## 5. Resultados e Discussões

### 5.1. Ensaios de Reatividade no forno combustol

Sendo que os resultados dos ensaios de reatividade são calculados tanto para amostras sem desvolatilização como desvolatilizados, primeiramente fizeram-se a comparação com a bibliografia para logo compara-lo com o carvão de capim elefante. Para a obtenção dos resultados de reatividade no forno combustol, fizeram-se duas pastilhas por cada ensaio, destas se obteve uma média e em total realizaram-se três ensaios obtendo assim três médias diferentes. Dessas três médias calculou-se a média geral que será o resultado final. O mesmo procedimento será para amostras sem desvolatilização como desvolatilizados.

Sendo os resultados experimentais (verde) obtidos nas amostras sem desvolatilização da Figura 37, fizeram-se a descrição feita acima onde a media final serviu para comparar e observar quais dos materiais tem o comportamento do mais reativo ou vice versa, e quanto próximo ficou com a bibliografia (azul), onde o comportamento destes foram os mesmos, ou seja, que a matéria prima que apresentou a maior reatividade foi o Carvão Vegetal, seguidos do Carvão Mineral, Coque Metalúrgico e por último quem apresentou a menor reatividade foi o Coque Verde de Petróleo (CVP) (descrição de maior a menor reatividade).



**Figura 37** – Comparação dos resultados da reatividade, das amostras sem desvolatilização para cada tipo de matéria prima, T: 1100°C, t: 2h, atmosfera CO<sub>2</sub>

A Figura 38 mostra os resultados da reatividade das matérias primas sem desvolatilização em atmosfera de CO2, referente ao Coque metalúrgico este evidenciou nitidamente um desempenho deste redutor quase semelhante ao carvão Mineral superior ao Coque Verde de Petróleo e bem distinto do Carvão Vegetal, pois sendo este o material mais reativo, quer dizer, que sua capacidade de gerar o gás CO é maior dos outros materiais carbonosas sendo isso porque é um carvão amorfo com uma estrutura muito porosa pois segundo Sun e Shem, (2004), eles investigaram a variação das estruturas cristalinas de diferentes coques verdes de petróleo para diferentes temperaturas de carbonização e encontraram que sobre os 800°C, as estruturas foram formadas similares à estrutura do grafite e o ordenamento do carbono da estrutura formada ficou mais ordenado com o acrescimento da temperatura de carbonização. Segundo Y. Wu et.al. (2009), o grau de grafitização do coque verde de petróleo é maior do que os carvões, especialmente para uma faixa de temperaturas acima dos 1200°C. Na medida em que o coque verde de petróleo apresente um maior ordenamento na sua estrutura, sua gasificação em presença de CO<sub>2</sub> será baixa. É por isso que o resultado do CVP possui a menor reatividade das outras matérias primas empregado na análise correspondente.

No caso da análise da nova biomassa empregada, o Carvão de Capim Elefante, em comparação com as outras materias primas, este apresenta uma reatividade muito similar ao Coque Metalúrgico, sendo maior ao CVP, distinta ao carvão mineral e muito diferente ao Carvão Vegetal.

Comparando-se as duas biomassas (Carvão Vegetal e Carvão de Capim Elefante), a diferença entre as amostras é de 21,12 %, ou seja, o Carvão Vegetal é muito mais reativo do que o Carvão de Capim Elefante que poderia está relacionado com seu o alto teor de cinzas presentes no capim elefante Tabela 15, pois no momento da gaseificação as suas cinzas poderiam dificultar a formação do gás redutor (CO). Segundo Lin et. al. (1994) a gaseificação da partícula pode ser dificultada devido às interações entre a cinza e a matéria carbonosa, formando uma camada protetora ao redor da partícula e assim atue inibindo a reatividade. Pois A. Babich et. al. (2009), viu o mesmo comportamento das cinzas sobre a superfície do coque metalúrgico atribuindo que as cinzas não permitem a correta difusão do gás com o sólido concordando também com a bibliografia do mesmo autor no livro IronMaking Textbook, 2008, pag. 272-273.

No caso do CVP comparou-se com a matéria prima carbonosa, o coque metalúrgico apresentou resultados superiores em relação ao CVP, sendo essa diferença de 11,25 %, segundo J. A Menendez, et. al. 1995 o CVP não sendo muito poroso apresenta-se uma quantidade menor de volume de microporos dificultando à difusão dos gases reativos ao interior das partículas carbonosas por tanto, dificultam dito contato gás – solido trazendo uma baixa reatividade.



**Figura 38** – Comparação da reatividade dos diferentes tipos de matérias primas das amostras sem desvolatilização, T:1100°C, t: 2h, atmosfera CO<sub>2</sub>.

A Figura 39 apresenta os resultados experimentais (vermelho) obtidos seguiu o mesmo mecanismo de obtenção da media final descrito acima, para comparar e observar quais dos materiais tem o comportamento do mais reativo ou vice versa. A matéria prima carbonosa que apresentou novamente a maior reatividade foi o Carvão Vegetal seguido do carvão mineral, coque metalúrgico e coque verde de petróleo sendo este quem obteve a menor reatividade das outras matérias primas, como também mostrou a mesma analisa a bibliografia (azul).



**Figura 39 -** Comparação dos resultados de reatividade da bibliografia (azul) com os experimentais (Vermelho) dos diferentes tipos de matérias primas das amostras desvolatilizadas.

Na Figura 40 mostram os resultados de reatividade das amostras desvolatilizadas, observou-se que a matéria carbonosa com maior reatividade foi o carvão vegetal (95,96%) emquem apresentou a menor reatividade foi o CVP, (46,77%), concluímos que a diferença de reatividade foi de quase 50%, portanto foi duplamente mais reativo o Carvão Vegetal do que o CVP, também se poderia dizer que o CVP, somente reagiu 46,77%, ou seja, o consumo do carbono fixo para formar o CO somente foi quase a metade, o que não aconteceu com o Carvão Vegetal que o consumo do carbono fixo foi quase em sua totalidade.

T. LI, et. al. 2005, a diferença do ordenamento estrutural entre o char de coque verde de petróleo e do Carvão Mineral processados em altas temperaturas

1300°C, foi analisado por XRD, onde os resultados mostraram que no momento de formar os chars das matérias, estes apresentaram um ordenamento estrutural e que no momento da gaseificação dos chars o coque verde de petróleo resultou numa menor reatividade em relação ao Carvão Mineral.

Analisando a reatividade da biomassa do Carvão de Capim Elefante, observamos que sua reatividade é quase similar ao coque metalúrgico, somente tendo uma diferença de 0,35 % e de 17,36% com respeito ao Carvão Mineral.



**Figura 40** - Comparação da reatividade dos dados experimentais dos diferentes tipos de matérias primas das amostras desvolatilizadas, T:  $1100^{\circ}$ C, t: 2 horas, atmosfera de CO<sub>2</sub>

Os resultados de reatividade da Figura 41, entre as amostras sem desvolatilização e desvolatilizados, observamos que o CVP é apresentou a menor reatividade entre as duas amostras (sem desvolatilização e desvolatilizados), onde observou se uma diferença de 19,12 %.

No caso das biomassas empregadas (Carvão de Capim Elefante e Carvão Vegetal), a diferença entre amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas é 4,73% ; 2,09% respectivamente, sendo superior a reatividade das amostras sem desvolatilização.

O comportamento nas diferenças da reatividade do coque metalúrgico é quase similar ao Carvão de Capim Elefante sendo para amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas, 12,82% e 12,87% respectivamente, e no caso do Carvão Mineral que é o segundo mais reativo depois do Carvão Vegetal possui uma diferença na reatividade entre ditas amostras de 4,73%.

Observou-se também a tendência de todas as amostras desvolatilizadas tiveram uma reatividade menor com relação às amostras sem desvolatilização, isto pode ter uma explicação, pois, aquelas matérias primas foram preparadas numa temperatura de 950°C para possa perder a matéria volátil, isto fenômeno traz como consequência o reordenamento estrutural dos materiais carbonosos por isso o decréscimo da reatividade em comparação com os materiais sem desvolatilização empregados para as análises.

LU et al. (2002), mostrou que a estrutura de chars obtidos em altas temperaturas e com baixas taxas de aquecimento foi mais ordenada, pode-se dizer que Y.WU et.al (2009) compartilha a ideia que para uma estrutura mas ordenada a reatividade decresce.

Segundo K. G. Nunez et. al. 2011; B. Feng, et. al. (2002) concordaram que no momento do aumento da temperatura para a produção do char, tem uma maior liberação de matéria volátil, essa liberação de matéria volátil faz que a sua estrutura torna-se mais estável e ordenada, diminuindo assim a reatividade ao CO<sub>2</sub>.

Observando-se também que o Carvão Vegetal, sendo o material mais reativo apresenta a menor diferença entre amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas, e no caso do CVP sendo o material menos reativo apresenta uma maior diferença entre amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas Figura 41, sendo no caso do Carvão Vegetal poderia se empregar material sem desvolatilização e desvolatilizadas como redutor, sabendo que seu comportamento na reatividade é quase similar, não se pode dizer no caso do CVP de empregar material sem desvolatilização como redutor, pois sendo de fato que este material não é muito reativo, empregar amostras desvolatilizadas faria ainda menos reativo. Empregar material de carvão de Capim Elefante é ainda precipitado posto que segundo os resultados, apresenta alta quantidade de cinzas que poderia trazer problemas no alto forno (permeabilidade) e na reatividade, e segundo a sua composição química das cinzas dependendo do material existente, por exemplo, Na e K poderia trazer problemas de encostamento nas paredes no refratário do alto forno.



**Figura 41 -** Comparação dos resultados de reatividade das amostras Sem desvolatilização e amostras desvolatilizadas para diferentes tipos de matéria prima

### 5.2. Análise Termogravimétrica

A análise dos materiais realizaram se no equipamento TGA-51H, modelo Shimadsu. Os resultados mostraram as perdidas de peso em presença de  $CO_2$  na zona isotérmica, ditos resultados são apresentados na Tabela 23.

Observamos na Tabela 23 os pesos iniciais de cada tipo matéria prima e quanto é sua perda em presença de  $CO_2$  para uma taxa de aquecimento de 50°C/min na temperatura de 1100°C, os resultados mostraram que o carvão vegetal apresentou a maior perda (39,289 mg), ou seja, sua reatividade foi maior quanto comparada com as outras matérias carbonosas (CVP, coque metalúrgico e carvão mineral e carvão de capim elefante). Por exemplo, se trabalhar a uma taxa de aquecimento menor, como pergunta, pode trazer influenza na reatividade, somente como efeito de comparação e observar seu comportamento na reatividade fizeram-se a análise da nova biomassa, carvão de capim elefante, empregando uma taxa menor (10°C/min), o resultando demonstrou maior perda de peso (24,020 mg), ou seja tornou-se mais reativo (79.154%).

Resultados	Peso da amostra	Perda de Peso Total		Perda de Peso Total
TGA	mg	mg	%	
CVP	79,89	-8,146	-10,208	
Carvão Capim Elefante	29,80	-18,881	-61,785	
Coque Metalúrgico	108,50	-9,256	-8,533	
Carvão Mineral	24,20	-8,392	-23,997	
Carvão Vegetal	44,00	-39,269	-89,614	

**Tabela 23** – Resumo dos resultados da análise Termogravimétrica (TGA). T: 1100°C, Atm: CO<sub>2</sub>, taxa: 50°C/min

Os termogramas realizados para cada tipo de material são apresentados a continuação, visando o comportamento na medida em que vai aumentando a temperatura no inicio do ensaio como na zona isotérmica. Os termogramas respectivos são apresentados:



**Figura 42** – Termogravimetria do CVP, Atmosfera de  $CO_2$ , Taxa de aquecimento 50 °C/min, t: 1100°C.



**Figura 43 -** Termogravimetria do Carvão de Capim elefante, Atmosfera de  $CO_2$ , Taxa de aquecimento 50 °C/min, T: 1100 °C



**Figura 44 -** Termogravimetria do Coque Metalúrgico, Atmosfera de CO<sub>2</sub>, Taxa de aquecimento 50 °C/min.



**Figura 45 -** Termogravimetria do Carvão Mineral, Atmosfera de CO<sub>2</sub>, Taxa de aquecimento 50 °C/min.



**Figura 46** - Termogravimetria do Carvão Vegetal, Atmosfera de CO<sub>2</sub>, Taxa de aquecimento 50 °C/min.

Todos os materiais analisados no equipamento termogravimétrico (TGA) apresentaram uma perda de peso como matéria volátil e umidade na primeira etapa na medida em que a temperatura vai aumentando sendo que alguns carvões perderam mais rapidamente a matéria volátil como é o caso das biomassas, Carvão de Capim Elefante e Carvão Vegetal, Figura 43 e 46, posto que estes provem de biomassas apresenta como componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina, pois segundo (Goldstein, 1977), observou que o comportamento térmico dos componentes da madeira: hemicelulose, celulose, componentes menos estáveis, se degradam entre as faixas das temperaturas de 225°C e 375 °C e que a lignina sendo o componente mais estável se degrada numa temperatura acima de 450 °C. pois segundo Pinheiro et. al. (2005), afirmou que para temperaturas inferiores de 375°C, o rendimento dos gases condensáveis varia em função da temperatura, devido à inestabilidade térmica dos componentes da madeira e que na decomposição irão a constituir os gases condensáveis. Acima de 450°C ele afirmou que a formação de gases condensáveis é desprezível, pois nessa temperatura a lignina tem sua máxima decomposição. S. J. Yoon 2007 ele trabalhou comparando amostras de Carvão mineral e Coque verde de petróleo (CVP) mediante o emprego do TGA e observou que o CVP começou perder peso em poucas quantidades cerca dos 400°C sendo essas perdidas relacionadas à matéria volátil e para os carvões betuminosos começam cerca da temperatura de 300°C a perder a matéria volátil.

J. Machado et. al. 2010 comparou e avaliou a reatividade ao  $CO_2$  do carvão mineral, carvão vegetal e misturas por análise TGA, onde seus resultados mostraram que o carvão vegetal apresentou a maior reatividade seguida pelo carvão mineral.

Quando chegou à temperatura desejada (1100°C), zona isotérmica de trabalho, com *hold time*: 10 minutos, observou-se nos termogramas para cada material como uma linha ponteada, que representa o inicio da análise da reatividade. O comportamento dos carvões no caso do CVP apresentou uma perda de peso em presença de CO2 em pouca quantidade (menor reatividade), Figura 42.

No caso das biomassas (Carvão Vegetal e Carvão de Capim Elefante) sua perdida de peso em presença de CO2 a partir de 1100°C é constante, ou seja, o

consumo de carbono fixo é rápido e quem perdeu maior quantidade de peso foi o Carvão Vegetal (maior reatividade) e quem perdeu menos peso foi o CVP.

O coque metalúrgico, sendo que sua análise apresentou um baixo teor de material volátil, tem pouca perdida, pois somente ele deve perder peso ao redor de 1% como matéria volátil segundo (Araujo 1997) essa quantidade perdida de material volátil seria porque o coque metalúrgico é o produto da mistura dos carvões minerais, pois na medida em que vai aumentando a temperatura vai perdendo material volátil. A sua perda no momento de chegar aos 1100°C muda, pois o consumo de carbono fixo é rápido no momento de reagir com o CO2. Figura 44

### 5.3. Aplicação dos modelos cinéticos

• Carvão Vegetal

т	Δt	Т	Р	ΔΡ
r	nin	K	mg	
0,0		298	44,00	0,00
1,5		353	43,70	0,30
3,0		423	42,25	1,45
10,0		783	40,80	1,45
15,0		1043	36,40	4,40
20,0		1273	32,90	3,50
22,3	_		30,00	_
23,0	0,70		28,80	1,20
24,0	1,70		27,30	2,70
25,0	2,70		25,80	4,20
26,0	3,70		24,00	6,00
27,0	4,70		22,50	7,50
28,0	5,70	1373	20,70	9,30
29,0	6,70		19,00	11,00
30,0	7,70		17,20	12,80
31,0	8,70		15,50	14,50
32,0	9,70		13,80	16,20
34,0	11,70		10,50	19,50
36,1	13,80		6,70	23,30

**Tabela 24 -** Resultados da análise TGA do Carvão Vegetal T:1100°C

## > Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua)

Curva da Figura 47		Dados Experimentais		
τ , min Assintota	23,0 48,0	$- d(\Delta P_t)/dt = \Delta P_t / \tau$		
t ,min	$\Delta P_{t,modelado}$	t,min	$\Delta P_{t,medido}$	$\Delta P_{t,modelado}$
0	0,0000	0,7000	1,2000	1,4389
2	3,9976	1,7000	2,7000	3,4199
4	7,6622	2,7000	4,2000	5,3166
6	11,0217	3,7000	6,0000	7,1327
8	14,1014	4,7000	7,5000	8,8714
10	16,9245	5,7000	9,3000	10,5362
12	19,5126	6,7000	11,0000	12,1302
14	21,8851	7,7000	12,8000	13,6563
16	24,0600	8,7000	14,5000	15,1175
18	26,0538	9,7000	16,2000	16,5166
20	27,8816	11,7000	19,5000	19,1386
		R <sup>2</sup> =	99,61%	-

**Tabela 25** – Resultados do Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reaçãocontinua) para o Carvão Vegetal.



**Figura 47 -** Perda de peso em função do tempo na região isotérmica do Carvão Vegetal ajustada pelo modelo de reacional corrigido, atmosfera CO<sub>2</sub>, T:1100°C

## > Modelo de reação contínua

P, inicial=	30,00	%cinzas =	1,8		
_					
Δt	ΔΡ	~	$-\ln(1 x)$	MODEL	AMENTO
min	mg	χ	-11(1-%)	κ	-ln(1–χ) <sub>mod</sub>
0,000	0,000			0,0728	
0,700	1,200	0,041	0,042	0,0594	0,0510
1,700	2,700	0,092	0,096	0,0565	0,1238
2,700	4,200	0,143	0,154	0,0570	0,1966
3,700	6,000	0,204	0,228	0,0616	0,2694
4,700	7,500	0,255	0,294	0,0625	0,3422
5,700	9,300	0,316	0,379	0,0665	0,4150
6,700	11,000	0,373	0,467	0,0698	0,4878
7,700	12,800	0,434	0,570	0,0740	0,5606
8,700	14,500	0,492	0,678	0,0779	0,6334
9,700	16,200	0,550	0,798	0,0823	0,7062
11,700	19,500	0,662	1,084	0,0927	0,8518
13,800	23,300	0,791	1,565	0,1134	1,0046
				R <sup>2</sup> =	97,18%

Tabela 26 - Resultados de ajuste do modelo de reação continua T:1100°C



**Figura 48** – Ajuste do modelo de reação continua para o Carvão Vegetal T:1100°C, atmosfera  $CO_2$ 

## > Modelo de Núcleo não Reagido

P, inicial=	30,00	%cinzas	= 1,8		
t,corr	ΔP		1/3	MODE	LAMENTO
min	mg	χ	$1 - (1 - \chi)$	κ	$1 - (1 - \chi)^{1/3}_{mod}$
0,000	0,000			0,0222	
0,700	1,200	0,041	0,014	0,0197	0,0155
1,700	2,700	0,092	0,032	0,0185	0,0377
2,700	4,200	0,143	0,050	0,0185	0,0599
3,700	6,000	0,204	0,073	0,0198	0,0821
4,700	7,500	0,255	0,093	0,0198	0,1043
5,700	9,300	0,316	0,119	0,0208	0,1266
6,700	11,000	0,373	0,144	0,0215	0,1488
7,700	12,800	0,434	0,173	0,0225	0,1710
8,700	14,500	0,492	0,202	0,0232	0,1932
9,700	16,200	0,550	0,234	0,0241	0,2154
11,700	19,500	0,662	0,303	0,0259	0,2598
13,800	23,300	0,791	0,406	0,0295	0,3064
				$R^2 =$	98,72%

Tabela 27 - Resultados de ajuste do modelo de núcleo não reagido T:1100°C



**Figura 49** - Ajuste do modelo de núcleo não reagido para o Carvão Vegetal T:1100°C, atmosfera CO<sub>2</sub>

#### Energia de Ativação

O cálculo da energia de ativação ajustada ao modelo de pseudo reacional apresenta-se como se segue. Inicialmente considera-se a diferencial:

$$-\frac{dP_t}{dt} = \frac{P_t}{\tau} \Rightarrow \frac{dQP_t}{dt} = \frac{QP_t}{\tau}$$
(20)

Sendo  $QP_t$  é o quociente da perda de peso da amostra, medida como:  $QP_t = P_o / P_t$ , onde  $P_o$  o peso inicial da amostra,  $P_t$  o peso a um certo tempo t e  $\tau$  um parâmetro de ajuste para a escala de tempo.

Integrando a diferencial vem:

$$-\int_{P_{o}}^{P_{t}} \frac{QP_{x}}{P_{x}} = -\ln QP_{x}|_{P_{o}}^{P_{t}} = -\ln \frac{P_{t}}{P_{o}} = \frac{t}{\tau}$$
(21)

Rearranjando a expressão, e nomeando  $\Delta P_t = P_o - P_t$ , vem:

$$\ln\left[1 - \frac{\Delta P_{t}}{P_{o}}\right] = -\frac{t}{\tau}$$
(22)

Ajustando o peso inicial da amostra,  $P_o$  por um parâmetro assintótico A, obtêm-se a equação usada para modelar o processo na Tabela 25:

$$\Delta P_{t} = A \left( 1 - \exp^{\frac{t}{\tau}} \right)$$
(23)

O desenvolvimento da equação (23) pode ser acompanhado em detalhes no Apêndice II.

Pelas equações (20) e (23) fica claro que, seguindo o formalismo de Arrhenius, tem-se que:

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp^{-\frac{E_a}{RT}}$$
(24)

Na equação (24) tem-se Ea: Energia de ativação (kJ/mol.K), R:constande dos gases (8,314. J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T: temperatura (Kelvin).Ou melhor:

$$-\ln\tau = -\ln\tau_{o} = -\frac{E_{a}}{RT}$$
(25)

$$-\ln\tau = \ln\frac{t}{\ln\left[1 - \frac{\Delta P_t}{A}\right]} = -\ln\tau_o - \frac{E_a}{RT}$$
(26)

Aplicando da equação (26), levanta-se a Tabela 28.

**Tabela 28** – Ajuste por Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação contínua) da equação de Arrhenius

	I	40 <sup>3</sup> /T	t	Δt	Р	ΔΡ	–In(τ <sub>obs</sub> )	–In(τ <sub>mod</sub> )
C	К	1071	min		mg		Min	
_		_	_	_	44,000		_	—
700	973,15	1,028	14,1	—	37,500		—	—
780	1053,15	0,950	15,6	1,50	36,000	8,000	2,130	2,262
860	1133,15	0,883	17,2	1,60	35,000	9,000	2,065	2,085
940	1213,15	0,824	18,9	1,70	33,700	10,300	1,974	1,932
1020	1293,15	0,773	20,5	1,60	32,400	11,600	1,779	1,798
1100	1373,15	0,728	22,3	1,80	30,000	14,000	1,677	1,679
coef Ang coef lin	2,633	36	Ea =	21,89 k	kJ/mol			
1000/T		τ						
0,0	00 ·	-0,2386						
1,2	20 2	2,92101						
R	<sup>2</sup> = 98,6%	6						
	+							
1								
IΠ(τ)	2			<u> </u>			5	
	。							
-1	2 <del> </del> 0,60			0,80 1	0³/T, K⁻¹		1,00	

**Figura 50** – Gráfico de Arrhenius ajustada ao Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua) do Carvão Vegetal

Sendo que empregou-se o mesmo modelo de ajuste para os demais materiais e de ser mais compreensível e ordenado, somente colocaremos as gráficas correspondentes para cada tipo de material, mas as tabelas correspondentes pode ser acompanhada no Apêndice I como também para a energia de ativação.



### > Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua)

**Figura 51** – Perda de peso em função do tempo ajustado pelo Modelo de reacional corrigido (pseudo reação continua), para os diferentes materiais carbonosos, T:1100°C, atmosfera CO<sub>2</sub>

Modelo de Reacional Corrigido<br/>(pseudo reação contínua)Tipo de MaterialCorrelação (R²)Carvão Vegetal0,9961Carvão Capim Elefante0,9990Coque Metalúrgico0,9901

 Tabela 29 - Resultados das Correlações segundo o modelo reacional corrigido

 (pseudo reação continua) para cada tipo de material

### Modelo de Reação Contínua

Carvão Mineral

CVP



Figura 52 - Comparação do ajuste do Modelo de reação continua para as diferentes matérias carbonosas, T:1100°C atmosfera  $CO_2$ 

0,9973

0,9947

Modelo de Reação Contínua				
Tipo de Material	Correlação (R <sup>2</sup> )			
Carvão Vegetal	0,9718			
Carvão Capim Elefante	0,9989			
Coque Metalúrgico	0,9965			
Carvão Mineral	0,9952			
CVP	0,9914			

 Tabela 30 - Resultados das Correlações segundo o modelo de reação continua

 para cada tipo de material

### Modelo de Núcleo não Reagido



**Figura 53** – Comparação dos resultados de ajuste do Modelo de núcleo não Reagido para as diferentes matérias carbonosas, T:1100°C, atmosfera CO<sub>2</sub>

	Correlações dos modelos (R <sup>2</sup> )				
Tipo de Material	Reacional Corrigido	Reação Continua	Núcleo não reagido		
Carvão Vegetal	0,9961	0,9718	0,9872		
Carvão Capim Elefante	0,9990	0,9989	0,9985		
Coque Metalúrgico	0,9901	0,9965	0,9968		
Carvão Mineral	0,9973	0,9952	0,9946		
CVP	0,9947	0,9914	0,9912		

 Tabela 31 - Resumo dos resultados das correlações dos modelos cinéticos

 empregados para cada tipo de material

O comportamento dos diferentes materiais com respeito à perdida de peso em função do tempo na zona isotérmica  $1100^{\circ}$  atmosfera de CO<sub>2</sub>, da Figura 51, observou-se que os coques (metalúrgico e de petróleo) foram os que apresentaram as menores perdidas de peso, as biomassas foram as quem perderam maior peso (Carvão Vegetal e Carvão de Capim Elefante) e o Carvão Mineral foi quem apresentou uma perdida de peso intermediário entre as biomassas e os coques, mais quem apresentou com maior pedida de peso foi o Carvão Vegetal, ou seja, teve maior consumo de carbono fixo em presença de CO<sub>2</sub>, e quem perdeu menor peso foi o coque verde de petróleo, ou seja menos reativo.

Os modelos empregados para o ajuste dos dados experimentais da análise TGA, temperatura de 1100°C, atmosfera CO<sub>2</sub> segundo a Tabela 31 todos eles apresentaram uma boa correlação onde cada modelo cinético para cada tipo de material passou de 95% o que da certeza de que os modelos escolhidos foram os corretos.

Segundo o modelo matemático reacional Corrigido (pseudo reação continua), teve boa correlação acima do 99% quanto comparado com os outros modelos convencionais descritos para cada material pois na descrição do modelo este inserta a variável (A) com o propósito de assumir as perdidas que acontecem no momento de fazer o ensaio por exemplo umidade, matéria volátil ate chegar à temperatura desejada 1100°C (zona isotérmica), sendo assim que dito modelo foi assumido para o cálculo da energia de ativação de cada tipo de material

### > Energia de Ativação

Todos os resultados das energias de ativação das outras matérias primas foram ajustadas ao Modelo de Reacional Corrigido (pseudo reação continua), com o objetivo de obter as suas energias de ativação segundo a equação de Arrhenius. Na tabela 32 observa se os resultados da energia de ativação para cada tipo de material. Os resultados dos cálculos pode se acompanhar no apêndice I

**Tabela 32** – Comparação dos resultados das Energias de Ativação dos diferentes tipos de materiais

Material	Ea,kJ/mol
Coque Metalúrgico	41,1
Coque Verde de Petróleo	40,1
Carvão Mineral	40,4
Carvão Vegetal	22,0
Capim Elefante	24,7



Figura 54 – Comparação das energias de Ativação para cada tipo de matéria carbonosa

Na comparação das energias de ativação para cada tipo de material, observamos que o coque metalúrgico, coque verde de petróleo e carvão mineral tem similar resultado, Tabela 32, e com respeito às biomassas, carvão vegetal e carvão de capim elefante, suas energias de ativação é quase a metade dos três primeiros como se vê na Figura 54.

Sabendo que a Energia de ativação é a energia inicial necessária para que uma reação aconteça, então segundo as suas energias de ativação de cada material poderia se dizer que o coque metalúrgico, coque verde de petróleo e carvão mineral, precisarem de maior energia para iniciar a formar o gás redutor (CO), ou seja, maior energia inicial para que a reação de Boudouard possa acontecer, o que não acontece com as biomassas (Carvão Vegetal e Carvão de Capim Elefante) precisam de pouca energia para começar a formar o CO.

S. J. Yoon 2007 et. al. comparou a reatividade do coque verde de petróleo e o Carvão Mineral chegando à conclusão de que o CVP é muito menos reativo do que o Carvão Mineral, tendo uma energia de ativação do CVP de 49,82 kJ/mol e para o Carvão Mineral de 39,96 kJ/mol.

### 5.4. Análise Microscópica – MEV

As análises das matérias primas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas para amostras sem desvolatilização e desvolatilizadas, com o objetivo de comparar a sua porosidade antes (virgens) e depois de reagir com o gás CO<sub>2</sub> (Boudouard).

a. Coque Verde de Petróleo

## \* Sem desvolatilização



**Figura 55** – Amostras Sem desvolatilização do Coque Verde de Petróleo a) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente.

#### Desvolatilizados



**Figura 56** – Amostras desvolatilizadas de Coque Verde de Petróleo a) e b) virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente

Sendo a análise das micrografias, Figura 55 correspondente ao Coque Verde de Petróleo (CVP) das amostras virgens (a) e (b) sem desvolatilização, observouse heterogeneidade nos tamanhos dos grãos, sendo em maior quantidade as partículas finas, Figura 55a, tais partículas apresentaram uma superfície lisa com finas e capas delgadas sobre a sua superfície, sem trincamento e pouco porosa. Figura 55b.

Segundo I. C. Popovici, (2010) observou a morfologia e estrutura do coque de petróleo, onde sobre a sua superfície o CVP apresentava a formação de finas capas cristalinas dispersas irregularmente como também poucos picos e vales em dita superfície.

Nas micrografias, c) e d) da Figura 55 correspondem às amostras reagidas com  $CO_2$  (Boudouard), observamos que estas apresentam finos trincamentos na

sua superfície com uma quantidade maior de poros, sendo estes de forma circular e alongada, tendo a aparência de forma de agulhas.

As micrografias da Figura 56 das amostras desvolatilizadas sendo a) e b) as pastilhas virgens observaram se que as partículas apresentaram irregularidades na superfície, sem presença de porosidade, mais também apresentaram finas capas delgadas tentando recobrir a maior parte da partícula carbonosa.

Na Figura 56 c) e d) (Boudouard), apresentou uma estrutura com finos e delgados trincamentos, ou que não aconteceu com as amostras sem desvolatilização que depois de reagir com o  $CO_2$  apresentou uma estrutura porosa maior como se vê na Figura 55d.

b. Carvão de Capim Elefante
 \$\$ Sem desvolatilização



**Figura 57 -** Amostras sem desvolatilização do Carvão de Capim Elefante **a**) e b) Virgens, c) e d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 600x-2000x-150x-1800x respectivamente

#### Desvolatilizados



**Figura 58** - Amostras desvolatilizadas do Carvão de Capim Elefante **a**) e **b**) Virgens, **c**) e **d**) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1000x respectivamente.

Na análise das micrografias da Figura 57 do Carvão de Capim Elefante das amostras Sem desvolatilização, observou-se uma distribuição maior das partículas finas a) e b), e com respeito a sua estrutura porosa que depois de reagir com o  $CO_2$  é mais visível Figura 57 c), mas na Figura 57 d) pode se observar a formação de pequenas esferas interligadas sobre a superfície da partícula.

Com respeito às amostras desvolatilizadas, Figura 58, do Carvão de Capim Elefante observamos que as partículas apresentaram microporosidades pouco visíveis a) e b) mas esta porosidade é mais visível depois de reagir com o  $CO_2$ (Boudouard) Figura 58 c) e d), onde os poros tem forma circular como também alongados, apresentando também finos trincamentos na superfície.

## c. Coque Metalúrgico

## \* Sem desvolatilização



**Figura 59** - Amostras sem desvolatilização do Coque Metalúrgico **a**) e **b**) Virgens, **c**) e **d**) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1000x respectivamente

#### Desvolatilizados



Figura 60 - Amostras desvolatilizadas do Coque Metalúrgico a) e b) Virgens, c) e
d) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV.
Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente

As micrografias do coque metalúrgico das amostras virgens sem desvolatilização da Figura 59 a) e b) mostraram uma distribuição das partículas finas em sua maioria, com microporos pouco visíveis na superfície dos grãos, o que não acontece com as partículas da Figura 59c que apresentaram pequenos pontos pretos na superfície podendo dizer que os microporos são mais visíveis depois de reagir com o  $CO_2$  como também à formação de pequenas esferas aglomeradas aderidas à superfície da partícula do coque metalúrgico, ao aumentar a 1800x podemos ver uma superfície mais porosa, irregular, Figura 59d. Nas micrografias das amostras desvolatilizadas da Figura 60, c) e d), boudouard, depois da gaseificação tem o comportamento de formar pequenas esferas aglomeradas sobre a superfície da partícula e com uma superfície mais porosa como se observa na Figura 60 d), que são bem diferentes das micrografias virgens desvolatilizadas da Figura 60 a) e b)

### d. Carvão Mineral

### \* Sem desvolatilização





#### \* Desvolatilizados



**Figura 62 -** Amostras desvolatilizadas do Carvão Mineral **a**) e **b**) Virgens, **c**) e **d**) Boudouard, analisada mediante Elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente

Nas micrografias das amostras sem desvolatilização virgens da Figura 61, a) e b), observou-se uma superfície irregular com presença de vales e que depois de reagir com o  $CO_2$ , Figura 61 c), apresentou pontos pretos na superfície da partícula atribuindo que são microporos e tendo a mesma tendência de se aglomerar Figura 61 d)

A porosidade da partícula vai aumentando para as amostras desvolatilizadas como se observou na Figura 62, d) onde a partícula apresenta uma maior quantidade de microporos, pontos pretos distribuídos sobre toda a superfície quando é observada para um aumento de 1800x

# d. Carvão Vegetal

## \* Sem desvolatilização



Figura 63 - Amostras sem desvolatilização do Carvão Vegetal a) e b) Virgens, c)
e d) Boudouard, analisado mediante elétrons Secundários, Voltagem 20KV.
Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente

#### \* Desvolatilizados



**Figura 64 -** Amostras desvolatilizadas do Carvão Vegetal **a**) e **b**) Virgens, **c**) e **d**) Boudouard, analisada mediante elétrons Secundários, Voltagem 20KV. Aumentos de 150x-1800x-150x-1800x respectivamente

A análise das micrografias do Carvão Vegetal das amostras sem desvolatilização da Figura 63, a) e b), observou-se uma superfície rugosa tendo a forma de cavidades que poderia ser os condutos da madeira que no momento da carbonização ela solidifica, as cavidades são parte de uma estrutura lamelar, que é característico do Carvão Vegetal.

Os poros do Carvão Vegetal apresentaram-se de forma aberta nas amostras virgens, isso pode facilitar ao ensaio de reatividade pois terá melhor contato gás – sólido, Figura 63 (b)

As micrografias da Figura 63 (c) e (d), seu comportamento é de aglomerar em maior quantidade formando pequenas esferas e juntando-se umas com outras.

A Figura 64 a) e b) mostra as micrografias das amostras desvolatilizadas, observou-se uma distribuição de partículas finas, onde os poros tiveram a tendência de estar fechados.

Nas micrografias c) e d) da Figura 64 tem o mesmo comportamento de se aglomerar as partículas depois de reagir com o gás CO<sub>2</sub>, só que a forma delas são mais alongadas e interligadas tentando recobrir uma maior quantidade de superfície da partícula.