

METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MORFOLÓGICA DOS CARVÕES BRASILEIROS DE ALTO TEOR DE MINÉRIOS*

D.R. Arantes e C.A. Luengo

*Instituto de Física – Universidade Estadual de Campinas
13100 – Campinas (SP)*

W. May

Instituto de Física – Universidade Federal de Sta. Catarina

INTRODUÇÃO

A influência do conteúdo de minerais nos processos de transformação de carvões minerais a insumos líquidos e gasosos, é objeto de pesquisa na atualidade. Em particular, experiência de Hidrogenação Direta de amostras de carvões de alto teor de minérios mostraram, que estas, eram mais facilmente hidrogenáveis que outras amostras de carvões de baixo teor de minérios tomadas como marco de referência e tratadas em condições idênticas¹.

Não se sabe com certeza como cada característica dos carvões influe na sua reatividade durante a hidrogenação. Vários autores^{2,3} demonstraram que o maior conteúdo de minerais de uma forma geral aumenta a reatividade. No entanto não se conhece em profundidade o papel representado pelos minerais (ou alguns deles) no processamento.

O ferro é freqüentemente mencionado como um dos possíveis catalisadores do processo de hidrogenação, sendo que Gangwer e Prasad⁴ apontam que, possivelmente os compostos de ferro mais importantes na catálise seriam os óxidos, em particular a limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o óxido férrico (Fe_2O_3). Mukherjee e Chowdhury² ainda destacam que possivelmente os minerais presentes no carvão tenham uma importância, em relação à hidrogenação, superior à quantidade relativa dos diferentes macerais existentes no carvão.

Os métodos tradicionais de caracterização dos carvões⁵ foram desenvolvidos com a finalidade de responder às questões referentes ao seu emprego para o coque siderúrgico ou queima direta, isto é, valor calorífico, índice de inchamento em cadinho, poder coqueificante, etc.

Estes métodos, utilizados internacionalmente, fazem uma separação entre a análise óptica e a análise química, no sentido de que os macerais são analisados como componentes separados do conjunto que compõe o carvão, enquanto a análise química se faz do carvão em seu conjunto, abarcando todos os seus componentes.

Analisar o carvão do ângulo de seu emprego para hidrogenação direta implica na busca de dados diferentes dos citados acima, ou seja: tipo dos compostos minerais e sua distribuição, distribuição dos macerais, largura das cama-

das, etc. Dados obtidos do carvão sem transformação química anterior.

Assim, trabalhando com o carvão ao natural, procurou-se aproximar a análise óptica da análise química (micro-análise). Isto é, além de se estudar opticamente os componentes de forma particular, a análise química é feita localizada, com o auxílio de uma microsonda eletrônica e de uma microsonda iônica.

Neste trabalho é apresentado uma metodologia, complementar à chamada tradicional, que permite acrescentar informações novas sobre características importantes do ponto de vista da liquefação dos carvões brasileiros de alto teor de minérios, tais como: distribuição dos minérios (espacial, quantitativa), distribuição maceral no carvão "in natura".

Deve ser ressaltado que este trabalho não pretende resolver o problema extremamente complexo que é o conhecimento completo e detalhado dos carvões brasileiros de alto teor de minérios, o que requereria um emprego de tempo, recursos e equipamentos muito maiores.

METODOLOGIA

Para este trabalho foram utilizadas amostras de seis jazidas, três brasileiras do RS e três dos Estados Unidos. A escolha deu-se em função das amostras utilizadas nos experimentos de hidrogenação¹ serem originárias destas minas, e de se ter um conhecimento de suas propriedades básicas.

As amostras provenientes das jazidas brasileiras Candiota, Leão Butiá e Charqueadas apresentam um alto conteúdo de minérios e têm baixo "rank". As dos Estados Unidos Pennsylvania, Illinois nº 6 e North Dakota apresentam baixo conteúdo de minérios; o North Dakota tem baixo "rank" enquanto o Pennsylvania e o Illinois tem alto "rank".

As características básicas das amostras estão nas Tabelas 1 e 2.

As amostras foram escolhidas aleatoriamente da mesma batelada utilizada nos experimentos de hidrogenação.

O processo de preparação das amostras utilizado consta basicamente de duas fases:

* Parte de tese de mestrado apresentada no Instituto de Física – UNICAMP por D.R. Arantes.

- Corte e embutimento
- Desbaste e polimento

Após a escolha de pedaços brutos de carvão, determinou-se uma linha de corte perpendicular às camadas, obtendo-se com um cortador com disco de diamantes (usando álcool absoluto como lubrificante) uma superfície plana ($\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$), em um bloco de aproximadamente 1 cm^3 .

A seguir, foi embutido em resina derretida, sob pressão de 2 ton/cm^2 , o bloco obtido com o corte.

Realizou-se (se necessário) então, o desbaste com lixas de diferentes granulações (de 300 a 600). Passou-se, na sequência, ao desbaste com pasta de diamante de $7 \mu\text{m}$ sobre pano duro, de forma a evitar ondulações ou relevos acentuados.

O polimento, a última etapa, foi realizado em duas partes: primeiro com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ em pano duro e em seguida com pasta de diamante de $0,25 \mu\text{m}$ em pano macio.

Uma série de problemas podem surgir durante o processo de preparação, principalmente no caso dos carvões

de alto teor de minérios. Sua estrutura muito heterogênea, apresentando fases e regiões de diferentes durezas, provoca muitas vezes um esburacamento na superfície que se está polindo. Este problema se apresentou mais fortemente no carvão Candiota, talvez em função de possuir veios finos de macerais. Uma possível solução para evitar este esburacamento, ou trincas, seria a utilização de algum processo prévio de consolidação⁶.

Outro cuidado importante que se deve tomar é na escolha das amostras, certificar-se de que as mesmas não recebam nenhuma dose extra de umidade, para que não ocorra desfolhamento das camadas.

Nos experimentos de hidrogenação realizados na UNICAMP¹, os carvões foram moídos em uma granulação de $100 \mu\text{m}$. Desta forma, as partículas, para serem homogêneas, isto é, serem formadas de um mesmo material (por exemplo um maceral qualquer), devem ser originárias de camadas maiores ou iguais a $100 \mu\text{m}$. Portanto, a contagem de macerais deve se restringir a camadas de largura superior a esta medida. Em função de tudo isto, em vez de determinar a distribuição dos macerais da forma tradicional, dividiu-se os carvões em três regiões:

TABELA 1

Características básicas dos carvões utilizados no trabalho (da ref. (1))

Carvão	Tipo	Cinza (% bs)	Matéria volátil (% bs)	Enxofre (% bs)	Carbono (% bs)
Candiota	Sub-betuminoso	54	23	0.7	36
Charqueadas-1	Sub-betuminoso	40	21	0.65	47
Leão Butiá	Sub-betuminoso	65*	24	0.6	29
North Dakota	Linhito	10-13	56	0.8	65
Illinois-6	Sub-betuminoso	8.5-9.5	42	4.0	70
Pennsylvania	Betuminoso	5.2-6.0	62	0.85	—

* Dados de experimentos mais recentes utilizando-se a mesma técnica em amostras mais recentes parecem demonstrar que este dado não seria muito representativo da mina Leão Butiá, tendo sido obtido em torno de 35% de cinzas.

TABELA 2

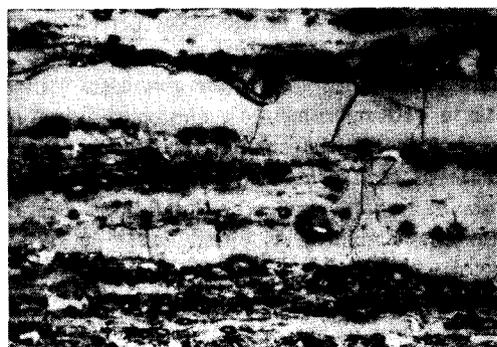
Concentrações relativas em % wt de alguns elementos encontrados nas cinzas dos carvões em estudo (da ref. (1)).

Carvão	Si	Al	Fe	k	Ca	Mg	Ti
Candiota	12.7	7.5	4.9	2.3	—	—	1.6
Charqueadas-1	7.2	5.2	2.8	1.0	4.4	—	2.5
Leão Butiá	15.1	12.9	3.7	0.6	0.5	—	1.2
Illinois-6	1.5	1.3	0.4	0.4	0.3	0.1	0.3
Pennsylvania	1.1	0.8	0.4	0.2	0.3	—	0.3
North Dakota	0.5	0.7	0.8	—	4.7	0.4	—

- Região 1: Vitrinita (VI) – camada do maceral vitrinita de largura superior a $100\mu\text{m}$ (Fig. (1.a) e (b)).
- Região 2: Inertinita (IN) – Idem à região 1 para maceral inertinita (Fig. (1.c) e (d)).
- Região 3: Mistura Organo-Mineral (MOM) – Todo o restante do carvão ainda não incluído nas outras duas regiões anteriores, isto é, os estéreis (materiais não reati-

vos no processamento: queima, coque ou liquefação), a exinita e as camadas dos dois macerais citados nas outras regiões com largura inferior a $100\mu\text{m}$ (Fig. (1.e) e (f)).

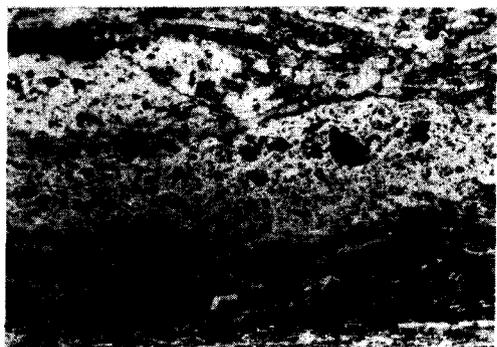
As camadas com espessura inferior a $100\mu\text{m}$ foram contadas como integrantes da região em que está contida.



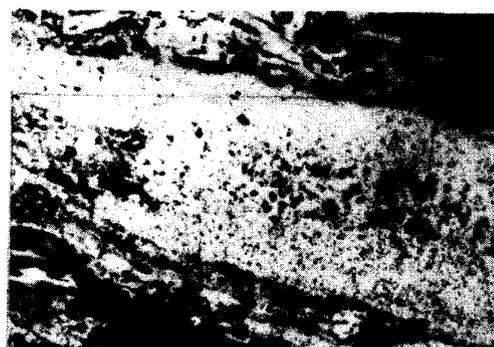
a)



b)



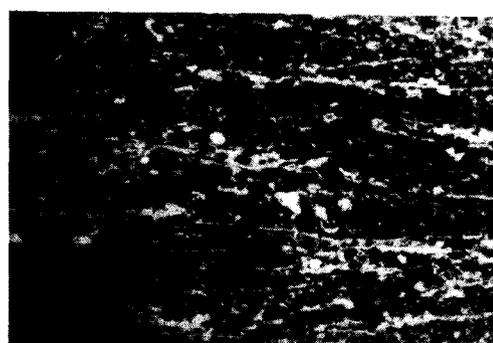
c)



d)



e)



f)

Fig. 1 – Fotografias representativas das três regiões definidas neste trabalho: a) e b) vitrinita; c) e d) inertinita; e) e f) mistura organo-mineral. As fotos são: a), c) e e) do carvão Leão Butiá; b) e d) do Carvão Charqueadas e f) do carvão Candiota.

Para calcular a percentagem volumétrica de cada uma das regiões procedeu-se da seguinte forma: com auxílio de um microscópio de luz, foi-se movimentando a amostra na direção perpendicular às camadas, medindo a espessura de cada camada com auxílio de um reticulado, e classificando-as em uma das três regiões. A seguir movia-se a amostra na direção paralela às camadas e fazia-se novas medições. Esse procedimento deve ser repetido até que se obtenha uma boa estatística.

O volume de cada região foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Vol. Região X} = \frac{\Sigma \text{ espessura das camadas da região X}}{\text{distância total percorrida na direção perpendicular}}$$

Assim, cada medição percorrendo a amostra no sentido perpendicular, fornecia um valor percentual do volume de cada uma das regiões. Para obter-se o volume médio geral da região X, bastava, portanto, fazer uma média aritmética do volume da região X obtido em cada caminhamento perpendicular.

A percentagem de uma região desta forma é volumétrica, em função das regiões formarem camadas na profundidade da amostra analisada (~ 1 cm), como ficou demonstrado em diversas amostras nas quais fez-se um corte perpendicular ao primeiro e perpendicular também às camadas. Na Fig. 2 pode-se ver com maior clareza o procedimento.

Para determinar a composição elementar das diferentes regiões, bem como estabelecer a distribuição de elementos julgados importantes, utilizou-se uma microsonda eletrô-

nica^{7,8,9}, permitindo a detecção de elementos cujos números atômicos fossem maiores que 11.

As amostras utilizadas na análise com a microsonda eletrônica são as mesmas analisadas (e fotografadas) com o microscópio óptico, cobertas agora com um filme de ouro evaporado, de aproximadamente 150 Å, para solucionar problema de condutividade.

De início fez-se uma série de diagramas de espectrômetro de algumas regiões ou inclusões características. A partir destes diagramas determinou-se os elementos mais comumente encontrados nos carvões.

Para determinar a distribuição elementar fixou-se os espectrômetros das microsondas na linha dos elementos a serem pesquisados e moveu-se a amostra com velocidade constante (10 microns/min), enquanto foi-se registrando a distribuição espacial em um registrador de pena, e acumulou-se as contagens. Os caminhamentos foram realizados no interior de regiões bem definidas. Desta forma tinha-se separadamente, as distribuições de cada região, e, portanto, de todo o carvão. Estes caminhamentos foram realizados em uma extensão de 500 μm em cada região.

Fez-se ainda análise dos pós, prensados e cobertos com um filme de 150 Å de ouro, dos carvões Leão Butiá, Charqueadas-1 e Candiota para se obter concentrações totais médias de alguns elementos julgados mais importantes.

Com a intenção de realizar uma análise qualitativa mais completa, isto é, determinar os elementos de n^o atômico menor que 12 e elementos em baixa concentração (a nível de traços), utilizou-se uma microsonda iônica^{7,8,9}. Em amostras cobertas com um filme de ouro de 150 Å, foram

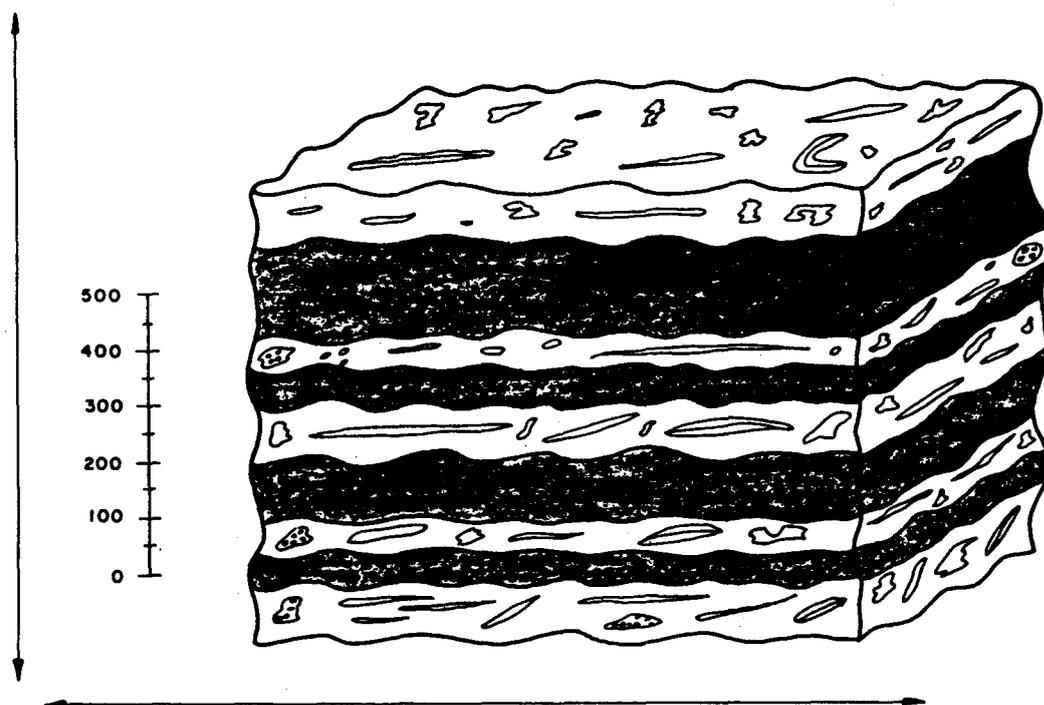


Fig. 2 — Esquema de representação do método de análise ótica.

feitos diversos "diagramas de massa" das diferentes regiões e inclusões, consideradas características. Para isso usou-se um feixe de aproximadamente $30\mu\text{m}$ de diâmetro, um potencial de aceleração de 20 kV e íons de O_2^+ . Antes de realizar os "diagramas de massa" deixou-se o feixe "limpar" o filme de ouro e algumas camadas atômicas mais próximas à superfície para eliminar possível contaminação e/ou oxidação anterior à colocação do filme de ouro.

RESULTADOS

A partir das fotos sequenciais, obteve-se, além de camadas representativas de cada região, uma visão geral de cada carvão em seu conjunto. Isto permitiu fazer uma primeira diferenciação, grosseira, da forma em que se distribuem a matéria orgânica e os minerais entre os carvões de baixo teor de minérios e os de alto teor de minérios.

Nos carvões de baixo teor de minérios, usados como referência, a matéria orgânica constitui entre 80 a 90% do total do carvão, portanto, como não poderia deixar de ser, ela praticamente constitui o carvão, distribuindo-se de maneira muito uniforme.

Os minerais se apresentam na forma de inclusões ou em forma de veios mais ou menos finos (inferiores a $20\mu\text{m}$), ou ainda misturados com a matéria orgânica por todo carvão. A Fig. (3.b) caracteriza bem a descrição acima.

Nos carvões de alto teor de minérios (em torno de 50% de minérios e 50% de orgânicos, no caso dos três brasileiros analisados) a matéria orgânica apresenta-se em camadas de diversas espessuras ou em veios finos de macerais, normalmente de um só tipo. Entre as camadas existe uma espécie de mistura de material orgânico e minérios (correspondendo à "mistura organo-mineral"). Na fotomontagem da Fig. (3.a) pode-se ver com mais facilidade a descrição dada acima.

Utilizando o método óptico descrito anteriormente obteve-se distribuição volumétrica média das três regiões definidas para os três carvões de alto teor de minérios apresentada na Tabela 3.

As principais inclusões detectadas nos carvões de alto teor de minérios foram a pirita e o quartzo. As piritas apresentam-se em menores quantidades e/ou em dimensões inferiores, tomando como parâmetro as piritas dos carvões de baixo teor de minérios usados como referência. O quartzo normalmente se apresenta nas camadas de mistura organo-mineral em dimensões maiores que nas outras regiões enquanto que a pirita se apresenta indistintamente por todo o carvão.

Microanálise Química

A partir dos diagramas das principais inclusões e regiões determinou-se os elementos mais comuns presentes nos carvões de alto teor de minérios, detectáveis na microsonda (número atômico maior que 11), são eles: Si, Al, S, Fe, Ti e

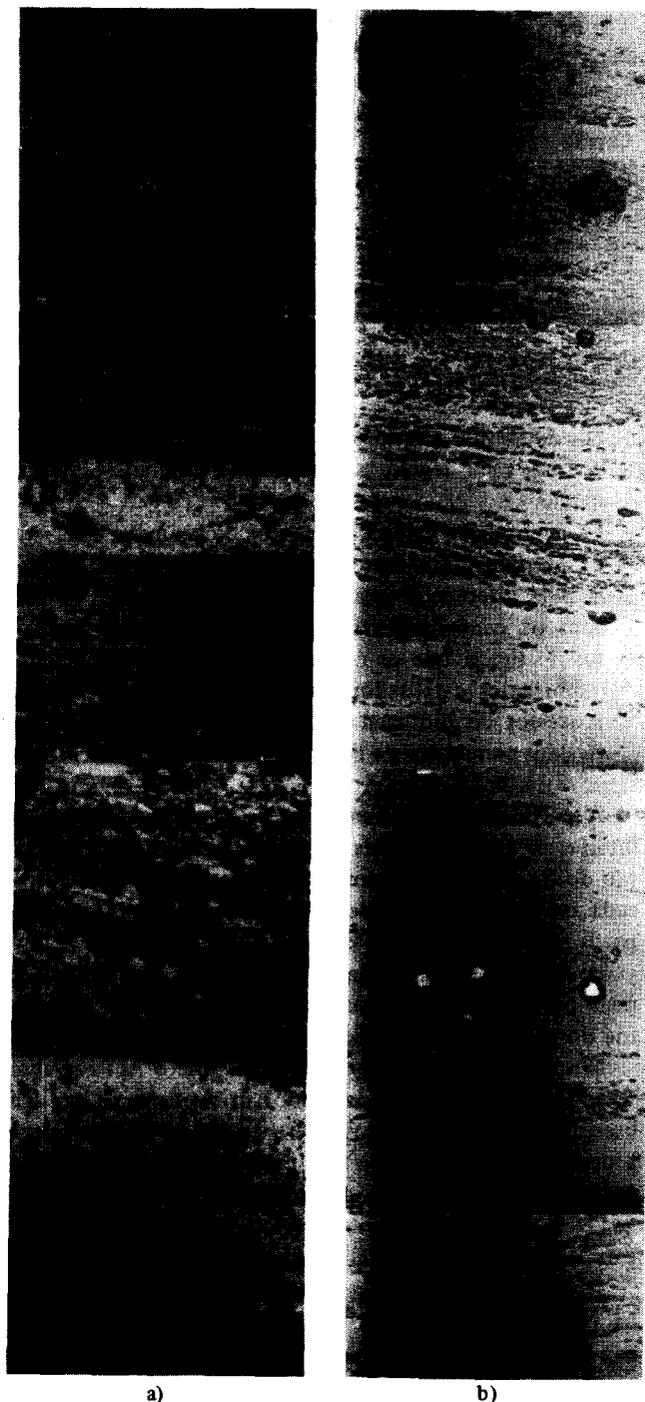


Fig. 3 - Fotomontagem representativas para os carvões de alto teor de minérios brasileiros (carvão Leão Butiá) a) e para os carvões de baixo teor de minérios (carvão Pennsylvania) b).

Ca. Vez por outra, mostra-se presente Mg, K, P, Mn. Estes elementos apresentam-se indistintamente, falando do ponto de vista qualitativo, nos três carvões brasileiros.

Com base nestes diagramas e em trabalhos que tratam sobre o papel dos minerais na hidrogenação^{1,2,3,4} escolheu-se quatro elementos para serem examinados nos caminhamentos:

TABELA 3

Distribuição volumétrica das três regiões, segundo o modelo proposto neste trabalho, para os três carvões brasileiros e alto teor de minérios

Carvão	Vitrinita	Inertinita	Mistura Organo-Mineral
Candiota	12.6	17.8	70.2
Leão Butiá	27.0	19.8	53.2
Charqueadas-1	39.7	3.8	56.5

- Si e Al, devido a se apresentarem em diferentes quantidades em cada região, servindo para diferenciá-la facilmente.
- Fe, em função dos experimentos de hidrogenação⁴ que o apontam como um possível catalisador das reações.
- S, para diferenciar qualitativamente, nos perfis obtidos com os caminhamentos, a pirita dos outros compostos de Fe, já que os óxidos são possivelmente os mais importantes catalisadores de reação intermediárias nos processos de hidrogenação⁴ e uma das formas prováveis dos compostos de Fe existentes nos carvões.

A partir dos caminhamentos paralelos às camadas, no interior de regiões definidas, obteve-se os perfis de distribuição do Si, S e Fe, bem como as concentrações relativas de cada um nas três diferentes regiões de cada amostra. Estes perfis podem ser vistos na Figura 4.

Pode-se diferenciar qualitativamente as piritas dos demais compostos de Fe: as piritas correspondem aos pontos do gráfico onde os picos de Fe e S aparecem juntos.

Nos perfis de Al e Si pode-se notar que o Al só se apresenta junto do Si, nunca isolado. Isto confirma outras análises, utilizando-se métodos diferentes, onde se determinou a presença de caulim, e indica também que o Al existente no carvão está na forma de caulim, na sua quase totalidade. O Si apresenta-se também sem o Al, provavelmente na forma de quartzo, "dopado" ou não com outros elementos.

A distribuição do Fe mostra que ele não está dissolvido na matéria orgânica, mas formando partículas de pequenas dimensões, (poucos micrômetros), e estas partículas estão distribuídas por todas as regiões.

O S apresenta-se tanto dissolvido nas regiões, quanto na forma de pirita.

Quanto à diferença entre as regiões obteve-se o seguinte:

- A presença das partículas de compostos de Fe é em ordem crescente nas regiões: vitrinita, inertinita e mistura organo-mineral.
- Os minerais em geral, cuja presença é indicada pela existência de Si, seguem a mesma ordem dada acima para o Fe.
- Nas regiões vitrinita e inertinita os minerais apresentam-se na forma de inclusões, isto se pode ver nos perfis onde os picos se mostram isolados (Fig. 4 b), c). Enquanto que na região organo-mineral a distribuição de minérios é diferenciada mas contínua (Fig. 4 a)).

O enxofre, nas regiões vitrinita e inertinita, está presente, na sua maioria, dissolvido nos macerais, portanto enxofre orgânico, o restante, enxofre inorgânico, forma piritas que são em pequeno número, e de dimensões inferiores quando comparadas com as dos carvões de baixo teor de minério usados como referência.

Além destes resultados qualitativos obtidos dos perfis, acumulando as contagens durante o caminhamento, obteve-se os valores das concentrações relativas dos três elementos estudados para cada região. Eles estão na Tabela 4.

Os resultados obtidos a partir do pó de carvão prensado e coberto com ouro estão colocados na Tabela 5.

Dos diagramas de massa obtidos com a microsonda iônica escolheu-se quatro representativos que estão colocados na Figura 5.

Como se pode ver neste diagrama os elementos encontrados comumente nos carvões são H, Li, C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe. Vez por outra apresentam-se Mn e V. Também se pode ver que a maioria deles se repete nas três regiões. Portanto a diferenciação entre as regiões e entre carvões, é fundamentalmente a variação quantitativa dos elementos.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Através das fotos e das observações no microscópio óptico conseguiu-se obter uma caracterização do carvão, bem como de suas partes.

A distribuição volumétrica das três regiões definidas neste trabalho, vitrinita, inertinita e mistura organo-mineral, pode, com certos cuidados, ser comparada a dados de outros trabalhos de petrografia dos mesmos carvões^{6,10,11,12}.

Em primeiro lugar notou-se uma grande variação dos dados da bibliografia para um mesmo carvão. Esta variação talvez possa ser explicada pela variação das características petrográficas do carvão à medida que a mina é explorada¹¹, ou por problemas no método de flutuação usado para separação dos estéreis¹³.

Comparando-se os dados bibliográficos^{6,10,11,12} aos obtidos neste trabalho, colocados na Tabela 3, pode-se notar que a principal diferença está na percentagem de vitrinita presente nos carvões, diferença que é particularmente grande para o Candiota. Esta diferença e uma grande parte das outras pode ser explicada pelos diferentes tipos de análise. Não se deve esquecer que uma região para ser

TABELA 4

Concentrações médias relativas para o Si, Fe e S em cada uma das regiões definidas e para cada carvão brasileiro

	Candiota			Charqueadas-1			Leão Butiá		
	VI	IN	MON	VI	IN	MON	VI	IN	MON
Silício	0.1	1.0	19.5	0.2	1.2	10.5	0.2	1.8	15.4
Enxofre	1.0	0.5	0.5	1.2	1.3	0.6	0.7	0.1	0.3
Ferro	0.2	0.2	1.2	0.2	0.5	0.8	0.1	0.4	0.4

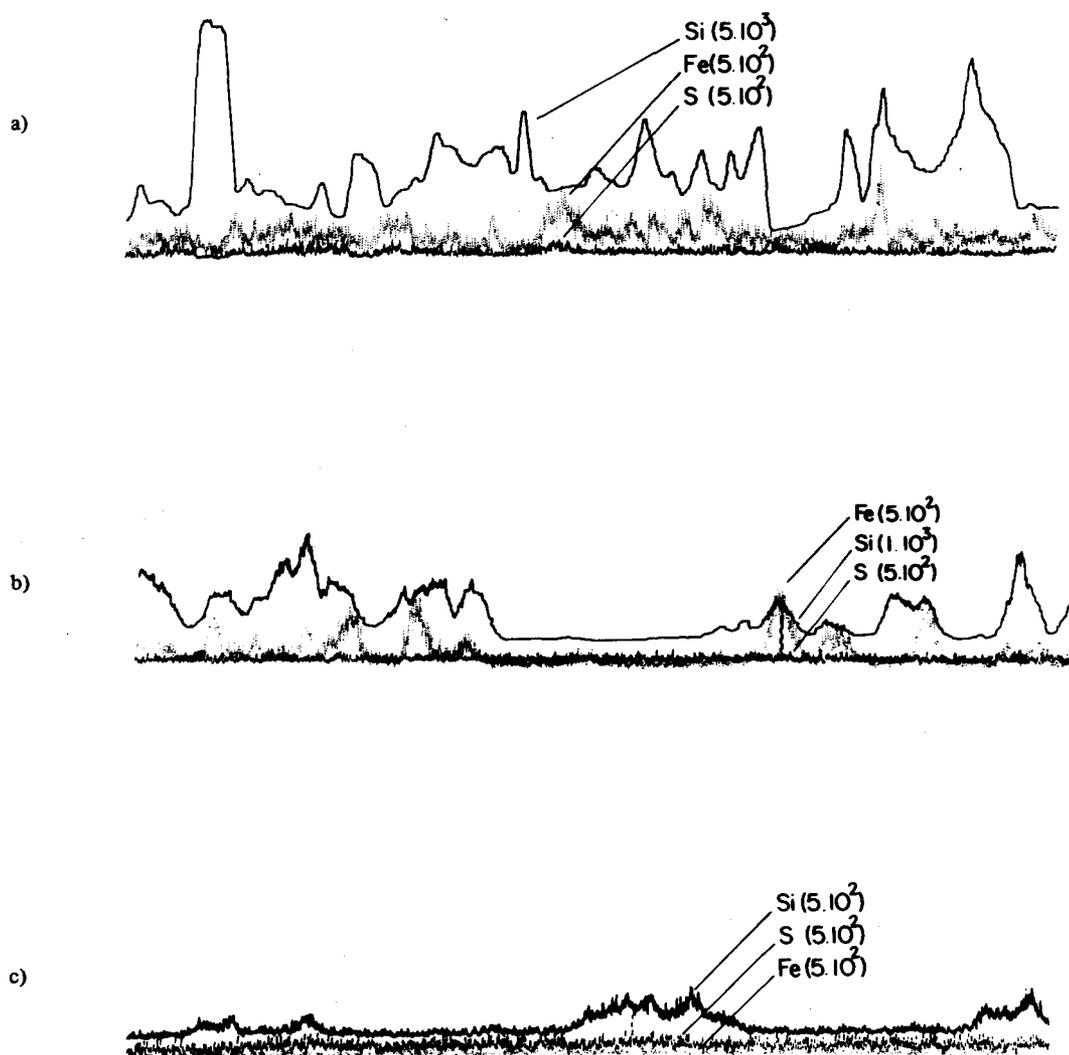


Fig. 4 - Perfis característicos do carvão Leão Butiá, obtidos com os caminhamentos dentro de regiões bem definidas: a) região mistura orgânico-mineral; b) região inertinita; c) região vitrinita.

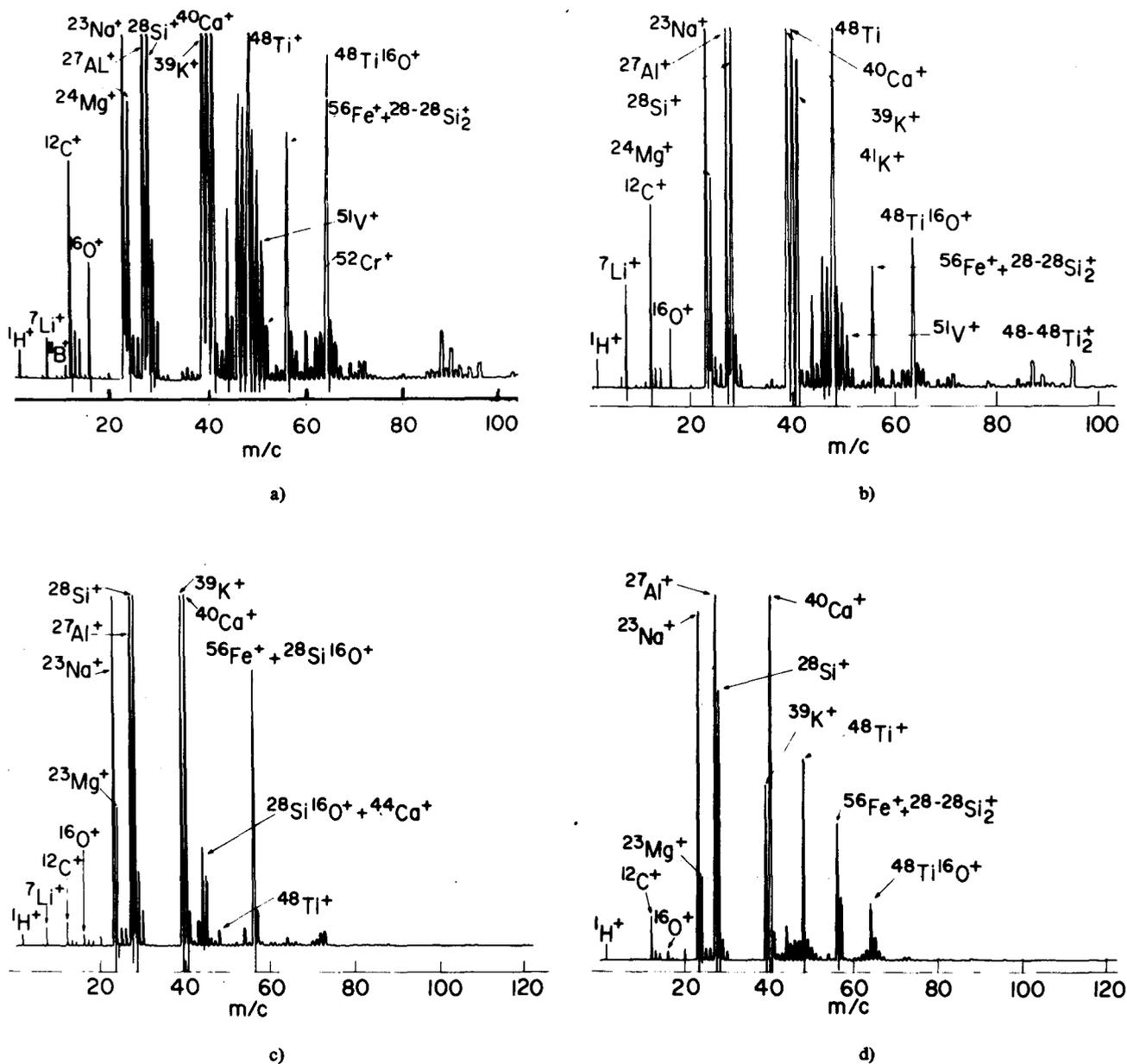


Fig. 5 — Diagramas de massa representativos para algumas regiões dos três carvões brasileiros de alto teor de cinzas. a) região vitrinita no carvão Candiota; b) região inertinita no carvão Candiota; c) região vitrinita no carvão Leão Butiá; d) região inertinita no carvão Leão Butiá.

TABELA 5

Concentrações médias relativas para o Si, Al, Fe e S obtidas da análise do pó dos carvões com a microsonda eletrônica

	Si	Al	Fe	S
Candiota	16.9	11.2	2.3	0.6
Charqueadas-1	20.4	17.2	3.3	1.0
Leão Butiá	9.8	12.6	1.0	0.5
Pennsylvania	0.4	0.3	0.1	1.4

classificada como tal, segundo a metodologia deste trabalho, deve ter as dimensões acima de $100\mu\text{m}$ na largura, o que implica que uma parcela dos macerais formando veios finos da ordem de $30\mu\text{m}$, ou aglomerados pequenos são contados como parte integrante da região em que estão localizados, que é normalmente a mistura organo-mineral. No caso do Candiota a existência de uma quantidade grande de veios finos de vitrinita, explica a grande diferença (um fator entre 15 a 25%).

Algumas outras informações se poderia obter das amostras utilizando a microscopia óptica, tais como: distribuição de largura das camadas e a distribuição espacial das camadas; distribuição espacial das inclusões e outros dados

que são importantes para o estudo da formação dos carvões. Poder-se-ia fazer também, é claro, um estudo estatístico mais completo e de maior precisão dos macerais do carvão, no entanto, uma análise petrográfica mais detalhada, pode tropeçar nas limitações colocadas pelo grau de perfeição das superfícies polidas através da nossa metodologia, que talvez não seja suficientemente boa para isto.

Microanálise Química

A análise microquímica do carvão ao natural possibilita a análise dos elementos em seus compostos originais sem nenhum tipo de transformação química, o que representa uma vantagem muito importante frente ao processo normal de análise dos minerais contidos nos carvões, que se faz mediante sua queima e posteriormente análise das cinzas. Isto pode ser visto em particular para os casos do caulim e quartzo, da pirita e os óxidos de ferro.

O silício apresenta-se no carvão em diversas formas principalmente em duas: caulim e quartzo. Quando se faz a análise das cinzas não mais se detecta o caulim, pois este, no processo de queima, se transforma em Al_2O_3 , SiO_2 e vapor d'água, tornando-se assim praticamente impossível separar quanto do silício estava compondo o caulim, do silício na forma de quartzo. O mesmo acontece para o ferro que, normalmente, nos carvões, forma compostos piriticos ou óxidos. Após a queima, todo o ferro está na forma de óxido e o enxofre sai na forma de gás. Assim, não se pode separar o ferro piritico do ferro óxido (ou outras formas), bem como o S inorgânico do enxofre orgânico (dissolvido nos macerais orgânicos). A mesma situação pode ser estendida para a maioria dos elementos (compostos).

Outra vantagem desta metodologia é a possibilidade do estudo da distribuição elementar na escala de microns (e muitas vezes através destes a distribuição dos compostos minerais), com o que se pode obter uma série de parâmetros importantes: se os minerais estão concentrados numa região, como estão distribuídos dentro de cada região, se os elementos estão formando compostos na forma de inclusões ou dissolvidos na matriz, tamanho médio das inclusões, etc. O que não é possível no caso de emprego da análise das cinzas onde o carvão não possui nem mesmo estrutura física, sendo que a informação que se obtém se refere ao conteúdo total dos elementos no carvão como um todo. Esta informação também é obtida através da análise microquímica, só que parceladamente (por região), quanto do carvão total, sem problemas de perdas no processo de queima. Desta forma, com certo cuidado, pode-se comparar os dados obtidos por nós, exposto na Tabela 5 com os dados da bibliografia.

Para discutir as diferenças deve-se considerar uma série de fatores. Em primeiro lugar, os processos de análise diferem num ponto fundamental, os dados obtidos na literatura foram coletados com processos de análise de macro-volume, enquanto os coletados neste trabalho são de micro-volumes, o que, no caso de substâncias heterogêneas, pode acarretar grandes diferenças¹⁴. Outro problema é a dificuldade de se realizar as correções necessárias, próprias às análises com microsonda eletrônica, devido à heterogeneidade da matriz. Por fim, uma razão que afeta, tanto os dados obtidos

quanto os da bibliografia, é a grande variação na composição do carvão à medida que a minha é explorada, o que acarreta a necessidade de se estabelecer um bom processo estatístico, que é onde acredita-se estar a maior fonte de erros.

A utilização da microsonda iônica neste trabalho se limitou à análise quantitativa, devido à alta complexidade da amostra. A resposta de um elemento ao bombardeamento iônico, isto é, a intensidade de produção de íons da amostra, é uma função de diversos fatores: a matriz, o elemento que se analisa e a polaridade do íon arrancado. Desta forma em geral é complexa a análise quantitativa com a microsonda iônica, exigindo a montagem de padrões muito próximos à amostra analisada.

Assim, o trabalho com a microsonda iônica se limitou à detecção de elementos em determinadas regiões, fases ou inclusões dos carvões. No entanto, sua utilização é muito importante, porque permite a detecção de elementos leves que não são detectados pela microsonda eletrônica (n^o atômico menor que 12), bem como, em função de sua alta sensibilidade, a detecção de elementos traços^{7,15}.

Uma limitação deste método julgada importante é que não detecta-se diretamente os compostos e sim os elementos na proporção que os compõem. Esta limitação não é facilmente contornável, mas pode ser minorada, tendo-se uma relação de compostos mais comuns encontrados nos carvões, obtidos por outros meios de análise com raio-X ou espectroscopia de infravermelho. A partir deste conhecimento prévio e obtendo-se proporção dos elementos constituintes através da microanálise, pode-se determinar na maioria das vezes qual é o composto.

Não é do escopo deste trabalho uma análise dos fatores que seriam responsáveis pela maior conversão dos 3 carvões brasileiros de alto teor de minérios citada na introdução. No entanto vale ser ressaltado que a nova metodologia proposta permitiu uma primeira discussão sobre estes fatores⁷, mostrando-se capaz de cumprir sua finalidade, ou seja, fornecer os dados necessários para uma compreensão mais profunda sobre o processo de conversão.

Referências

- ¹ R.B. Peel, J.S.V. Díaz and C.A. Luengo, *Fuel*, **58**, 298, (1979).
- ² D.K. Mukherjee and P.B. Chowdhury, *Fuel*, **55**, 4, (1976).
- ³ D. Gray, *Fuel*, **57**, 213, (1978).
- ⁴ T.E. Gangwer and H. Prasad, *Fuel*, **58**, 577, (1979).
- ⁵ H.H. Lowry, ed., "Chemistry of Coal Utilization", John Wiley and Sons, vol. suplementar p. 91-158, 1963, New York.
- ⁶ J. Nahuys, *Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul*, **38**, (1966).
- ⁷ D.R. Arantes, Tese de Mestrado no Inst. de Física da UNICAMP (1981) (não publicada).
- ⁸ M.J. Mundim e C.A. Coutinho, XXX Congresso da ABM, (1975).
- ⁹ A.L. Albee e L. Ray, *Analytical Chemistry*, **42**, 1408, (1970).

- ¹⁰ J. Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **40**, (1966).
¹¹ J. Nahuys, B. Alpern, J.P. Ybert, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **46**, (1968).
¹² J. Nahuys, M.R. de S. Câmara, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **59**, (1972).
¹³ C.A. Bortoluzzi, B.C. Bittencourt e J. Nahuys, Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, **58**, (1971).
¹⁴ P. Duncumb, P.K. Shields-Mason and C. da Casa, Vth Intern. Cong. on X-Ray Optics and Microanalysis, Spring-Verlag, p. 146-150, 171, 1968, Berlin-Heidelberg.
¹⁵ D.R. Arantes, C.A. Luengo and W. May, IIIth Int. Cong. of Carbon, p. 250-252, 461, (1980).

ARTIGO

¹³C NMR AND STEREOCHEMISTRY OF 1- β -PHENYLETHYLCYCLOHEXANOL DERIVATIVES OBTAINED BY SYNTHESIS*

Octavio A.C. Antunes**

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Cidade Universitária, 21910 – Rio de Janeiro (RJ)

Roderick A. Barnes

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

R. Braz Filho

Departamento de Química – Universidade Rural do Rio de Janeiro

ABSTRACT

1- β -Phenylethylcyclohexanol derivatives substituted in position 2 have been synthesized and analyzed by ¹³C-NMR spectroscopy. Their stereochemistry have been considered as *cis* (hydroxyl in C-1 and substituent in C-2) which is in agreement with the pertinent literature. Derivatives obtained were 2- β -phenylethyl-2-allylcyclohexanol, 1- β -phenylethyl-2-methylcyclohexanol, 7a- β -phenylethylperhydrobenzo(b)furan, and 1- β -phenylethyl-2- β -hydroxyethylcyclohexanol.

Tem sido descrito na literatura que a reação de Grignard é estereoespecífica¹, sendo que o produto da reação com cetonas substituídas na posição 2 deve apresentar estereoquímica *cis* (hidroxila e substituinte), quando a reação é efetuada em éter etílico.

Como parte de nosso trabalho na síntese de 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octaidrofenantrenos²⁻⁶ objetivada a obtenção de 1- β -feniletilciclohexanóis (substituídos na posição 2), que seriam submetidos a ciclização ácida, decidimos comprovar a estereoquímica dos produtos formados, via reação de Grignard, utilizando para isto RMN ¹³C, pela comparação com modelos descritos na literatura.

Para obtenção destes derivados foram utilizadas como substrato 2-metilciclohexanona (I) e ciclohexanona (II). Assim, a reação de Grignard entre 2-metilciclohexanona (I) e brometo de β -feniletilmagnésio resultou em 1- β -feniletil-2-metilciclohexanol (III)^{2,4}.

A enamina resultante da reação entre ciclohexanona (II) e pirrolidina⁸⁻¹⁰, foi submetida a reação com brometo de alila e forneceu, após hidrólise, a 2-alilciclohexanona (IV).

Este produto foi submetido a reação com brometo de β -feniletilmagnésio, obtendo-se o 1- β -feniletil-2-alilciclohexanol (V)¹¹.

A reação entre bromoacetato de etila e N-1'-ciclohexenil-morfolina, esta última obtida a partir da reação entre ciclohexanona (II) e morfolina^{9,10}, produziu, após hidrólise, o 2-oxociclohexilacetato de etila (VI). O cetoéster VI foi então submetido a reação de Grignard com brometo de β -feniletilmagnésio, para produzir a lactona do ácido 2-(1- β -feniletil-1-hidroxíciclohexil) acético (VII). É importante assinalar que neste caso o reagente de Grignard foi adicionado ao cetoéster VI em condições adequadas para que a reação ocorresse apenas na carbonila cetônica, como de fato ocorreu.

A lactona VII foi, então, submetida a redução com hidreto de alumínio e lítio, fornecendo o 1- β -feniletil-2- β -hidroxietilciclohexanol (VIII)^{2,3}. Tentativas de obtenção do monotossilato do diol VIII, com cloreto de tosila, tanto em piridina como em trietilamina, resultaram na formação imediata de 7a- β -feniletilperidrobenzo(b) furano (IX).

* Trabalho apresentado no I Encontro de Química, Regional Rio, da Sociedade Brasileira de Química, 1982.

** Endereço Atual: – CIA. DE CIGARROS SOUZA CRUZ – Dept^o de Pesquisas e Desenvolvimento
 Av. Suburbana, n^o 2066 – Caixa Postal, 1051 – 21050 – RIO DE JANEIRO (RJ).