

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL EM AMOSTRAS DE

CARVÃO CATARINENSE

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM CIÊNCIAS.

CARLOS ALBERTO FRANCA DANTAS

FLORIANÓPOLIS

SANTA CATARINA - BRASIL

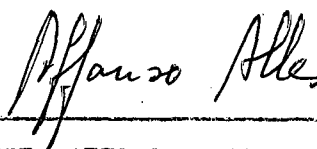
DEZEMBRO - 1977

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

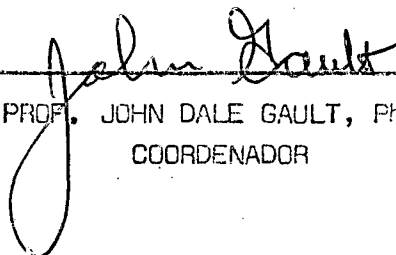
ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL

PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.



PROF. AFFONSO ALLES, Ph. D.

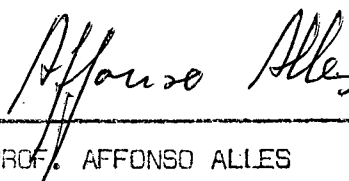
ORIENTADOR



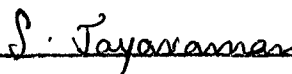
PROF. JOHN DALE GAULT, Ph. D.

COORDENADOR

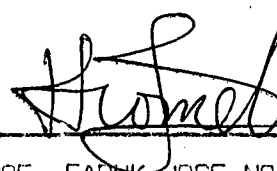
BANCA EXAMINADORA:



PROF. AFFONSO ALLES



PROF. SUBRAMANIA JAYARAMAN



PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA

À Isadora, Náya, Theophilo e Eunice.

**AGRADECIMENTOS**

**À U F S C**

**AO PROFESSOR AFFONSO ALLES**

S U M Á R I O

	P.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Importância da Análise Térmica Diferencial de Carvão .....	1
1.2 - Revisão dos Trabalhos já Feitos Nesta Área .....	2
1.3 - Limitações da Análise Térmica de Carvões .....	5
 CAPÍTULO 2 - MATERIAL E MÉTODO .....	 10
2.1 - Descrição Geral .....	10
2.2 - Princípio .....	10
2.3 - Unidade de Controle - Registro .....	13
2.4 - Preparação e Caracterização das Amostras .....	16
2.5 - Condições Experimentais das Curvas D T A de Amostras de Carvão Catarinense .....	19
 CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	 22
3.1 - Influência da Variação da Granulometria .....	22
3.2 - Influência da Velocidade de Aquecimento .....	26
3.3 - Influência da Concentração de Diluente .....	32
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	 37
4.1 - Conclusões .....	37
4.1.1 - Quanto à Influência da Granulometria sobre as Curvas D T A .	37
4.1.2 - Quanto à Influência da Velocidade de Aquecimento sobre as Curvas D T A .....	38
4.1.3 - Quanto à Influência de Diluente sobre as Curvas D T A .....	38
4.2 - Importância do Trabalho .....	39
4.3 - Sugestões Para Trabalhos Nesta Área .....	39
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	 41

FIGURAS

	P.
FIGURA 1 - Diagrama de Blocos do Aparelho D T A Shimadzu tipo DT-2B.	15
FIGURA 2 - Curvas D T A com Granulometria Variável .....	25
FIGURA 3 - Curvas "Micro" D T A com o Aparelho Shimadzu                    tipo DT-20 B .....	28
FIGURA 4 - Curvas D T A com Velocidade de Aquecimento Variável .....	31
FIGURA 5 - Curvas D T A com Concentração Variável de Diluente .....	35

Q U A D R O S

QUADRO	I	-	Correlação Entre as Diferentes Técnicas Termoanalíticas <sup>(27)</sup> .....	11
QUADRO	II	-	Análises Imediatas, em base seca, do carvão não Beneficiado <sup>(8)</sup> .....	16
QUADRO	III	-	Características Médias do Carvão de "Barro Branco" da Região Sul de Santa Catarina <sup>(32)</sup> .....	18
QUADRO	IV	-	Classificação das Peneiras <sup>(33)</sup> .....	18
QUADRO	V	-	Temperatura dos picos de curvas D T A de amostras de carvão com granulometria variável .....	22
QUADRO	VI	-	Temperatura dos picos de curvas D T A de amostra de carvão com velocidade de aquecimento variável .....	29
QUADRO	VII	-	Temperatura dos picos de curvas D T A de amostras de carvão com concentração variável do diluente ...	33

R E S U M O

Para o estudo do comportamento térmico do carvão e outros combustíveis sólidos, a Análise Térmica Diferencial (D T A) tem sido amplamente usada. O presente trabalho se ocupa do estudo de amostras de carvão de Santa Catarina, Brasil, através de D T A e da influência da variação de fatores tais como, granulometria das partículas, velocidade de aquecimento e adição de material inerte à amostra. Os resultados obtidos revelam a utilidade deste método para caracterização de amostras de carvão, bem como, para determinar a natureza dos fenômenos físico-químicos observados mediante aquecimento entre 30 e 1000 °C, em atmosfera oxidante estática.



A B S T R A C T

Differential Thermal Analysis (DTA) has been extensively used for the study of thermal properties of coal and other solid fuel samples. This work involves a study of coal samples from Santa Catarina, Brasil, by D T A with emphasis on the influence of factors such as particle size, heating rate, and addition of inert material to the sample. The results show that this method is a useful tool for quick coal sample characterization as well as for determining the nature of the physical and chemical phenomena enhanced by heating coal samples under static oxidizing atmosphere from 30 to 1000 °C.

## CAPÍTULO 1

### I N T R O D U Ç Ã O

#### 1.1 - IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE CARVÃO

O presente trabalho consiste na aplicação da Análise Térmica Diferencial Clássica em carvão catarinense. A Análise Térmica Diferencial tem sido e continua sendo um método amplamente usado no campo analítico qualitativo e quantitativo e seu uso em combustíveis sólidos, tais como a turfa, linhito, carvões betuminosos e antracitosos, vem sendo feita desde a primeira década deste século; no entanto a sua aplicação a carvão catarinense constitui novidade.

Embora muitas propriedades físicas e químicas dos vários carvões catarinenses sejam muito difundidas no campo técnico-científico, suas propriedades térmicas nunca foram estudadas com a ajuda de D T A.

Usando uma amostra representativa da entrega durante 15 dias da Carbonífera Metropolitana ao Lavador de Capivari e utilizando a Análise Térmica Diferencial como técnica analítica procuramos investigar o comportamento da mesma, variando a granulometria, a velocidade de aquecimento e a concentração do diluente.

Considerando a falta de informações de curvas D T A sobre o carvão brasileiro, particularmente do carvão catarinense, apoiamos-nos em trabalhos feitos fora do Brasil, mencionados na revisão da literatura.

Embora tenhamos encontrado dificuldades as mais variadas desde a representação à limitação do próprio aparelho, procuramos minimizar os erros e as curvas D T A obtidas revelaram-se dignas de comparação com outros trabalhos neste campo.

## 1.2 - REVISÃO DOS TRABALHOS JÁ FEITOS NESTA ÁREA

Os pioneiros no campo foram H. Hollings e J. W. Cobb <sup>(1)</sup> que aplicaram Análise Térmica Diferencial a carvões e materiais correlacionados, como lignitos, carvões betuminosos "cannel coal" e carvões antracitosos. Usando como material de referência coque preparado pelo aquecimento do carvão original em atmosfera inerte de nitrogênio, fizeram um exame extensivo de carvões de baixo "rank" (72% C) aquecendo-os até 1100 °C e variando as velocidades de aquecimento entre 2 e 12 °C/min e concluíram que a velocidade de aquecimento mais adequada era a de 7 °C/min.

Para carvões secos a 250 °C observaram vários picos por eles atribuídos a várias reações endotérmicas acima de 410 °C, um estágio exotérmico entre 410 a 470 °C, um segundo efeito endotérmico entre 470 a 610 °C e um outro estágio exotérmico começando em 610 °C e interrompido entre 750 a 800 °C. Concluíram que estas características estão correlacionadas com estágios no curso da carborização, isto é, liberação de gás, alcatrão e hidrogênio.

Mas, pequeno interesse foi mostrado pela análise térmica dos carvões por D T A. Apenas 30 anos depois das experiências pioneiras, R.E. Grim e R. A. Rowland, <sup>(1)</sup> reproduziram curvas térmicas para carvões diluídos, aquecidos em ar, como parte de investigações por D T A em minerais.

Walter L. Whitehead e Irving A. Berger <sup>(2)</sup> estudaram em aparelhos especiais, através de Análise Térmica Diferencial, carvões e xistos, variando as quantidades de amostra, mantendo vácuo sobre as mesmas para controlar assim a atmosfera efetiva, e, particularmente, eliminando a atmosfera oxidante.

Carl M. Gamel e W. J. Smothers <sup>(3)</sup> fizeram determinações calorimétricas de carvões sub-betuminosos usando Análise Térmica Diferencial e mostraram que o método pode ser aplicado para determinar o comportamento dos carvões durante o seu aquecimento em atmosfera oxidante e os efeitos de diversas variáveis tais como granulometria, velocidade de aquecimento e concentração do diluente, sobre o mesmo.

Uma aplicação da Análise Térmica Diferencial como meio de examinar a liberação de calor dos carvões e suas características de combustão

foi feita por J. B. Stott e O. J. Baker <sup>(4)</sup> para oferecer uma alternativa de medida empírica da temperatura de ignição como um critério de reatividade do carvão. Uma mistura de 0,38 g de 10% de carvão com 90% de  $\infty$  alumina calcinada foi aquecida a 8 °C/min, tendo a alumina como material de referência, em um recipiente no qual o ar passava sobre a amostra a 18 ml/min.

Das investigações feitas, concluíram que a D T A do carvão em atmosfera oxidante poderia ser usada para:

a) a medida de calor liberado em função da temperatura e concentração do oxigênio;

b) a investigação, controle e separação das reações que ocorrem quando carvões são aquecidos;

c) e a detecção e identificação de pequenas quantidades de carvões.

Concluíram ainda que este método não pode ser considerado satisfatório devido à inexatidão na medida do calor liberado e também, na incerteza da condição da atmosfera. Por isso tentaram fazer análises em atmosfera inerte não tendo conseguido resultados positivos.

Keneth E. Clegg <sup>(5)</sup> realizou Análise Térmica Diferencial em carvões betuminosos; foram observados os efeitos da amostragem, da diluição da espécie, do tamanho das partículas, da velocidade de aquecimento e da resistência do galvanômetro.

Bogomir Dobovisek <sup>(11)</sup> aplicou a Análise Térmica em combustíveis sólidos como carvão vegetal, coque do petróleo, grafite, carvão de Ruhr, carvão de Rása para determinação das suas temperaturas de ignição. As amostras pesavam 1 a 5 mg e a aparelhagem permitia determinar os efeitos caloríficos, a reatividade e o processo de redução destes combustíveis.

Helmut Kirsch <sup>(12)</sup> aplicou D T A para medir o calor posto em jogo por amostras de carvões em relação a material inerte tal como uma rocha calcinada. Mostrou que o método representa um meio eficiente para identificação dos tipos de carvões e outros minerais.

A. F. Gaines e R. G. Partington <sup>(1)</sup> examinaram o efeito de várias substâncias inorgânicas sobre as curvas D T A para carvão de baixo rank (84% C) com o objetivo de descobrir a contribuição de alguns aditivos conhecidos para modificar o comportamento de carvões durante a carbonização. Misturas de carvões com pequenas quantidades de aditivos foram aquecidas a 10 °C/min, com o coque como material de referência, em atmosfera inerte de nitrogênio.

M. R. Krassler e H. Romocackova <sup>(6)</sup> estudaram influências sobre o curso das curvas da Análise Térmica Diferencial, tais como seleção da substância padrão, curso da linha básica, preparação da amostra e constituintes presentes nas cinzas em lignitos e carvões duros.

Concluíram que através das curvas D T A se podem avaliar qualitativamente estes fatores e a reprodutibilidade da temperatura real do pico é satisfatória; o caso é diferente, em avaliações quantitativas, pois as áreas sob a linha básica dos estágios isolados não são totalmente reproduzíveis.

Futoru Yoshimura e Shiuji Mitsui, <sup>(7)</sup> analisaram 3 carvões "descinzados" de vários graus de carbonização (74,6 a 85,6%) estudados sob pressão normal ou reduzida até acima de 550 °C à velocidade de 5 °C/min.

Uma mudança endotérmica em torno de 150 °C à pressão normal é atribuída à evaporação da água; esta mudança varia na presença de substâncias inertes por causa da diferença na absorvidade. Curvas D T A dos carvões misturados com quartzo em pó, em diversas proporções, mostraram uma mudança endotérmica entre 400 a 500 °C. Esta mudança foi atribuída à evaporação de substâncias voláteis e à degradação do carvão e não tendo a área do pico relação com a massa do carvão.

Luther Von Horst e colaboradores <sup>(16)</sup> observaram que a substituição do vácuo por uma atmosfera de nitrogênio reduz o tamanho e a temperatura do pico endotérmico entre 350 - 450 °C, como resultado do efeito da atmosfera gasosa sobre as propriedades da amostra e referência.

John Ward Smith e Donald R. Johnson, <sup>(9)</sup> apresentaram uma discussão de todos os problemas usuais existentes na Análise Térmica Diferencial dos carvões e xistos betuminosos, a saber: combustão, recondensação,

heterogeneidade e variação das propriedades térmicas. Além de D T A, usaram Termogravimetria e Análise dos Gases Liberados por Espectrometria de Massa.

Dimitir Rushev <sup>(10)</sup> estudou a destruição térmica dos combustíveis sólidos e alguns compostos orgânicos modelos, medindo os resultados apresentados por vários carvões de diferentes graus de carbonização, por meio de Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria. A pirólise dos compostos derivados da celulose e do alcatrão do carvão, ceras e resinas ofereceram informações sobre o mecanismo da decomposição térmica do carvão.

### 1.3 - LIMITAÇÕES DA ANÁLISE TÉRMICA DE CARVÕES

A análise térmica dos carvões apresenta problemas não totalmente resolvidos com o equipamento usual. O ideal seria o uso da Análise Térmica Diferencial com outra técnica simultânea auxiliar como Termogravimetria, <sup>(13,14,15,16)</sup> Detecção dos Gases Liberados, <sup>(13)</sup> Difração de Raios X, <sup>(1)</sup> Análise Termomecânica, <sup>(16)</sup> Plasticidade, <sup>(16)</sup> etc.

Vários autores <sup>(15,16)</sup> têm apontado erros nos resultados da Análise Térmica de Carvões, evidenciando-os através da comparação com outras medidas. Por exemplo, Luther von Horst, Werner Eisenhut e Otto Abel <sup>(16)</sup> usaram medidas de Termogravimetria, Detecção dos Gases Liberados, Dilatometria e Plasticidade com Análise Térmica Diferencial; anteriormente, A.P. Bronshtein e colaboradores, <sup>(1)</sup> aplicaram Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria e Difração de Raios X; Malquori e Sersale <sup>(1)</sup> empregaram Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria e exames ópticos microscópicos. Iváni von Gy e T. Flora <sup>(15)</sup> aplicaram Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa, usando um mesmo aparelho, o Derivatógrafo.

Para carvões, a combinação de Termogravimetria com Análise Térmica Diferencial é particularmente usada em correlação com os picos de de volatilização, oxidação do carbono fixo e o desenvolvimento de instrumentos tal como o Derivatógrafo, que fornece estas medidas sobre a mesma amostra simultaneamente, tem melhorado as interpretações das curvas D T A. <sup>(17)</sup>

A Análise Térmica dos carvões como também de outros combus-

tíveis sólidos naturais, tal como carvões e xistos, apresenta problemas associados com o caráter do material e com suas reações às condições experimentais.

Estes problemas podem ser agrupados em 5 classes segundo J. Ward Smith e Donald R. Johnson <sup>(9)</sup>:

- a) combustão ou queima da matéria orgânica do combustível durante a análise;
- b) recondensação ou redeposição e revolatilização dos hidrocarbonetos gasosos liberados;
- c) mudança nas propriedades, ou seja, alteração nas características físicas e térmicas da amostra durante o aquecimento;
- d) heterogeneidade, ou mistura de materiais diversos na composição dos combustíveis naturais; e,
- e) representação, ou seja, preparo de uma amostra representativa do combustível natural.

Uma solução parcial para estes problemas é necessária para se obter uma análise térmica satisfatória dos carvões. A resolução destes problemas inerentes à análise térmica dos carvões requer:

- 1) a pirólise de uma macroamostra em atmosfera dinâmica de um gás selecionado para prevenir ou controlar a combustão;
- 2) o preparo de uma macroamostra adequadamente representativa do combustível; e,
- 3) o controle cuidadoso dos efeitos da recondensação pela remoção dos gases liberados.

Passaremos a descrever individualmente os problemas encontrados:

- a) Combustão - carvões queimam-se durante a análise térmica se o ar ou outro gás que alimente a combustão

puder atingir a amostra. John Ward Smith e Donald R. Johson (13) mostraram que uma pequena quantidade de ar em uma atmosfera gasosa dinâmica, quando uma amostra do combustível é aquecida, gera enorme exoterma devido à combustão. A seleção e o controle completo da atmosfera sobre a amostra é vital para as análises térmicas dos carvões.

No nosso caso particular todas as amostras foram aquecidas em atmosfera estática e o carvão foi decomposto na atmosfera de seus voláteis desprendidos.

b) Recondensação - Para carvões coqueificáveis (mesmo pobremente coqueificáveis como o usado na experiência) há a produção de alcatrão pelo tratamento térmico. Em muitas corridas a condensação do alcatrão ou óleo gera resultado não desejado sobre a amostra do carvão. A condensação do óleo dificulta a produção de gás pois forma uma camada à prova de gás na qual, óleo e gás posteriormente produzidos não conseguem escapar e comprometem a pressão do sistema. Usualmente o óleo produzido é pesado, viscoso e facilmente condensável. A recondensação gera resultados incorretos principalmente na análise térmica de xistos betuminosos. No caso de uma reação que envolve a liberação ou absorção de um componente gasoso, a temperatura e a forma do pico será afetada pela pressão gasosa do sistema. Se o meio gasoso for idêntico ao gás liberado ou absorvido, as mudanças serão mais pronunciadas, como podemos observar termodinamicamente. A relação entre temperatura de transição e pressão é expressa pela conhecida expressão de Clapeyron que nos dá a velocidade de variação da pressão de vapor com temperatura. A atmosfera gasosa estática é muito difícil de ser reproduzida pois a atmosfera da vizinhança é continuamente modificada na sua concentração devido à liberação de gás pela amostra e pelas correntes de convecção do forno. A escolha do recipiente de amostra também afetará a interação da atmosfera gasosa com a amostra. (19)

A diluição com material inerte é o procedimento usual para superar esta dificuldade, mas tal é objetável por 3 razões:

- 1) a interação ou efeito catalítico introduzido com o diluente pode alterar completamente o comportamento da pirólise;



- 2) recondensações múltiplas são provocadas;
- 3) muitos dos efeitos caloríficos significativos tornam-se relativamente pequenos e podem ter diminuída sua detectabilidade.

Portanto, pelo exposto acima, a recondensação deve ser limitada ou suprimida. O aquecimento uniforme de carvão em uma camada fina previne ou minimiza a recondensação na amostra.

c) Mudanças nas propriedades - As propriedades físicas e térmicas dos carvões e de qualquer combustível sólido natural mudam significativamente durante aquecimento programado. A remoção orgânica residual produz um carvão irregular pobremente condutor que afetará a condução do calor.

Somente se a amostra e seus produtos de degradação não conduzirem calor, os efeitos das mudanças nas propriedades de transferência de calor serão eliminados.

d) Heterogeneidade - Carvões são materiais complexos. O carvão fóssil apresenta-se, de um modo geral, dentro da própria camada como um material heterogêneo, constituído de uma alternância de diversos tipos petrográficos, de folhelhos mais ou menos ricos em matéria mineral e de matéria mineral mais ou menos isenta de carvão. Após mineração, apresenta-se como um conjunto de grãos de bitolas as mais diversas, de graúdos a finos, e heterogêneos quanto ao peso específico, ao teor de cinzas e, possivelmente, à composição petrográfica e química. A própria matéria que ocorre no carvão é mineralógica e quimicamente heterogênea. (20)

Durante a pirólise ou combustão do carvão suas impurezas (ou diluentes) contribuem para caracterização de seus efeitos térmicos. Os carvões contêm constituintes minerais em várias quantidades. Em geral estes minerais estão intimamente misturados com matéria orgânica.

Os vários minerais que ocorrem nos carvões e xistos podem cau

sar pequenos efeitos térmicos. Por serem os carvões sistemas complexos interreagentes, determinações em separado são difíceis de correlacionar e comparar com precisão. O ideal seria a determinação da perda de peso e detetação dos gases liberados durante as reações térmicas somadas com as curvas D T A, em uma única amostra.

e) Representação - Na coleta e redução de amostras cometem-se erros inevitáveis, em virtude da heterogeneidade intrínseca do material submetido à amostragem e à segregação causada pela movimentação. Uma amostra será tanto mais fiel ao total que ela representa, quanto mais homogêneo for o material, quanto maior for o número de incrementos coletados e quanto maior for o peso da amostra global. Até certo limite, a heterogeneidade do carvão varia em razão direta do teor de cinza; no mesmo sentido varia a grandeza do erro cometido na amostragem. (20)

Por serem os carvões, heterogêneos, uma adequada representação do material natural requer amostras substanciais maiores do que 5 a 10 miligramas, preferencialmente maiores ou iguais a 100 miligramas, frequentemente usadas em análises térmicas de materiais mais homogêneos. (9 e 16)

## CAPÍTULO 2

### MATERIAL E MÉTODO

#### 2.1 - DESCRIÇÃO GERAL

O aparelho Registrador de Análise Térmica Diferencial Shimadzu do tipo DT-2 B é usado para análises no campo não somente da cerâmica e de minerais, mas também da medicina, de materiais orgânicos e inorgânicos, de fibras sintéticas, etc. (22,23,24,26 e 28)

Pelo seu uso, as características térmicas da amostra podem ser obtidas e análises qualitativas e quantitativas podem ser feitas<sup>(27)</sup>.

#### 2.2 - PRINCÍPIOS

É importante analisar as propriedades dos materiais pela obtenção das suas características térmicas.

São vários os métodos para analisar as características térmicas de materiais. Muitos destes métodos, contudo, são dependentes de medidas estáticas e necessitam muito trabalho e tempo e apresentam muitas dificuldades analíticas.

Por outro lado, a Análise Térmica Diferencial, que é um método dinâmico de medidas, pode contornar várias dificuldades e pode fornecer determinações altamente eficientes pela colocação da amostra e material de referência inerte na mesma condição térmica.

A seguir, no Quadro I, temos a correlação entre as diferentes técnicas termoanalíticas.<sup>(27)</sup>

QUADRO I: CORRELAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

TIPO DE PROPRIE- DADE	PROPRIEDADE FÍSICA MEDIDA	NOME DA TÉCNICA E ABRE- VIATURA
Massa	Massa da Amostra	Termogravimetria * TG*
	Velocidade da perda de massa.	Termogravimetria Derivativa* DTG*
Térmica	Temperatura da amostra	Curva de Aquecimento ou Esfriamento.*
	Diferença entre a temperatura da amostra e padrão de referência.	Análise Térmica Diferencial * DTA*
	Diferença entre a energia da amostra e padrão de referência.	Calorimetria Diferencial de Varredura* D S C*
	Calor específico	Calorímetro Adiabático Dinâmico DAC
Produtos	Quantidade total de voláteis.	Detecção dos Gases Liberados.* E G D *
Voláteis	Natureza e quantidade de produtos voláteis específicos.	Análise dos Gases Liberados * E G A*
	Pressão de voláteis	Análise Térmica de Volatilização
	Quantidade de núcleos de condensação	Análise Termo-particulada

\* = Nome ou abreviatura recomendada pelo Comitê Internacional de Análise Térmica (ICTA).

Pelo aumento da temperatura da amostra, várias reações tal como amolecimento, transição, ebulição, decomposição, e vaporização ocorrem. Estas reações são acompanhadas por absorção ou liberação de calor, e vantagem no processo é a alta sensibilidade do próprio meio para a análise da amostra.

Com os recentes aperfeiçoamento nos aparelhos D T A de alta reprodutibilidade, aumentaram a sensibilidade e a estabilidade e a Análise Térmica Diferencial tem sido aplicada em muitos campos, tais como: calores de transição, calor específico, diagramas de fase, temperatura da solução, transição em cristais líquidos, índice de gorduras sólidas, variações em peso, pureza, estabilidade térmica, retenção do solvente, reações gás-metal, fenômenos de crystalização, temperaturas de amolecimento, caracterização mineral, velocidade de combustão, propriedades das fibras, pontos Curie, transições vítreas, mudanças de fases polimórficas, água livre e combinada, controle de qualidade de polímeros, temperatura de ebulição, flamabilidade, evolução catalítica, coeficiente de expansão linear <sup>(30)</sup>, etc.

O aparelho é construído considerando os seguintes requisitos <sup>(21)</sup>:

- a) a amostra e o material de referência inerte devem ser colocados sob a mesma condição, quanto possível;
- b) a amostra deve ser colocada de tal forma que os dados sejam reproduzíveis;
- c) a distribuição da temperatura na amostra deve ser o mais uniforme possível e na detecção do calor de reação deve ser suficientemente alta a sensibilidade;
- d) a velocidade de aquecimento de amostra será tão constante quanto for possível e bem reproduzível;
- e) o sinal que é proporcional ao calor absorvido ou gerado na amostra será precisamente detetado;
- f) o aparelho terá sistema de controle automático e as mediadas serão acompanhadas com alta estabilidade e livres de erros pessoais;
- g) o instrumento será durável e o manuseio será fácil.

As condições acima mencionadas são requisitos essenciais para a fabricação do aparelho. No passado, muitas delas eram dependentes da manipulação humana e as técnicas de medidas não foram definidas.

O aparelho Shimadzu tipo DT - 2B (fig. 1) opera do seguinte modo: O sinal do termopar diferencial do recipiente da amostra e referência

entra no registro da diferença de temperatura através do amplificador D. C. e o registro D T A é feito.

Por outro lado, o sinal de um dos 2 termopares medidores da temperatura do bloco entra no registrador de temperatura e indica a temperatura do forno. O sinal do outro termopar do bloco entra no controlador de temperatura e controla a temperatura do forno, pela regulagem da voltagem do forno através do servo-motor e para compensar o desvio do programa de temperatura com ação das condições P. I. D.\* Assim o controle pode ser acompanhado bem ordenadamente pelo programa.

### 2.3 - UNIDADE DE CONTROLE E REGISTRO

A unidade de controle e registro é composta do controlador do programa de temperatura, de um micro voltímetro D. C., uma fonte de potência e unidade de mudança, e um registrador.

O controlador do programa de temperatura consiste de um controle eletrônico que exerce a ação P.I.D. e um programador de temperatura que executa diversos programas de temperatura.

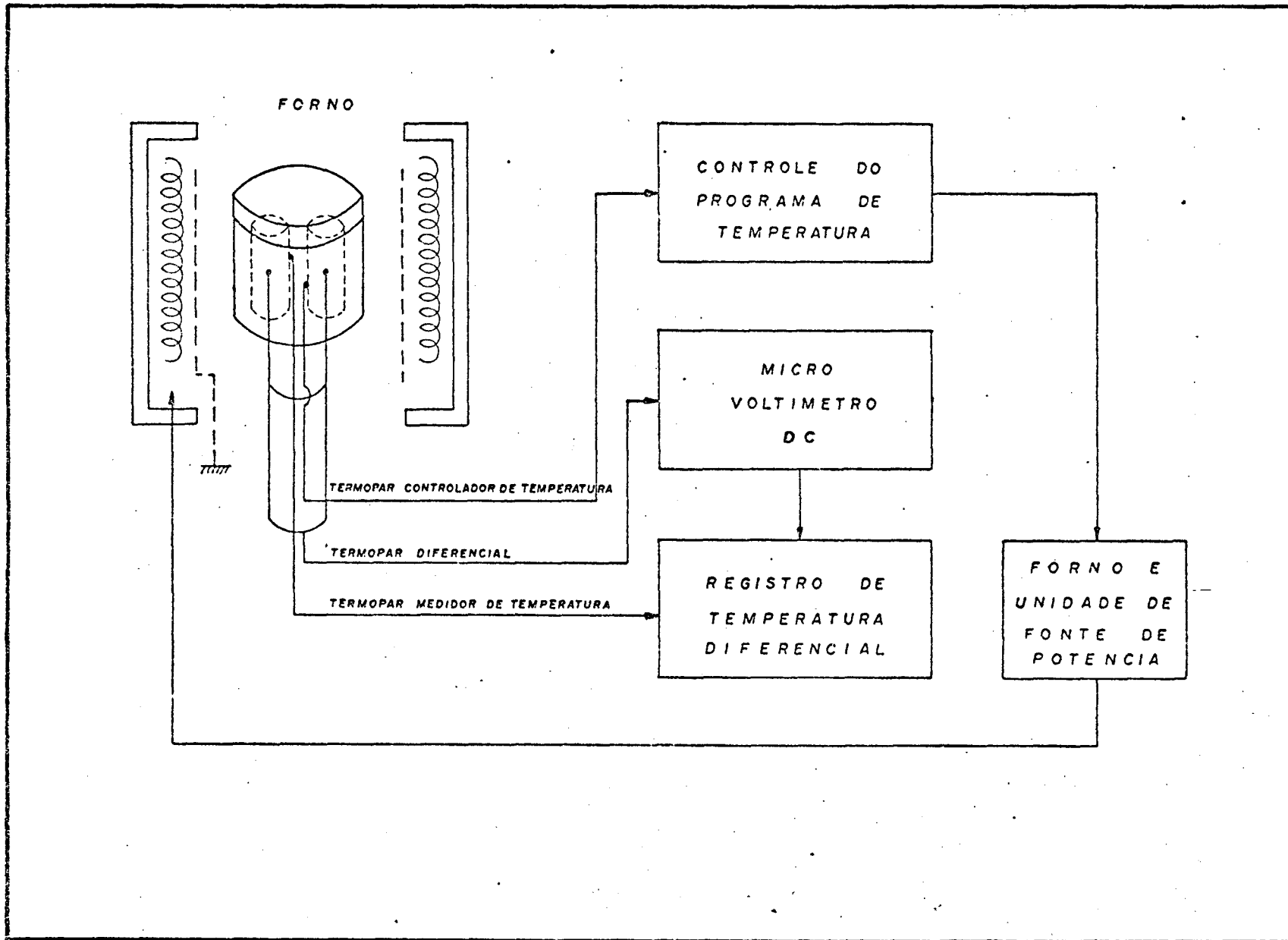
O programador tem um dial indicando a temperatura e também a interrupção na temperatura limite mais alta. A mudança da temperatura programada e o controle da temperatura constante (pare) pode ser livremente operada pelo interruptor.

A temperatura controlada é registrada pela pena nº 3. Este registro e o controle da temperatura são compensados devido à característica linear da temperatura com o termopar Pt - Pt Rh 10%, e o processo de mudança da temperatura pode ser linearmente registrado até acima de 1500 °C.

Um micro voltímetro D. C. é usado para detectar a diferença de

---

\* P - Programador de Ação (sobe, desce, pare)  
 I - Voltagem que entra (50 - 60 c/ s)  
 D - Elemento Detetor (Pt - Pt Rh 10 % ou C - A).



O micro voltímetro D.C. é usado para detectar a diferença de temperatura e a saída é registrada na pena nº 3. A temperatura controlada e a diferença de temperatura são simultaneamente registradas sob a pena registro 3.

Para evitar o atravessamento de uma pena com a outra, estas penas são deslocadas 5 mm uma da outra no eixo tempo.

O micro voltímetro D. C. tem um intervalo de  $+ 10 \mu V$  a  $+ 5000 \mu V$ ; o ponto zero do voltímetro pode ser deslocado na escala graduada e a linha básica do registro (pena nº 2) pode ser colocada livremente.

A pena registro que sobra é usada quando a união é feita nos aparelhos para o registro simultâneo da diferença de temperatura e a termobalança, ou o registro simultâneo da termobalança e a termobalança diferencial e para o registro das medidas do calor específico. <sup>(1)</sup>

#### 2.4 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

As nossas experiências foram feitas com um tipo de carvão catarinense - o carvão pré-lavado (C. P. L.) cujo peso de aproximadamente 35Kg. constitui uma amostra representativa da entrega de 15 dias da Carbonífera Metropolitana no Lavador de Capivari S.A., Tubarão.

Sabemos que a Carbonífera Metropolitana produz carvão da Camada "Barro Branco" cujas análises médias imediatas, em base seca, do carvão não beneficiado, revelam o seguinte quadro:

QUADRO II: Análises Imediatas, em base seca, do carvão não Beneficiado. <sup>(8)</sup>

Umidade, % .....	2,70
Matéria Volátil, % .....	27,10
Carbono Fixo, % .....	40,70
Cinzas, % .....	29,50
Enxofre, % .....	3,60
Poder Calorífico Superior, kcal/kg ..	5575



A mecanização total ou parcial da mineração da camada de "Barro Branco" leva a um carvão "run of mine" (ROM), com grande percentagem de estéril removível, o que levou a recomendar-se uma pré-lavagem nas minas. (8) Assim o carvão antes de ser embarcado com destino ao Lavador de Capivari S.A., sofre um pré-beneficiamento. O carvão sofre uma britagem e a seguir é tratado hídromecanicamente para livrá-lo do conteúdo inorgânico (pirita, silicatos, etc). A este tipo de carvão denominamos Pré-Lavado (C.B.L.)

O carvão proveniente das minas da Carbonífera Metropolitana ao chegar ao Lavador de Capivari S.A., transportado pela Estrada de Ferro Dona Tereza Cristina é classificado no grupo B. Os vagões carregados passam por uma balança onde tem seus pesos aferidos. Daí vão para a casa da britagem onde são descarregados num conjunto de moegas.

Esses conjunto de moegas tem uma parte inferior dois alimentadores que abastecem o transportador de carvão. O carvão é transportado até peneiras. O carvão mais fino (partículas com diâmetro menor ou igual a 25 mm) passa através da peneira e o carvão mais grosso (maior do que 25 mm) passa por um conjunto de britadores onde tem a sua granulometria reduzida.

O carvão proveniente da peneira e dos britadores desliza através de calhas para o transportador e deste, para o transportador de arraste que o distribui para os silos existentes, armazenando-o. No final do transportador há um "amostrador" automático que de dois em dois minutos aproximadamente recolhe amostras do carvão para posterior análise. Daí tivemos a nossa amostra representativa.

Os resultados analíticos da amostra revelam as seguintes características: (31)

Cinzas, % .....	33,5
Enxofre, % .....	2,26
Mat. Volátil, % .....	30,3

Assim tais dados nos permitem enquadrar este tipo de Carvão Pré-Lavado dentro das características médias do ano de 76, de acordo com o

Quadro III, abaixo:

QUADRO III: Características Médias do Carvão de "Barro Branco" da Região Sul de Santa Catarina<sup>(32)</sup>.

Cinzas, % .....	27 - 32
Umidade, % .....	5 - 6
Mat. Voláteis, % .....	28 - 30
Enxofre, % .....	2 - 3
Carbono Fixo, % .....	38 - 45

Mas a utilização do carvão exige geralmente o conhecimento das propriedades médias deste material e estas só poderão ser determinadas mediante uma amostra média representativa do mesmo. A obtenção de uma amostra média representativa implica 2 fases de operações fundamentais:

- a) A coleta da amostra global;
- b) A redução da amostra bruta até obtenção da amostra de Laboratório que será objeto das determinações analíticas

A amostra global bruta representativa enviada pelo Lavador de Capivari S.A., de aproximadamente 35 kg foi quarteada 3 vezes para reduzi-la a 3 kg aproximadamente. Esta massa representativa foi moída 5 vezes e novamente quarteada 2 vezes. Usamos peneiras de várias granulometrias conforme o quadro IV anexo<sup>(33)</sup>, para obtermos amostras de granulometria variável usada em nossas experiências.

QUADRO IV: Classificação das Peneiras

USBS	Abert. Mm	Tyler	BSS(mesh)
50	0,297	48	52
70	0,210	65	72
100	0,149	100	100
140	0,105	150	150
270	0,053	270	300

2.5.- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CURVAS D T A DE AMOSTRAS DE CARVÃO CATARINENSE

Visando a reprodutibilidade dos resultados no mesmo e em diferentes laboratórios, emitimos um código que foi seguido rigorosamente.

Para a Fig. 2 que consta de 5 curvas D T A são válidas as seguintes condições:

Massa utilizada de carvão pré-lavado:

- A - Amostra com 52 mesh - 501,3 mg
- B - Amostra com 72 mesh - 501,4 mg
- C - Amostra com 100 mesh- 501,2 mg
- D - Amostra com 150 mesh- 501,5 mg
- E - Amostra com 300 mesh- 501,3 mg

Atmosfera: ar (estático)

Sensibilidade:  $\pm 50 \mu V$

Amostra de referência:  $\alpha Al_2O_3$

Velocidade de aquecimento: 10 °C/min

Velocidade do papel: 2,5 mm/min

Termo-par: Pt - Pt Rh

Unidade relativa do ambiente: 70 %

Aparelho: D T A - 2B marca Shimadzu

Para a Fig. 3 que consta de 4 curvas D T A são válidas as seguintes condições:

Massa utilizada de carvão pré-lavado:

- A' - Amostra com 52 mesh - 9,0 mg
- B' - Amostra com 100 mesh- 9,1 mg
- C' - Amostra com 150 mesh- 9,1 mg
- D' - Amostra com 300 mesh- 9,0 mg

Atmosfera: N<sub>2</sub> (dinâmico)

Amostra de referência:  $\alpha Al_2O_3$

Sensibilidade:  $\pm 50 \mu V$

Velocidade de aquecimento: 10 °C/min

Velocidade do papel: 2,5 mm/min

Termo-par: Cromel/Alumel

Umidade relativa do ambiente: 70%

Aparelho: DTA - 20 B marca Shimadzu

Para a Fig. 4 que consta de 2 curvas DTA são válidas as seguintes condições:

Amostra de Carvão pré-lavado de 72 mesh com 10% de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

Massa utilizada:

A'' - 501,4 mg com velocidade de aquecimento 5°C/min

B'' - 501,5 mg com velocidade de aquecimento 10°C/min.

Amostra de referência:  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

Sensibilidade:  $\pm 50\mu\text{V}$

Velocidade do Papel: 5 mm/Min

Termo par: Pt - Pt Rh

Umidade Relativa do Ambiente: 70%

Aparelho: D T A - 2 B marca Shimadzu

Para a Fig. 5 que consta de 3 curvas DTA são válidas as seguintes condições:

Amostra de Carvão pré-lavado com percentagens variáveis de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

Massa utilizada:

A''' - 97,5 % carvão + 2,5 %  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  - 501,2 mg

B''' - 95,0 % carvão + 5,0 %  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  - 501,2 mg

C''' - 85,0 % carvão + 15,0%  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  - 501,4 mg

Atmosfera: ar (estático)

Amostra de referência:  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

21

Sensibilidade:  $\pm 50 \mu V$

Velocidade de aquecimento:  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Velocidade do papel:  $5 \text{ mm}/\text{min}$

Umidade relativa do ambiente:  $70\%$

Aparelho: DTA-2B marca Shimadzu

### CAPÍTULO 3

#### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

##### 3.1 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA

Seguindo as referências bibliográficas (1,25,27) calculamos as temperaturas dos picos da Fig. 2, obtendo o seguinte quadro:

QUADRO V - Temperatura dos picos de curvas D T A de amostras de carvão com granulometria variável

AMOSTRA	TEMPERATURA DOS PICOS, EM °C			
	1º pico	2º pico	3º pico	4º pico
A	115	465	565	935
B	105	470	565	960
C	100	470	565	945
D	120	455	575	940
E	105	Não detetada	560	950

Curvas D T A para carvões representam uma decomposição térmica muito complexa, envolvendo muitas reações químicas sucessivas e concorrentes, a liberação de gases e a volatilização da umidade, alcatrão, etc. Poderíamos esperar, portanto, que as curvas fossem mais complexas do que as de um material que sofre apenas uma mudança simples, tal como uma transição vítrea, e que elas pudessem ser afetadas em uma considerável extensão pelas condições experimentais.

O registro da curva D T A de uma amostra não é um procedimento difícil desde que as condições operacionais sejam estabelecidas. Contudo, a subsequente interpretação dos picos e deslocamentos da linha básica em termos de mudanças físicas e químicas na amostra poderá ser muito mais difícil,

particularmente se a amostra for impura ou sua composição não for conhecida (27), como no carvão, por exemplo.

K. E. Gleeg (1) estabeleceu que as curvas D T A para carvão re  
fletem as mudanças físicas e reações químicas, predominantemente endotérmicas,  
que ocorrem na decomposição térmica. Também notou que a variação do pi  
co, sua altura, intervalo de temperatura, e/ou interrupção da devolatiliza  
ção, poderão ser afetadas pela mudança no tamanho das partículas da amostra, na quantidade do diluente, na velocidade de aquecimento, na maneira de empacotar ou tampar a amostra e na geometria do recipiente da amostra. Pela varia  
ção de um desses fatores, desde que se mantenham constantes os outros, as curvas D T A podem mudar consideravelmente e podem ainda ser reproduzidas exatamente se todos os fatores forem precisamente controlados.

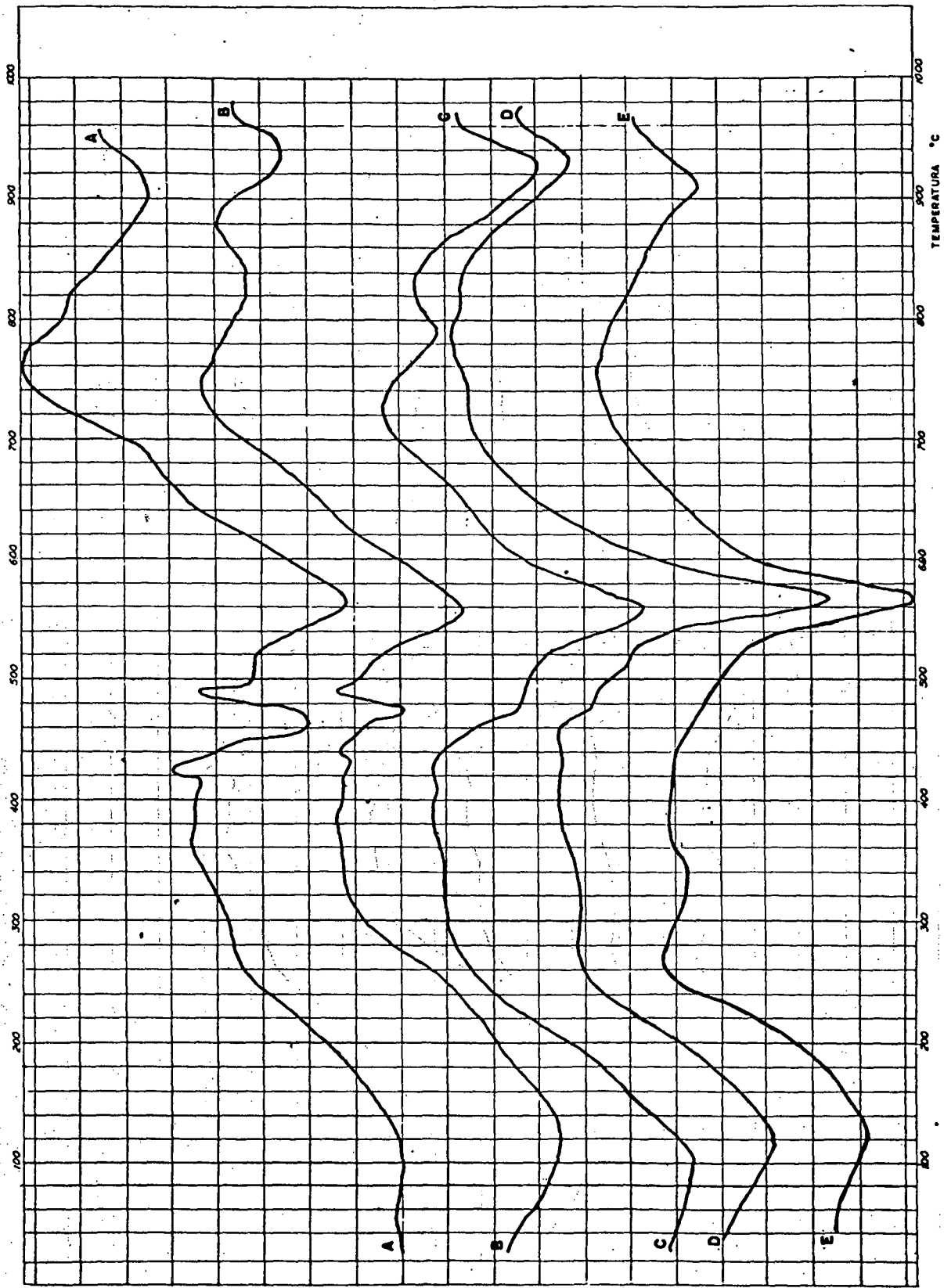
A área de um pico seria diretamente proporcional à massa da amostra, de acordo com a teoria D T A, mas com elevados pesos, - ocorrem des  
vios desta relação básica. No caso do carvão, devido às limitações apontadas anteriormente, devemos trabalhar com amostras de massa superior a 100 mg pa  
ra termos uma representação média do carvão pré-lavado. Trabalhamos com mas  
sas aproximadamente iguais, de 500 mg.

O tamanho das partículas, pré-tratamento e a densidade de em  
pacotamento das amostras sólidas controlam ou influenciam a condutividade  
térmica da amostra e por isso influenciam a troca de calor entre a amostra e  
sua vizinhança. Esses fatores também influenciarão o acesso mais ou menos fá  
cil da atmosfera à superfície da amostra devido ao volume da mesma, sendo es  
te um parâmetro importante nas reações gás sólido (27).

Todas as amostras caracterizam facilmente um pico endotérmico entre 105 e 120 °C devido à presença da água que se desprende (desidratação) e as áreas dos picos se relacionam com as quantidades de água presente ao carvão.







ΔT

Entre 455 a 470 °C, surge um pico endotérmico devido à devolatilização primária. Foi estabelecido por H. D. Glass (1, 18) que carvões betuminosos de baixo e médio teor de matéria volátil ( $< 32\%$ ) apresentam um pico primário de devolatilização em torno de 500 °C. Nas amostras examinadas, com um teor médio de material volátil de 30,3%, este pico realmente aparece com granulometria mais alta, mas tende a desaparecer com a diminuição da granulometria o que pode ser atribuído ao aquecimento mais uniforme e à atmosfera estática e inerte sobre a amostra (cf. Fig. 2).

O pico da devolatilização primária também foi detectado com o uso do D T A tipo DT-20B (cf. Fig. 3) entre 476 - 480 °C.

Em torno de 560 a 575 °C, surge um terceiro pico endotérmico devido à devolatilização secundária. Este pico tende a ser cada vez mais acentuado com a diminuição da granulometria e de acordo com as referências 1 e 18 pode ocorrer em torno de 620 °C. H. D. Glass (1) considerou que a matéria mineral presente nos carvões não afeta os resultados para carvões de baixo "rank" e com conteúdo de cinzas em torno de 15%, geralmente apresenta um pico endotérmico em torno de 575 °C devido à presença da piritita.

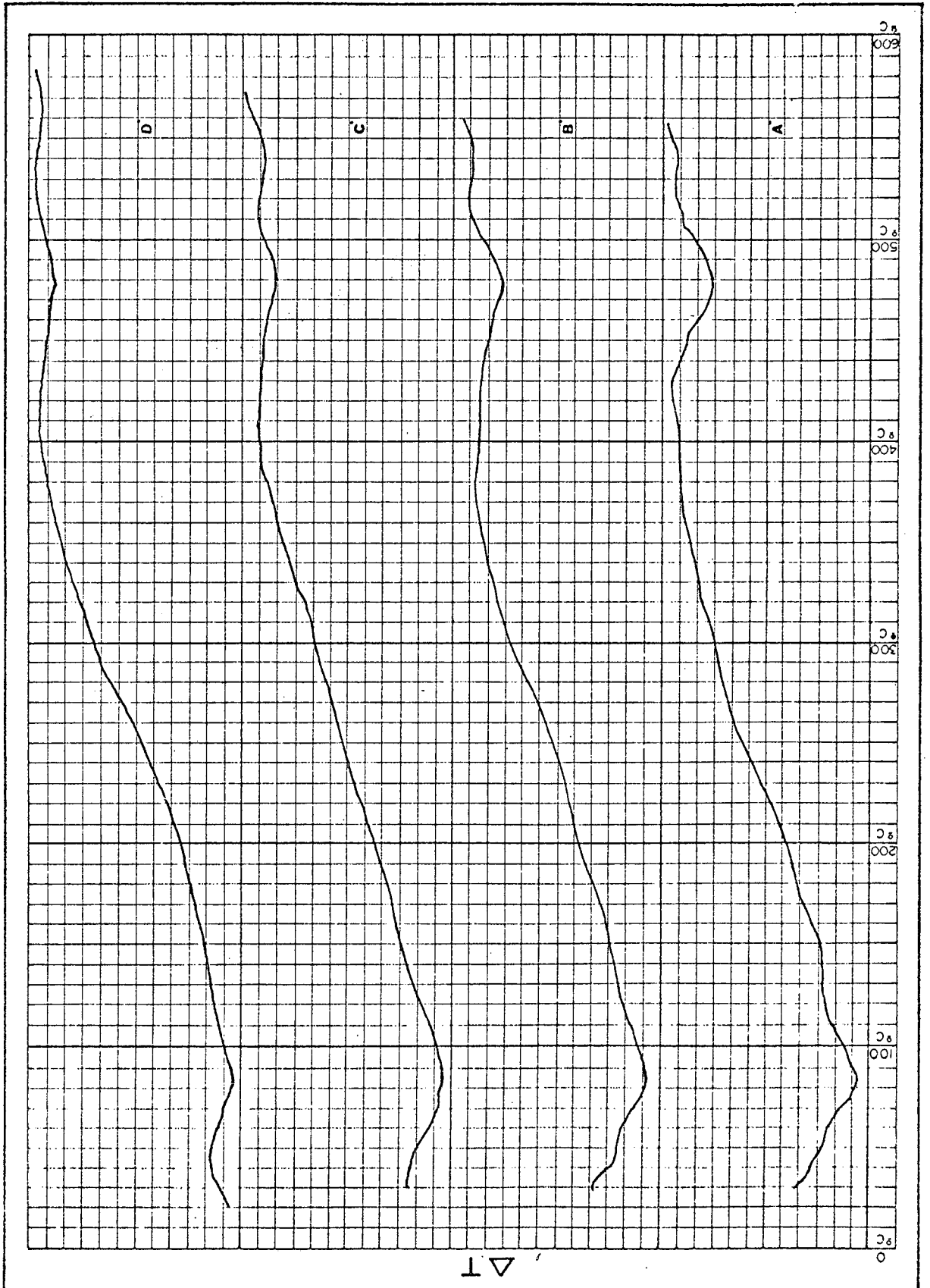
Assim notamos que com a diminuição da granulometria os efeitos endotérmicos tornam-se mais acentuados e o primeiro pico da devolatilização desaparece devido ao aquecimento uniforme e a não interação amostra-atmosfera.

Notamos ainda um pico endotérmico discreto entre 935 a 960 °C. Este pico pode ser atribuído à combustão incompleta da amostra (17). Sabemos que a combustão completa produziria apenas CO<sub>2</sub> e o pico seria exotérmico, no entanto a atmosfera enriquecida de CO<sub>2</sub> em presença do material carbonoso incandescente, de granulometria fina é reduzido a CO, e este processo é endotérmico.

### 3.2 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO

A Fig. 4 representa as curvas D T A obtidas pela variação da velocidade de aquecimento, seguindo as referências bibliográficas (1,25,27) calculamos as temperaturas dos picos da Fig. 4, obtendo o quadro VI:





QUADRO VI - Temperatura dos picos de curvas D T A de amostra de carvão com velocidade de aquecimento variável.

Amostras	Temperaturas dos picos, °C	
	1º pico	2º pico
A''	70	550
B''	95	565

O tipo de aquecimento é um dos mais importantes fatores em D T A, afetando a posição da temperatura do pico  $T_m$ , e a área sob a curva. Em prática corrente as velocidades de aquecimento variam de fração de grau/minuto a vários mil graus/minuto mas em trabalhos rotineiros as velocidades usuais são de 2 - 20 °C/min (25,27).

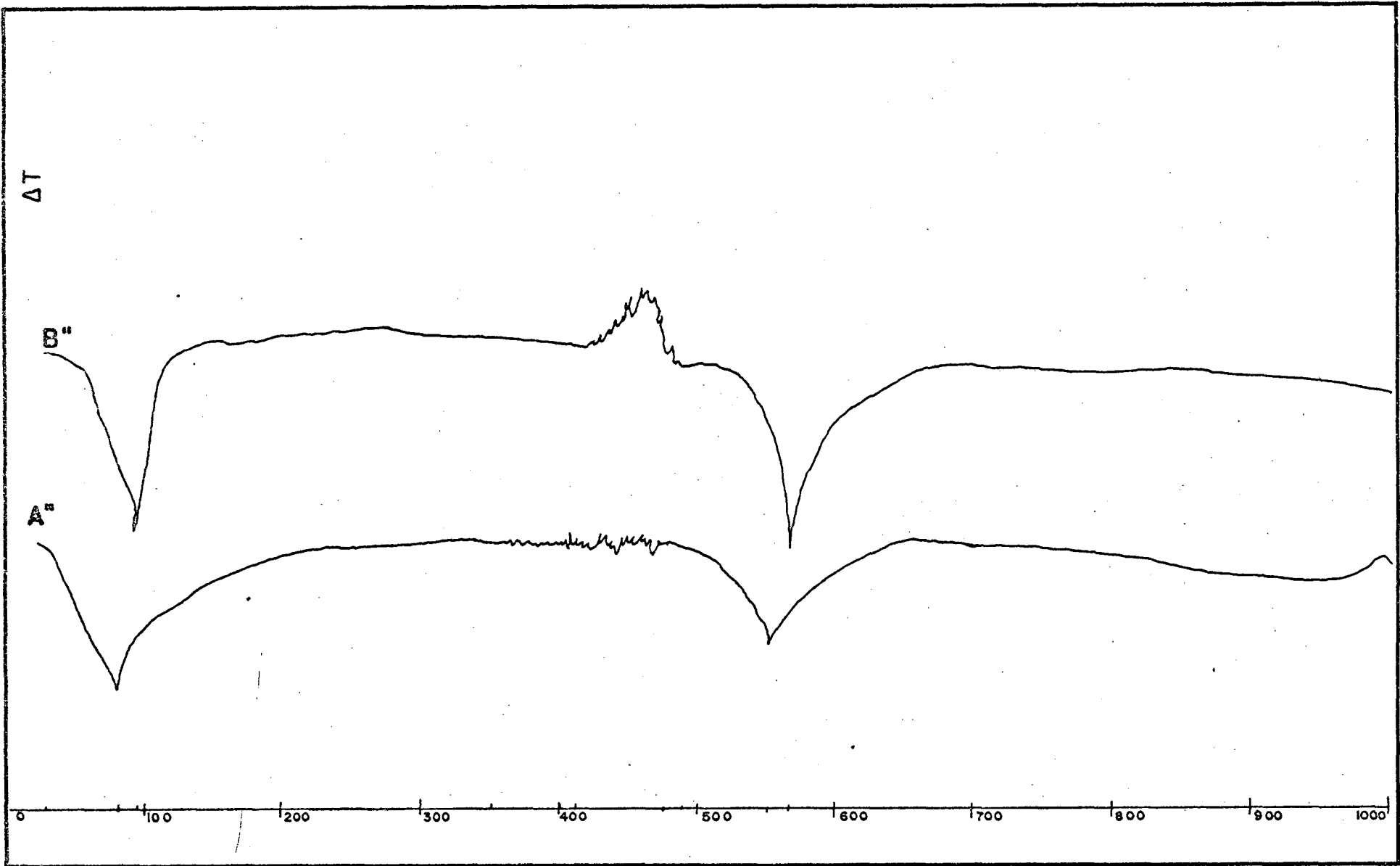
Desde que D T A não é uma técnica de equilíbrio, os resultados são dependentes da velocidade de aquecimento e, possivelmente, era de se esperar que uma amostra estudada em várias velocidades daria naturalmente picos de forma e posição diferente.

As medidas mostram que velocidade de aquecimento elevadas levam a um deslocamento na temperatura máxima do pico  $T_m$ , (cf. quadro VI) e aumentam a área sob a curva em certa extensão (cf. fig. 4).

Embora com velocidades de aquecimento elevadas, um grande número de reações tenham lugar no mesmo intervalo de tempo, levando a um aumento de velocidade da variação de entalpia da reação ( $d\Delta H / dt$ ), o efeito depende também da espécie de reação que se produz (25).

A amostra sofre reação química acompanhada por mudança de peso, é muito mais afetada do que no caso de uma mudança física (25). No nosso caso, o carvão é continuamente modificado em sua composição devido às reações químicas e o gás liberado tem tendência a prevenir decomposições posteriores.





A difusão do gás através do cadinho reacional depende do tempo e o aumento na velocidade de aquecimento pode afetar a pressão na vizinhança da amostra, e, de certo, as decomposições posteriores produzindo deslocamento nas temperaturas dos picos.

Por outro lado, com velocidades de aquecimento baixas, o produto da decomposição difunde-se na atmosfera mais uniformemente e a sua pressão parcial não alcança valor elevado.

Outro efeito de um aumento da velocidade de aquecimento é um decréscimo na resolução das reações que se sucedem. Pelo que mostra a Fig.4, uma série de reações químicas que acontecem no intervalo de 400 - 500 °C com a velocidade de aquecimento baixa (5 °C/min) praticamente se condensa em uma única etapa com velocidade de aquecimento mais elevada (10 °C/min).

A velocidade de aquecimento pode também afetar substancialmente toda a curva D T A pelo fato de alterar a quantidade de produtos das reações gasosas e a composição da atmosfera e de certo também o curso da curva.

O aquecimento com velocidades baixas tende a fornecer pequenas áreas se há um bom contato térmico entre a amostra e o bloco de aquecimento e a conclusão encontrada por Paul D. Garn <sup>(12)</sup> é que a área sob a curva aumenta com a velocidade de aquecimento por causa do "problema de transferência de calor".

O efeito da velocidade sobre as curvas D T A depende dos fatores instrumentais tanto quanto da amostra, e é difícil generalizar, mas usualmente se a velocidade de aquecimento não for constante, ocorrem nas curvas picos falsos.

### 3.3 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO DILUENTE

A Fig. 5 mostra curvas D T A de amostras de carvão com diferentes concentrações de material inerte, mais precisamente, de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Seguindo as referências bibliográficas <sup>(1,25,27)</sup> calculamos as temperaturas dos picos da Fig. 5, obtendo o quadro que se segue:



QUADRO VII - Temperatura dos picos de curvas D T A de amostras de carvão com concentração variável do diluente.

AMOSTRAS	Temperaturas dos picos, °C			% carvão	% diluente
	1º pico	2º pico	3º pico		
A'''	80	430	515	97,5	2,5
B'''	80	430	515	95,0	5,0
C'''	100	430	550	85,0	15,0

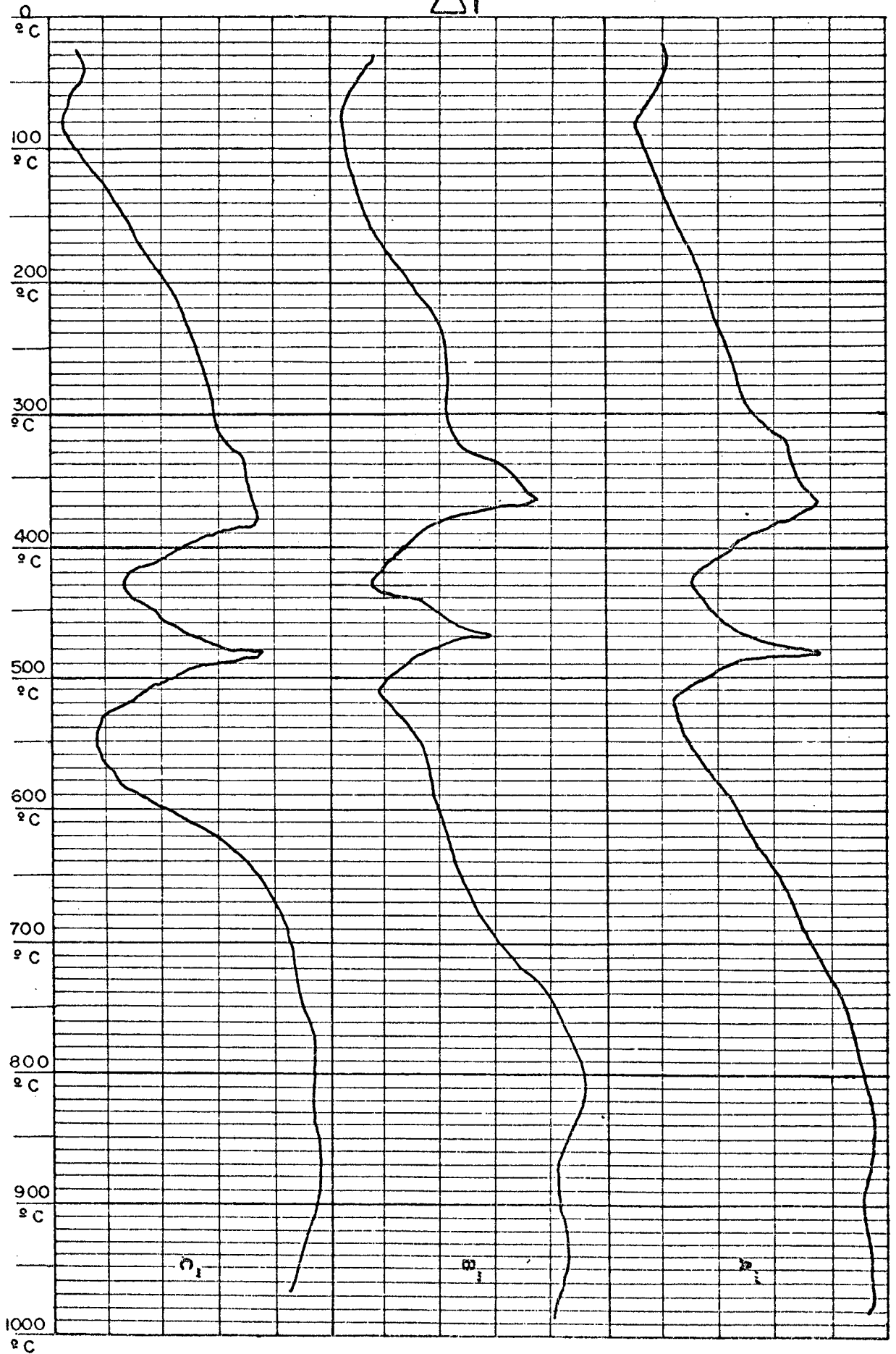
Os efeitos da diluição da amostra com um material inerte podem ser usados (25):

- a) para preparar amostras de várias concentrações de substâncias ativas em análise quantitativa;
- b) para afetar o contato entre a amostra e a atmosfera ambiente;
- c) para diminuir o efeito da temperatura registrada;
- d) para evitar a sinterização da amostra
- e) para reduzir os deslocamentos da linha básica;
- f) para ajustar a condutividade térmica da amostra;
- g) para procedimentos microanalíticos especiais.

Durante o tratamento térmico do carvão sua capacidade calorífica usualmente varia significativamente como resultado das mudanças físicas e químicas. A remoção dos hidrocarbonetos voláteis e a coqueificação de matéria orgânica residual produzem um carvão de tal porosidade, cujas propriedades transmissoras de calor diferem das do carvão original e do material de referência inerte (13) e afetam o contato entre a amostra e a atmosfera ambiente. Este fator produz uma redução nos deslocamentos da linha básica(cf. fig.5).



$\Delta T$



Uma técnica usada para aproximadamente igualar as propriedades térmicas de amostra, (no nosso caso, usamos carvão pré-lavado) e referência é adicionar um diluente, usualmente o material de referência, à amostra. Com elevadas proporções do diluente, há uma melhor aproximação térmica (25).

Este processo é limitado, devido aos seguintes fatores:

- a) pelo decréscimo na área do pico resultante com elevadas diluições devido à interação ou efeito catalítico introduzidos com a presença do mesmo.

Os efeitos do diluente afetam a cinética da liberação de matéria volátil, afetando o processo da decomposição do carvão (30).

- b) pelo mascaramento de pequenos efeitos térmicos.
- c) e, a elevada sensibilidade para detectar pequenos efeitos térmicos em diluições elevadas podem resultar em traços não aceitáveis (27).

Também podemos notar que as adições de várias percentagens do diluente ao carvão produzem deslocamentos nos picos, se compararmos a Fig. 5 com a curva da amostra B na Fig. 2, válida para o carvão pré-lavado de 72 mesh, e descontando as percentagens variáveis do diluente, a diferença na velocidade do carvão não é tão sensível pois mantemos os outros valores constantes.

A diluição pode ser feita uniformemente, tal como fizemos, para evitar distorções dos picos em reações fortemente exotérmicas. Na escolha do diluente, vários fatores devem ser levados em consideração, tais como:

- a) deve ser inerte quimicamente, isto é, não reagir com a amostra ou qualquer produto de decomposição, e
- b) não deve catalisar a reação.

## CAPITULO 4

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 4.1 - CONCLUSÕES

O presente trabalho não pretende de forma alguma esgotar a análise térmica do carvão catarinense por meio de D T A. Entretanto, embora despretensioso, várias conclusões valiosas para trabalhos futuros neste campo, já podem ser estabelecidas com base no trabalho feito. A seguir resumimos estas conclusões, de acordo com as observações obtidas através da variação de alguns parâmetros tais como a granulometria das partículas, a velocidade de aquecimento e o grau de diluição da amostra.

4.1.1 - Quanto à influência da granulometria sobre as curvas DTA em amostras de carvão catarinense pode-se concluir que:

- a) Com a diminuição da granulometria, o pico da devolatilização primária desaparece e seu desaparecimento pode ser atribuído ao aquecimento mais uniforme e à atmosfera estática e mais inerte sobre a amostra.
- b) O pico da devolatilização secundária tende a ser mais acentuado com a diminuição da granulometria. Considerando que o carvão catarinense é de baixo "rank" e conteúdo de enxofre elevado (2,26%)<sup>(31)</sup> e com um teor de cinzas da ordem de 33,5%, o pico endotérmico que aparece tão fortemente pode ser atribuído pelo menos parcialmente à presença do enxofre piritico<sup>(1)</sup>. Isto porque estamos não só dentro mas bem acima do limite de detecção nos carvões para os minerais pirita ou marcasita que é em torno de 0,5 a 1,0%.
- c) Os nossos dados revelaram grande concordância com aqueles obtidos por H.D. Glass<sup>(18)</sup> e podemos afirmar que

o comportamento térmico do carvão catarinense pré-lavado é muito semelhante ao dos carvões norte-americanos de médio teor de material volátil.

4.1.2 - Quanto à influência da velocidade de aquecimento notamos que:

- a) com o aumento da velocidade de aquecimento há deslocamento da temperatura máxima dos picos. Isto se pode explicar pelo fato de que a difusão do gás através do cadinho reacional depende do tempo e porque o aumento da velocidade de aquecimento, afeta a pressão do sistema e pode comprometer a vizinhança da amostra, prevenindo decomposições posteriores.
- b) Ocorre decréscimo na resolução com aumento da velocidade de aquecimento. Conforme Fig. 4, muitos efeitos detectáveis em baixas velocidades tem sua resolução diminuída, desaparecendo com velocidade de aquecimento mais elevadas.
- c) A velocidade de aquecimento pode também afetar substancialmente toda a curva D T A pelo fato de alterar a quantidade de produtos e a composição da atmosfera e, certamente, o curso da reação.

4.1.3 - Quanto à influência da concentração de diluente sobre as curvas D T A observa-se:

- a) A presença de concentrações variáveis de  $\angle Al_2O_3$  modificam a condutividade térmica da amostra, modificando assim o contato entre a amostra e a atmosfera ambiente. Isto produz modificação no curso da linha básica, eliminando as pequenas oscilações na mesma.

- b) Diminuição da temperatura registrada, pois os picos são deslocados para temperatura mais baixas que as da curva obtida com a amostra sem a adição do diluente.

#### 4.2 - IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

Os resultados obtidos mostram evidentemente que D T A de carvão pode ser usada para uma série de finalidades de interesse técnico-científico;

- 1) Determinar temperaturas de reações e transformações.
- 2) Caracterizar e classificar de maneira rápida amostras de carvão.
- 3) Otimizar o processo da coqueificação. Sabemos que o carvão catarinense é utilizado para a produção de coque. Durante a coqueificação acontece uma série de fenômenos físicos e químicos, tais como o amolecimento, inchaço, fluidificação, devolatilização e re-solidificação. Cada carvão apresenta um intervalo plástico variável que depende do conteúdo de cinzas, da presença de enxofre, da quantidade de material volátil, do grau de oxidação, da presença de  $H_2O$ , da velocidade de aquecimento e da pressão.

As pesquisas com D T A associadas com outra técnica termoanalítica ajudam a estabelecer o que realmente acontece durante o processo da coqueificação e conseqüentemente permitem otimizar o processo.

#### 4.3 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS NESTA ÁREA

Concluindo este estudo introdutório sobre o comportamento térmico do carvão catarinense através de D T A apresentamos as seguintes su-

gestões para trabalhos futuros neste campo de pesquisa:

- 1) Obtenção de termogramas semelhantes aos nossos com amostras de carvão e outros combustíveis fósseis de outras procedências do território nacional .
- 2) Obtenção de curvas D T A com análise simultânea dos gases liberados objetivando determinar a natureza e a quantidade dos mesmos.
- 3) Estudos de curvas D T A com atmosfera dinâmica oxidante ou inerte.
- 4) Uso de aditivos diversos para determinar como os mesmos afetam o comportamento térmico dos carvões.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - MACKENZIE, Robert C., "Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects, Vol 1, Academic Press, London, 2a. edição, 705-25, 1972.
- 02 - WHITEHEAD, Walter L., e BREGER, Irving A., Science III, 279-81, 1950.
- 03 - GAMEL, Carl M., e SMOTHERS, W.J., Anal. Chim. Acta 6, 442-9, 1952.
- 04 - STOTT, J.B., e BAKER, O. J., Fuel 32, 415-27, 1953.
- 05 - CLEEG, Kenneth E., Illinois State Geol. Survey Rept. Invest., Nº 190 , 30, 1955.
- 06 - KESSLER, M. F. e ROMOVACKOVA, H., Sb Praci Hornick. Ustavu, Nº 4, 144-68, 1961.
- 07 - NAGATA, Kenji, Nippon Kagaku 87(1), 47-53, 1966.
- 08 - NOVOA, Roberto Vasconcellos, "Beneficiamento dos Carvões do Sul do Brasil" - Conferência Realizada em 01/12/69 - III Simpósio do Carvão Nacional, Curitiba, 1-12, 1969.
- 09 - SMITH, John Ward e JOHSON, Donald R., "Proc. Toronto Symp. Thermal Anal., 2a. edição, Toronto, 96-116, 1967.
- 10 - RUSCHEV, Dimitir, "Freiberg. Forschungsh. A.", 540, 73-91, 1974
- 11 - DOBOVIŠEK, Bogomir, Rudarsko - Met. Zbornik, 107-24, 1956.
- 12 - KRSH, Helmut, Brennstoff Cham. 38, 87-92, 1957.
- 13 - SCHWENKER JR., Robert F., e GARN. Paul D., "Thermal Analysis Inorganic Materials and Physical Chemistry", Vol. 2, Academic Press. - Inc., 1251-268, 1969.
- 14 - REDFENN, J. P., "Proceedings of the First Internacional Thermoanalysis Conference on Thermal Analysis", 6-9 September, Mac Millan & Co Ltd, 92-93, 1965.
- 15 - GY, Ivani Von, e FLORA, T., "Brennstoff - Chemis" 46, 207-09, 1965.
- 16 - HORST, Luther Von, EISENHUT, Werner e ABEL, Otto, "Brennstoff-Chemis", 47, 258-64, 1966.

- 17 - LIPTAY, G. (Editor) "Atlas Of Thermoanalytical Curves". Vol 1 Heyden & Son Ltd, London e Akadémiai Kiadó, Budapest, 47-50, 1975.
- 18 - LOWRY, H. H. (Editor), "Chemistry of Coal Utilization", Supplementary Volume, John Wiley and Sons, Inc, New York, 367-69, 1963
- 19 - ELVIN, P. J. e KOLTHOFF, I. M. (Editora) "Thermal Methods of Analysis, 2a. ed. Vol 19, Chemical Analysis. A Series of Monographs on Analytical Chemical and its Application, John Wiley and Sons, 147 - 57 , 1974.
- 20 - LEISTER, Helena, VILLANOVA, Ruy de Azambuja e ANDREIS. Germano José , "Amostragem de Carvões com Elevado Teor de Cinzas" - Contribuição ao II Seminário do Carvão Nacional Fpolis - SC - Aços Finos Piratini S.A. Nov. 1 - 6, 1965.
- 21 - SHIMADZU, Seisahusko, Ltd, "Recording Differential Thermal Analysis Apparatus Type D T 2 B, Kyoto, Japan, 4 -10, 11973.
- 22 - PICKERING, W. F., "Modern Analytical Chemistry" Marcel Dekker, Inc. N. York, 58-63, 1971.
- 23 - EWING, Galen W., "Métodos Instrumentais da Análise Química", Trad. Gioira Albanese, Editora Edgard Blucher Ltda., 351-363, 1972.
- 24 - NEVES, Paulo César de Andrade e Júnior, Artur Lakshevit, "Estudo Termooanalítico da Ustulação da Calcopirita", Revista Metalurgi, Vol. 31,21 jun. 367-69, 1975.
- 25 - BLAŽEK, Antonin, "Thermal Analysis", Van Nostrand Reinhold Caompany , London, Czechoslovakia, Prague, 75 - 117, 1973.
- 26 - DU PONT INSTRUMENTS, "990 Thermal Analysis Lystam", p. 1.
- 27 - DANIELS, T., Thermal Analysis, Kogan Page Limited, London, 73-102, - 1973.
- 28 - LYALIKOV, Yuri, "Physicochemical Analysis" Mir Publishere, Moscow,492-500, 1968
- 29 - MACHADO, Eurico Romulo, "Geologia do Carvão no Brasil - Conferência realizada em 01/12/69, III Simpósio do Carvão Nacional, 14, 1969.
- 30 - PECHKOVSKAYA, Z. B., Trudy, Inst. Goryuchikh Isopaemykh, Akad, Nauk , S.S.S.R., B, 239-53, 1969.

- 31 - Comunicado Interno da Divisão de Laboratório de Capivari S.A., Out.77.
- 32 - Características Médias do Carvão da Camada Barro Branco da Região Sul de Santa Catarina - Comunicado Interno do Lavador de Capivari, Dez. 76.
- 33 - HODGMAN, Charles D., Handbook of Chemistry and Physics, 44a. edição , The Chemical Rubber Publishing Co, 3476-3479, 1963.