

PROPRIEDADES COQUEIFICANTES DE CARVÕES BRASILEIROS: ESTUDO PRÉVIO DA PLASTICIDADE E DESGASEIFICAÇÃO DE UM CARVÃO DE SANTA CATARINA ⁽¹⁾

HELENA LEISTER ⁽²⁾

RESUMO

Como início de um plano visando o estudo dos carvões brasileiros, a Autora submeteu amostras de carvão da mina Uruçanga, Santa Catarina, a ensaios de variação de volume entre 300°C e 500°C pelo método dilatométrico, e a ensaios de desgaseificação pelo método de Echterhoff.

1. INTRODUÇÃO

Os carvões betuminosos (19-28% de matéria volátil, em base seca e isenta de cinza ¹⁾, bem como alguns dos seus vizinhos próximos na série genética dos carvões fósseis, caracterizam-se por apresentarem um “*intervalo de plasticidade*”, isto é, quando submetidos à pirólise, amolecem em torno de 350°C a 400°C, adquirem propriedades plásticas e ressolidificam em torno de 500-550°C. Deve-se a êste intervalo de plasticidade (durante o qual se processa, também, uma desgaseificação mais ou menos intensa), a formação da estrutura característica do resíduo sólido da pirólise que denominamos “*coque*”.

A extensão ou duração do intervalo de plasticidade, o valor das temperaturas de amolecimento e ressolidificação, a situação relativa das temperaturas do início da desgaseificação intensa e do amolecimento, bem como as variações de volume sofridas durante o estado plástico, são características de um carvão.

2. PROCESSO

Para a determinação da plasticidade dos carvões foram desenvolvidos numerosos processos, baseados ora em medida direta

(1) Contribuição Técnica n.º 427. Apresentada na Comissão «B» do XVI Congresso da ABM; Pôrto Alegre, julho de 1961.

(2) Membro da ABM; Instrutora de Química Geral Aplicada da Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul; Pôrto Alegre, RS.

da plasticidade, ora em determinação de fenômenos correlatos, como sejam: variações de volume, variações da resistência oposta à passagem de gases, pressão de expansão, capacidade de aglutinação, etc. ²

O processo por nós escolhido determina as variações de volume que ocorrem entre 300°C e 500°C, pelo método dilatométrico. O dilatômetro utilizado baseia-se no empregado por Hoffmann para estudo dos carvões da bacia do Sarre ³. Distingue-se dos métodos habituais por não empregar carvão pulverizado, e sim, amostras de 2 g de carvão compreendido entre 8 e 80 mesh. A amostra, colocada em um cadinho fechado na extremidade superior por um pistão de haste longa, é aquecido em forno tubular elétrico no regime de 3°C/min, em corrente de nitrogênio. A haste do pistão encontra-se ligada a um sistema de registro automático que escreve a curva da variação de volume em função do tempo. A temperatura, medida por um termopar, é lida e anotada em determinados intervalos de tempo.

A desgaseificação do carvão foi estudada pelo método desenvolvido por Echterhoff ⁴, em têrmbalança "Brabender". Êste aparelho registra a variação de pêso sofrida por uma amostra de 1 g de carvão, aquecida em corrente de N₂ sob o regime de 3°C/min, em função do tempo. As temperaturas foram determinadas como no ensaio dilatométrico.

3. CARVÃO ANALISADO

O presente trabalho representa unicamente os resultados iniciais, por nós realizados até a presente data, de um estudo do comportamento plástico de um carvão da camada Barro Branco, Estado de Santa Catarina. Êste estudo inicial é parte de um programa mais completo, que visa a determinação sistemática das propriedades coqueificantes dos carvões de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul. Nosso plano de estudos compreende ensaios de desgaseificação e plasticidade de carvões puros, recém-minerados, e destes mesmos carvões após exposição à atmosfera durante um período determinado, bem como ensaios da mesma natureza realizados com misturas de vários carvões. Trata-se, portanto, no presente trabalho, de estudos iniciais e realizados com um só carvão, de modo que as conclusões por ora tiradas são susceptíveis de sofrerem alterações no decorrer dos nossos estudos.

A amostra analisada é uma amostra de galeria, da camada Barro Branco, mina da Cia. Carbonifera Uruçanga, situada em Rio América, município de Uruçanga. O carvão bruto (escolhi-

do) e liberto dos finos < 0,175 mm, acusou, na análise imediata, os seguintes valores, em % :

Cinza b.s.	28,6
Mat. vol. b.s.s.m.m.	39,4
Enxôfre b.s.	4,0

Como o elevado teor de cinza prejudica acentuadamente a validade do ensaio dilatométrico, prepararam-se, por flutuação, 2 frações de menor teor de cinza: a) o flutuado em 1,45 e b) o flutuado em 1,3.

À comparação das curvas de dilatação dos carvões (—) 1,3 e (---) 1,45 (fig. 1) mostra, ainda, uma influência sensível da matéria mineral, que se manifesta em uma diminuição notável

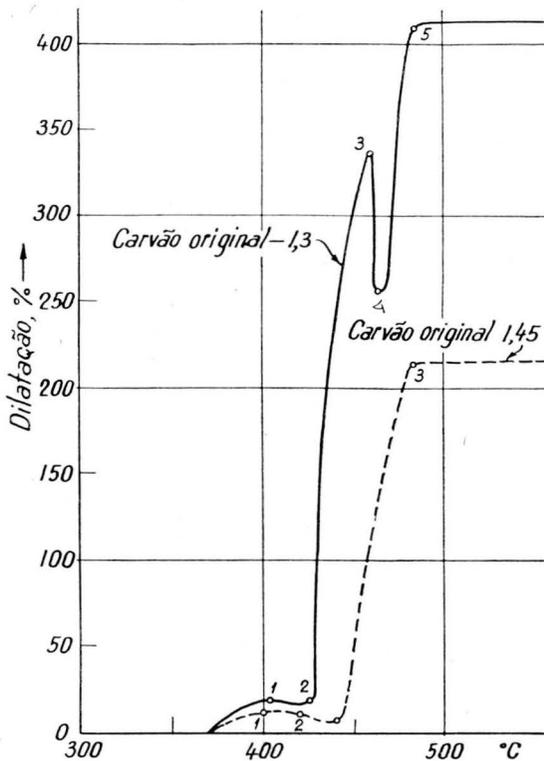


Fig. 1 — Curvas dilatométricas das frações flutuadas em líquidos de densidade 1,45 (linha cheia) e de densidade 1,3 (linha em traços). Carvão original.

da fluidez no intervalo plástico e uma redução da extensão do intervalo da dilatação principal. Em virtude disto, escolhemos para o ensaio o carvão flutuado em 1,3, que poderá ser considerado, praticamente, como material carbonoso puro. O carvão (—) 1,3 acusou, na análise imediata, os seguintes valores, em %:

Cinza b.s.	3,8
Mat. vol. b.s.s.m.m.	45,7
Enxôfre b.s.	1,3

Interpretação das curvas obtidas com o carvão (—) 1,3:

1 — A natureza da curva obtida com o carvão original (fig. 2) é característica dos vitritos de um certo intervalo de carbonificação que se estende dos semi-betuminosos até os carvões flambantes

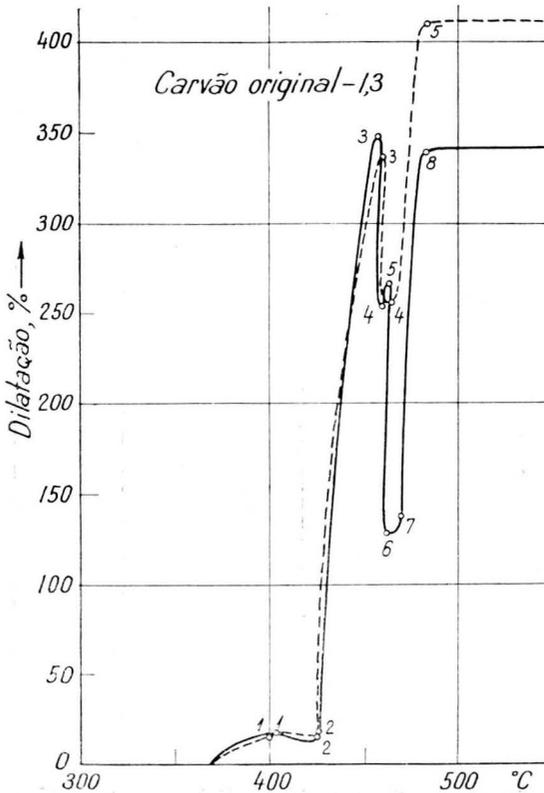


Fig. 2 — Curvas dilatométricas de duas amostras flutuadas num líquido de densidade 1,3. Carvão original.

de gás (Gasblammkohle, charbon flambant à gaz)⁵. Indica elevada plasticidade e uma fluidez considerável entre os 460°C e os 475°C aproximadamente, onde há, aparentemente, intensa formação de espuma (matéria volátil que se desprende, atravessando a massa fluida).

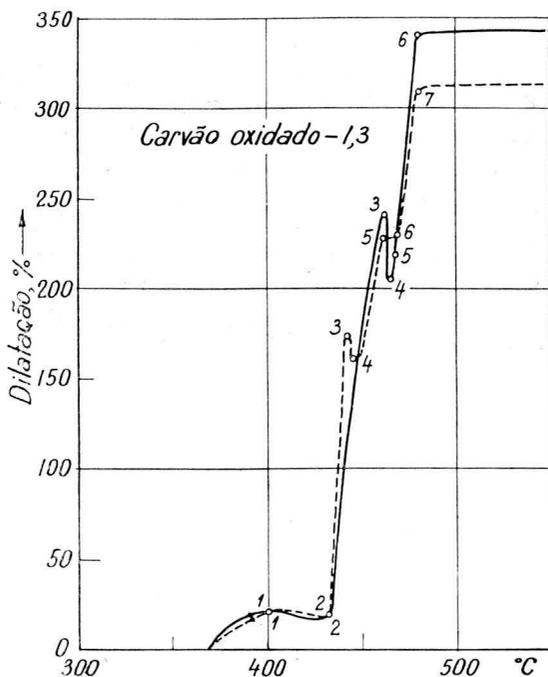


Fig. 3 — Curvas dilatométricas de duas amostras flutuadas num líquido de densidade 1,3. Carvão oxidado.

O carvão exposto ao ar, à temperatura ambiente, acusou alteração sensível em sua curva de dilatação (fig. 3) tão somente após 6 semanas de exposição. Esta alteração, devida, sem dúvida, à oxidação, manifesta-se da seguinte maneira:

- a) A dilatação se torna mais regular; as oscilações da agulha registradora, atribuídas à formação de espuma, diminuem de amplitude. Isto se deve, muito provavelmente, à diminuição da fluidez.

Nota — Este fenômeno, observado visualmente, não foi satisfatoriamente registrado pelo aparelho, pois o sistema registrador punctual não traça sobre o papel as oscilações que se processam entre 2 batidas da agulha registradora. Por isto mesmo, o aparelho foi modificado, para ensaios futuros, adaptando-se-lhe um sistema de registro contínuo.

- b) A temperatura de amolecimento baixou de cerca de três graus.
- c) A temperatura em que se inicia a dilatação principal aumentou de cerca de seis graus.
- d) A temperatura de ressolidificação diminuiu de cerca de cinco graus.

Em conseqüência das alterações de temperatura descritas, a extensão do intervalo de plasticidade (considerada por muitos como índice de coqueificabilidade de um carvão) não sofreu alteração sensível. No entanto, o intervalo em que se processa a dilatação principal diminui consideravelmente.

Concluimos, em vista do exposto, que o carvão estudado é bastante sensível à oxidação atmosférica, embora uma exposição de 6 semanas ao ar atmosférico, à temperatura ambiente, não prejudique sensivelmente as qualidades coqueificantes. Não se deverá, pois, esperar uma alteração considerável do coque como conseqüência de uma oxidação durante 6 semanas somente.

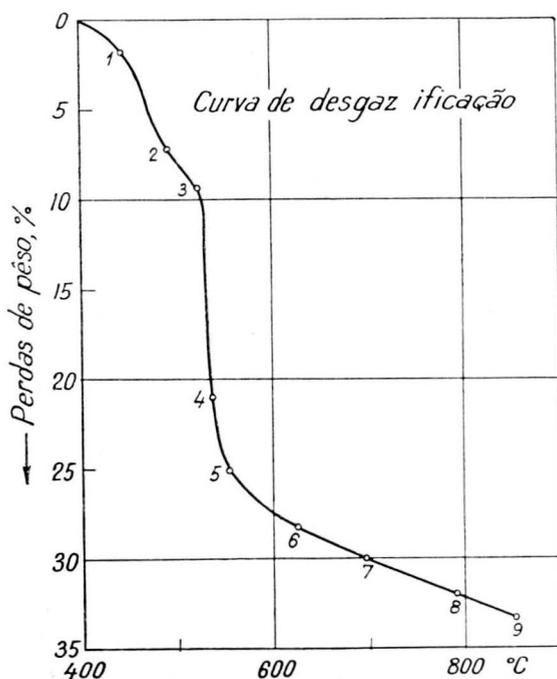


Fig. 4 — Curva de desgaseificação da fração flutuada em líquido de densidade 1,3. Carvão original.

II — O estudo comparativo da curva de dilatação do carvão original (—) 1,3 e da curva de desgaseificação (fig. 4) correspondente conduz às seguintes conclusões:

- a) A desgaseificação tem início aos 400°C.
- b) A desgaseificação se intensifica aos 440°C e se acentua aos 510°C. O intervalo de desgaseificação rápida termina aos 550°C, temperatura em que inicia um período de desgaseificação mais lenta.
- c) O amolecimento do carvão (início do intervalo de plasticidade) começa aos 368°C, bastante antes, portanto, do início da desgaseificação.

Segundo Audibert⁶, a situação relativa destas duas temperaturas é característica dos carvões quanto às suas qualidades coqueificantes. A temperatura T_p em que se inicia a desgaseificação é muito baixa nos carvões de baixo grau de carbonificação (geralmente de fracas propriedades coqueificantes); às vezes, é inferior à temperatura de amolecimento (neste caso, o carvão não coqueifica bem). T_p aumenta com o grau de carbonificação até atingir um máximo nos carvões betuminosos e daí em diante permanece constante.

Comparando a T_p (400°C) do carvão em estudo com as temperaturas correspondentes de vários carvões europeus de diversas categorias⁷, verifica-se que esta temperatura é muito superior à de carvões de teores de matéria volátil próximos: No que diz respeito ao valor de T_p , este carvão se aproxima dos betuminosos propriamente ditos, o que está em contradição com seu elevado teor de matéria volátil, o qual determina sua inclusão no grupo dos carvões flambantes de gás (charbons flambants à gaz).

O intervalo de grande fluidez (460-475°C) superpõe-se a um período de desgaseificação muito intensa, o que explica a dilatação tumultuosa observada e indica a formação de um coque abrasível, muito poroso. A oxidação moderada, que tende a diminuir a fluidez, conduzirá assim a uma melhoria das propriedades do coque, fenômeno, aliás, repetidamente observado na prática.

BIBLIOGRAFIA

1. *Atlas für Angewandte Steinkohlenpetrographie*. Glückauf, Essen, 1951.
2. H. H. LOWRY — *Chemistry fo Coal Utilisation*, vol. I, pág. 165 seg., Wiley, 1945.

3. H. HOFFMANN — *Bestimmung der Bildsamkeit v. Steinkohlen nach der Dilatometermethode*. Oel u. Kohle in Gem. m. Brennstoffchemie, n.º 31/32, pág. 532 seg., 1944.
4. H. ECHTERHOFF — Glückauf 11/12, pág. 318/321, 1954.
5. H. HOFFMANN; K. HOEHNE — *Über das Plastische Verhalten von Steinkohlen*. Brennstoffchemie n.º 19/20, vol. 35, 1954.
6. KREULEN — *Elementos de Química del Carbón*. Aguilar, pág. 174-176, Madrid, 1951.
7. H. ECHTERHOFF — 10 c. cit. pág. 319, 320.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

J. Baptista Pereira ⁽²⁾ — Em seu trabalho, diz a Autora que empregou amostras de granulometria média, separando os finos. Pergunto se há razão especial para isso.

H. Leister ⁽³⁾ — O método dilatométrico por nós escolhido baseia-se no de Hoffmann, que o empregou para estudo dos carvões da bacia do Sarre; distingue-se dos métodos habituais por não empregar carvão pulverizado, e sim amostras de 2 g de carvão compreendido entre as peneiras de 8 e de 80 malhas.

Joaquim Maia ⁽⁴⁾ — Pelo título do trabalho, parece que a Autora se propõe realizar estudo sistemático dos carvões nacionais. Esse estudo estaria apoiado por alguma organização?

H. Leister — O trabalho resume apenas os resultados obtidos com um carvão de Santa Catarina; é parte de um programa mais completo, que visa a determinação sistemática das propriedades coqueificantes de carvões daquele Estado e do Rio Grande do Sul. Nem de todos os carvões, porém, tenho conseguido amostras. Trabalho nessas pesquisas na Escola de Engenharia, em regime de tempo integral.

Joaquim Burrel ⁽⁵⁾ — Foi determinada a composição dos gases que o carvão desprende no ensaio? Os gases são retidos pelo pistão do aparelho?

H. Leister — Nesta pirólise, os gases não são colhidos e nem analisados. Os gases não são também retidos; escapam porque não há vedamento perfeito. A pressão é devida à decomposição do carvão, com formação de uma fase gasosa e de uma massa fluida. Forma-se uma espécie de espuma, porque a viscosidade do carvão é bastante alta;

(1) Contribuição Técnica n.º 427. Discutida na Comissão «B» do XVI Congresso Anual da ABM; Pôrto Alegre, julho de 1961.

(2) Membro da ABM e Professor da URGs; Pôrto Alegre, RS.

(3) Membro da ABM e Autora do trabalho; Escola de Engenharia da URGs; Pôrto Alegre, RS.

(4) Membro da ABM e Professor na Escola de Minas de Ouro Prêto, MG.

(5) Membro da ABM e Engenheiro da CSBM; Monlevade, MG.

geralmente êste carvão vai exercer certa pressão de expansão, que nós não registrámos. Aliás, não costuma ser o caso dos carvões de Santa Catarina; dêles pode existir algum que exerça pressão de expansão, mas é muito raro. A matéria volátil facilmente se desprende e dificilmente exercerá pressão de expansão; não há um vedamento para impedir o escape da matéria volátil.

J. Burrel — Não há possibilidade de que os gases desprendidos reajam com o carvão?

H. Leister — Durante a pirólise? Eu não sei se esta reação se verifica. Esta reação se verifica durante a pirólise num forno industrial? As condições aí são muito semelhantes; procurei copiar a pirólise industrial. Aliás, é o caso de todos os ensaios de laboratório. Procura-se copiar a pirólise industrialmente em pequena escala. Contudo, é possível que ocorra uma reação.

J. Burrel — Eu me referia ao monóxido de carbono produzido na pirólise. Pode reagir com o carvão que fica lá dentro.

H. Leister — Mas o monóxido de carbono não fica prêso no aparelho; a matéria volátil escapa.

A. Flores (6) — Depois de redigido êste trabalho, a Autora já tem outros dados que pudesse adiantar sôbre os carvões do Rio Grande do Sul?

H. Leister — Eu ainda não estudei os carvões do Rio Grande do Sul; tenho pendentes ainda várias amostras de carvões de Santa Catarina. Mas quero fazer um estudo sistemático de carvões de ambos os Estados. E justamente porque pretendo estudar os carvões do Rio Grande do Sul, que são pouco plásticos, é que usei êste método que não pulveriza o carvão, porque a pulverização neles destrói quase que completamente as fracas propriedades plásticas que apresentam.

Eu tenho feito vários ensaios com outros carvões de Santa Catarina; notei que há grande variação de plasticidade de uma região para outra. Há carvões extremamente plásticos, como êste de Uruçanga, que apresentei; outros o são muito menos. Há alguns que mal coqueificam. E me parece que esta variação das plasticidades é diretamente relacionada com o teor de material volátil.

J. Maia — A Autora poderia esclarecer quanto tempo exige a execução de um trabalho dêsse tipo, para uma avaliação da possibilidade de execução de estudos relativos às propriedades coqueificantes dos carvões nacionais?

H. Leister — A execução do presente trabalho, por ser o primeiro, levou mais tempo, mesmo para completar e aferir a aparelhagem. Mas acredito que trabalhando em série, um ensaio dessa natureza, com as repetições necessárias, possa ser feito num período de menos de uma semana.

F. S. Collet (7) — A Autora não notou desprendimento gasoso abaixo da temperatura de 400°C?

(6) Membro da ABM; Engenheiro da CSN; Volta Redonda, RJ.

(7) Membro da ABM; Engenheiro da CSBM; Monlevade, MG.

H. Leister — A curva de degaseificação mostra que somente aos 400°C há uma perda de peso na amostra, perceptível. Acredito possível que tenha havido certa oxidação antes, embora seja a atmosfera inerte; há sempre um pouco de ar adsorvido pelo próprio carvão. Acredito também que possa ter havido aumento de peso compensado por reação acompanhada de perda de peso, de modo que a balança nada acusasse.

J. B. Hucke ⁽⁸⁾ — A Autora não fez a análise imediata do carvão flutuado em líquido de 1,45 de densidade?

H. Leister — Fiz a análise imediata dessa fração, cujos dados poderia fornecer-lhe. Depois de elaborado este trabalho, continuei os estudos com carvão flutuando em 1,35, porque temia alterar por demais a composição petrográfica do carvão, flutuando-o em 1,3. Uso agora o carvão flutuado 1,35, mas pretendo, futuramente, fazer outro estudo com carvão flutuado em 1,45, para mostrar justamente a influência que possa ter a cinza.

M. Rennó Gomes ⁽⁹⁾ — Pergunto se o aparelho para medir a plasticidade foi montado em têrmobalança, para uma operação conjunta.

H. Leister — Não era operação conjunta. Usámos o mesmo forno e ligámos o pistão do dilatômetro ao sistema de registro da têrmobalança. As condições foram exatamente as mesmas nos ensaios de degaseificação e dilatométricos.

J. B. Hucke — Poderia dar aproximadamente a proporção entre as frações flutuadas a 1,45 e a 1,3?

H. Leister — Há grandes variações nos carvões, segundo seu local de origem. Temos carvões com teores de cinza muito altos, de mais difícil separação. Mas, carvões melhores, em 1000 g de material bruto, apresentaram cerca de 200 g de carvão flutuado em 1,3, isto é, cerca de 20%. A fração flutuada em 1,45 estava em torno de 30%.

(8) Membro da ABM; Engenheiro da Willys Overland do Brasil; São Paulo, SP.