

Espectroscopia no Infravermelho de Carvões Minerais Naturais e Tratados Termicamente*

ISAAC HERNÁNDEZ-CALDERON**, **JESÚS GONZALÉS-HERNÁNDEZ****
e **CARLOS A. LUENGO**

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13100 – Campinas, SP, Brasil

Recebido em 20 de Fevereiro de 1982

Infrared spectroscopy was applied to determinations of the molecular structure and composition of brazilian and american coals with high and low mineral matter contents respectively. Experiments included natural and heat treated samples up to 2000°C. It is shown that mineral bands can be used for their quantitative "in situ" analysis. Heat treatment induced changes in the absorption bands which were related to pyrolysis and graphitization processes of organic phases as well as mineral phase transitions.

A espectroscopia no infravermelho foi aplicada para a obtenção de informações sobre a estrutura molecular e a composição de diferentes carvões brasileiros e americanos, contendo altos e baixos teores de material mineral, respectivamente. As experiências incluíram amostras em estado natural e tratadas termicamente a várias temperaturas até 2000°C. É mostrado que as bandas de origem mineral podem ser utilizadas para sua determinação quantitativa "in situ". As mudanças das bandas de absorção com a temperatura de tratamento térmico foram relacionadas com os processos de pirólise e grafitação da parte orgânica e também com transições de fase dos componentes minerais.

* Financiado pela FINEP, contrato CODETEC/UNICAMP/FINEP/Carvão-II

** Trabalho apresentado à UNICAMP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física (1981).

** Endereço atual: Energy Conversion Devices, Inc., 1675,
W.Maple Road, Troy, Michigan, 48084, USA.

1. INTRODUÇÃO A CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE CARVÕES MINERAIS

A Espectroscopia Infravermelha (EI) é uma das técnicas que maior informação tem fornecido em relação à estrutura molecular do carvão¹⁻⁴. Os resultados apresentados neste trabalho complementam aqueles obtidos por técnicas de Espalhamento Raman⁵, difração de raios-X⁶ e outras que têm sido aplicadas à determinação das principais características moleculares de carvões do RS. É aparente, a presença de um alto grau de aromaticidade (mais de dois terços do carbono em forma aromática) com núcleos condensados mostrando de 3 a 4 anéis aromáticos, cadeias curtas (a maior parte do hidrogênio em radicais alifáticos CH₂), o oxigênio está principalmente associado a ligações do tipo UH e em menor quantidade nos tipos C=O e C-O, com alguns átomos de nitrogênio substituindo átomos de carbono nos anéis aromáticos (preferencialmente) e, finalmente, uma quantidade reduzida de átomos de enxofre. É de se notar que esta estrutura molecular não é totalmente plana, podendo existir um empilhamento reduzido de núcleos aromáticos. Salienta-se que a quase totalidade dos dados publicados sobre EI refere-se a carvões com porcentagens de carbono acima de 80% (em base seca e livre de materiais minerais). A informação existente sobre carvões de baixo "rank", como é o caso dos carvões brasileiros, é relativamente escassa.

Os parâmetros utilizados usualmente para a descrição da parte orgânica de materiais carbonosos são as diversas porcentagens de C, H, O, N e S, assumindo que, em boa aproximação, sua soma é igual a 100. Como estas quantidades são determinadas a partir de medições (geralmente do tipo químico) em amostras onde as partes orgânica e mineral coexistem em íntima mistura, é necessário conhecer a fração em peso da parte mineral no material original. Também é importante o conhecimento da sua composição porque no processo de medição de algum parâmetro orgânico, poderia existir uma contribuição positiva ou negativa originada pela transformação de algum componente mineral. Além do mais, estas contribuições poderiam ter uma participação importante nos processos de transformação do carvão, podendo ser benéfica (por ex. atividades catalíticas) ou prejudicial (substâncias corrosivas, poluentes, etc.).

Como a determinação qualitativa e quantitativa da parte mineral no seu estado natural é um problema bastante complexo, muitas vezes é fei-

ta a suposição de que os minerais permanecem inalterados durante o processamento e que seu peso pode ser considerado igual ao peso das cinzas (da queima da amostra em condições padronizadas). Então é evidente que, além da falta de informação sobre os componentes originais, a avaliação dos parâmetros orgânicos não é verdadeira, porque "peso cinzas" < "peso parte mineral" e este erro pode ser muito importante no caso de carvões com alto teor de material mineral, como é o caso dos carvões brasileiros.

Com objetivo de realizar a identificação das substâncias minerais, variados métodos químicos e físicos são usados, porém é importante reconhecer que seu sucesso foi reduzido à identificação de alguns dos materiais minerais e, muitas vezes, sobretudo com os métodos químicos, a determinação de um componente implica a destruição de outros.

Um dos maiores avanços tem sido propiciado pelo estudos dos resíduos obtidos a partir da oxidação da parte orgânica em um plasma de oxigênio a baixas temperaturas (Low Temperature Ashing)^{7,8}. Esta técnica deixa inalterada uma grande parte dos componentes minerais mas, mesmo assim, alguns outros, também importantes, chegam a ser transformados⁸.

É aqui que a espectroscopia no infravermelho se apresenta como uma técnica poderosa, já que, além de ser não-destrutiva, permite estudar "in situ" as substâncias minerais presentes e, inclusive, fornece informação de tipo quantitativa quando pode ser empregada a Lei de Beer-Lambert⁹, segundo é ilustrado posteriormente.

A seguir serão descritas as experiências realizadas em três carvões do Rio Grande do Sul de alto conteúdo de minério: Charqueadas, Candiota e Leão Butiã; todos pertencentes ao "rank" sub-betuminoso. Para estabelecer-se um esquema comparativo desenvolveram-se experiências similares em três carvões americanos de baixo teor de minério: Pennsylvania de "rank" betuminoso, Illinois nº 6 de "rank" sub-betuminoso e North Dakota de "rank" lignito (análises típicas são resumidas na Tabela I).

Considerando que, na obtenção de produtos derivados de carvão, sempre estão envolvidos processos de aquecimento a diversas temperaturas (geralmente maiores que 300°C), as experiências anteriores foram realizadas tanto em amostras de carvões naturais, como em amostras de carvões tratados termicamente a várias temperaturas até 2000°C em vácuo.

Tabela 1 - Análise elementar das amostras estudadas.

Carvão	"rank"	%cinzas*	%C*	%H*
Charquadas	Sub-betuminoso	36.7	48.5	3.4
Candiota	Sub-betuminoso	44.3	40.4	3.4
Leão Butiã	Sub-betuminoso	37.0	46.6	3.8
Pennsylvania	Betuminoso	5.1	79.8	6.3
	Betuminoso	5.1	79.8	
Illinois nº 6	Sub-betuminoso	8.8	64.7	5.5
Norch Dakota	Lignito	8.3	60.2	5.0

* base seca

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

2.1. Preparação de amostras. Tratamento térmico.

Em todas as medições realizadas, as amostras eram moídas até um tamanho de partícula da ordem de 1 micron. A moagem foi feita manualmente utilizando um almofariz de ágata.

Os espectros de carvão natural foram obtidos de amostras secas em vácuo a uma temperatura de 80°C por 5 horas.

Para o tratamento térmico dos carvões a temperaturas diversas até 1000°C, foi usado um forno elétrico, com as amostras colocadas em pequenas quantidades dentro de um tubo de quartzo.. Usou-se como sensor de temperatura um termopar de Cromo-Alumínio.

Os tratamentos entre 1000°C e 2000°C desenvolveram-se em um forno de resistência de nióbio e as temperaturas medidas mediante um pirômetro ótico. Em todos os casos anteriores o aquecimento foi em vácuo, mantendo a temperatura de tratamento por duas horas. As amostras foram esfriadas lentamente.

2.2. Aparelhagem e técnicas.

Para obtenção dos espectros na faixa dos 4000 aos 600 cm^{-1} foi usado um espectrofotômetro Perkin-Elmer 267 com rede de difração. Duas técnicas foram utilizadas:

- i) Transmissão: A montagem ótica é mostrada na figura 1,a. A amostra seca com tamanho de partícula da ordem de 1 micron foi sempre misturada com pó de KBr por tempo prolongado até obter-se uma mistura homogênea. Em geral foram usadas concentrações de carvão de 0.4%. Posteriormente, esta mistura foi secada em vácuo por períodos de aproximadamente 5 horas (o KBr é altamente higroscópico) e, finalmente prensada para obter-se uma pastilha de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 0.6 mm de espessura, pesando sempre em torno dos 200 mg. Uma pressão de 7 Kilobar era mantida durante doze minutos para formar as pastilhas.

- ii) Reflexão total atenuada (RTA): Para este tipo de experiência utilizou-se uma montagem Ótica como mostra a figura 1,b. O feixe infravermelho viaja através de um cristal de ZnSe sendo refletido várias vezes nas interfaces ZnSe-pó de carvão. O ângulo de incidência é escolhido de tal forma que seja maior ou igual ao ângulo para o qual existe a reflexão total entre os dois meios. Utilizando-se esta técnica obtém-se informação dos 4000 cm^{-1} aos 750 cm^{-1} , onde começa a aparecer uma larga banda de absorção característica do cristal ZnSe. RTA foi uma técnica auxiliar para corroboração dos dados obtidos por transmissão, que são os analisados no decorrer deste trabalho.

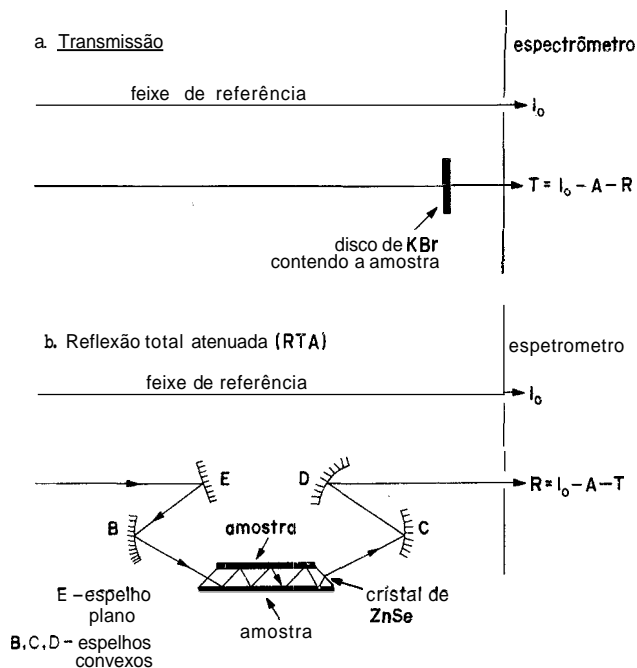


Fig.1 - Técnicas usadas na obtenção dos espectros de absorção. a) Transmissão usando discos de KBr. b) Reflexão total atenuada.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Espectros típicos representativos dos carvões naturais, obtidos após cuidadosa secagem das amostras, são ilustrados na figura 2. Daí é evidente que os carvões brasileiros de alto teor de minério mostram uma estrutura de bandas bem mais acentuadas na faixa dos 600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1} do que os carvões americanos. Dos 1200 cm^{-1} aos 4000 cm^{-1} todos os espectros apresentam praticamente as mesmas características básicas, sendo estas em alguns casos mais pronunciadas nos carvões de baixo teor de material mineral.

A primeira região (600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1}) é caracterizada principalmente pela presença de materiais minerais no carvão, sendo que a principal contribuição à segunda região é originada na parte orgânica. A seguir, as características dos espectros são analisados em detalhe.

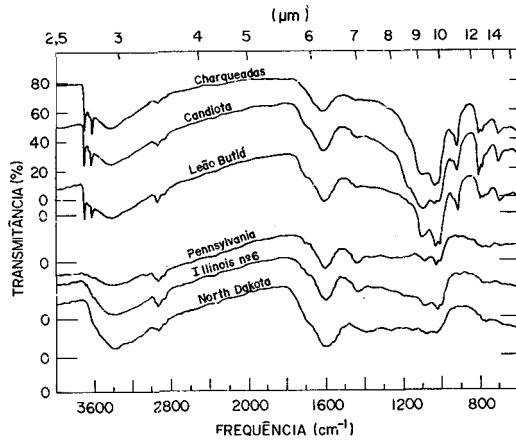


Fig.2 - Espectros de absorção infravermelha dos carvões minerais brasileiros de alto teor de minério e americanos de baixo teor.

3.1. Brandas de origem mineral

Estas bandas são mais intensas para os carvões brasileiros do que para os americanos, fato decorrente da presença de quantidades de material inorgânico relativamente maiores.

Acaulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e a sílica (SiO_2) são indicadas como os principais causadores das intensas bandas de absorção na região das baixas frequências. Isto é evidente na figura 3, onde são mostrados os espectros do carvão de Charqueadas, da caulinita e da sílica.

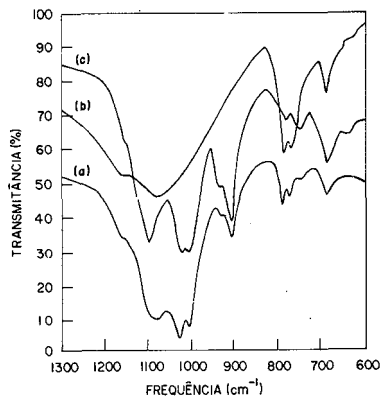


Fig.3 - Espectros de absorção na região dos 600 aos 1300 cm^{-1} para: a) Charqueadas; b) SiO_2 ; c) caulinita.

A banda em 690 cm^{-1} e a protuberância em 1160 cm^{-1} são devidas à caulinita e à sílica ($\alpha\text{-SiO}_2$). A banda em 745 cm^{-1} e as bandas duplas em $910\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ e em $1005\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ são provenientes da caulinita, enquanto uma outra banda dupla em $775\text{-}795\text{ cm}^{-1}$ é devida à sílica. É de se notar que os espectros da sílica hidratada (não mostrado) e da caulinita mostram uma banda simples em 790 cm^{-1} em vez da banda dupla anterior. A banda larga em 1080 cm^{-1} deve ser originada pela sobreposição da banda da caulinita em 1100 cm^{-1} e a banda larga da sílica em 1075 cm^{-1} . Finalmente, mais três bandas originadas no OH livre da caulinita são encontradas em 3615 cm^{-1} , 3645 cm^{-1} e 3690 cm^{-1} .

Nos carvoes de baixo teor mineral estas bandas se apresentam bem mais fracas do que nos brasileiros e no caso do North Dakota, indicam que a concentração de caulinita é muito baixa, sendo mais importante a do SiO_2 .

Devido às baixas concentrações de outras substâncias minerais (outras argilas, FeS_2 , óxidos, etc.), sua contribuição ao espectro de absorção não é aparente, além de que muitas destas vibrações se encontram em frequências mais baixas que as que são estudadas neste trabalho.

3.2. Bandas de origem orgânica

As bandas devidas à matéria orgânica no espectro de absorção são causadas por vários tipos de ligações de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. É difícil caracterizar bandas de absorção de grupos funcionais contendo nitrogênio, já que sua concentração é muito baixa e as suas bandas seriam facilmente ocultas por outros grupos absorvendo nas mesmas regiões. O mesmo pode-se dizer do enxofre orgânico.

A seguir, apresenta-se identificação das bandas de origem orgânica. Algumas não aparecem em todos os carvoes; frequentemente são mascaradas, especialmente por aquelas de origem mineral na região dos 600 cm^{-1} aos 1200 cm^{-1} .

Vibrações C-H

São visíveis (fig. 2), na região das baixas frequências, várias bandas correspondentes a sistemas aromáticos com diversos graus de substituição: as bandas em 690 cm^{-1} , 745 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} devem ter origem em anéis benzênicos monosubstituídos; porém, também existe contribuição a estas bandas da parte mineral.

As bandas em 810 cm^{-1} e em 860 cm^{-1} podem ser atribuídas a anéis benzênicos disubstituídos, podendo aparecer também em sistemas condensados de anéis aromáticos com outros tipos de substituição, juntamente com uma banda em 765 cm^{-1} .

Todas as bandas anteriores, excetuando a de 1028 cm^{-1} corresponderiam a vibrações C-H fora dos planos aromáticos¹⁰.

É interessante notar que em espectros observados de compostos aromáticos que contêm de dois a cinco anéis¹¹, sempre existia pelo menos uma intensa banda de absorção que caía em torno das bandas situadas em 690 , 745 e 860 cm^{-1} .

Vibrações C-O

Os espectros apresentam em geral uma banda pouco intensa em torno dos 1250 cm^{-1} , esta banda corresponde a vibrações de esticamento dos átomos de carbono e oxigênio, que deve ter origem em éteres aromáticos e, principalmente, em compostos fenólicos. Esta banda é imperceptível nos carvões com alto teor de minério, mas é bastante clara no espectro de carvão North Dakota, que contém o mais alto teor de oxigênio.

Vibrações CH₂

Podem ser facilmente identificadas as bandas para este grupo metilene: 2915 cm^{-1} , estiramento assimétrico; 2845 cm^{-1} , estiramento simétrico; 1440 cm^{-1} , deformação. As estruturas mais prováveis onde estaria presente o grupo metilene seriam do tipo $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{R}_{\text{al}}$ ou $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ar}}$, onde R é um grupo hidrocarbono alifático e C_{ar} é um átomo que pertence a um anel aromático.

Vibrações C-H,

Para o grupo metila, muito menos abundante que o grupo metilene CH_2 , temos dois tipos de contribuições ao espectro de absorção: $R_{al}-\text{CH}_3$ e $R_{ar}-\text{CH}_3$. No que respeita à primeira estrutura, aparece uma pequena banda em 2950 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e outra muito fraca ao redor de 1370 cm^{-1} (deformação simétrica), sendo que a banda em 2860 cm^{-1} (estiramento simétrico), aparece apenas para alguns carvões. A banda em 1440 cm^{-1} , citada anteriormente, poderá também ter uma certa contribuição devida à deformação simétrica deste grupo metila.

Para o carvão Pennsylvania é visível uma banda fraca não resolvida em 2925 cm^{-1} (estiramento assimétrico) que é acompanhada por outra em 2960 cm^{-1} (estiramento simétrico) corresponderá a uma estrutura do tipo $R_{ar}-\text{CH}_3$ (isto pode ser observado inspecionando estas bandas quando são ampliadas).

Vibrações C=C e C=O

Em torno dos 1600 cm^{-1} aparece uma larga e intensa banda de absorção característica de quase todos os materiais carbonosos. É uma banda muito complexa, já que é a sobreposição de absorções devidas a vibrações do tipo C=C (estiramento) de origem aromática e vibrações do tipo C=O (estiramento) provenientes de vários grupos funcionais presentes no carvão e que contêm este tipo de ligação. A contribuição à absorção correspondente a cada uma das vibrações anteriores não é um assunto muito simples e será discutido posteriormente.

Nesta mesma região pode existir uma certa contribuição proveniente de H_2O . Uma parte devida à umidade absorvida pelo KBr, e uma outra a moléculas de H_2O "presas" na estrutura do carvão e que não puderam ser extraídas durante a secagem das amostras. Porém, essa contribuição não pareceu ser muito importante, pois a absorção de amostras em KBr expostas ao ar por várias horas não mostrou diferenças importantes com respeito à amostra seca na região dos 1600 cm^{-1} ; no que respeita à H_2O retida, sua quantidade deve ser muito pouca, não devendo produzir uma sensível modificação da absorção nessa região.

A frequências um pouco mais altas, existe uma protuberância situada aproximadamente em 1700 cm^{-1} e que vai diminuindo conforme aumenta o conteúdo de carbono. Aparentemente devida ao estiramento da ligação $C=O$. Como a maioria das bandas nos espectros do carvão, esta deve ser a sobreposição de vibrações provenientes de vários grupos funcionais contendo o grupo carbonila. A tentativa de identificar as estruturas, que originam a absorção, torna-se muito difícil, já que, por ser a concentração destes grupos muito baixa, a intensidade de outras bandas que ajudariam a reconhecê-los deve estar oculta, total ou parcialmente, por bandas de diferente origem situadas nas mesmas frequências. As bandas de caulinita em 3615 , 3640 e 3690 cm^{-1} também desaparecem.

O enfraquecimento na estrutura de bandas de origem orgânica iniciado em torno dos 300°C , é intensificado entre os 400°C e os 500°C , já que é nesta faixa de temperaturas que acontece a extração de uma grande quantidade de materiais voláteis devido à pirólise do carvão.

Aos 500°C , os espectros dos carvões apresentam só as bandas correspondentes ao SiO_2 (mais intensas para os carvões brasileiros com alto teor de minério) e sinais muito fracos de bandas em 1395 cm^{-1} , $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$, 1600 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} ; esta última provavelmente devida à hidratação do KBr, composto altamente higroscópico. Aos 800°C TTT a amostra resultou muito opaca à radiação infravermelha e foi preciso o uso do atenuador no feixe de referência do espectrofotômetro para a obtenção dos espectros, mesmo para concentrações abaixo de $0,4\%$ da amostra em KBr.

A absorção de fundo continuou aumentando com a TTT para todos os carvões. Aos 2000°C de TTT só foi possível a identificação de bandas muito fracas de SiO_2 nos carvões com altos conteúdos de inertes.

O comportamento dos três carvões brasileiros de alto teor de minério foi praticamente indistinguível. Para os carvões de baixo teor de minério, observou-se o mesmo tipo de mudanças com algumas diferenças de tipo quantitativo.

Vibrações O-H

A banda de absorção de grande largura centrada em torno dos 3400 cm^{-1} devida ao estiramento do grupo hidroxila O-H, é originada essencialmente em estruturas fenólicas.

Porém, também existe uma contribuição de água intersticial retida dentro de poros fechados do carvão e que não pôde ser retirada durante o processo de secagem.

O fato de esta banda ser tão larga (em geral dos 3700 cm^{-1} até os 2700 cm^{-1}), pode ser uma indicação de que existem fortes pontes de hidrogênio na estrutura do carvão. Encontrou-se que a intensidade desta banda é maior no caso do carvão North Dakota, que apresenta o maior teor de oxigênio.

Vibrações N-H

Na mesma região anterior, poder-se-ia esperar alguma contribuição à absorção por parte de vibrações de estiramento N-H, mas a concentração de nitrogênio é baixa demais, de modo que a banda correspondente deve estar facilmente obliterada pela banda, devido ao estiramento O-H.

3.3. Carvões tratados termicamente

Na figura 4 encontram-se os espectros correspondentes a um carvão de alto teor de minério submetido a várias temperaturas do tratamento térmico (TTT). A evolução da intensidade das bandas de absorção com a TTT está ilustrada na tabela 2.

Até os 250°C os espectros não mostram praticamente nenhuma mudança com respeito aos espectros dos carvões naturais. Só acontece uma pequena diminuição na banda larga em torno dos 3400 cm^{-1} devido à perda de umidade que não foi retirada a temperaturas inferiores.

Aos 300°C TTT houve um certo aumento da absorção de fundo (background) e a banda em 1440 cm^{-1} parece ter se deslocado para 1455 cm^{-1} . O que realmente pode ter acontecido foi que, com a diminuição do

Tabela 2 - Evolução das bandas de absorção do carvão Charqueadas com o tratamento térmico.

FREQUÊNCIA (cm^{-1})	Nat.	TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO ($^{\circ}\text{C}$)							
		120	300	500	800	1000	1500	2000	
690	M	M	F	MF	+	--	--	--	
745	F	F	MF	--	--	--	--	--	
775									
795	M	M	F	F	F	MF	+	--	
910									
930	M	M	F	--	--	--	--	--	
1005									
1025	M	M	M	--	--	--	--	--	
1080	I	I	I	I	I	I	M	F	
1160	F	F	F	F	F	F	F	+	
1260	MF	MF	MF	--	--	--	--	--	
1370	MF	MF	MF	MF	--	--	--	--	
1395	MF	MF	MF	MF	MF	--	--	--	
1440	F	F	+	--	--	--	--	--	
1455	--	--	F	MF	MF	--	--	--	
1605	I	I	M	M	MF	MF	+	+	
1700	F	F	F	MF	+	+	--	--	
2845									
2915	M	M	M	F	+	+	--	--	
2950	F	F	F	MF	+	--	--	--	
3400	I	M	M	F	F	+	--	--	
3615									
3640									
3690	M	M	N	--	--	--	--	--	

Nat. = natural, I = intensa, M = média, F = fraca, MF=muito fraca, + = traços.

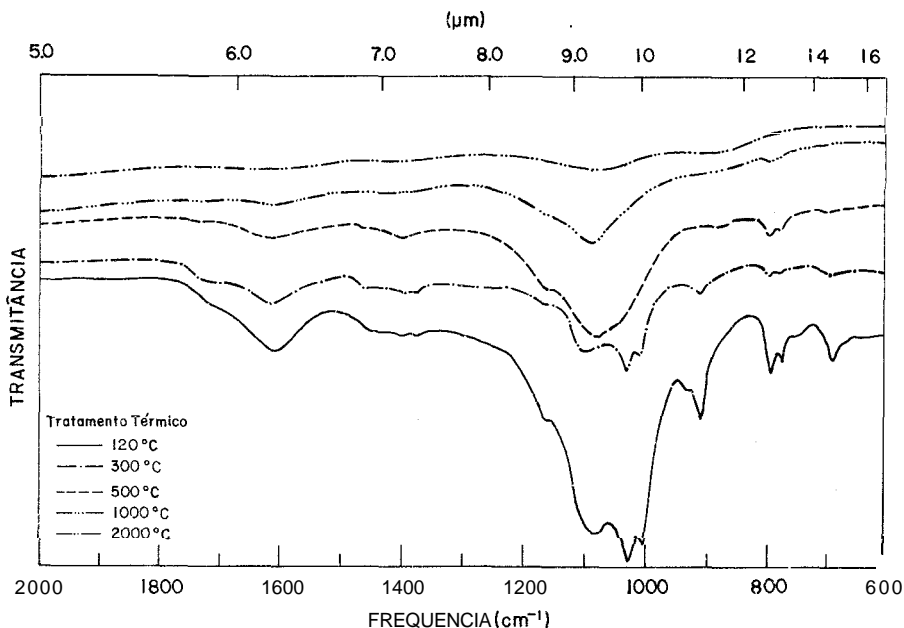


Fig.4 - Espectros de absorção para amostras de carvão Charqueadas de alto teor de minério tratados termicamente. Observe que os espectros foram colocados arbitrariamente com respeito à escala vertical para maior clareza.

material alifático com o tratamento térmico, reduziu-se a obliteração na banda de origem aromática situada em 1455 cm^{-1} . O resto do espectro permaneceu com as mesmas características anteriores.

Entre os 300°C e os 400°C observa-se uma mudança para a absorção situada entre os 600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} : em vez da estrutura de bandas da caulinita aparece a correspondente ao SiO_2 reinanescente de decomposição térmica do caulim em rnulite amorfo, sílica e H_2O , fato também observado em experiências de difração de raios-X⁶.

3.4. Determinação quantitativa da materiais minerais

A relação entre a quantidade de luz infravermelha absorvida por uma substância e a sua concentração, está dada pela lei de Beer-Lambert⁹ (também conhecida como lei de Bourger-Beer):

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-\alpha(\nu)CD}$$

onde ν é a frequência da luz, I , a intensidade do feixe incidente, I_0 a do feixe transmitido, $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção da substância, C a sua concentração e D a espessura da pastilha. Para o cálculo de I e de I_0 , foi usado o método da linha base¹⁰.

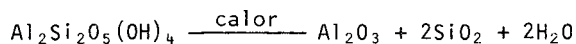
A escolha da banda de absorção adequada é muito importante; a desejável é aquela para a qual a superposição com outras seja desprezível.

A grande maioria dos materiais minerais que podem estar presentes nos carvões, têm bandas de absorção características entre os 1200 cm^{-1} e os 250 cm^{-1} . Neste trabalho; foi acessível a faixa entre os 4000 e os 600 cm^{-1} . Na região dos 1200 aos 600 cm^{-1} existe uma grande superposição entre as diferentes bandas de origem orgânica e mineral, mas, no caso do caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é possível desenvolver análises quantitativas a partir da banda em 910 cm^{-1} . Da comparação dos espectros de carvões e caulim, é evidente que a sobreposição pode ser considerada desprezível nesta frequência¹².

O valor do coeficiente de absorção do caulim em 910 cm^{-1} foi calculado a partir da absorção de uma amostra dessa substância pura, usando várias pastilhas de KBr com diferentes concentrações e verificando a consistência dos valores obtidos.

Como a concentração de carvão na pastilha era conhecida, a fração correspondente ao caulim foi facilmente determinada usando a Lei de Beer. Os resultados são listados na Tabela 3.

Se considerarmos a transformação que acontece com a caulinita quando é aquecida durante o processo de queima:



podemos ver que a fração de água despreendida na transformação é de 0.14 com respeito ao peso inicial da caulinita. Então a porcentagem de caulinita contribuindo às cinzas estará dada por:

$$\frac{\% \text{ caulim} \times (1 - 0.14)}{\% \text{ cinzas}} \times 100$$

Os resultados estão mostrados na Tabela 3 (as porcentagens de cinzas foram tomadas da Tabela 1). No caso do carvão North Dakota a concentração da caulinita é tão baixa que a medição não foi possível.

Tabela 3 - Quantidade de caulinita das amostras determinada usando a Lei de Beer-Lambert.

Carvão	% caulim b.s.	% cinzas b.s.	contribuição do caulim às cinzas, %
Iharqueadas	19.1	36.7	44.8
Candiota	25.8	44.3	50.1
Leão Butiã	23.0	37.0	53.5
Pennsylvania	2.0	5.1	33.7
Illinois nº 6	2.9	8.3	30.0

b.s. - Base seca

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. Carvões naturais

Essencialmente, todas as amostras dos carvões apresentaram características similares. Porém, as bandas de absorção apareceram com intensidades que mudam de um carvão para outro e, em alguns casos não aparecem claramente nos espectros (fig. 2).

Essas variações servem como indicadores das abundâncias relativas de certos grupos funcionais, que desta forma permitem a idealização, pelo menos parcial, das estruturas moleculares do carvão. De fato, o modelo molecular proposto por Given³ foi baseado fundamentalmente nos dados da espectroscopia infravermelha.

É importante notar que os diversos espectros da figura 2 não podem ser comparados diretamente para obter informações de tipo quantitativo sem antes considerar as proporções relativas entre a parte orgânica e a parte mineral para cada carvão. Porém, uma quantidade de dados úteis foi obtida a partir da inspeção das estruturas das bandas de absorção.

As bandas orgânicas na região dos 700 aos 900 cm^{-1} são indicativas da existência de sistemas aromáticos com diversos graus de substituição. Elas aparecem com maior intensidade para o Pennsylvania, indicando maior grau de substituição que no caso do Illinois nº 6, no qual aparecem muito fracas. Nos outros casos essas bandas não são visíveis. Nos espectros dos carvões brasileiros as intensas bandas de origem mineral impedem a identificação das anteriores.

Uma informação importante sobre a quantidade de carbono e de hidrogênio alifático pode ser obtida pela análise das bandas correspondentes aos grupos funcionais metila, CH_3 , e metileno, CH_2 .

No que respeita ao primeiro, pode-se observar da figura 1, que a banda em $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ é muito fraca para todos os carvões, com exceção do North Dakota, para o qual aparece com intensidade pouco mais acentuada, o que indica que a concentração de radicais metila em geral é muito baixa.

Para o metileno, CH_2 , as bandas em ~ 1440 , 2845 e 2915 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros com boa intensidade (sendo aparentemente um pouco menores para o Charqueadas e para o North Dakota) indicando uma alta concentração de radicais CH_2 . Por outra parte, da falta de estruturas de bandas de absorção acentuadas entre 722 e 740 e entre 1182 e 1347 cm^{-1} , pode-se concluir que os grupos CH_2 devem estar em cadeias alifáticas curtas¹⁰.

Um fato interessante é que para os grupos alifáticos CH_2 e CH uma das bandas características normalmente deve aparecer entre os 1450 e 1475 cm^{-1} , sendo que para os carvões estudados aparece em torno dos 1440 cm^{-1} . A contribuição proveniente do grupo CH_3 deve ser muito baixa e até pode não ser importante nesta região; mas no caso do grupo CH_2 , a baixa frequência da sua vibração de deformação pode ser devida à presença de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) ou de átomos de silício adjacentes ao grupo metileno¹⁰. Considerando a presença inevitável de materiais minerais contendo Si, este último caso poderia sugerir a existência de enlaces entre a parte orgânica e a parte mineral dos carvões, do que até agora não existe nenhuma confirmação.

Na mesma região anterior, uma outra contribuição em torno dos 1450 cm^{-1} poderia vir de anéis aromáticos substituídos ou de sistemas condensados de anéis.

Para os carvões Charquados e Candiota (sobretudo para o primeiro), apareceu uma banda em $\sim 1395 \text{ cm}^{-1}$ que, anteriormente não tinha sido reportada em nenhum outro carvão. Quando o Charquado foi tratado termicamente ($T=600^\circ\text{C}$) como parte do alcatrão foi obtida uma fração líquida de cor laranja; o seu espectro apresentou uma intensa banda de absorção em $\sim 1395 \text{ cm}^{-1}$ (figura 5,a) que, sem dúvida, é a mesma que apareceu no carvão (possivelmente originada em vibrações de um grupo CCH em estruturas aromáticas).

Um estudo recente de espectroscopia infravermelha em produtos obtidos da liquefação de carvões¹³ não reportou nenhuma absorção nessa frequência.

Uma outra fração desse alcatrão de aparência viscosa e de cor marrom apresentou um espectro com algumas características similares às daquelas do carvão original (figura 5,b).

Em todos os espectros dos carvões minerais apareceu uma intensa e larga banda de absorção em torno dos 1600 cm^{-1} . A assinalação da origem desta banda característica de materiais carbonosos tem sido um dos principais objetos de discussão⁴.

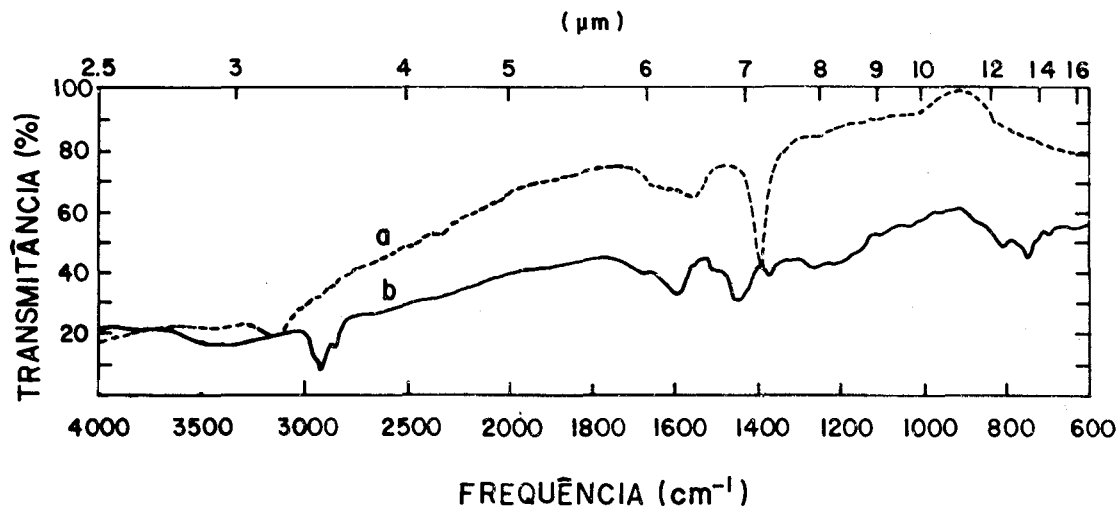


Fig.5 - Espectros de absorção de duas frações do alcatrão obtidos pela pirolise do carvão Charqueadas a uma $T \sim 600^{\circ}\text{C}$. a) Substância líquida cor de laranja; b) Substância viscosa cor marrom.

No carvão estão presentes uma grande quantidade de sistemas aromáticos. Esses sistemas apresentam várias bandas na região dos 1620 cm^{-1} aos 1440 cm^{-1} . A intensidade das bandas vai depender da sua concentração, assim como do seu grau de substituição. É importante notar que, frequentemente, para sistemas aromáticos sem substituição a banda em torno dos 1600 cm^{-1} ou é inativa como no caso do benzeno, ou é muito fraca, como acontece em inúmeros dos sistemas condensados (por exemplo: pireno, antraceno, criseno, perileno, etc.), então da absorção dos espectros dos carvões pode-se dizer que o grau de substituição é alto (em acordo com a análise feita anteriormente para a região dos 700 aos 900 cm^{-1}).

Também, pode-se dizer que a principal contribuição a essa banda provém de sistemas condensados de anéis. Isto é sugerido, considerando-se que uma banda de absorção em aproximadamente 1500 cm^{-1} , típica de ligações C-C em anéis aromáticos e já observada em materiais predecessores dos carvões¹⁴, não aparece nas amostras estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato de que, ao aumentar o grau de substituição, esta banda vai enfraquecendo¹¹ e que, ao aumentar o grau de condensação de anéis aromáticos, a banda é deslocada para frequências menores^{14,15}, até chegar a se perder na banda situada em 1440 cm^{-1} . Essa banda em 1500 cm^{-1} , apenas aparece como uma protuberância no espectro do alcatrão, constituído basicamente por compostos aromáticos.

Poderia também esperar-se uma contribuição à absorção devida a vibrações C-C provenientes de estruturas de tipo grafitico, cuja presença foi sugerida por experiências de espalhamento Raman⁵. Mas essa contribuição originada no modo E_{1u} do grupo de simetria D_{6h} e que recentes cálculos¹⁶ indicam uma frequência de 1588 cm^{-1} , não parece ser de fácil confirmação. Experiências de espectroscopia infravermelha em diversos tipos de grafites não mostraram senão um contínuo fundo de absorção devido aos elétrons π que se comportam como elétrons de condução⁷.

A participação na absorção nesta mesma região de grupos funcionais contendo oxigênio na ligação carbonila C=O, tem sido muito discutida. Se bem que a presença deste tipo de grupos funcionais no carvão é completamente comprovada, pode argumentar-se que a frequência de 1600 cm^{-1} é baixa demais para assinalar-se as vibrações do tipo C=O. Porém,

existem evidências indicando que compostos contendo este tipo de ligações podem apresentar redução nas frequências de vibração se existirem fortes pontes intramoleculares de hidrogênio¹⁰. Também, experiências com diversos tipos de hidrocarbonetos tratados termicamente para reproduzir os espectros, de absorção do carvão, apresentaram bandas em torno dos 1600 cm⁻¹ que foram identificadas como vibrações C=O¹⁸. A existência de quinonas policíclicas e de vários tipos de quelatos, poderiam ser contribuintes à absorção desta banda característica dos carvões.

Consistentemente com essas interpretações, o carvão de North Dakota, que é o que contém o maior teor de oxigênio, foi o que mostrou uma banda um pouco mais larga e mais intensa em torno dos 1600 cm⁻¹.

A frequências maiores, ao redor dos 1700 cm⁻¹, encontra-se outra banda (em forma de protuberância) que corresponde a vibrações C = O com origem diferente àquela dos 1600 cm⁻¹. Observando os espectros da fig. 2 é evidente que vai diminuindo conforme aumenta o conteúdo de carbono da amostra (maior %C para o Pennsylvania). Esta banda deve estar constituída pela sobreposição de várias absorções de estruturas diversas, contendo o radical C=O. Considerando que está centrada entre os 1670 cm⁻¹ e os 1715, poder-se-ia pensar em aldeídos aromáticos, ácidos carboxílicos e em cetonas¹⁰. Esta banda tem sido usada recentemente para estudar a oxidação do carvão em diferentes condições de estocagem e localização nas jazidas^{19,20}.

No que respeita à região restante do espectro, dos 1800 aos 4000 cm⁻¹, pode-se observar que todas as amostras apresentaram praticamente o mesmo tipo de estrutura de bandas de absorção: bandas alifáticas devidas às vibrações C-H entre os 2845 e os 2950 cm⁻¹ e a intensa banda de absorção em torno dos 3400 cm⁻¹, cuja largura é uma indicação de que existem fortes pontes de hidrogênio na estrutura molecular dos carvões. Observe-se que esta banda é mais intensa para o North Dakota e menor para o Pennsylvania, isto é, diminui conforme aumenta o "rank" do carvão.

Devido à alta aromaticidade das estruturas moleculares do carvão, era de se esperar uma banda em torno dos 3030 cm⁻¹ devida ao esti-

Tabela 4 - Relação das bandas de absorção dos carvões minerais na região infravermelha

Frequência		BANDAS ORGÂNICAS		BANDAS MINERAIS
mícrons	cm ⁻¹	TIPO DE LIGADURA	ORIGEM	
14.49	690	C-H	Anéis aromáticos mono-substituídos	Caulim SiO ₂
13.42	745	C-H	Anéis aromáticos mono-substituídos	Caulim
12.90 12.58	775 795			SiO ₂
12.34 11.63	810 860	C-H	Anéis aromáticos di-substituídos. Sistemas condensados de anéis aromáticos	
10.99 10.75 9.95	910 930 1005			Caulim
9.73	1028	C-H	Anéis aromáticos substituídos	Caulim
9.26	1080			SiO ₂
8.62	1160	C-H	Anéis aromáticos com vários graus de substituição	Caulim SiO ₂
7.93	1260	C-O	Éteres aromáticos, compostos fenólicos	
7.30	1370	C-H	R _{al} -CH ₃	

Cont. Tabela 4

Frequência		BANDAS ORGÂNICIAS		BANDAS MINERAIS
mícrons	cm ⁻¹	TIPO DE LIGADURA	ORIGEM	
7.17	1395		OCH ₂ ?	
6.94	1440	C-H	C _{ar} -CH ₂ -R _{al} C _{ar} -CH ₂ -C _{ar} R _{al} -CH ₃	
		Si-H ?	Possivelmente sistemas aromáticos com ligaduras entre a parte orgânica e a mineral	
-6.23	-1605	C=C C=O	Sistema de anéis aromáticos. Quelatos, quinonas e outras estruturas com pontes intramoieculares de hidrogênio	
-5.88	-1700	C=O	Aldéidos aromáticos, cetonas, ácidos carboxílicos	
3.51	2845	C-H	R _{al} -CH ₂	
3.43	2915			
			R _{al} -CH ₃	
3.39	2850 2925	C-H	R _{ar} -CH ₃	
3.50				
3.30	3030	C-H	Anéis aromáticos	
-2.94	-3400	O-H	OH ligado (existem fortes pontes de hidrogênio)	
2.77	3615	O-H		OH livre de caulim
2.75	3640			
2.71	3690			

rimento C-H em anéis aromáticos. Esta banda é apenas visível para o carvão Pennsylvania e muito clara no espectro do alcatrão. As causas pelas quais estas bandas não aparecem no resto dos carvões têm uma origem comum: para menor conteúdo de carbono, menor número de sistemas aromáticos e maior o número de ligações O-H, então a banda devida às poucas ligações aromáticas C-H é facilmente obliterada pela intensa banda O-H.

As bandas estreitas acima dos 3600 cm^{-1} são originárias na caulinita e são proporcionais à sua concentração do minério dos carvões.

Na tabela 4, está dada a relação de todas as bandas identificadas, assim como as respectivas assinalações.

4.2. Carvões tratados termicamente

Pode-se observar que grandes mudanças na absorção aconteceram aos 500° TTT. Uma devida transformação da caulinita em aluminossilicatos e água, aparecendo em forma predominante o espectro correspondente ao SiO_2 (figuras 3 e 4)

Outra grande mudança, o enfraquecimento das bandas de origem orgânica, foi ocasionada pela perda dos materiais voláteis (gases leves, alcatrão) com o processo da pirólise. Isto significa que a maior contribuição ao espectro de absorção vem daqueles sistemas menores que estão debilmente unidos ao "esqueleto" constituído primordialmente por átomos de carbono em arranjos hexagonais (planos aromáticos). Também observou-se um acentuado aumento na absorção de fundo. Este aumento sendo intensificado conforme era aumentada a TTT.

Devido à quebra de estruturas causada pela pirólise, as ligações livres dos carbonos de diferentes planos aromáticos se uniriam produzindo ligações cruzadas entre vários planos. Com a continuação do tratamento térmico, após a pirólise, uma grande quantidade dessas ligações cruzadas seriam removidas, dando lugar ao crescimento de estruturas gráficas, como foi observado por experiências de difração de raios-X⁶ (figura 6). Esse "processo de grafitação" seria o responsável do contínuo aumento do fundo de absorção com a TTT, já que o incremento nas dimensões das estruturas gráficas provocaria uma grande absorção de ori-

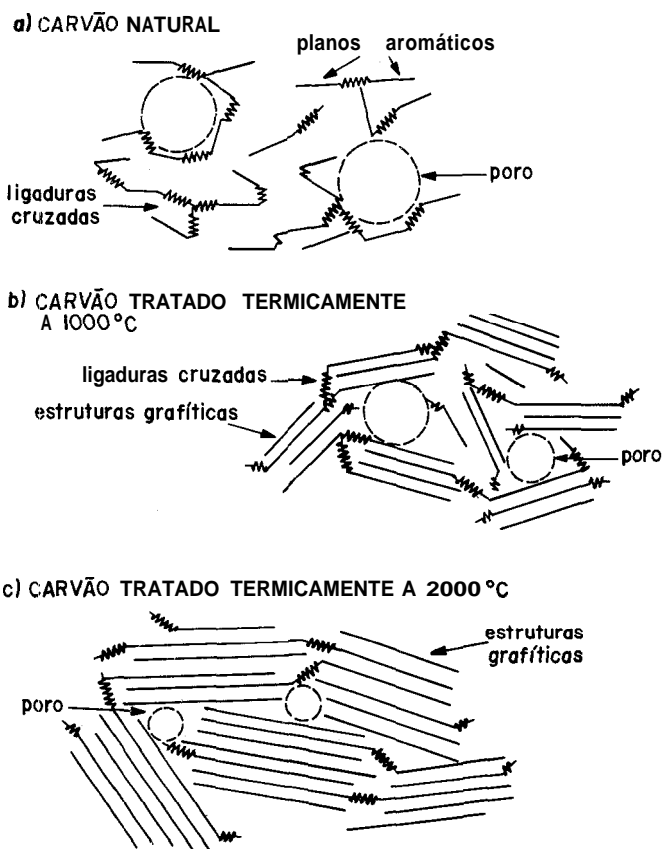


Fig.6 - Representação esquemática do processo de grafitação dos carvões minerais com o tratamento térmico.

gem eletrônica ao aumentar a quantidade de elétrons π que são não-localizados e comportam-se como cargas livres^{16,21}.

Aos 2000°C as amostras são muito opacas à radiação infravermelha, mostrando duas protuberâncias fracas de grande largura em $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$. Aquela em 1070 cm^{-1} é provável que seja originada em quantidades muito pequenas de SiO_2 que ainda permanecem no carvão; a segunda não foi identificada.

O aumento na absorção de fundo sempre foi mais acentuado no carvão Pennsylvania. Considerando que este é um carvão de alto "rank", no seu estado natural teria estruturas aromáticas pouco maiores que os outros, além de possuir baixo teor de materiais voláteis, o que facilitaria o processo de grafitação.

Depois do Pennsylvania as maiores absorções de fundo foram para o Illinois nº 6, para o North Dakota e finalmente para os carvões brasileiros. O anterior significaria que o processo de grafitização foi mais lento para os carvões brasileiros, o que estaria de acordo com os resultados obtidos pelos estudos de difração de raios-X e resistividade⁶, assim como por aqueles obtidos para o índice de refração²².

4.3, Determinação dos materiais minerais originais do carvão

Os resultados mostrados na seção 3.3 servem para ilustrar a viabilidade da aplicação da EI para a determinação qualitativa e quantitativa "in situ" dos diferentes componentes minerais presentes no carvão. Neste trabalho foram identificadas a sílica e a caulinita e, inclusive no caso desta última, foi possível realizar uma análise quantitativa.

Com a obtenção de espectros de absorção adequados que incluam a região entre 600 e os 200 cm^{-1} , poderá ser realizada a identificação de uma grande quantidade de componentes minerais e, mediante a escolha das bandas de absorção adequadas à aplicação da Lei de Beer, as quantidades desses componentes poderão ser calculadas facilmente.

O conhecimento dos componentes da parte inorgânica permitirá obter fatores de correção (particulares a cada carvão) que proporcionaram a quantidade de material mineral original a partir da medição das cinzas. Suponhamos que "parte mineral" = $\sum_x M_x$, onde vale para cada tipo de componente, assim o fator de correção r_c estará dado por

$$r_c = \frac{\text{p.mineral}}{\text{cinzas}} = \frac{\sum_x M_x}{\sum_x c_x} = \frac{\sum_x f_x c_x}{\sum_x c_x}$$

onde c_x é a quantidade de óxidos originada do componente M_x e

$$f_x = \frac{M_x}{c_x} = \frac{1}{1 - p_x}$$

com p_x sendo a fração em peso perdida pelo material ao passar ao mar em c_x .

Algumas limitações para a análise quantitativa poderão surgir quando exista mascaramento ou superposição de bandas de diferentes minerais e não seja possível a obtenção de bandas isoladas. Esses problemas podem ser superados satisfatoriamente pelo emprego de uma técnica recentemente desenvolvida para a obtenção de espectros de absorção no infravermelho: espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared). Nesta técnica os espectros obtidos pelo uso de um interferômetro acoplado a um minicomputador podem ser gravados em memória e por meio de operações computacionais um espectro pode ser somado ou subtraído de outro^{2,3}.

Assim poderão ser guardados espectros de diversas substâncias minerais com provável existência nos carvões e mediante uma calibração adequada, o fator de peso utilizado para a amplificação e redução de um determinado espectro que é subtraído daquele carvão, estará relacionado em forma precisa com a concentração dessa substância na amostra estudada.

Os autores agradecem ao professor Frederick C. Strong, da Faculdade de Tecnologia de Alimentos, pelas facilidades oferecidas para a realização das experiências e ao Dr. Raphael Tsu pela ajuda, generosa nos primeiros estágios deste trabalho. Isaac Hernández Calderón e Jesús González Hernández reconheceram o valioso apoio financeiro do CONACYT e CIEA-IPN do México. O CNPq forneceu-lhes as imprescindíveis bolsas de pós-graduação.

REFERÊNCIAS

1. Brown J.K., J. Chem. Soc., (England), 744 (1955).
2. Brown J.K., Hirsch P.B., Nature, 175, 229 (1955).
3. Given P.H., Fuel, 39, 147 (1960).
4. Lowry H.H., editor, *Chemistry of Coal Utilization*, volume suplementar, John Wiley and Sons, Inc., 1963.
5. Tsu R., Conzález-H.J., Hernández-C.I., Luengo C.A., Solid State Comm. 24, 809 (1977).

6. González-Hernández J., Hernández-Calderón I., Luengo C.A., Rev. Bras Fís., 11, 121 (1981).
7. Gluskoter H.J., Fuel, 44, 285 (1965).
8. Miller R.N., Yarzab R.F., Given P.H., Fuel, 58, 4 (1979).
9. Strong F.C., Anal. Chem., 24, 338 (1952).
10. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1964.
11. Sadtler Res. Labs., *The Standard Spectra*, Philadelphia.
12. Minerais como illita e montmorilonita, quase sempre presente nos carvões, apresentam fracas bandas de absorção nesta frequência.
13. Painter P.C., Coleman M.M., Fuel, 58, 331 (1979).
14. Kinney C.R., Doucette E. I., Nature, 182, 785 (1958).
15. Eloffson R.M., Can. Journ. Chem., 35, 926 (1957).
16. Nemanich R.J., Lucovsky J., Solin S.A., Solid State Comm., 23, 117 (1977).
17. Wallace P.R., Phys. Rev., 71, 622 (1947).
18. Friedel R.A., Appl. Opt., 2, 1109 (1963).
19. Bowman R., Freriks I.L.C., Fuel, 53, 315 (1980).
20. Painter P.C., Snyder R.W., Pearson T.E., Kwong J., Fuel, 59, 282 (1980).
21. Knetko E.A., Phys. Rev., 818, 456 (1951).
22. Hernández-Calderón I., González-Hernández J., Luengo C.A., a ser publicado.
23. Painter P.C., Coleman M.M., Jenkins R.G., Whang P.W., Walker Jr. P. L., Fuel, 57, 337 (1978).