

ESTUDO CINÉTICO-QUÍMICO NÃO ISOTÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM CARVÃO CE4500

**CLAUDIONOR GOMES DA SILVA FILHO** 

Orientador: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

# ESTUDO CINÉTICO-QUÍMICO NÃO ISOTÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO DA COMBUSTÃO DE UM CARVÃO CE4500

Claudionor Gomes da Silva Filho

Serviço de Pós-Gradução EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço:.....

Ass.....

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100037155

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli

São Carlos 2002

Riblinleca

Class. TEE-EEC Cutt. 5503	
Tombo 1049 03	
Sysno_1296358	

# Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de

EXEMPLAR REVIEWD

Data de entrada

setatéo de hoz-Puso

S586e	Silva Filho, Claudionor Gomes da Estudo cinético-químico não isotérmico e caracterização da combustão de um carvão CE4500 / Claudionor Gomes da Silva Filho São Carlos, 2002.
	Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002. Área : Engenharia Mecânica. Orientador: Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli.
	1. Carvão. 2. Combustão. 3. Termogravimetria. 4. Termo-análise. 5. Taxa de reação. I. Título.

Biblioteca - EESC/USP

# FOLHA DE JULGAMENTO

# Candidato: Licenciado CLAUDIONOR GOMES DA SILVA FILHO

Dissertação defendida e julgada em 14-11-2002 perante a Comissão Julgadora:

Aprovado

Prof. Dr. FERNANDO EDUARDO MILIOLI (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Dr. JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Prof. Dr. WAGNER LUIZ POLITO (Instituto de Química de São Carlos/USP)

Prof. Associado ARTHUR JÓSÉ VIEIRA PORT Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Profa. Assoc. MARIA DO CARMO CALIJURI Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Aprovado

nornes

Aos meus pais Claudionor e Elisía, aos meus irmãos e a minha querida esposa Hildenêr, que foram instrumentos de grande valia neste desafio.

"Bem aventurado o homem que encontra a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa do que a prata, e dá mais lucro do que o ouro."

Provérbios 3:13-14

#### Agradecimentos

Uma das maiores alegrias da vida é saber, quando se torna necessário fazer uma lista de agradecimentos como esta, que há muitas pessoas a lembrar e que ajudaram ao longo dos anos e de diversas maneiras a superar as dificuldades e a enriquecer os momentos felizes.

A Deus em primeiro momento, por ter permitido a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli, orientador deste trabalho, pela orientação e apoio transmitido.

Ao Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso pela atenção, co-orientação e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Paulo Seleghim Júnior, Dr. Antônio Moreira e Dr. Geraldo Lombardi pelo incentivo à realização deste trabalho.

À minha amiga e colega Paula Manoel Crnkovic, pelo apoio e discussões ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório Evandro César Bueno, Hélio José Donisete Trebbi, Roberto Prata Vieira, Roberto Lourenço e Theodomiro Fernando Luchesi pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus companheiros Adriano, Edivan, Fabiana, Fábio, Felipe, Francílio, Gisleine, Kelen, Janildo, João Paulo, José Antônio, Luciano, Luben, Luis Galberto, Manoel, Marcelo, Milton, Raimundo Ribeiro, Rodrigo Santos, Vanessa, Valdir, Welter pela ajuda e amizade oferecida nestes anos.

Aos funcionários da secretária de pós-graduação pela ajuda e apoio na realização deste trabalho.

Aos demais funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica, pela colaboração.

Aos meus amados irmãos na fé, Abigail, Elke, Toninho e Elvis.

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de mestrado 00/03008-2 concedida.

Ao CNPq pelo suporte dado através do projeto integrado de pesquisa 520.563/96-4 e 460.283/01 4.

# Sumário

-----

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iii
Lista de Símbolos	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1- Técnica básicas utilizadas	11
3.1.1- Análise termogravimétrica (TGA)	11
3.1.2- Análise térmica diferencial (DTA-differential thermal analysis)	. 16
3.1.3- Análise de área superficial BET	17
3.1.4- Análise de fluorescência e difração de raios-X	18
3.1.5- Microscopia eletrônica de varredura	19
3.2- Estudo cinético-químico via TGA não isotérmico	20
4-RESULTADOS e DISCUSSÕES	22
4.1-Caracterização do carvão CE 4500	22
4.2- Determinação do coeficiente de taxa de reação na combustão o	lo
carvão CE4500 via ensaios TGA não isotérmicos	42
5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	48
Referências Bibliográficas	52
APÊNDICE-1	57
APÊNDICE –2	59
APÊNDICE –3	62

# Lista de Figuras

FIGURA 1	Suporte de amostra confeccionado com tela de aço inoxidável 416	
	com abertura de malha de 0,22mm±0,01 construído e idealizado	
	nas dependências do NETeF	12
FIGURA 2	Diagrama esquemático do sistema Shimadzu TGA-51H	14
FIGURA 3	Principais tipos de curva termogravimétrica	15
FIGURA 4	Análise térmica diferencial (DTA). (a) aparelhos clássicos (S =	
	amostra; R = referência); (b) fluxo de calor; (c) curva típica DTA	21
FIGURA 5	Curva Termogravimétrica da análise imediata de carvão CE4500.	
	Amostra de 20 mg, 775 $\mu m,$ atmosfera $N_2$ (70 mL/min) + $O_2$ (30	
	mL/min). (I- umidade; II- voláteis; III-carbono fixo)	23
FIGURA 6	Perfis TGA da combustão do carvão CE4500 com indicação das	
	temperaturs que caracterizam diferentes etapas do processo reativo	
	(T <sub>1</sub> a T <sub>8</sub> conforme definição de CRELLING (1992). Amostra de 11	
	mg, 775 μm, atmosfera N <sub>2</sub> (70 mL/min) + O <sub>2</sub> (30 mL/min)	25
FIGURA 7	Perfis TGA e DTG da combustão do carvão CE4500 com indicação	
	das temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo	
	reativo (T <sub>1</sub> a T <sub>8</sub> conforme definição de CRELLING (1992).	
	Amostra de 11 mg, 1205 µm, atmosfera dinâmica	26
FIGURA 8	Limite de confiabilidade da extensão de combustão média em	
	função do tamanho de partícula. Amostras de 20 mg ( $_{\rm \Box}$ ) e 600 mg	
	(□). (Dados da Tabela 4)	29
FIGURA 9	Área superficial BET do carvão CE4500 de 775 µm, natural,	
	devolatilizado e oxidado em TGA até temperaturas de 700, 800 e	
	900 °C	30
FIGURA 10	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 de 775 μm oxidado a 700 °C	31
FIGURA 11	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 de 775 μm oxidado a 800 °C	32
FIGURA 12	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 de 775 µm oxidado a 900 °C	33

FIGURA 13	Curvas TGA de pirólise e combustão do carvão CE4500 de 775	
	µm, para amostras de 10 e 20 mg, indicando a temperatura de	
	ignição	34
FIGURA 14	Curvas TGA de pirólise e combustão, e curva DTA de combustão,	
	do carvão CE4500 de 775 µm para amostra 5 mg, indicando a	
	temperatura de ignição (TGA) e a máxima temperatura durante o	
	evento exotérmico (DTA)	35
FIGURA 15	Curvas DTA para a combustão de amostras de carvão CE4500 de	
	775 μm com massas de 5, 10 e 20 mg	36
FIGURA 16	Difração de Raio-X da amostra bruta do carvão CE 4500	37
FIGURA 17	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 bruto	39
FIGURA 18	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 pirolisado	40
FIGURA 19	Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão	
	CE4500 bruto oxidado (cinzas)	41
FIGURA 20	Curvas TGA de combustão do carvão CE4500 para amostras de 10	
	mg, particulado de 775 µm, atmosfera de ar sintético (100	
	mL/min), e razões de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50 °C/min.	
	w representa o peso inicial da amostra	42
FIGURA 21	Curvas DTG obtidas a partir dos resultados TGA apresentados na	
	Figura 20	43
FIGURA 22	Nomenclatura para caracterização das combustões primária e	
	secundária a partir de curvas DTG. (T1 e Tmax1: temperaturas inicial	
	e máxima da combustão primária; T2: temperatura final da	
	combustão primária e inicial da secundária; T <sub>max2</sub> e T <sub>3</sub> :	
	temperaturas máxima e final da combustão secundária).	44
FIGURA 23	Curvas da equação de Arrhenius para as diferentes razões de	
	aquecimento de aquecimento	46
FIGURA 24	Curvas da equação de Arrhenius para as diferentes razões de	
	aquecimento (assumindo etapa de combustão única)	47

TABELA 1	Análise elementar do carvão CE4500	22
TABELA 2	Comparação dos dados do poder calorífico inferior do carvão	
	CE4500 experimental e predito pela Equação7 (KOK, 2001)	23
TABELA 3	Temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo	
	combustão do carvão CE4500 (T $_1$ a T $_8$ conforme definição de	
	CRELLING (1992)), para tamanhos médios de partícula na	
	amostra de 775 e 1205 µm (condições experimentais definidas	
	nas Figuras 6 e 7)	26
TABELA 4	Limite de confiabilidade da extensão de combustão média para	
	diferentes tamanhos de partícula, obtidos a partir de resultados	
	TGA de combustão de carvão CE4500. Amostras de 20 mg,	
	atmosfera N <sub>2</sub> (70 mL/min) + O <sub>2</sub> (30 mL/min)	28
TABELA 5	Temperaturas características da combustão primária e secundária	
	do carvão CE4500 obtidas das curvas DTG da Figura 21 (as	
	definições das temperaturas características são apresentadas na	
	Figura 22)	45

A	Fator pré-exponencial do coeficiente de taxa de reação superficial do carvão, m/s
CV	Poder calorífico inferior ,kj/kg
$\frac{dw}{dt}$	Derivada da curva termogravimétrica, mg/s
E	Energia de ativação, kj/kmol
k	Coeficiente de taxa de reação para etapa única de combustão, m/s
$\mathbf{k_1}$	Coeficiente global de taxa de reação na combustão primária, m/s
$k_2$	Coeficiente global de taxa de reação na combustão secundária, m/s
In	Logaritmo natural, adm
R	Constante universal dos gases J/mol K
S	Área superficial interna (BET) da partícula por unidade de massa, $m^2/kg$
t	Tempo,s
Т	Temperatura, K
$T_1$	Temperatura inicial da combustão primária, $^{o}C$
$T_2$	Temperatura final da combustão primária e inicial da combustão secundária, ${}^{o}\!C$
T <sub>3</sub>	Temperatura final da combustão secundária, $^{\circ}C$
T <sub>max1</sub>	Temperatura máxima da combustão primária, °C
T <sub>max2</sub>	Temperatura máxima da combustão secundária, $^{\circ}C$
W	Massa inicial da amostra, <i>mg</i>
$W_{\mathbf{f}}$	Massa residual da amostra, mg

Wr Massa da amostra desvolatilizada, mg

O carvão é um combustível mundialmente utilizado para geração termoelétrica de potência em larga escala. Seja qual for o equipamento utilizado para a queima do carvão, a taxa de reação depende de cinética química e de condições de transporte de massa. A cinética química é definida principalmente pela temperatura do processo, atmosfera reativa, composição química e estrutura física das partículas, e tamanho do particulado. O transporte de massa externo às partículas reativas depende da mecânica dos fluidos, e do tamanho e concentração de partículas. O transporte de massa interno às partículas reativas depende da mecânica dos fluidos do escoamento intra-partícula, e da estrutura física e tamanho das partículas. Esse trabalho visa contribuir para a evolução do conhecimento relativo à taxa de combustão intrínseca ou controlada por efeitos intrapartícula, para um carvão Brasileiro CE4500 em particular. Desenvolve-se um estudo de combustão de carvão em experimentos termogravimétricos não isotérmicos, em atmosfera de ar. Avaliações do comportamento reativo são apresentadas tendo em vista a massa e tamanho de partícula da amostra, e a superficie BET e estrutura física do carvão e das cinzas. Coeficientes de taxa de reação intrínsecos são estabelecidos para combustão em condições identificadas como primária e secundária, a primeira levando em conta o efeito combinado de devolatilização e combustão de carbono fixo, e a segunda levando em conta apenas a queima do carbono fixo.

Palavras chave: carvão, combustão, termogravimetria, termo-análise, taxa de reação.

#### Abstract

Coal is a worldwide fuel for large scale thermoelectric power generation. Whatever the device used for burning coal, the ultimate reaction rate depends on chemical kinetics and mass transport conditions. Chemical kinetics is mainly defined by process temperature, reacting atmosphere, chemical composition and physical structure of the particles, and particulate size. Mass transport external to the reacting particles depends on fluid mechanics, and particulate size and concentration. Mass transport internal to the reacting particles depends on intra-particle fluid mechanics, physical structure of the particles and particulate size. This work aims to contribute for enhancing knowledge regarding the intrinsic or intra-particle controlled combustion rate of a particular CE4500 Brazilian coal. A study is carried out regarding coal combustion in thermogravimetric non-isothermal experiments, in air atmosphere. Evaluations are performed on reaction behavior regarding the mass and particle size of the sample, and the BET surface area and the physical structure of the coal and the ashes. Intrinsic reaction rate coefficients are established for combustion in conditions identified as primary and secondary, the first accounting for the combined effect of devolatilization and fixed carbon combustion, and the second accounting for fixed carbon combustion alone.

Keywords: coal, combustion, thermogravimetry, thermal analysis, reaction rate.

## 1. INTRODUÇÃO

Mais de 90% da energia consumida no Brasil provém de fontes hidrelétricas. As reservas hidrelétricas inexploradas do Brasil encontram-se às margens do esgotamento, com exceção do potencial da região Amazônica, cujo aproveitamento confronta-se com barreiras ecológicas e de linhas de transmissão excessivamente longas (BHERING, 1998). Nesse contexto, a geração termoelétrica de energia a partir de carvão mineral nacional representa uma excelente alternativa para o país. As reservas brasileiras conhecidas de carvão mineral são suficientes para vários séculos de exploração termoelétrica em larga escala, aos níveis praticados em países como os Estados Unidos, onde o carvão mineral responde por mais de 50% de toda a energia consumida.

Segundo o WORLD COAL INSTITUTE (2000) a demanda mundial de energia está aumentando aproximadamente 2% ao ano. Mantida essa taxa de crescimento, o consumo de energia com referência, por exemplo, ao patamar de 1995, será o dobro em 2030 e o triplo em 2050. A previsão da Eletrobrás (Eletrobrás, 2000) para o aumento da oferta de energia elétrica no Brasil é de mais de 70% (cerca de 45 GW) até 2008, em relação ao patamar de 1998. A participação das usinas termoelétricas na geração total de energia elétrica deverá passar dos 8,64% em 1998 para cerca de 19% em 2008. Entre estas termoelétricas estão aquelas a carvão mineral. Segundo o Programa Prioritário de Termelétricas em curso no Brasil, a atual capacidade instalada de geração termoelétrica a carvão mineral, de 1.415 MW, deverá ser acrescida em 1.100 MW até o ano de 2003.

Está em curso no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da EESC-USP um extenso programa de pesquisas na área de energia, mais especificamente relacionado ao processo de combustão em leito fluidizado de carvões minerais. O programa busca contribuir para a utilização equilibrada dos carvões minerais brasileiros para geração termoelétrica, através do desenvolvimento de tecnologia adequada com ênfase na contenção de emissões poluentes. As pesquisas desenvolvem-se nas seguintes frentes: experimentação em termo-análise<sup>†</sup>; experimentação em planta de bancada; experimentação em planta piloto; e modelagem matemática. Há uma forte inter-relação entre todas estas frentes de pesquisa. Os estudos são complementares, e visam oferecer um quadro amplo e fundamentado para diagnóstico e otimização do processo de combustão em leito fluidizado em escala real. Visam também fornecer subsídios para desenvolvimento e validação de modelos matemáticos para simulação do processo.

Nesse contexto, o presente trabalho classifica-se como de experimentação em termo-análise. Os estudos termo-analíticos são fundamentais para a caracterização reativa de carvões e absorventes de dióxido de enxofre. Estão em andamento estudos de combustão de carvões, calcinação e sulfatação de calcários. Salienta-se que os resultados de termo-análise, dado seu caráter intrínseco, envolvendo sobretudo aspectos cinético químicos de reações relevantes e aspectos de transporte de massa intrapartícula, são relevantes não apenas para reatores de leito fluidizado, mas para qualquer sistema de combustão de carvão.

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer por meio de termo-análise coeficientes intrínsecos de taxa de reação, visando a melhor compreensão de fenômenos envolvidos na queima de partículas de carvão mineral. Busca-se também levantar outras características reativas do carvão através de técnicas complementares (fluorescência e difração de raios-X, microscopia de varredura eletrônica, porosimetria) que possibilitem uma melhor interpretação dos dados obtidos via termo-análise.

Espera-se que os resultados obtidos representem subsídios adicionais para o estabelecimento de parâmetros úteis ao projeto e simulação de sistemas de combustão de carvão mineral.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Nesse trabalho a expressão "termo-análise" é utilizada com referência a análises tais como TGA, DTA, DSC, etc ..., em substituição à convencional "análise térmica", devido à multiplicidade de interpretações que esta última enseja em contextos de engenharia.

# 2. REVISÃO DE LITERATURA

O carvão é uma rocha sedimentar de origem orgânica, formada a partir de vegetação consolidada entre estratos de rochas não orgânicas, e alterado pela combinação dos efeitos da ação microbiana, pressão e calor durante um considerável período de tempo. É química e fisicamente um mineral heterogêneo, consistindo principalmente de carbono com pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio (HESSLEY et al., 1986). STACH (1981) observa que o material orgânico do carvão é constituído por diferentes hidrocarbonetos, os quais definem o poder calorífico e a qualidade do carvão.

A literatura apresenta diferentes classificações para carvões minerais, baseadas em características físicas, químicas, reativas, botânicas, geológicas, etc... (ver, por exemplo, PARR, 1976). Uma classificação largamente utilizada relaciona-se ao poder calorífico do carvão. Nesta os carvões são denominados, em ordem crescente de poder calorífico, de linhitos, sub-betuminosos, betuminosos, semi-betuminosos, semiantracitos e antracitos. Os carvões brasileiros classificam-se como betuminosos e subbetuminosos (segundo a ASTM - *American Society for Testing and Materials*). Caracterizam-se por elevados teores de cinzas (30-60%), e teores de voláteis relativamente elevados (~20-25%).

Quando pirolisados, mais de 20% de sua massa é convertida em gases e expulsa da matriz sólida, gerando uma textura de elevada porosidade. Sabe-se que carvões com elevados teores de cinzas e baixos teores de voláteis queimam de acordo com o modelo *shrinking core*, e que carvões com baixos teores de cinzas e elevados teores de voláteis queimam de acordo com o modelo *progressive conversion* (LEVENSPIEL, 1974). Parece razoável supor que um modelo híbrido possa ser válido para os carvões

brasileiros. Neste a combustão ocorreria preferencialmente nas camadas externas, deixando para trás uma camada de cinzas, mantendo-se a possibilidade da combustão prosseguir simultaneamente em todo o volume do núcleo de carvão.

Três etapas reativas distintas podem ser observadas durante o aquecimento de carvão mineral em atmosfera oxidante: devolatilização, combustão homogênea e combustão heterogênea (ANTHONY, 1976). Ao ser aquecido, o carvão primeiramente sofre devolatilização, seguida das etapas de combustão, que podem ser simultâneas ou seqüenciadas, dependendo de condições operacionais. Na devolatilização gases são liberados, deixando uma estrutura remanescente formada por matéria mineral e carbono fixo (*char*). Na etapa de combustão homogênea voláteis são queimados. Na etapa de combustão heterogênea queima-se o carbono fixo e o material mineral é oxidado dando origem às cinzas. A quantidade de matéria volátil liberada e conseqüentemente sua combustão dependem da velocidade de aquecimento, da pressão e temperatura de processo, e do tamanho da partícula.

DAVINI (1996) classificou a ignição de partículas de carvão em homogênea (material volátil) e heterogênea (superfícies sólidas), enquanto YONG et al., (1996) classificou-a em homogênea, heterogênea, e hetero-homogênea. Esta última ocorre quando as reações no material volátil e na superfície da partícula ocorrem simultaneamente. A ignição heterogênea é controlada por difusão no filme gasoso em torno da partícula reativa, e por difusão gasosa através de seus poros (PRANDA et al., 1999). CRELLING et al., (1992) consideraram dois eventos reativos principais na etapa de combustão, denominadas combustão primária e secundária, a primeira levando em conta o efeito combinado de devolatilização e combustão de carbono fíxo, e a segunda levando em conta apenas a queima do carbono fíxo.

Seja qual for o equipamento utilizado para a queima de carvão, a taxa de reação depende de cinética-química, e de condições de transporte de massa externas e internas ao particulado reativo. As várias resistências à reação a considerar são devido ao transporte do gás reativo através do filme gasoso que envolve a partícula, devido à difusão do gás reativo através de camadas externas reagidas da partícula, devido à difusão do gás reativo através da estrutura porosa do núcleo da partícula, e resistência cinético-química (LEVENSPIEL, 1974). O transporte de massa externo às partículas depende de mecânica dos fluidos, do tamanho e concentração de partículas. O transporte de massa interno às partículas reativas depende da mecânica dos fluidos do escoamento intra-partícula, do tamanho e da estrutura física das partículas (porosidade e estrutura de poros). A cinética química é definida principalmente pela temperatura do processo, atmosfera reativa, composição química e estrutura física das partículas (áreas superficiais externa e BET). Em vista da dificuldade de distinguir as diferentes resistências internas à reação, é comum a proposição de coeficientes globais de taxa de reação intrínsecos. Estes englobam efeitos cinético-químicos, de difusão através de camadas reagidas, e de difusão através da estrutura porosa do núcleo da partícula (difusão molecular gás-gás, e difusão de Knudsen, i.e. transporte via colisões moleculares em paredes de capilares).

Segundo LAURENDEAU (1978) a área superficial interna de poros e sua distribuição de bitolas determinam as taxas de reação intrínsecas dos carvões. A estrutura de poros é usualmente classificada em três categorias: microporos (0,4 a 1,2 nm), mesoporos (1,2 a 30 nm) e macroporos (30 a 2960 nm). Experimentos sugerem

6

distribuições de bitola de poros bimodais, com macroporos predominando em carvões de baixo *rank* e microporos predominando em carvões de alto *rank*.

O desenvolvimento de porosidade sob reação depende da velocidade do processo reativo. Reações mais lentas (e.g. envolvendo CO<sub>2</sub>) permitem a difusão de espécies gasosas reagentes através dos macroporos favorecendo a formação de meso e microporos. Reações mais rápidas (e.g. envolvendo O<sub>2</sub>) utilizam apenas as porções mais acessíveis da estrutura de poros favorecendo o desenvolvimento de macroporos. Com o rápido avanço do processo reativo não há criação de novos poros, mas a transformação de micro e mesoporos em macroporos.

DUTTA et al., (1979) realizaram estudos termogravimétricos da reatividade de vários carvões em atmosferas de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Observaram que o processo reativo em atmosfera de CO<sub>2</sub> divide-se em dois estágios: pirólise e reação com CO<sub>2</sub>. A reatividade no estágio de pirólise é principalmente função da fração de voláteis e da taxa de aquecimento imposta. A reatividade relativa à reação com o CO<sub>2</sub> é principalmente função da procedência do carvão. A reatividade dos carvões relativa ao O<sub>2</sub> é principalmente função do seu grau de devolatilização. Em ambas as atmosferas o processo reativo parece ser principalmente determinado pelo grau de variação de porosidade sob reação. Em atmosfera de CO<sub>2</sub> o desenvolvimento de porosidade é significativamente diferente para os vários carvões. Em atmosfera de O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> todos os carvões sofrem grandes variações de porosidade e o seu comportamento reativo é mais próximo. Em temperaturas na faixa entre 834 e 1106 °C difusão de O<sub>2</sub> no filme externo às partículas de carvão controla o processo reativo, para frações de O<sub>2</sub> no gás entre 0,2 e 2 %.

A experimentação mostra que coeficientes de taxa de reação intrínsecos na combustão de diferentes tipos de carvão diferem em até quatro ordens de magnitude a uma dada temperatura (SMITH, 1978). FU et al., (1997) determinaram energias de ativação e fatores pré-exponenciais determinantes de coeficientes de taxa de combustão em ar para uma grande variedade de carvões, incluindo carvões com altos teores de cinzas. Observaram que a energia de ativação independe das propriedades e do tipo de carvão, variando apenas com a temperatura das partículas em combustão. Por outro lado, observaram que os fatores pré-exponenciais estão relacionados às propriedades dos carvões e ao mecanismo controlador da combustão.

O estudo termo-analítico de cinética de reações heterogêneas pode ser feito por métodos isotérmicos e não isotérmicos. Entre os estudos que utilizam métodos não isotérmicos destacam-se, entre outros, OZAWA (1970), WILLIAMS (1995), ŽIVKOVIĆ et al., (1998), e TANAKA (1995). OZAWA (1970) propôs dois métodos utilizando dados derivados de análises de curvas termo-analíticas, baseados em método anterior proposto por KISSINGER (1957). ŽIVKOVIĆ. et al, (1998) aplicou estes métodos ao estudo cinético do processo de oxidação no sistema Zn-Fe-S-O. Os experimentos foram feitos em DTA sob condições não isotérmicas. Os diferentes métodos resultaram energias de ativação bastante semelhantes. Porém, os fatores pré-

WILLIAMS (1995) estudando a degradação térmica de sobras de pneus, utilizando condições não isotérmicas, conclui que os parâmetros cinéticos (fator préexponencial e energia de ativação), e os dados da TGA proporcionam informações cinéticas globais e reações cinéticas individuais. Para TANAKA (1995) em estudo sobre a termo-análise e a cinéticas das reações de estado sólido, pode concluir que a aplicabilidade do modelo não isotérmico em diversos matérias, apresentou resultados nos parâmetros cinéticos mais confiáveis.

KÖK et al., (1997) e SOLOMON et al., (1993) observaram que estudos não isotérmicos de cinética-química da combustão de carvões são dificultados pela presença de numerosas substâncias complexas, e devido ao elevado número de reações consecutivas e paralelas que se desenvolvem.

WILLIAMS e BESLER (1993) obtiveram parâmetros cinéticos para a pirólise de biomassas (casca de arroz, celulose e lignina) através de TGA/DTG, sob condições não isotérmicas. Os resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial dos diversos matérias analisados mostraram-se satisfatórios quando comparados a dados de literatura. CHAO-HSIUNG et al., (1997) avaliaram a cinética da pirólise de restos de sólidos municipais utilizando TGA sob condições não isotérmicas. Propuseram um método para o cálculo dos parâmetros cinético-químicos a partir da equação de Arrhenius. Os resultados obtidos para a energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem da reação, mostraram-se satisfatórios quando comparados com resultados experimentais. SENNECA et al., (1999) estudaram os mecanismos cinéticos na pirólise de tiras de pneus em TGA/DTG sob condições não isotérmicas. Propuseram um método baseado na equação de Arrhenius para o cálculo da taxa de reação partindo das etapas de decomposição do material.

LIU et al., (1999) utilizaram TGA em condições isotérmicas para determinar taxa de reação e parâmetros cinético-químicos na combustão de um carvão chinês, considerando diferentes mecanismos de reação. Obtiveram para a taxa de combustão em diversas temperaturas, onde demonstraram que estes resultados foram satisfatórios exceto para uma única temperatura, e observaram estabilidade na reação de combustão.

HAKVOORT et al., (1989) estudaram a determinação e parâmetros cinéticos na combustão de carvão via termogravimetria. Discutiram os métodos não isotérmico e

isotérmico, e propuseram um método alternativo (stepwise) que permite obter os dados não isotérmicos e isotérmicos a partir de uma única amostra.

PRASAD et al., (1992) avaliaram os méritos e limitações das cinéticas não isotérmica e isotérmica, aplicáveis a termogravimetria. Destacaram os seguintes aspectos.

1- O material em uma corrida isotérmica desenvolve um histórico térmico; a propriedade térmica da substância no início da corrida para uma temperatura particular não é a mesma para temperaturas subseqüentes.

2- Não é possível se reproduzir a mesma característica física da amostra de corrida para corrida em experimentos isotérmicos.

3- Condições isotérmicas não existem na prática.

4- Taxas de reações derivadas de experimentos isotérmicos não são aplicáveis a sistemas reais, porque semelhantes condições não existem.

Segundo os autores os métodos isotérmicos são mais úteis em reações homogêneas e menos significativos em reações heterogêneas de estado sólido. As técnicas não isotérmicas por outro lado, proporcionam condições mais relevantes, porque é mais eficiente e útil para aquisição de dados com menos experimentações, pois se aproximam da real condição existente na pratica industrial.

# 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Aplicou-se técnicas TGA e DTA para a determinação de parâmetros cinéticoquímicos na combustão de carvão. Estabeleceu-se temperaturas de ignição, energia de ativação e fator pré-exponencial baseados na cinética de Arrhenius. Estudou-se efeitos de tamanho de amostra e granulometria do carvão sobre os resultados dos testes termoanalíticos. Desenvolveu-se análises imediatas em TGA e calorimétricas em DTA/calorímetro adiabático para melhor caracterização do carvão ensaiado. Além disso, várias outras análises foram realizadas como subsídios adicionais (análise elementar, porosimetria, difração e fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura).

Os experimentos termogravimétricos e de análise térmica diferencial foram realizados, respectivamente, em módulos Shimadzu TGA-51H e DTA-50 disponíveis no NETeF, e análises de poder calorímetro foram realizadas em equipamento IKA C2000 do NETeF. As demais análises complementares foram realizadas em equipamentos externos ao NETeF. Foram feitas análises elementares em analisador Perkin-Elmer 2400 CHN, análises de área superficial BET em porosímetro de adsorção gasosa Micromeritics ASAP 2000, análises de difração e fluorescência de raios-X em espectrômetros Carl Zeiss-JENA URD-6 e VRA-30, e análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com equipamento Zeiss-Leica 440.

Utilizou-se o carvão energético CE4500 (com poder calorífico inferior em torno de 4500 kcal/kg) procedente de Criciúma-SC. Este carvão é utilizado na usina termoelétrica Jorge Lacerda em Santa Catarina. O carvão foi britado e selecionado em faixas estreitas através de peneiras laboratoriais sucessivas da série ASTM, com diâmetros médios entre 115 e 1840 µm (as amostras com diâmetro médio 385 µm, por

#### Materiais e Métodos

exemplo, resultaram da passagem pela peneira com abertura de 420 μm e retenção na peneira com abertura de 350 μm).

Nos experimentos TGA utilizou-se suportes de platina, e aplicou-se rampas de aquecimento em ensaios não isotérmicos. Nos ensaios de pirólise aplicou-se atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, manteve-se isoterma de 110 °C até a conclusão do estágio de secagem, e manteve-se isoterma de 950°C até a conclusão do processo. Nos ensaios de combustão utilizou-se atmosfera oxidante de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, manteve-se isoterma de 110 °C até a conclusão do estágio de secagem, e manteve-se isoterma de secagem, e manteve-se isoterma de 110 °C até a conclusão do estágio de secagem, e manteve-se isoterma de 110 °C até a conclusão do estágio de secagem, e manteve-se isoterma de 850 °C até o final do estágio de combustão do carbono fixo. Os ensaios de pirólise e combustão foram realizados segundo metodologia proposta por WARNE (1996).

No estudo do tipo de ignição (homogênea ou heterogênea) em DTA, amostras de carvão particulado de 775 µm foram submetidas a uma razão de aquecimento de 30 °C/min, em atmosfera de ar sintético, até a completa combustão. Não foram experimentadas diferentes razões de aquecimento pois, segundo YONG et al., (1996) a velocidade de aquecimento não afeta o tipo de ignição. A razão de aquecimento e tamanho do particulado foram escolhidos tendo em vista a desejada homogeneidade de ignição da amostra. GENTZIS et al., (1995) e DE SOETE (1982) observam que carvões particulados maiores de 100 µm e razões de aquecimento inferiores a 600 °C/min favorecem ignição homogênea.

As análises de área superficial BET do carvão pirolizado e das cinzas do carvão após combustão demandaram massa de material muito superior a capacidade dos suportes de platina disponíveis. Em vista do alto custo do suporte adequado disponível junto ao fabricante do analisador TGA, decidiu-se confecciona-lo no NETeF a partir de tela trançada de aço inox 416 (Figura 1). O material do suporte foi submetido a processo

Claudionor Gomes da Silva Filho

de aquecimento em atmosfera de ar até 900 °C. Observações do material do suporte por microscopia eletrônica de varredura confirmaram sua estabilidade.



Figura 1 - Suporte de amostra confeccionado com tela de aço inox 416 com abertura de malha de 0,22 mm  $\pm$  0,01, idealizado e confeccionado no NETeF.

### 3.1 – Técnicas básicas utilizadas

3.1.1 – Análise termogravimétrica (TGA)

A massa de um material sólido pode ser alterada por secagem, volatilização e reações químicas, dependendo da temperatura a qual é submetido. Em análises termogravimétricas o peso de uma amostra é continuamente registrado em função da temperatura (TURI, 1981). Segundo BROWN (1988), uma termo-balança consiste basicamente de uma balança de precisão, um forno com temperatura controlável e um registrador. A Figura 2 mostra um esquema do analisador Shimadzu TGA-51H. Neste, o

#### Materiais e Métodos

processo de medição inicia-se colocando-se a amostra particulada no cadinho, o qual é posicionado no forno do equipamento. O fluxo de gás de alimentação é regulado no nível desejado. Logo após, o forno é aquecido em taxa de aquecimento controlada até temperatura final desejada. O peso da amostra, sua taxa de variação e a temperatura do processo são continuamente registrados. Para estudos em que os processos devem ocorrer a altas temperaturas, e não ao longo da rampa de aquecimento, as reações devem ser impedidas até que a temperatura desejada seja atingida. Por exemplo, para estudos de combustão de carvões pirolizados acrescenta-se O<sub>2</sub> ao gás de processo (inicialmente inerte, e.g. N<sub>2</sub>) apenas no final da fase de aquecimento.

Há uma grande variedade de balanças utilizadas em sistemas TGA (DODD et al., 1987). Os tipos mais comuns são de deflexão e *mull point*, sendo este último o mais utilizado. Nesse caso, ao ocorrer variação na massa da amostra a balança desvia-se da posição normal de equilíbrio. O desvio é detectado por um sensor, e uma força restauradora é aplicada retornando a balança para a posição de equilíbrio (nula). A força restauradora é diretamente proporcional a variação de massa. Há também diferentes tipos de forno, que são em geral de resistências elétricas. Há diferentes modelos para diferentes faixas de temperatura. O modelo mais comum cobre uma faixa de temperaturas entre 25 e 1200 °C.



Figura 2 - Diagrama esquemático do sistema Shimadzu TGA-51H.

Várias taxas de aquecimento são utilizadas, geralmente no intervalo entre 1 e 100 °C/min. As atmosferas de processo são controladas em função do processo reativo que se queira desenvolver. Os resultados de ensaios termogravimétricos são curvas descrevendo variações de peso de uma amostra, que indicam a liberação de voláteis e a incorporação de matéria da atmosfera gasosa. A Figura 3 mostra os principais tipos de curva termogravimétrica, que podem ser interpretados como (BROWN, 1988):

• Curva tipo (i): a amostra não sofre decomposição com perda de voláteis. No entanto, pode ter ocorrido transição de fase sólida, fusão, polimerização ou outras reações envolvendo produtos não voláteis. A verificação dessas possibilidades requer o uso de outras técnicas de análise. Assumindo que tais processos não ocorram, a amostra é dita estável na faixa de temperatura considerada.





 Curva tipo (ii): a perda inicial da massa observada é característica de dessorção ou secagem. Pode-se verificar se a perda de massa é real repetindo-se o ensaio com a mesma amostra, devendo-se obter nesse caso uma curva tipo (i).

 Curva tipo (iii): representa decomposição da amostra em único estágio. A curva pode ser usada para determinar limites de estabilidade dos reagentes e estequiometria da reação, e para investigar a cinética de reação.

 Curva tipo (iv): indica decomposição em multi-estágio, com produtos intermediários relativamente estáveis.

Claudionor Gomes da Silva Filho

 Curva tipo (v): representa também decomposição em multi-estágio, mas neste caso não são formados produtos intermediários estáveis.

 Curva tipo (vi): mostra um ganho de massa como resultado de reação com a atmosfera circundante.

 Curva tipo (vii): mostra, por exemplo, o caso em que um produto de reação com a atmosfera decompõe-se novamente a temperaturas mais elevadas.

#### 3.1.2 – Análise térmica diferencial (DTA-differential thermal analysis)

Os analisadores térmicos diferenciais (DTA's) permitem determinações calorimétricas de processos envolvendo reações químicas, mudanças de fases ou estruturais. Por exemplo, no analisador Shimadzu DTA-50 uma amostra a ser analisada é posicionada em um suporte no forno do analisador. Um outro suporte no forno contém uma outra amostra de um material de referência. Temperaturas são medidas nos suportes, na base das amostras. As amostras são então aquecidas a taxas controladas em atmosferas adequadas, em procedimento semelhante àquele descrito para análises TGA. Processos reativos, de mudanças de fases ou estruturais ocorrem na amostra, e calores de processo são medidos em função da diferença de temperatura entre a amostra sob análise e a amostra de referência. A Figura 4 ilustra esses eventos.

Um evento endotérmico ocorre quando a temperatura da amostra,  $T_s$ , torna-se menor que a temperatura do material de referência,  $T_r$ , como ilustrado na Figura 4 (c). Se o evento for exotérmico,  $T_s$  torna-se maior que  $T_r$ .  $T_{max}$  representa a máxima

variação relativa de temperatura entre amostra e referência ( BROWN, 1988; WENDLANDT, 1986).



Figura 4 - Análise térmica diferencial (DTA). (a) aparelhos clássicos (S = amostra; R = referência) fluxo de calor; (b) curva típica DTA.

## 3.1.3 - Análise de área superficial BET

A técnica de determinação de área específica por adsorção de gases consiste em forçar a adsorção de uma quantidade mensurável de moléculas de gás, cujas dimensões são conhecidas. Nos porosímetros de adsorção gasosa a amostra é evacuada e resfriada a temperaturas criogênicas, e exposta ao gás de análise (e.g., N<sub>2</sub>) em séries de pressões controladas. Na medida em que a pressão aumenta, uma primeira camada do gás

#### Materiais e Métodos

deposita-se sobre todas as superficies da partícula. A partir de uma dada pressão todas as superficies da partícula estarão recobertas com uma primeira camada de gás, e aumentos adicionais de pressão causarão a deposição de novas camadas via condensação. A partir de determinada pressão não mais ocorrerá condensação. Inicia-se então um processo de dessorção através da redução progressiva da pressão, causando reeveporação do gás. As curvas de adsorção e dessorção (variação com a pressão da quantidade de moléculas de gás adsorvidas, denominadas isotermas de adsorção e dessorção) caracterizam-se por um efeito de histerese, de cuja análise obtém-se porosidade, distribuição de tamanhos de poros, e área superficial. BRUNAUER, EMMET e TELLER (1938) propuseram um procedimento para avaliar o número de moléculas na primeira camada de gás adsorvida nas superficies sólidas. Desse procedimento obtém-se a área superficial denominada BET, a partir do conhecimento da quantidade de gás adsorvido e da área coberta por cada molécula de gás (ALDEIA 1999).

# 3.1.4 - Análises de fluorescência e difração de raios-X

As técnicas de fluorescência e difração de raios-X baseiam-se na análise de raios-X emitidos por átomos excitados. Elétrons de átomos de uma amostra podem ser excitados por choques com partículas como fótons e elétrons, e ao voltarem ao seu estado inicial emitem energia, incluindo raios-X. As emissões de raios-X têm freqüências e comprimentos de onda característicos, e sua intensidade relativa dependente das concentrações dos diferentes átomos na

amostra. O espectro característico das emissões possui séries de comprimentos de onda, próprios dos vários átomos emissores. Através dessa radiação (fluorescência) pode-se diferenciar os elementos. Ainda, incidindo sobre cristais, os raios-X são refletidos pelos seus planos atômicos em ângulos de difração dependentes dos seus comprimentos de onda. O registro do padrão de refração de raios-X, conhecido como difratograma, permite identificar átomos na amostra analisada. Cada átomo da amostra contribui de forma diferente para o difratograma, onde aparecem picos em ângulos bem definidos cuja intensidade é relacionada à distribuição dos átomos no arranjo molecular. As técnicas de fluorescência e de difração de raios-X são úteis para análises elementares e moleculares de materiais (CULLITY, 1956; LADD, 1994).

#### 3.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Diferentes tipos de microscopia são utilizados no estudo de materiais: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de transmissão, e microscopia de campo iônico. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. A imagem observada em MEV resulta de variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons incidentes sobre uma amostra se move de ponto a ponto em sua superfície (PADILHA et al., 1985). A microscopia eletrônica de varredura permite investigar a morfologia de superfícies.

## 3.2 - Estudo cinético-químico via TGA não isotérmica

Neste trabalho são realizados estudos cinético-químicos de combustão de carvão via TGA não isotérmica. Assume-se que a reação global de combustão seja de "primeira ordem" em relação a quantidade de material sólido perdido pela amostra, e de ordem zero em relação as concentrações de gases reativos (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, etc.). Assim

$$\frac{d(w-w_f)}{dt} = -k(w-w_f)$$
(1)

onde wé o peso da amostra,  $w_f$  é o peso residual final de cinzas pós-combustão, t é o tempo, e k é o coeficiente de taxa de reação. Como  $w_f$  independe do tempo, tem-se

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{w}}{\mathrm{d}t} = -\mathbf{k} \left(\mathbf{w} - \mathbf{w}_{\mathrm{f}}\right) \tag{2}$$

Assume-se cinética-química de Arrhenius, ou seja

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \tag{3}$$

onde A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura.

Assume-se ainda que a taxa adimensional de perda de peso da amostra seja constante a uma temperatura constante. Essa hipótese é necessária em estudos não isotérmicos transientes, de forma que a cada temperatura instantânea se possa atribuir um determinado valor constante do coeficiente de taxa de reação. Com isso,

Claudionor Gomes da Sifva Filho

$$-\frac{1}{(w-w_f)}\frac{dw}{dt} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] = f(T)$$
(4)

Aplicando o operador logaritmo natural à Equação 4, tem-se

$$\ln\left[-\frac{1}{\left(w-w_{f}\right)}\frac{dw}{dt}\right] = \ln\left[A\right] - \left[\frac{E}{R}\right]\frac{1}{T}$$
(5)

A Equação 5 mostra uma relação linear entre  $\ln\left[-\frac{1}{(w-w_f)}\frac{dw}{dt}\right] e \frac{1}{T}$ . Com isso  $\ln[A]$ é dado pelo intercepto da reta com o eixo das ordenadas quando  $\frac{1}{T}$  tende a zero,  $e\left[\frac{E}{R}\right]$ é dado pela inclinação da reta, ou seja

$$A = \left[ -\frac{1}{\left( w - w_{f} \right)} \frac{dw}{dt} \right]_{\left[ \frac{1}{T} \right] \to 0}$$
(6)

$$\left[\frac{E}{R}\right] = -\frac{d\left(\ln\left[-\frac{1}{(w-w_{f})}\frac{dw}{dt}\right]\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$
(7)

#### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 - Caracterização do carvão CE4500

A Tabela 1 apresenta resultados de análise elementar do carvão CE4500. A Figura 5 mostra a análise imediata do carvão mineral CE4500 realizada em analisador termogravimétrico. Pode-se observar na figura os resultados de perda de umidade (1). voláteis (II) e carbono fixo (III), além das cinzas remanescentes. KÖK (2001) propõs correlação para o cálculo do poder calorífico inferior de carvões minerais a partir de análises imediatas termogravimétricas e análises elementares:

$$CV\left(\frac{kJ}{kg}\right) = 340.39 [\%C] + 1320,83 [\%H] + 68,30 [\%S_{total}] - 15,28 [\%cinzas] - 118,5 [\%(O+N)]$$
(8)

A Tabela 2 mostra o poder calorífico inferior do carvão CE4500 medido experimentalmente, e determinado através da Equação 8 a partir das análises imediata e elementar. O desvio da predição da correlação em relação ao dado experimental é de 3.32%. A boa concordância entre os resultados mostra que a correlação de KÖK (2001) adequa-se bem ao carvão Brasileiro CE4500.

C	Ν	0	Н	S
%	%	%	%	%
50 59	0.90	7.93	3 52	5.14

Tabela 1 - Análise elementar do carvão CE4500.


Figura 5 - Curva termogravimétrica da análise imediata de carvão CE4500. Amostra de 20 mg, 775 μm, atmosfera N<sub>2</sub> (70 mL/min) = O<sub>2</sub> (30 mL/min). (I- umidade; II – voláteis; III - carbono fixo).

Tabela 2 - Comparação dos dados do poder calorífico inferior do carvão CE4500 experimental e predito pela Equação 8 (KÖK, 2001).

Poder calorífico inferior do	carvão CE4500 $\left(\frac{kJ}{kg}\right)$
Experimental	19580,54
Equação 8 (KÖK, 2001)	20231,15

#### **Resultados e Discussões**

Há diferentes temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo reativo de combustão de carvões. Estas temperaturas podem ser descritas como (CRELLING et al.,1992):

T<sub>1</sub>- temperatura inicial de quimiosorção do oxigênio;

T<sub>2</sub>- temperatura de máxima taxa de quimiosorção;

T<sub>3</sub>- temperatura de ataque da combustão;

T<sub>4</sub>- temperatura da primeira ignição (combustão dos voláteis):

T<sub>5</sub>- temperatura da segunda ignição (combustão do material devolatilizado):

T<sub>6</sub>- temperatura da máxima velocidade de combustão;

T<sub>7</sub>- temperatura inicial de 50% de quimiosorção do oxigênio

T<sub>8</sub>- temperatura final de queima do material devolatilizado

Vários fatores influenciam na caracterização destas temperaturas: tamanho de partícula, massa da amostra, tipo e descarga do gás de purga, velocidade de aquecimento, temperatura máxima, e geometria do equipamento (WENDLANDT, 1986). Esses fatores foram considerados para a análise TGA do carvão CE4500, e valores satisfatórios foram estabelecidos: massa da amostra de 11 mg, descarga de gás de purga de 100 mL/min e velocidade de aquecimento de 30°C/min.

As diferentes etapas reativas do carvão CE4500 foram estabelecidas pela caracterização das temperaturas T<sub>1</sub> a T<sub>8</sub>, para amostras com tamanhos médios de 775 e 1205 µm. As Figuras 6 e 7 mostram os resultados TGA (redução de peso) e DTG (taxa de redução de peso) para esses dois tamanhos de partícula. As temperaturas obtidas são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que a amostra de carvão de 1205 µm apresentou maior quantidade de cinzas que a amostra de 775µm. Isso se refletiu em temperaturas mais elevadas nas etapas de decomposição (T<sub>5</sub> a T<sub>8</sub>) para a amostra de 1205 µm.

## **Resultados e Discussões**

A combustão dos carvões com altos teores de cinzas, tais como o CE4500, ocorre inicialmente nas superfícies externas das partículas, posteriormente avançando para o seu interior e deixando para trás uma camada de sólido reagido, i.e. cinzas (LEVENSPIEL, 1974). O carvão CE4500 mais grosseiro apresentou maior resistência à combustão devido a formação de camada de cinzas mais espessa, que impõe maior resistência a difusão de gases dificultando o acesso ao núcleo não reagido.

Estes resultados permitem concluir que quanto maior o teor de cinzas, maior a interferência do tamanho de partícula no processo de combustão do carvão e, conseqüentemente, na sua caracterização térmica.



Figura 6 - Perfís TGA e DTG da combustão do carvão CE4500 com indicação das temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo reativo (T<sub>1</sub> a T<sub>8</sub> conforme definição de CRELLING (1992). Amostra de 11 mg, 775 μm, atmosfera N<sub>2</sub> (70 mL/min) + O<sub>2</sub> (30 mL/min).



Figura 7 - Perfis TGA e DTG da combustão do carvão CE4500 com indicação das temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo reativo (T<sub>1</sub> a T<sub>8</sub> conforme definição de CRELLING (1992). Amostra de 11 mg, 1205 μm, atmosfera N<sub>2</sub> (70 mL/min) + O<sub>2</sub> (30 mL/min).

Tabela 3 .	- Temperaturas que caracterizam diferentes etapas do processo
	combustão do carvão CE4500 (T1 a T8 conforme definição de
	CRELLING (1992)), para tamanhos médios de partícula na
	amostra de 775 e 1205 µm (condições experimentais definidas
	nas Figuras 6 e 7).

Tamanho de partícula (μm)	H <sub>2</sub> O (%)	cinzas (%)	T <sub>1</sub> (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T5 (°C)	Т <sub>6</sub> (°С)	Т <sub>7</sub> (°С)	Т <sub>8</sub> (°С)
775	0,55	44,80	150	389	469	517	550	609	613	719
1205	0,29	52,93	121	388	463	521	558	630	633	732

Investigou-se o efeito do tamanho de partícula de carvão sobre a repetibilidade na extensão de combustão, visando caracterizar o tamanho de partícula mais adequado para ensaios TGA. Foram realizados ensaios com carvão CE4500 com tamanhos de para ensaios TGA. Foram realizados ensaios com carvão CE4500 com tamanhos de partícula entre 115 e 1840 µm, considerando a mesma massa de amostra em todos os casos (20 mg). Cada ensaio foi repetido 5 vezes.

Os resultados, sumarizados na Tabela 4 e na Figura 8, indicam que o limite de confiabilidade do valor médio da extensão de combustão (perda total de peso da amostra), é inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

Os ensaios com o tamanho de partícula de 1205 µm resultaram em limite de confiabilidade da extensão de combustão média de 11,10. A série de ensaios com este tamanho de partícula foi repetido para uma massa de amostra cerca de 30 vezes maior, de forma que se igualou aproximadamente o número de partículas contidas na amostra de 385 µm. Nessa situação obteve-se limite de confiabilidade da média igual a 2.34. semelhante aos 2.61 obtidos para o particulado de 385 µm (ver Tabela 4 e Figura 8). Esse resultado encontra explicação na heterogeneidade do carvão. Um número menor de partículas implica em amostra mais heterogênea. Por outro lado, um número elevado de partículas tende a produzir uma amostra mais homogênea, mais representativa das propriedades médias do carvão.

Nos experimentos TGA com carvão de 115 e 385 µm observou-se a presença de partículas oxidadas fora do suporte de amostra, evidenciando a ocorrência de decrepitação. Esse fenômeno ocorre quando a pressão das moléculas de água dentro do retículo cristalino supera a resistência mecânica das partículas, gerando explosões internas que impulsionam material sólido para fora do suporte de amostra (MCCAULEY et al., 1991). O efeito de decrepitação não foi observado para particulados acima de 385 µm.

Fabela	4	Limite de	confiabilid	ade	da d	extensi	ão de	cor	nbustã	io n	nédia	para
		diferentes	tamanhos	de	partíc	cula, c	obtidos	a	partir	de	resul	tados
		TGA de	combustão	de	carv	vão C	E4500.	A	mostra	as d	le 20	mg,
		atmosfera	N <sub>2</sub> (70 mL/	min	) + O	2 (30 1	mL/min	).				

Tamanho médio de partícula (µm)	Extensão da combustão (%)	Média	Desvio padrão	Limite de confiabilidade da média*
	64,09			
	63,25			
115	63,13	62,28	1,57	1,81
	61,14			
	59,80			
	52,68			
	55,60			
385	57,20	56,57	2,27	2,61
	59,10			
	58,30			
	59,15			
	57,31			
775	57,03	56,64	1,64	1,88
	55,12			
	54,58			
	69,29			
	61,12			
1205	56,22	55,15	9,66	11,10
	46,19			
	42,92			
	79,26			
	67,85			
1840	59,27	58,69	16,74	19,24
	58,27			
	28,79			
	55,68			
	61,05			
1205**	55,9	57,53	2,04	2,34
	56,44			
	58 59			

\* limite de confiabilidade da média com 95% de confiança (= 2,57sN<sup>-0,5</sup>), onde s é o desvio padrão e N é o número de determinações (LEITE, 1996).

\*\* considerando massa de amostra de cerca de 600 mg, aproximadamente igualando o número de partículas contidas na amostra de 20 mg de 385 μm



Figura 8 – Limite de confiabilidade da extensão de combustão média em função do tamanho de partícula. Amostras de 20 mg (□) e 600 mg (□). (Dados da Tabela 4).

Levando em conta a minimização do limite de confiabilidade da extensão de combustão média, e considerando a necessidade de evitar os efeitos de decrepitação, assume-se o tamanho de partícula de 775 µm como o mais adequado para ensaios TGA com amostras de 20 mg.

Amostras de carvão CE4500 de 775 µm foram caracterizadas quanto a área superficial BET. Considerou-se carvão natural, devolatilizado e oxidado até temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Os resultados, apresentados na Figura 9, mostram a evolução da área superficial em função da perda de peso da amostra estabelecida via TGA. Na etapa de oxidação nota-se claramente o efeito de sinterização (processo de aquecimento e compactação de um material pulverizado a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, de modo a consolidar as partículas num único formato rígido,

DAINTITH, J. 1990), responsável por redução de área superficial de forma crescente com a temperatura.

A Figuras 10, 11 e 12 mostram análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão oxidado a 700, 800 e 900 °C, respectivamente. As micrografias confirmam os resultados das análises BET. Estas análises permitiram detectar poros superficiais médios de 10, 1 e 0,8 μm, respectivamente, para as temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Estes resultados confirmam o efeito de sinterização crescente com a temperatura sugerido pelas análises BET.



Figura 9 – Área superficial BET do carvão CE4500 de 775 μm, natural, devolatilizado e oxidado em TGA até temperaturas de 700, 800 e 900 °C.





(b) 20.000 X

Figura 10 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 de 775 µm oxidado a 700 °C.





(b) 20.000 X

Figura 11 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 de 775 µm oxidado a 800 °C.







(b) 20.000 X

Figura 12 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 de 775 µm oxidado a 900 °C.

Através das análises TGA mostradas nas Figuras 13 e 14 determinou-se a temperatura de ignição do carvão CE4500. Foram utilizadas amostras de 5 mg (Figura 14), 10 e 20 mg (Figura 13), de carvão de 775 µm. A temperatura de ignição é estabelecida através da sobreposição de curvas de pirólise e de combustão (YONG et al., 1996). Assume-se como temperatura de ignição o valor médio de temperatura no último intervalo em que estas curvas coincidem. Para amostra de 5 mg obteve-se temperatura de ignição de 487 °C, para 10 mg obteve-se 482°C, e para 20 mg obteve-se 468°C.



Figura 13 - Curvas TGA de pirólise e combustão do carvão CE4500 de 775 μm, para amostras de 10 e 20 mg, indicando a temperatura de ignição.



Figura 14 - Curvas TGA de pirólise e combustão, e curva DTA de combustão, do carvão CE4500 de 775 μm para amostra 5 mg, indicando a temperatura de ignição (TGA) e a máxima temperatura durante o evento exotérmico (DTA).

Há um claro efeito da massa de amostra sobre o valor da temperatura de ignição. A Figura 15 mostra análises DTA para a combustão de amostras de carvão de 775 μm com massas de 5, 10 e 20 mg. Observa-se que o aumento da área abaixo da curva DTA, que indica o calor liberado no processo de combustão, não é proporcional ao aumento de massa de amostra (gera-se menos calor por unidade de massa para amostras maiores). Nota-se também que o início do evento exotérmico ocorre a temperaturas inferiores para massas maiores (a 498, 481 e 441 °C para as massas de 5, 10 e 20 mg respectivamente). Isso está em acordo com o resultado TGA de temperatura de ignição inferior para massa de amostra superior.

O efeito da massa da amostra sobre a temperatura de ignição não será estudado mais detalhadamente posto que, no caso presente, uma variação de massa da amostra de 100 % (de 10 para 20 mg) implicou numa variação de apenas 3% na temperatura de ignição (de 482 para 468 °C).

Os resultados DTA apresentados nas Figuras 14 e 15 permitem avaliações quanto ao tipo de ignição. Curvas DTA mais achatadas são indicativas de combustão mais homogênea, enquanto picos de temperatura mais acentuados são indicativos de processo heterogêneo (PIS et al., 1996). Para todos os casos considerados encontrou-se picos máximos de temperatura no evento exotérmico acentuados, indicando combustão heterogênea (558, 557 e 593 °C para as amostras de 5, 10 e 20 mg, respectivamente).



Figura 15 – Curvas DTA para a combustão de amostras de carvão CE4500 de 775 μm com massas de 5, 10 e 20 mg.

A Figura 16 mostra resultados de análises de difração de raios-X realizadas com o carvão CE4500. O enxofre presente no carvão foi detectado nos compostos CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As análises não indicaram a presença de pirita (FeS<sub>2</sub>), substância em geral responsável por 28 a 55 % de todo o enxofre presente nos carvões (GRYGLEWICZ e JASIEŃKO (1992); CZAPLICKI, et al., (1998)). Os resultados foram confirmados em ensaios de repetição.



Pico experimental (dA)	Pico Teórico (dA)	Substância	h k l
4,269	4,257	SiO <sub>2</sub>	100
3,345	3,342	SiO <sub>2</sub>	101
1,54	1,52	FeO	220
1,292	1,299	FeO	311
4,25	4,29	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101
2,57	2,51	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119
7,62	7,63	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	020
4,269	4,283	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	021
3,07	3,065	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	041
2,28	2,29	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	240
7,62	7,6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
3,34	3,44,	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
2,28	2,29	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
2,13	2,12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
1,91	1,91	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	

Figura 16 - Análise de difração de raios-X do carvão CE 4500.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas com carvão CE4500 bruto, pirolisado e oxidado (cinzas). As mudanças na estrutura superficial devido aos processos reativos são claras. O carvão natural apresenta-se compacto, podendo-se identificar as estruturas tetragonais características do quartzo (SiO<sub>2</sub>) detectadas nas análises de difração de raios-X. O carvão pirolisado apresenta estrutura superficial bem mais porosa com relação ao carvão bruto.



(b) 20.000 X

Figura 17 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 bruto.



(b) 20.000 X

Figura 18 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 pirolisado.





(b) 20.000 X

Figura 19 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão CE4500 oxidado (cinzas).

4.2 – Determinação do coeficiente de taxa de reação na combustão do carvão CE4500 via ensaios TGA não isotérmicos

Os ensaios TGA para determinação do coeficiente de taxa de reação, fator préexponencial e energia de ativação na combustão do carvão CE4500 foram realizados para as seguintes condições operacionais: amostras de 10 mg, particulado de 775 µm, atmosfera de ar sintético (100 mL/min), e razões de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50 °C/min. Os resultados termogravimétricos obtidos são mostrados na Figura 20. A partir dos resultados TGA obteve-se os resultados DTG (derivada temporal das curvas TGA) mostrados na Figura 21.



Figura 20 - Curvas TGA de combustão do carvão CE4500 para amostras de 10 mg, particulado de 775 μm, atmosfera de ar sintético (100 mL/min), e razões de aquecimento de 10, 20, 30, 40 e 50 °C/min. w representa o peso inicial da amostra.



Figura 21 - Curvas DTG obtidas a partir dos resultados TGA apresentados na Figura 20.

Dois eventos reativos principais podem ser identificados na etapa de combustão de carvões, denominados combustão primária e secundária (CRELLING et al., 1992). Esses eventos ficam muito bem caracterizados por meio de curvas DTG. O esquema da Figura 22 ilustra essa caracterização, feita através das temperaturas iniciais, finais e máximas dos respectivos eventos.

A Tabela 5 apresenta estas temperaturas características, obtidas a partir das curvas DTG da Figura 21, para as várias razões de aquecimento consideradas. Os resultados mostram que nas razões de aquecimento mais baixas tanto a combustão primária quanto a secundária são menos pronunciadas, sendo esse efeito mais intenso na etapa de combustão primária. Com o aumento da razão de aquecimento, as temperaturas de máxima velocidade de combustão deslocam-se para patamares mais elevados. Esse

efeito está em acordo com a observação de WILLIAMS (1995) de que, em geral, a energia de ativação diminui com o aumento da razão de aquecimento.



Figura 22 – Nomenclatura para caracterização das combustões primária e secundária a partir de curvas DTG. (T<sub>1</sub> e T<sub>max1</sub>: temperaturas inicial e máxima da taxa de reação na combustão primária; T<sub>2</sub>: temperaturas final da taxa de reação na combustão primária e inicial da secundária; T<sub>max2</sub> e T<sub>3</sub>: temperaturas onde a taxa de reação é máxima e final na combustão secundária).

Razão de aquecimento (°C/min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T2 (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	T3 (°C)
10	407,44	493,23	517,33	589,27	681,90
20	419,62	517,23	534,94	607,85	754,01
30	432,78	530,16	557,16	654,18	787,07
40	438,29	533,00	567,04	673,16	807,62
50	435,49	533,27	559,54	699,78	827,87

Tabela 5 – Temperaturas características da combustão primária e secundária do carvão CE4500 obtidas das curvas DTG da Figura 21 (as definições das temperaturas características são apresentadas na Figura 22).

Tendo em vista a metodologia descrita na seção 3.2, para a etapa de combustão

primária tem-se

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{w}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\mathbf{k}_{1} \left(\mathbf{w} - \mathbf{w}_{r}\right) \tag{9}$$

onde  $w_r$  é o peso residual da amostra após concluída esta etapa, e  $k_1$  é o coeficiente de taxa de reação para a etapa de combustão primária. Para a etapa de combustão secundária tem-se

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{w}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = -\mathbf{k}_2 \left( \mathbf{w}_r - \mathbf{w}_f \right) \tag{10}$$

onde  $w_f$  é o peso residual final de cinzas após concluída esta etapa, e  $k_2$  é o coeficiente de taxa de reação para a etapa de combustão secundária.

A partir dos resultados TGA e DTG para as várias razões de aquecimento consideradas (Figuras 20 e 21), obtém-se respectivamente, para as etapas de combustão primária e secundária (cujos limites são apresentados na Tabela 5), valores  $\ln \left[ -\frac{1}{(w-w_r)} \frac{dw}{dt} \right]$  e  $\ln \left[ -\frac{1}{(w_r-w_f)} \frac{dw}{dt} \right]$  em função de  $\frac{1}{T}$ . Estes valores estão plotados na Figura 23, onde também identifica-se as regiões de combustão primária e secundária.



Figura 23 – Curvas da equação de Arrhenius para as diferentes razões de aquecimento.

Aplicando mínimos quadrados as duas regiões da Figura 23, obtém-se fatores pré-exponenciais e energias de ativação conforme descrito na seção 3.2. Para a etapa de combustão primária e secundária obtém-se, respectivamente

$$k_1 = 213,27 \exp\left[-\frac{130314,11}{T}\right]$$
 (s<sup>-1</sup>) (11)

$$k_2 = 217,13 \exp\left[-\frac{137410,78}{T}\right]$$
 (s<sup>-1</sup>) (12)

As Equações 11 e 12 mostram que tanto fatores pré-exponenciais quanto energias de ativação são bastante semelhantes nas duas etapas de combustão. Isso sugere que a taxa de combustão do carvão CE4500 fica bem representada assumindo etapa de combustão única, com taxa de reação dada pela Equação 2 (seção 3.2). Nesse caso, o coeficiente de taxa de reação resulta (Figura 24).



Figura 24 - Curvas da equação de Arrhenius para as diferentes razões de aquecimento de aquecimento (assumindo etapa de combustão única)

$$k = 191,93 \exp\left[-\frac{123358,60}{T}\right]$$
 (s<sup>-1</sup>) (13)

## 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## 5.1 - Conclusões

A caracterização e estudo cinético-químico não isotérmico da combustão de um carvão Brasileiro CE4500 conduziu as seguintes conclusões principais:

- O poder calorífico inferior do carvão determinado através da correlação de KÔK (2001), utilizando dados de análise elementar e de análise imediata obtida via TGA, apresentou boa concordância com o valor determinado experimentalmente via calorímetro adiabático. Concluiu-se que a correlação adequa-se bem ao carvão Brasileiro CE4500.
- 2. Nos ensaios TGA observou-se que amostras de carvão mais grosseiras apresentaram maior resistência à combustão. Esse fato foi atribuído à formação de camada de cinzas mais espessa, que impõe maior resistência a difusão de gases dificultando o acesso ao núcleo não reagido. Concluiu-se que quanto maior o teor de cinzas, maior a interferência do tamanho de partícula no processo de combustão e, conseqüentemente, na caracterização térmica do carvão.
- 3. Estudos de confiabilidade na determinação da extensão de combustão média realizados para amostras com vários tamanhos de particulado diferentes sugeriram que amostras de 20 mg de particulado de 775 µm são adequados para ensaios TGA. Concluiu-se que essa situação garante homogeneidade de amostra e inibe a decrepitação (posto que esse efeito não foi observado para amostras com tamanho de partícula superior a 385 µm).

- 4. A temperatura de ignição estabelecida via TGA mostrou-se dependente da massa da amostra. Entretanto, uma variação de massa da amostra de 100 % (de 10 para 20 mg) implicou numa variação de apenas 3% na temperatura de ignição (de 482 para 468 °C).
- Os resultados DTA da combustão do carvão mostraram picos máximos de temperatura no evento exotérmico acentuados, indicando combustão heterogênea.
- Análises de difração de raios-X com o carvão bruto detectaram enxofre nos compostos CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O e (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As análises não indicaram a presença de pirita (FeS<sub>2</sub>).
- 7. Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram claras mudanças estruturais no carvão devido aos processos reativos, notadamente relativas a porosidade. No carvão bruto identificou-se estruturas tetragonais características do quartzo (SiO<sub>2</sub>), também detectado nas análises de difração de raios-X.
- 8. Tanto as análises de microscopia eletrônica de varredura quanto as análises BET indicaram claramente a ocorrência de sinterização na combustão do carvão. A sinterização, responsável por redução de área superficial, ocorreu de forma crescente com a temperatura.
- 9. Os resultados mostraram que em razões de aquecimento mais baixas tanto a combustão primária quanto a secundária são menos pronunciadas, sendo esse efeito mais intenso na etapa de combustão primária. Com o aumento da razão de aquecimento, as temperaturas de máxima velocidade de combustão deslocaram-se para patamares mais elevados. Esse efeito está em acordo com a observação de literatura de que, em geral, a energia de ativação diminui com o aumento da razão de razão de aquecimento.

10. Tanto fatores pré-exponenciais quanto energias de ativação resultaram bastante semelhantes nas duas etapas de combustão, primária e secundária. Isso sugere que a taxa de combustão do carvão CE4500 fica bem representada assumindo etapa de combustão única, com coeficiente de taxa de reação único para todo o evento de combustão.

Uma discussão relevante refere-se a validade dos coeficientes de taxa de reação determinados em ensaios não isotérmicos, onde se adota a hipótese de coeficientes dependentes apenas da temperatura. São desconsiderados os efeitos das mudanças estruturais que ocorrem no carvão com o avanço da combustão, notadamente porosidade e área superficial. As aplicações práticas de combustão de carvão geralmente ocorrem em condições aproximadamente isotérmicas, e nelas se observa grandes variações de porosidade e área superficial, impondo taxas de reação altamente variáveis ao longo do processo.

Os resultados de coeficiente de taxa de reação obtidos nesse trabalho em ensaios não isotérmicos são válidos, em cada temperatura de processo, para condições específicas instantâneas bem definidas (e desconhecidas) de porosidade e área superficial do carvão. Num processo de combustão isotérmico real, pode-se afirmar apenas que tal coeficiente deve ocorrer em algum momento da reação, não sendo portanto valor representativo médio em todo o intervalo de combustão. Embora os coeficientes aqui determinados não sejam imediatamente úteis para projeto de sistemas de combustão, certamente o são para o estudo e a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na queima de partículas de carvão.

Claudionor Gomes da Silva Filho

#### 5.2 – Sugestões para futuros trabalhos

Na busca de informações mais adequadas para projeto, pretende-se em futuros trabalhos investigar combustão isotérmica, e aprofundar os estudos de combustão não isotérmica. Algumas propostas de estudos específicos são relacionadas abaixo:

- Realizar estudos não isotérmicos para discriminação entre efeitos intra-partícula cinético-químicos e difusivos.
- Realizar estudos comparativos não isotérmicos detalhados entre coeficientes de taxa de reação de diferentes carvões e materiais carbonáceos.
- Realizar estudos não isotérmicos incluindo CO<sub>2</sub> na atmosfera reativa, com diferentes concentrações de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, para análise do efeito da atmosfera no processo reativo.
- Realizar estudos não isotérmicos para particulados extremamente finos, para os quais os efeitos de estrutura física são minimizados, e os resultados se aproximam daqueles para ensaios isotérmicos.
- 5. Realizar estudos isotérmicos para estabelecimento de coeficientes intrínsecos de taxa de reação médios em função da temperatura do processo, para diferentes atmosferas reativas. Esses coeficientes são diretamente aplicáveis em projeto e modelagem de sistemas de combustão.
- Realizar estudos isotérmicos com diferentes tamanhos de partícula de carvão para análise comparativa da evolução das resistências à reação cinético-químicas e intra-difusivas.

#### **Referências Bibliográficas**

- ALDEIA, W. (1999). Estudo Experimental da Cinética da Reação de Ativação do Carvão de Casca de Coco Babaçu, Dissertação de mestrado- Eng. química USP p.75
- ANTHONY, D.B. (1976). Coal Devolatilization and Hydrogasifacation. Aiche J. n.22 p. 610-625
- BHERING, M. (1998). O setro elétrico. Proceedings, seminário: Ano 2000, a matriz energética, FIESP/CIESP and DENERG, São Paulo, p. 4-18 apud MILIOLI, F. E. (1996) Atmospheric Bubbling Fluidized Bed Combustion. Application to high ash coals and Approach to Scientific Resarch. RBCM-Journal of the Brazilian Society Mechanical Science, v. XVIII, n. 2 p. 127-142
- BROWN, M. E. (1988). Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. London, Chapman and Hall. p.205
- CHAO-HSIUNG WU et al., (1997). Thermal Treatment of Coated Printing and Writing Paper in MSW: Pyrolise Kinetics. Fuel. v. 76 n. 12 p.1151-1157
- CRELLING, J. C. (1992) Combustion Characteristics of Selected Whole Coals and Macerals. Fuel.v.71 p.151-158
- CULLITY, M. C. D. (1956). Elements of X-RAY DIFFRACTION. Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company. p.514
- CZAPLICKI, A. et al., (1998). Sulfur Distribution with Coal Pyrolysis Products. Fuel Processing Technology. v.55 p.1-11

- DAVINI, P. et al., (1996). Investigation the Combustion of Particles of Coal. Fuel, v.75, n.9, p.1083-1088
- DAINTITH, J. (1990). A Concise Dictionary of Chemistry. London, Market House Books Ltd. p. 454
- DE SOETE, G. G. (1982). Combustion of Particles of Coal. Rev. innst. Fr. Pet 37, 403. p.345-352
- DODD, J. M. et al., (1987). Thermal Methods. New York, John Wiley and Sons. p.432
- DUTTA, S. and WEN, C. Y. (1979). Reactivity of Coal and Char. 1 and 2. In Oxygen-Nitrogen Atmosphere, Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev. 16-1 p.20-37
- FU, W. B., ZHANG, B. L. and ZHENG, S. M. (1997). A Relationship Between Kinetic Parameters of Char Combustion and Coal's Properties. Combustion and Flame. 109-4 p.587-598
- GENTZIS, T. and CHAMBERS, A. (1995). Reactivity of Combustion Coal. Energy Sources. 17, 131 p.78-89
- GRYGLEWICZ, G. and JASIEŃKO, S. (1992) The Behaviour of Sulphur Forms During Pyrolysis of Low-rank Coal. Fuel. V. 71, p.1225-1229
- HAKVOOT, G. SHOUTEN, J. C. VALKENBURG, P.L.M. (1989). The Detrmination of Coal combustion Kinetics with Thermogravimetric. Journal of Thermal Analysis, v. 35, p.335-346
- HESSLEY, R. K. et al., (1986). Coal Science An Introduction to Chemistry, Technology, and Utilization. New York. p.3-5

- KISSINGER, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis Anal. Chem. 29 p.1702-1706
- KÖK, M. V. et al., (1997). Effect of Particle Size on the Thermal and Combustion Properties of Coal. Thermochimica Acta, v.302 p.125-130
- KÖK, M. V. and KESKIN, C. (2001). Calorific Value Determination of Coals by DTA and ASTM methods (comparative study). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.64 p.1265-1270
- LAURENDEAU, N. M. (1978). Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion, **Progress in Energy and Combustion Sci.** 4. p.221-270
- LADD, M. C. F. (1994). Struture Determination by X-Ray Crystallography. New York. Plenum. p.320
- LEITE, F. (1996). Validação em Análise Química. Campinas, Editora Átomo. p.120
- LEVENSPIEL, O. (1974). Engenharia das Reações Químicas. Trad. de Pedro Maurício Büchler. 4 ed. São Paulo. v.2 p.481
- LIU, J. Et al., (1999). Study of the Kinetics of the Combustion Reaction on Shuangya Mountain Coal. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v. 58 p.447-453
- MCCAULEY, R. A. and JOHNSON L. A. (1991). Decrepitation and Thermal Decomposition of Dolomite. Thermochimica Acta, v. 185, p.271-282
- MCBRIDE, B. J. et al., (1996). Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA reference publication, p.1311

- OZAWA, T. (1957). Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis. Journal of Thermal Analysis. Vol. 2 p.301-324
- PADILHA, F. A. et al., 1985). Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo, Hemus Editora Ltda. p.190
- PARR, S. W. (1976). Classification of Coal in Coal, Part II. Scientific and Technical Aspects. Ed. Mones E. Hawley. Pennsylvana. p. 35-37
- PRANDA. P. et al., (1999). Combustion of Fly-ash Carbon, part I. TG/DTA Study of Ignition Temperature. Fuel Processing Technology. n. 61 p.211-221
- PRASAD, T. P. et al., (1992). Non-isotermal Kinetcs: Some Merits and Limitations. Thermochimica Acta. v.203 p.503-513
- SENECA, O.; SALATINO, P.; CHIRONE, R. (1999). A Fast Heating-rate Thermogravimetric Study of the Pyrolysis of Scrap Tyres. **Fuel** 78. p.1575-1581
- SMITH, I. W. (1978). The Intrinsic Reactivity of Carbons to Oxygen. Fuel. 57, p.409-414
- SOLOMON, P. R.; FLETCHER, T. H.; PUGMIRE, R.J. (1993). Progress in Coal Pyrolysis. Fuel. v.72, n.5, p.587-611
- STACH, E. et al., (1981). Stach's Textbook of Coal Petrology. Gebruder Borrntraege. Berlin. p.456
- TANAKA, H. (1995). Thermal analysis and Kinetics of Solid State Reactions. Thermochimica Acta. 267, p.29-44
- TURI, E. A. (1981). Thermal Characterization of polymeric Materials. 4<sup>a</sup> ed. Flórida. Academic Press. INC. p.360

- VAMVUKA, D. et al., (1998). A Model of the Combustion of a Single Small Coal Particle
  Using Kinetic for Meters Based on Thermogravimetric Analysis. International
  Journal of Energy Research, v. 22, p. 657-670
- ŽiVKOVIĆ, Ž et al., (1998). Kinetics of the Oxidation Process in the System Zn-Fe-S-O. Thermochimica Acta. 315 p.33-37
- WARNE, S. St. J. (1996). Thermal Analysis and Coal Assessment: an Overviem with new Developments. Thermochimica Acta. 272. p.1-9
- WENDLANDT, W. W. (1986). Thermal Analysis, 3<sup>a</sup> editon. New York, John Wiley & Sons. p.814
- WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. (1993). The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static Batch Reactor. Fuel. v.72 p.151-159
- WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. (1995). Pyrolysis-thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components. Fuel. v.74 n.9 p.1277-12282
- WORLD COAL INSTITUTE. (2000). Coal. Power for Progress. 4. ed. London: World Coal Institute. p.29
- YONG CHEN et al., (1996). Studying the Mechanisms of Ignition of Coal Particles by TG-DTA. Thermochimica Acta. v. 275 p. 149-158

# APÊNDICE 1 - Determinação da área específica (método BET)

Segundo ALLEN (1997) o BET avalia a adsorção da multicamada de gases na superfície sólida e a idéia geral consiste na direta localização da monocamada, ao qual assume-se que a primeira parte da camada da molécula do absorbato serve como sítio para adsorção de moléculas dentro de uma segunda molécula. Portanto, o conceito da localização prevalece para todas as camadas. As forças de interações mútuas são negligenciadas.

A técnica de determinação de área específica por adsorção de gases consiste em justapor a uma quantidade mensurável de moléculas de um gás, cujas dimensões são conhecidas. Uma comparação direta pode fornecer a área dessa superfície. Para tanto, utiliza-se, geralmente, a isoterma de BET (desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller em 1938). A partir da equação dessa isoterma, o número de moléculas necessário para formar uma monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material.

O modelo proposto por BET mostra que o tratamento da primeira monocamada de adsorbatos pode ser estendido às camadas seguintes, ou seja, cada entidade adsorvida serve como sítio para outra camada.

Este modelo permitiu a dedução de expressão de BET, na forma linear:

$$\frac{P}{V(Po-P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C-1)}{Vm.C} * \frac{P}{Po}$$
(1)

Considerando que:

$$Y = \frac{P}{V(Po - P)} \qquad A = \frac{1}{Vm.C} \qquad B = \frac{(C - 1)}{Vm.C} \qquad X = \frac{P}{Po}$$

tem-se Y=A=B.X

Este sistema pode ser resolvido graficamente para a obtenção de Vm e C, traçando-se Y=f(X) para várias determinações de volumes adsorvidos em função da variação de pressão (P).

Feitas as devidas substituições, obtém-se:

$$Vm = \frac{1}{A+B}$$
(2)

Uma vez obtido o valor de Vm (volume de nitrogênio necessário para completar uma camada de adsorbato sobre a superfície), pode-se estimar a área específica, calculando-se o número de moléculas de adsorbato contido em Vm e multiplicando-se esse valor pela área ocupada por cada molécula de adsorbato. Assim:

$$S = \frac{Vm.Na.So}{22,414} \tag{3}$$

a obtenção da área específica (Se, expressa em m<sup>2</sup>/g), consiste em dividir o valor de S pela massa da amostra ensaiada (m):

$$Se = \frac{S}{m} \tag{4}$$

Como o nitrogênio é o adsorbato mais utilizado para estes ensaios, é interessante conhecer o valor da área ocupada por sua molécula quando adsorvida, igual a 1,62. 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup> (So) ( ALDEIA, 1999).

## **Bibliografia**

ALDEIA, W. (1999). Estudo Experimental da Cinética da Reação de Ativação do Carvão de Casca de Coco Babaçu, Dissertação de mestrado- Eng. química - USP p.75

ALLEN, T. (1997). Particle Size Measurement. London, Chapman end Hall 5<sup>a</sup> ed. v.2 p.251
# **APÊNDICE 2 - Raios-X**

Os raios-X são ondas eletromagnéticas, com comprimento de onda entre 0,1 e 100 Å. Em Cristalografia estrutural as radiações mais utilizadas são a do molibdênio ( $\lambda \approx 0,70$  Å), e a do cobre ( $\lambda \approx 1,54$  Å). Quanto menor o comprimento de onda ( $\lambda$ ) utilizado, melhor a resolução obtida. A resolução depende da interação entre os raios-X e a matéria, que é obtida com a diminuição do comprimento de onda, e do ângulo máximo atingido pelas medidas experimentais.

$$\lambda = \frac{\mathbf{h} \times \mathbf{c}}{\Delta \mathbf{E}} \tag{5}$$

onde: h é a constante de Planck; c e a velocidade da luz no vácuo;  $e\Delta E =$  quantidade de energia perdida por elétron.

A radiação X emitida é um espectro contínuo e pode ser utilizada no estudo de cristais, por exemplo, pelo método de Laue. Entretanto, colocando-se no suporte do tubo, em frente à janela de saída dos raios-X, uma placa de metal adequado, conhecida como filtro, elimina-se a radiação branca emitida pelo alvo, obtendo-se assim a chamada radiação monocromática. O metal filtro depende do metal alvo do tubo, e geralmente é de um elemento de número atômico 1 ou 2 menor que o do alvo (STOUT et al., 1989).

## 1 – Difração de raios-X

Segundo LADD (1994) a difração de raios-X é o método mais utilizado para identificar e caracterizar materiais cristalinos, nos cristais os átomos estão organizados de forma periódica tridimensional. O registro do padrão de difração pelos diferentes métodos é conhecido pelo nome de difratograma.

### Claudionor Gomes da Silva Tilho

Como cada átomo da substância estudada contribui de forma diferente para o difratograma, a técnica é indicada para a identificação de materiais. Nos difratogramas aparecem picos (ou manchas no caso de registro em filmes) de difração em ângulos bem definidos. Cada pico indica um plano cristalino. A intensidade desses picos também é importante e contém a informação sobre a distribuição dos átomos no arranjo cristalino. Desta forma os difratogramas são sempre diferentes para substâncias diferentes, uma vez que a geometria da distribuição dos átomos na cela unitária, e poder de espalhamento dos átomos, influenciam na posição e intensidade das linhas do difratograma (LADD, 1994).

#### 2 – Análise Elementar por Fluorescência de raios-X

Este método de análise qualitativa e quantitativa (KLUGG E ALEXANDER, 1974) foi estabelecido a menos de um século e está baseado na emissão dos raios-X pelos átomos dos elementos constituintes do material.

O fóton incidente na amostra é absorvido cedendo sua energia cinética aos elétrons dos orbitais dos átomos, do material em análise. Esse elétron do átomo é promovido de camada orbital, e ao retornar ao estado fundamental emite raios-X, que tem freqüência característica (e, portanto comprimento de onda), com intensidade relativa dependente da concentração do átomo que lhe deu origem, proporcionando assim as bases para a análise qualitativa e quantitativa, respectivamente.

Esse método é conhecido por Espectrometria de emissão de raios-X ou simplesmente por Fluorescência de raios-X.

Para uma amostra de uma substância qualquer, na qual pretende-se descobrir os elementos constituintes e suas respectivas concentrações, de uma maneira rápida e sem destruição, a técnica de Fluorescência de raios-X é usada. Segundo CULLY (1956) o espectro de linhas característico possui uma série de comprimentos de onda própria do elemento emissor, através dessa radiação pode-se diferenciar os elementos, cálcio de ferro, por exemplo. A radiação secundaria é emitida em todas as direções, mas somente aqueles raios direcionados, paralelos às lâminas do colimador, emergem e alcançam o cristal analisador que executa a função de um prisma. Esse colimador é uma chapa metálica com uma fenda variável, que controla a largura do feixe de raios-X que atinge o analisador.

## Bibliografia

- CULLITY, M. C. D. (1956). Elements of X-RAY DIFFRACTION. Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company. p.514
- LADD, M. C. F. (1994). Struture Determination by X-Ray Crystallography. New York. Plenum p.320

STOUT, G. H. et al. (1989). X-rays Structure Determination. New York. Jonh Wiley and Sons. Inc. p.306 Conforme LYMAN (1990) as propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é pelos defeitos e constituintes microestruturais que ele contêm.

No estudo de materiais três tipos de microscopia são utilizadas em grande extensão: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de transmissão. Em menor extensão, mas em uma faixa exclusiva de resolução, encontra-se aplicação a microscopia de campo iônico. Deve-se destacar que estas técnicas são complementares na maioria dos casos; cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. A principal aplicação de cada uma, pode ser dita com segue (PADILHA et al., 1985).

A microscopia ótica permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouca dispendiosa; por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase.

A técnica de microscopia eletrônica é geralmente utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparente a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada a alta resolução que pode ser atingida, e à profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional (KESTENBACH, 1994) e (LYMAN, 1990).

Segundo PADILHA et al (1985) a imagem observada em MEV resulta de variação de contraste que ocorre quando o feixe de elétrons incidentes sobre a amostra se move de ponto a ponto em sua superficie. As informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, na ordem de 50 eV – emissão de elétrons, Isto é através do contraste efetuado devido a emissão de elétrons secundários oriundos das camadas internas da superfície que permite a caracterização topográfica de superfícies contendo relevo, o que seria praticamente inviável com métodos óticos comuns.

A potencialidade do uso da microscopia eletrônica de varredura está em se investigar a morfologia das superfícies, principalmente no estudo das propriedades físicas do revestimento metálico; alterações superfíciais, tais como; corrosão superfícial, desgaste mecânico, forma e tamanho de grão, entre outros (PADILHA et al., 1985).

## Bibliografia

- KESTENBACH, H. J. (1994). Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. p. 104
- LYMAN, C. E. (1990). Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. A laboratory workbook. New York, Plenum Press. p.407
- PADILHA, F. A. et al. (1985). Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo, Hemus Editora Ltda. p.190