

IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES NO ALCATRÃO DE HULHA PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS

F. D. SÁ¹, I. R. NUNES¹, R. NASCIMENTO¹, R. B. RIBEIRO¹, P. B. RIBEIRO, F. P. GUTERRES¹ e A. C. MUNIZ¹

¹ Universidade Federal do Pampa, Grupo de Pesquisa em Energia e Carboquímica
E-mail para contato: fe.dias.sa@gmail.com

RESUMO – Na busca de novas alternativas para utilização do carvão mineral, de forma mais limpa, a gaseificação se mostra com grande potencial para seu uso. O principal produto é o *syngas*, porém, há também a formação do coproduto, denominado de alcatrão de hulha, contendo Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs). O filtrado do alcatrão produzido na planta piloto de gaseificação em leito fluidizado borbulhante, da Universidade Federal do Pampa, apresentou prioritariamente água, tolueno, fenol e antraceno. A gaseificação foi conduzida a 780 °C durante duas horas, e o alcatrão foi resfriado e coletado através de uma série de dois condensadores e uma centrífuga. Em seguida foi filtrado e analisado por cromatografia gasosa (CG-FID). Os compostos identificados constituem matéria prima base da indústria química.

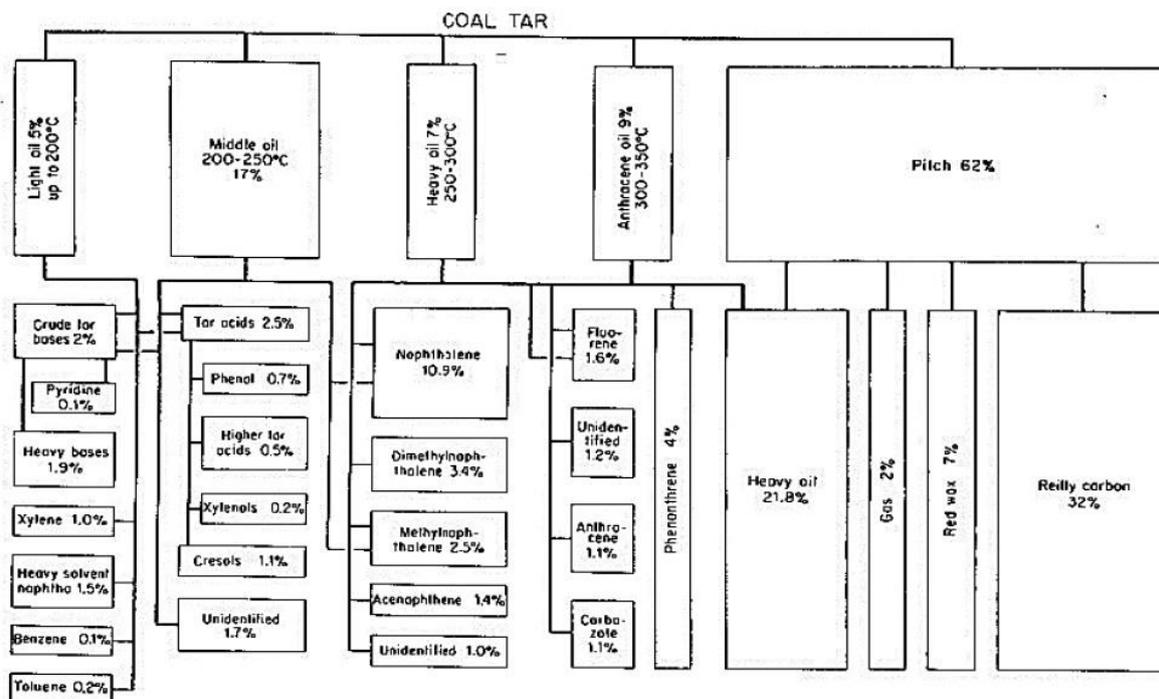
1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral consiste em um combustível fóssil, sólido e negro composto pela deposição de matéria orgânica no decorrer de milhares de anos (Aneel, 2010). Sendo uma das matérias-primas mais abundantes na região sul do Brasil, o carvão mineral é atualmente utilizado com combustível no processo de combustão direta para a produção de energia elétrica. É composto em sua maior parte por cinzas (53% b.s.), com teor de umidade de 15%. Essas características fazem com que a eficiência do processo de combustão seja comprometida. Nesse sentido, uma potencial opção para a utilização dessa matéria-prima é a gaseificação.

O processo de gaseificação é dividido em quatro etapas físico-químicas, distribuídas em: secagem ($T < 150$ °C), pirólise ou desvolatilização (150 °C $\leq T \leq 700$ °C), combustão (700 °C $\leq T \leq 1500$ °C) e a gaseificação (750 °C $\leq T \leq 1100$ °C). Essas etapas se tornam alto suficientes energeticamente, devido as reações que ocorrem, e tem como produto principal, o *syngas* (Sá, et al. 2016). Esse processo pode ser feito em diversos tipos de gaseificadores, no entanto, devido a característica do carvão nacional os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante são os mais indicados para o processo.

Na produção do *syngas*, a obtenção de coprodutos torna-se inevitável, sendo eles o alcatrão e as cinzas. O alcatrão formado é um líquido, geralmente, viscoso de cor variando do castanho ao preto, podendo apresentar odor amoniacal derivado das bases pirídicas presentes em sua composição. O alcatrão destilado a temperaturas elevadas é mais rico em hidrocarbonetos aromáticos do que parafínicos (Shreve e Brink 1980, *apud* Ribeiro 2016). Na prática, obtêm-se os destilados crus e outros produtos são derivados a partir deles. A porcentagem de rendimentos, como mostrado na Figura 1, é representada pela área dos retângulos, e são valores médios baseados no alcatrão original. Os rendimentos variam com condições diferentes e carvões diferentes dependentes da avaliação mineral de onde o carvão é originário, bem como do processo de formação do alcatrão. Como se segue, benzeno bruto e tolueno representam uma fração de óleos leves, já o fenol representa um percentual dos óleos médios e o antraceno compõe parte do óleo de antraceno, sendo esses os principais compostos encontrados na fração do alcatrão de hulha analisado nesse trabalho.

Figura 1 – Composição do alcatrão de carvão formado.



Fonte: SHREVE e BRIK, 1980.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs) são os hidrocarbonetos de maior importância ambiental devido ao seu comportamento mutagênico e carcinogênico e devem ser encontrados na fração mais densa do alcatrão, chamada de piche. São definidos como compostos orgânicos, semivoláteis, contendo dois ou mais anéis aromáticos condensados, formados por átomos de carbono e hidrogênio (Gonçalves, 2007; Lopes, 2014).

Esse trabalho teve por objetivo identificar os compostos aromáticos presentes no alcatrão de hulha originário da gaseificação do carvão mineral da jazida de Candiota-RS, através de técnica de cromatografia.

2. METODOLOGIA

2.1. Gaseificação

O processo de gaseificação inicia-se adicionando-se seis litros de areia de quartzo 40/50 e dois litros de carvão em reator fechado. Um silo de alimentação é carregado com carvão com o diâmetro de *Sauter* de aproximadamente 0,42mm. O ventilador “*plenum*” é ligado em 11Nm³/h, para iniciar o processo de fluidização e ligada a resistência para que o carvão atinja a temperatura de ignição, em aproximadamente 350 °C. A partir do ponto de ignição, o sistema de alimentação é ligado, sendo composto por parafuso transportador e válvula rotativa seguida de nova rosca sem fim com frequência constante. O parafuso transportador do silo é ajustado para 10Hz. A reação ocorre até atingir o estado estacionário. O sistema possui um sistema de separação de sólidos composto por um ciclone, válvula rotativa e tambor de coleta de cinzas leves e uma série de dois condensadores e uma centrífuga para garantir a separação de líquidos (alcatrão de hulha). A Figura 2, apresenta a planta de gaseificação do Laboratório de Energia e Carboquímica da Universidade Federal do Pampa.

Figura 2 –Gaseificador de leito fluidizado do LEC.



2.2. Cromatografia

A análise química de composição do alcatrão foi realizada em cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu modelo GC-2014 ATF/SPL. Os parâmetros para as condições de análise utilizados foram: temperatura do forno de 45 °C, com tempo de equilíbrio de 4 minutos e uma taxa de aquecimento de 4 °C/min até 280 °C ficando em equilíbrio por 5 minutos. A coluna utilizada foi uma Rtx-5, possuindo diâmetro interno de 0,25 mm e comprimento de 15 m. O gás N₂ foi usado como gás de arraste na vazão de 19 mL/min. O detector usado foi um detector de ionização por chama (FID). A Figura 3, demonstra o equipamento usado.

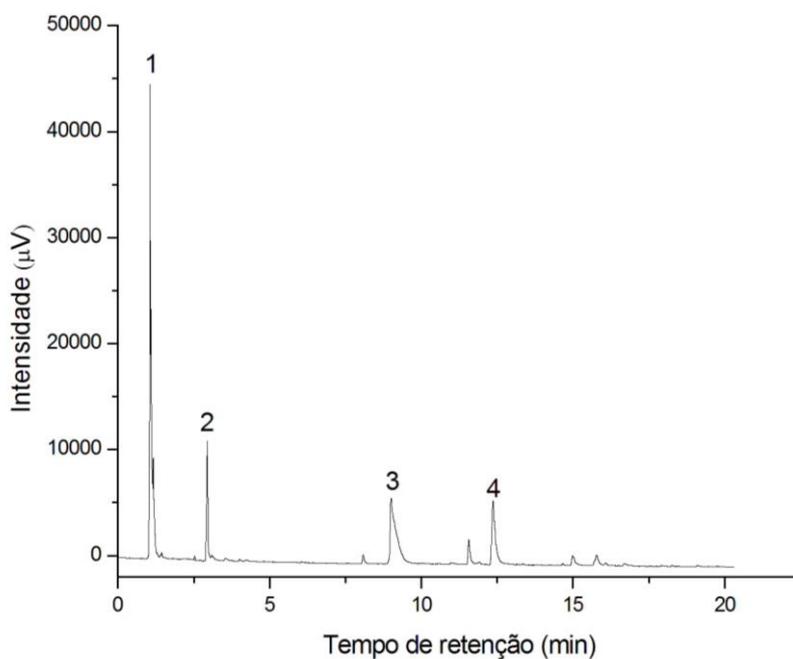
Figura 3 – Cromatógrafo gasoso Shimadzu utilizado na análise química.



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise cromatográfica, primeiramente, fez-se a filtração do alcatrão, em papel de filtro micropore, e armazenamento do filtrado em congelador a -10°C . A Figura 4, apresenta cromatograma obtido para o filtrado, em gaseificação realizada na temperatura de 780°C .

Figura 4 – Cromatograma representativo da análise realizada - (1) água, (2) tolueno, (3) fenol e (4) antraceno.



Os resultados mostrados na Figura 4, mostram maior presença de fenol no filtrado do alcatrão de hulha, concordando com o descrito por Pan et al. (2012). Segundo os autores, as alíquotas contendo tolueno, fenol e antraceno foram produzidas entre 160 e 240 °C, e não continham destilados pesados. Caramão e Do Nascimento Filho (2004), realizaram uma análise quantitativa de compostos fenólicos, presentes no alcatrão de uma fábrica de cerâmica brasileira, através de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (GC-MS), identificaram cerca de 25 fenóis nas amostras e concluíram que o alcatrão de carvão possui grandes quantidades de compostos aromáticos leves de interesse industrial. A gaseificação do carvão mineral da jazida de Candiota, contém a fração mais simples do fenol em sua composição.

Para trabalhos futuros sugere-se a realização da extração de HPAs do coque presente no alcatrão de hulha e a identificação dos compostos presentes. Também, propõe-se analisar o efeito da temperatura sobre a composição do alcatrão de hulha.

4. CONCLUSÃO

A partir da análise realizada observou-se que o processo de gaseificação, comparado à combustão, é uma alternativa de mitigação de impactos ambientais com grande potencial de emprego na região de Candiota/RS. Ademais, o coproduto líquido obtido da filtração do alcatrão de hulha, mostrou que o mesmo possui potencial de uso como matéria-prima para o desenvolvimento de outros produtos, pois é constituído por compostos básicos para a indústria química. Este trabalho possibilitou o conhecimento à cerca das características de parte do alcatrão de hulha, assim como perspectiva de aplicação deste coproduto, podendo ser amplamente utilizado para aplicação industrial na obtenção de explosivos, desinfetantes, cosméticos, resinas e polímeros, além de outros.

5. REFERÊNCIAS

- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica do Brasil. *Parte III – Fontes Não Renováveis: Carvão mineral*. 2010
- CARAMÃO, E. B.; DO NASCIMENTO FILHO, I. *Quantitative analysis of phenol and alkylphenols in Brazilian coal tar*. *Química Nova*, v. 27, n. 2, p. 193–195, 2004.
- GONÇALVES, C. K. *Pirólise e combustão de resíduos plásticos*. 74 p. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.
- LOPES, Evandro J. *Desenvolvimento de sistema de gaseificação via análise de emissões atmosféricas*. 146 p. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.
- PAN, N. et al. *Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part 1: Bulk properties and molecular compositions of distillates and basic fractions*. *Energy and Fuels*, v. 26, n. 9, p. 5719–5728, 2012.
- RIBEIRO, P. B. *Investigação de coprodutos provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS*. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2016.
- SÁ, F. D.; GUTERRES F. P.; RAUPP, I. N.; MUNIZ, A. R. C.; RODRIGUES, R. *Desenvolvimento e operação de uma planta piloto para a gaseificação do carvão mineral de*

Candiota. 8º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, Universidade Federal do Pampa, 2016.

SHREVE, R.N; BRINK Jr, J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. 4ª ed. Guanabara Koogan, S.A. Rio de Janeiro, 1980.