

Análise e identificação:

Os cromatogramas analíticos foram obtidos em instrumento *Varian* de ionização de chama equipado com Coluna Capilar (30m x 0,25mm d.i.) com temperatura programada (50-250/4°/min) usando N₂ como gás de arraste (1 ml/min). A separação e análise do pirolisado foi realizada em espectrômetro de massa HP 5995 acoplado a cromatógrafo de gás equipado com Coluna Capilar SP-2100 (30m x 0,25mm d.i.), He como gás de arraste (1 ml/min) e temperatura programada 40-250°C, 4°/min. As identificações foram feitas por pesquisa numa biblioteca de padrões e por comparação dos fragmentos de massa dos compostos isolados com padrões de literatura. (10-12).

Programas para computador:

Os programas para computador usados numa biblioteca de padrões foram escritos em BASIC, no dialeto universal da linguagem de programação. Índices de Kovat (13) foram usados como critério de pré-seleção para abreviar o tempo de pesquisa na biblioteca.

CONCLUSÃO

A ausência de produtos oxigenados, pelo menos em quantidade suficiente para a sua detecção é uma indicação bastante forte da prevalência dos mecanismos propostos para a formação dos produtos, principalmente se levarmos em consideração que todas as reações descritas foram feitas em presença do ar.

Os produtos de pirólise de ácidos graxos saturados após hidrogenação fornecem mistura de n-alcenos que

podem ser usadas em cromatografia como padrões internos para a determinação de tempos relativos de retenção.

REFERÊNCIAS:

- ¹ Mailhe, A.; *J. Usines Gás* (1922) 46, 289.
- ² Kobayashi, K.; Yamaguchi, F.; *J. Chem. Ind.* (1921) 24, 1399.
- ³ Fedeli, E.; Favini, G.; *Riv. Ital. Sost. Grasse* (1980) 57(3), 123.
- ⁴ Bayle, A.E.; ed. "Industrial Oil and Fats Products". Interscience Publishers Inc., N. York, 1951.
- ⁵ Otto, R.B.; *Bol. Divulg. Inst. Óleos* (1945) 3, 67.
- ⁶ Traitler, B.; Kratrl, K.; *J. Am. Oil. Chemist's Soc.* (1980) 57, 153.
- ⁷ Dos Anjos, J.R.S.; Lulan, Y.; Fretti, R.; *Bol. Tec. Petrobrás* (1981) 24(2), 139.
- ⁸ Craveiro, A.A.; Matos, F.J.A., Alencar, J.W.; Silveira, E.R. *Energ. Fontes Alternativas* (1981) 3, 44.
- ⁹ Alencar, J.W.; Alves, P.B.; Craveiro, A.A.; *J. Agric. Food. Chem.* (1983) 31, 1268.
- ¹⁰ Craveiro, A.A.; Rodrigues, A.S.; Andrade, C.H.S.; Matos, F.J.A.; Alencar, J.W.; Machado, M.I.L.; *J. Nat. Prod.* (1981) 44, 602.
- ¹¹ Stenhagen, E.; Abrahamson, S.; LcLafferty, F.W. (Eds.); "Registry of Mass Spectral Data", J. Wiley & Sons (1974).
- ¹² Helen, S.R.; Milne, G.N.A.; "EPA/NIH Mass Spectral Data" U.S. Government Offices, Washington D.C. (1974).
- ¹³ Kovats, E.; *Adv. Chromat.* (1965) 1, 229.

ARTIGO

A POROSIDADE DO COQUE DA LIGNINA HIDROLÍTICA DE EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE BRIQUETAGEM

Evandro Afonso do Nascimento*, Dorila Piló Veloso** e Ulf Schuchardt***

*Departamento de Química — Universidade Federal de Uberlândia
Av. dos Universitários s/n; 38.400 - Uberlândia (MG).

**Departamento de Química — ICEx/UFMG, Campus da Pampulha; 30.000 - Belo Horizonte (MG).

***Instituto de Química — UNICAMP; C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP).

Recebido em 1/7/87; cópia revisada em 7/10/87

ABSTRACT

The coke obtained from coqueification of hydrolytic eucalyptus lignin, briquetted at different pressures, was analyzed by mercury porosimetry. The total pore volume and the most frequently observed pore diameter

decreased with increase in briquetting pressure. The coke obtained at 100 MPa showed the largest surface area of its poros system. The values of the real density and porosity were unsatisfactory when determined by the immersion method. When calculated from the apparent density and the total pore volume, the real density sho-

wed a linear increase with the briquetting pressure while the porosity decreased. Besides showing the best mechanical resistance, the coke obtained at 100 Mpa is more appropriate as a reductant in the metallurgical industry. Its surface texture is uniform and compact and shows a well defined distribution of pore volume, as proven by scanning electron microscopy.

RESUMO

O coque obtido pela coqueificação da lignina de eucalipto, briquetada a diferentes pressões, foi analisado por porosimetria de mercúrio. O volume total e o raio mais freqüente de poro diminuíram com a pressão de briquetagem, mas o coque obtido a 100 MPa mostrou a maior superfície do sistema poroso. Os valores de densidade real e porosidade, determinados pelo método de imersão, foram insatisfatórios. Calculados a partir da densidade aparente e do volume total dos poros, a densidade real mostrou um aumento linear com a pressão de briquetagem e a porosidade uma diminuição. O coque obtido a 100 MPa, além de apresentar a melhor resistência mecânica, se mostrou mais apropriado como redutor para fins metalúrgicos. A sua textura é bastante uniforme e compacta com distribuição de volume dos poros bem definida, como foi comprovada por microscopia eletrônica de varredura.

INTRODUÇÃO

Em um estudo recente¹ mostramos que a lignina hidrolítica, obtida pela hidrólise de eucalipto com ácido sulfúrico diluído (Processo Schöller), pode ser transformada em um coque altamente apropriado para fins metalúrgicos. Além de uma elevada resistência mecânica, o coque obtido apresentou baixos teores de oxigênio (2,7%), voláteis (4,3%) e cinzas (1,4%), adequados para seu emprego na indústria metalúrgica. As densidades aparentes e real, determinada em etanol pelo método de imersão de Thörner², mostraram uma porosidade média de 50% que embora estando de acordo com valores encontrados na literatura³ nos pareceu muito elevada, tendo em vista que o coque se apresentou com uma superfície brilhante, semelhante à do grafite. Resolvemos então estudar o volume total dos poros deste coque por porosimetria de mercúrio de alta pressão⁴. Este método permite determinar a porosidade e densidade real, fornecendo ainda a distribuição de tamanho dos poros e a área superficial do sistema poroso, valores importantes para explicar as propriedades do coque tais como a sua capacidade reativa e condutividade elétrica. Estudamos os coques obtidos a partir da lignina com 5% de umidade e diferentes pressões de briquetagem com a finalidade de determinar correlações entre o volume total e a distribuição de tamanho dos poros. A inspeção do coque por microscopia eletrônica de varredura permitiu a análise da textura da sua superfície.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-PRÁTICAS

Para que um líquido não aderente penetre nos poros de um sólido é necessário aplicar-lhe uma pressão capaz de vencer sua tensão superficial. Supondo que os poros tenham forma cilíndrica, a relação entre a pressão mínima p a ser aplicada e o raio r do poro é dada pela equação 1, proposta por Washburn em 1921⁵.

$$r = \frac{-2\gamma \cdot \cos\theta}{p} \quad (1)$$

γ = tensão superficial do líquido
 θ = ângulo de contato do líquido

A dedução desta equação é simples. A tensão superficial do líquido, que atua ao longo da secção circular $2\pi r$ do capilar, exerce uma força igual a $2\pi r\gamma\cos\theta'$, opondo-se à entrada do líquido. A força que desloca o líquido para o interior do capilar é dada pela pressão aplicada em sua área πr^2 , como mostrado na Figura 1.

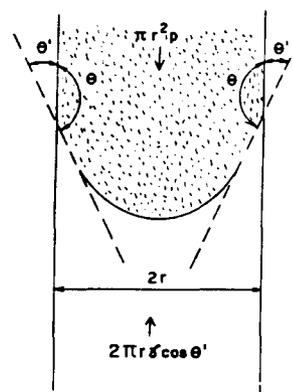


Figura 1. Forças envolvidas na penetração de um capilar por um líquido.

No sistema em equilíbrio mecânico as duas forças se compensam, como mostrado na equação 2.

$$2\pi r\gamma\cos\theta' = -2\pi r\gamma\cos\theta = \pi r^2 p \quad (2)$$

de onde se obtém a equação 1.

Em experimentos nos quais se deseja medir r , é necessário que o líquido utilizado seja incompressível e apresente ângulo de contato e tensão superficial elevados, ademais de ser inerte. Mercúrio satisfaz estes requisitos: seu ângulo de contato é $141,3^\circ$ e sua tensão superficial $0,480 \text{ Nm}^{-1}$ ^{6,7}. Estes valores na equação 1 resulta a equação 3.

$$r = 0,75 p^{-1} \quad (3)$$

Vários fatores podem contribuir para erros na utilização desta equação. Os mais importantes são a influência da temperatura e da pressão sobre a tensão superficial do mercúrio, assim como a contração da amostra e dilata-

ção da aparelhagem pela pressão exercida. Utilizando-se um aparelho de porosimetria de mercúrio, a variação da tensão superficial pode ser considerada desprezível^{6,7}. As amostras devem ter alta estabilidade mecânica que minimize sua compressibilidade. A dilatação da aparelhagem que na sua parte principal é uma pequena autoclave, é determinada por teste em branco e descontada dos valores obtidos.

Para efetuar uma medida coloca-se a amostra na autoclave do porosímetro que é enchida com mercúrio até uma certa altura na coluna capilar montada no seu topo⁷. Aumenta-se então lentamente a pressão sobre o mercúrio, que preenche primeiro os poros maiores. À medida que a pressão aumenta, o mercúrio atinge os poros menores até preencher os poros de 75Å, quando a pressão do sistema atinge o máximo de 100 MPa (limite do aparelho). Poros ainda menores (microporos) não podem ser determinados por este método. A quantidade de mercúrio gasto para preencher os poros da amostra é lida pelo deslocamento do nível de mercúrio na coluna capilar. Normalmente os resultados de ensaio são registrados em um gráfico na forma de um disco, onde a pressão é lida radialmente e o deslocamento do nível de mercúrio angularmente. O volume dos poros preenchidos pelo mercúrio é calculado pela equação 4^{6,7}.

$$\Delta V = (\Delta h_{ap} - \Delta h_{Hg}) \cdot A \quad (4)$$

Δh_{ap} = deslocamento do nível de mercúrio com a amostra
 Δh_{Hg} = deslocamento do nível de mercúrio do branco
 A = área da coluna capilar do dilatômetro

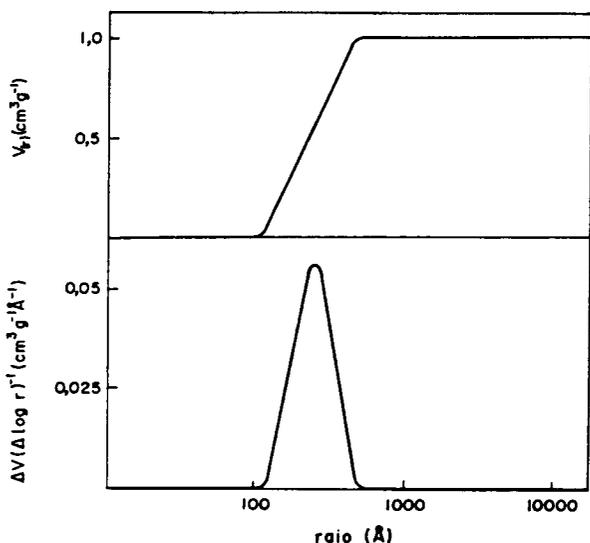


Figura 2. Volume cumulativo e distribuição do volume de poros em uma amostra de vidro⁶.

O volume registrado pelo deslocamento do mercúrio a uma certa pressão p é cumulativo, visto que não somente os poros de raio relacionado com a pressão p pela equação 3 foram preenchidos mas também os poros

maiores. Normalmente o volume dos poros $V_{(r)}$ é apresentado em função do seu raio correspondente à decompressão do sistema⁶⁻⁸, ou seja, mostra-se o volume dos poros que são desocupados pelo mercúrio. Esta curva $V_{(r)}$ é conhecida como "curva cumulativa de volume de poros" e é normalmente dada por unidade de massa de amostra analisada.

A distribuição do volume dos poros pode ser facilmente vista quando, para cada intervalo de raio Δr_i , a relação da variação do volume e da variação do raio ($\Delta V/\Delta \log r$) é calculada e plotada em função do raio médio. Tanto na curva do volume cumulativo dos poros como na da distribuição do volume dos poros, usa-se a escala logarítmica para o raio com a finalidade de se obter uma resposta mais clara pelas suas análises. Como ilustração essas duas curvas são apresentadas na Figura 2 para uma amostra de vidro⁶.

A variação do volume dos poros ΔV_i para cada intervalo de raio Δr_i é diretamente relacionada com a variação da superfície dos poros ΔS_i . Supondo uma forma cilíndrica, a superfície ΔS_i dos poros é calculada a partir do volume ΔV_i , tomando como base o raio médio Δr_i , nesse intervalo⁶⁻⁸. Através da somatória das superfícies ΔS_i correspondentes aos n intervalos de raios obtêm-se a área cumulativa $S_{(r)}$ dos poros pela equação 5.

$$S_{(r)} = \sum_1^n \Delta S_i = \sum_1^n 2 \left(\frac{\Delta V_i}{\Delta r_i} \right) \quad (5)$$

Não é necessário assumir uma forma específica dos poros para calcular a sua área cumulativa a partir dos resultados de porosimetria. Como mostrado na equação 6, a área cumulativa dos poros $S_{(r)}$ por unidade de massa pode ser relacionada com o somatório do volume ΔV_i multiplicado pela pressão média p_i neste intervalo⁹.

$$S_{(r)} = \frac{1}{\gamma \cos \theta} \sum_1^n \Delta V_i P_i \quad (6)$$

A porosimetria de mercúrio é uma técnica importante na caracterização de catalisadores heterogêneos¹⁰, tais como alúminas, sílicas e titânias, mas também é amplamente utilizada para a análise de carvões minerais¹¹, coques¹², grafites¹² e compactos cerâmicos durante a sinterização¹³.

PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de coque foram obtidas a partir da lignina técnica da Coalbra S.A. com 5% de umidade, briquetada com a pressão de 75, 100, 125 ou 150 MPa, por coqueificação simultânea em um forno cilíndrico de bancada a 1°C/min até 900°C, como descrito anteriormente¹.

As medidas porosimétricas foram realizadas com um porosímetro Carlo-Erba modelo AG 65 com área da coluna capilar de $3,5343 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ e pressão máxima de 100

MPa, o que corresponde ao raio mínimo de poro detectado de 75 Å. A quantidade de amostra com granulometria menor que 5 mm, utilizada em cada ensaio, foi de cerca de 0,3 g, pesada com precisão de 0,0001 g.

A densidade aparente das amostras foi calculada a partir da massa e das dimensões geométricas dos briquetes cilíndricos de coque. A densidade real foi determinada pelo método de Thörner². O coque foi moído e a fração de partículas entre 53 e 75 µm (compreendida pelas malhas 200 e 270 mesh), aconselhada para a determinação da densidade real de carvão vegetal³, foi seca em estufa por uma hora a 120°C, pesada e introduzida em um recipiente graduado com etanol p.a. a 15°C. Após agitado o recipiente foi deixado em repouso durante cinco minutos e a variação do volume foi anotada.

A análise morfológica do coque obtido a 100 MPa foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Jena modelo JEM 100 S com ampliação de 300 a 4300 vezes. Para tanto a superfície do coque foi polida mecanicamente e recoberta com prata.

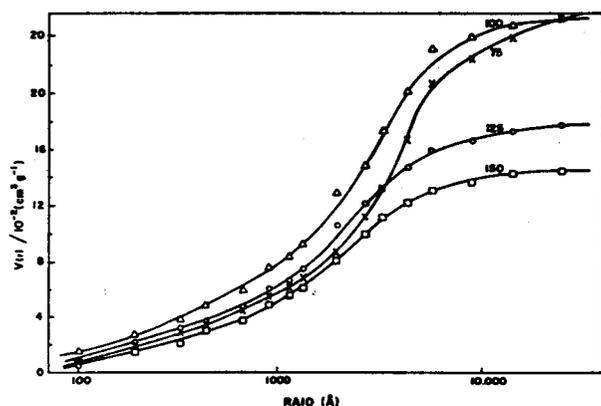


Figura 3. Curva cumulativa do volume de poros dos coques em função do raio (X, 75 MPa; Δ, 100 MPa; O, 125 MPa; □, 150 MPa).

RESULTADOS

O deslocamento de mercúrio na coluna capilar foi registrado para dezesseis intervalos, compreendidos entre os raios de 75 e 37500 Å ou entre as pressões de 100 e 0,2 MPa, escolhidos conforme a facilidade experimental. Foram calculados o volume ΔV e a superfície ΔS dos poros em cada intervalo bem como o volume cumulativo v e a superfície cumulativa S dos poros. Os valores obtidos para os coques briquetados a 75, 100, 125 e 150 MPa encontram-se na Tabela 1. O volume cumulativo dos poros em função do seu raio é apresentado na Figura 3 para os quatro coques estudados. A Figura 4 mostra a superfície cumulativa dos quatro coques em função do raio do poro. A taxa de variação do volume dos poros em cada intervalo foi calculada para os quatro coques estudados. Os valores obtidos são dados na Tabela 2 e apresentados em função do raio do poro na Figura 5.

As densidades aparente e real dos coques, encontram-se na Tabela 3 juntamente com a porosidade P , calculada pela equação 7.

$$P (\%) = \frac{\text{densidade real} - \text{densidade aparente}}{\text{densidade real}} \times 100 \quad (7)$$

DISCUSSÃO

A análise da Figura 3 mostra que o volume cumulativo dos poros diminui sensivelmente para pressões de

TABELA 1

Volume e superfície dos poros do coque, registrados em dezesseis intervalos e compreendidos entre os raios de 75 a 37.500 Å*.

Intervalo	raio (Å)	coque 75 MPa				coque 100 MPa				coque 125 MPa				coque 150 MPa			
		ΔV	V	ΔS	S	ΔV	V	ΔS	S	ΔV	V	ΔS	S	ΔV	V	ΔS	S
1	75-125	0,84	0,84	0,84	0,84	1,54	1,54	1,54	1,54	0,66	0,66	0,66	0,66	0,81	0,81	0,81	0,81
2	125-250	1,06	1,90	0,57	1,41	1,28	2,82	0,68	2,22	1,55	2,21	0,83	1,49	0,70	1,51	0,37	1,18
3	250-375	1,01	2,91	0,32	1,73	1,21	4,03	0,39	2,61	1,03	3,24	0,33	1,82	0,54	2,05	0,17	1,35
4	375-500	0,67	3,58	0,15	1,88	0,94	4,97	0,22	2,83	0,44	3,68	0,10	1,92	0,97	3,02	0,22	1,57
5	500-750	0,89	4,47	0,14	2,02	1,08	6,05	0,17	3,00	1,18	4,86	0,19	2,11	0,65	3,67	0,10	1,87
6	750-1071	1,01	5,48	0,11	2,13	1,75	7,80	0,19	3,19	1,18	6,04	0,13	2,24	1,19	4,86	0,13	1,80
7	1071-1250	0,62	6,10	0,05	2,18	0,61	8,41	0,05	3,24	0,52	6,56	0,05	2,29	0,59	5,45	0,05	1,85
8	1250-1500	0,67	6,77	0,05	2,23	0,94	9,35	0,07	3,31	0,88	7,44	0,06	2,35	0,65	6,10	0,05	1,90
9	1500-2500	2,91	9,68	0,15	2,38	3,91	13,26	0,20	3,51	3,24	10,68	0,16	2,51	2,80	8,90	0,14	2,04
10	2500-3000	1,51	11,19	0,06	2,44	1,68	14,94	0,06	3,57	1,40	12,08	0,05	2,56	1,13	10,03	0,04	2,08
11	3000-3750	2,13	13,32	0,06	2,50	2,42	17,36	0,07	3,64	1,18	13,26	0,04	2,60	1,29	11,30	0,04	2,12
12	3750-5000	3,41	16,73	0,08	2,58	2,89	20,25	0,07	3,71	1,55	14,81	0,04	2,64	1,02	12,30	0,02	2,14
13	5000-7500	4,08	20,81	0,07	2,65	2,89	23,14	0,05	3,76	1,40	16,21	0,02	2,66	0,92	13,20	0,01	2,15
14	7500-9380	1,62	22,43	0,02	2,67	0,87	24,01	0,01	3,77	0,51	16,72	0,01	2,67	0,49	13,75	0,01	2,16
15	9380-12.500	1,40	23,83	0,01	2,68	0,47	24,48	0,00	3,77	0,51	17,23	0,01	2,68	0,49	14,24	0,00	2,16
16	12.500-37.500	1,96	25,79	0,01	2,69	1,01	25,49	0,00	3,77	0,66	17,89	0,00	2,68	0,37	14,61	0,00	2,16

* Os valores de volume são dados em $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os de superfície em $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

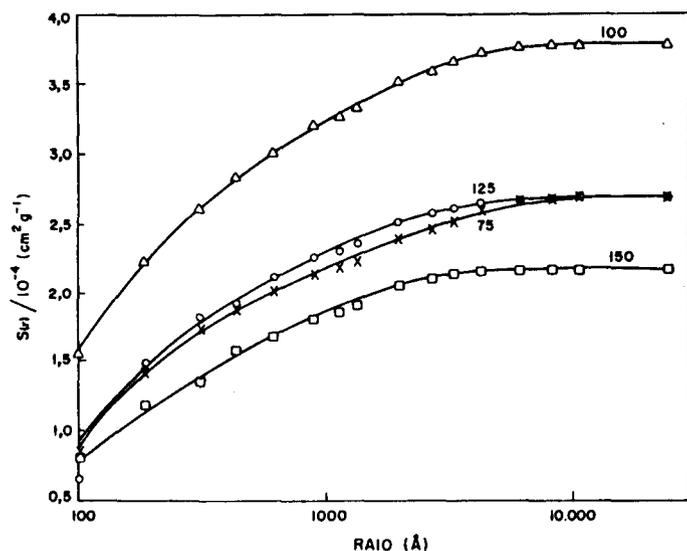


Figura 4. Curva cumulativa da superfície de poros dos coques em função do raio (X, 75 MPa; Δ, 100 MPa; O, 125 MPa; □, 150 MPa).

TABELA 2

Taxa de variação do volume dos poros dos coques

Intervalo	$\Delta \log r$ (Å)	$\Delta V (\Delta \log r)^{-1} / 10^{-2} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{Å}^{-1})$			
		75 MPa	100 MPa	125 MPa	150 MPa
1	0,22	3,82	7,00	3,00	3,68
2	0,30	3,53	4,26	5,17	2,33
3	0,18	5,61	6,72	5,72	3,00
4	0,13	5,15	7,23	3,38	7,46
5	0,18	4,94	6,00	6,56	3,61
6	0,16	6,31	10,94	7,38	7,44
7	0,07	8,85	8,71	7,42	8,42
8	0,08	8,36	11,75	11,00	8,12
9	0,22	13,23	17,77	14,72	12,72
10	0,08	18,89	21,00	17,50	14,13
11	0,10	21,30	24,20	11,80	12,90
12	0,13	26,23	22,23	11,92	7,85
13	0,18	22,67	16,05	7,78	5,11
14	0,10	16,20	8,70	5,10	4,90
15	0,12	11,67	3,92	4,25	4,10
16	0,48	4,08	2,10	1,38	0,77

briquetagem maiores que 100 MPa. A inclinação das curvas na região dos poros pequenos evidencia que somente o coque obtido com 100 MPa contém um volume não desprezível de microporos com raio inferior a 75 Å. Por outro lado, o coque obtido com 75 MPa contém um volume maior de macroporos com raio superior a 37500 Å. A curva para o coque obtido com 150 MPa mostra que a quase totalidade dos poros encontra-se na faixa de raio compreendida neste ensaio. Em um estudo paralelo, o volume cumulativo dos poros foi determinado pela quantidade de benzeno contido nos poros do coque, evaporado em condições isotérmicas. Os resultados mostram uma boa concordância com os valores obtidos neste trabalho (75 MPa: 0,295 cm³g⁻¹; 100 MPa: 0,235 cm³g⁻¹; 125 MPa: 0,180 cm³g⁻¹; 150 MPa: 0,130 cm³g⁻¹)¹⁴.

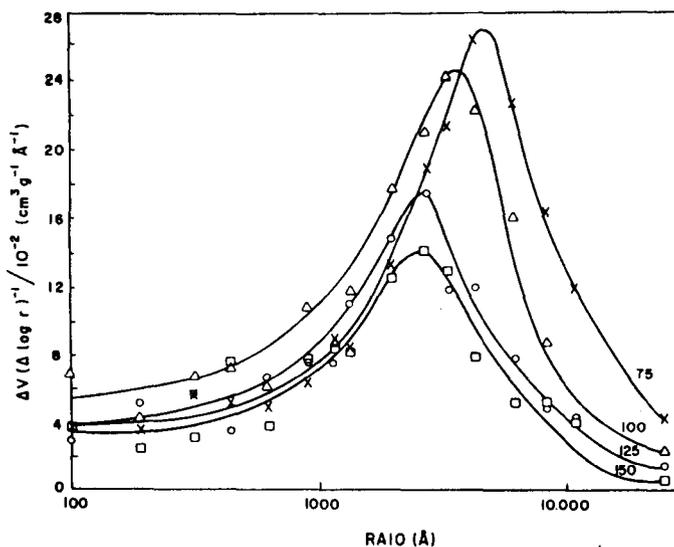


Figura 5. Curva da distribuição do volume de poros dos coques em função do raio (X, 75 MPa; Δ, 100 MPa; O, 125 MPa; □, 150 MPa).

TABELA 3

Densidades aparente e real e porosidade dos coques

Tipo de coque	75 MPa	100 MPa	125 MPa	150 MPa
densidade aparente (g cm ⁻³)	0,71	0,80	0,86	0,94
densidade real*(g cm ⁻³)	1,18	1,07	1,48	1,14
porosidade (%)	40	25	42	18

* média de duas medidas

A Figura 4 mostra a grande área superficial dos poros para o coque obtido com 100 MPa, a qual aumenta sua capacidade reativa e o caracteriza como um excelente reductor. O coque obtido com 75 MPa, que apresenta um volume cumulativo de poros semelhante, tem menor área superficial devido ao raio médio maior. A área superficial dos poros do coque obtido com 125 MPa é basicamente igual, embora o volume cumulativo dos poros é somente 70% do volume observado para o coque com 75 MPa. Este mostra que os poros com raio menor que 500 Å contribuem para pelo menos 70% da superfície mas só representam 20% ou menos do seu volume. O coque obtido com 150 MPa que apresenta o menor volume cumulativo tem também a menor área superficial de poros. Este método não permite a determinação da área superficial dos microporos (<75 Å). Como o coque obtido com 100 MPa contém uma quantidade significativa destes poros, a sua área superficial é ainda maior. A determinação exata desta área pode ser feita pelo método de adsorção de gases (método de B.E.T.)¹⁰.

Para todos os tipos de coque a maior variação do volume de poros ocorre para os raios entre 2000 e 6000 Å, como pode ser visto na Figura 5. Observa-se que o raio de poro mais frequente é cerca de 5000 Å para o coque com 75 MPa e diminui a 3700 Å (coque com 100 MPa) e a 2700 Å (coques com 125 e 150 MPa), reforçando a ob-

servação anterior de que o raio médio dos poros diminui com a pressão de briquetagem. Verifica-se ainda na Figura 5, que o coque obtido com 100 MPa tem a maior taxa de variação do volume dos poros a 100 Å, confirmando a existência de microporos e que o coque com 75 MPa tem uma taxa elevada a 37500 Å devido à existência de macroporos.

A densidade aparente do coque mostra um aumento linear com a pressão de briquetagem, mas a densidade real, determinada pelo método de imersão, apresenta um comportamento irregular com a porosidade variando entre 42 a 18% (Tabela 3). Esta variação pode ser explicada pelo tamanho das partículas submergidas do coque (entre 53 e 75 µm, compreendidas pelas malhas 200 e 270). O método de Thörner supõe que durante a moagem todos os poros são destruídos, o que não ocorre, visto que a maior fração do seu volume foi encontrada para raios de 0,1 a 1 µm. Portanto, esta granulometria, aconselhada para a determinação de densidade real de coque de madeira³, não é apropriada para o coque da lignina. Como o melhor método de determinação da densidade real de materiais porosos, o de picnometria de hélio¹⁵, é de difícil acesso, optou-se pelo cálculo da densidade real com base na densidade aparente e no volume total dos poros $V_{(r)}$, obtidos pelos ensaios porosimétricos. Para este cálculo foi utilizada a equação 8.

$$\text{dens. real} = 1 / [(1/\text{dens. aparente}) - V_{(r)}] \quad (8)$$

Os valores obtidos encontram-se apresentados na Figura 6, juntamente com as respectivas porosidades. Observa-se que a densidade real também aumenta com a pressão, porém com menor inclinação que a densidade aparente, o que significa uma diminuição da porosidade com o aumento da pressão. Este comportamento é esperado, visto que o raio médio e o volume total dos poros diminuem com o aumento da pressão. O desvio observado para a densidade real e porosidade do coque obtido a 100 MPa pode ser explicado parcialmente pela existência de microporos que não são detectados pelo porosímetro.

As densidades reais obtidas por este cálculo são bem menores que as descritas na literatura^{16,17}, obtidas pelo método de imersão. Esta diferença existe em função da inclusão de pequenas fendas no coque, bem maiores que poros propriamente ditos. Estas não são detectadas pelos ensaios porosimétricos, bem como os poros internos, não conectados com a superfície. Por outro lado, as determinações de densidade real pelo método de imersão não são muito confiáveis, como mostrado neste trabalho, e dependem fortemente das condições de obtenção, ou seja, da granulometria do material, do solvente usado e do tempo de repouso antes da leitura da variação do volume. Como prova disto foi relatado na literatura que a densidade real não apresenta "variações sensíveis para amostras compactadas a diferentes pressões"¹⁷, o que não corresponde aos resultados obtidos neste trabalho e contradiz as expectativas.

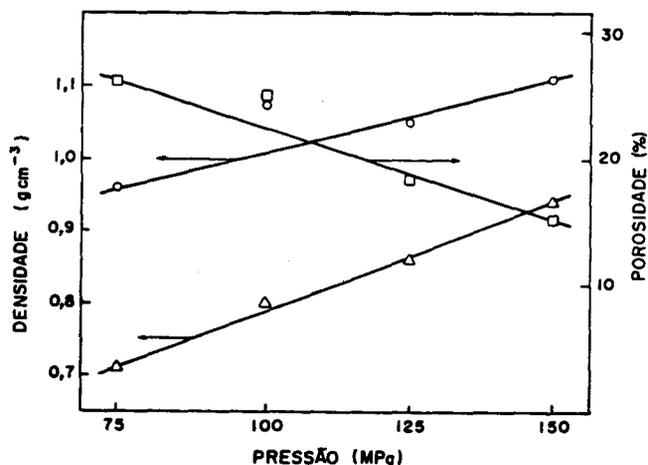
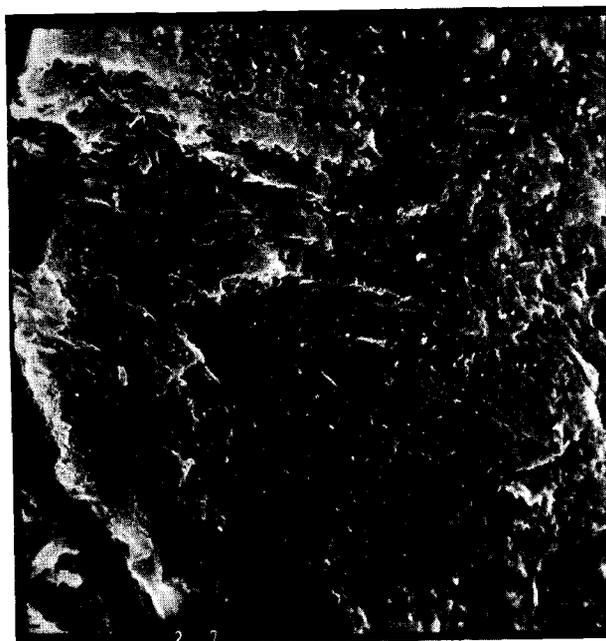


Figura 6. Densidades aparente (Δ) e real (○) e porosidade (□) dos coques em função da pressão de briquetagem.

Pode-se concluir que o coque da lignina briquetada a 100 MPa, que já mostrou excelente resistência mecânica nos ensaios de abrasão e compressão¹, também apresenta um volume total de poros elevado com grande área superficial, que implica em uma alta atividade redutora. A sua porosidade e distribuição de volume de poros são bem definidas, classificando o coque como um redutor metalúrgico nobre de elevado valor comercial.

Para confirmar estas observações, analisamos o coque obtido a 100 MPa através de microscopia eletrônica de varredura. Micrografias típicas encontram-se apresentadas na Figura 7. Na micrografia com ampliação de

a)



b)

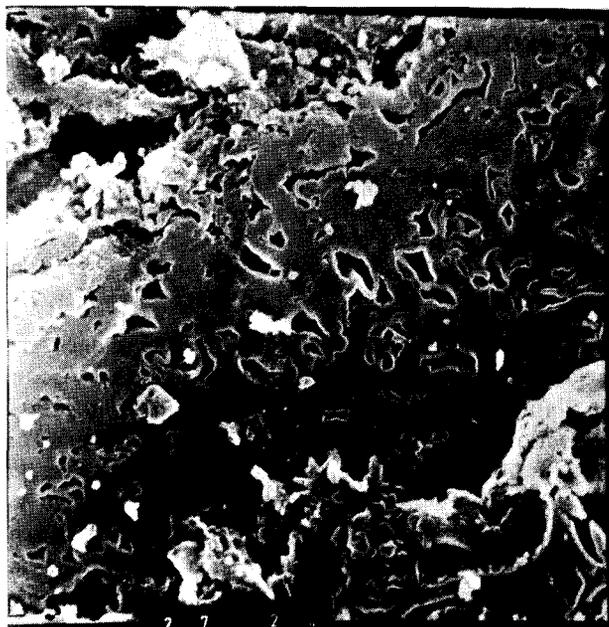


Figura 7. Micrografias do coque obtido a 100 MPa (a, ampliação 300 vezes; b, ampliação 4300 vezes).

300 vezes observa-se uma superfície lisa, uniforme e compacta, que coincide com a elevada resistência à abrasão e compressão¹. A micrografia de coque com ampliação de 4300 vezes mostra a predominância dos poros com raio entre 1000 e 10.000 Å, coincidindo com os resultados encontrados pela porosimetria.

AGRADECIMENTOS

E.A.N. agradece à RDA pela bolsa de permanência de três meses na TH Schorlemmer Leuna-Merseburg, RDA. Os autores agradecem ao Dr. Rainer Huschenbett e ao Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie (Academia de Ciências da RDA) pelas medidas porosimétricas e pelas micrografias de MEV. Agradecemos às bolsas de CAPES (E.A.N.) e do CNPq (U.S.) e o apoio financeiro pela Indústria Siquieroli, FINEP-PADCT e FAPESP. Os autores agradecem aos Profs. Drs. Celso U. Davanzo e Inês Joekes pela revisão crítica do texto.

BIBLIOGRAFIA

¹ Nascimento, E.A.; Schuchardt, U.; *Coqueificação da Lignina Proveniente da Hidrólise Ácida de Eucalipto em um Forno Cilíndrico de Bancada*, Quím. Nova (1987) 10, 93.

- ² Rammler, E.; Alberti, H.J.; *Technologie und Chemie der Braunkohlenverwertung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1962).
- ³ Oliveira, J.F.; Gomes, P.A.; Almeida, M.R.; Mendes, M.G.; Pinheiro, W.; Falconi, W.B.; *Carvão Vegetal: Destilação, Carvoejamento, Propriedades e Controle de Qualidade*, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais-CETEC, Belo Horizonte (1982), p. 27.
- ⁴ Ritter, H.L.; Drake, L.C.; *Pore Size Distribution in Porous Materials*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1945) 17, 782.
- ⁵ Washburn, E.W.; *Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Size in Porous Material*. Proc. Nat. Acad. Sci. (1921) 7, 115.
- ⁶ Ohms, D.; Wiesner, K.; *Charakterisierung poröser Materialien für elektrochemische Systeme; Teil 1: Quecksilberhochdruckporosimetrie und rechnergestützte Auswertung der Messungen*, Z. Phys. Chem. (Leipzig) (1982) 263, 33.
- ⁷ Guyer Jr., A.; Bohlen, B.; Guyer, A.; *Über die Bestimmung von Porengrößen*, Helv. Chim. Acta (1959) 42, 2103.
- ⁸ Kamakin, N.M.; *Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen*, Akademie Verlag, Berlin (1961), p. 573.
- ⁹ Rootare, H.M.; Prenzlow, C.F.; *Surface Areas from Mercury Porosimeter Measurements*, J. Phys. Chem. (1967) 71, 2733.
- ¹⁰ Innes, W.B.; *Determination of Surface Area and Pore Structure of Catalysts* em *Experimental Methods in Catalytic Research*, Anderson, R.B. (ed.); Academic Press, New York-London (1968), vol. 1, p. 45.
- ¹¹ Gan, H.; Nandi, S.P.; Walker Jr., P.L.; *Nature of the Porosity in American Coals*, Fuel (1972) 51, 272.
- ¹² Turkdogan, E.T.; Olsson, R.G.; Vinters, J.V.; *Pore Characteristics of Carbons*, Carbon (1970) 8, 545.
- ¹³ Varela, J.A.; Whittemore, O.J.; *Uso de Porosimetria de Mercúrio para Caracterização Física durante a Sinterização de Compostos Cerâmicos*, Cerâmica (1982) 28, 337.
- ¹⁴ Nascimento, E.A.; Schuchardt, U.; Häusler, K.G.; Richter, R.; Fanghanel, E.; *Zur Charakterisierung von Koks aus Eucalyptus-Lignin mittels Verdampfungsanalyse*, Chem. Tech. (Leipzig), em publicação.
- ¹⁵ Partington, J.R.; *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, vol. 3, *The Properties of Solids*, 3ª ed., Longmans, London (1963), p. 141.
- ¹⁶ Korolev, Yu. G.; Makarov, G.N.; Myasoedov, A.M.; Rodyushkin, O.I.; *Producing Coke from Hydrolysis Lignins in a Ring Oven*, Koks i Khimiya, (1983) n° 1, 13.
- ¹⁷ Otani, Ch.; Polidoro, H.A.; Otani, S.; Craievich, A.F.; *Estudo da Correlação das Características Físicas e Estruturais do Coque da Lignina com o Processo de Obtenção*, Anais do VI CBECIMAT, PUC/RJ (1984) T-22, 106.