimentos de alcatrão de até 30% em peso de carvão⁶.

O alcatrão possui elevados conteúdos de carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio, porém baixos conteúdos de hidrogênio, quando comparado com o petróleo, o que o torna passível de hidrogenação catalítica para produção de hidrocarbonetos líquidos semelhantes àqueles derivados do petróleo.

A carbonização, quando conduzida em presença de hidrogênio, recebe a denominação de hidropirólise, e traduz-se num incremento da quantidade de líquidos produzidos, quando comparada à pirólise direta.

I.7.2.3. Liquefação

Para transformar os hidrocarbonetos presentes no carvão em líquidos similares aos do petróleo, faz-se necessário elevar a relação hidrogênio/carbono, sendo um dos processos a

transferência de hidrogênio ao carvão. A liquefação do carvão, que conduz simultaneamente a produtos líquidos e combustíveis sólidos, pode ser direta ou indireta.

I.7.2.3.1. Liquefação direta

A liquefação direta ou hidroliquefação consiste na reação, à temperatura média e pressão elevada, de misturas carvão-hidrocarbonetos derivados do próprio processo e gases ricos em hidrogênio. A reação de hidrogenação pode ser catalisada pelos próprios constituintes das cinzas (processos pseudo-catalíticos - processo SRC) ou através de catalisadores adicionados ao processo (tecnologia nova alemã). Nessa rota de conversão, a parte de carvão que não reagiu é removida e gaseificada para produzir os hidrocarbonetos que alimentam o processo.

Outra tecnologia de liquefação direta do carvão, denominada extração por solvente doador (processo EDS), parte da reação, a pressões e temperaturas elevadas, de uma mistura de carvão com solvente doador de hidrogênio do tipo da tetralina⁶.

Os produtos líquidos são separados por fracionamento e hidrogenados cataliticamente, produzindo solvente doador que alimenta o processo e produtos líquidos na faixa do petróleo.

Um novo processo de liquefação do carvão, que vem sendo pesquisado e desenvolvido nos laboratórios de Brookhaven - EUA, consiste na hidrogenação direta do carvão por hidropirólise rápida, denominada "flash hidropirolysis"¹⁷.

Tal processo baseia-se no aquecimento rápido de partículas de carvão, em queda livre, num reator pressurizado com hidrogênio, sem uso de catalisador, o que permite fácil separa-

ção dos produtos líquidos e gasosos formados.

Segundo Gibson⁶, embora a hidrogenação, isto é, a simples adição de hidrogênio molecular a compostos insaturados forneça uma contribuição significativa à liquefação do carvão, o principal agente é a hidrogenólise - a ruptura de ligações carbono-oxigênio, carbono-enxofre e carbono-nitrogênio e saturação dos radicais formados pelo hidrogênio - visto esta ruptura ocorrer na estrutura complexa do carvão.

I.7.2.3.2. Liquefação indireta

A liquefação indireta transforma cataliticamente o gás de síntese, proveniente da gaseificação do carvão, em hidrocarbonetos líquidos (processo Fischer-Tropsch) ou metanol. Enquanto os produtos de síntese obtidos a partir da gaseificação do carvão são quase inteiramente alifáticos, os produtos obtidos por processos degradativos, como a carbonização, são predominantemente aromáticos⁶.

Atualmente existem na República Sul Africana duas plantas que, através do processo Fischer-Tropsch, transformam anualmente, 18 milhões de toneladas de carvão em 4,5 milhões de toneladas de hidrocarbonetos e produtos diversos (SASOL)¹⁴.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Preparação das Amostras

Os carvões brasileiros Candiota, Charqueadas e Leão-Butiá rom foram expedidos das minas sob forma de blocos de aproximadamente 5 x 5 x 12 cm, acondicionados em tambores metálicos de 200 litros.

Amostras de aproximadamente 5,0 kg, retiradas dos tambores, foram trituradas com martelo metálico e pulverizadas até granulometria de aproximadamente 1,0 mm. Reduziu-se essas amostras, após quarteação, à cerca de 2,0 kg, os quais foram novamente pulverizados em gral de porcelana até que toda a amostra passasse pela peneira de 115 mesh (125 μm), pois os constituintes formadores das cinzas tendem a se concentrar nas frações mais finas, e a moagem incompleta não forneceria uma amostra representativa¹⁸.

Armazenou-se as amostras, obtidas como foi descrito acima, em frascos de vidro hermeticamente fechados, procurando-se minimizar os efeitos da oxidação.

As amostras dos carvões norte-americanos Illinois, Pennsylvania e North Dakota, contendo cada uma cerca de 3 kg de

carvão, foram recebidas embaladas em sacos plásticos acondicionados em cilindros de papelão. Pulverizou-se essas amostras em gral de porcelana até sua passagem completa pela peneira de 115 mesh - (125 μ m), armazenando-as de modo idêntico às amostras dos carvões brasileiros.

II.2. Espectroscopia de Infra-Vermelho do Carvão

II.2.1. Histórico

Os trabalhos de investigação sobre espectroscopia infravermelha do carvão, e produtos originados deste, são bastantes recentes e tiveram sua origem na Grã-Bretanha.

As análises elementares indicam que os três principais elementos químicos que ocorrem nos carvões, referindo-se à parte orgânica, são carbono, hidrogênio e oxigênio, aparecendo o carbono em maior proporção. Medidas tanto químicas como de espectroscopia de infra-vermelho, mostram que grande porção do carbono ocorre nos sistemas aromáticos, sendo isto uma forte evidência de que a maior parte deste elemento apresenta-se sob forma de anéis condensados (ver fig. 1 e 2 páginas 10 e 11).

O tamanho das "moléculas" ou aglomerados de anéis aromáticos condensados em um carvão, cujo conteúdo de carbono é de aproximadamente 85%, foi estimado tanto por métodos químicos como por raios X. Investigações químicas dos produtos de hidrogenação indicam predominância de sistema contendo entre dois e seis anéis aromáticos condensados¹⁹. Cannon e Sutherland^{20,21} foram bem sucedidos na obtenção de espectros de infra-vermelho de seções de carvão e de emulsões de carvão em óleo mineral, sendo que Cannon²², mais tarde, fez atribuições adequadas aos gru-

pos que contêm oxigênio, aos grupos metilênicos (CH₂) e metílicos (CH₃), e às estruturas aromáticas de anéis simples e condensados.

A vantagem da espectroscopia de infra-vermelho é que esta fornece informações que não podem ser obtidas do espalhamento de raios X, a respeito dos grupos químicos que estão ligados aos anéis aromáticos condensados. Por exemplo, a análise do espectro de um carvão com 85% de carbono mostra a presença de sistemas aromáticos juntamente com grupos alifáticos saturados²³. Portanto, os métodos de raios X e infra-vermelho são complementares.

II.2.2. Preparação das Amostras

Segundo Friedel e Queiser²⁴, a utilização de seções delgadas ou filmes de carvão ou materiais similares a ele na obtenção do espectro de infra-vermelho, seria preferível à utilização da técnica do disco de brometo de potássio, pois, durante a preparação deste, ocorreria absorção de água, mesmo que cuidados extremos fossem adotados. Porém, segundo Brown²⁵, uma emulsão de carvão em nujol é mais conveniente que a utilização de seções delgadas de carvão, para estudo de uma ampla variedade de carvões e produtos derivados. Já Gordon et alii²⁶, sugerem a mistura prolongada do carvão com brometo de potássio, e a subsequente compressão em um disco. Esta técnica reduziria o espalhamento da radiação que origina a instabilidade da linha-base, presente no espectro do carvão de alto conteúdo de carbono em emulsões de nujol.

Em virtude dos carvões brasileiros apresentarem elevado teor de matéria mineral, intimamente misturada com a matéria

carbonosa, o que dificulta a obtenção das seções delgadas de material orgânico puro, optamos pela técnica da pastilha de brometo de potássio.

Utilizou-se amostras de carvão, preparadas como descrito em II.1 "preparação das amostras" (p.34), e pulverizadas em um gral de ágata até passagem completa pela peneira de 400 mesh (37 μ m). Secou-se as amostras, em estufa, com atmosfera inerte de nitrogênio a $90 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 1:00 hora. Procedimento similar foi utilizado com amostras de caulim, sílica e cinzas de carvão Candiota e Illinois.

II.2.3. Execução Experimental

Inicialmente foram feitos espectros com pastilhas contendo 0,5%, 1,0% e 2,0% de carvão Candiota, com tempos de mistura de 15 minutos; utilizou-se, como referência, uma pastilha de brometo de potássio (espectros 1a, 1b e 1c do apêndice 1).

Novos espectros foram feitos utilizando-se carvão Candiota a 2,0%, porém com tempos de mistura de 5, 10, 15 e 30 minutos, utilizando-se novamente brometo de potássio como referência (espectros 2a, 2b, 1c e 2c do apêndice 1).

Além de espectros dos carvões nacionais e norte-americanos a 2,0%, foram feitos espectros de caulim a 1,0%, das cinzas dos carvões de Candiota e Illinois a 1,0%, utilizando-se, como referência, brometo de potássio; também foram feitos espectros do carvão Candiota a 2,0%, utilizando-se, como referência, sílica a 0,5%, e do carvão Candiota a 2,0%, utilizando-se, como referência, caulim a 1%. Essa nova série de espectros foi realizada com tempos de mistura de 15 minutos.

Na tabela 9 estão relacionadas as bandas observadas para

o carvão Candiota e suas cinzas, para caulim, para sílica, as bandas provenientes do conteúdo de carbono do carvão, e as respectivas atribuições.

Abaixo, indica-se a simbologia utilizada para descrever as vibrações dos materiais examinados e a intensidade das bandas.

Simbologia utilizada na tabela 9.

sh = ombro

vs = muito forte

s = forte

m = moderada

w = fraca

vw = muito fraca

v = vibração de estiramento

δ = vibração de deformação

vas = vibração de estiramento assimétrica

vs = vibração de estiramento simétrica

δ s = vibração de deformação simétrica

TABELA 9 - Posições e atribuições das bandas nos espectros de infra-vermelho para carvão Candiota, cinzas do carvão Candiota, caulim e sílica

CARVÃO CANDIOTA (cm^{-1})	CAULIM (cm^{-1})	CINZAS (cm^{-1})	SÍLICA (cm^{-1})	CONTEÚDO DE CARBONO (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3680 m	3680 vs				ν OH
3650 sh	3650 sh				ν OH
3620 m	3620 s	3350 m	3350 s		ν OH
3350 m				2950	ν OH de H ₂ O
2950 sh				2920	ν as CH ₃
2920				2850	ν as CH ₂
2850 w				1610	ν s CH ₂
1610 vs	1610 w	1610 w	1610 m	1460	ν C=C, ν C=O
1460 w				1380	δ CH ₂ , ν C=C
1380 vw					δ CH ₃
1100 s	1110 sh 1100 vs				ν Al-OH
1034 s	1034 vs	1050 vs	1090 vs		
1010 s	1010 vs				ν Si-O ν Si-O
935 sh	935 sh		960 m		δ Al-OH
910 s	910 s				δ Al-OH
795 m	795 m	795 m	795 m	775	δ Si-O ou δ Al-OH
775 m	775 m	775 m			δ Si-O e δ C-H
755 sh	755 sh				δ Al-OH
695 m	695 s	560 m			δ Si-O
535 vs	535				
465 vs	465 vs	465 s	465 vs		
425 m	425 s				

II.3. Análise Imediata

A análise imediata do carvão consiste na determinação de umidade, matérias voláteis, cinzas e carbono fixo.

Para execução dessas análises, empregou-se as normas MB-15 da ABNT - "Análise Imediata de Carvão" e D 271-68 da ASTM "Proximate Analysis of Coal and Coke".

II.3.1. Umidade

A umidade total do carvão pode ser dividida em duas frações:

- umidade livre, que é determinada pela perda de peso da amostra até que seja atingido um estado de equilíbrio entre esta e a atmosfera ambiente;
- umidade higroscópica, que é determinada pela perda de peso da amostra submetida à secagem em estufa a 105°C, durante uma hora e trinta minutos, após estabilização ao ar.

No presente trabalho determinou-se apenas a umidade higroscópica.

Num pesa-filtro com tampa esmerilhada, pesou-se, com aproximação de 1 mg, cerca de 2 g de carvão rom; tal amostra foi secada em estufa a 105 ± 2°C durante uma hora e trinta minutos. Após resfriada em dessecador, determinou-se a porcentagem de umidade como segue:

$$\% u = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

onde:

M₁ = massa da amostra antes da secagem

M₂ = massa da amostra após secagem.

II.3.2. Matérias Voláteis

O ensaio de matérias voláteis consiste no aquecimento, a elevadas temperaturas, por um tempo relativamente curto, de amostras de carvão.

Para determinação das matérias voláteis, pesou-se, com aproximação de 1 mg, cerca de 1 g de carvão, previamente seco, num cadinho de porcelana com tampa e com as seguintes dimensões:

diâmetro superior: 35 mm

altura: 40 mm

O cadinho tampado foi aquecido, cuidadosamente, durante 1 minuto, na entrada de uma mufla mantida a 950°C, e então introduzido na mufla, durante 6 minutos; após resfriado em dessecador, determinou-se a percentagem de matérias voláteis através da variação de peso entre a quantidade ensaiada e o resíduo final:

$$\% \text{ mv} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

onde:

M₁ = massa de carvão utilizada

M₂ = massa do resíduo após aquecimento.

II.3.3. Cinzas

As cinzas de um carvão, resíduo que permanece após a combustão da matéria carbonosa, são constituídas de minerais, como silicatos, alumina, carbonatos, pirita, óxidos de ferro, gipsita, óxido de titânio, etc.

Pesou-se, com aproximação de 1 mg, cerca de 1 g de carvão num cadinho de porcelana; tal cadinho foi introduzido numa mu-

fla, elevando-se gradativamente a temperatura até 450°C, durante trinta minutos, a fim de assegurar liberação total dos gases e evitar fenômenos de crepitação. Em seguida, a temperatura foi elevada a 775 ± 25°C, permanecendo o cadinho a essa temperatura durante uma hora. Após esse período, o cadinho foi resfriado em dessecador, e a porcentagem de cinzas determinada como segue:

$$\% c = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

onde:

M₁ = massa da amostra antes da calcinação

M₂ = massa de amostra após calcinação.

Em algumas experiências, após constatar-se a existência de pontos escuros, o que indica que o material não foi queimado totalmente, procedeu-se à recalcação.

II.3.4. Carbono Fixo

Como carbono fixo estão computados carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo presentes na estrutura do carvão.

O carbono fixo é determinado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de umidade, matérias voláteis e cinzas, ou seja:

$$\% cf = 100 - (\%umidade + \%matérias voláteis + \%cinzas)$$

No cálculo para obtenção do carbono fixo, quando a porcentagem de enxofre for superior a 2%, deve-se somar ao valor achado para a cinza o número dado pelo produto da porcentagem do enxofre pelo fator 0,625.

II.4. Análise Elementar

Como o próprio nome indica, consiste na determinação quantitativa dos principais elementos que compõem a estrutura do carvão.

II.4.1. Carbono e Hidrogênio

O método de determinação de carbono e hidrogênio consiste na transformação quantitativa do carbono e hidrogênio, presentes na amostra, em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), respectivamente; tais substâncias são absorvidas em absorventes adequados e o teor de carbono e hidrogênio determinados gravimetricamente.

A determinação dos dois elementos acima foi executada num equipamento construído a partir da norma D 271-68 da ASTM "Ultimate Analysis of Coal and Coke"; o equipamento constitui-se de três seções:

- a primeira compreende o fornecimento de oxigênio e sua purificação através de ácido sulfúrico, perclorato de magnésio e amianto sodado (ascarita);
- na segunda seção, ocorre a combustão com oxidação da amostra e transformação do carbono em dióxido de carbono, e de hidrogênio em água;
- na terceira seção, a água e o dióxido de carbono são absorvidos, respectivamente, por perclorato de magnésio e ascarita.

Amostras de cerca de 0,2 g, pesadas com aproximação de 1 mg foram oxidadas a 950°C , e a água e dióxido de carbono produzidos foram retidos por perclorato de magnésio e ascarita.

A variação de peso do perclorato de magnésio e da ascarita-

ta fornecem a quantidade de água e de dióxido de carbono produzidos, permitindo calcular, através das relações abaixo, as porcentagens de hidrogênio e carbono, respectivamente:

$$\% \text{ H}_2 = \frac{B \times 0,1119}{A} \times 100$$

onde:

B = massa de água retida pelo perclorato de magnésio

A = massa da amostra.

$$\% \text{ C} = \frac{E \times 0,2729}{A} \times 100$$

onde:

E = massa de dióxido de carbono retido pela ascarita

A = massa da amostra.

II.4.2. Enxofre

O enxofre presente num carvão pode ser denominado sulfático, pirítico ou orgânico, conforme se apresente, respectivamente, sob a forma de sulfatos inorgânicos, piritas (FeS_2) ou como constituinte de compostos orgânicos.

A determinação do enxofre, realizada segundo norma ASTM D 271-68 "Proximate Analysis of Coal and Coke" é denominada método Eschka; consiste na retirada desse elemento, do carvão, utilizando-se uma mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de magnésio (MgO) à alta temperatura (800°C). Após dissolução com água destilada, o enxofre, sob a forma de sulfato de sódio (Na_2SO_4), solubiliza, sendo precipitado com cloreto de bário (BaCl_2), sob a forma de sulfato de bário (BaSO_4). O precipitado é filtrado e calcinado até peso constante, sendo a porcentagem de enxofre

determinada através da relação:

$$\% S = \frac{(M_{BaSO_4} - M_{a.br.}) \times 13,735}{M_a} \times 100$$

onde:

M_{BaSO_4} = massa de sulfato de bário

$M_{a.br.}$ = massa da amostra em branco

M_a = massa da amostra de carvão

II.4.3. Oxigênio e Nitrogênio

A porcentagem de oxigênio e nitrogênio, presentes na estrutura complexa de carvão, foi determinada por diferença entre 100 e a soma das porcentagens de carbono, hidrogênio e enxofre.

II.5. Hidrogenação

Das amostras preparadas como descrito em II.1 (Preparação das amostras), foram retirados cerca de 10 g de cada carvão, os quais foram colocados em placas Petri, de 8,5 cm de diâmetro, e secos em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, durante uma hora e trinta minutos sob atmosfera de nitrogênio; a essa temperatura, somente parte da umidade presente no carvão é retirada - a chamada umidade higroscópica - permanecendo ainda a umidade de retenção. A atmosfera de nitrogênio, empregada durante a secagem das amostras, objetiva evitar uma oxidação significativa do carvão; alguns laboratórios utilizam secagem a vácuo por períodos mais longos (cerca de 96 h) e temperaturas mais brandas (40°C).

Aproximadamente 5 g do carvão, seco sob as condições aci-

ma e resfriado em dessecador contendo sílica-gel, foram pesados até décimo de miligrama e introduzidos, através de um funil de vidro de haste longa, num reator de aço inox 316 de 2,0 cm de diâmetro interno e 30,0 cm de comprimento.

O reator, projetado para operar a pressões máximas de 250 bar, a temperaturas não superiores a 470°C, foi equipado com um disco de ruptura que funciona como segurança, para evitar pressões acima do limite máximo calculado para o reator.

Uma vez alimentado o reator com o carvão, este foi fechado, procedendo-se à purga com hidrogênio ou argônio - conforme a experiência envolvesse um ou outro desses gases - durante 15 minutos; tal procedimento visa a expulsar a maior parte do ar contido no reator. Concluída a purga, o reator foi pressurizado à pressão de trabalho, denominada pressão inicial, utilizando-se hidrogênio ou argônio.

Após constatar-se a inexistência de vazamentos, adaptou-se ao reator dois termopares de cromo-alumel para controle da temperatura. Um dos termopares foi colocado no interior do reator, sendo conectado a um registrador onde o sinal, lido em milivolts (mV), pode ser convertido, com o auxílio de uma tabela, em graus centígrados; o outro termopar, adaptado à parede externa do reator, foi conectado a um controlador automático de temperatura que interrompe a alimentação de corrente elétrica às resistências do forno, quando a temperatura do reator ultrapassa o valor limite pré-estabelecido, ou realimenta o forno, quando a temperatura do reator situa-se abaixo do limite fixado para a experiência.

A alimentação de corrente elétrica ao forno é feita através de um VARIAC, o qual permite taxas de aquecimento de 15°C/min. até atingir a temperatura selecionada para a experiência;

assim, para atingir a temperatura de 470°C , são necessários trinta minutos.

Para maior segurança, o conjunto forno-reator foi isolado do sistema de controle, utilizando-se uma blindagem de aço comum de $1/8''$ de espessura.

Na figura 4, podem ser observados o reator de hidrogenação, o forno e seu sistema de alimentação e controle.

Maiores detalhes sobre a construção do reator e sua operação poderão ser obtidos na Tese de Mestrado do Prof. Jorge Vergara Díaz¹⁷.

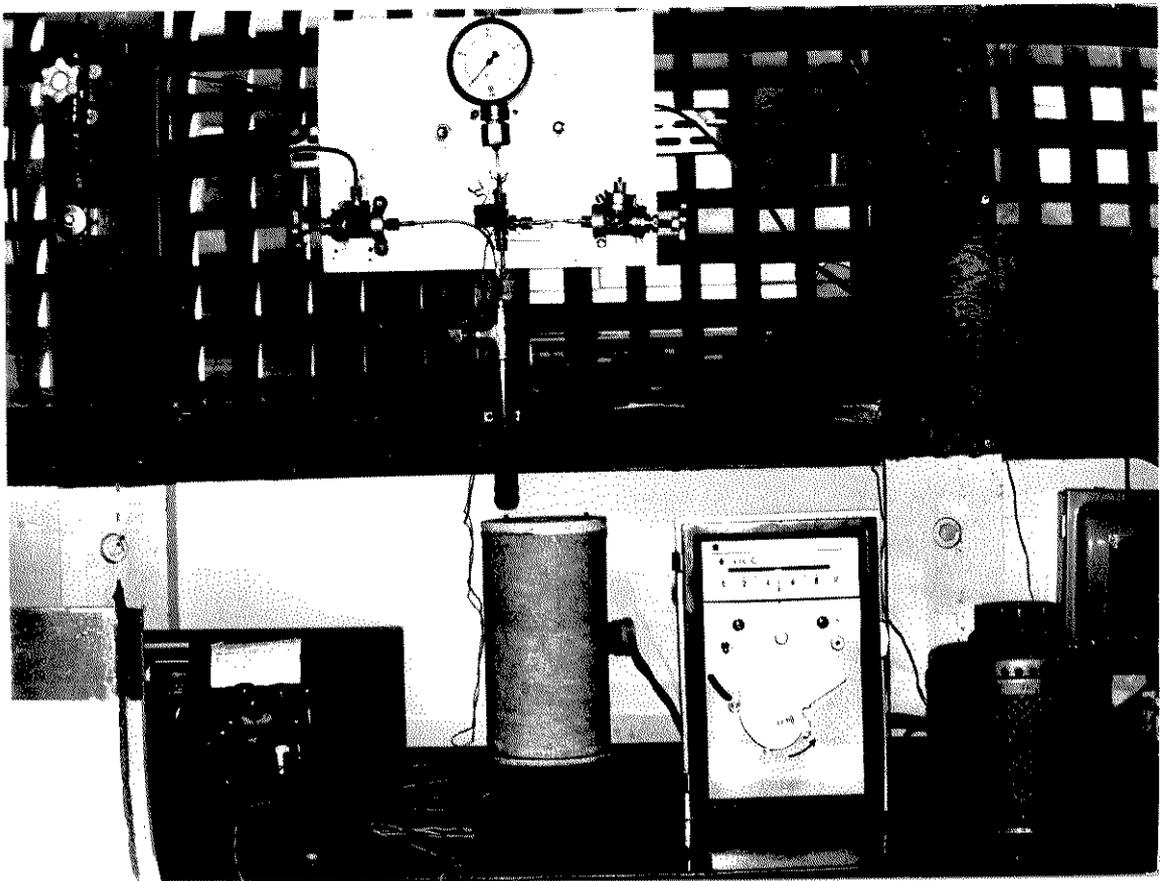


Fig. 4 - Reator de hidrogenação e instrumentação de controle.

Ao término de cada experiência, deixou-se o reator esfriar à temperatura ambiente; os produtos gasosos foram coletados e analisados por cromatografia de gás, e os produtos líquidos foram separados do resíduo sólido através de extração em aparelho de Soxhlet, sendo, posteriormente, analisados por cromatografia de gás.

A figura 5 fornece o fluxograma do processo.

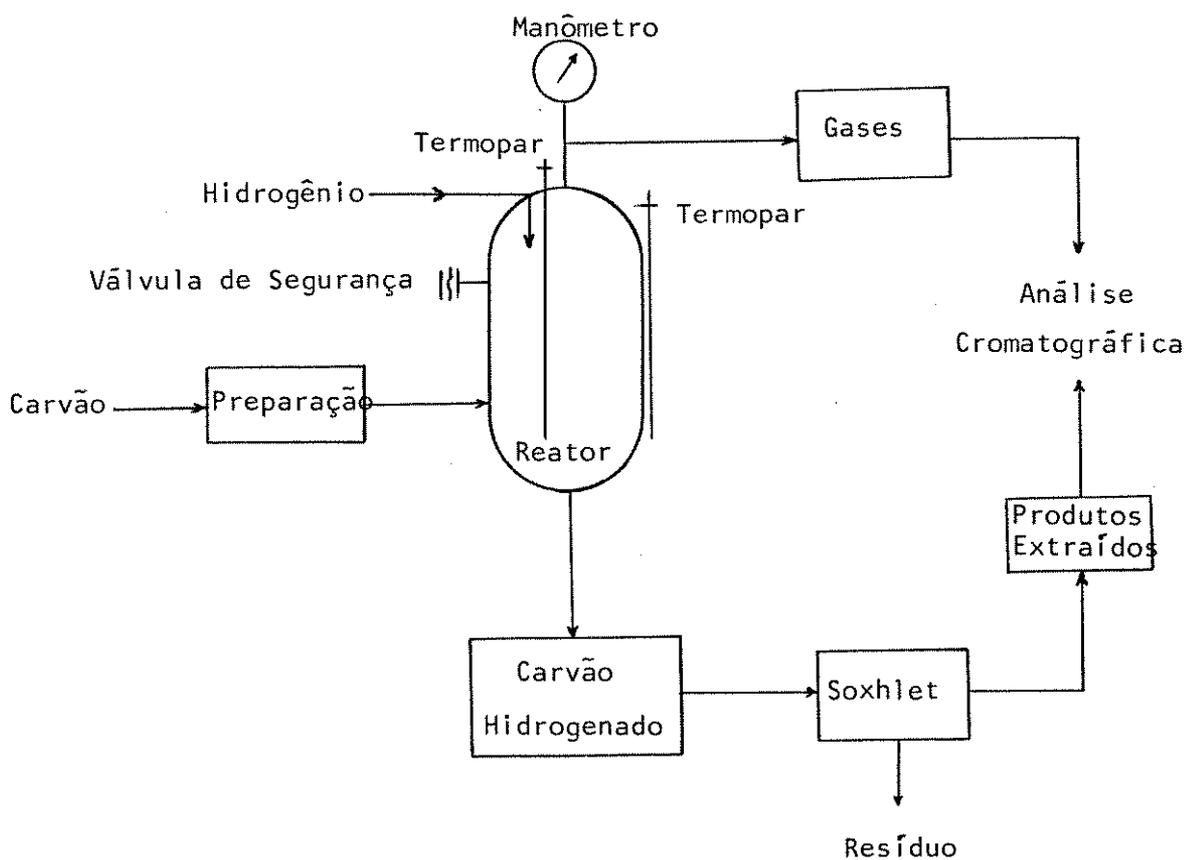


Fig. 5 - Fluxograma da hidrogenação.

II.6. Determinação dos Fatores de Correção para Cromatografia de Gás

A cromatografia de gás é um método físico de separação baseado na distribuição dos componentes da amostra, sob análise, em duas fases. Uma das fases é estacionária e possui grande área superficial; a outra, é um gás, denominado gás de arraste, que percola através da fase estacionária²⁷.

Os componentes da amostra, eluídos de uma coluna contendo a fase estacionária, são detectados e registrados, formando o cromatograma da amostra.

Tanto os produtos gasosos, como líquidos obtidos dos carvões sob estudo, foram analisados por cromatografia de gás. Para análise da fração gasosa, empregou-se um cromatógrafo com detector de condutividade térmica (dct), e para a fração líquida, um cromatógrafo com detector de ionização de chama (dic).

Embora o dic apresente maior sensibilidade que o dct, não pode ser utilizado para análise dos gases produzidos, pois determinadas substâncias presentes no gás, como por exemplo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), etc. não são detectados por esse tipo de detector.

Na análise cromatográfica gasosa quantitativa, faz-se necessária a determinação dos fatores de correção (fc) para cada substância.

Segundo Kaiser²⁸, o fator de correção de uma determinada substância, fc_x , é o número pelo qual a área correspondente à substância x deve ser multiplicada para que a área, assim corrigida, seja diretamente proporcional ao peso da substância.

Quantidades iguais de substâncias diferentes originam pi-

cos de áreas diferentes no cromatograma; as áreas, multiplicadas pelos fatores de correção, possuem o mesmo valor para pesos iguais de substâncias diferentes.

O benzeno é normalmente utilizado como substância de referência, sendo-lhe atribuído um fator de correção de 1,000.

Ainda segundo Kaiser²⁸ os fatores de correção para substâncias diferentes possuem quase o mesmo valor (cerca de 1,000) para detector de condutividade térmica, usando hélio ou hidrogênio como gás de arraste, e para detector de ionização de raios β , usando argônio ou hélio de alta pureza como gás de arraste. Para detector de ionização de raios β , usando nitrogênio ou hidrogênio como gás de arraste, e, para detector de condutividade térmica, usando outros gases diferentes de hidrogênio e hélio, os fatores de correção para substâncias diferentes variam amplamente.

Além dos fatores de correção, a análise cromatográfica quantitativa exige o conhecimento das áreas dos picos, passíveis de serem obtidas de diferentes maneiras:

- através da altura dos picos;
- através de um integrador eletromecânico;
- pelo método da triangulação;
- através da planimetria;
- através da integração eletrônica;
- através do recorte dos picos e de sua pesagem.

Para determinação dos fatores de correção e nas análises cromatográficas, empregou-se cromatógrafos dotados de integradores eletromecânicos com fundo de escla de 1 mV; a determinação das áreas dos picos baseou-se na contagem produzida pelos integradores eletromecânicos.

De posse das áreas dos picos e dos fatores de correção,

pode-se calcular a porcentagem, em peso, ou em moles, de uma substância x , contida numa mistura, através da relação:

$$\% \text{ da substância } x = \frac{A_x \cdot f_{c_x} \cdot 100}{\Sigma A \cdot f_c} \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

A_x = área do pico correspondente à substância x , multiplicada pela respectiva atenuação.

f_{c_x} = fator de correção para a substância x , calculado a partir da equação (2) para % em peso ou da equação (3) para % em moles.

$\Sigma A \cdot f_c$ = soma dos produtos entre as áreas dos picos, multiplicadas pelas respectivas atenuações e os fatores de correção adequados.

O cálculo dos fatores de correção, segundo as equações (2) ou (3), permitirá definir a composição percentual da mistura em peso ou em moles, respectivamente:

$$f_{c_x} = \frac{100 \cdot M_x}{78 \cdot r_{m_r_x}} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

M_x = peso molecular da substância x

$r_{m_r_x}$ = resposta molar relativa da substância x

100 e 78 são, respectivamente, o valor da r_{m_r} e o peso molecular do benzeno usado como substância padrão.

$$f_{c_x} = \frac{1}{r_{m_r_x}} \times 10^4 \quad (\text{eq. 3})$$

onde:

$r_{m_r_x}$ = resposta molar da substância x .

A resposta molar relativa de uma substância x ($r_{m_r_x}$) pode ser calculada a partir da equação (4):

$$r_{mr_x} = \frac{A_x \cdot 100}{A_p} \quad (\text{eq. 4})$$

onde:

A_x = área correspondente a um mol da substância x .

A_p = área correspondente a um mol da substância tomada como padrão (normalmente benzeno).

100 = valor da resposta molar relativa atribuído à substância padrão.

No caso de líquidos, conhecendo-se o volume injetado e a densidade da substância da qual se quer determinar a r_{mr} , é possível calcular o número de mols injetados e, através deles, a r_{mr} da substância em questão. Para gases e sólidos, o estabelecimento, respectivamente, do volume ou massa injetados, permite calcular o número de mols e a r_{mr} .

II.6.1. Fatores de Correção para Detector de Condutividade Térmica

Segundo Messner et alii²⁹, a resposta molar relativa de um detector de condutividade térmica independe do material do detector (filamento ou termistor), da temperatura, concentração e velocidade do fluxo de gás arraste. Portanto, os dados tabelados seriam aplicáveis a qualquer cromatógrafo que usasse detector de condutividade térmica e hélio como gás de arraste.

Procedeu-se, contudo, à confirmação experimental das r_{mr} fornecidas por Craats³⁰ e Messner et alii²⁹ para algumas substâncias, através da utilização de padrões cromatográficos Carlo Erba e Merk. Efetuou-se, também, a análise de amostras de gás, provenientes da Refinaria de Paulina - SP (REPLAN) da Pe-

trobrãs, obtendo-se boa concordância entre os valores percentuais obtidos e aqueles fornecidos pela Refinaria.

A tabela 10 permite confrontar os resultados obtidos experimentalmente com aqueles fornecidos pelos autores citados para as rmr de algumas substâncias.

TABELA 10 - Respostas molares relativas de substâncias padrão para dct

SUBSTÂNCIA	RESPOSTA MOLAR RELATIVA (Benzeno = 100,0)	
	Literatura	Obtida
n - pentano RP	105	106,1
n - hexano RP	123	122,6
ciclohexano RP	114	115,4
n - heptano RP	143	143,3
tolueno RP	116	115,9
xilenos RP	130-131	129,2

Condições de análise:

Detector: dct

Coluna: FFAP sobre Chromossorb P 80/100 mesh 2,5 m x 1/8" aço
inox

Temp. Coluna: 70°C

Temp. Injetor: 130°C

Temp. Detector: 150°C

Corrente Detector: 200 mA

Volume de amostra injetado: 1µl

Gás de arraste: He

Vazão do gás de arraste: 15 ml/min.

Velocidade da carta registradora: 2 cm/min.

Os dados da tabela 10 indicam boa aproximação entre os va-

lores da literatura e os valores obtidos experimentalmente, o que corrobora a afirmação de Messner et alii²⁹ da possibilidade de utilização de dados tabelados para rmr.

Com base nos resultados obtidos, e a partir dos valores das rmr fornecidos por Craats³⁰ e Messner et alii²⁹, calculou-se os fatores de correção para os componentes da fração gasosa através da relação fornecida pela equação (3); para sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre, utilizou-se fatores de correção fornecidos pela REPLAN.

Por tratar-se de gases, selecionou-se como substância padrão o n-butano, atribuindo-se-lhe o valor 1,00 para fator de correção.

Os fatores de correção, assim obtidos, substituídos na equação (1) fornecem resultados percentuais molares; porém, partindo-se da premissa de que um mol de gás ocupa cerca de 22,4 l nas condições normais de temperatura e pressão, pode-se expressar, com grande aproximação, os resultados percentuais em volume.

A tabela 11 fornece os fatores de correção utilizados na análise da fração gasosa; nessa tabela, monóxido de carbono (CO) apresenta f_c para hélio como gás de arraste, enquanto que, para os demais compostos, os f_c estão relacionados ao hidrogênio como gás de arraste.

TABELA 11 - Fatores de correção para a fração gasosa

SUBSTÂNCIAS	FATORES DE CORREÇÃO
CO	2,02
CO ₂	1,55
H ₂ S	1,67
SO ₂	1,30
CH ₄	2,04
C ₂ H ₆	1,44
C ₃ H ₈	1,17
i-C ₄ H ₁₀	1,03
n-C ₄ H ₁₀	1,00
i-C ₅ H ₁₂	0,92
n-C ₅ H ₁₂	0,89
2,2-dmb	0,85

II.6.2. Fatores de Correção para Detector de Ionização de Chama

Os fatores de correção para cálculo da porcentagem dos componentes da fração líquida foram determinados utilizando-se um cromatógrafo com detector e soluções preparadas a partir de padrões fornecidos pelo "Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik" de Clausthal, Zellerfeld - Alemanha, gentilmente cedido pelo Prof. H.H. Oelert.

As soluções dos padrões sólidos foram preparadas pesando-se cerca de 20 mg, até décimo de miligrama, de cada padrão e dissolvendo-se as massas em 4,98 ml de benzeno Uvasol; os padrões líquidos foram injetados direta e individualmente.

Para injeção dos padrões, utilizou-se uma microseringa Hamilton de 10 μ l, injetando-se 3,0 μ l de amostra no caso dos sólidos dissolvidos em benzeno e 0,1 μ l para os padrões líquidos.

As respostas molares relativas de n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benzeno, tolueno e xilenos foram determinadas utilizando-se coluna contendo Durapak OPN, enquanto que as demais substâncias tiveram suas rmr determinadas através de uma coluna contendo SP-2100.

Os valores das respostas molares relativas ao benzeno, tomado como padrão, são fornecidos na tabela 12, seguindo-se as condições de análise.

TABELA 12 - Respostas molares relativas de substâncias padrão para dic

SUBSTÂNCIAS	RESPOSTA MOLAR RELATIVA (Benzeno = 100,0)
fenol	105,0
cresol	130,0
piridina	106,8
n-pentano	41,1
n-hexano	77,0
ciclohexano	77,2
n-heptano	120,4
tolueno	185,9
xilenos	288,6
naftaleno	386,3
2-metilnaftaleno .	384,0
difenil	464,1
acenafteno	403,4
fluoreno	429,7
fenantreno	443,5
fluoranteno	467,4

Condições da análise:

Detector: dic

Coluna: Durapak OPN sobre Porasil C 80/100 mesh 1,0 m x 1/8"
aço inox

Temp. Coluna: 100°C

Temp. Injetor: 150°C

Temp. Detector: 280°C

Amps/mV: 10^{-11}

Volume de amostra injetado: 0,1 µl

Gás de arraste: N₂

Vazão do gás de arraste: 15 ml/min

Velocidade carta registradora: 1 cm/min.

Coluna: 10% SP-2100 sobre Supelcoport 100/120 mesh 3,0 m x 1/8"
aço inox

Temp. Coluna: 117°C - 328°C programação 6°C/min

Temp. Injetor: 270°C

Temp. Detector: 290°C

Amps/mV: 10^{-11}

Volume de amostra injetado: 3 µl

Gás de arraste: N₂

Vazão do gás de arraste: 15 ml/min

Velocidade da carta registradora: 40 cm/h.

De posse das rmr, e utilizando-se a equação (3), determinou-se fatores de correção para os componentes da fração líquida, cujos valores são fornecidos na tabela 13.

TABELA 13 - Fatores de correção para a fração líquida

SUBSTÂNCIAS	FATORES DE CORREÇÃO (Benzeno = 100,0)
fenol	95,2
cresol	76,9
piridina	93,6
n-pentano	243,1
n-hexano	129,8
ciclohexano	129,5
n-heptano	83,1
tolueno	53,8
xilenos	34,6
naftaleno	25,9
2-metilnaftaleno ..	26,0
difenil	21,6
acenafteno	24,8
fluoreno	23,3
fenantreno	22,5
fluoranteno	21,4

Os fatores de correção da tabela 13 substituídos na equação (1) fornecem resultados percentuais molares.

II.7. Coleta da Fração Gasosa

A retirada e coleta dos gases produzidos na hidrogenação foi executada com o reator à temperatura ambiente; conduziu-se os gases até um ampola de vidro pirex, com volume aproximado de 1,2 l, dotada de três torneiras, envolta parcialmente com fita crepe, e calculada para coletar cerca de 2 ml de gases condensados (fig. 6).

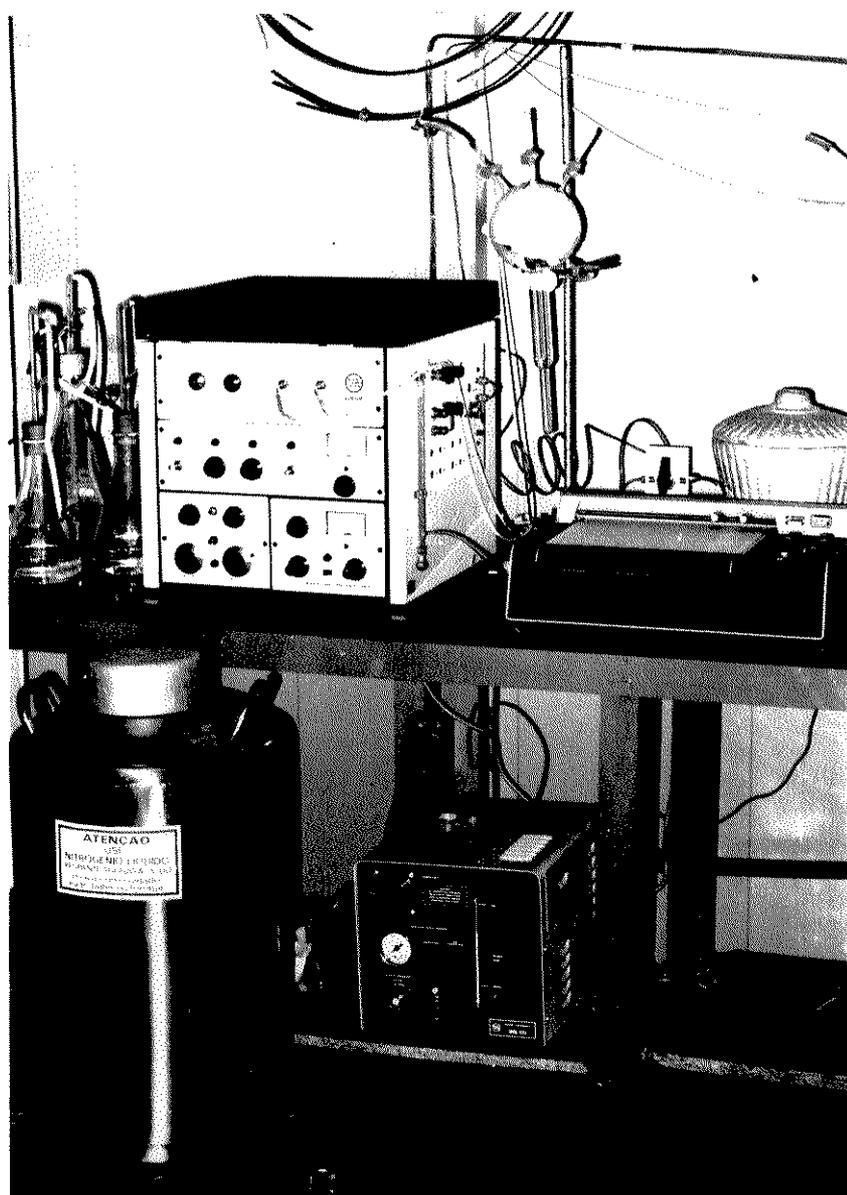


Fig. 6 - Ampola de condensação dos gases e cromatógrafo.

Submeteu-se previamente a ampola de condensação a vácuo, procedendo-se, a seguir, à purga da mesma, durante 15 minutos, com hidrogênio proveniente de um cilindro. Tal operação foi levada a efeito conectando-se uma das extremidades de uma mangueira de látex à válvula reguladora de fluxo do gás hidrogênio proveniente do cilindro; regulou-se a vazão de hidrogênio e, imediatamente, conectou-se a outra extremidade da mangueira a uma das torneiras da ampola de condensação. Simultanea-

mente, com essa operação, abriu-se duas torneiras da ampola: a que permitia a admissão do hidrogênio, e a que liberava o hidrogênio para o exterior; a essa segunda torneira conectou-se uma mangueira de látex conduzindo-se o gás para o exterior do laboratório.

Após 15 minutos de purga e ainda com o gás hidrogênio passando pela ampola de condensação, esta foi parcialmente mergulhada em nitrogênio líquido contido numa garrafa Dewar, permanecendo sob purga durante outros cinco minutos. Findo esse tempo, as duas torneiras da ampola de condensação - a de admissão do hidrogênio, e a que permitia a sua saída - foram fechadas simultaneamente. Conjuntamente com essa operação fechou-se a válvula reguladora do fluxo de hidrogênio do cilindro à ampola.

Análises cromatográficas indicaram que esse tratamento não elimina totalmente o oxigênio e nitrogênio contidos na ampola; em função disso, esses dois gases não foram levados em conta nos cálculos da composição percentual da fração gasosa.

A saída dos gases do reator foi controlada através de uma válvula reguladora de fluxo que permitiu controlar a sua vazão; conectou-se a essa válvula uma mangueira de látex, regulando-se o fluxo e fazendo-se o gás borbulhar num recipiente com água; quando surgiram as primeiras bolhas, conectou-se imediatamente a outra extremidade da mangueira a uma ampola de vidro contendo pentóxido de fósforo que, por sua vez, estava conectada à ampola de condensação. Simultaneamente abriu-se as duas torneiras da ampola de condensação, permitindo a entrada dos gases e a saída do hidrogênio; controlou-se a vazão pelo borbulhamento, em água, do hidrogênio que saía da ampola.

A figura 7 ilustra o sistema de coleta de fração gasosa.

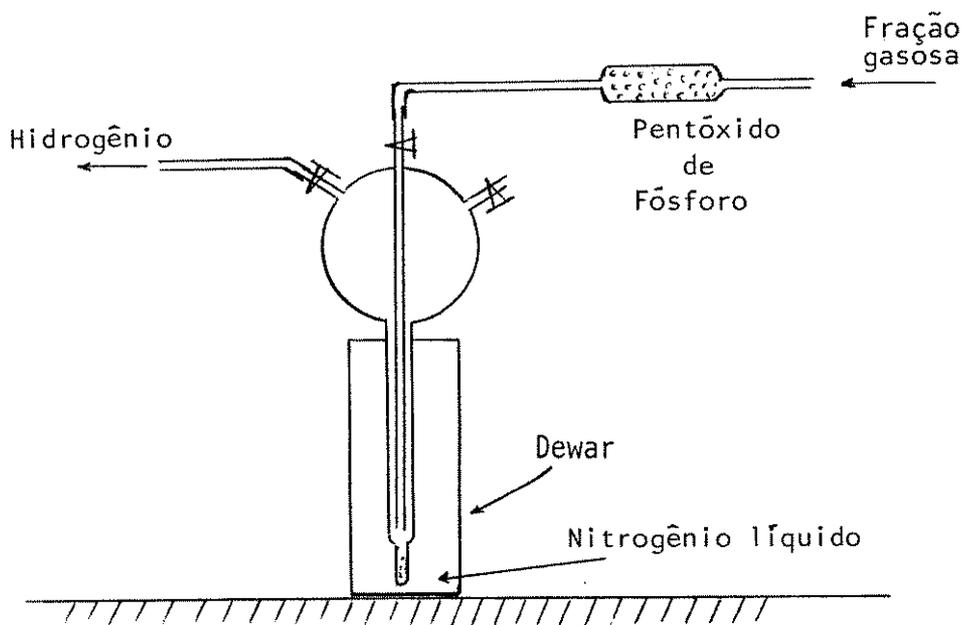


Fig. 7 - Sistema de coleta da fração gasosa.

À temperatura do nitrogênio líquido, todos os componentes da fração gasosa, com exceção do hidrogênio, são condensados e ficam retidos na ampola de condensação.

A coleta dos gases foi feita durante um período não inferior a 40 minutos, para permitir que todos os componentes da mistura fossem condensados.

Ao término da coleta, indicado pela queda total de pressão no manômetro do reator, e pela interrupção do borbulhamento do hidrogênio no recipiente contendo água, fechou-se as duas torneiras da ampola, a válvula reguladora de fluxo, e desconectou-se as mangueiras de látex.

Uma segunda ampola de condensação, tratada de maneira similar à anteriormente descrita, foi conectada à primeira com o intuito de avaliar-se eventuais perdas de produtos gasosos. Ao

examinar-se essa segunda ampola, constatou-se a inexistência de produtos condensados, e a análise cromatográfica acusou somente oxigênio e nitrogênio indicando que todos os gases condensáveis haviam sido retidos na primeira ampola.

Empregou-se pentóxido de fósforo, visando à retenção da umidade proveniente da água formada no processo e da própria água remanecente no carvão; a umidade deve ser eliminada da fração gasosa, pois sua presença interfere na análise cromatográfica. Dentre as várias substâncias dessecantes, o pentóxido de fósforo foi escolhido, já que reduz a umidade a níveis que não causam interferência na análise cromatográfica.

II.7.1. Análise da Fração Gasosa

Concluída a coleta dos gases, retirou-se a ampola do nitrogênio líquido, termostaticando-a à temperatura ambiente, o que permitiu que os gases retornassem a seu estado normal.

Através de um duto de borracha látex, de aproximadamente 10 cm de comprimento, preso numa das extremidades a uma das torneiras da ampola e tendo sua extremidade vedada por uma pinça de Mohr, retirou-se 1,0 ml de amostra, utilizando-se uma seringa para gases Hamilton; tal amostra foi imediatamente injetada num cromatógrafo com dct marca VARIAN, modelo 1020, equipado com coluna de Peneira Molecular 5A⁰, sendo analisada sob as condições descritas abaixo:

Coluna: Peneira Molecular 5A⁰ 1,5 m x 1/8" aço inox

Temp. Injetor: 130°C

Temp. Coluna: 80 - 150°C programação 15°C/min a partir do pico N₂

Temp. Detector: 150°C

Corrente Detector: 200 mA

Gás de Arraste: He

Fluxo de Gás de Arraste: 20 ml/min

Velocidade Carta: 2 cm/min

Volume Amostra: 1,0 ml

Nessa análise determinou-se a concentração de monóxido de carbono (CO) na fração gasosa.

Nova amostra de 1,0 ml foi injetada no cromatógrafo, equipado agora com uma coluna de Porapak Q, sendo analisada sob as seguintes condições:

Coluna: Porapak Q 80 - 100 mesh 2,5 m x 1/8" aço inox

Temp. Injetor: 130°C

Temp. Coluna: 80 - 210°C programação 15°C/min a partir do pico do CO₂

Temp. Detector: 150°C

Corrente Detector: 200 mA

Gás de Arraste: H₂

Fluxo do Gás de Arraste: 30 ml/min

Velocidade Carta: 2 cm/min

Volume Amostra: 1,0 ml

Através dessa análise, determinou-se a concentração dos demais componentes da fração gasosa, ou seja, metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), etano (C₂H₆), sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de enxofre (SO₂), propano (C₃H₈), isobutano (i-C₄H₁₀), n-butano (n-C₄H₁₀), isopentano (i-C₅H₁₂), n-pentano (n-C₅H₁₂) e 2,2-dimetilbutano (2,2-dmb).

Pelas razões anteriormente expostas - utilização de pentóxido de fósforo para retenção da umidade, retendo também amônia, e pela presença de oxigênio e nitrogênio na ampola de con-

densação após a purga - tais substâncias não foram determinadas quantitativamente.

Cromatogramas típicos da fração gasosa podem ser observados no apêndice 2.

II.8. Extração da Fração Líquida

Concluída a coleta dos gases, como descrito em II.7, abriu-se o reator, retirando-se o produto da hidrogenação e armazenando-o em vidros dotados de tampa dupla; tal produto apresenta aspecto pastoso, sendo constituído pela matéria mineral presente no carvão, matéria carbonosa que não reagiu e líquidos que impregnam essas duas substâncias. O reator foi então lavado imediatamente com cerca de 50 ml de solvente apropriado (clorofórmio ou benzeno), sendo o produto da lavagem armazenado em frascos dotados de tampa dupla.

Pesou-se exatamente cerca de 2 gramas de carvão hidrogenado (ou submetido à atmosfera de argônio) num cartucho de papel de filtro, colocando-o, em seguida, num Soxhlet de aproximadamente 15 ml; num balão de 50 ml, colocou-se 25 ml do solvente utilizado na lavagem do reator, conectando-se o conjunto a um condensador ligado a um banho de refrigeração de 3°C. Imergiu-se, parcialmente, o balão em óleo aquecido a 120°C (para benzeno como solvente) ou 100°C (para clorofórmio com o solvente), procedendo-se à extração até que o solvente contido no Soxhlet retornasse a incolor (normalmente cerca de 20 horas de extração são necessárias).

Para amostras de carvões rom, secas em estufa como descrito em II.5, adotou-se procedimento idêntico, submetendo-as

à extração com clorofórmio e benzeno.

O benzeno é o solvente adequado para extração dos produtos da hidrogenação e tem sido normalmente empregado com essa finalidade; recomenda-se, contudo, cuidados no manuseio desse solvente, bem como dos produtos líquidos extraídos, por tratarem-se de substâncias carcinogênicas.

O emprego do clorofórmio como solvente teve por objetivo permitir a análise de benzeno, tolueno e xilenos produzidos na hidrogenação.

As extrações, tanto para carvões hidrogenados ou submetidos à atmosfera de argônio, quanto para os carvões rom, foram executadas em duplicatas para cada solvente.

A figura 8 ilustra o equipamento de extração.

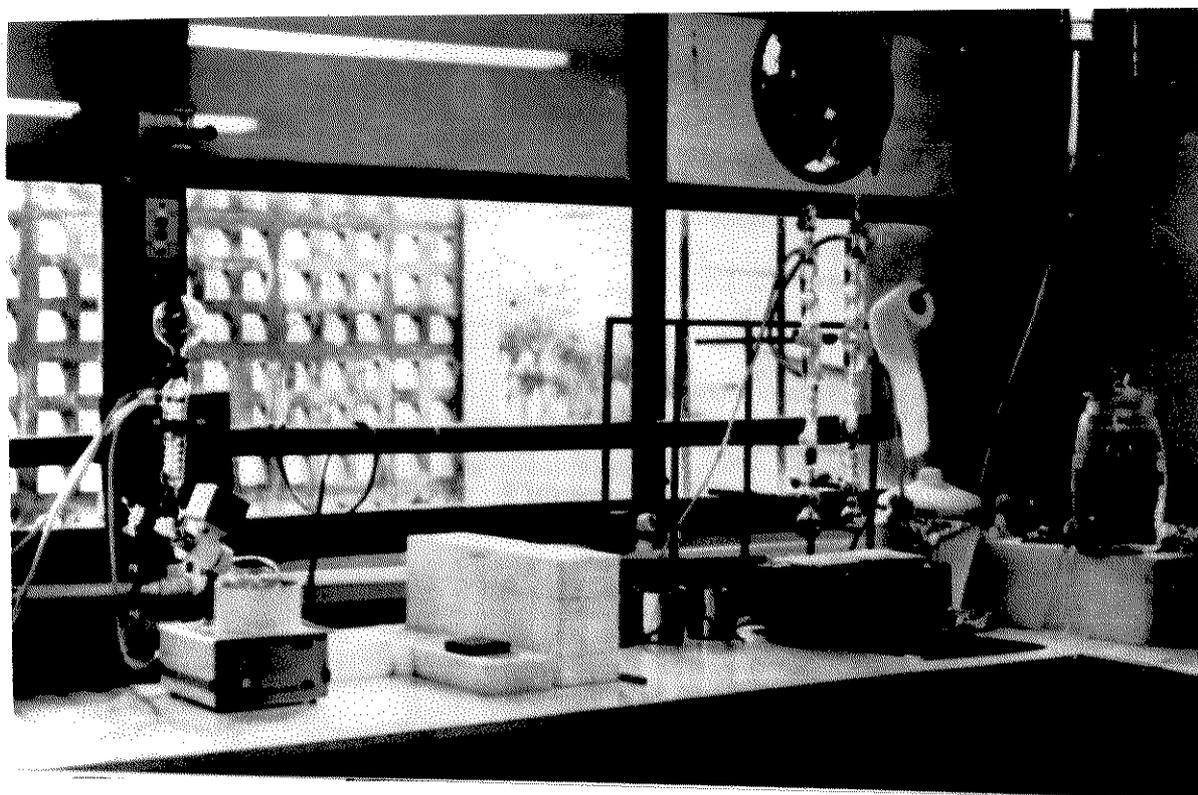


Fig. 8 - Extração dos produtos líquidos da hidrogenação.

Após a extração, resfriou-se o balão contendo o solvente e os produtos extraídos, imergindo-o num banho de gelo; recolheu-se os produtos da extração, armazenando-os em frascos com tampa dupla, os quais foram guardados imediatamente em geladeira. Tais produtos foram posteriormente analisados por cromatografia de gás.

O resíduo da extração, contido no cartucho de papel-filtro, foi secado em estufa a $120 \pm 5^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio e, posteriormente, foi submetido à determinação de cinzas.

II.8.1. Análise da Fração Líquida

Os produtos da extração dos carvões rom, hidrogenados e submetidos à atmosfera de argônio, antes de serem analisados por cromatografia, foram concentrados a um volume de cerca de 5 ml, através da remoção do solvente; para tanto, utilizou-se uma coluna de Vigreux de aproximadamente 20 cm de comprimento e equipamento semi-micro. Tal concentração fez-se necessária devido à quantidade dos solventes em relação aos componentes da fração, o que dificulta a análise cromatográfica.

Amostras de 0,5 e 3,0 μl , injetadas através de uma microseringa Hamilton de 10 μl , num cromatógrafo VARIAN modelo 1800, equipado com dic, foram analisadas sob as condições abaixo:

Coluna: Durapak OPN sobre Porasil C 800 - 100 mesh 1,0 m x 1/8"

... aço inox

Temp. Injetor: 150°C

Temp. Coluna: 100°C

Temp. Detector: 280°C

Amps/mV: 10^{-11}

Gás de Arraste: N_2

Fluxo de Gás de Arraste: 15 ml/min

Velocidade de Carta: 1 cm/min

Volume Amostra: 0,5 μ l

Constituintes da fração líquida determinados: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos.

Coluna: 10% SP-2100 sobre Supelcoport 100 - 120 mesh 3,0 m x

1/8" aço inox

Temp. Injetor: 270°C

Temp. Coluna: 117 - 320°C - programação 6°C/min

Temp. Detector: 290°C

Amps/mV: 10^{-11}

Gás de Arraste: N_2

Fluxo Gás de Arraste: 15 ml/min

Velocidade Carta: 40 cm/h

Volume Amostra: 3,0 μ l

Constituintes da fração líquida determinada: piridina, fenol, cresóis, naftaleno, metilnaftaleno, difenil, acenafteno, fluor_ueno, fenantreno + antraceno e fluoranteno.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Espectroscopia de Infra-vermelho dos Carvões

Da série de espectros obtidos com diferentes porcentagens de Carvão Candiota, observou-se que, para o mesmo tempo de mistura entre o carvão e brometo de potássio (15 minutos), a porcentagem ideal de carvão, isto é, onde ocorre melhor resolução, é a 2,0% (espectro 1c).

Ao variar-se o tempo de mistura, mantendo-se a porcentagem de carvão constante (2,0%), verificou-se que, para misturas além de 15 minutos, a resolução não é, praticamente, afetada, ou seja, não é aumentada.

Confrontando-se a série de espectros de caulim, sílica e cinzas de carvão, com os espectros dos carvões, constata-se que a maioria e a maior intensidade das bandas dos carvões brasileiros são provenientes dos minerais, presentes em grande quantidade nesses carvões.

Comparando-se os espectros dos carvões brasileiros com os dos carvões norte-americanos, verifica-se serem semelhantes, havendo, porém, variação na intensidade das bandas, em função do maior conteúdo mineral dos primeiros.

III.1.1. Atribuição das Frequências de Vibração aos Grupos Substituintes

Ao examinar-se a série de espectros de infra-vermelho dos carvões brasileiros e norte-americanos, observa-se uma banda larga próxima a 3350 cm^{-1} . Brown²⁵ atribui essa absorção aos grupos OH com ligações de hidrogênio, sugerindo que esses grupos são principalmente fenólicos ao invés de hidróxidos alifáticos, baseando-se na forte absorção atribuída à frequência de estiramento C—O—, que ocorre na região de 1250 cm^{-1} . Acredita-se entretanto, que ela seja proveniente da água absorvida, pois Friedel e Queiser²⁴ alertam para a possibilidade desse fato; além disso, em toda a série de espectros não se constatou a presença de banda de absorção na região de 1250 cm^{-1} .

Uma única banda, próxima a 1610 cm^{-1} , pode ser atribuída às carbonilas de grupos aldeídicos ou cetônicos; essa banda larga também pode corresponder aos sistemas aromáticos condensados.

As três bandas que aparecem na região de $3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$ são provenientes das vibrações de estiramento dos grupos OH do caulim³¹. Esta atribuição é coerente, visto os carvões brasileiros apresentarem maior quantidade deste mineral e, conseqüentemente, bandas mais intensas que os carvões norte-americanos.

As bandas próximas a 3000 cm^{-1} indicam a presença de OH aromático e hidrogênios alifáticos; os últimos dão origem às bem conhecidas bandas de deformação em 1460 e 1380 cm^{-1} . Essas bandas não aparecem no espectro obtido por Brown²⁵, já que estão mascaradas pelas bandas da forte absorção do nujol, mas foram observadas em seções delgadas de carvão e nos extratos de carvão por Cannon e Sutherland²¹.

III.1.2. Hidrogênio Alifático e Aromático

Segundo experiências feitas por Brown²⁵ sobre as densidades ópticas para as bandas de absorção de estiramento de C—H aromático e alifático, foi constatado um aumento marcado na relação Dar./Dal.*, com o aumento do conteúdo de carbono, isto é, aumenta o conteúdo de C—H aromático; este aumento é mais pronunciado na região 90 - 94% de carbono.

Num trabalho mais recente, Brown e Hirsch²³ estimaram a relação entre as ligações C—H alifáticas e aromáticas para um carvão com 85% de carbono, como sendo aproximadamente 4:1. Verificaram que, com o aumento do conteúdo de carbono, a quantidade de hidrogênio aromático aumenta, enquanto que a de hidrogênio alifático diminui. Esses autores, através de estudos com raios X, chegaram à conclusão de que, para carvões cujo conteúdo de carbono é inferior a 89%, a variação no número de anéis em cada "molécula" é pequena, mas, para conteúdos de carbono maiores que 89%, a condensação dos anéis aumenta rapidamente.

Para carvões com conteúdo de carbono de 78%, o grau de substituição aromática é alto; com o aumento da porcentagem de carbono, ele diminui, o que concorda com a observação de que a quantidade de hidrogênio aromático aumenta.

Uma constatação importante é feita a partir do trabalho de Brown e Hirsch²³, qual seja, a de que as cadeias alifáticas devem ser curtas.

Em relação as bandas observadas, a absorção situada entre 900 e 700 cm^{-1} pode ser atribuída, segundo Brown²⁵, às vibrações de deformação das ligações C—H aromáticas; porém, nessa região, existe uma forte absorção devida, segundo Miller³²,

* Dar. = densidade óptica para C—H aromático.

Dal. = densidade óptica para C—H alifático.

às vibrações de Al — OH e Si — O, presentes no caulim.

III.1.3. Bandas de Absorção Mineral

Das 22 bandas observadas nos espectros de infra-vermelho dos carvões examinados, nada menos que 16 podem ser atribuídas ao caulim presente no carvão.

Num trabalho sobre espectroscopia de infra-vermelho de desidroxilação isotérmica da caulinita a 470 °C, Miller³² constatou, para a caulinita, uma série de 11 bandas; entretanto, Romo³¹, utilizando um espectrômetro de alta resolução, demonstrou que uma dessas bandas poderia ser resolvida num dublete. Assim, as bandas observadas no espectro de infra-vermelho do caulim podem ser atribuídas como segue:

- as três bandas em 3680 cm⁻¹, 3650 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹ são devidas às vibrações de estiramento de grupos O — H relativamente não associados; a banda em 1100 cm⁻¹ origina-se das vibrações de estiramento das ligações Al — OH, enquanto que as bandas em 935 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹ são devidas às vibrações de deformação dessas mesmas ligações. Outra banda também atribuída às ligações Al — OH por Roy e Francis³³, é a banda em 755 cm⁻¹. Os grupos Si — O dão origem às bandas em 1034 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 775 cm⁻¹, 695 cm⁻¹.

Friedel e Queiser²⁴ consideram as bandas observadas em 1034 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹, 935 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹ originárias de minerais como caulinita. Essa atribuição é confirmada pela maior intensidade dessas bandas nos espectros dos carvões brasileiros. Porém, a banda em 1034 cm⁻¹, não pode ser totalmente atribuída ao conteúdo mineral, pois, ainda que fraca, esta banda aparece não somente no espectro do antroxilon (corresponde a

vitritina), no qual o conteúdo de mineral é muito baixo, mas também no espectro de carboidratos carbonificados, nos quais não existe mineral³⁴. Esta banda fraca aparece normalmente no espectro de ésteres aromáticos.

III.2. Análise Imediata

Todos os ensaios de análise imediata foram realizados sobre amostras em duplicata.

A tabela 14 fornece os resultados médios, em base seca, das análises imediatas dos carvões estudados.

TABELA 14 - Análise imediata de carvões brasileiros e norte-americanos

CARVÃO	HUMIDADE HIGROSCÓPICA (%)	MATÉRIAS VOLÁTEIS (bs,%)	CARBONO FIXO (bs,%)	CINZAS (bs,%)
Candiota	6,5	19,1	28,9	52,0
Charqueadas . .	5,5	19,4	39,6	41,0
Leão-Butiá . .	4,9	17,7	19,4	62,9
Illinois	6,4	42,8	47,3	8,1
North Dakota .	12,3	56,1	29,6	14,3
Pennsylvania .	1,3	36,6	58,3	5,1

Os valores obtidos para matérias voláteis (tabela 14) e carbono (tabela 15), são levemente superiores aos reais, principalmente no caso dos carvões nacionais, os quais possuem cerca de 50% de cinzas; tal se deve ao fato de que, na determinação de matérias voláteis, os carbonatos, constituintes das cin-

zas, sofrem decomposição com despreendimento de CO_2 , enquanto que na determinação de carbono, o carbono dos carbonatos é pesado como se fosse carbono elementar.

Observa-se que os carvões nacionais apresentam elevados teores de matéria mineral (em torno de 50%) e baixos conteúdos de matérias voláteis, quando comparados aos carvões norte-americanos.

A menor porcentagem de matérias voláteis nos carvões brasileiros provavelmente irá se refletir na quantidade de gases produzidos pela hidrogenação de tais carvões; é de esperar, então, que os carvões norte-americanos produzam maior quantidade de gases que os carvões brasileiros submetidos às mesmas condições de hidrogenação.

III.3. Análise Elementar

Os resultados das análises elementares dos carvões brasileiros e norte-americanos, em base seca, são fornecidos na tabela 15, a qual também apresenta a porcentagem de cinzas dos carvões analisados.

TABELA 15 - Análise elementar de carvões brasileiros e norte-americanos

CARVÃO	CINZAS bs, %	ELEMENTOS (bs, %)			
		Carbono	Hidrogênio	Enxofre	Nitrogênio + + Oxigênio
Candiota	44,2	38,5	3,7	0,6	13,0
Charqueadas ..	37,8	42,9	4,1	0,3	14,9
Leão-Butiã ..	53,8	31,2	3,2	0,3	11,5
Illinois	7,7	62,0	5,0	2,9	22,4
North Dakota .	7,5	55,0	5,7	0,6	31,2
Pennsylvania .	5,5	66,1	5,5	0,8	22,1

Observa-se que, devido ao elevado teor de matéria mineral, os carvões nacionais possuem menos carbono e hidrogênio disponíveis que os norte-americanos; apresentam também menores porcentagens de enxofre, o que irá se refletir na quantidade de produtos sulfurados gerados na hidrogenação.

Dos carvões analisados, o que apresenta maiores quantidades percentuais de oxigênio e nitrogênio, é o carvão norte-americano North Dakota (linhito); é de se esperar que tais valores elevados de oxigênio se traduzam numa produção maior de monóxido e dióxido de carbono na hidrogenação desse carvão, relativamente aos demais.

III.4. Hidrogenação

Realizaram-se cerca de 100 experiências de hidrogenação, envolvendo os carvões norte-americanos e brasileiros. Os pa-

rômetros estudados nessa série de experimentos foram temperatura, tempo de reação e pressão; procurou-se avaliar, também, o efeito produzido pela adição de cinzas ao carvão Candiota e North Dakota rom, quando da hidrogenação.

Na tabela 16, encontram-se as quantidades de carvão utilizadas; as condições das experiências; os teores de cinzas, em base seca, dos carvões originais, dos carvões hidrogenados ou submetidos à atmosfera de argônio, antes e após a extração com clorofórmio (CHCl_3) ou benzeno (C_6H_6). A tabela também fornece a porcentagem de extração dos produtos líquidos formados para esses dois solventes em base seca.

Por pressão inicial, média e final entende-se, respectivamente, a pressão de início da experiência (a frio), a pressão média atingida na temperatura de trabalho e a pressão ao final da experiência com o reator à temperatura ambiente.

Convém salientar que nesta tabela não estão indicadas as experiências iniciais, executadas para teste dos equipamentos, nem aquelas em que houve perda de gás durante a coleta da fração gasosa, ou que apresentaram problemas durante a hidrogenação, tais como queda de corrente elétrica, ruptura do disco de segurança, etc.

TABELA 16 - Condições das experiências, porcentagens de cinzas e porcentagens de extração

EXPERIÊNCIA Nº	CARVÃO	MASSA DA AMOSTRA (g)	CONDIÇÕES DA EXPERIÊNCIA						CINZAS CARVÃO bs (%)				EXTRAÇÃO bs (%)		
			Gás	T (°C)	Pressão (bar)			Tempo (min)	Original	Hidr. ou Arg.	Extr. c/ CHCl ₃ ou C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₆		
					Inic.	Méd.	Final								
01	Candiota	4,9102	H ₂	470	100	180	88	180	180	53,3	64,9	69,3	10,34	-	-
02	"	5,0058	H ₂	470	92	159	80	180	180	-	-	-	-	-	-
03	"	4,9570	H ₂	470	98	165	85	180	180	48,5	63,8	69,6	-	12,80	-
04	"	4,6196	H ₂	470	98	168	84	180	180	49,6	64,5	68,8	-	-	-
05	"	4,9832	H ₂	470	102	182	88	180	180	52,4	64,8	73,3	13,66	-	-
06	Charqueadas	5,0371	H ₂	470	95	168	83	180	180	56,3	66,2	74,4	-	12,48	-
07	"	4,8813	H ₂	470	100	170	85	180	180	-	-	-	-	13,95	-
08	"	5,2083	H ₂	470	90	157	80	180	180	57,1	71,1	75,0	-	10,37	-
09	"	4,9692	H ₂	470	102	185	90	180	180	56,9	68,6	73,4	10,88	-	-
10	"	5,5653	H ₂	470	100	178	87	180	180	56,1	66,3	72,0	-	12,50	-
11	"	5,1015	H ₂	470	90	157	80	180	180	-	-	-	-	10,48	-
12	Leão-Butiá	5,8487	H ₂	470	100	180	87	180	180	52,2	61,6	67,8	9,34	-	-
13	"	4,9606	H ₂	470	98	177	88	180	180	51,5	61,1	67,3	9,85	-	-
14	"	5,0221	H ₂	470	98	176	88	180	180	-	-	-	-	-	-
15	"	4,9228	H ₂	470	100	178	86	180	180	-	-	-	-	-	-
16	"	5,5037	H ₂	470	90	168	83	180	180	61,7	72,0	75,0	-	7,56	-
17	Illinois	5,2476	H ₂	470	100	206	90	180	180	-	-	-	22,89	-	-
18	"	4,9846	H ₂	470	90	172	80	180	180	9,8	15,5	17,5	-	15,99	-

(continua)

EXPERIÊNCIA Nº	CARVÃO	MASSA DA AMOSTRA (g)	CONDIÇÕES DA EXPERIÊNCIA						CINZAS CARVÃO bs (%)			EXTRAÇÃO bs (%)	
			Gás	T (°C)	Pressão (bar)			Tempo (min)	Original	Hidr. ou Arg.	Extr. c/ CHCl ₃ ou C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₆
					Inic.	Méd.	Final						
19	Illinois	5,7574	H ₂	470	98	198	85	180	10,0	15,1	17,2	19,24	-
20	"	5,6244	H ₂	470	101	195	90	180	10,8	17,0	18,6	19,15	-
21	North Dakota	4,9301	H ₂	470	101	210	85	180	8,6	18,7	23,6	28,42	-
22	"	4,5243	H ₂	470	90	170	80	180	9,2	14,6	18,4	-	24,41
23	"	4,8608	H ₂	470	98	186	85	180	9,8	11,7	18,8	30,87	-
24	"	10,0971	H ₂	470	100	220	85	180	10,8	15,0	17,2	22,75	-
25	Pennsylvania	5,3291	H ₂	470	101	193	88	180	4,7	6,6	7,6	20,26	-
26	"	5,0775	H ₂	470	102	195	88	180	5,3	7,8	8,0	15,01	-
27	"	4,9415	H ₂	470	100	180	85	180	-	-	-	16,54	-
28	"	5,7813	H ₂	470	99	185	87	180	5,6	7,8	8,1	15,92	-
29	"	5,0262	H ₂	470	90	165	80	180	5,4	7,8	7,4	-	9,72
30	"	4,9298	H ₂	470	95	179	88	180	5,1	7,9	7,2	15,54	-
31	Candiota	4,8732	Ar	470	0	12	3	180	48,7	52,4	53,4	-	2,06
32	"	4,8645	Ar	470	0	12	3	180	47,8	53,2	53,8	-	1,38
33	"	4,8564	H ₂	470	50	100	45	180	49,0	61,0	66,0	-	8,95
34	"	5,1676	H ₂	470	50	95	45	180	48,5	61,6	65,5	10,00	-
35	"	5,4331	H ₂	200	99	130	98	180	48,8	48,6	49,9	-	1,78
36	"	4,9400	H ₂	200	100	132	99	180	47,0	49,1	50,3	2,19	-
37	"	5,1273	H ₂	400	98	160	88	180	48,6	58,6	67,8	-	16,64

(conclusão)

EXPERIÊNCIA Nº	CARVÃO	MASSA DA AMOSTRA (g)	CONDIÇÕES DA EXPERIÊNCIA						CINZAS CARVÃO bs (%)				EXTRAÇÃO bs (%)	
			Gás	T (°C)	Pressão (bar)		Tempo (min)	Original	Hidr. ou Arg.	Extr. c/ CHCl ₃ ou C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₆		
					Inic.	Méd. Final								
38	Candiota	4,9225	H ₂	400	100	162	89	180	47,1	60,0	73,0	22,74	-	
39	"	4,9135	H ₂	470	98	170	90	30	47,3	58,7	62,3	11,14	-	
40	"	4,8554	H ₂	470	98	170	90	30	48,5	59,4	62,7	-	9,04	
41	"	4,8919	H ₂	470	99	176	89	90	51,8	60,8	69,9	-	12,38	
42	"	4,9277	H ₂	470	97	170	86	90	47,3	62,5	66,7	13,36	-	
43	"	5,0142	Ar	470	98	190	100	180	47,0	53,6	53,7	1,54	-	
44	"	5,2311	Ar	470	100	195	103	180	48,8	54,0	54,0	-	1,41	
45	Candiota*	5,9456	H ₂	470	101	178	85	180	53,3	64,6	74,5	14,48	-	
46	Candiota*	4,9532	H ₂	470	100	170	83	180	-	-	-	-	-	
47	Candiota*	5,0382	H ₂	470	97	165	80	180	48,5	61,0	70,2	-	15,61	
48	Candiota*	5,0824	H ₂	470	97	163	81	180	51,8	62,8	71,2	18,04	-	
49	North Dakota*	5,2539	H ₂	470	101	195	82	180	9,2	16,0	21,9	-	-	
50	North Dakota*	5,0296	H ₂	470	101	190	81	180	9,8	16,5	22,1	-	-	

* Carvões misturados com 2.000 g de cinzas de carvão rom

Pela tabela 16 observa-se que, tanto para os carvões nacionais, como para os carvões norte-americanos, há um incremento na porcentagem de cinzas em bs no carvão hidrogenado ou argonizado em relação ao carvão original; tal fato pode ser explicado pela conversão da matéria carbonosa em produtos gasosos quando da hidrogenação ou quando do aquecimento do carvão em presença de argônio. Do mesmo modo, constata-se que os carvões extraídos com clorofórmio ou benzeno apresentam porcentagens de cinzas maiores que as dos carvões hidrogenados ou argonizados, indicando que parte da matéria carbonosa foi transformada em líquidos.

Constata-se que a elevação do tempo de reação (30, 90 e 180 minutos) aumenta levemente a relação cinzas carvão hidrogenado/cinzas carvão original, indicando um pequeno acréscimo na quantidade de gases gerados (exp. 39,40 - 41,42 - 03,04). Com relação à pressão inicial, observa-se um incremento considerável na relação acima, quando a pressão inicial passa de 0 a 50 bar (exp. 31,32 - 33,34), porém, pequena variação, ao aumentar-se a pressão para 100 bar (exp. 33,34 - 03,04).

A 200°C a relação anteriormente citada é praticamente igual à unidade, indicando baixa conversão gasosa; tal relação aumenta, à medida que aumenta a temperatura, o que indica maiores quantidades de gases produzidos com o incremento da temperatura (exp. 35,36 - 37,38 - 03,04).

A adição das cinzas ao carvão Candiota praticamente não modifica as relações de porcentagens de cinzas nos carvões hidrogenado e extraído com benzeno e clorofórmio (exp. 45,47,48), porém, no caso do carvão norte-americano North Dakota, observa-se um incremento nas porcentagens de cinzas do carvão hidrogenado e do carvão extraído, o que indica aumento da quan-

tidade de gases e líquidos produzidos (exp. 49,50).

Com relação à quantidade de líquidos produzidos, pode-se ter uma idéia mais consistente dos efeitos das variáveis tempo, temperatura e pressão, através das porcentagens de extração em base seca livre de cinzas (bslc), fornecidas na tabela 17.

TABELA 17 - Porcentagens de extração da fração líquida para clorofórmio e benzeno

EXPERIÊNCIA Nº	CARVÃO	EXTRAÇÃO bs (%)		EXTRAÇÃO bs1c (%)	
		CHCl ₃	C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₆
01	Candiota	9,00		25,65	
02	"	-	-	-	-
03	"		11,66		32,02
04	"	-	-	-	-
05	"	12,32		35,41	
06	Charqueadas		11,98		35,55
07	"		12,81		37,88
08	"		9,87		33,97
09	"	9,58		30,49	
10	"		12,00		35,58
11	"		9,98		30,63
12	Leão-Butiã	8,06		21,20	
13	"	8,57		22,05	
14	"	-	-	-	-
15	"	-	-	-	-
16	"		6,79		24,26
17	Illinois	17,59		20,94	
18	"		15,99		18,17
19	"	13,94		16,26	
20	"	13,85		16,70	
21	North Dakota	23,97		29,04	
22	"		22,78		26,63
23	"	26,42		29,70	
24	"	18,30		21,51	
25	Pennsylvania	15,26		16,30	
26	"	10,01		10,71	
27	"	11,54		12,53	
28	"	10,92		11,81	
29	"		9,20		10,04
30	"	10,54		11,44	
31	Candiota		0,92		1,92
32	"		0,24		0,48
33	"		7,81		19,99
34	"	8,66		22,30	

(continua)

(conclusão)

EXPERIÊNCIA	CARVÃO	EXTRAÇÃO bs (%)		EXTRAÇÃO bs1c (%)	
		CHCl ₃	C ₆ H ₆	CHCl ₃	C ₆ H ₆
35	Candiota		0,64		1,25
36	"	0,85		1,21	
37	"		15,50		37,36
38	"	21,40		54,00	
39	"	9,80		23,75	
40	"		7,90		19,44
41	"		11,24		28,69
42	"	12,02		32,03	
43	"	0,20		0,23	
44	"		0,27		0,58
45	Cand. + cinzas	12,55		41,26	
46	" "	-	-	-	-
47	" "		13,08		33,52
48	" "	14,95		40,15	
49	North D. + "		33,59		40,00
50	" " "	34,02		40,55	
	Charqueadas *	-1,30	-0,50		
	Candiota *	-1,34	-1,14		
	Leão-Butiã*	-1,28	-0,77		
	Illinois *	-5,00	-0,52		
	North Dakota*	-5,30	-0,86		
	Pennsylvania*	-4,45	-1,63		

* Carvões originais secos (rom).

Valores negativos de extração indicando retenção do solvente.

As porcentagens de extração são levemente superiores às indicadas na tabela 17 devido à retenção de parte do solvente pela matéria carbonosa que não reagiu.

A partir dos valores percentuais de extração em bsic, observa-se que os três carvões nacionais produzem quantidades aproximadamente iguais de produtos líquidos extraídos com benzeno e clorofórmio, porém a média das porcentagens de extração é significativamente superior à média dos carvões norte-americanos submetidos às mesmas condições experimentais; destes últimos, o que apresenta maior extração é de North Dakota.

Constata-se que, ao elevar-se o tempo de reação do carvão Candiota de 30 minutos para 90 minutos, há um incremento de 35% em relação aos produtos extraídos com clorofórmio e de 48% em relação aos produtos extraídos com benzeno; o aumento do tempo de reação para 180 minutos eleva levemente a produção de líquidos, quando comparado com o tempo de 90 minutos (exp. 39,40-41,42 - 03,05).

Na ausência de pressão, a quantidade de líquidos produzidos é muito pequena, crescendo à medida que a pressão aumenta; assim, ao dobrar-se a pressão, isto é, de 50 bar para 100 bar, constata-se um acréscimo de 60% na extração com benzeno e de 59% na extração com clorofórmio (exp. 31,32 - 33,34 - 03,05).

A temperatura é o parâmetro que afeta mais significativamente a produção de líquidos: a 200°C, as porcentagens de extração são reduzidas, porém, a 400°C, obtêm-se os maiores valores percentuais de extração (54% com clorofórmio e 37% com benzeno), superiores mesmo àqueles obtidos a 470°C (exp. 35,36 - 37,38 - 03,05). Tais fatos evidenciam que, ao elevar-se a temperatura de 400°C para 470°C, ocorre craqueamento dos líquidos formados, aumentando a produção de gases.

A adição de cinzas ao carvão Candiota praticamente não altera as porcentagens de extração (exp. 45,47 - 03,05), porém,

no caso do carvão norte-americano North Dakota, constata-se um incremento de 50% na extração com benzeno e de 36% na extração com clorofórmio, pela adição de cinzas. Acredita-se que as cinzas adicionais funcionem como catalisador (como indicado por Gangwer & Prasad⁹) e/ou diluente da matéria carbonosa, facilitando a hidrogenação.

III.5. Fração Gasosa

A fração gasosa produzida pela hidrogenação direta dos carvões brasileiros e norte-americanos é constituída por uma mistura de hidrocarbonetos leves — metano, etano, traços de eteno, propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano e 2,2 dimetilbutano — além de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S). Outros compostos, como amônia e água, não foram identificados devido à sua retenção pelo pentóxido de fósforo, utilizado na purificação da amostra. Também oxigênio e nitrogênio, devido ao sistema de coleta de fração gasosa, não foram quantificados.

As porcentagens obtidas para dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio são inferiores às quantidades desses dois produtos que efetivamente se formam, devido às reações que ocorrem em presença da água gerada no processo:



A figura 9 ilustra a composição média percentual das frações gasosas obtidas para os seis carvões submetidos às mesmas condições de reação: 100 bar de hidrogênio e aquecimento de

470°C durante 180 minutos. Nessas condições, o metano surge como componente principal da fração gasosa, situando-se por volta de 45% em volume para os carvões brasileiros, e variando entre 40 e 60% para carvões norte-americanos.

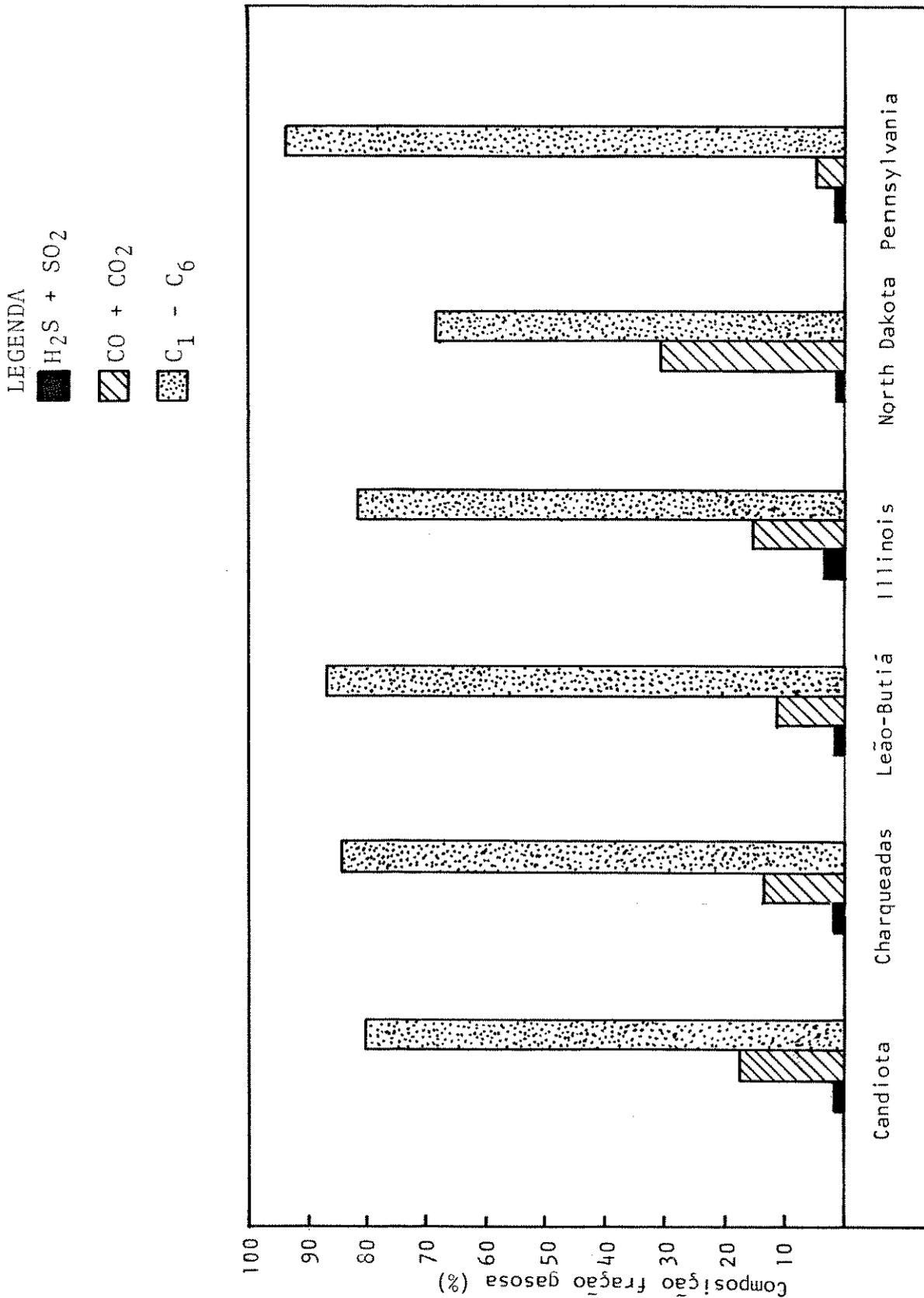


Fig. 9 - Composição da fração gasosa para os carvões hidrogenados a 100 bar, 470°C, durante 180 minutos.

Observa-se que os três carvões brasileiros fornecem rendimentos similares de hidrocarbonetos (cerca de 80% da fração gasosa), enquanto que os carvões norte-americanos apresentam rendimentos na faixa de 68 a 93%.

Da série dos seis carvões estudados o que apresenta maiores taxas de produção de hidrocarbonetos é o carvão norte-americano Pennsylvania, atingindo acima de 90% do total da fração gasosa.

Como seria de esperar, com base na análise elementar (ver tabela 15), o carvão norte-americano North Dakota dá origem a gases com apreciável concentração de monóxido e dióxido de carbono, originários do elevado conteúdo de oxigênio presente na estrutura desse carvão. Também, com base nos resultados da análise elementar, esperar-se-ia que o carvão norte-americano Illinois produzisse as maiores porcentagens de gases sulfurados em relação aos demais carvões, devido ao seu conteúdo de enxofre; isto efetivamente ocorre, como pode ser constatado na figura 9.

O volume de gases condensados para os carvões brasileiros situa-se por volta de 0,7 ml, enquanto que, para os carvões norte americanos, atinge 1,4 ml; tais cifras confirmam a expectativa de maior produção de gases no caso dos carvões norte-americanos, devido a seu conteúdo de matérias voláteis ser superior as dos carvões brasileiros, como indicado pela análise imediata dos carvões.

O carvão Candiota, submetido à pressão de argônio de 100 bar e aquecido a 470°C, durante 180 minutos, forneceu uma fração gasosa constituída, basicamente, por metano (74%) e dióxido de carbono (24,0%); a maior parte de tais compostos encontrava-se provavelmente ocluída na estrutura do carvão, ten-

do sido liberada mediante aquecimento e pressão do argônio.

III.5.1. Efeitos das Variáveis Temperatura, Pressão e Tempo de Reação na Distribuição e no Rendimento dos Produtos Gasosos

O carvão brasileiro utilizado na série de experiências para avaliar-se os efeitos da temperatura, pressão e tempo de reação sobre a distribuição e rendimento dos produtos, foi o Candiota; tal escolha deveu-se ao fato de que, embora os três carvões brasileiros apresentassem comportamento similar face à hidrogenação, o carvão Candiota é o mais representativo em termos de reservas, correspondendo a 60% das reservas do Estado do Rio Grande do Sul.

III.5.1.1. Efeitos da Temperatura

As reações de hidrogenação nas quais variou-se a temperatura, foram conduzidas a pressões iniciais de 100 bar, durante 180 minutos.

Para um mesmo carvão, à medida que se aumenta a temperatura de hidrogenação, há um incremento na quantidade de gases produzidos, havendo também um aumento na porcentagem de hidrocarbonetos, particularmente metano, em relação aos demais componentes da fração gasosa, como indicado na figura 10.

LEGENDA

△ H₂S + SO₂

○ CO + CO₂

□ C₁ - C₆

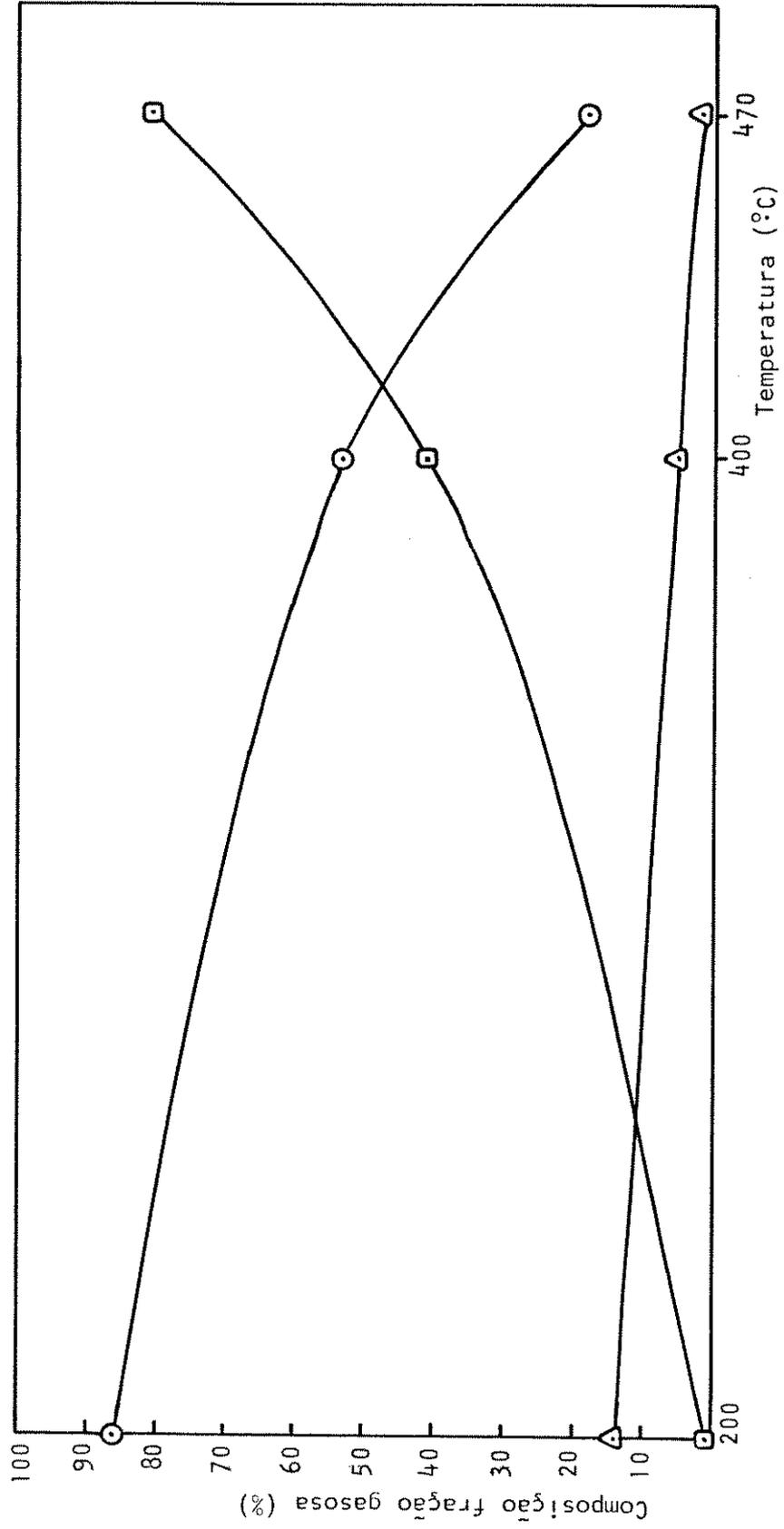


Fig. 10 - Variação da composição da fração gasosa com a temperatura, mantendo-se constante a pressão inicial (100 bar) e o tempo de reação (180 min.).

A 200°C, o volume de gases condensados é de 0,1 ml e a produção de hidrocarbonetos é praticamente nula, isto é, a fração gasosa constitui-se principalmente de monóxido e dióxido de carbono; a 400°C, os hidrocarbonetos correspondem a 40% da fração gasosa, e o volume de gases condensados é de 0,4 ml. O maior volume de gases condensados é obtido a 470°C (0,7 ml) ; nessa temperatura, a porcentagem de hidrocarbonetos na fração gasosa atinge 80%.

Com aumento da temperatura, há liberação dos gases ocluídos na estrutura do carvão; além disso, o acréscimo de temperatura propicia o craqueamento, tanto da estrutura complexa do carvão, quanto dos líquidos formados no processo, em estruturas mais simples, tais como a dos hidrocarbonetos leves.

Assim, se houver maior interesse na obtenção de produtos gasosos do que de produtos líquidos, uma das alternativas é elevar a temperatura, favorecendo a produção de gases em detrimento da produção de líquidos.

III.5.1.2. Efeitos da Pressão

O aumento da pressão inicial, matendo-se a temperatura e o tempo de reação fixos em 470°C e 180 minutos, respectivamente, favorece tanto a formação de produtos gasosos quanto líquidos.

Os efeitos da pressão sobre a distribuição dos produtos gasosos podem ser avaliados através da figura 11.

LEGENDA
 Δ H₂S + SO₂
 ⊙ CO + CO₂
 ⊠ C₁ - C₆

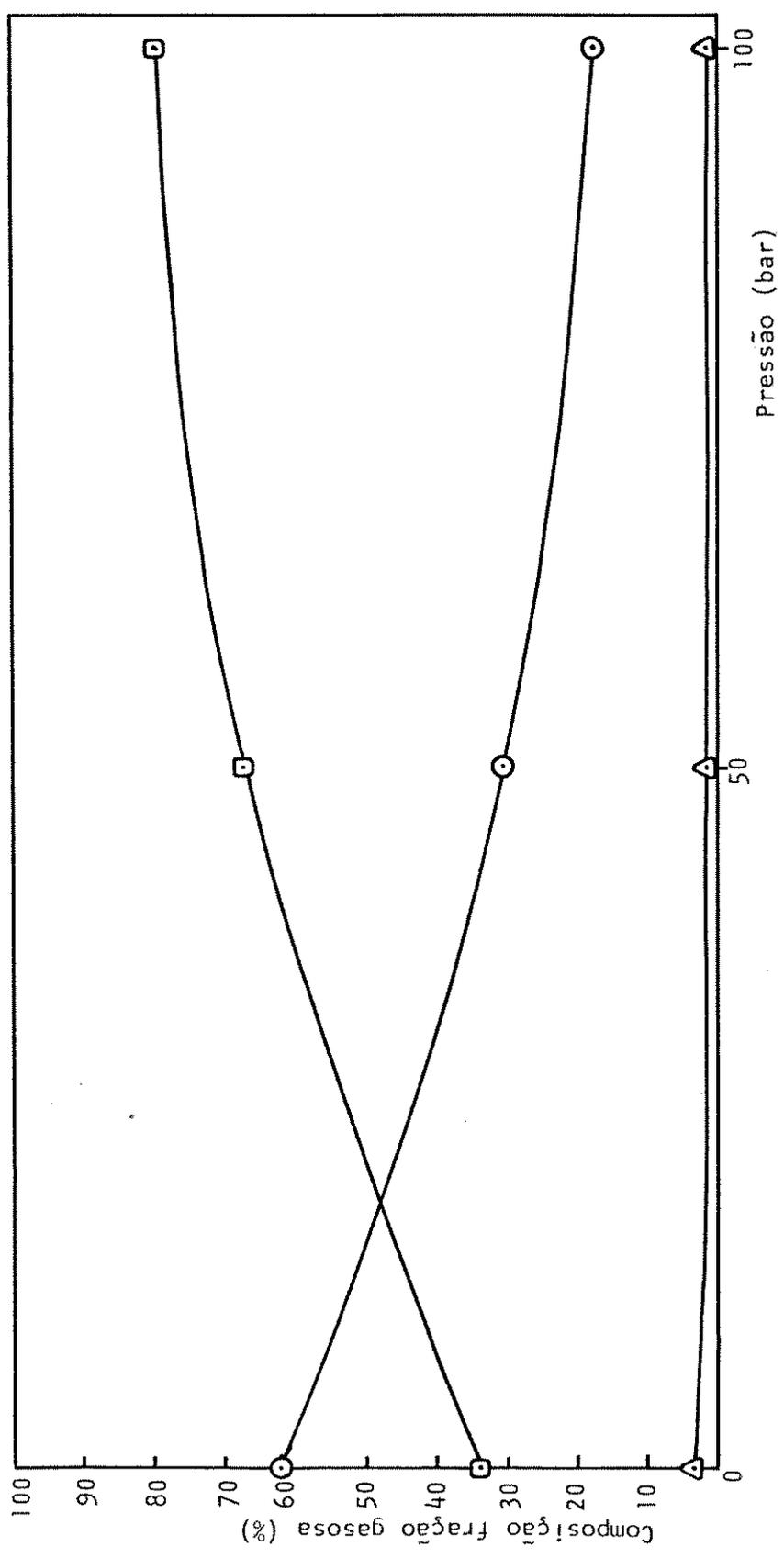


Fig. 11 - Variação da composição da fração gasosa com a pressão inicial, mantendo-se constantes a temperatura (470°C) e o tempo de reação (180 min.).

Observa-se que, à medida que a pressão inicial de hidrogênio é elevada, a relação hidrocarbonetos gasosos/demais produtos gasosos aumenta.

Na ausência de pressão, o volume de gases condensados foi de 0,2 ml e a porcentagem de hidrocarbonetos, de 34%. A reação conduzida a 50 bar produziu 0,5 ml de gases condensados, os quais apresentam 67% de hidrocarbonetos em sua composição.

Ao elevar-se a pressão de 50 para 100 bar, constatou-se um acréscimo de 40% no volume de gases condensados, alterando-se a porcentagem de hidrocarbonetos de 67 para 80% da fração gasosa.

A pressões elevadas, tanto o craqueamento da estrutura do carvão, quanto a inserção de hidrogênio, são favorecidos.

III.5.1.3. Efeitos do Tempo de Reação

A 470°C, com pressão inicial de hidrogênio de 100 bar, o tempo de reação afeta principalmente a quantidade de gases produzidos; assim, para 30, 90 e 180 minutos, os volumes de gases condensados são 0,3, 0,5 e 0,7 ml, respectivamente. Quanto à composição da fração gasosa, o efeito do tempo de reação é menos pronunciado, como pode ser observado através da figura 12.

LEGENDA
 \triangle $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$
 \odot $\text{CO} + \text{CO}_2$
 \square $\text{C}_1 - \text{C}_6$

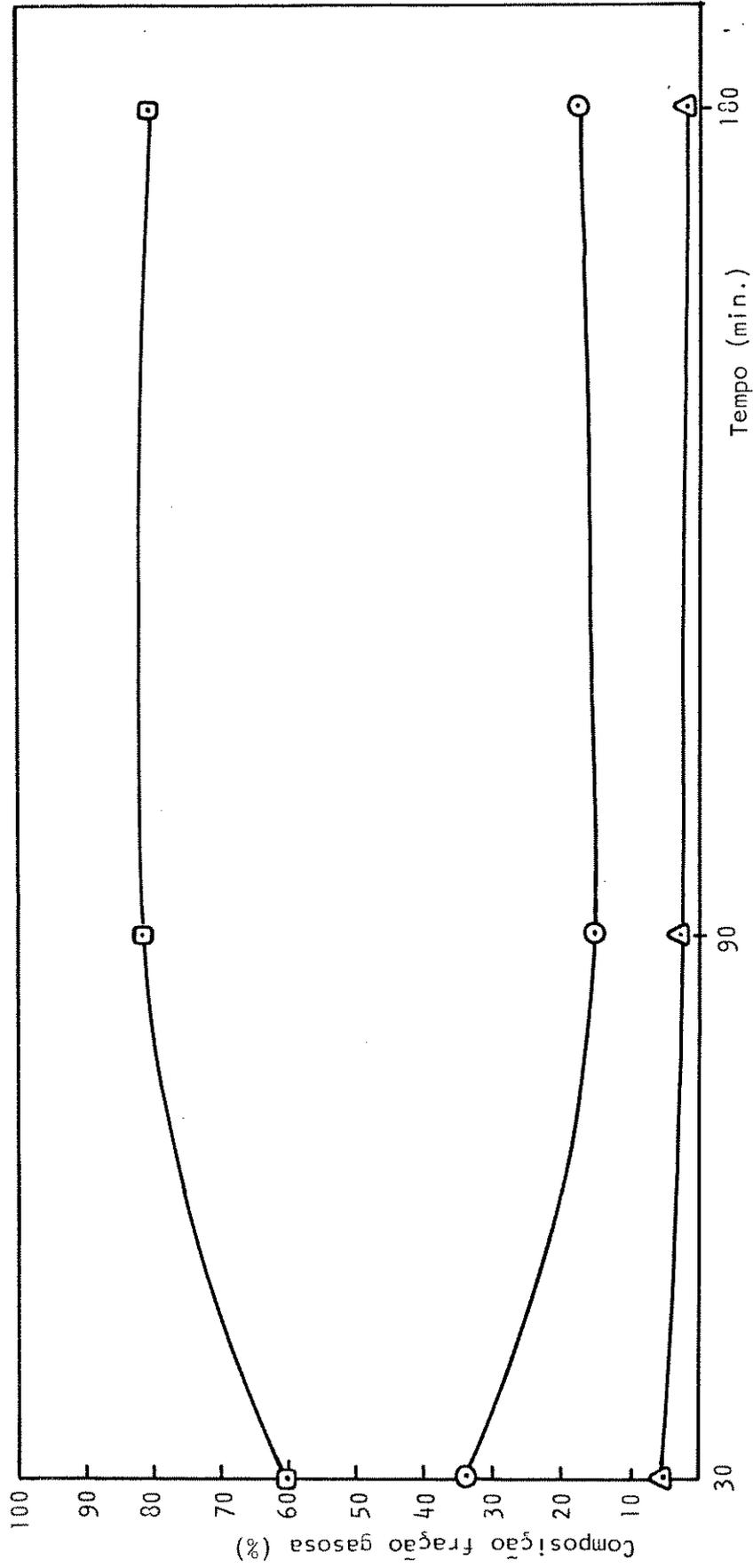


Fig. 12 - Variação da composição da fração gasosa com o tempo de reação, mantendo-se constantes a temperatura (470°) e a pressão inicial (100 bar).

Constata-se que os gases obtidos com trinta minutos de reação apresentam 60% de hidrocarbonetos em sua composição, aumentando essa porcentagem para cerca de 80%, quando o tempo de reação é elevado para 90 minutos. Quando o contato do hidrogênio com o carvão, a 470°C, se estende por 180 minutos, observa-se que apenas ocorre aumento da quantidade de gases produzidos, mantendo a fração gasosa composição similar à obtida com o tempo de 90 minutos.

III.5.2. Efeitos da Adição de Cinzas

A série de experimentos de hidrogenação, envolvendo a adição de cinzas ao carvão rom, foi realizada à pressões iniciais de hidrogênio da ordem de 100 bar, aquecendo-se o reator a 470°C, durante 180 minutos.

Ao comparar-se o comportamento do carvão Candiota, ao qual adicionou-se 2,0 g de cinzas, com o do carvão Candiota rom, observa-se um leve aumento na produção de gases (0,7 para 0,8 ml condensados), embora a porcentagem de hidrocarbonetos na fração gasosa se mantenha constante; para o carvão North Dakota, com adição de 2,0 g de cinzas, constata-se um acréscimo de 30% na produção de gases, porém a porcentagem de hidrocarbonetos na fração gasosa mantém-se constante, de modo similar a do carvão Candiota.

Acredita-se que tal comportamento se deva principalmente a um efeito de "diluição" do carvão, propiciado pelas cinzas, facilitando o contato entre carvão e hidrogênio.

III.6. Fração Líquida

A fração líquida obtida pela hidrogenação dos carvões brasileiros e norte-americanos constitui-se numa mistura complexa de várias substâncias (ver cromatograma nº 2 - Apêndice 2). A cromatografia de gás, técnica empregada para a análise qualitativa e quantitativa dos líquidos produzidos, mostrou-se limitada, justamente devido à quantidade e complexidade dos produtos que formam tal fração.

O caminho mais indicado para análise dos produtos líquidos obtidos seria a sua destilação fracionada, recolhendo-se, ao menos, quatro frações: a primeira até 150°C, a segunda de 150 - 210°C, a terceira de 210 - 270°C e a quarta de 270 - 400°C; posteriormente tais frações seriam analisadas por cromatografia de gás.

No presente trabalho, tal foi possível em função das massas reduzidas de carvão utilizadas nas experiências e, conseqüentemente, da pequena quantidade de líquidos obtidos. Contudo, foi possível identificar como constituintes principais da fração líquida, benzeno, tolueno, xilenos (BTX), etilbenzeno, piridina, fenol, cresóis, difenil, substâncias que apresentam sistemas de anéis benzênicos condensados, do tipo naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoreno, fluoranteno, etc., isto é, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP).

Também, dentro de certas limitações, foi possível avaliar-se os efeitos da temperatura, pressão e tempo de reação na distribuição e rendimento dos produtos líquidos.

Ao invés de fornecer dados numéricos que careceriam de exatidão, limitar-nos-emos a comentar, genericamente, os efeitos das variáveis anteriormente citadas.

Os produtos das extrações dos carvões brasileiros e norte-americanos rom apresentam apenas traços de BTX e HAP; os solventes utilizados — clorofórmio e benzeno — não conseguem solubilizar de modo apreciável a estrutura dos carvões estudados.

A pequena quantidade e o tipo dos produtos líquidos (basicamente BTX) obtidos pelo tratamento do carvão Candiota a 470°C, durante 180 minutos, em presença de um gás inerte com pressão inicial de 100 bar, indicaram que há necessidade da presença de gás hidrogênio para que ocorra um craqueamento apreciável da estrutura do carvão; o gás argônio, utilizado em tais experiências, apenas auxiliaria o craqueamento da estrutura complexa do carvão, não se combinaria com radicais eventualmente formados como acontece com o gás hidrogênio.

III.6.1. Efeitos das Variáveis Temperatura, Pressão e Tempo de Reação na Distribuição e no Rendimento dos Produtos Líquidos

III.6.1.1. Efeitos da Temperatura

Os experimentos nos quais variou-se a temperatura, foram realizados a pressões iniciais de hidrogênio de 100 bar, com tempos de reação de 180 minutos; as experiências conduzidas a 200°C forneceram pequenas quantidades de líquidos, os quais são constituídos principalmente por BTX e traços de HAP. Ao elevar-se a temperatura para 400°C, constatou-se um acréscimo significativo na quantidade de líquidos produzidos, novamente com predominância dos HAP; as experiências executadas à essa temperatura mostram os maiores rendimentos em líquidos produ-

zidos (extração média de 45% bslc).

A 470°C, verifica-se uma diminuição na produção de líquidos e um aumento na produção de gases; provavelmente tal ocorre devido ao craqueamento das estruturas mais complexas em produtos mais simples, componentes da fração gasosa.

III.6.1.2. Efeitos da Pressão

Para avaliar-se os efeitos da pressão sobre a distribuição e o rendimento dos produtos líquidos, variou-se a pressão inicial de hidrogênio, mantendo-se constantes a temperatura e o tempo de reação em 470°C e 180 minutos, respectivamente.

A quantidade de líquidos obtidos na ausência de pressão é insignificante; à medida que a pressão inicial aumenta, ocorre um incremento na quantidade de líquidos produzidos.

A 50 bar observou-se predominância dos BTX quando comparados à quantidade de HAP; tal relação modificou-se, com aumento da porcentagem dos HAP, quando a pressão inicial situou-se por volta de 100 bar. Julga-se, com base em tais resultados, que pressões mais elevadas são mais eficientes no craqueamento da estrutura do carvão, enquanto que, a pressões moderadas, apenas parte do material é degradado.

III.6.1.3. Efeitos do Tempo de Reação

Na série de experiências de hidrogenação nas quais variou-se o tempo de reação, mantiveram-se constantes a pressão inicial em 100 bar e a temperatura em 470°C.

Para um tempo de reação de 30 minutos, os produtos principais foram BTX; ao elevar-se o tempo para 90 minutos, constatou-se o aumento da porcentagem dos HAP, os quais chegaram a

predominar sobre os BTX.

Reações nas quais o tempo foi de 180 minutos forneceram maior quantidade de produtos líquidos e mostraram novamente uma predominância dos BTX em relação ao HAP. Provavelmente, com um tempo de reação maior, ocorra craqueamento das estruturas dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e sua transformação em benzeno, tolueno, xilenos e produtos gasosos.

III.6.2. Efeitos da Adição de Cinzas

As experiências de hidrogenação em que adicionou-se cinzas aos carvões rom foram feitas a 100 bar de pressão inicial com aquecimento a 470°C, durante 180 minutos.

A adição de cinzas ao carvão Candiota não alterou significativamente a produção de líquidos; tampouco modificou a relação entre a quantidade de BTX e de HAP produzidos.

Ao examinar-se o comportamento do carvão Norh Dakota, ao qual adicionou-se 2,0 g de cinzas, constatou-se um incremento apreciável na quantidade de líquidos produzidos, traduzido pela extração com benzeno e clorofórmio, 48% superior à do carvão tratado sob as mesmas condições, porém sem a adição de cinzas. Os líquidos obtidos mostram uma concentração maior de HAP em relação aos BTX; julga-se que tal fato seja consequência do efeito de "diluição" do carvão, provocado pelas cinzas, o que facilita o craqueamento da estrutura complexa do mesmo.

CONCLUSÕES

Os carvões brasileiros Candiota, Charqueadas e Leão-Butiã diferenciam-se, basicamente, dos carvões norte-americanos Illinois, North Dakota e Pennsylvania pelo seu elevado conteúdo de matéria mineral (cerca de 50% em peso); devido à essa característica dos carvões nacionais, os processos que visem à sua utilização deverão levar em conta o resíduo produzido para utilização do qual, sujere-se, sejam realizados estudos:

Os três carvões brasileiros examinados apresentam, em média, menores porcentagens de enxofre e oxigênio + nitrogênio do que os três carvões norte-americanos; tal característica dos carvões nacionais é importante, na medida em que a poluição originada por nitrogênio e enxofre será menor do que aquela originada por carvões norte-americanos.

O conteúdo de matérias voláteis dos carvões brasileiros é inferior ao dos carvões norte-americanos, refletindo-se, desse modo, na menor produção de gases pelos primeiros, quando da pirólise.

A caracterização da estrutura dos carvões rom, através da espectroscopia de infra-vermelho, mostra-se limitada, principalmente no caso dos carvões brasileiros que apresentam elevado conteúdo de matéria mineral, cujas bandas mascaram as bandas da matéria carbonosa.

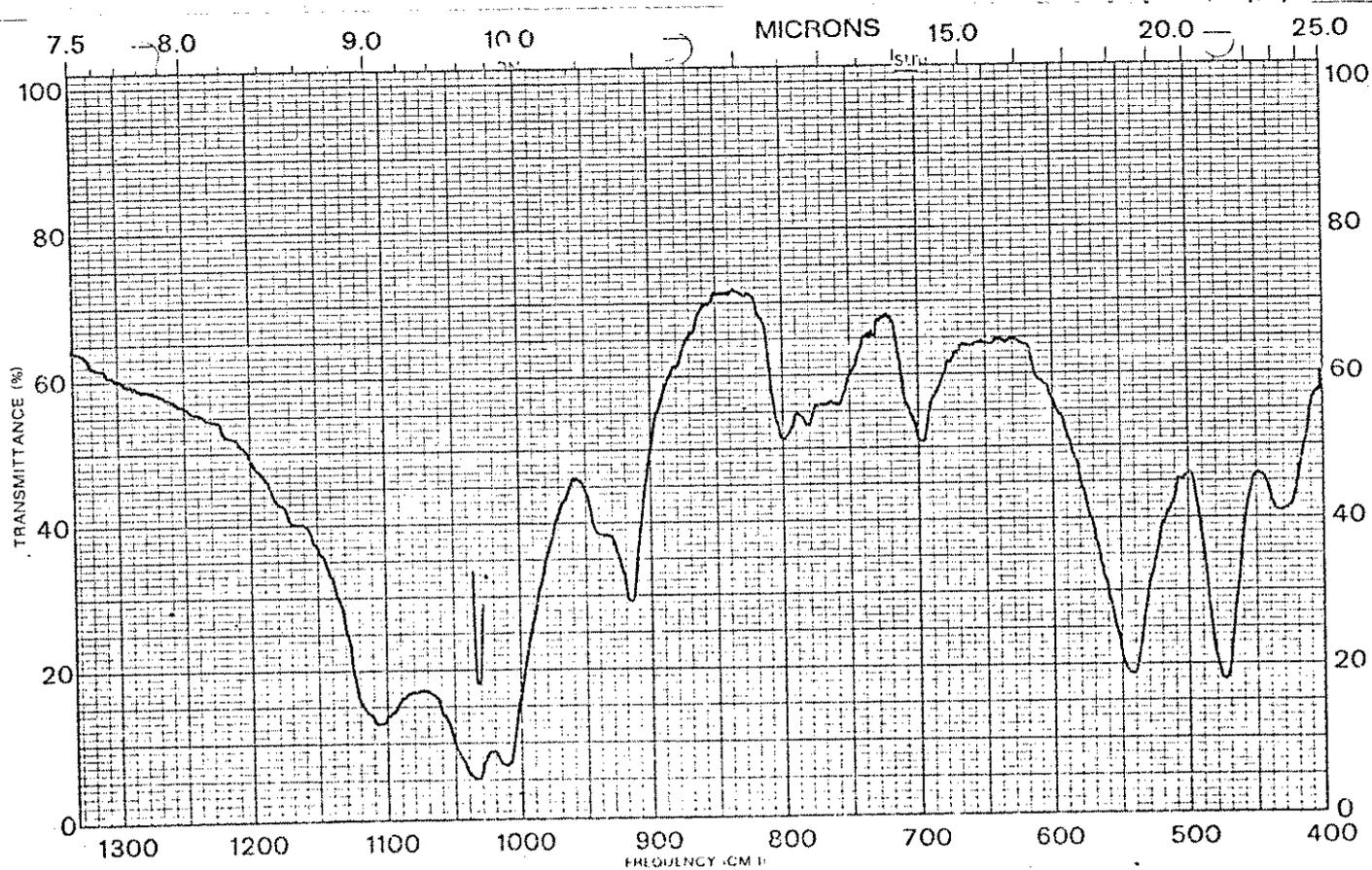
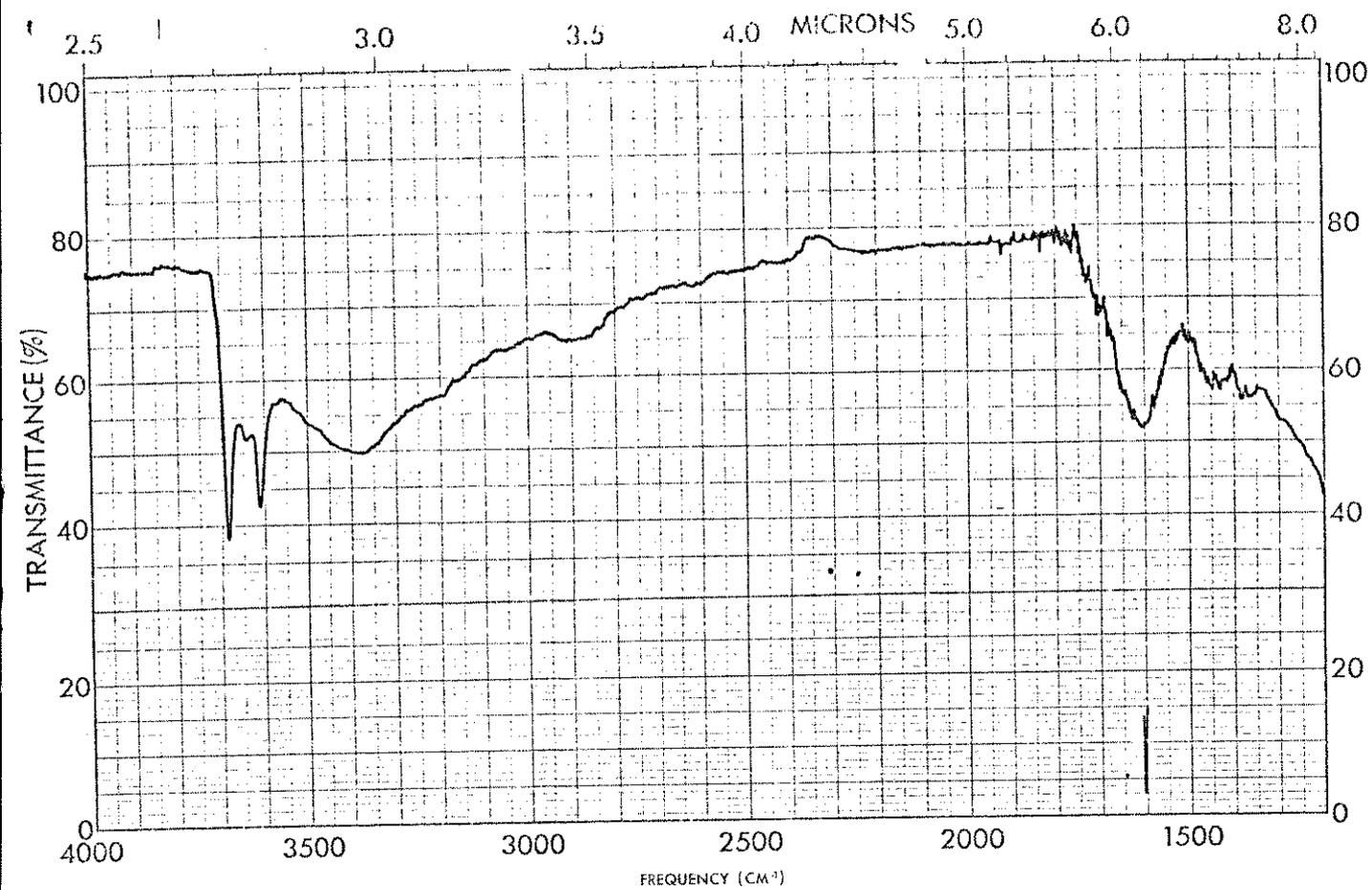
As reatividades dos três carvões nacionais, face à hidrogenação direta, é similar, e surpreendentemente elevada para carvões desse tipo, ou "rank"; acredita-se que tal se deva ao elevado conteúdo de matéria mineral presente nesses carvões.

O rendimento elevado de compostos aromáticos mon nucleares (BTX) abre um caminho para o aproveitamento dos carvões

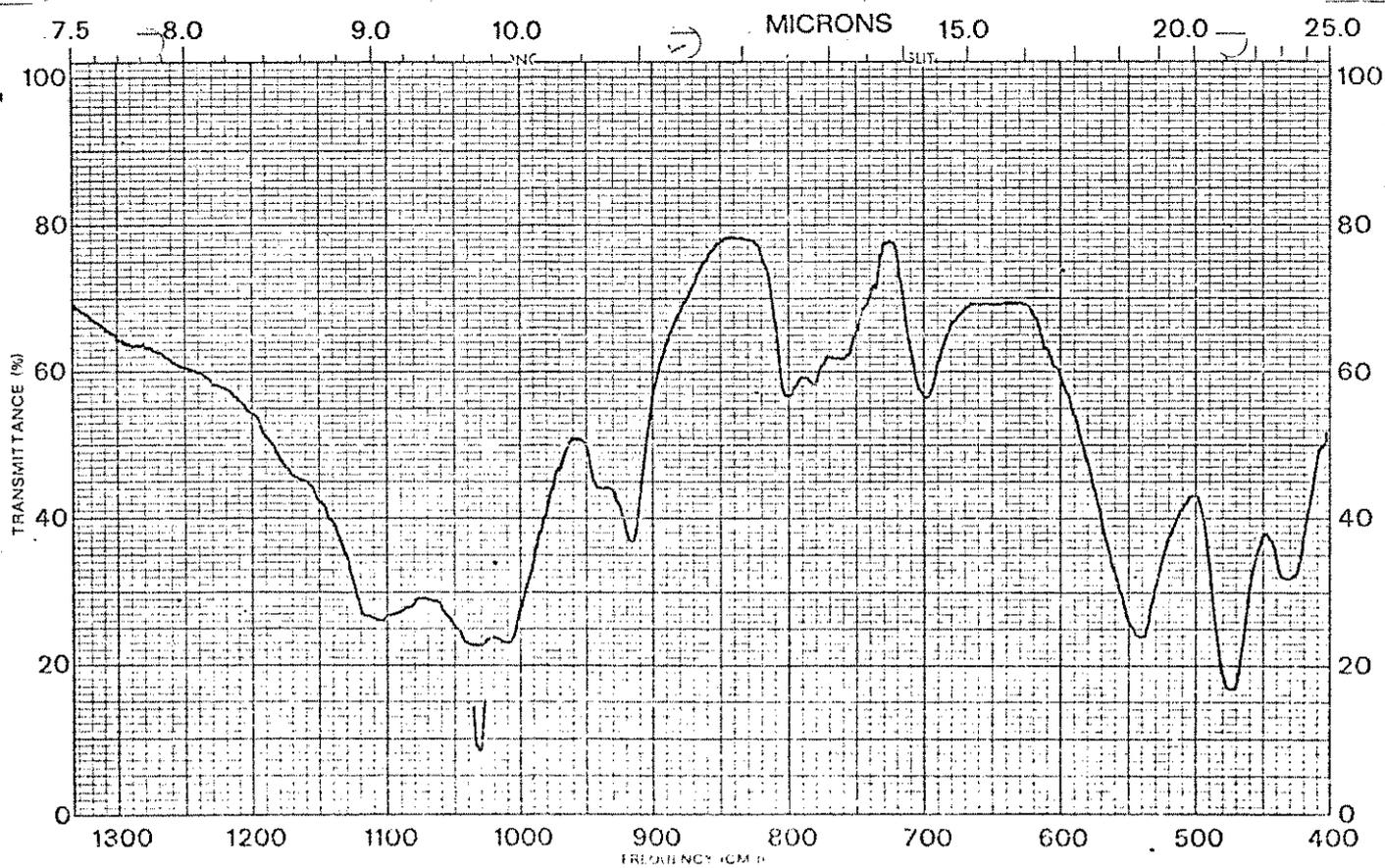
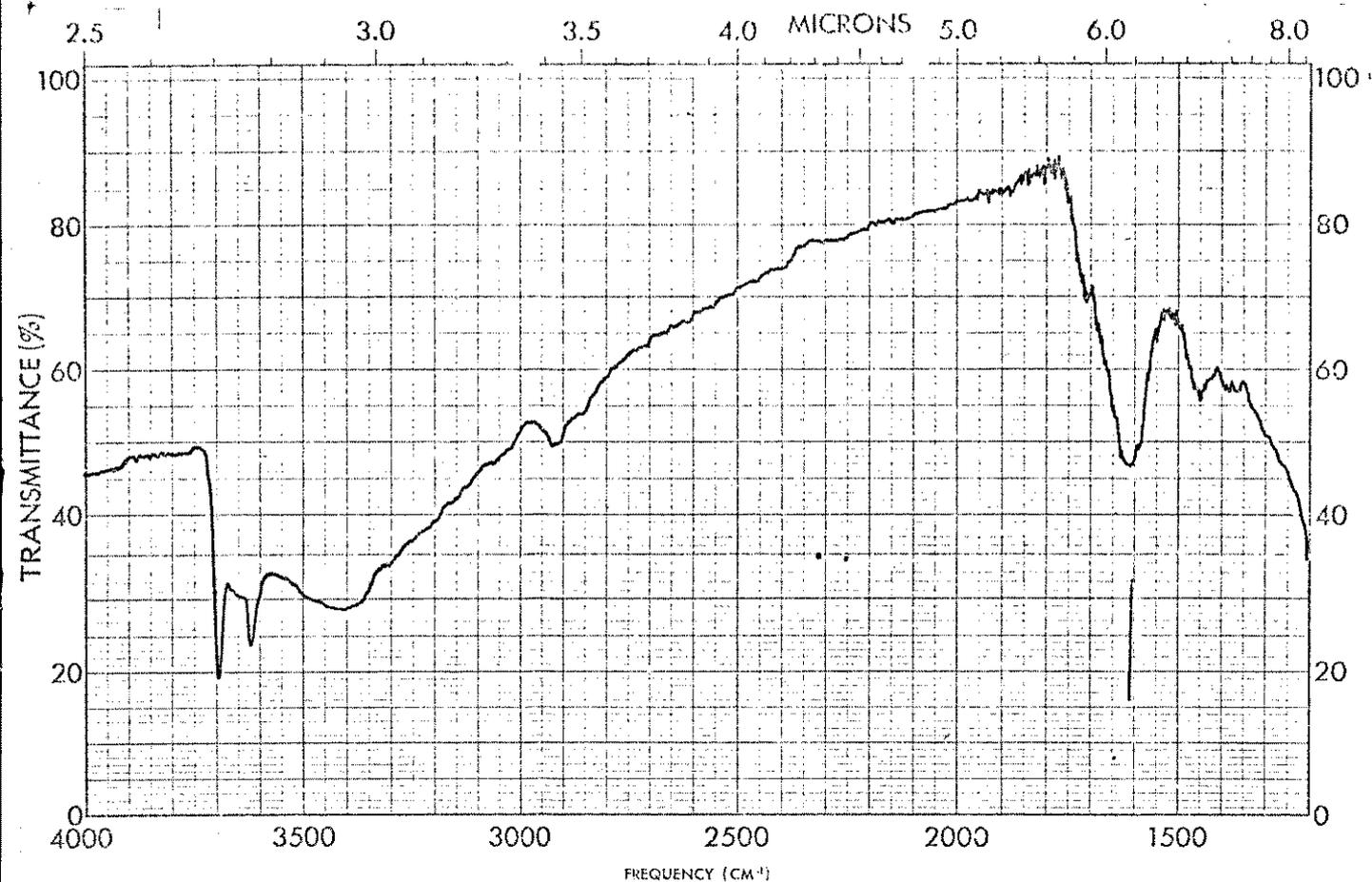
brasileiros no sentido de produzir matérias-primas para a indústria química, as quais são mais difíceis de serem obtidas a partir de etanol ou de biomassas. Com esta finalidade, encontra-se em fase de testes uma unidade piloto nos laboratórios de carvões da UNICAMP; a tecnologia empregada - hidropirólise rápida a temperaturas superiores a 600°C - permite separar, diretamente, o resíduo dos produtos formados.

APÊNDICE 1

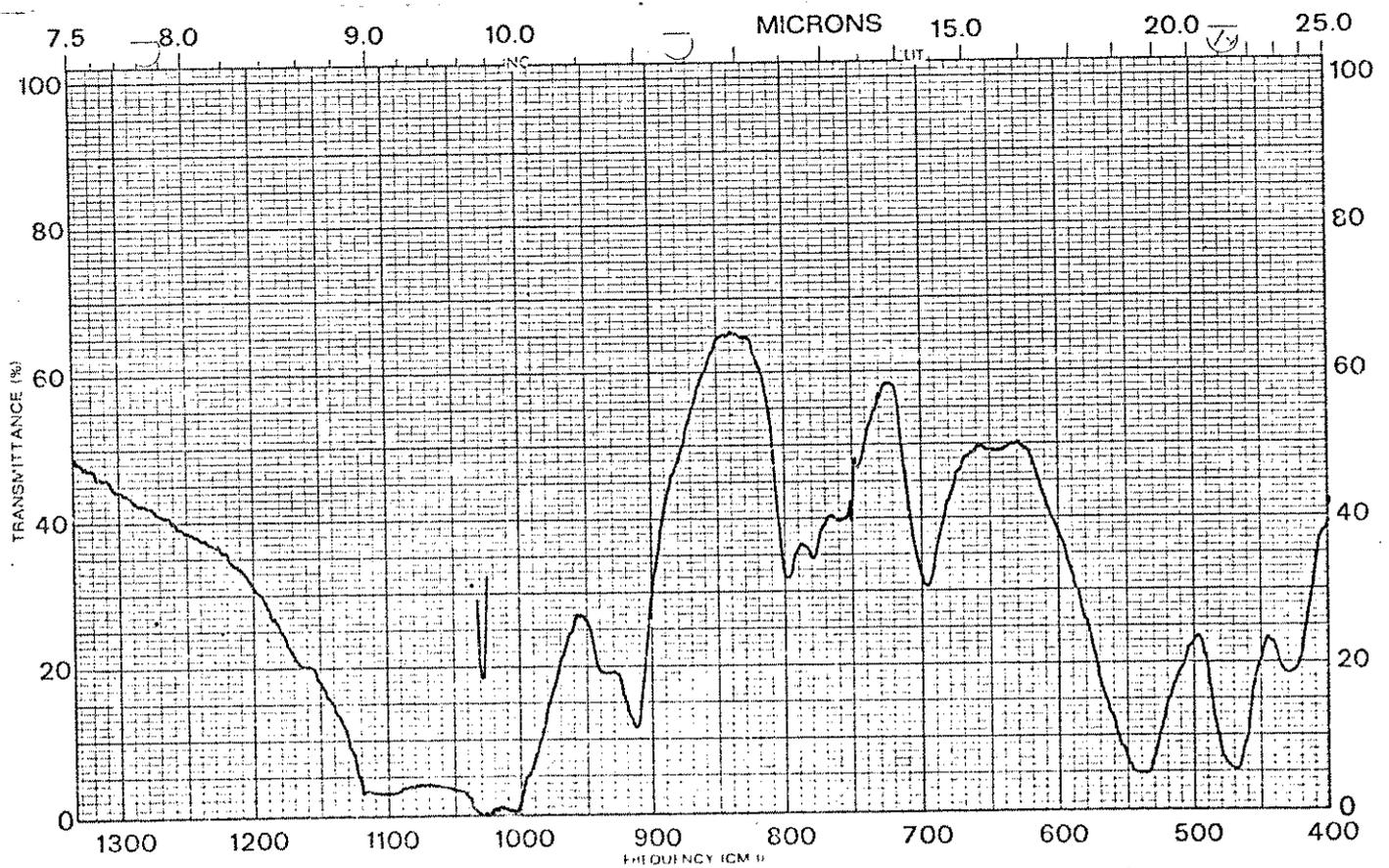
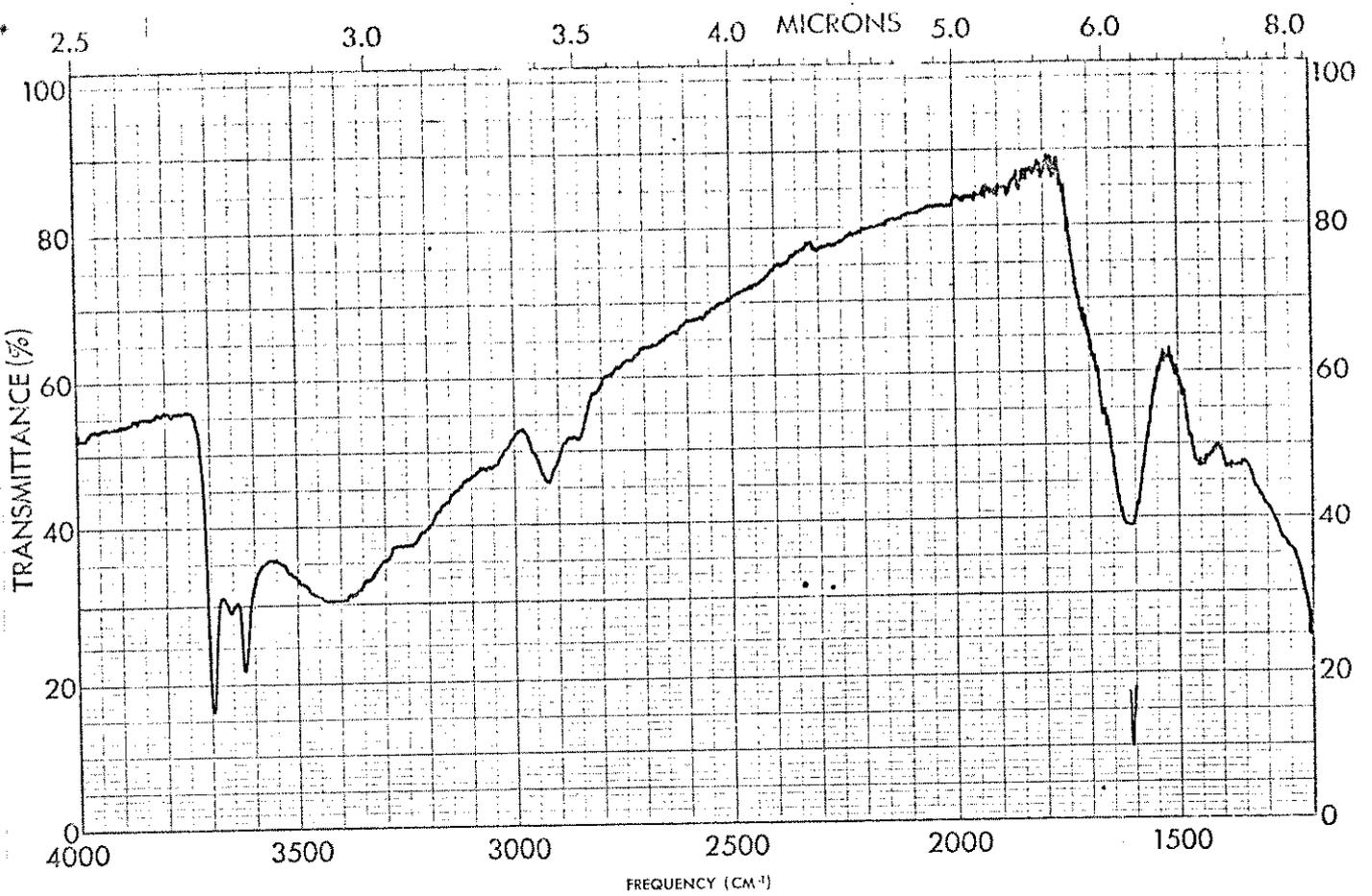
Espectros de Infra-vermelho



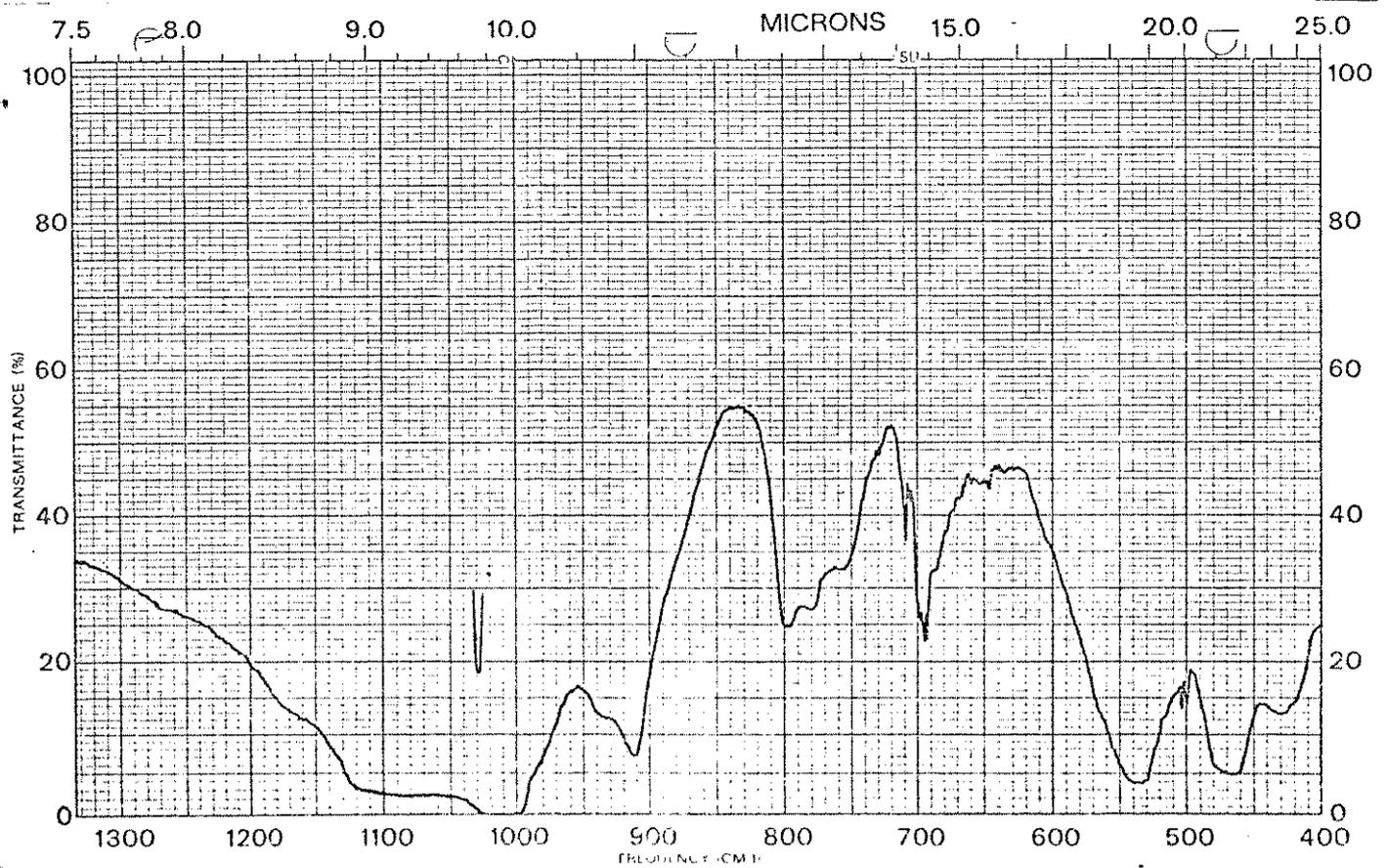
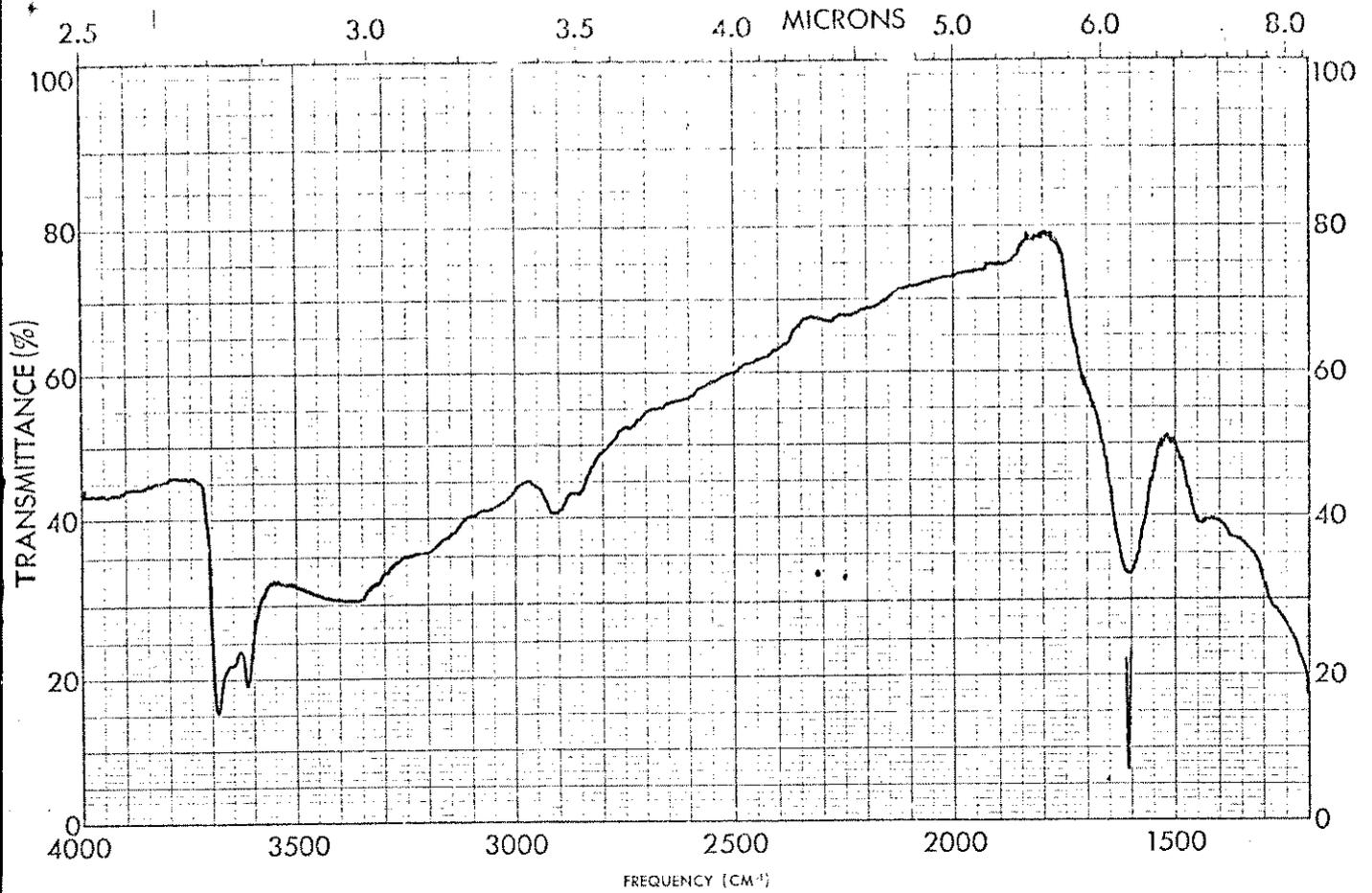
Espectro 1 a - Carvão Candiota a 0,5% e 15 minutos de mistura com KBr.



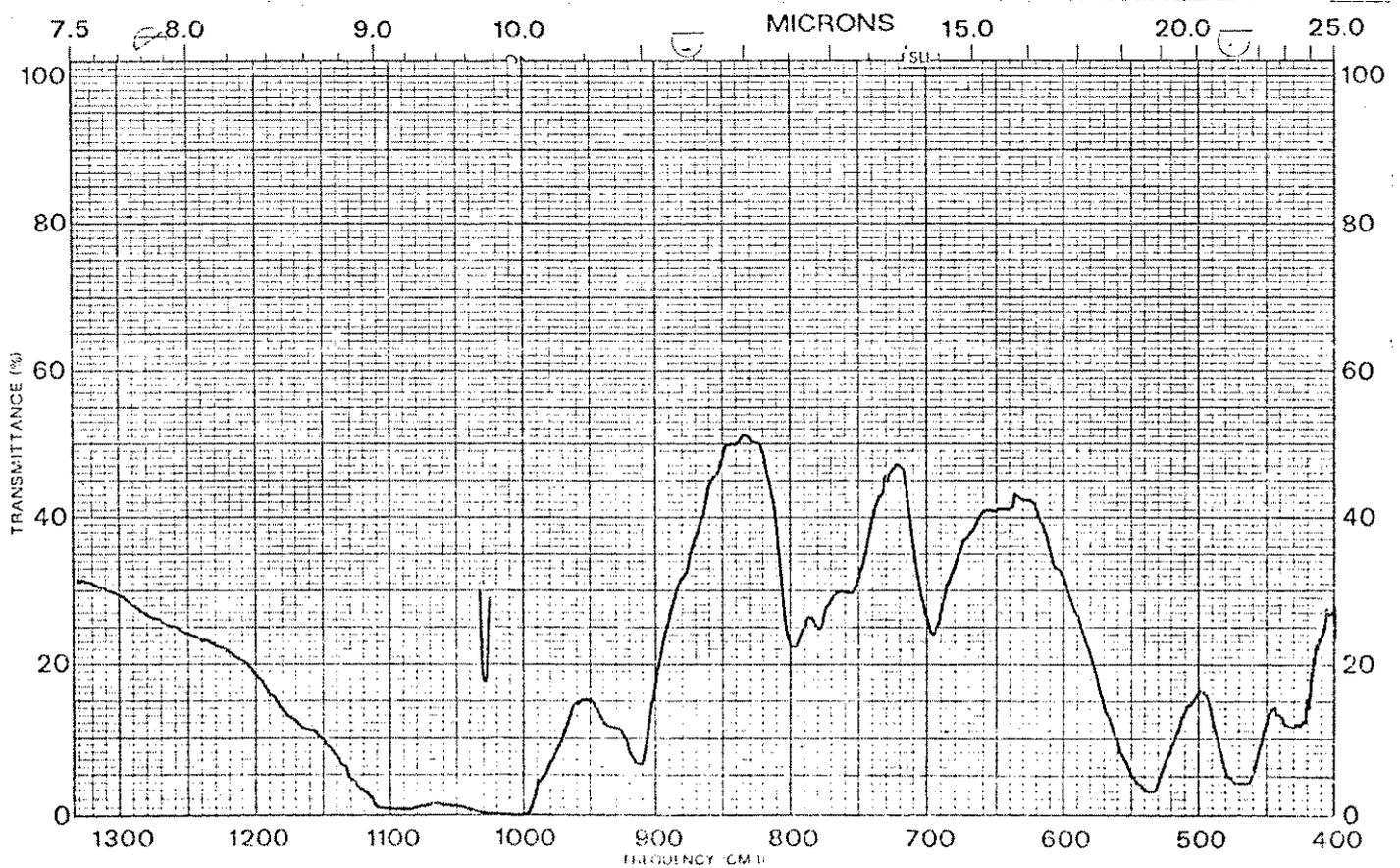
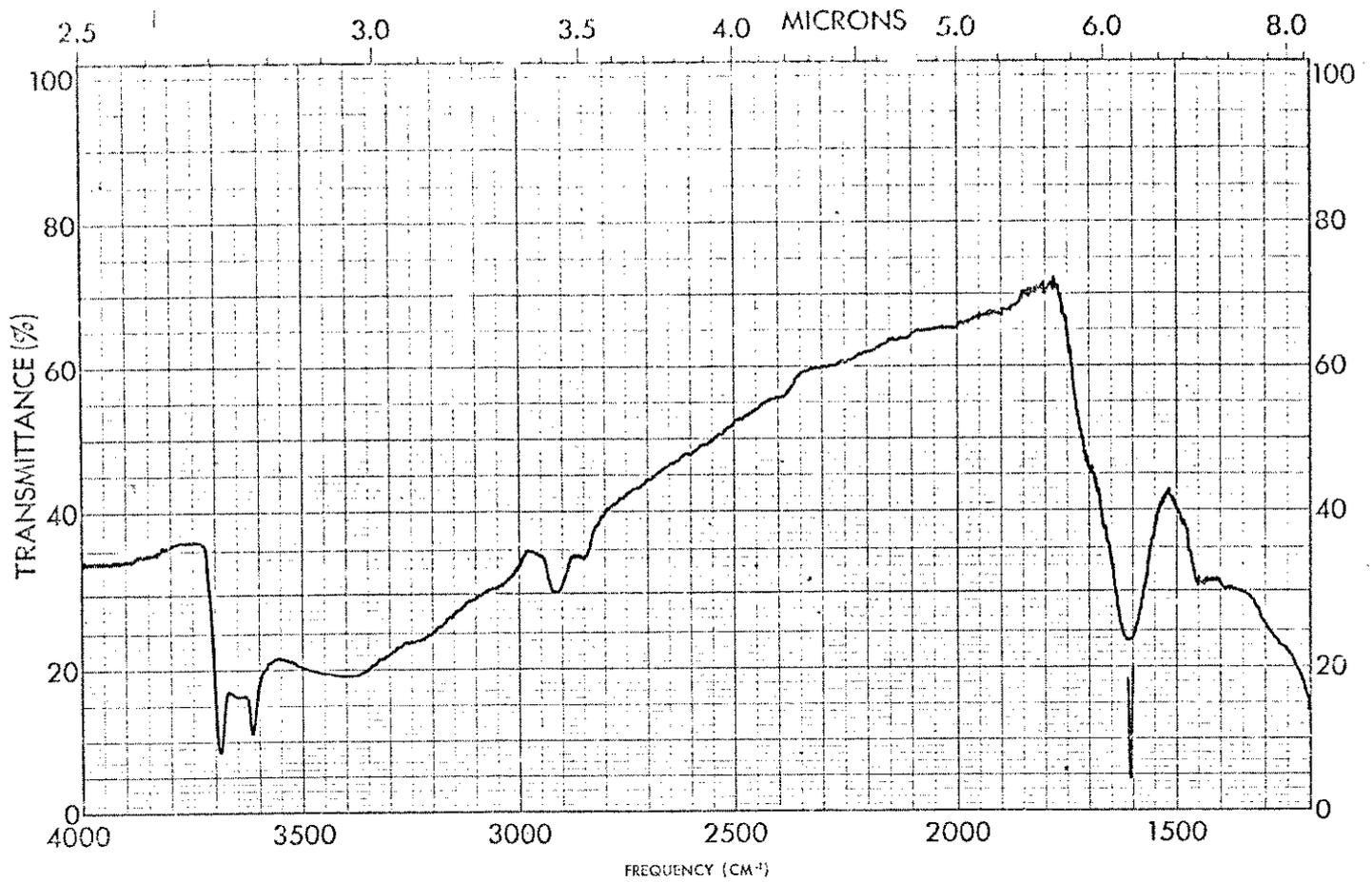
Espectro 1 b - Carvão Candiota a 1,0% e 15 minutos de mistura com KBr.



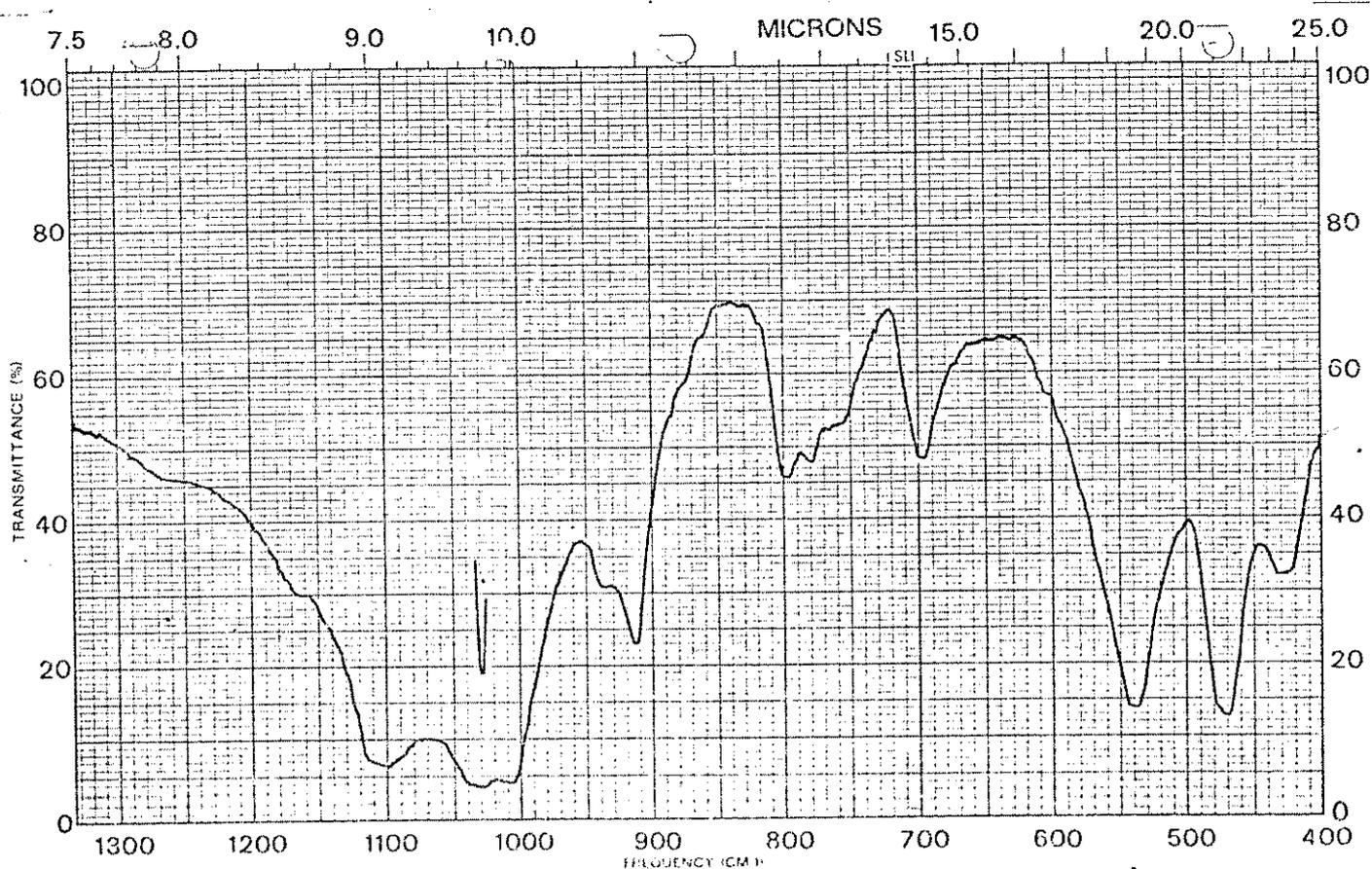
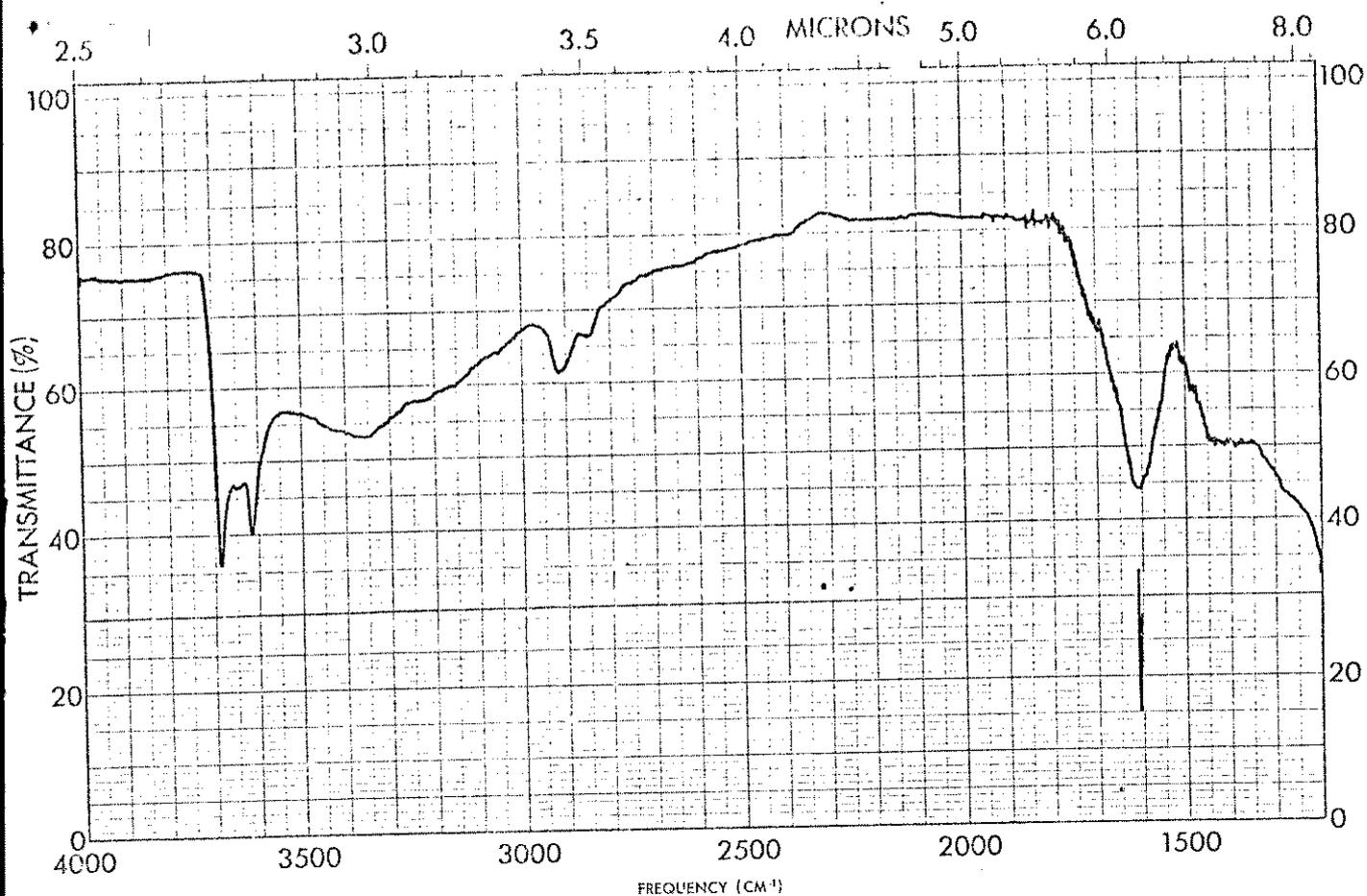
Espectro 1 c - Carvão Candiota a 2,0% e 15 minutos de mistura com KBr.



Espectro 2 a - Carvão Candiota a 2,0% e 5 minutos de mistura com KBr.



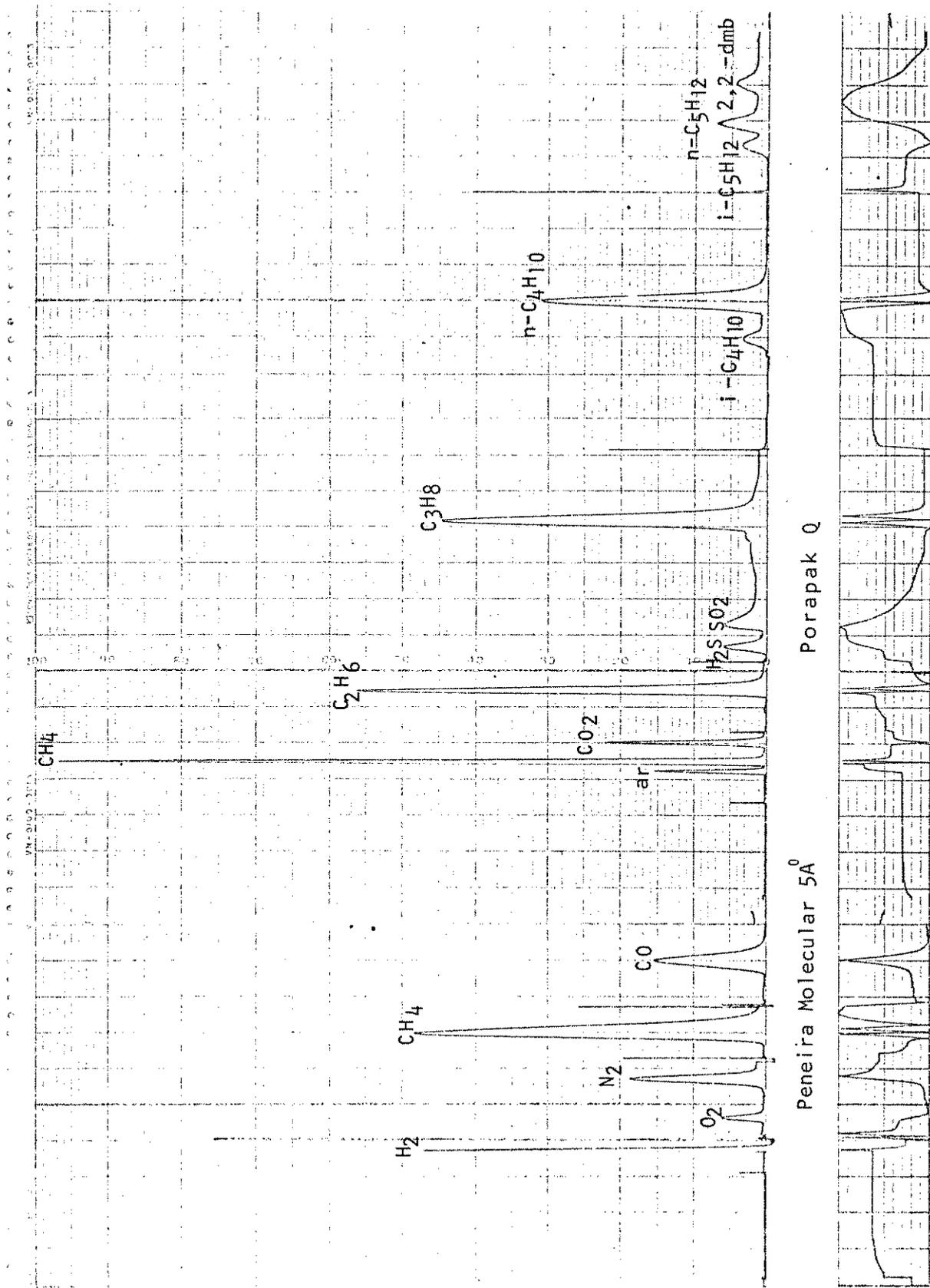
Espectro 2 b - Carvão Candiota a 2,0% e 10 minutos de mistura com KBr.



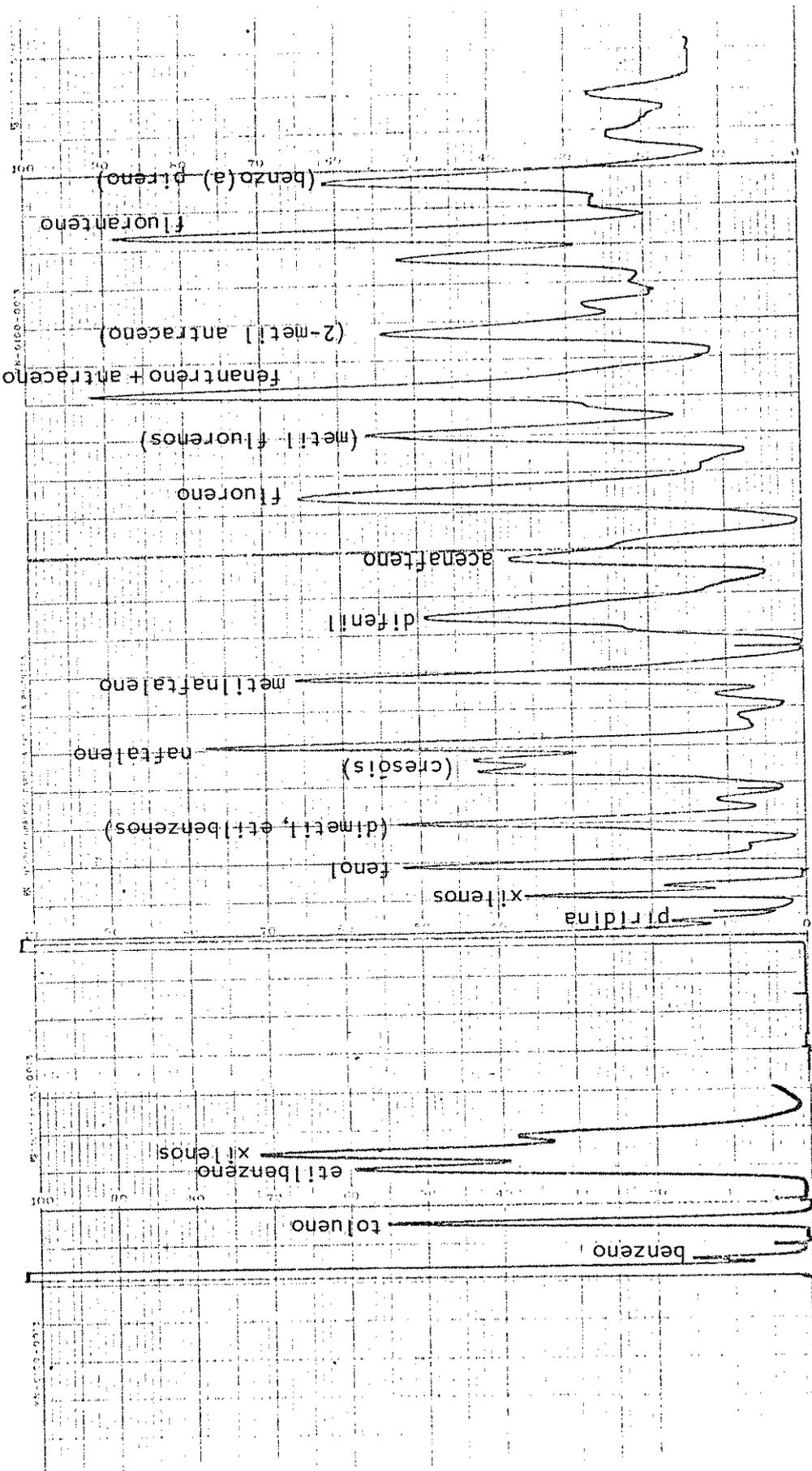
Espectro 2 c - Carvão Candiota a 2,0% e 30 minutos de mistura com KBr.

APÊNDICE 2

Cromatogramas

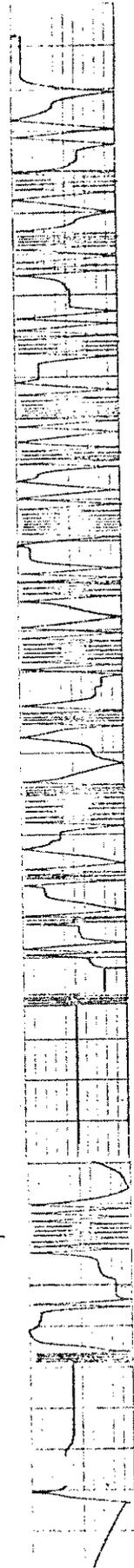


Cromatograma I - Cromatograma típico da fração gasosa.



Coluna Durapak OPN

Coluna SP 2100



Cromatograma 2 - Cromatograma típico da fração líquida.

BIBLIOGRAFIA

- 1 . LOWRY, H.H., Chemistry of Coal Utilization. John Wiley & Sons ed., New York, Supplementary v.1. (1963).
- 2 . SCHNEIDER, A., Contribuição ao Estudo dos Principais Recursos Minerais do Rio Grande do Sul. Cia Riograndense de Mineração, Porto Alegre, (1978).
- 3 . GIVEN, P., Coal Rank and Constitution as Related to Liquefaction. In: The Fundamental Organic Chemistry of Coal, University of Tennessee, (1975).
- 4 . NAHUYS, J., Resultado obtido da Aplicação dos Princípios de Petrografia Moderna ao Estudo dos Carvões Brasileiros. CIENTEC, Porto Alegre, Boletim N° 40 (1967).
- 5 . GRAY, D. & GOOSEN, E., Relationship Between, Hidroliquefaction Behaviour and the Properties of Twenty South African Coals. Report Presented at Chemical Congress in Honolulu (1979).
- 6 . GIBSON, J., J. of the Institute of Fuel. 67, 67 (1978).
- 7 . ROCHA, A., Alternativas Tecnológicas para os Carvões Brasileiros. In: Revista do Clube de Engenharia, Rio de Janeiro, N° 417 (1978).
- 8 . PIAZZA, J.L. e DIAZ, J.V., Concreto Celular Autoclavado a Partir das Cinzas Volantes das Termoelétricas do Rio Grande do Sul. In: Anais do Simpósio Latino-Americano Racionalização da Construção e sua Aplicação às Habitações de Interesse Social, IPT, São Paulo, v.1 (1981).
- 9 . GANGWER, E.T. & PRASAD, H., Fuel. 58, 577 (1979).

- 10 . FRANCIS, W., Coal Its Formation and Composition. Edward Arnold Pub. Ltda., London (1979).
- 11 . NAHUYS, J. e CÂMARA, R.S., Carvão de Candiota Suas Características Químicas e Petrográficas. CIENTEC, Porto Alegre, Boletim N° 59 (1972).
- 12 . NAHUYS, J., Rev. de Química Industrial, Jun., 10 (1981).
- 13 . NAHUYS, J., Metodologia Petrográfica Aplicada a Carvões - Estudo do Carvão Charqueadas, Camada I₂B. CIENTEC, Porto Alegre, Boletim N° 38 (1966).
- 14 . SUBSÍDIOS Para uma Política Carboquímica Estadual. Conselho de Implantação do Complexo Carboquímico do Estado do Rio Grande do Sul. FEE, Porto Alegre (1980).
- 15 . JORNAL Correio do Povo. Porto Alegre, 14 mar. (1982).
- 16 . TECNOLOGIAS de Aproveitamento do Carvão e Usos Possíveis nos Próximos Anos. Revista do SEITE, Porto Alegre, N° 2 (1980).
- 17 . DIAZ, J.V., Hidrogenação de Carvões Brasileiros a Altas Temperaturas e Pressões. Campinas, 1980. (Tese de Mestrado - Faculdade de Engenharia - UNICAMP).
- 18 . OHLWEILER, O.A., Química Analítica Quantitativa. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro - Brasília INL, v,1 (1974).
- 19 . LE CLAIRE, C.D., J. Am. Chem. Soc., 63, 343 (1941).
- 20 . CANNON, C.G. e SUTHERLAND, G.B.B.M., Nature, 156, 240 (1945).
- 21 . CANNON, C.G. e SUTHERLAND, G.B.B.M., Trans. Faraday Soc., 41, 279 (1945).

- 22 . CANNON, C.G., Nature, 171, 308 (1953).
- 23 . BROWN, J.K. e HIRSCH, P.B., Nature, 175, 229 (1955).
- 24 . FRIEDEL, R.A. e QUEISER, J.A., Anal. Chem., 28 22 (1956).
- 25 . BROWN, J.K., J. Chem. Soc., 744 (1955).
- 26 . GORDON at alii Nature, 174, 1098 (1954).
- 27 . McNAIR, H.M. e BONELLI, E.J., Basic Gas Chromatography.
Varian Aerograph, California (1969).
- 28 . KAISER, R., Gas Phase Chromatography. London Butter -
worths Sc. P. (1963).
- 29 . MESSNER, A.E. et alii., Anal. Chem. 31, 230 (1959).
- 30 . CRAATS, F. VAN DE., Gas Chromatography, Desty, D.H. ed.,
Butterworths Sc. P., London (1958).
- 31 . ROMO, L.A., J. Phys. Chem. 60, 987 (1956).
- 32 . MILLER, J.G., J. Phys. Chem. 65, 800 (1961).
- 33 . ROY, R. et alii., Ceram. Soc. 38, 198 (1955).
- 34 . FRIEDEL, R.A. e PELIPETZ, M.G., J. Opt. Soc. Am. 43, 1051
(1953).
- 35 . OELERT, H.H., Z. Anal. Chem. 231, 81 (1967).
- 36 . ESTEP, P.A. et alii., Anal. Chem. 40, 358 (1968).