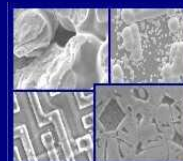




PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL POR TRATAMENTO
TÉRMICO E DOS TEORES DE FORMAS DE ENXOFRE POR
PEROXIDAÇÃO DO CARVÃO BRASILEIRO**

VERA LUCIA VARGAS FALLAVENA

QUÍMICO

MESTRE EM ENGENHARIA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

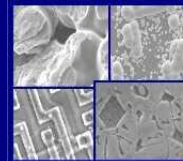
NOVEMBRO, 2011



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL POR TRATAMENTO
TÉRMICO E DOS TEORES DE FORMAS DE ENXOFRE POR
PEROXIDAÇÃO DO CARVÃO BRASILEIRO**

VERA LUCIA VARGAS FALLAVENA

QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). CARLA MARIA NUNES AZEVEDO

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
NOVEMBRO, 2011**

Há três formas para ganhar sabedoria: primeiro, por reflexão, que é o mais nobre; segundo, por imitação, que é o mais fácil, e terceiro, por experiência, que é o mais amargo.

Confúcio

DEDICATÓRIA

Ao meu marido e aos meus filhos pelo incentivo, paciência e compreensão de minha “ausência”.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof.^o Marçal José Rodrigues Pires, e a co-orientadora Prof^a. Dr^a Carla Azevedo pelo apoio e dedicação dispensados durante este período de muito estudo e trabalho.

À Pontifícia Universidade Católica do RS e a Faculdade de Química (FAQUI) pelo suporte material que possibilitou esta tese.

À Dra Lizete Ferret (CIENTEC) pelas análises de DRX e colaboração na interpretação.

À SATC, em especial a Dra Luciane Garavaglia pelo fornecimento de amostras e realização de análises.

À química Iolanda Dill (CIENTEC) pela realização de análises e colaboração no estudo do material de referência certificado de carvão brasileiro, CAR-M.

À Rede Carvão Mineral – CNPq pelo suporte financeiro parcial do trabalho.

Ao CEPAC pela realização das análises.

Ao Instituto Nacional Del Carbón (INCAR, Oviedo-Espanha), em especial a pesquisadora M.Rosa Martínez-Tarazona pelas análises de *low temperature ashing* (LTA)

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS pelas análises térmicas.

À equipe do Laboratório de Química Analítica e Ambiental da PUCRS (LQamb) pelo convívio e estreitamento de laços de amizade, em especial aos alunos de iniciação científica, Luciana, Fernanda, mestrando Alexandre, doutorandos Heldiane, Suzana,

Letícia que contribuíram e cooperaram de muitas formas para que o trabalho fosse realizado.

Agradeço em especial às bolsistas e grandes colaboradoras Cristiane Abreu e Taisi Inácio que demonstraram um enorme interesse, habilidade técnica, carinho e dedicação.

À colega Rosangela da Silva por suas palavras tranquilizadoras e incentivadoras.

Agradeço finalmente ao meu esposo Paulo e aos queridos filhos Paulinho e Bruno por sempre apoiarem e respeitarem as minhas escolhas além de tomarem para si todos os meus outros compromissos exceto os profissionais.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE QUADROS.....	17
LISTA DE SÍMBOLOS.....	18
RESUMO	19
ABSTRACT.....	20
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Reservas Globais de Energia.....	25
3.2. Balanço Energético do Brasil	26
3.3. Carvão	28
3.3.1. Carbonificação - <i>Rank</i> do Carvão	28
3.3.2. Classificação do Carvão	29
3.3.3. Reservas e Uso de Carvão no Brasil	30
3.3.4. Composição do Carvão	33
3.3.4.1. Constituintes Orgânicos do Carvão	33
3.3.4.2. Constituintes Inorgânicos do Carvão	35
3.3.4.3. Matéria Mineral	36
3.3.5. Análises para caracterização do carvão	38
3.3.5.1. Análise da Umidade.....	40
3.3.5.2. Análise de Cinzas	41
3.3.5.3. Análise de Matéria Volátil	41
3.3.5.4. Análise do Carbono Fixo.....	42

3.3.5.5. Análise elementar	42
3.3.5.6. Análises das formas de enxofre no carvão	43
3.3.6. Técnicas Analíticas de Caracterização da Matéria Mineral	45
3.3.6.1. Difração de Raios X (DRX)	46
3.3.6.2. Fluorescência de Raios X (FRX).....	47
3.3.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.3.6.4. Análise Térmica	48
3.3.6.5. Análises de Carbonatos	51
3.3.7. Técnicas de Determinação do Conteúdo da Matéria Mineral em carvões	51
3.3.7.1. Determinação de Cinzas a Média Temperatura - MTA.....	52
3.3.7.2. Determinação de Cinzas a Baixa Temperatura com Plasma de Oxigênio (LTA)	53
3.3.7.3. Fórmulas para Esimar a Matéria Mineral	55
3.3.7.4. Peroxidação do Carvão na Dessulfurização do Carvão e para Análise de Minerais	57
3.4. Considerações finais	67
4. MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1. Identificação e Preparação de Amostras de Carvão	69
4.2. Reagentes e Padrões	71
4.3. Caracterização física, química e mineralógica do carvão	72
4.3.1. Análise Imediata	72
4.3.2. Análise Elementar.....	73
4.3.3. Formas de Enxofre	74
4.3.4. Caracterização química	74
4.3.4.1. Fluorescência de Raios X (FRX).....	74
4.3.4.2. Análise Térmica – Análise Termogravimetria (TGA).....	74
4.3.5. Caracterização mineralógica.....	75
4.3.6. Caracterização morfológica e elementar	75
4.3.7. Determinação do Teor de Matéria Mineral	75
4.3.7.1. Estimativa de teor de Matéria mineral através de correlações empíricas.....	76
4.3.7.2. Determinação de Cinzas a Média Temperatura - MTA.....	76
4.3.7.3. Determinação de Cinzas a Baixa Temperatura - LTA	77
4.3.8. Peroxidação do Carvão	78

4.3.8.1. Testes de Peroxidação	78
4.3.8.2. Caracterização dos extratos e lixiviados	79
4.3.8.3. Dessulfurização e determinação das formas de enxofre	79
4.3.9. Parâmetros Complementares	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1.1. Análise Imediata e Elementar	82
5.1.2. Formas de Enxofre	83
5.1.3. Composição Química – Fluorescência de Raios X.....	85
5.1.4. Composição Mineralógica – Difração de Raios X.....	87
5.1.5. Análise Termogravimétrica	88
5.2. Determinação do Teor de Matéria Mineral	90
5.2.1. Análise de Cinzas a Média Temperatura – MTA	90
5.2.1.1. Perfis de queima	90
5.2.1.2. Carbono Residual nos Resíduos de MTA.....	93
5.2.1.3. Caracterização Mineralógica dos Resíduos de MTA	95
5.2.1.4. Morfologia e Análise Elementar Qualitativa	98
5.2.1.5. Análise Térmica das Cinzas a Média Temperatura	99
5.2.2. Análise de Cinzas a Baixa Temperatura - LTA.....	101
5.2.2.1. Correlações entre os teores de HTA, LTA e MTA	105
5.2.3. Estimativas de Matéria Mineral através de Correlações Empíricas	107
5.3. Estudos de Peroxidação do Carvão	110
5.3.1. Otimização do Processo	110
5.3.1.1. Oxidação da Matéria Orgânica e da Pirita em H ₂ O ₂ 30%.....	110
5.3.1.2. Efeito da Concentração do Peróxido de Hidrogênio na oxidação da matéria orgânica e de minerais	115
5.3.2. Método alternativo para a determinação das formas de enxofre por peroxidação em meio ácido	117
5.3.2.1. Estudo do ferro dissolvido em função do tempo	117
5.3.2.2. Especificação do ferro dissolvido e potencial redox	120
5.3.2.3. Teores de enxofre pirítico residual.....	122
5.3.2.4. Correlações entre ferro total e pirítico e ferro dissolvido.....	123
5.3.2.5. Estudo do sulfato dissolvido em função do tempo.....	124
5.3.2.6. Caracterização do sólido e do lixiviado após peroxidação.....	125

5.3.2.7. Estimativa dos Teores das formas de enxofre em amostras de carvões brasileiros pelo processo de peroxidação.....	132
6. CONCLUSÕES	137
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	140
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
ANEXOS	153
ANEXO 1: Difractogramas das amostras BBF bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas.....	153
ANEXO 2: Difractogramas das amostras BO1 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas.....	154
ANEXO 3: Difractogramas das amostras BO3 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas.....	155
ANEXO 4: Difractogramas das amostras BO3 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas.....	156
ANEXO 5: Difractogramas das amostras BO1 bruta e tratada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹	157
ANEXO 6: Difractogramas das amostras CRE bruta e tratada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹	158
ANEXO 7: Difractogramas das amostras BO3 bruta e tratada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹	159
ANEXO 8: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra BO2 bruta cinzas a 300°C e Espectro de Energia Dispersiva	160
ANEXO 9: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra CRE bruta e tratada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹	161
ANEXO 10: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra BO1 bruta e tratada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹	162
ANEXO 11: Tabela de Análise de Correlação entre os Teores % de LTA, Cz_{HTA}, Formas de Enxofre e Enxofre nas Cinzas.....	163
ANEXO 12: Tabela de Análise de Regressão Múltipla LTA - Cz_{HTA} - SO_{3Cz}.....	164
ANEXO 13: Tabela de Análise de Regressão Múltipla LTA - Cz_{HTA}.....	165
ANEXO 14: Tabela de Análise de Correlação entre os Teores % de Cz_{300°C} corrigida, Cz_{HTA}, Formas de Enxofre e SO₃ e CaO nas Cinzas.....	166

ANEXO 15 Tabela de Análise de Regressão Múltipla $M_{T300^{\circ}C\text{corrigida}}$ - Cz_{HTA} - SO_{3Cz} 167

ANEXO 16 Tabela de Análise de Regressão Múltipla $MT_{300^{\circ}C\text{corrigida}}$ - Cz_{HTA} 168

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Evolução de participação de diferentes fontes energéticas no consumo final de energia no Brasil no período de 1970 a 2006. Fonte: Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2007).27
- Figura 3.2. Estrutura da oferta interna de Energia Elétrica no Brasil em 2006⁽¹⁾. Fonte: BRASIL, 2007. ⁽¹⁾Inclui centrais elétricas autoprodutivas; ⁽²⁾Centrais hidroelétricas com potência superior a 30 MW; ⁽³⁾Pequenas centrais hidrolétricas são aquelas com potência igual ou inferior a 30 MW; ⁽⁴⁾ A importação inclui a parcela paraguaia de Itaipu.27
- Figura 3.3. Localização das principais jazidas de carvão da Bacia do Paraná (RS, SC, e PR). No detalhe: Jazida Sul Catarinense (SC) enfocando o pacote carbonoso e destaque para a camada Barro Branco (Adaptado de Gomes *et al.*, 2003 e Müller *et al.*, 1987, Sousa, 2006).32
- Figura 3.4. Modelo proposto de estrutura de uma macromolécula de carvão. Fonte: White *et al.*, 2005.34
- Figura 3.5. Diversidade de Análises Típicas de Carvão e Cinzas (Van Alphen, 2007)40
- Figura 3.6. Diagrama Eh-pH do sistema Fe–S–O a 20°C. [Fe] = 1 mol L⁻¹, [S] = 1 mol L⁻¹ e pO₂ = 1 atm (Carrillo *et al.*, 2009).58
- Figura 4.1. (A) Resfriamento da amostra de carvão 010P BBF tratada com 200 mL de H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹; (B) Amostras sob agitação em mesa incubadora.80
- Figura 5.1. Curvas de análise térmica (TG, DTG) da amostras de carvão (A) BO3 e (B) CAR em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20°C min⁻¹ até temperatura de 1000°C seguida de troca para ar com isoterma de 30 min.88
- Figura 5.2. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 370°C em diferentes tempos.....91
- Figura 5.3. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 400°C em diferentes tempos.....92
- Figura 5.4. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 300°C em diferentes tempos.....93

- Figura 5.5. Teores percentuais de carbono residual e de carbonatos nas cinzas das amostras de carvão obtidas por tratamento térmico a 300°C, 370°C e 400°C.95
- Figura 5.6. Difrátogramas obtidos para a amostra CRE. De cima para baixo: Amostra Bruta, Cinzas a 300°C, Cinzas a 370°C e Cinzas a 775°C. . Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O- ortoclásio (KAlSi_3O_8); An – Anidrita (CaSO_4); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3).97
- Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de carvão BBF bruta e cinzas a 300°C por 382 horas e respectivos Espectros de Energia Dispersiva.....98
- Figura 5.8. Perfis das curvas de DTG da amostras brutas e resíduos de cinzas obtidos a 300°C e 370°C em atmosfera de nitrogênio das amostras BO3 (A) e CAR (B). 100
- Figura 5.9. Difrátogramas obtidos para as amostras de cinzas LTA obtidas por plasma de oxigênio de carvões CAR, CRE e BO1. Q – Quartzo (SiO_2); K– Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3). 103
- Figura 5.10. Micrografias das cinzas obtidas por LTA para as amostras de carvão CRE, BBF, CAR, BO1 e BO3 e respectivos Espectros de Energia Dispersiva..... 104
- Figura 5.11. (A) Correlação entre os valores de cinzas a alta e LTA e $300^\circ\text{C}_{\text{corrigida}}$ e (B) entre LTA e cinzas $300^\circ\text{C}_{\text{corrigida}}$. CZ_{HTA} (Cinzas a altas temperaturas). Cinzas $300^\circ\text{C}_{\text{corrigida}}$ (cinzas a temperatura de 300°C descontado do carbono incombusto). 106
- Figura 5.12. Concentração de íons ferro, cálcio e sulfato mobilizados nos extratos resultantes do processo de peroxidação da amostra de carvão BBF após a adição de 3 volumes de 200 mL de H_2O_2 30% 112
- Figura 5.13. Comparação dos espectros DRX :(A) amostra bruta de carvão e (B) peroxidação com três adições de H_2O_2 30%, para a amostra BBF. E- Esmectita ($\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_2$); K - Caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$); Q - Quartzo (SiO_2); O – Ortoclásio ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$); P - Pirita (FeS_2); I - Illita ($\text{K}_{0,5}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Pg –Plagioclásio (=Albita) $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 114
- Figura 5.14. Concentração mássica de cátions ferro e cálcio e anion sulfato presentes nos extratos aquosos resultantes do processo de peroxidação da amostra de carvão BBF após adição de 200 mL de H_2O_2 3%, 10%, 30% e água (120 minutos e 40°C)). 115

- Figura 5.15. Evolução do pH das amostras BBF, BO1, BO2, BO3, CAR e CRE (A) em água; (B) em H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo..... 118
- Figura 5.16. Concentração mássica de ferro da amostra BBF, BO1, BO2, BO3, CRE E CAR (A) em água e (B) em meio de H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹, em função do tempo. 119
- Figura 5.17. Concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺, resultantes da lixiviação das amostras CAR e BO3 em H₂O₂/HCl em função do tempo..... 121
- Figura 5.18. Percentual de enxofre pirítico removido nas amostras CRE, BBF, BO1, BO3 e CAR após lixiviação com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo. 122
- Figura 5.19. Concentração mássica de sulfato dissolvido nos extratos gerados das amostras BBF, BO1, BO2, BO3, CRE e CAR em H₂O₂/HCl em função do tempo. 125
- Figura 5.20. Difratogramas obtidos para a amostra BBF,bruta e lixiviada com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹ durante 4 horas. Q – Quartzo (SiO₂); K – Caulinita (Al₄(OH)₈(Si₄O₁₀); M – Muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂); O - ortoclásio (KAlSi₃O₈); P – Pirita; C – Calcita (CaCO₃); An – Anidrita (CaSO₄); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado (CaSO₄.(H₂O)_{0,5}) 126
- Figura 5.21. (A) Concentração mássica de cálcio nos extratos das amostras de carvão tratadas com 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo e (B) concentração mássica de potássio dissolvido nos extratos lixiviados após 240 min. 127
- Figura 5.22. (A) % de Cinzas (base seca) nas amostras de carvão tratadas com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo. (B) % de Carbono (base seca) nas mesmas condições..... 128
- Figura 5.23. (A) Perfis das curvas de TG e (B) DTG em atmosfera de nitrogênio para amostra CAR bruta e tratada com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ durante 4 horas. 130
- Figura 5.24. (A) Perfis das curvas de TG e (B) DTG em atmosfera de nitrogênio para amostra BO3 bruta e tratada com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ durante 4 horas. 131
- Figura 5.25. Correlação entre as concentrações milimolares de ferro e a de sulfato por grama de carvão dissolvidos nos extratos lixiviados com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ após 240 min..... 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Estimativa de consumo de energia primária e participação percentual de diferentes fontes de energia em diferentes países. Fonte: World Energy Council 2001; Gomes, 2003.....	26
Tabela 3.2. Variação das Características do Carvão de acordo com o grau de carbonificação.	29
Tabela 3.3. Classificação Norte-Americana para Carvões. Adaptado de Müller <i>et al.</i> ,1987; Speight,2005.	30
Tabela 4.1. Identificação das amostras de carvão utilizadas.	70
Tabela 5.1. Análises Imediatas e Elementares das amostras dos carvões brutos estudados.....	82
Tabela 5.2. Teores (%) das diferentes formas de enxofre das amostras de carvão, expressas em base seca (bs).	84
Tabela 5.3. Composição química determinada por Fluorescência de RX.	86
Tabela 5.4. Teores de carbono das amostras antes (carvão) e após os tratamentos térmicos a 300°C, 370°C e 400°C (cinzas).	94
Tabela 5.5. Teores de cinzas (%) a alta, média e baixa temperaturas determinados para as amostras de carvão do Grupo I (CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3).101	
Tabela 5.6. Teores obtidos, experimentalmente e calculado (correlação), de cinzas das amostras de carvão bruto SC4 e RS7 submetidas a tratamento térmico por 382 h a temperatura de 300°C.	106
Tabela 5.7. Teores de Cinzas a 775°C, teores de MM por tratamento térmico LTA, 300°C, 370°C e 400°C e por correlação de Parr, e o erro % entre os teores de MM para as amostras CRE, CAR, BBF, BO1, BO2, BO3 e SC4 e RS7 comparados com Parr.	107
Tabela 5.8. Análise elementar para a amostra BBF antes e após tratamento com três adições de 200 mL de H ₂ O ₂ 30%.	111
Tabela 5.9. Valores de pH e Eh dos lixiviados produzidos após tratamento da amostra BO3 e CAR em solução de H ₂ O ₂ 10% em HCl 0,1 mol L ⁻¹ em função do tempo.	122

- Tabela 5.10. Teores de ferro pirítico presente nas amostras brutas, nas tratadas com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} e a concentração mássica de ferro dissolvida em 240 min de tratamento..... 124
- Tabela 5.11. Concentração de sulfato experimental e claculada das amostras de carvões submetidas a tratamento com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} 133
- Tabela 5.12. Concentração mássica % de ferro dissolvido e sua relação com o % de enxofre pirítico experimental (ASTM D2491/1990) e calculado ($\% \text{Fe} \cdot 1,148$) para amostras de carvão submetidas a tratamento com H_2O_2 10% em HCl 0,1 mol L^{-1} (240 min) 135
- Tabela 5.13. Concentração mássica de sulfato total dissolvido (na forma de Sulfático) nos extratos lixiviados resultantes da adição de H_2O_2 10% em HCl 0,1 mol L^{-1} e sua relação com as diferentes formas de enxofre presentes nas amostras brutas de carvão. 136

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Principais grupos de minerais presentes no carvão e suas formas dominantes. Fonte: Speight, 2005	37
Quadro 3.2. Reações de minerais do carvão em altas temperaturas.	38
Quadro 4.1. Identificação de padrões de referência certificados de carvões utilizados na validação de métodos analíticos.	72

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CEPAC	Centro de Excelência em Armazenamento de carbono
CI	Cromatografia Iônica
CIENTEC	Fundação de Ciências e Tecnologia
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CRM	Companhia Riograndense de Mineração
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
DTA	Análise Térmica Diferencial, do inglês <i>differential thermal analysis</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
FRX	Fluorescência de raios X
HTA	Cinzas a alta temperatura, do inglês <i>hight temperature ashing</i>
IV	Infravermelho
LQAmb	Laboratório de Química Ambiental da Faculdade Química, PUCRS
LTA	Cinzas a baixa temperatura, do inglês <i>Low -temperature ash</i>
MI	Matéria Inorgânica
MM	Matéria Mineral
MO	Matéria Orgânica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
XANES	Do inglês, <i>X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy</i>
XPS	Do inglês, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	Difração de raios X, do inglês <i>X-rays Diffraction</i>
XRF	Fluorescência de raios X, do inglês <i>X-ray Fluorescence</i>

RESUMO

FALLAVENA, VERA LUCIA VARGAS. **Determinação da Matéria Mineral por Tratamento Térmico e dos Teores de Formas de Enxofre por Peroxidação do Carvão Brasileiro.** Porto Alegre. 2011. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O carvão brasileiro apresenta em média 50% de cinzas e elevados teores de enxofre sendo normalmente classificado como de baixo *rank*. A obtenção de informações sobre as frações mineral e carbonosa do carvão, através de uma série de técnicas analíticas de caracterização é indispensável para o seu uso sustentável. Neste estudo o conteúdo de matéria mineral (MM), em carvões brasileiros, foi obtido do teor de cinzas a média temperatura (300°C, 370°C e 400°C) e baixa temperatura (<200°C) com plasma de oxigênio (LTA) com o intuito de isolar a MM sem as transformações provocadas por altas temperaturas (775°C) e analisá-la sem a interferência provocada pela matéria carbonosa. Devido aos problemas ambientais causados pelo enxofre presente no carvão, a peroxidação foi avaliada como um processo de dessulfurização e estimativa dos teores das formas de enxofre em carvões. Os resultados mostraram que os teores de MM obtidos a 300°C e LTA são em média de 8 a 17% maiores que os teores de cinzas obtidos a altas temperaturas. O processo de peroxidação em meio ácido clorídrico mostrou ser uma técnica adequada na dessulfurização do carvão com remoções de 86% a 98% do enxofre pirítico. A medida da concentração de sulfato presente nos extratos pode ser usada na previsão do enxofre total (erros $\leq 14\%$) para amostras com menores teores relativos de enxofre orgânico (<30% S_{total}). O somatório dos teores de enxofre pirítico e sulfático podem também ser estimados à partir dos teores de sulfato dissolvidos, com erros menores que 14% para a maioria dos carvões estudados. As medidas de teores de ferro dissolvido podem ser utilizadas na estimativa da quantidade de enxofre pirítico presente, com erro de $\pm 12\%$.

Palavras-Chaves: Carvão fóssil, matéria mineral, Peroxidação do carvão, LTA, Dessulfurização.

ABSTRACT

FALLAVENA, VERA LUCIA VARGAS. **Determination of mineral matter by thermal treatment and of the levels of sulfur forms by peroxidation of Brazilian coal.** Porto Alegre. 2011. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The Brazilian coal has about 50% ash and high sulfur content is usually classified as a low rank. Information about the mineral and organic fractions of coal, through a series of analytical characterization techniques are essential for its sustainable use. In this study, the content of mineral matter (MM) in Brazilian coal, was obtained from the ash content of medium temperature (300°C, 400°C and 370°C) and low temperature (<200°C) with oxygen plasma (LTA) with the purpose to isolate the MM without the changes caused by high temperatures (775°C) and analyze it without the interference caused by organic matter. Due to environmental problems caused by sulfur in the coal, peroxidation was evaluated as a desulfurization process and estimation of the contents of sulfur forms in coals. The results shows that the percentage of MM obtained at 300°C and LTA are approximately 8 to 17% higher than ash contents obtained at high temperatures. The process of peroxidation in hydrochloric acid media showed to be a technique that can be applied to the desulfurization of coal by removal of 86% to 98% of pyritic sulfur. The concentration of sulphate in the extracts can be used to predict the total sulfur ($\leq 14\%$ error) for samples with lower relative levels of organic sulfur (<30% Stotal). The sum of the pyritic and sulfate sulfur can also be estimated from the levels of dissolved sulfate, with errors less than 14% for most of the coals studied. Measurements of iron content gives an indication of the amount of pyrite present, with an error of $\pm 12\%$.

Key-words: coal fossil, mineral matter in coal; peroxidation of coal; LTA, desulfurization

1. INTRODUÇÃO

O carvão, como uma rocha sedimentar, é uma mistura heterogênea e complexa de constituintes orgânicos e inorgânicos contendo fases sólida, líquida e gasosa intimamente misturadas. Os constituintes inorgânicos no carvão incluem os minerais, tal como cristais, grãos e agregados de vários minerais e a matéria fluida (umidade e inclusões inorgânicas) associada com constituintes inorgânicos e orgânicos sólidos (Vassilev *et al*, 2003). No Brasil, as maiores jazidas de carvão fóssil situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina e as reservas brasileiras totalizam 32 bilhões de carvão “*in situ*”. Deste total, o Rio Grande do Sul possui 89,25% e Santa Catarina 10,41%. Em torno de 85% do carvão utilizado no Brasil é consumido na produção de termoeletricidade, 6% na indústria cimenteira, e o restante em outros tipos de indústrias (CPRM, 2002, BRASIL, 2010). Aproximadamente 1,5% da eletricidade produzida no Brasil são gerados em sete usinas termoelétricas alimentadas a carvão nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (ANEEL, 2003, BRASIL, 2010). Na queima do carvão, para a geração de eletricidade, há juntamente a produção de cinzas na ordem de 3 milhões de toneladas/ano (Kalkreuth *et al.* , 2009).

O carvão brasileiro apresenta características particulares em relação aos carvões estrangeiros, em média 50% de cinzas, composta principalmente por argilo-minerais, elevados teores de enxofre, sendo normalmente classificado como de baixo *rank* (Sánchez *et al.*, 2002). As determinações dos teores de enxofre e de matéria mineral do carvão são importantes parâmetros para o seu uso. Cabe salientar que a utilização direta de carvões com elevados teores de cinzas ou enxofre causam sérios problemas tecnológicos e ao meio ambiente (Vasikalos *et al.*, 1983, Karaca *et al.*, 1997, Saikia *et al.*, 2007).

É importante considerar que devido à grande preocupação com a preservação do meio ambiente, as pesquisas em relação ao impacto ambiental causado pela mineração e utilização do carvão estão em constante crescimento (Depoi, 2007). A combustão de carvões com altos teores de enxofre produzem o SO_2 que é tóxico e corrosivo. O SO_x emitido leva a formação da chuva ácida e a corrosão de boilers, oleodutos subterrâneos, instalações metálicas, maquinários de minas, etc. O carvão e seus rejeitos expostos a intempéries originam drenagens ácidas que se infiltram no solo e podem tornar as águas subterrâneas altamente ácidas. As cinzas do carvão diminuem a eficiência da combustão e causam outros efeitos indesejáveis. Adicionalmente, a manipulação e a disposição das cinzas são igualmente um problema (Mukherjee *et al.*, 2001). Portanto, é desejável remover a matéria mineral e o enxofre do carvão antes da sua utilização. Existe uma necessidade premente de melhoria na eficiência e na economia dos processos de dessulfurização do carvão, especialmente à luz dos mais recentes e rigorosos padrões estabelecidos para o controle da qualidade do ar.

Para o uso mais adequado dos diferentes tipos de carvão disponíveis no Brasil é necessário conhecê-los intrinsecamente, definindo suas características mediante metodologias adequadas. O conteúdo de cinzas medido por calcinação a alta temperatura (775°C , HTA - *hight temperature ashing*), não é um bom parâmetro para estimar o conteúdo de minerais do carvão porque muitas transformações dos minerais ocorrem durante essa análise (Pires *et al.*, 1997). Dessa forma, os teores de cinzas determinados por HTA representam uma fração da matéria mineral (MM) originalmente presente no carvão (Nahuys *et al.*, 1984). É indiscutível que a determinação direta do teor real de matéria mineral é preferível à aplicação de equações empíricas estabelecidas para bacias carboníferas estrangeiras. Para medir com exatidão a MM, o uso de tratamento térmico a baixa (LTA) e média (MTA) temperaturas é proposto por vários autores (Nahuys *et al.*, 1984; Pires, 1990; Vassilev *et al.*, 2003, Pinetown *et al.*, 2007; Ward *et al.*, 2001, 2002, 2008; Silva *et al.*, 2010) como um método alternativo para tal determinação. Infelizmente não há trabalhos sistemáticos de avaliação da MTA e LTA para carvões brasileiros.

Os teores de enxofre nos carvões brutos brasileiros crescem do Sul para o Norte, oscilando próximo a 1% no Estado do Rio Grande do Sul, atingido a faixa de

3 a 8% no Estado de Santa Catarina (maior percentual de rejeitos no carvão bruto) e subindo até a faixa de 9 a 10% no Estado do Paraná (Göthe, 1989). Várias propriedades desses tipos de carvões podem ser melhoradas pela aplicação de um conveniente procedimento de beneficiamento. Vários autores avaliaram a dessulfurização de carvões utilizando soluções de peróxido de hidrogênio em meio ácido (Karaca *et al.*, 1997; Boron *et al.*, 1981; Mukherjee *et al.*, 2001; Ward, 2002; Carrillo *et al.* 2009). O mecanismo detalhado de remoção do enxofre não é claro, mas a reação global pode ser a oxidação de enxofre pirítico e de enxofre orgânico a sulfatos com um complexo sistema de reações paralelas e consecutivas.

Neste estudo foram avaliadas as diferenças nos teores de cinzas obtidas a alta (775°C), média (300°C, 400°C e 370°C) e baixa (<200°C) temperaturas para carvões brasileiros. Foram também verificadas as possíveis transformações dos minerais nessas temperaturas. Procurou-se determinar uma fórmula empírica que melhor se adapte às características dos carvões brasileiros para a estimativa dos teores de MM tendo-se como medida os teores de cinzas obtidas a altas temperaturas.

Foi igualmente avaliada neste trabalho, a dessulfurização de carvões brasileiros pelo processo de peroxidação em meio ácido, como um método de tratamento do carvão, tanto no aspecto de remoção de enxofre, quanto de cinzas. Apesar de alguns estudos terem relatado remoções quantitativas das formas de enxofre, em especial das formas pirítica e sulfática, nenhum propôs o seu uso como método de estimativa dos teores das formas de enxofre. Além disso, existem poucos estudos sobre a dessulfurização de carvões brasileiros e nenhum deles enfocando a peroxidação. Cabe ainda destacar que os métodos normatizados de determinação das formas de enxofre demandam um tempo longo (2-3 dias) e consumo significativos de diversos reagentes e consequente geração de resíduos, que devem ser tratados e dispostos adequadamente.

2. OBJETIVOS

Desenvolver e aplicar métodos de caracterização da matéria mineral para o carvão fóssil brasileiro por tratamento térmico a média e baixa temperaturas e propor um método de determinação das formas de enxofre nesses carvões utilizando a peroxidação em meio ácido.

2.1. Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- a) avaliar métodos térmicos de média e baixa temperatura e equações empíricas aplicados à caracterização de carvão quanto à composição e conteúdo em matéria mineral;
- b) investigar o comportamento de carvões brasileiros frente a processos de peroxidação e avaliar a remoção de matéria orgânica e mineral.
- c) avaliar o uso da peroxidação em meio ácido na estimativa dos teores das formas de enxofre presentes nos carvões brasileiros.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Reservas Globais de Energia

A energia é um componente vital para o crescimento e desenvolvimento sustentável para a maioria das atividades econômicas. O carvão foi o primeiro combustível a ser usado em escala industrial e continua sendo uma força importante na crescente demanda de energia em todo o mundo nos últimos anos. O carvão fóssil está disponível em abundância em muitas regiões do mundo, inclusive nos países desenvolvidos, sendo sua extração e transporte de baixo custo. As reservas mundiais de carvão existem em quantidades significativas em mais de 75 países, sendo que as principais reservas se concentram nos Estados Unidos, Rússia, China, Índia e Austrália (Baird, 2002, WEC, 2010). Em 2009, o carvão foi utilizado na produção de 41% da eletricidade mundial (WEC, 2010).

A Tabela 3.1 apresenta o consumo de energia primária e o percentual de participação de diferentes fontes energéticas de alguns países. Os Estados Unidos, a África do Sul, a Austrália, a Índia e a China têm uma significativa participação do carvão como sua fonte de energia primária, enquanto que no Brasil, a participação do carvão é bastante baixa, sendo a utilização de óleo predominante (Gomes *et al.*, 2003).

Tabela 3.1. Estimativa de consumo de energia primária e participação percentual de diferentes fontes de energia em diferentes países. Fonte: World Energy Council 2001; Gomes, 2003.

País	Energia Primária Total em Mtep*	Participação (%), ANO 2000				
		Óleo	Gás Natural	Carvão	Energia Elétrica	Hidroeletricidade
África do Sul	108,3	20,77	-	75,62	3,23	0,27
Alemanha	329,4	39,31	21,64	25,10	13,10	0,63
Argentina	54,1	37,15	55,00	1,30	2,95	3,69
Austrália	106,0	36,50	18,00	44,05	-	1,32
Brasil	132,7	63,60	6,40	9,19**	1,05	19,74
Canadá	231,8	35,76	30,24	12,64	8,06	13,28
China	752,7	30,14	2,96	63,78	0,57	2,52
França	258,2	36,83	13,78	5,42	41,55	2,40
Índia	294,2	33,17	7,64	55,54	1,39	2,24
México	127,4	66,16	25,11	4,78	1,41	1,51
USA	2.278,6	39,38	25,84	24,75	8,98	1,02

*Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo). ** Inclui carvão importado.

3.2. Balanço Energético do Brasil

Na Figura 3.1. é apresentada a evolução da participação de diferentes fontes no consumo final de energia no Brasil no período de 1970 a 2006. Verifica-se que o uso de derivados de petróleo foi predominante em 1990 e 2006, mantendo-se em torno de 40%. Já o carvão passou dos 2,5% em 1970, para cerca de 6% em 2006. Um aumento significativo foi verificado para a eletricidade que passou de 6% em 1970 para 16,5% do consumo final de energia em 2006. Infelizmente a contribuição do carvão fóssil nacional corresponde a somente 27% do total consumido em 2006 (21.281 x 10³ toneladas), devido às importações expressivas de carvão para uso siderúrgico não produzido mais no país (BRASIL, 2007).

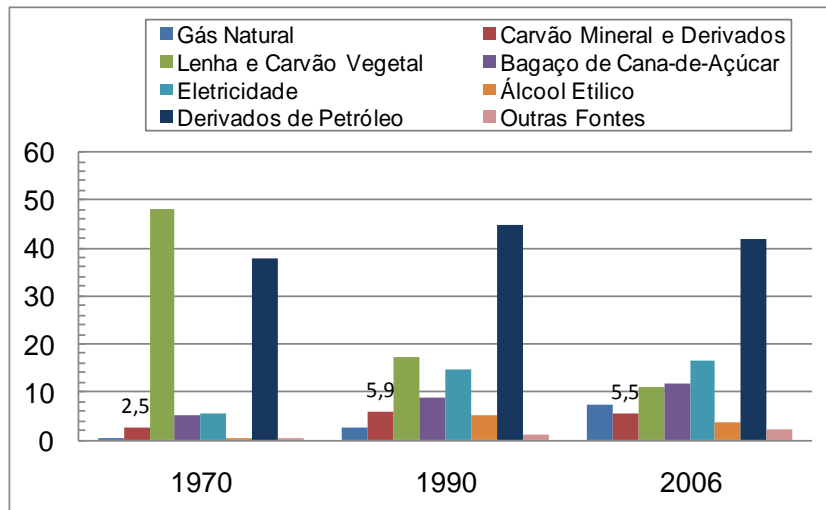


Figura 3.1. Evolução de participação de diferentes fontes energéticas no consumo final de energia no Brasil no período de 1970 a 2006. Fonte: Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2007).

A estrutura da oferta interna de energia elétrica de 2006 pode ser observada na Figura 3.2. A hidroeletricidade tem peso bem mais significativo (~74%) quando o seu uso é comparado com a estrutura de oferta mundial, onde contribui somente com 16%. No Brasil, a alta participação da energia hidráulica na geração de eletricidade é uma vantagem complementada por grande utilização de biomassa. Essa característica faz com que o país apresente baixa taxa de emissão de CO₂ pela utilização de combustíveis (1,57 tCO₂/tep) quando comparada com a média mundial de 2,37tCO₂/tep (BRASIL, 2007).

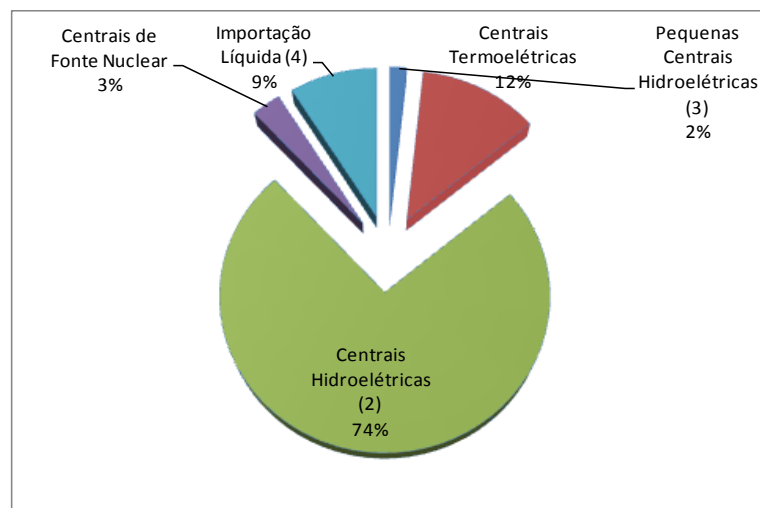


Figura 3.2. Estrutura da oferta interna de Energia Elétrica no Brasil em 2006⁽¹⁾. Fonte: BRASIL, 2007.

⁽¹⁾Inclui centrais elétricas autoprodutivas; ⁽²⁾Centrais hidroelétricas com potência superior a 30 MW;

⁽³⁾Pequenas centrais hidroelétricas são aquelas com potência igual ou inferior a 30 MW; ⁽⁴⁾ A

importação inclui a parcela paraguaia de Itaipu.

3.3. Carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada a partir da matéria vegetal soterrada e compactada em bacias originalmente pouco profundas. Fatores como pressão, temperatura, tectônica e seus tempos de atuação, determinam a carbonificação gradativa da matéria vegetal. Com o aumento do grau de carbonificação ocorre a perda de oxigênio e de água pela matéria vegetal e conseqüentemente o enriquecimento em carbono (Stach, 1975).

3.3.1. Carbonificação - *Rank* do Carvão

As fases de transformação da matéria vegetal em carvão incluem as etapas de turfas, lignito e finalmente o carvão ou hulha, inclusive o antracito. As turfas não são consideradas como pertencentes à série dos carvões, pois a matéria vegetal ainda pode ser reconhecida com detalhe, onde os poros são grandes com existência de alto conteúdo de celulose livre e apresentando um teor elevado de água. Uma das características da passagem de turfa para o lignito é o desaparecimento da celulose livre, da manutenção das estruturas vegetais, que ainda são visíveis ao microscópio e à presença elevada de umidade (Rigotti, 2002).

Conforme Rigotti (2002), na transformação do lignito em carvão fóssil as reações dominantes são de natureza química, podendo ser caracterizadas pelo aumento do teor de carbono fixo, redução dos teores de oxigênio e hidrogênio, diminuição da percentagem de matéria volátil e aumento do poder calorífico em função da elevação do carbono fixo. O estágio antracito caracteriza-se, do ponto de vista químico, pela redução de materiais voláteis e pela diminuição do teor de hidrogênio, com a correspondente formação de metano (Rigotti, 2002).

O grau de carbonificação ou *rank* é a medida do grau de maturidade ou metamorfismo a que o carvão foi submetido durante a sua evolução na série natural de linhitos a antracitos. Os parâmetros principais para a medida do *rank* de um carvão envolvem: umidade de equilíbrio, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total, teor de hidrogênio e refletância da vitrinita. Os diferentes tipos de carvões,

existentes na natureza, são resultados do grau de carbonificação ou *rank* e, as mudanças ocorridas em suas características físico-químicas resumidas na Tabela 3.2 (Müller *et al.*, 1987).

Tabela 3.2. Variação das Características do Carvão de acordo com o grau de carbonificação.

Parâmetro	TURFA	LINHITO	CARVÃO	ANTRACITO
Umidade (%)	65 a 90	15 A 45	1 a 3	-
Carbono*(%)	± 55	65 a 75	75 a 90	90 a 96
Hidrogênio*(%)	± 6	5	4,5 a 5,5	2 a 5
Oxigênio*(%)	± 33	25	3 a 11	4 a 11
Matérias Voláteis* (%)	± 60	± 40	10 a 45	3 a 10
Carbono Fixo (%)	± 25	± 35	25 a 80	± 90
Cinzas (%)	± 10	± 9	0,5 a 40	3 a 30
Poder Calorífico (cal/g)	4.000 a 5.700	Até 5.700	5.700 a 9.600	8.200 a 9.200
Poder Refletor (Vitrinita)	-	0,5	0,5 a 1,5	± 2,2

Fonte: Müller *et al.*, 1987

(*) Medidas sobre o carvão isento de umidade e cinza

3.3.2. Classificação do Carvão

Existem atualmente inúmeras classificações, em nível mundial, para o carvão. As classificações mais importantes são: Americana, Alemã, Russa, Inglesa, Francesa e Polonesa, entre outras. Cada uma das classificações enfoca parâmetros específicos para o uso do carvão no respectivo país (Müller *et al.*, 1987).

Para as características dos carvões brasileiros, a classificação mais adequada é a Americana, pois seus parâmetros são compatíveis com os usos verificados para os mesmos. A Tabela 3.3 apresenta as classes e as características de carvões segundo a classificação Norte-Americana.

Tabela 3.3. Classificação Norte-Americana para Carvões. Adaptado de Müller *et al.*,1987; Speight,2005.

Classe	Grupo	Carbono Fixo (% base seca livre de matéria mineral)		Matéria Volátil (% base seca, livre de matéria mineral)		Poder Calorífico (Btu/lb, úmido, livre de matéria mineral) ^a	
		≥ que	< que	> que	≤ que	≥ que	< que
I – Antracito	1 – Meta Antracito	98	-	-	2	-	-
	2 – Antracito	92	98	2	8	-	-
	3 – Semi-Antracito ^b	86	92	8	14	-	-
II – Betuminoso	1 – Baixo Volátil	78	86	14	22	-	-
	2 – Médio Volátil	69	78	22	31	-	-
	3 – Alto volátil A	-	69	31	-	14.000 ^c	-
	4 – Alto Volátil B	-	-	-	-	13.000	14.000
	5 – Alto volátil C	-	-	-	-	11.500 10.500	13.000 11.500
III – Sub-Betuminoso	1 – A	-	-	-	-	10.500	11.500
	2 – B	-	-	-	-	9.500	10.000
	3 – C	-	-	-	-	6.300	9.500
IV – Linhito	1 – A	-	-	-	-	6.300	6.300
	2 – B	-	-	-	-	-	6.300

^a Úmido: refere-se ao carvão contendo sua umidade natural inerente, não incluindo a água visível na superfície do carvão. ^b Se aglomerante, classificado no grupo de baixo-volátil, na classe betuminoso. ^c Carvões tendo 69% ou mais de carbono fixo em base seca, livre de matéria mineral devem ser classificados de acordo com o carbono fixo, independente do poder calorífico.

3.3.3. Reservas e Uso de Carvão no Brasil

O uso do carvão fóssil no Brasil se dá segundo duas classificações, o carvão vapor (energético) e o carvão metalúrgico. O carvão vapor é nacional e seu consumo se dá principalmente em centrais elétricas para geração de eletricidade. Já

o carvão metalúrgico é importado e apresenta a característica de se expandir quando da sua combustão incompleta, produzindo o coque, este especialmente consumido na indústria siderúrgica. As reservas nacionais de carvão fóssil somavam $32,3 \times 10^9$ toneladas no ano de 2006, incluindo os recursos e reservas medidas, indicadas e inferidas. Deste total, $27,2 \times 10^9$ toneladas correspondem ao carvão energético e os restantes $5,15 \times 10^9$ toneladas de carvão metalúrgico (BRASIL, 2007).

Economicamente os depósitos importantes de carvão no Brasil ocorrem com maior desenvolvimento nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Mais de 89% das reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, 10% em Santa Catarina e o remanescente (0,35%) nos estados de São Paulo e Paraná (Kalkreuth *et al.*, 2006; Gomes *et al.*, 1998).

A Figura 3.3. apresenta a região carbonífera no Sul do Brasil, com detalhe para a jazida Sul Catarinense (Gomes *et al.*, 2003). As camadas de carvão de todas as jazidas são partes constituintes da formação Rio Bonito, situada na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da bacia do Paraná, com cerca de 260 milhões de anos. A Jazida de Candiota, situada no sudoeste do estado do Rio Grande do Sul, possui 38% de todo o carvão nacional, distribuído sob a forma de 17 camadas de carvão. A mais importante destas é a camada Candiota, com 4,5 metros de espessura, em média, composta por dois bancos de carvão (CPRM, 2002).

A profundidade das camadas varia de nula até cerca de 1.200 m. Na jazida Santa Terezinha (RS) tem-se coberturas mínimas ao redor de 500 m, indo até valores máximos por volta de 800 m. Os limites de ocorrência significativa de camadas de carvão hoje conhecidos não deverão ser substancialmente alterados por novas pesquisas. Permanecem indefinições ao norte de Charqueadas e Morungava/Chico Lomã, mas principalmente ao sul da jazida Sul-Catarinense e leste de Santa Terezinha, onde perfurações *off-shore* certamente identificarão camadas de carvão sob lâmina d'água do oceano Atlântico. A oeste de Santa Terezinha, sob o planalto basáltico, também poderá ocorrer ampliação da área da jazida com a execução de novas sondagens (Gomes *et al.*, 1998). Estas camadas

recebem diferentes denominações em cada jazida, tais como: Camada Candiota; S2 e I na Mina do Leão; CL4 na jazida Chico Lomã, no Rio Grande do Sul.

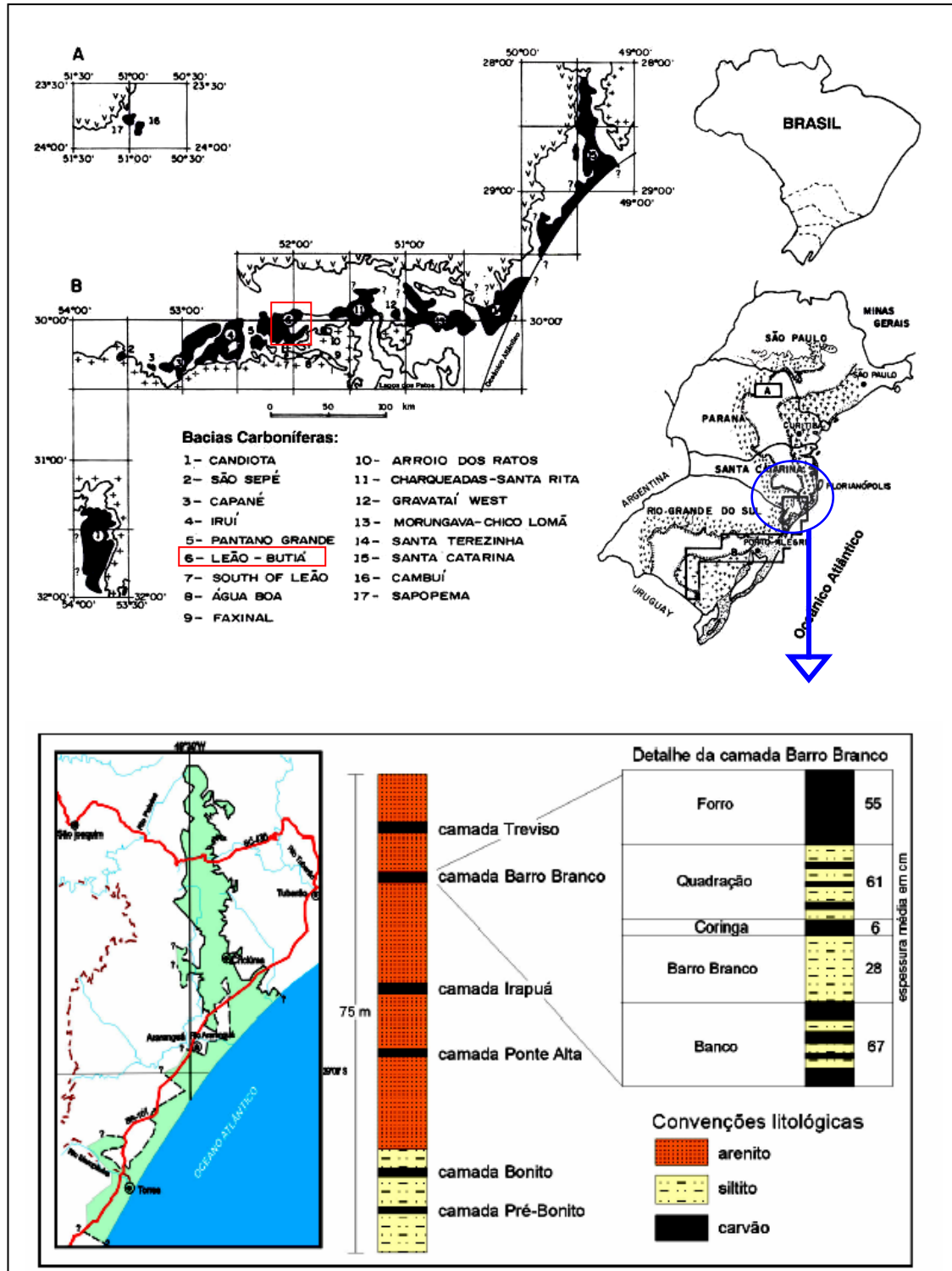


Figura 3.3. Localização das principais jazidas de carvão da Bacia do Paraná (RS, SC, e PR). No detalhe: Jazida Sul Catarinense (SC) enfocando o pacote carbonoso e destaque para a camada Barro Branco (Adaptado de Gomes *et al.*, 2003 e Müller *et al.*, 1987, Sousa, 2006).

Em Santa Catarina são conhecidas a Camada Barro Branco, Camada Bonito e Camada Irapuá, enquanto no Paraná ocorre a Figueira/Sapopema. As camadas Barro Branco e Bonito são as de importância econômica nas Jazidas Sul-Catarinenses. A maioria do carvão riograndense é do tipo betuminoso alto volátil C, enquanto o carvão catarinense é do tipo betuminoso alto volátil A, considerado de melhor qualidade (CPRM, 2002).

3.3.4. Composição do Carvão

O carvão é uma mistura heterogênea, complexa de constituintes orgânicos e inorgânicos contendo fases sólida, líquida e gasosa intimamente misturadas (Vassilev *et al.*, 2003; Van Alphen, 2007), como apresentado a seguir.

3.3.4.1. Constituintes Orgânicos do Carvão

A constituição elementar da matéria orgânica é basicamente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O arranjo estrutural destes elementos pode ser idealizado como uma macromolécula constituída basicamente de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio (Fig. 3.4.). Os demais elementos estão distribuídos nas ramificações ou fazem parte do núcleo hidrocarbônico, porém em menor proporção. Esta estrutura é constituída basicamente de núcleos aromáticos e alifáticos ligados a grupos periféricos variados. Presa aos espaços vazios da macromolécula encontra-se a fase móvel, constituída de moléculas de baixo peso molecular. A fase móvel não está ligada à macromolécula e sua origem é atribuída a certos tecidos vegetais contidos nas plantas que originaram o carvão (Stach, 1975 *apud* Pires, 1990).

A composição elementar e estrutural da matéria orgânica depende do grau de carbonificação. As principais modificações verificadas são o aumento da aromaticidade e a diminuição da resistência da estrutura com o aumento do *rank*. A variação no teor de oxigênio também é função do grau de carbonificação do carvão. O nitrogênio, em geral, aparece ligado a grupos heterocíclicos da macromolécula e da fase móvel. A liberação de nitrogênio dá-se pela ruptura térmica destas ligações. Já o enxofre, associado à matéria orgânica, está na forma de grupos tioéteres,

tiofenos e mercaptanos (Pires, 1990). O enxofre orgânico está distribuído por toda substância formadora do carvão e não pode ser removida por processos de beneficiamento mecânico ou lavagem. O enxofre orgânico deve ser considerado como homogeneamente combinado com o material de carvão (Calkins, 1994; Thiessen, 1945).

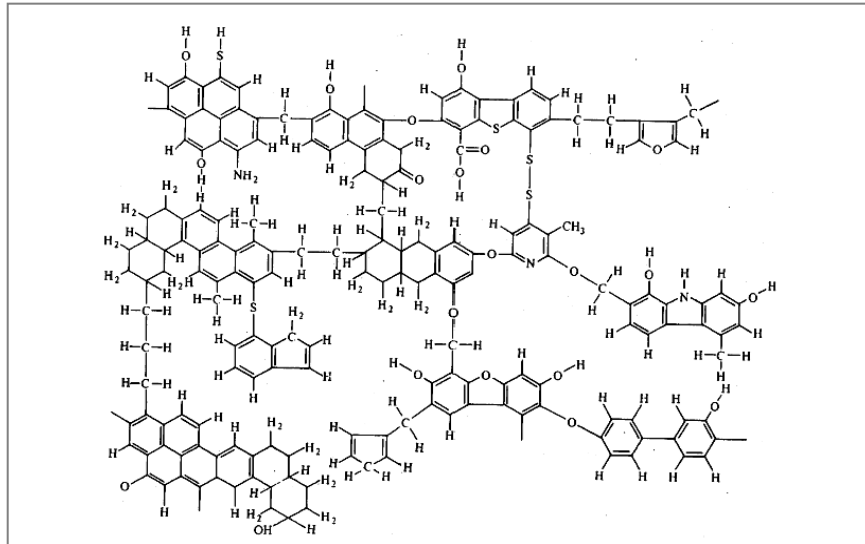


Figura 3.4. Modelo proposto de estrutura de uma macromolécula de carvão. Fonte: White et al., 2005.

A heterogeneidade ácido-base do carvão é mostrada na Figura 3.4. que descreve diferentes tipos de sítios de ácidos e bases de Lewis e Brönsted-Lowry associados a átomos de O, N e S. (White *et al.*, 2005).

Os constituintes petrográficos microscópicos orgânicos individuais do carvão são chamados de macerais. Os macerais são divididos em três grupos, segundo a reflectância: inertinita, exinita-liptinita (considerando carvões de médios e baixos *rank*, respectivamente) e vitrinita. Além da reflectância, outros fatores distinguem os grupos macerais, tais como cor, fluorescência, dureza e relevo (Kalkreuth *et al.*, 2006, White *et al.*, 2005).

O parâmetro mais utilizado para a determinação do *rank* é o poder refletor da vitrinita (%Ro). A contagem dos macerais é feita em microscópio ótico de luz branca refletida, específico para carvões (Osório, *et al.*, 2002). A determinação das ocorrências e das proporções dos macerais nos carvões é importante para o

conhecimento das suas propriedades e características. A vitrinita apresenta propriedades de inchamento e plasticidade quando o carvão é submetido a processos de transformação. A exinita é caracterizada pelo conteúdo mais elevado de hidrogênio e de matéria volátil, pelo maior poder de inchamento e mais moável. A inertinita tem a mais elevada densidade e o maior grau de aromaticidade, tendo alto teor de carbono e baixo teor de hidrogênio (Gupta, 2007, Sánchez *et al.*, 2002).

3.3.4.2. Constituintes Inorgânicos do Carvão

Conforme Vassilev *et al.* (2003), os constituintes inorgânicos no carvão incluem os seguintes componentes sólidos e fluidos:

(1) matéria cristalina (mineral) tal como cristais, grãos, e agregados de vários minerais, bem como géis minerais (por exemplo, opala, zirconio, fosfatos, hidróxidos de ferro e manganês com redes cristalinas imperfeitas) entre outros;

(2) matéria não cristalina (amorfa), denominada vítrea, metacolóide e fases géis (por exemplo: material vulcânico ou cósmico, e alguns fosfatos, hidróxidos e silicatos);

(3) matéria fluida (umidade do poro ou superfície e inclusões inorgânicas gás-líquido) associada com constituintes inorgânicos e orgânicos sólidos.

Em relação à matéria inorgânica (MI), existem divergências entre termos e definições envolvendo este parâmetro, o teor de cinzas e a matéria mineral (MM) do carvão. Estes termos não são sinônimos porque compreendem constituintes com diferentes naturezas, quantidades e origem.

As cinzas consistem de um resíduo inorgânico resultante da incineração do carvão a alta temperatura, composto de fases inorgânicas originais e de novas geradas de matéria inorgânica e matéria orgânica (MO) do carvão. A MI do carvão compreende sólidos (cristalinos e não cristalinos) e fluídos inorgânicos constituintes do carvão. A MM engloba várias espécies minerais (principalmente cristalinas) dentre as quais sulfitos-sulfatos, óxidos-hidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, cloretos, elementos nativos e outras classes minerais (Vassilev *et al.*,

1996). Entretanto, constituintes tais como elementos inorgânicos (Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, elementos traço), covalentemente e ionicamente ligados à matéria orgânica (compostos organo-metálicos, sais de ácidos carboxílicos entre outros), em particular para carvões de baixo *rank*, não são incluídos na MI do carvão.

A partir dessas definições pode-se supor que a magnitude desses parâmetros no carvão deveria obedecer à seqüência: Cinzas > Matéria Inorgânica > Matéria Mineral. Entretanto, teores de cinzas menores que a MI e até mesmo a MM são usualmente observados nas análises de cinzas a alta temperatura, em função da decomposição de alguns minerais como argilas e sulfetos, certos carbonatos e sulfatos, entre outros, além da parcial volatilização de alguns elementos tais como Br, C, Cl, Hg, N, Se, S, entre outros (Vassilev *et al.*, 2003).

O teor de cinzas no carvão pode ser medido rotineiramente, enquanto a determinação do conteúdo de MI e MM no carvão é um procedimento complexo (Vassilev *et al.*, 2003).

3.3.4.3. Matéria Mineral

A matéria mineral é a principal fonte de elementos que compõem as cinzas quando o carvão é queimado ao ar ou em oxigênio. Quatro de cinco elementos geralmente considerados orgânicos (carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre) estão também presentes em combinações inorgânicas no carvão. O carbono está presente em carbonatos minerais (usualmente, cálcio, magnésio e ferro); o hidrogênio está presente em água livre e em água de hidratação; o oxigênio está presente em óxidos, água, sulfatos e silicatos (Speight, 2005).

Os componentes inorgânicos sulfurados do carvão são constituídos de sulfetos minerais, tais como pirita (FeS_2), a dimorfica marcasita (FeS_2), esfarelita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS) e outros. A pirita é geralmente o sulfeto predominante no carvão. Os sulfatos minerais incluem a barita (BaSO_4), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4), FeSO_4 , entre outros (Calkins, 1994; Thiessen, 1945; Speight, 2005).

A matéria mineral representa, geralmente, uma proporção significativa na composição do carvão, e a sua quantidade varia de jazida para jazida, e mesmo ao longo de uma mesma jazida. A maioria dos minerais presentes em vários carvões está em um dos grupos apresentados no quadro 3.1. (Speight, 2005).

Quantidades excessivas de matéria orgânica tendem a dificultar as análises mineralógicas em vários aspectos e tornam difícil a detecção de minerais em baixas concentrações. Pinetown *et al.* (2007) estudaram carvões sul africanos por diversas técnicas de caracterização (DRX, FRX, etc) usando as cinzas obtidas a baixa temperatura com plasma de oxigênio (LTA). O uso da LTA visou eliminar a matéria orgânica, evitando a interferência causada por essa fração nas referidas análises.

Quadro 3.1. Principais grupos de minerais presentes no carvão e suas formas dominantes. Fonte: Speight, 2005

Minerais presentes no carvão	Forma Dominante
Aluminossilicatos (argilas minerais)	caulinita Camadas misturadas de ilinita-mortmorilonita
Sulfetos	Pirita (FeS_2) (mais abundante). Marcasita (FeS_2) Contribuem significativamente para o conteúdo de enxofre total
Sulfatos	Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Barita (BaSO_4) Sulfatos ferroso e férrico hidratados, formados pela oxidação da pirita
Carbonatos	Calcita (CaCO_3) Siderita (FeCO_3)
Silicatos	Quartzo
Outros minerais	Quantidades traço

As análises químicas para determinação da matéria mineral, o tratamento térmico, especialmente a 775°C , resultam em transformações que ocasionam perda de massa, formação de gases e reações endo e exotérmicas. A perda de massa

modifica o conteúdo de cinzas, influenciando a análise imediata e elementar. A volatilização de produtos, por sua vez, influencia o conteúdo de matérias voláteis e as reações térmicas no poder calorífico (Nahuys *et al.*, 1984).

As mudanças térmicas e por oxidação da matéria mineral na combustão do carvão são muito complexas. Dos principais grupos de minerais, somente o quartzo não é significativamente alterado durante a determinação de cinzas a alta temperatura (usualmente 775°C). O Quadro 3.2. apresenta as principais reações que ocorrem com minerais presentes no carvão a altas temperaturas (Speight, 2005)

Quadro 3.2. Reações de minerais do carvão em altas temperaturas.

Espécies Inorgânicas	Comportamento no Aquecimento
Argilas	Perda estrutural de grupos OH com rearranjo da estrutura e liberação de H ₂ O $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$
Carbonatos	Decomposição com perda de CO ₂ ; óxidos residuais se fixam a alguns orgânicos e S piritico como sulfato.; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
Quartzo	Possíveis reações com óxidos de ferro da pirita e cálcio mantido organicamente nas lignitas; de outra forma não há reação.
Piritas e marcassitas	Ao ar, queima a Fe ₂ O ₃ e SO ₂ ; nos testes de matéria volátil, decompõe para FeS; 33% do SO ₂ seriam perdidos em peso com respeito ao peso de pirita ou marcassita originalmente presente na amostra: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
Óxidos metálicos	Podem reagir com silicatos
Carboxilatos metálicos	Decomposição; carbono nos carboxilatos pode ser retido em resíduos.

Fonte: Speight, 2005.

3.3.5. Análises para caracterização do carvão

As análises imediata e elementar de carvão são técnicas laboratoriais de caracterização realizadas seguindo normas consolidadas. Nos Estados Unidos dois grupos foram responsáveis pela elaboração de métodos padrão para carvão: um foi desenvolvido sob a jurisdição da American Society for Testing and Materials

(ASMT), Committee D-5, sobre carvão e coque; outro foi sob a jurisdição da *International Standards Organization (ISO) – Technical Committee 27 Solid Mineral Fuels*. No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT é a entidade reconhecida oficialmente para normalização e padronização de testes análises e ensaios para carvão brasileiro (Sánchez *et al.*, 2002)

A análise imediata inclui a determinação dos teores de cinzas, umidade higroscópica, matéria volátil e carbono fixo (por diferença), enquanto a análise elementar determina usualmente C, N, H, S e O, completando a caracterização química do carvão. A composição química das cinzas quanto à presença de elementos majoritários (Si, Al, Ca, Ti, entre outros), em geral, é feita através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) sendo os resultados expressos na forma de óxidos (Gupta, 2007).

Cabe destacar que geralmente essas análises são aplicadas a carvões que já sofreram modificações em suas características por efeito de uma ou mais das seguintes operações: lavra, transporte, cominuição, beneficiamento e estocagem.

Em função da complexidade do carvão e da limitação inerente às técnicas tradicionais, vários métodos de caracterização alternativos e/ou complementares têm sido propostos. A Figura 3.5. apresenta algumas das análises tipicamente utilizadas na caracterização do carvão e de suas cinzas (Van Alphen, 2007), como a microscopia eletrônica de varredura com análise elementar (MEV – EDS), a ressonância magnética nuclear e difração de raios X (DRX) (Gupta, 2007). Diversas outras técnicas também são utilizadas de forma não rotineira para desvendar propriedades e características do carvão destacando-se: espectroscopia no infravermelho (FTIR), além das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), entre outras.

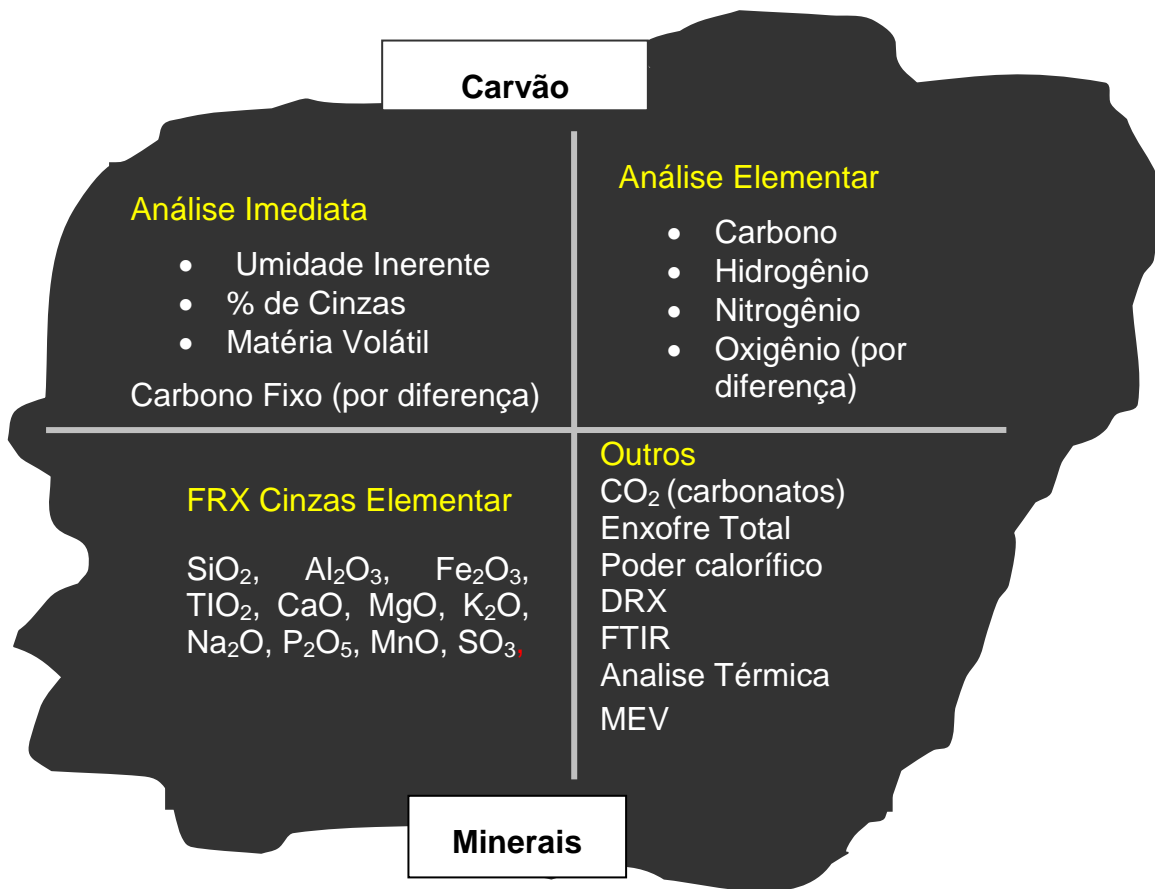


Figura 3.5. Diversidade de Análises Típicas de Carvão e Cinzas (Van Alphen, 2007)

3.3.5.1. Análise da Umidade

O teor de água deve ser quantificado, pois ele tem significado para a classificação dos carvões como pode também influenciar no valor comercial do carvão (Sánchez *et al.*, 2002). A água associa-se com o carvão em várias formas diferentes. Além da água que inunda a fratura de uma camada de carvão profunda, a água associa-se também com as fases orgânicas e inorgânicas do carvão. A água associada com as fases inorgânicas é principalmente a água de hidratação.

Existem várias denominações para os tipos de umidade, segundo diferentes normas técnicas: ABNT NBR 8293/83, ASTM D 3302/97, D 3173/87 e D 1412/93 e ISO 1015/92, entre outras (Sánchez *et al.*, 2002). A NBR 8293/1983 define umidade superficial como a água agregada à superfície externa do carvão, decorrente do

manuseio e ou agentes externos, sendo determinada pela perda em peso do carvão ao ar; umidade residual ou inerente é a água retida em poros e ou capilares do carvão, determinada pela diferença do material seco em estufa a 105°C, durante uma hora; umidade de análise ou higroscópica é a água absorvida pelo carvão seco durante sua manipulação para análise e umidade total como o somatório da umidade superficial e a umidade residual ou inerente (Sánchez *et al.*, 2002).

3.3.5.2. Análise de Cinzas

Cinza é o resíduo inorgânico remanescente, determinado por métodos normatizados após a queima das substâncias combustíveis (ASTM D 121-1998). O teor de cinzas de um carvão, além da sua composição química e temperatura de fusão, devem ser quantificados porque a otimização dos processos de combustão depende também destes parâmetros. Carvões com elevados teores de cinzas influem negativamente na coqueificação, pois diminuem o rendimento em termos de concentração de carbono, valor calorífico, produção de subprodutos, e pode formar um coque com maior teor de cinza e conseqüentemente um coque mais pobre, que quando usado em alto forno aumenta o consumo de combustível (Sánchez *et al.*, 2002).

A ASTM recomenda dois métodos para determinação do teor de cinza do carvão: um convencional, gravimétrico, que consiste em submeter uma amostra de carvão a condições rigidamente controladas de temperatura (700 a 750°C), tempo e pressão (ASTM D 3174/1996); e outro instrumental, ASTM D 5142/1990. A ABNT NBR 8289/1983, recomenda a combustão da amostra em forno mufla, em atmosfera oxidante, com ou sem adição de oxigênio. O resíduo remanescente após a queima total da matéria orgânica é pesado e registrado como teor de cinza (Sánchez *et al.*, 2002).

3.3.5.3. Análise de Matéria Volátil

A matéria volátil é todo produto, excetuando o vapor de umidade, desprendido por um material, como gás ou vapor, e incluindo hidrogênio, hidrocarbonetos, produtos fenólicos, óxidos ou carbono em proporções variadas. O

teor de matéria volátil do carvão é um importante parâmetro para embasar tecnicamente todos os processos que dependam do *rank* do carvão, pois, quanto maior o teor de voláteis, menor é o grau de carbonificação do carvão.

A ASTM recomenda dois métodos para a determinação do teor de matéria volátil do carvão, um gravimétrico (ASTM D 3175/1989) e outro instrumental (ASTM D 5142/1990). Em 1990, a ASTM regulamentou a utilização de equipamento automático e computadorizado para a determinação simultânea de umidade, cinza e matéria volátil, designada por D 5373 (Sánchez *et al.*, 2002). A norma ABNT NBR 8290/1983 é igualmente utilizada para a determinação de matéria volátil (Sánchez *et al.*, 2002).

3.3.5.4. Análise do Carbono Fixo

O carbono fixo representa basicamente a concentração de carbono, apesar de conter outros elementos como enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Os teores de carbono fixo, expressos em percentuais, são sempre valores calculados. Carbono fixo é o resultado da soma dos teores de umidade, cinza e matéria volátil subtraído de 100. A ABNT NBR 8299/1983 recomenda o cálculo do teor de carbono conforme Equação 3.1.

$$\text{Carbono fixo} = 100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ cinza} + \% \text{ matéria volátil}) \quad (3.1)$$

3.3.5.5. Análise elementar

As determinações de carbono, hidrogênio e oxigênio no carvão são baseadas nas concentrações de CO₂ e de água, contidos nos produtos de combustão. As metodologias utilizadas para a determinação de carbono e hidrogênio recomendam a queima de ± 1 g de carvão em corrente de oxigênio em sistema fechado onde todo o hidrogênio é convertido em água e o carbono em dióxido de carbono. Os produtos de combustão são recolhidos em tubos contendo substâncias absorventes e determinados gravimetricamente, após completa oxidação e retiradas dos interferentes como enxofre, cloro e nitrogênio. O ensaio fornece as percentagens

totais de carbono e hidrogênio no carvão e inclui o carbono proveniente dos carbonatos e o hidrogênio da água de hidratação dos silicatos. A ASTM D 3178/1989 recomenda a absorção do carbono em hidróxido de sódio ou potássio e o hidrogênio em perclorato de magnésio. A ASTM D 5373/1990 estabelece a detecção por célula de infravermelho (Sánchez *et al.*, 2002).

O nitrogênio ocorre combinado quase que totalmente na estrutura orgânica do carvão. O teor de nitrogênio é utilizado para a avaliação do potencial de formação de óxidos de nitrogênio, que são fontes de poluição atmosférica, contribuindo para a formação de NO_x nos processos de combustão. A ASTM D 3179/1989 recomenda metodologia tradicional com digestão. Já a ASTM D 5373/1993 recomenda a combustão sob condições rigidamente controladas de temperatura e pressão com posterior detecção do nitrogênio liberado, por meio de célula de condutividade térmica (Sánchez *et al.*, 2002).

Todos os carvões possuem oxigênio na sua estrutura, e a percentagem deste elemento decresce à medida que o *rank* aumenta. O teor de oxigênio geralmente é calculado a partir dos teores de cinza, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

3.3.5.6. Análises das formas de enxofre no carvão

O enxofre é primariamente associado com três fases no carvão: sulfatos e sulfetos minerais (predominantemente pirita, FeS₂) e matriz orgânica. A fonte de enxofre orgânico no carvão é geralmente a estrutura de aminoácidos encontrados nas plantas e nas proteínas dos animais. O enxofre inorgânico ocorre nos minerais encontrados no carvão, principalmente como sulfeto de ferro (pirita), denominado de enxofre pirítico, enquanto que o enxofre sulfático como sulfatos de cálcio (CaSO₄) e de ferro (FeSO₄) (Sánchez *et al.*, 2002).

Devido ao potencial impacto ambiental atmosférico derivado das emissões de dióxido de enxofre, produzidas durante a combustão do carvão, legislações reguladoras têm sido introduzidas em muitos países no esforço de reduzir essas emissões. Um número de opções é disponível para reduzir a emissão de enxofre incluindo a utilização de carvões com baixa concentração de enxofre (tipicamente <

1% massa), a remoção de SO_2 durante a combustão, dessulfurização do gás no cano da chaminé e purificação prévia do carvão para sua utilização. A determinação quantitativa das formas de enxofre é juntamente com a aplicação de técnicas de purificação do carvão, também de interesse em áreas tais como a pulverização do carvão (onde o conteúdo de pirita afeta processos de moagem) e investigação geológica da jazida de carvão (Laban *et al.*, 2000).

A metodologia recomendada pela ASTM para a determinação das diferentes formas de enxofre é a D 2492/1990. Nesta norma o enxofre sulfático é extraído da amostra de carvão com HCl diluído e determinado gravimetricamente. O enxofre pirítico é calculado estequiometricamente em combinação com o ferro. O ferro combinado na forma pirítica é extraído do resíduo remanescente do enxofre sulfático com HNO_3 , o ferro é, então, determinado por espectrometria de absorção atômica. O enxofre orgânico é calculado por diferença dos enxofres total, pirítico e sulfático.

Na norma ABNT NBR 8297/83 a determinação do enxofre sulfático baseia-se na dissolução seletiva do enxofre sulfático existente no carvão e posterior determinação gravimétrica sob a forma de sulfato de bário. A determinação do enxofre pirítico baseia-se na dissolução do enxofre pirítico existente no resíduo da extração do enxofre sulfático e determinação do teor pirítico pela análise de ferro. O enxofre orgânico é obtido por diferença entre os teores do enxofre total, sulfático e pirítico (Sánchez *et al.*, 2002).

As limitações associadas com as metodologias padrão têm sido bem documentadas. O cálculo do enxofre orgânico está sujeito a alguns erros que podem ser acumulados na análise de enxofre total, sulfático e pirítico; portanto é desejável a análise direta do enxofre orgânico. A hipótese que todo o sulfeto de ferro extraído por HNO_3 tenha a mesma estequiometria como pirita pode causar imperfeições no cálculo do enxofre pirítico. O enxofre atribuído a sulfetos, exceto a pirita, poderá também ser computado nos cálculos. Além disso, pode haver uma contribuição de ferro também da dissolução parcial de silicatos ou minerais de óxidos de ferro conduzindo para uma superestimação de enxofre pirítico. Os erros podem surgir também de uma digestão incompleta ou excessiva de uma determinada fase de enxofre. Isso pode ser devido ao grau de ataque na matriz orgânica durante a

extração com HNO_3 resultando na baixa concentração do enxofre orgânico bem como um elevado resultado de enxofre pirítico (onde o enxofre, em vez do ferro é determinado por digestão). Um erro adicional pode ser associado com um determinado conteúdo de enxofre orgânico devido à ocorrência de minerais piríticos finamente dispersos incrustado na matriz orgânica. Esses minerais não serão comumente dissolvidos pelo HNO_3 , a menos que uma excessiva digestão e ataque da matéria orgânica ocorram. Então a presença de minerais piríticos dispersos resultará em um valor potencialmente baixo de enxofre pirítico e um elevado conteúdo de enxofre orgânico, embora essa pirita usualmente seja estimada como menor que 0,1% do enxofre pirítico total (Laban *et al.*, 2000).

Laban e colaboradores (2000) apresentam um método de dissolução sequencial da amostra de carvão, utilizando digestão em microondas como meio de superar as limitações identificadas com as técnicas padrão para a determinação das diferentes formas de enxofre presentes em uma amostra de carvão. O programa compreende três estágios com adições de HCl 3 mol L^{-1} , HNO_3 2 mol L^{-1} e mistura de $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ para a determinação, respectivamente, de enxofre sulfático, pirítico e orgânico.

Alguns métodos instrumentais (XANES, XPS) têm sido propostos para a quantificação das formas de enxofre orgânico com sucesso (Zhou e Chriswell, 1996). Infelizmente esses métodos não são acessíveis para a maioria das empresas e laboratórios que trabalham na área do carvão.

3.3.6. Técnicas Analíticas de Caracterização da Matéria Mineral

A caracterização do carvão passa por um conhecimento detalhado da matéria mineral. Algumas técnicas analíticas avançadas fornecem informações sobre a estrutura da matéria orgânica e inorgânica no carvão e são usadas para melhor entendimento da natureza orgânica e inorgânica do carvão. Técnicas como análise térmica diferencial (DTA – *differential thermal analysis*), fluorescência de raios X (FRX), e difração de raios X (DRX) são usadas no estudo da natureza dos minerais,

matéria inorgânica e orgânica no carvão e seu comportamento térmico (Gupta, 2007).

3.3.6.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica empregada para caracterizar as fases mineralógicas cristalinas de uma amostra. Cada fase cristalina apresenta um difratograma único. A identificação da fase cristalina é obtida através de comparação com materiais de referência. A técnica tem limitações sendo difícil ou impossível a identificação de substâncias amorfas, deformação da rede cristalina, variações na cristalinidade dos minerais ou absorção diferente de RX por parte dos minerais na mistura. A difração de raios X fornece importantes informações qualitativas e quantitativas da composição da matéria mineral do carvão (Ward *et al.*, 2001, Gupta, 2007).

Esse método deve ser sempre utilizado juntamente com outras técnicas (por exemplo, procedimentos de separação, óticos e investigação por microscopia eletrônica de varredura), pois a identificação de muitos minerais somente por DRX em um sistema multicomponente como carvão é insegura devido a limites de detecção (normalmente em torno de 1%) e sobreposição de picos. A sensibilidade relativamente baixa da técnica de DRX requer, preliminarmente, significantes separações físicas e químicas. Adicionalmente, para amostras de carvão com rendimento de cinzas menores que 10-15% o difuso padrão de difração (*background*) da matéria orgânica é muito grande e a identificação de minerais é inviabilizada (Vassilev *et al.*, 2003; Ward, 2002).

Inúmeros pesquisadores utilizaram difração de raios X para a determinação da composição mineralógica de cinzas de carvão. Vassilev *et al.* (1996) realizaram estudo de caracterização de cinzas de carvão, obtidas a alta e baixa temperatura. Pinetown *et al.* (2007) usaram difração de raios X na determinação das melhores condições de temperatura e tempo para separar a matéria mineral da matéria orgânica em carvões sul-africanos, evitando a interferência da fração orgânica quando o foco é a composição da matéria mineral do carvão. Os minerais identificados por DRX das cinzas do carvão não estavam necessariamente

presentes na amostra original de carvão e apareceram devido a reações que ocorreram no forno durante o aquecimento. Segundo o pesquisador os picos devido à presença de calcita eram proeminentes no carvão bruto e no carvão após aquecimento em todas as temperaturas estudadas. Entretanto, caulinita, anidrita, dolomita e hematita aparecem somente no material aquecido a 350°C. Apesar de não reconhecida na amostra não aquecida, a caulinita é dominante nas argilas minerais na maioria dos carvões Sul Africanos. A anidrita e hematita são identificadas nas cinzas a 350°C embora não tenham sido observadas em pesquisas em carvões Sul Africanos, representando sua presença em um modo alternativo do original. A hematita reflete uma oxidação da pirita. A anidrita foi provavelmente formada pela interação do cálcio organicamente associado nos macerais ou dos poros da água, com o SO₂ proveniente da oxidação da pirita ou do enxofre orgânico na decomposição dos macerais.

3.3.6.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X estabeleceu-se na área de análises de elemento traço devido a sua habilidade de fazer rápida e simultaneamente a análise quantitativa de um grande número de elementos. O processo de análise quantitativa compreende a excitação da amostra por uma fonte de radiação de raios X, da medida das intensidades das linhas fluorescente características dos elementos em análise, e da relação dessas intensidades com suas concentrações, por meio de curvas padrões. Esta técnica possui inúmeras vantagens, dentre as quais simplicidade do espectro, ampla capacidade de detecção (abrangendo um grande número de elementos em concentrações variando de ppm a 100%), versatilidade analítica (amostras líquidas, sólidas ou sob forma de pó), caráter não destrutivo e a rapidez de execução da análise (Gupta, 2007)

A norma ASTM D 4326-94 descreve a metodologia para a determinação dos elementos maiores e menores nas cinzas de carvão ou coque, por meio de FRX. Esta utiliza a fusão da cinza (passada na peneira ASTM 200 e obtida por calcinação do carvão a 750°C), com tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇) na proporção de 2 a 10 g de fundente para cada grama de amostra, num forno a aproximadamente 1000°C.

3.3.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a análise da morfologia dos carvões. A análise qualitativa obtida por MEV é de considerável importância no estudo mineralógico, visto que possibilita informações como textura e topografia da amostra, distribuição dos elementos presentes, composição e homogeneidade química dos minerais (Sánchez *et al.*, 2002).

O microscópio eletrônico de varredura equipado com detector de raios X de energia dispersiva (MEV-EDS) ou com um detector de raios X de comprimento de onda dispersivo (MEV-WDS) pode determinar elementos com números atômicos do Na ou B até U, respectivamente, em concentrações de $\geq 0,1-0,5\%$. Grãos de minerais com $>0,5 - 1 \mu\text{m}$ podem ser observados e analisados e a distribuição dos elementos nas fases pode ser acompanhada e fotografada. Os grãos de minerais contendo elementos pesados são facilmente distinguidos da matéria orgânica e de silicatos (Vassilev *et al.*, 2003, Gupta, 2007).

3.3.6.4. Análise Térmica

Outra técnica utilizada na caracterização da matéria mineral do carvão é a Análise Térmica, onde três técnicas podem ser utilizadas: TGA (*Thermogravimetric Analysis*), DTA (*Differential Thermal Analysis*), e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) (Gupta, 2007; Sánchez *et al.*, 2002; Mukherjee *et al.*, 2006; Calkins *et al.*, 1995; Warne *et al.*, 1990, 1996; Donahue *et al.*, 2009; Zoller *et al.*, 1999).

A técnica de análise termogravimetria (TGA) é baseada na perda de massa da amostra a diferentes temperaturas como o resultado de um aquecimento. Nesta técnica, uma dada massa de amostra é aquecida via um programa de aquecimento. As variações na massa de amostra são derivadas e plotadas em função da temperatura, originando as chamadas curvas de TG (Mohalik *et al.*, 2009). Padrões de análise termogravimétrica de carvões e seus resíduos revelam diferenças sutis entre carvões e as mudanças que ocorrem durante o tratamento aplicado. A variação de parâmetros da TGA tais como, programa de taxa de aquecimento, tipo

de atmosfera, e a maneira como os dados da TG são tratados pode revelar importantes aspectos sobre a estrutura do carvão (Calkins *et al.*, 1995; Warne, 1996).

A determinação de parâmetros, reconhecidamente importantes na caracterização do carvão, tais como a análise imediata (umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas) por termogravimetria é um bom exemplo de aplicação da técnica de análise térmica em atmosfera variável. Neste caso, aquecimento da amostra de carvão na termobalança é conduzido em fluxo de nitrogênio até temperatura em torno de 950°C. As perdas de peso que se seguem, até massa constante, são devidas a perda de água e matéria volátil. Neste ponto a atmosfera do forno é trocada para fluxo de oxigênio novamente a peso constante. A rápida perda de peso ocorre devido à queima do carbono fixo. O peso residual é a quantidade de cinzas (Warne, 1996, Mohalik *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2006; Calkins *et al.*, 1995).

Segundo Warne *et al.* (1990), a questão da presença de pirita (FeS_2) e de enxofre piritico no carvão tem sido investigada por muitos caminhos diferentes. Os minérios de ferro em carvão apresentam-se como sulfeto (pirita e marcasita), carbonato (siderita) e grupos de argilas (ilita, montmorilonita). Os teores de minerais individuais, suas composições, teores de ferro, estabilidade térmica, tipo e magnitude de reações no aquecimento, recarbonatação, sulfatação são particularmente adequados para a investigação por meio de análise térmica.

A pirita tem sido identificada, em condições de atmosfera inerte, pelo pico característico de sua decomposição endotérmica entre 510°C e 570°C na curva DTA (Warne *et al.*, 1990; Calkins *et al.*, 1995; Zoller *et al.*, 1999).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica de análise térmica que compara a temperatura de uma substância (amostra) com a temperatura de uma referência (normalmente alumina), quando ambas, amostra e referência, são submetidas a um programa controlado de temperatura (taxa de aquecimento), em uma determinada atmosfera (inerte, oxidante ou redutora). A diferença nestas temperaturas exibe picos de acordo com o caráter exotérmico ou endotérmico das

reações ocorrendo no interior da amostra. Os picos característicos de vários grupos de minerais podem ser identificados por comparação com uma base de dados onde podem ser identificados como um grupo específico de minerais (Gupta, 2007; Sánchez *et al.*, 2002).

Calkins *et al.* (1995) estudaram, por análise termogravimétrica, amostras de carvão em atmosfera de H₂ e N₂, comparando os teores de matéria volátil obtidas em ambas condições. Concluíram que a taxa de aquecimento tem um grande efeito no rendimento de matéria volátil em ambas as atmosferas. Os teores de matéria volátil são consideravelmente maiores, e conseqüentemente os teores de carbono fixo menores, em hidrogênio do que em nitrogênio. Ao mesmo tempo observaram que há uma relação entre altura do pico obtido em curva de DTG e o *rank* do carvão.

Mukherjee *et al.* (2006) estudaram, por análises TG, DTA e DTG em atmosfera de N₂ e O₂, as transformações de minerais em amostras de carvões do nordeste da Índia após tratamento térmico a 350°C. Concluíram que a combinação de curvas de análise térmica dos carvões e suas cinzas em atmosfera de ar e nitrogênio podem indicar a presença de argilas, gesso, hidróxidos, carbonatos e outros minerais.

Podder *et al.* (1995) usaram TG e DTA para o estudo do comportamento térmico de cinco amostras de carvão de Bangladesh em fluxo de argônio. Eles observaram a reatividade química dos carvões em duas faixas de temperaturas: a temperatura 80-110°C, devido a perda de vapor d'água, e outras duas reações principais a 420-550°C devido à volatilizações.

Alonso *et al.* (2001) estudaram por TG o comportamento de pirólise e combustão de amostras de carvões do Canadá com diferentes *ranks* e composição de macerais. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento em ar e em nitrogênio com verificação nas perdas de massa na faixa de temperatura de 100 a 1000°C. Os resultados mostraram que as curvas de pirólise dos carvões apresentam perfis de combustão com características específicas diferenciadas. Para carvões de baixo *rank* as temperaturas de iniciação da pirólise foram diferentes.

Mohalik *et al.* (2009) apresentam uma revisão de aplicações das três técnicas de análise térmica, DTA, TG e DSC no estudo de sensibilidade do carvão ao aquecimento espontâneo e ao fogo. Eles também analisam criticamente as normas experimentais adotadas por diferentes pesquisadores, ao aplicar estas técnicas no estudo do comportamento térmico das amostras de carvão.

Segundo Sánchez *et al.* (2002), as técnicas de análise térmica têm como grande vantagem, o fato de usarem a amostra sem preparação prévia, isto é, amostra sem modificação na matéria mineral. As alterações da matéria mineral durante o aquecimento em uma determinada atmosfera é que são utilizadas para a determinação dos componentes minerais do carvão.

3.3.6.5. Análises de Carbonatos

Muitos carvões contêm pequenas quantidades de carbonatos composta primariamente de carbonato de cálcio e em menor medida de carbonatos ferrosos ou de outros metais. Alguns carvões contêm, comparativamente, uma maior quantidade de carbonatos inorgânicos, e a determinação de dióxido de carbono é requerida para estimar o conteúdo de matéria mineral destes carvões. Usualmente, é suficiente para todos os propósitos analíticos, expressar o conteúdo de carbonatos em termos de dióxido de carbono (Speight, 2005).

O teor de carbonatos presente no residual de amostras de carvão submetidas a tratamento térmico pode ser determinado seguindo a norma ASTM D6316-09b.

3.3.7. Técnicas de Determinação do Conteúdo da Matéria Mineral em carvões

A identificação e caracterização de minerais por vários métodos é mais efetiva, completa e confiável se estiver concentrada ou separada da amostra, entretanto os processos de separação alteram mais ou menos irreversivelmente as matérias minerais e inorgânicas de amostras de carvão e os resultados obtidos devem ser interpretados com cautela.

O conteúdo de cinzas medido por calcinação a alta temperatura (HTA - *high temperature ashing*) não é um bom parâmetro para estimar o conteúdo de minerais do carvão porque muitas transformações dos minerais ocorrem durante a combustão. (Pires *et al.*, 1997). A volatilização de elementos e a decomposição, transformação, cristalização, recristalização e amorfização de minerais e fases originalmente presentes no carvão são modificadas em um nível maior do que o observado durante a determinação de cinzas à baixa temperatura (Pires *et al.*, 1997; Vassilev *et al.*, 2003; Speight, 2005)

3.3.7.1. Determinação de Cinzas a Média Temperatura - MTA

O aquecimento do carvão ao ar por um prolongado período em temperatura média (350°C-370°C) tem sido usado por diferentes autores para determinar a percentagem de minerais em uma amostra de carvão por destruição da matéria orgânica, como uma técnica mais precisa para a determinação da matéria mineral (Pires, 1990, Nahuys *et al.*, 1984, Pinetown *et al.*, 2007). Embora a temperatura não seja tão elevada quanto a usada para a determinação convencional de cinzas ($775 \pm 25^\circ\text{C}$), o rendimento das cinzas a média temperatura não é a real MI ou MM do carvão porque a cinza é derivada juntamente da MI e MO do carvão e de compostos inorgânicos, originalmente não presentes no carvão (em particular para lignitos), e talvez formados. Por exemplo, porções de alguns elementos organicamente ligados no carvão (Al, Ba, C, Ca, Fe, K, Mg, Na, N, S, Si, Ti) produzem fases inorgânicas nos resíduos de cinzas à baixa temperatura. Durante este tratamento podem ocorrer oxidações de sulfetos de ferro e sulfatos de ferro, desidratação de minerais hidratados, formação de vários sulfatos não presentes na amostra original nitratos de Na e de Ca, carbonatos, silicatos, e matéria amorfa. Adicionalmente, pode ocorrer uma oxidação incompleta da MO e perda de elementos altamente voláteis como Br, C, C, Hg, N, Se, S, entre outros (Vassilev *et al.*, 2003, Pires *et al.*, 1997, Ward, 2002).

A oxidação orgânica e a calcinação a baixa temperatura parecem dar boa estimativa para a determinação do conteúdo de minerais. Por outro lado, a perda de compostos voláteis e o incompleto ataque da matriz são potenciais problemas analíticos nesta técnica (Pires *et al.*, 1997).

3.3.7.2. Determinação de Cinzas a Baixa Temperatura com Plasma de Oxigênio (LTA)

O conhecimento da matéria mineral no carvão é importante para a interpretação da química inorgânica associada com a formação do carvão. É igualmente importante na compreensão de aspectos como a formação de cinzas e escórias quando do processamento e utilização do carvão (Gupta, 2007). Neste aspecto, o método mais eficiente para remover a matéria orgânica do carvão e concentrar a matéria mineral nas cinzas utiliza um plasma de oxigênio à baixa temperatura (150-200°C), LTA.

Assim, a investigação do resíduo de matéria mineral, obtido na LTA, por vários métodos químicos e mineralógicos é conduzida mais facilmente do que para a amostra bruta. Este método é considerado o mais confiável para a determinação de matéria mineral em carvões, especialmente de alto *rank* com elevados teores de matéria orgânica (Vassilev *et al.*, 2003, Ward, 2002).

Em carvões de baixo *rank*, proporções significantes de elementos inorgânicos podem também ocorrer em componentes orgânicos e como íons dissolvidos na água dos poros do carvão dificultando os processos de análise mineralógica do carvão assim como o seu comportamento. A difração de raios X é uma ferramenta usada para identificação desses minerais. A DRX, no entanto, tem sido tradicionalmente considerada como sendo de valor limitado para a análise quantitativa, devido aos efeitos de variações na cristalinidade mineral, orientação preferencial na montagem da amostra e a absorção diferencial de raios X pelos minerais presentes na mistura (Ward *et al.*, 2001).

Segundo Shirazi *et al.* (1992) algumas desvantagens da LTA são devidas às temperaturas utilizadas (150°C-300°C). Nestas temperaturas foram constatadas especialmente a oxidação de sulfetos. Eles demonstraram que para obtenção de cinzas “*in situ*” a temperatura de aquecimento não deve exceder 60-70°C, independente do *rank* do carvão. Para diminuir a temperatura de queima, o oxigênio foi diluído com hélio para diminuir a taxa de reação.

Suárez-Garcia *et al.* (2002) utilizaram dois métodos para eliminar seletivamente a matéria orgânica. Compararam a confiabilidade da técnica de LTA e MTA no isolamento e identificação de constituintes inorgânicos de biomassa vegetal a fim de evitar o fenômeno parasítico (relação sinal/ruído) observado nas técnicas de FRX e DRX quando da presença de quantidades maiores de matéria orgânica. A temperatura aplicada no estudo de LTA foi de 100-150°C e de 500°C na MTA. Através dos resultados obtidos concluíram que a LTA em plasma de oxigênio tem a desvantagem de produção de nitratos e sulfatos que não estavam presentes no material de partida. A oxidação em temperaturas médias não produziu estas espécies artificiais, mas induziu a algumas transformações térmicas nos constituintes minerais da biomassa.

Alguns autores (Ward *et al.* 2001, Richaud *et al.*, 2004, Ward *et al.* , 2002) reportam outras modificações como a formação da bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) pela desidratação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou pela reação do enxofre orgânico e o mineral calcita (CaCO_3) ou ainda pela reação direta com Ca e S orgânico, com o oxigênio. Segundo Ward *et al.* (2002), a determinação precisa da porcentagem de matéria mineral no carvão por LTA também envolve a correção do rendimento do procedimento com a determinação carbono orgânico residual não oxidado, assim como o enxofre fixado na LTA oriundo do enxofre orgânico.

Ward *et al.* (2008) investigaram a composição e modo de ocorrência da matéria mineral em carvões da Colômbia utilizando a LTA para concentrar a MM e, posteriormente, quantificar os minerais pela técnica de DRX. Os resultados foram comparados com informações de análises químicas realizadas nas cinzas e com estudos de espectroscopia de Mössbauer. Observaram que, em algumas amostras, a pirita é acompanhada de sulfatos de ferro minerais (possivelmente produtos da oxidação da pirita, formados pela exposição do carvão a atmosfera durante o armazenamento da amostra ou menos provavelmente pela exposição da pirita ao oxigênio ativado no processo de LTA). Concluíram também que, outros minerais sulfatados identificados, provavelmente, podem representar produtos da interação, durante o processo de LTA, de constituintes inorgânicos associados à matriz orgânica. A avaliação dos minerais nas amostras concentradas (ricos em minerais)

por espectroscopia de Mössbauer forneceu resultados consistentes com os dados de DRX, especialmente no que diz respeito à pirita e minerais sulfatados.

Não há trabalhos sistemáticos de determinação de LTA para carvões brasileiros. Nahuys *et al.*(1984) foram pioneiros na determinação de LTA. Eles estudaram os teores de MM obtidos por LTA em amostras de carvão do Rio Grande do Sul (Bacias Carboníferas de Candiota, Leão, Morungava, Iruí). Concluíram que o teor de matéria mineral do carvão é maior do que seu teor de cinzas determinado a 815°C. Obtiveram um fator de correção oriundo da relação entre os teores obtidos a baixa e alta temperatura. Verificaram que o fator de correção é variável de uma bacia para outra em virtude de variações na constituição mineralógica dos carvões.

Recentemente Silva *et al.* (2010) estudaram a mineralogia e concentração de elementos maiores e traços do carvão e cinzas produzidas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda em SC (CTJL). Foram estudadas sete amostras de carvão de alimentação, de cada uma das caldeiras dessa central, bem como das cinzas produzidas em laboratório (LTA e HTA). Foram obtidos teores de cinzas por LTA variando na faixa de 44,7% a 49,4%, sendo que os valores típicos de cinzas HTA (não citados nesse estudo) desses carvões são em média de 42%. Silva *et al.* (2010) observaram que os carvões fornecidos por diferentes unidades do CTJL são similares quanto as características de matéria mineral. O mesmo foi observado para as cinzas volantes e cinzas de fundo. O cálcio organicamente associado também parece presente, formando a bassanita nos resíduos de LTA.

3.3.7.3. Fórmulas para Esimar a Matéria Mineral

A determinação de um real valor para a percentagem de conteúdo de matéria mineral (% MM) é um importante componente da análise de carvões. Se esta quantificação não pode ser determinada diretamente pela desmineralização ácida ou a partir de cinzas à baixa temperatura, é possível obter razoável valor para a matéria mineral do carvão, a partir de relações empíricas (Steight, 2005). Devido às mudanças que ocorrem na matéria mineral durante a determinação de cinzas, um número de fórmulas tem sido projetado para possibilitar o cálculo do conteúdo de matéria mineral a partir de vários parâmetros determinados durante a análise do

carvão. No mínimo, isto envolve um cálculo baseado no conteúdo total de cinzas e enxofre. As duas fórmulas mais comumente usadas são a fórmula de Parr e a fórmula de King-Maries-Crossley.

A fórmula de Parr (Equação 3.2) trata todo o enxofre como pirítico e não faz a dedução para a decomposição de carbonatos ou fixação de enxofre nas cinzas. É a mais frequentemente usada nos Estados Unidos e requer apenas valores de cinzas e enxofre como determinado na análise de rotina. Essa equação fornece um valor razoavelmente exato da matéria mineral (Speight, 2005).

$$\% \text{ MM} = 1,08A + 0,55S \quad (3.2)$$

Onde:

A = percentagem de cinzas;

S = percentagem de enxofre;

1,08 = correção para a perda de peso devido à eliminação de água de argilas a altas temperaturas;

0,55 = correção quando a pirita queima a óxido férrico.

A fórmula de King-Maries-Crossley é mais elaborada. A fórmula original é dada por:

$$\% \text{ MM} = 1,09A + 0,55S_{\text{pir}} + 0,8\text{CO}_2 - 1,1\text{SO}_{3\text{cz}} + \text{SO}_{3\text{carvão}} + 0,5\text{Cl} \quad (3.3)$$

onde:

A = percentagem de cinza;

S_{pir} = percentagem de enxofre pirítico;

CO_2 = percentagem do dióxido de carbono mineral;

$\text{SO}_{3\text{cz}}$ = percentagem de SO_3 na cinza;

$\text{SO}_{3\text{carvão}}$ = enxofre total aparecendo como sulfatos no carvão;

Cl = percentagem de cloro.

Nesta fórmula os valores numéricos representam fatores de correção para a perda ou ganho de peso devido à eliminação de água na decomposição das argilas

minerais (1,09), pela oxidação da pirita a óxido férrico e dióxido de enxofre (0,5), pela perda de dióxido de carbono dos carbonatos minerais (0,8), e pela fixação de enxofre nas cinzas (1,1). A adição de um valor representando o conteúdo de sulfato em uma amostra de carvão e $\frac{1}{2}$ para cloro (assumindo $\frac{1}{2}$ de cloro no carvão, encontrado na matéria mineral) completa a fórmula. A Equação 3.4 representa a fórmula de King-Maries-Crossley revisada.

$$\%MM = 1,13A + 0,55S_{\text{pir}} + 0,8CO_2 - 2,8 S_{\text{Cz}} + 2,8S_{\text{carvão}} + 0,5Cl \quad (3.4)$$

3.3.7.4. Peroxidação do Carvão na Dessulfurização do Carvão e para Análise de Minerais

O teor de enxofre é um importante parâmetro de qualidade, uma vez que a utilização direta de carvões com elevados teores desse elemento causam sérios problemas tecnológicos e ao meio ambiente (Vasikalos *et al.*, 1984, Saikia *et al.*, 2007, Karaca *et al.*, 1997). Elevadas quantidades de SO_x podem ser emitidas para a atmosfera quando da utilização dos carvões como um combustível. O SO_2 produzido ocasiona a poluição da atmosfera, chuva ácida e a corrosão de caldeiras, tubulações e outros maquinários (Ayhan *et al.*, 2005; Carrillo *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2004). Além disso, a oxidação da pirita em carvões ricos nesse mineral os torna mais suscetíveis a combustão espontânea (Karaca *et al.*, 2003). No carvão metalúrgico a presença de enxofre aumenta os custos de produção do aço, pois não pode ser mantido no produto final (Kadiöglu *et al.*, 1995). Portanto é fundamental e desejável a dessulfuração desses carvões antes de sua combustão bem como o conhecimento dos teores de enxofre nos carvões brutos e beneficiados (Ayhan *et al.*, 2005; Carrillo *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2004; Karaca *et al.*, 2003).

Geralmente uma porção do enxofre pode ser removida pelo processo de beneficiamento do carvão. Entretanto, esse procedimento remove o enxofre pirítico que existe no carvão na forma de partículas dispersas. Muitos depósitos de carvão contêm pirita e o enxofre orgânico, combinados e finamente disseminado no carvão, não podendo ser removidos por técnicas de beneficiamento físico. Várias propriedades desses tipos de carvões podem ser melhoradas pela aplicação de um procedimento conveniente de beneficiamento.

A dessulfurização de carvões, visando seu beneficiamento, tem sido realizada por métodos físicos, microbianos ou químicos (Karaca *et al.*, 1997; Mukherjee *et al.*, 2004). Entre estas opções, os métodos químicos são rápidos e capazes de remover todas as formas de enxofre sendo então os mais estudados. Como a maioria dos carvões com elevado conteúdo de enxofre contém altas concentrações de enxofre pirítico, um grande número de pesquisas tem sido conduzido com o objetivo de remoção do enxofre pirítico.

Na dessulfurização química, tem sido sugerido que agentes oxidantes tais como peróxido de hidrogênio, ácido perclórico, ácido nítrico, entre outros, são capazes, em princípio, de remover o enxofre pirítico e orgânico do carvão sob a forma de sulfatos. De acordo com o diagrama Eh x pH (Figura 3.6.) sulfetos presentes no carvão, tais como pirita (FeS_2) e pirrotita (Fe_{1-x}S), podem ser oxidadas a sulfatos em condições oxidantes e em uma faixa de pH de 2 a 14 (Carrillo *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2004; Baruah *et al.*, 2007).

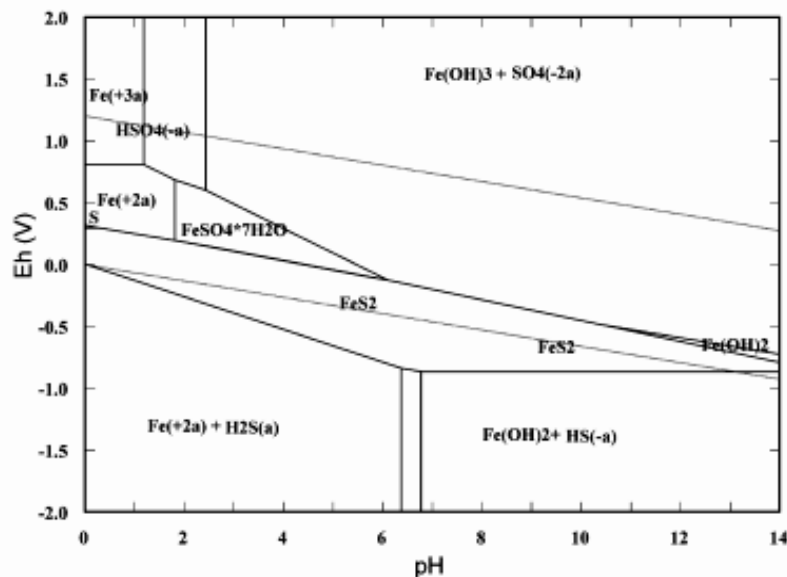
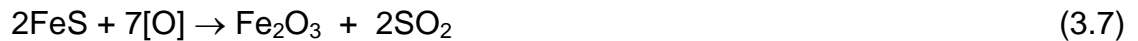


Figura 3.6. Diagrama Eh-pH do sistema Fe-S-O a 20°C. $[\text{Fe}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ (Carrillo *et al.*, 2009).

O mecanismo detalhado de remoção do enxofre não é claro, mas a reação global pode ser de oxidação de enxofre pirítico e enxofre orgânico a sulfatos com um complexo sistema de reações paralelas e consecutivas.

Um mecanismo geral sugerido para a dessulfurização do carvão com peróxido de hidrogênio pode ser resumido de acordo com as seguintes reações (Karaca *et al.*, 1997):



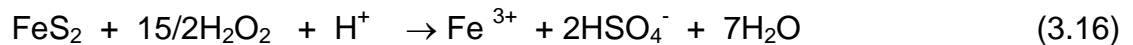
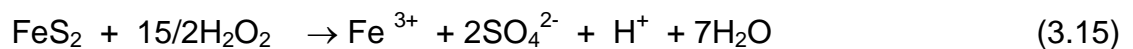
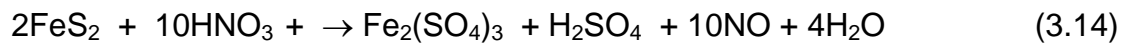
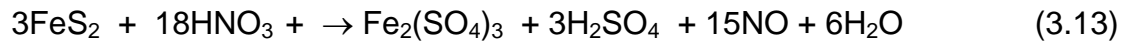
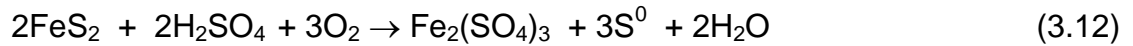
onde R e R' representam grupos alifáticos ou aromáticos no carvão.

De acordo com Carrillo *et al.* (2009) as reações anódicas, tais como a oxidação da pirita, são sustentadas por processos catódicos que podem envolver oxigênio ou peróxido de hidrogênio. Em determinadas condições de pH, potencial redox e temperatura a camada resultante destes processos é protetiva limitando a oxidação da pirita. Apesar da existência de divergências quanto à composição exata dos produtos resultantes da oxidação um mecanismo proposto pode descrito como:



O enxofre elementar é estável em pH e potencial de redução baixos e pode ser oxidado a sulfato pelo oxigênio molecular e íons férricos em potenciais elevados. A dissolução da pirita tem sido caracterizada em diferentes meios por muitos pesquisadores (Carrillo *et al.*, 2009; Smith, 1975; Boron *et al.*, 1981, 1985; Vasikalos *et al.*, 1984; Karaca *et al.*, 1997; Mukherjee *et al.*, 2001; Baruah *et al.*, 2007; Heard *et al.*, 1984; Karaca *et al.*, 2003). As equações 3.9 a 3.13 representam a dissolução

da pirita em soluções de ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, e peróxido de hidrogênio em meio ácido, respectivamente.



Smith (1975) avaliou o processo de peroxidação do carvão em meio de ácido sulfúrico e o tratamento somente com H_2SO_4 de carvões americanos (com faixas de enxofre pirítico: 0,74-3,93 %; enxofre sulfático: 0,06-2,00 %; enxofre orgânico: 1,00-2,77 %). Variando a concentração do H_2SO_4 (0,05 - 0,15 mol L^{-1}) e do H_2O_2 (7 - 17%), concluiu que concentrações de peróxido acima de 9% não mostraram diferenças significativas na remoção da pirita. Já o uso de H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} isoladamente não removeu o enxofre pirítico. O processo com H_2O_2 15%/ H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} resultou em remoções de 89% e 71% do enxofre pirítico para as amostras de menor e maior teor dessa forma de enxofre, respectivamente (com 120 minutos de procedimento). Nessas condições, o teor de enxofre orgânico permaneceu inalterado. Utilizando três adições sucessivas de H_2O_2 10%/ H_2SO_4 0,15 mol L^{-1} foi observado uma remoção de 91% de enxofre pirítico e somente 7% do enxofre orgânico para a amostra com os maiores teores dessas formas de enxofre após 420 minutos de reação.

Boron *et al.* (1981) investigaram a peroxidação em uma amostra de carvão americano (3,2% de enxofre pirítico, <0,1% de enxofre sulfático e 2,4% de enxofre orgânico). Observaram que após 384 horas 97% do enxofre pirítico, 8% do enxofre orgânico e 60% do enxofre total foram removidos quando da adição de H_2O_2 30%, gota a gota, à amostra de carvão.

Posteriormente, Boron *et al.* (1985) investigaram a oxidação de carvão americano (3,6% de enxofre pirítico, 0,1% de enxofre sulfático e 2,8% de enxofre orgânico) com peróxido de hidrogênio com o objetivo de aumentar a remoção do enxofre orgânico. Reações de oxidação foram realizadas supondo que uma parte do enxofre orgânico no carvão pode ser oxidada gerando ácido sulfônico. As amostras de carvão foram tratadas com água e ácido fosfórico sob refluxo para a dessulfonação (por hidrólise) de ácidos sulfônicos. Inicialmente observaram que a amostra submetida a refluxo com ácido fosfórico concentrado (85%) não mostrou nenhuma modificação nos teores das formas de enxofre. Então, utilizaram soluções de H_2O_2 8,6%/ H_3PO_4 4%, H_2O_2 13,30%/ H_2SO_4 1,1% e H_2O_2 8,10%/ CH_3COOH 5,4%. Parte das amostras tratadas por 60 minutos com peróxido/ácido foram submetidas a refluxo com ácido fosfórico (dessulfonação) durante 2 horas. Os melhores resultados foram obtidos com utilização da mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, com remoção de 87% de enxofre pirítico, 14% do enxofre orgânico e 53% do enxofre total.

Vasilakos *et al.*, (1984) investigaram o beneficiamento químico de uma amostra de carvão americano (enxofres pirítico 1,31%, sulfático 0,39% e orgânico 0,76%) utilizando H_2O_2 15% e H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} isoladamente, e soluções de H_2O_2 15% em H_2SO_4 com diferentes concentrações (0,15 a 5 mol L^{-1}). Observaram que a solução de ácido sulfúrico não removeu o enxofre pirítico e orgânico, enquanto que a solução de peróxido de hidrogênio removeu 58% do enxofre pirítico. A adição de ácido sulfúrico à solução de peróxido resultou em um efeito sinérgico, pronunciado para ácidos em baixas concentrações. Para concentrações de ácido acima de 0,1 mol L^{-1} a tendência à remoção das formas de enxofre é revertida. Em todos os procedimentos anteriores, os teores de enxofre orgânico permanecem inalterados. Reportando-se a Kralik (1982), *apud* Vasilakos *et al.* (1984), os autores submeteram uma porção da amostra tratada anteriormente com peróxido/ácido a um ciclo de lixiviação com solução de Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1} a 80°C para aumentar a redução dos teores de enxofre orgânico. Os resultados mostraram que não houve redução do enxofre orgânico como o esperado, mas um decréscimo nos teores de enxofre total pela remoção do enxofre pirítico.

Karaca *et al.* (1997) lixiviaram duas amostras de lignitas (enxofre pirítico de 0,73 e 0,98%, enxofre sulfático de 0,59 e 0,73% e enxofre orgânico de 1,15 e 3,44%) da Turquia com solução de H_2O_2 (5 – 30%) e de H_2O_2 (15 - 30%) em meio de H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . As melhores condições para a remoção das formas de enxofre foram de H_2O_2 15%/ H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} . Nestas condições foram observadas remoções de 92 e 97% de enxofre pirítico, 80 e 85% do enxofre sulfático e 25 e 25% do enxofre orgânico. Estudaram também o efeito da temperatura (15-45°C) concluindo que a remoção do S_{total} é maior a uma temperatura de 45°C.

Mukherjee *et al.* (2001) investigaram o efeito de uma solução de H_2O_2 2,5%, isolada, e soluções de H_2O_2 de diferentes concentrações (2,5-15%) em H_2SO_4 0,05-1,0 mol L^{-1} na dessulfurização e desmineralização de duas amostras de carvões indianos (teores de enxofre pirítico de 0,52 e 0,64%, enxofre sulfático de 0,41 e 0,52% e enxofre orgânico de 3,38 e 3,11%). Os autores observaram um aumento na remoção das formas de enxofre com o aumento da concentração da solução de H_2SO_4 (0,05-1,0 mol L^{-1}). Em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} observaram a remoção do enxofre pirítico (58 e 41%), enxofre sulfático (56 e 42%) e enxofre orgânico (16 e 15%) em 240 minutos de lixiviação. As soluções de peróxido 2,5 e 15% em solução de H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} apresentaram altos teores de remoção das formas de enxofre (pirítico \approx 90%, sulfático \approx 100% e orgânico \approx 45%), após 240 min de lixiviação. Os autores verificaram também o efeito da temperatura da dessulfurização do carvão e concluíram que as melhores condições são de temperaturas entre 30 e 40°C.

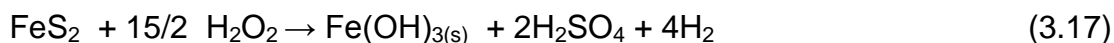
Baruah *et al.* (2007) estudaram a dessulfurização de duas amostras de carvões indianos com elevados teores de enxofre orgânico (2,42 – 5,30%). A dessulfurização das amostras, de diferentes tamanhos de partículas (0,076; 0,152 e 0,211 mm), em H_2O_2 20%/ácido fórmico 20% foi aplicada por 60 min. Parte das amostras de carvão já oxidado foi tratada com dimetil formamida 30% (DMF, solvente polar) para a remoção de sulfóxidos e sulfonas formadas na oxidação com peróxido/ácido e outra parte, separadamente, com solução de NaOH 1 mol L^{-1} . As melhores condições de remoção das formas de enxofre foram observadas para as partículas de menor granulometria (0,076 mm), sendo removido 84-83% de enxofre

pirítico; 77% de enxofre sulfático e 19 -28 % de enxofre orgânico. Após a adição do DMF, a remoção de enxofre pirítico passou para 93-95%, enxofre sulfático 86-87% e enxofre orgânico para 23-31%. Para a adição de NaOH às amostras de carvão oxidados observaram 100% de remoção do enxofre pirítico, 98% do enxofre sulfático e 26-33% do enxofre orgânico. A adição de NaOH remove a pirita, tióis e dissulfetos presentes nas amostra de carvão.

Carrillo *et al.* (2009), investigaram o comportamento de uma amostra de carvão mexicano com 34,2% de cinzas, 2,13% de Fe (como FeS_2) e 2,95% de S_{total} diante do processo de peroxidação (H_2O_2 0,5; 0,75 e 1,0 mol L^{-1}) em meio ácido (HNO_3 , HCl e H_2SO_4 em concentrações 0,25; 0,5 e 1,0 mol L^{-1}). Os melhores resultados para a remoção das formas de enxofre foram observados para H_2O_2 1,0 mol $\text{L}^{-1}/\text{HNO}_3$ 1,0 mol L^{-1} , seguido do HCl 0,5 mol L^{-1} por último H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . A remoção da pirita decresce quando da utilização do HCl e H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Esses autores concluíram que a remoção da pirita é fortemente influenciada pelo tipo e concentração do ácido utilizado. O percentual de remoção da FeS_2 após 200 minutos de lixiviação com H_2O_2 1,0 mol L^{-1} e HNO_3 1,0 mol L^{-1} , HCl e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} foi de 55%, 28% e 15%, respectivamente. Observou também que a temperatura influencia na remoção da pirita. Em meio de ácido sulfúrico a dissolução da pirita aumenta com o amento da temperatura. Já para o HCl a variação da temperatura não tem influencia significativa na dissolução da pirita.

Outro aspecto importante a ser considerado é a utilização do processo de peroxidação com o objetivo de oxidar a matéria orgânica para concentrar os minerais presentes nos carvões (Nalwalk *et al.*, 1974; Ward 1974, Boron *et al.*, 1981, Heard *et al.*, 1984, Ward *et al.* 2002, Pires, 1990). Os minerais inorgânicos podem ser identificados com vantagens se estiverem concentrados no carvão (Nalwalk *et al.*, 1974). Nesses estudos foi aplicada a técnica de peroxidação com H_2O_2 concentrado à quente para remover a matéria orgânica e isolar a fração mineral. A técnica apresenta algumas limitações, pois de acordo com as condições usadas, muitos minerais mantêm-se estáveis, com exceção de carbonatos e pirita (oxidada a sulfato). Alguns carbonatos minerais podem ser dissolvidos em ácidos orgânicos produzidos pelo carvão durante esta oxidação induzida pelo peróxido. A pirita, pode também causar uma decomposição do peróxido e cessando o processo

de oxidação (Nalwalk *et al.*, 1974, Ward, 1974, Ward, 2002). Durante a oxidação da pirita por H_2O_2 há efetivamente a produção de um meio potencialmente ácido (Pinetown *et al.*, 2007). A equação 3.17, que representa a completa oxidação do Fe^{2+} e do S^{2-} é dada como:



Nalwalk *et al.* (1974) mostraram que a parte orgânica de carvões de baixo *rank* e antracito podem ser oxidados a CO_2 e H_2O por repetidas adições de H_2O_2 30% em aproximadamente 6 semanas, em temperaturas acima de 60°C . O mesmo método foi utilizado por Ward (1974) para isolar e separar uma fração de minerais livres de material orgânico em carvões betuminosos. Entretanto, o procedimento não foi efetivo para oxidar a matéria orgânica de carvões de elevado *rank* nesta temperatura mesmo depois de oxidação por 2 semanas. Boron *et al.* (1981) usaram a mesma técnica em um carvão betuminoso com elevado teor de pirita e observaram que o enxofre pirítico foi rapidamente oxidado em aproximadamente 100 h, mas que a oxidação do carbono e o enxofre orgânico ocorreu após 384 h.

Heard *et al.* (1984) investigaram a oxidação de uma amostra de antracito americano utilizando soluções de H_2O_2 30% em uma faixa de pH de 0 a 11,5. Observaram que a oxidação da matéria orgânica foi mínima e só observada em soluções extremamente ácidas ($\text{pH} < 1,5$). A oxidação pode ser explicada pela formação dos radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet formados pela oxidação-redução do H_2O_2 catalisado pela matéria mineral, primariamente a pirita, exposta na superfície do antracito (reação Fenton). Realizaram, então, uma desmineralização ácida da amostra do mesmo antracito para eliminar o efeito da matéria mineral (HNO_3 10%+ HF 48% + HCl 1:3). Observaram que amostra de antracito após a desmineralização teve uma oxidação consideravelmente. Observaram também que o carvão desmineralizado tratado da mesma maneira com H_2O_2 mostrou maior oxidação mesmo em solução básica, em 308 horas.

Segundo Heard *et al.* (1984), em soluções ácidas tendo um potencial redox entre $\approx 0,7$ e $1,0\text{V}$, o H_2O_2 sofre, simultaneamente, uma redução e oxidação

catalítica por íons metálicos como Fe^{2+} e Fe^{3+} . Assim, as seguintes reações típicas (reação Fenton) podem ocorrer na presença de íons de ferro:



Os radicais OH^\bullet e HO_2^\bullet produzidos por essas reações são fortes agentes oxidantes. O radical HO_2^\bullet não ataca a matéria orgânica com vigor e, portanto, o OH^\bullet é considerado o principal agente oxidante.

Os radicais HO^\bullet gerados podem reagir com íons ferrosos, por exemplo, para formar íons férricos (reação 3.16), ou com matéria orgânica (Ramirez *et al.*, 2007).



Os produtos de oxidação são geralmente compostos de baixo peso molecular, ou muitas vezes, compostos orgânicos reduzidos a CO_2 e H_2O .

Estudos têm mostrado que uma concentração excessiva de peróxido diminui a degradação da matéria orgânica devido à seguinte reação:

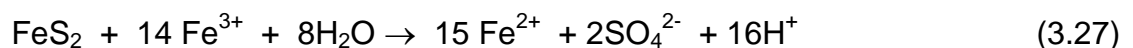
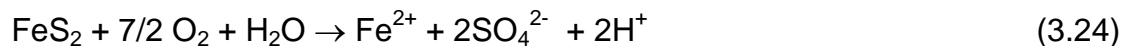


O processo Fenton tem atraído grande interesse devido a sua habilidade para destruir uma grande variedade de compostos orgânicos (Nogueira *et al.*, 2002, 2005; Maciel *et al.*, 2004). Este processo tem sido largamente usado como uma potencial fonte de radical hidroxila oriundo da reação entre o peróxido de hidrogênio,

em meio ácido, na presença de ferro como catalisador (Rodrigues *et al.*, 2005; Ramirez *et al.*, 2007, Fallavena *et al.* 2007)

O Fe^{3+} forma compostos insolúveis exceto em soluções muito ácidas. Por esta razão, as reações 3.18 - 3.21 ocorrem em cadeia apenas em soluções muito ácidas, ou seja, quando Fe^{2+} e Fe^{3+} estão em solução. Para avaliar a improvável atuação de radicais Cl^\bullet no processo de oxidação da pirita Heard *et al.* (1984) realizaram experimentos de oxidação de carvões antracito com peróxido em meio de HCl e de H_2SO_4 , obtendo resultados idênticos com a utilização de ambos os ácidos. Concluíram assim que o Cl provavelmente não é um oxidante importante nas reações de oxidação. A pirita se decompõe em H_2O_2 e é insolúvel em HCl e, portanto, o HCl é um ácido adequado para acidificar a solução de H_2O_2 no estudo do efeito da H_2O_2 , como um agente oxidante.

O mecanismo de oxidação da pirita com a presença somente da água tem sido intensamente estudado devido ao impacto de resíduos contendo pirita expostos as intempéries (Monroy *et al.*, 2006), e está descrito de forma simplificada a seguir:



Cabe ainda mencionar, que alguns autores investigaram a dessulfurização do carvão usando agentes oxidantes diferentes do peróxido de hidrogênio. Kadioglu *et al.* (1995) investigaram a cinética de oxidação de amostras de pirita em uma suspensão aquosa de ácido nítrico de diferentes concentrações (5 – 30%) e temperaturas (13 – 80°C). Eles concluíram que o enxofre como FeS_2 foi oxidado a sulfato e enxofre elementar durante a lixiviação. Em ácido nítrico 25%, acima de 40°C, a taxa de dissolução rapidamente aumenta, tornando-se completa com 120

min de procedimeto na temperatura de 80°C. Adicionalmente, observaram que o enxofre elementar formado na superfície das partículas não retardou o processo, provavelmente devido às baixas concentrações produzidas nas condições experimentais usadas. O ácido nítrico, isoladamente apresenta um elevado potencial de oxidação relativo à pirita sendo usado para a sua extração do carvão (ASTM-2492-90; NBR 8297/1983). No método 50 mL de HNO_3 2,0 mol L^{-1} são utilizados na oxidação de 2 – 5 g de carvão.

Zhou e Chriswell (1996) investigaram a determinação das formas de enxofre orgânico presentes em carvões americanos utilizando uma mistura de ácido perclórico e perclorato férrico. Os autores alertam sobre a periculosidade no manuseio com o ácido perclórico, sendo os experimentos realizados em capela com blindagem contra explosão. Concluíram que parte dos compostos de enxofre orgânico foram oxidados a sulfato com a mistura de $\text{HClO}_4/\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Dividiram o enxofre orgânico em três categorias: os facilmente oxidados (dissulfetos), pouco oxidados (20-30% oxidados a sulfato – sulfetos alifáticos, tióis alifáticos e aromáticos) e o relativamente estáveis: tiofenos e sulfetos aromáticos.

3.4. Considerações finais

Um grande número de técnicas é empregado para caracterizar a matéria inorgânica e a matéria mineral presente no carvão. Entretanto, não há uma metodologia única e universal para a sua completa caracterização qualitativa e quantitativa devido à complexidade de seus constituintes. Cada método tem diferentes vantagens e limitações e a melhor aproximação e o uso combinado de procedimentos e metodologia dependendo do propósito do estudo, do grau de detalhamento desejado e a viabilidade de utilização de técnicas para a caracterização da MI e MM.

O conhecimento detalhado da MI e MM no carvão é importante devido aos seguintes aspectos:

(1) determinação do conteúdo, concentração/tendências de depleção, distribuição, migração e modos de ocorrência de elementos, minerais e fases no carvão;

(2) identificação e correlação entre diferentes minas de carvão;

(3) elucidação da formação e comportamento dos produtos do carvão processado;

(4) previsão, elucidação, redução ou eliminação de vários problemas resultantes da mineração, transporte, beneficiamento, estocagem, pirólises, gaseificação, liquefação e combustão do carvão, especialmente:

- Problemas tecnológicos tais como processamento de material inerte, oxidação, ignição espontânea do carvão, inchamento, moagem, aglomeração, abrasão-erosão, corrosão, formação de escória.
- Impactos ambientais em nível global ou local tal como: poluição do ar, da água, do solo pela emissão de gases, líquidos e sólidos contendo, por exemplo, poeira, cinza volante, soluções ácidas ou alcalinas, elementos ou compostos tóxicos ou potencialmente tóxicos (Vassilev *et al.*, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Identificação e Preparação de Amostras de Carvão

O presente trabalho foi realizado com amostras brutas de carvão, carvão *run-of-mine* (ROM), provenientes da Jazida Sul Catarinense das camadas Barro Branco e Bonito, coletadas por equipes do Centro de Excelência em Armazenamento de Carbono (CEPAC - PUCRS) e do Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb –PUCRS), em colaboração com a Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). Também foram coletadas amostras de carvão da Jazida Leão-Butiá na Camada M da Mina Recreio Norte – RS, pela equipe do LQAmb.

A Tabela 4.1 apresenta a identificação de todas as amostras de carvão utilizadas neste estudo. Essas amostras brutas de carvão são provenientes de diversas jazidas da região Sul do Brasil, além de dois materiais de referência certificados (MRC), um de carvão brasileiro (CAR-M, Rede Metrológica do RS) e outro americano (NIST 2685-b). O CAR-M é o primeiro material de referência de carvão brasileiro, sendo certificado para análises de carbono fixo, cinzas, enxofre total, matéria volátil e poder calorífico superior. A sua inclusão no grupo de amostras deve-se ao interesse de caracterizar de forma mais ampla este material de referência certificado. O MRC 2685b foi incluído no grupo de amostras, pois é certificado para enxofre total e seus teores de formas de enxofre são bastante diferenciados dos encontrados em carvões brutos brasileiros, sendo de interesse a avaliação destes parâmetros neste estudo.

Tabela 4.1. Identificação das amostras de carvão utilizadas.

Amostra	Jazida	Camada	Mina	UF	Responsável Coleta
Grupo I					
BBF	Sul Catarinense	Barro Branco	Verdinho Subterrânea	SC	CEPAC/LQAmB
BO1	Sul Catarinense	Bonito	Subterrânea	SC	CEPAC/LQAmB
BO3	Sul Catarinense	Bonito	Mina Bonito I Subterrânea	SC	LQAmb
CRE	Leão-Butiá	M	Recreio Norte Superfície	RS	LQAmb
CAR	-	-	-	-	MRC Brasileiro
Grupo II					
BO2	Sul Catarinense	Bonito Banco	Subterrânea	SC	CEPAC/LQAmB
RS1	Candiota	Inferior	Candiota	RS	SATC
RS2	Leão-Butiá	S	Recreio	RS	SATC
RS3	Leão-Butiá	M1	Superfície	RS	SATC
RS4	Leão-Butiá	M2	Recreio Superfície	RS	SATC
RS5	Leão	S	Leão II	RS	SATC
RS6	Leão-Butiá	M	Recreio Norte Superfície	RS	LQAmb
SC2	Sul Catarinense	Barro Branco	3G	SC	SATC
SC4	Sul Catarinense	Barro Branco	Verdinho Subterrânea	SC	SATC/LQAmB
RS7	Leão-Butiá	M	Recreio Norte Superfície	RS	LQAmb

Os carvões analisados foram divididos em dois grupos. O Grupo I foi constituído de três carvões da Jazida Sul Catarinense (camadas Barro Branco (BBF) e Bonito (BO1 e BO3)), um da Jazida Leão Butiá (camada M (CRE)) e o MCR CAR. Esse grupo foi caracterizado em detalhe e é composto majoritariamente por amostras da Jazida Sul Catarinense devido ao uso mais intenso nas últimas décadas. Cabe destacar o intenso consumo do carvão da camada Barro Branco nas plantas termoelétricas do estado de SC e o maior interesse pela camada Bonito, de exploração mais recente. Para comparação de comportamento, frente ao método de

peroxidação e tratamento térmico, foi incluído no Grupo I um carvão de superfície da Jazida Leão-Butiá.

O Grupo II corresponde a dez amostras de carvões brutos de diferentes jazidas e um MCR de carvão americano (NIST 2685). Esses carvões foram utilizados para a validação dos métodos propostos tanto de peroxidação, quanto da determinação do teor de matéria mineral a médias temperaturas.

Todas as amostras de carvão bruto foram coletadas, moídas e peneiradas (< 250 μm), seguindo procedimentos normatizados (NBR 8292 /1983) e armazenadas em frascos fechados ao abrigo da luz.

4.2. Reagentes e Padrões

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada ultrapura (Milli Q[®]) com resistividade $>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, para a preparação das soluções e amostras. O ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (m/m) da Merck foram utilizados para o tratamento das amostras. As soluções padrão de ferro foram preparadas, por diluição, a partir de solução padrão estoque de FeCl_3 (Titrisol[®], Merck), contendo 1000 mg L^{-1} em Fe. Os padrões de referência certificados de carvão utilizados no controle da qualidade analítica das análises são apresentados no Quadro 4.1.

A vidraria e os frascos usados para armazenar as amostras foram descontaminados com solução de HNO_3 10% (v/v) durante 24 e 48 horas, respectivamente, sendo após, lavados com água destilada e deionizada.

Os padrões NIST 2692b e 2693 foram usados no controle de qualidade de cinzas e análise de formas de enxofre, os padrões LECO 502442, 502443 e 502444 no controle de qualidade dos resultados de análise elementar e imediata e CAR(M) para análise imediata.

Quadro 4.1. Identificação de padrões de referência certificados de carvões utilizados na validação de métodos analíticos.

Código Referência	Descrição
2692b	NIST para análise de enxofre, mercúrio, cinzas e poder calorífico.
2693	NIST para análise de enxofre, mercúrio e cinzas.
502442	LECO para análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cinzas e matéria volátil.
502443	LECO para análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cinzas e matéria volátil.
502444	LECO para carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cinzas e matéria volátil.
CAR(MR)_03/09	Padrão Rede Metrológica RS, para análise de carbono fixo, cinzas, enxofre total, matéria volátil e poder calorífico superior.

4.3. Caracterização física, química e mineralógica do carvão

Os testes de caracterização física, química e mineralógica dos carvões foram realizados nos laboratórios da Faculdade de Química da PUCRS, exceto: a) análise de Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX) realizados no Instituto de Geociências da UFRGS e na Fundação de Ciências e Tecnologia – CIENTEC; b) as formas de enxofre de algumas amostras foram realizadas no Laboratório de Análises e Ensaio de Carvão da SATC (Criciúma – SC) e na Fundação de Ciências e Tecnologia – CIENTEC (Porto Alegre- RS); c) análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada no Centro de Excelência em Armazenamento de Carbono (CEPAC/PUCRS) e d) análise morfológica e elementar por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS; e) análise térmica realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS e a LTA realizada no Instituto Nacional del Carbón (INCAR, Oviedo- Espanha).

4.3.1. Análise Imediata

A análise imediata consiste na determinação da umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo (por diferença) nos carvões.

O ensaio de umidade baseia-se na evaporação da água no carvão e consequente perda de massa da amostra, quando esta é submetida a rígido controle de fluxo de ar, temperatura e tempo. A umidade foi determinada a 105°C de acordo com a norma NBR 8293/1983.

O teor de matéria volátil determinado segundo a norma ABNT NBR 8290/1983. O método baseia-se na determinação dos destilados voláteis do carvão, desprendidos durante o aquecimento em forno elétrico na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa da amostra, tempo e temperatura.

O teor de cinzas foi determinado utilizando a norma NBR 8289 DEZ/1983. O método baseia-se na determinação da massa do resíduo mineral, resultante da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera.

O cálculo do teor de carbono fixo foi determinado a partir dos teores de cinza, matéria volátil e umidade conforme recomenda a ABNT NBR 8299/1983, utilizando a Equação 3.1 (seção 3.3.5.4).

Para a análise imediata foi utilizado um forno mufla (Modelo EDG-3000-1P). A temperatura da mufla foi controlada por termopar do tipo K (cromo-alumel).

4.3.2. Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (por diferença) nos carvões foram realizadas segundo a norma ASTM D 5373 (1993). As análises de CHN foram realizadas no equipamento LECO TruSpec no CEPAC. Os teores de enxofre total foram analisados na CIENTEC e na SATC (em equipamentos LECO).

4.3.3. Formas de Enxofre

As diferentes formas de enxofre (sulfático e pirítico) presentes no carvão foram determinadas utilizando a norma ASTM D 2492/1990 (1994). A determinação do enxofre sulfático foi realizada através de análise gravimétrica e a quantificação do enxofre pirítico, foi realizada indiretamente a partir da determinação de ferro por espectrometria de absorção atômica (espectrofotômetro Varian AA55). O enxofre orgânico foi obtido por diferença entre os teores do enxofre total (analisador elementar), sulfático e pirítico.

4.3.4. Caracterização química

As caracterizações químicas das amostras brutas e suas cinzas englobam análises por fluorescência de raios X e análise térmica.

4.3.4.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

Os elementos maiores constituintes das cinzas foram determinados na forma de óxidos, segundo o método registrado (ASTM D4326 - 94, 1996), utilizando um equipamento modelo Rigaku RIX 2000 com fonte de radiação de Ródio. Para a preparação das pastilhas fundidas foi utilizado um forno de indução Rigaku e para a confecção das pastilhas prensadas uma prensa Herzog.

4.3.4.2. Análise Térmica – Análise Termogravimetria (TGA)

As amostras de carvão bruto, suas cinzas e amostras tratadas com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ foram analisadas utilizando um analisador térmico simultâneo TG-DTA SDT Q600 fornecido pela *TA Instruments*. As amostras com massa entre 10-15 mg foram colocadas em um cadinho de platina e aquecidas a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ de 25°C até 1000°C, sob fluxo de N₂ a uma vazão de 100 mL min⁻¹. Depois de atingida a temperatura de 1000°C a atmosfera é trocada

para ar e mantida uma isoterma de 30 minutos. As curvas DTG foram obtidas através de utilização de software TA *Universal Analysis*.

4.3.5. Caracterização mineralógica

Para a determinação da composição mineral de amostras de carvão bruto e tratado, analisados na UFRGS, foi utilizado um difratômetro de raios X SIEMENS modelo D5000 com goniômetro s-s e radiação K α em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA.

A composição mineral das amostras analisadas na CIENTEC foi determinada utilizando um difratômetro de raios X da Rigaku Dengi modelo D-Max 2000 com radiação Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA, e com o auxílio do programa de computador Jade Plus 5 (MDI, 2000). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos.

4.3.6. Caracterização morfológica e elementar

O estudo da morfologia das partículas foi realizado por meio do microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX. A amostra seca foi fixada com o auxílio de uma fita adesiva de carbono ou cobre em um porta-amostra do microscópio (*stub*), sendo revestida com um filme condutor de ouro para evitar efeitos de carregamento. Essa análise permitiu verificar as diferentes morfologias das partículas e uma análise qualitativa dos principais elementos presentes nas amostras de carvão.

4.3.7. Determinação do Teor de Matéria Mineral

Diferentes formas de tratamento foram aplicadas às amostras de carvão visando avaliar a mais eficiente na determinação do teor de matéria mineral mais próximo do conteúdo original.

4.3.7.1. Estimativa de teor de Matéria mineral através de correlações empíricas.

Para a aplicação da fórmula de correção de Parr (Equação 3.2, seção 3.3.7.3) foi determinado o teor de cinzas e o teor de enxofre total presentes nas amostras de carvão.

4.3.7.2. Determinação de Cinzas a Média Temperatura - MTA

Além das técnicas tradicionais para a caracterização do carvão, um método alternativo foi otimizado para estimar o conteúdo de matéria mineral no carvão a partir da análise de cinzas em média temperatura (300°C, 370°C e 400°C). Para tanto pesou-se 1,5 g com precisão de 0,0001g em cadinhos de porcelana, que foram colocados em forno mufla (Modelo EDG-3000-1P (300°C) e Fornitec N480D para as demais temperaturas) em temperatura ambiente e contabilizados diferentes tempos a partir do momento em que a temperatura estabelecida foi atingida. Quando a variação de massa foi menor que 0,5% considerou-se o teste finalizado.

Os testes a temperatura de 300°C foram realizados com aquecimentos das amostras BO2 e CAR a diferentes tempos de queima (26, 67, 110, 176, 200, 224, 248, 265, 330, 347, 364 e 382 horas), para determinação do tempo ideal de calcinação das amostras e posterior comparação com a técnica normatizada (cinzas a alta temperatura). O procedimento foi realizado com 6 replicatas. Posteriormente, o teste foi realizado com as amostras BBF, BO1, BO3 e CRE, com acompanhamento da variação das suas massas no período de 20 a 382 horas

Após constatação da existência de uma correlação entre os teores de cinzas à média e a alta temperatura, o procedimento de acompanhamento de variação de massa em função do tempo na temperatura de 300°C foi aplicado às amostras RS7 e SC4. Foram avaliadas as diferenças obtidas entre os teores esperados aplicando a correlação obtida e os teores de cinzas obtidos experimentalmente a 300°C por 382 h.

Visando verificar a possibilidade de reduzir o tempo da análise, bem como melhorar a observação de possíveis transformações mineralógicas, foram realizados testes suplementares em temperaturas de queima mais elevada (370°C e 400°C).

Foram realizadas determinações dos teores de carbono, por análise elementar, para as amostras calcinadas, para comprovar a queima total do material carbonáceo nas amostras de cinzas em média temperaturas (300°C, 370°C e 400°C).

O teor de carbonatos presente no resíduo das amostras submetidas ao tratamento térmico a médias temperaturas foi determinado seguindo a norma ASTM D6316-09b. Foram pesadas 0,5 a 0,7g com precisão de 0,0001g em cadinhos de porcelana e adicionadas 40 gotas de HNO₃ 10%. Após 90 minutos à temperatura ambiente, a amostra foi seca em estufa à temperatura de 120°C por 3 horas e analisado o carbono residual no analisador elementar. O teor de carbonato foi obtido por diferença entre os teores de carbono antes e após o ataque ácido.

As possíveis modificações nas amostras foram verificadas através das análises de MEV-EDS e DRX, comparando os resultados da amostra bruta de carvão com as cinzas em diferentes temperaturas. A metodologia empregada foi à mesma descrita para o carvão bruto.

4.3.7.3. Determinação de Cinzas a Baixa Temperatura - LTA

A amostra de carvão foi submetida a temperaturas menores que 200°C em um plasma de oxigênio eletronicamente excitado. Nesta condição os minerais do carvão podem ser isolados sem maiores transformações. A análise foi realizada no INCAR com as amostras de carvão CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3. Foi utilizado um equipamento Emitech K 1050X, segundo metodologia adotada no INCAR. Os resíduos de LTA foram usados na caracterização dos minerais por difração de raios X.

4.3.8. Peroxidação do Carvão

4.3.8.1. Testes de Peroxidação

O teste de peroxidação da matéria orgânica consiste na adição de H₂O₂ 30% (m/m) a quente ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) a uma massa conhecida de amostra de carvão. Neste estudo, inicialmente o processo de peroxidação foi aplicado à amostra de carvão da camada Barro Branco seguindo metodologia sugerida por Nalwalk (1974), Ward (1974) e Nahuys (1984). O procedimento foi conduzido pesando 1 g de carvão com precisão de 0,0001g, seguido por três adições consecutivas de 200 mL de H₂O₂ 30% mantendo o aquecimento de 80°C. Os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética e em duplicata. As reposições do peróxido de hidrogênio foram realizadas quando o volume adicionado atingiu a metade do valor inicial. A amostra foi, então, seca a temperatura de 100°C para posteriores análises. Foi monitorado o pH dos extratos, bem como coletadas alíquotas para determinação de cátions e ânions presentes no sobrenadante.

Paralelamente as amostras de carvão foram tratadas com água deionizada com o mesmo procedimento aplicado à amostra lixiviada com peróxido de hidrogênio. O ensaio com água pode ser considerado uma oxidação em condições brandas, pois a presença de oxigênio dissolvido ocasiona uma oxidação da pirita, presente nas amostras de carvão.

Os extratos obtidos foram caracterizados quanto à determinação de cátions e ânions por cromatografia iônica e de ferro dissolvido por FAAS. A morfologia e a identificação de elementos nas partículas dos ensaios foram analisadas por meio do MEV e EDS; a composição mineralógica do carvão bruto e tratado foi determinada por DRX.

Posteriormente, o efeito da concentração do H₂O₂ foi investigado com a adição de 200 mL de peróxido 30%, 10% ou 3% a 1,0 g de carvão, mantendo a mistura sob agitação durante 120 minutos. Após, as amostras foram centrifugadas e a fase líquida separada da fase sólida remanescente. Os extratos foram analisados

quanto aos teores de ferro, cátions e ânions dissolvidos. O procedimento foi repetido para o tratamento com H₂O₂ 10 e 30% em um tempo de 240 min de lixiviação.

4.3.8.2. Caracterização dos extratos e lixiviados

Foi utilizada a cromatografia iônica para análise de cátions e ânions. As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo Dionex DX-500, com detecção por condutividade elétrica ED40 e supressão química para a determinação de ânions. Uma coluna IonPac AS9-HC (Dionex, 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac AG9-HC (Dionex, 50 x 4 mm) foram utilizadas com sistema de eluição isocrático com Na₂CO₃ 9 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min⁻¹ e volume de injeção de 5 µL e 200 µL. Para a determinação de cátions, utilizou-se o modo de auto-supressão reciclável, utilizando como eluente o ácido sulfúrico com concentração de 27 mmol.L⁻¹, fluxo de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 200 µL e corrente de 100mA. A coluna analítica utilizada foi a IonPac CS12A (4 x 250mm) e uma pré-coluna utilizada CG12A (4 x 50 mm). Alternativamente foram feitas medidas da concentração de sulfatos por turbidimetria (norma APHA 4500-SO₄²⁻ E) em Espectrofotômetro UV-Vis Varian 634.

A presença de ferro total dissolvido nos extratos foi determinada por espectrometria absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Varian AA55. Os extratos lixiviados foram separados da fase sólida por centrifugação e as análises químicas realizadas para a caracterização do material lixiviado seguiram os procedimentos descritos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*” (APHA, 2005) para determinar as concentrações de Fe²⁺. A concentração de Fe³⁺ foi obtida por diferença. A especiação do ferro foi realizada para as amostra BO3 e CAR.

4.3.8.3. Dessulfurização e determinação das formas de enxofre

As amostras de carvão (10 g pesadas com precisão de 0,0001g) foram misturadas com 200 mL de H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹, em banho de gelo (Fig. 4A.) até redução da reação violenta. Após, foram mantidas sob agitação de 145 rpm (mesa incubadora com agitação modelo 430 – RDBP Nova Ética, Fig. 4B.), a 25°C

durante 15, 30, 60, 240 minutos. Ao final dos tratamentos, os extratos foram separados da fase sólida por centrifugação. A fase sólida foi lavada com 100 mL de água e seca a 100°C. Alternativamente, as amostras foram tratadas com 200 mL de H₂O para verificar a solubilização de sulfatos e ataque a pirita avaliando o comportamento das formas de enxofre nas condições em estudo.

A mistura peróxido/ácido foi utilizada, pois observou-se nos ensaios com H₂O₂ 30% e 10% a ocorrência de precipitação do ferro e do cálcio, lixiviados dos minerais durante o uso do peróxido. Optou-se pela adição de HCl devido ao interesse em acompanhar a liberação dos sulfatos nos extratos lixiviados e em manter o estudo do peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Entretanto, alguns testes foram realizados substituindo o HCl por HNO₃ visando comparar a eficiência da peroxidação na presença de meios ácidos diferentes.

Os extratos foram caracterizados quanto à concentração de sulfato, cálcio, magnésio e ferro total. Em alguns extratos a especiação do ferro solúvel (Fe²⁺ e Fe³⁺) também foi determinada. No carvão bruto e nas amostras tratadas foram realizadas análises elementares (CHN) e imediatas (cinzas) e determinados os teores de enxofre pirítico presente. A caracterização dos extratos e dos sólidos foi realizada nos diferentes tempos de reação. Também foi realizada a caracterização morfológica das amostras de carvão antes e após os referidos processos.

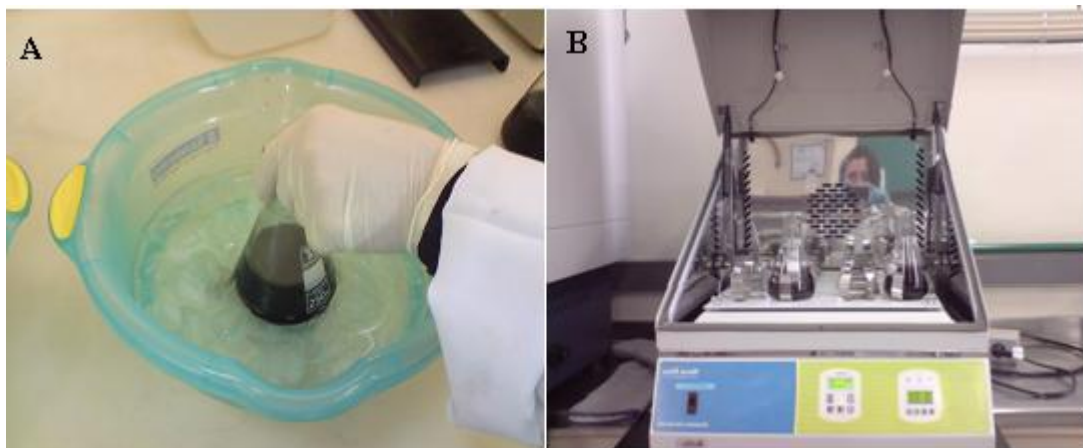


Figura 4.1. (A) Resfriamento da amostra de carvão 010P BBF tratada com 200 mL de H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹; (B) Amostras sob agitação em mesa incubadora.

Os mesmos procedimentos descritos anteriormente foram aplicados às amostras de carvão BBF, CRE, BO1, BO3 e CAR.

4.3.9. Parâmetros Complementares

Durante o processo de peroxidação também foram acompanhados os parâmetros de pH (medidor de pH da Digimed modelo DM-20) e Eh (medidor digital Digimed DM-20 com eletrodo ANALION modelo ROX 673A).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.1. Análise Imediata e Elementar

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo) e elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio oxigênio e enxofre) das amostras de carvão do Grupo I (CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3) e II (BO2, RS7 e SC4) Os resultados indicam as características esperadas para esse tipo de carvão, com altos teores de cinzas (35,66% - 70,91%) e baixos teores de carbono (Koepsel, 2001, Kalkreuth *et al.*, 2009; Depoi *et al.*, 2008).

Tabela 5.1. Análises Imediatas e Elementares das amostras dos carvões brutos estudados.

Amostra	Análise Imediata (% bs) ^a				Análise Elementar (% bs) ^a				
	Umidade %	Cinzas	Matéria Volátil	Carbono Fixo ^{a,b}	C	H	N	O ^c	S
CRE	8,46	35,66	34,32	30,02	49,78	3,12	0,81	3,99	6,64
CAR	1,03	41,09	19,17	39,64	49,47	3,12	0,85	3,78	1,69
BBF	1,18	46,02	22,02	31,96	42,82	3,02	0,69	0,98	6,46
BO2	2,05	49,89	19,67	30,44	35,29	2,20	0,60	1,46	10,56
BO1	1,25	51,06	20,73	28,21	39,2	2,43	0,64	0,50	6,17
BO3	1,42	55,51	17,86	26,63	35,43	2,28	0,65	1,44	4,69
RS7	3,94	50,52	24,70	24,78	33,70	2,86	0,61	8,25	4,06
SC4	1,47	70,91	13,83	15,26	22,17	2,25	0,60	2,56	1,49

^a bs - base seca; ^b Valor calculado por diferença ($100 - Cz^a - MV^a$); ^c calculado por diferença ($100 - (C+H+N+Cz+S)$).

Os teores de carbono variaram de 22,17% a 49,78%, sendo que estes valores estão dentro da faixa normalmente encontrada para carvões brasileiros, de baixo *rank*, e são coerentes com os teores de cinzas encontrados para essas amostras. Os teores de hidrogênio e nitrogênio variaram de 2,28 a 3,12% e 0,60 a 0,85%, respectivamente. Esses valores são compatíveis com o grau de carbonificação dos carvões analisados.

Os resultados de enxofre total mostram variações significativas entre as amostras. Os carvões SC4 e BO2 (Santa Catarina) apresentam o menor (1,49%) e

o maior (10,56%) teor de enxofre total, respectivamente. Os carvões brutos (ROM) do grupo I, BBF, BO1 e BO3 de Santa Catarina e CRE do RS, apresentaram concentrações de enxofre total entre 4 a 6%.

Para a amostra CAR observa-se um valor de enxofre total de 1,69%; considerado baixo para a média de carvões do sul de Santa Catarina, provável região de origem do MRC. Segundo Göthe (1989), em valores médios o carvão ROM de Santa Catarina apresenta conteúdo de 3 a 8% de enxofre. Já os carvões brutos do Rio Grande do Sul apresentam de 0,5 a 1,5% de enxofre, enquanto o carvão do Paraná apresenta um conteúdo de 9 a 10% de enxofre. Uma provável explicação para esse comportamento seria o MRC tratar-se de um carvão beneficiado. Nesse caso, os teores mais baixos de enxofre e ferro observados, estariam relacionados à segregação dos minerais contendo esses elementos durante o beneficiamento densimétrico.

No Brasil, as camadas de carvão se caracterizam pela heterogeneidade tanto na estrutura vertical quanto horizontal. As variações ocorrem de jazida para jazida e de camada para camada conforme pode ser verificado na caracterização química e análise das formas de enxofre das amostras brutas estudadas (Santana, 2002).

5.1.2. Formas de Enxofre

A Tabela 5.2 apresenta os teores das diferentes formas de enxofre obtidas para amostras dos grupos I e II. As amostras pertencentes ao Grupo I foram utilizadas no desenvolvimento do método de peroxidação e na determinação de cinzas à média e baixa temperatura, já as do Grupo II, foram usadas para a validação do método de peroxidação e também na determinação dos teores de cinzas em média e baixa temperaturas.

Tabela 5.2. Teores (%) das diferentes formas de enxofre das amostras de carvão, expressas em base seca (bs).

Grupo	Amostra	Formas de Enxofre (% bs)			
		Enxofre Pirítico	Enxofre Sulfático	Enxofre Orgânico	Enxofre Total
I	CRE	6,05	0,58	0,01	6,64
	CAR	0,82	0,31	0,49	1,62
	BBF	5,94	0,4	0,12	6,46
	BO1	5,74	0,33	0,1	6,17
	BO3	3,9	0,17	0,77	4,84
II	RS1	0,69	0,03	0,46	1,18
	RS2	2,07	0,06	0,39	2,52
	RS3	2,48	0,52	0,04	3,04
	RS5	2,50	0,28	0,11	2,89
	RS4	2,61	0,05	0,24	2,90
	SC2	6,52	0,01	0,39	6,92
	RS6	9,28	0,53	0,01	9,82
	BO2	9,10	1,38	0,08	10,56
	2685	1,15	1,08	2,46	4,69
	SC4	nd	nd	nd	1,49
	RS7	nd	nd	nd	4,06

nd = não determinado.

Observa-se que nas amostras de carvões brasileiros, a forma predominante para o enxofre é a pirítica, com teores de 0,69 % a 9,28%, correspondendo a mais de 80% do enxofre total, exceto para a amostra RS1 (58%). O enxofre sulfático (0,17 a 1,38%) é a segunda forma mais abundante, representando de 4 a 17% do enxofre total. Entretanto para as amostra RS2, BO3, CAR, e RS1 o enxofre orgânico

é a segunda forma predominante representando 15%, 16%, 30%, e 39% do enxofre total, respectivamente. Este comportamento é atípico em carvões brasileiros, nos quais a concentração de enxofre orgânico raramente ultrapassa a 0,40% (<10% do enxofre total). Esse comportamento é mais comum em carvões do RS, onde os percentuais de enxofre total são geralmente mais baixos (Kalkreuth, 2006).

De acordo com Calkins (1995) e Thiesen (1945), o enxofre orgânico é o mais difícil de ser removido nos processos de beneficiamento do carvão (baseados em densidade ou lavagem), pois este é parte da própria estrutura do carvão. Os carvões com elevados teores de enxofre usualmente contêm esse elemento sob forma inorgânica, onde o sulfeto de ferro (pirita ou marcassita) é predominante, mas inclui outros sulfetos e sulfatos metálicos.

As amostras escolhidas para este estudo apresentam diversidade, tanto no teor de enxofre total (1,18% a 10,56%), quanto nas formas secundárias de enxofre. Essa escolha permite avaliar o processo de peroxidação em circunstâncias mais amplas, porém dentro da faixa característica dos carvões brasileiros. Cabe salientar que, do ponto de vista de validação dos métodos propostos, teores mais diferenciados de enxofre são interessantes por que sugerem composição mineralógica variada.

5.1.3. Composição Química – Fluorescência de Raios X

As amostras de carvão pertencentes ao Grupo I tiveram suas composições químicas determinadas por fluorescência de RX, expressas na forma de óxidos. Essa análise foi determinada nas cinzas (HTA) das amostras estudadas e estão exibidas na Tabela 5.3.

Os resultados obtidos demonstram que os óxidos predominantes são o SiO_2 (41,50% a 61,88%), o Al_2O_3 (17,66% a 25,66%) e o Fe_2O_3 (4,80% a 25,28%). Outros elementos importantes são o CaO (0,87 a 6,78%) e K_2O (0,70 a 3,23%). Os altos conteúdos de silício e alumínio estão relacionados às fases minerais majoritárias (aluminossilicatos), identificadas por DRX e discutidas no item 5.1.4. O

conteúdo do elemento titânio no carvão é baixo (0,85% a 1,40%). Baixos teores também foram verificados para o magnésio (< 1%), sódio (< 0,34%) e potássio (0,7% a 3,23%). O percentual de fósforo em todas as amostras analisadas é extremamente baixo (0,003%).

Tabela 5.3. Composição química determinada por Fluorescência de RX.

Composição (%)	CRE	CAR	BBF	BO1	BO3
SiO ₂	41,50	57,80	46,72	54,17	61,88
Al ₂ O ₃	17,66	29,06	25,66	19,31	20,96
Fe ₂ O ₃ (total)	25,28	4,80	18,40	17,11	9,88
TiO ₂	0,89	1,40	1,28	0,85	0,89
MgO	0,11	0,47	0,59	0,62	0,71
CaO	6,78	1,44	1,76	1,87	0,87
Na ₂ O	0,11	0,16	0,13	0,34	0,34
K ₂ O	0,70	2,72	2,77	2,88	3,23
P ₂ O ₅	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03
SO ₃ ⁽¹⁾	6,45	1,06	1,33	1,69	0,68
LOI	0,69	1,06	1,41	1,13	0,53

⁽²⁾ – Determinado pelo Leco

Cabe salientar as concentrações diferenciadas de ferro (Fe₂O₃) para as amostras estudadas com valores extremos para o carvão CRE (25,28%) e CAR (4,8%). O carvão CAR não é uma amostra típica em termos de concentração de ferro, com concentrações menos elevadas do que as reportadas para carvões brasileiros. Pelos dados apresentados, verificam-se concentrações de 3 a 5 vezes menores de Fe para a amostra CAR comparada aos outros quatro carvões ROM estudados.

O ferro é um elemento muito importante para a avaliação das formas de enxofre, principalmente na determinação do enxofre pirítico. As amostras de carvão bruto CRE, BO1 e BBF apresentam teores do elemento ferro de 58 a 63 mg g⁻¹. Enquanto que as amostras CAR e BO3 apresentam respectivamente 13,82 e 38,33 mg de ferro por grama de carvão bruto.

Nota-se um perfil diferenciado para a amostra CRE, com altos teores de óxido de cálcio e óxido de enxofre nas suas cinzas. Esses teores convertidos para base carvão resultam em 17,27 mg de Ca/g de carvão e 9,20 mg de S/g de carvão. O teor de cálcio é, aproximadamente, três vezes maior do que o teor médio obtido para as demais amostras. A mesma observação pode ser feita para o teor de enxofre presente na amostra CRE.

5.1.4. Composição Mineralógica – Difração de Raios X

As análises por difração de RX para as amostras de carvão CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3 indicaram a presença, como materiais majoritários, de quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), pirita (FeS_2), calcita (CaCO_3), sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$), mas também ocorrem ortoclásio (KAlSi_3O_8) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), confirmando os dados de fluorescência de RX. O difratograma obtido para a amostra de carvão bruto CRE está apresentado no item 5.2.1.3 (Figura 5.6.). Os demais difratogramas estão apresentados nos Anexos 1- 4.

Parte da quantidade substancial de cálcio e de enxofre observados nos resultados de FRX é oriunda da presença da anidrita (CaSO_4) ou bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), formadas durante a queima do carvão. O cálcio tem a sua origem especialmente como CaCO_3 e o enxofre é principalmente oriundo do FeS_2 presente na amostra bruta.

Os resultados obtidos são concordantes com dados de literatura, que citam argilas, sulfetos, carbonatos e quartzo como os minerais mais comuns nos carvões. O percentual destes minerais no carvão é muito variável de uma bacia para outra. O cálcio, por exemplo, se apresenta na matéria mineral em maiores percentuais na forma de carbonato (calcita CaCO_3) e em menores percentuais na forma de sulfatos como gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) conforme Nahuys *et al.*, 1984, Speight, 2005).

5.1.5. Análise Termogravimétrica

A fim de completar a caracterização das amostras de carvão foram realizadas análises térmicas das amostras CAR e BO3. Na Figura 5.1. são mostradas as curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) para análises realizadas em atmosfera de nitrogênio até 1200°C, seguida de atmosfera de ar. A curva de DTG indica a taxa de perda ou de ganho de massa durante o aquecimento.

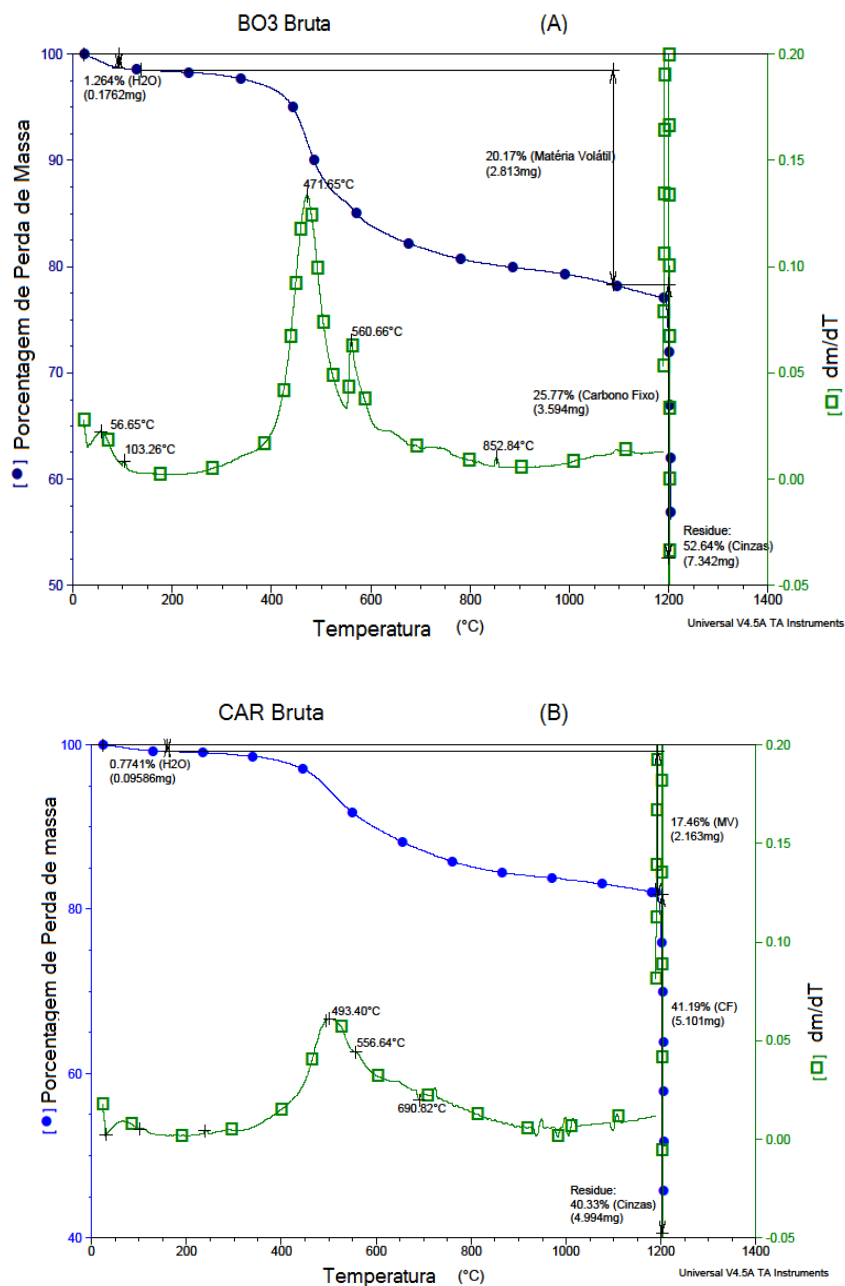


Figura 5.1. Curvas de análise térmica (TG, DTG) da amostras de carvão (A) BO3 e (B) CAR em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20°C min⁻¹ até temperatura de 1000°C seguida de troca para ar com isoterma de 30 min.

A Figura 5.1(A) exibe três principais estágios de perda de massa ocorrendo durante a análise térmica para a amostra BO3. Inicialmente, umidade é liberada da amostra em uma faixa de temperatura de 57°C a 103°C, resultando em uma perda de massa em torno de 1,3%. Na etapa seguinte matéria volátil é liberada da rede do carvão, resultando em uma perda de massa de 20,17%. Este estágio corresponde a toda a perda de massa ocorrendo em atmosfera inerte, com a maioria da perda ocorrendo entre 300 a 600°C. Após atingir temperatura de 1000°C e a atmosfera do forno modificada para ar, a rápida perda de massa ocorre devido à queima do carbono fixo (25,77%). O restante, 52,64%, é a quantidade residual de cinzas.

Segundo Zoller *et al.* (1999), o primeiro pico à 472°C, na curva DTG (Fig.5.1(A)), pode corresponder a clivagem de ligações no interior da rede macromolecular de carvão e de dessorção térmica dos compostos de estruturas termicamente menos estáveis. O pico menor a 560°C é devido a degradação térmica da pirita (Zoller *et al.*, 1999, Calkins *et al.*, 1995, Mukherjee *et al.*, 2006, Warne *et al.* 1990).

A Figura 5.1(B) mostra os resultados da termogravimetria da amostra CAR. Observa-se que o MRC apresenta um perfil similar ao apresentado para a amostra BO3. A curva TG para a amostra CAR mostra uma perda de massa relativa à perda de umidade (0,8%) seguida de uma perda por liberação de voláteis (17,4%). Após a troca de atmosfera para ar, a amostra é queimada indicando a rápida perda de massa relativa ao carbono fixo (41,19%). O restante, 40,33%, é a quantidade residual de cinzas. Na curva DTG o pico maior (493°C) é muito provavelmente constituído por muitos processos de pirólise. Segundo Calkins e colaboradores (1995), o pico a 560°C é ausente em carvões que não contém, ou que contém pouca pirita. Este resultado está de acordo com os dados obtidos de análise de formas de enxofre presente na amostra de carvão do material de referência certificado brasileiro (CAR) que apresenta 0,81% de enxofre pirítico.

5.2. Determinação do Teor de Matéria Mineral

5.2.1. Análise de Cinzas a Média Temperatura – MTA

5.2.1.1. Perfis de queima

A determinação do teor de cinzas a média temperatura é um parâmetro utilizado para a estimativa preliminar do teor de matéria mineral em carvões. Entretanto, sua aplicação para diferentes tipos de carvões deve ser feita com cautela uma vez que transformações podem ocorrer em alguns minerais, mesmo a baixa temperatura. Outro aspecto a ser considerado é a oxidação incompleta da matéria orgânica presente, o que pode levar a uma avaliação equivocada do teor de matéria mineral presente no carvão.

O comportamento e as mudanças da matéria mineral na combustão do carvão em temperaturas de 350°C a 500°C têm sido estudados por vários autores (Pinetown *et al.*, 2007; Nahuys *et al.*, 1984; Suarez *et al.*, 2002; Mukherjee *et al.*, 2006) como uma técnica capaz de isolar a fração inorgânica do carvão com pequenas alterações de sua forma original. O tratamento térmico a 370°C é considerada como temperatura ideal em vários estudos de determinação do teor da MM (Ward *et al.*, 2001).

A Figura 5.2. apresenta os perfis de variação percentual da massa das amostras de carvões do Grupo I (CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3) e BO2 (Grupo II) estudadas a 370°C. Observa-se que a maior variação de massa ocorre até cerca de 20 horas de aquecimento, seguida de uma estabilidade nesta perda após 28 h de teste. Como esperado foram verificados comportamentos similares entre os carvões estudados, porém com percentuais de perdas diferenciados em função do conteúdo de MM presente. A amostra de carvão de Recreio (CRE) apresentou uma perda de massa mais acentuada e mais rápida comparada às demais amostras, com 54% de perda de massa original em apenas 5 horas de tratamento térmico.

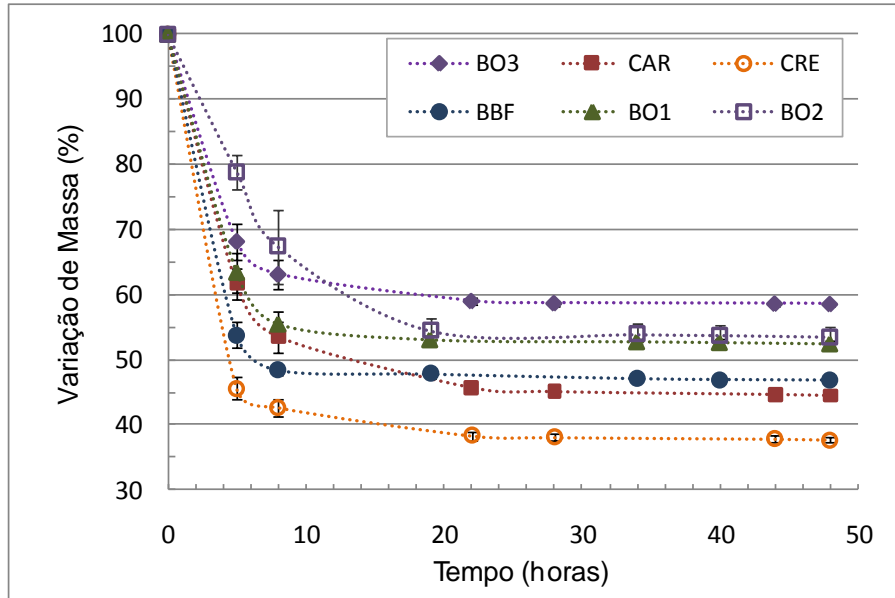


Figura 5.2. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 370°C em diferentes tempos.

Visando verificar a possibilidade de reduzir o tempo da análise bem como melhor observar as possíveis transformações mineralógicas, testes suplementares foram feitos em temperatura de queima mais elevada (400°C). Os resultados desses testes estão mostrados na Figura 5.3 e demonstram perdas de massa mais rápidas com a consequente estabilização dos teores de cinzas residuais ocorrendo em períodos mais curtos de tempo (8h) quando comparado ao teste realizado a 370°C (Fig. 5.2).

Infelizmente observaram-se alterações significativas na composição da matéria mineral do resíduo resultante tanto dos testes a 400°C quanto a 370°C. Os difratogramas de raios X das amostras avaliadas (apresentados na Figura 5.6) apresentaram desaparecimento e/ou perda de intensidade significativa nos picos atribuídos à calcita e pirita quando comparados às amostras brutas. Tal comportamento não era esperado para o tratamento a 370°C, usualmente aceito como procedimento de referência para tratamento térmico à média temperatura (Pinetown *et al.*, 2007, Nahuys *et al.*, 1984, Suarez-Garcia *et al.*, 2002, Mukherjee *et al.*, 2006).

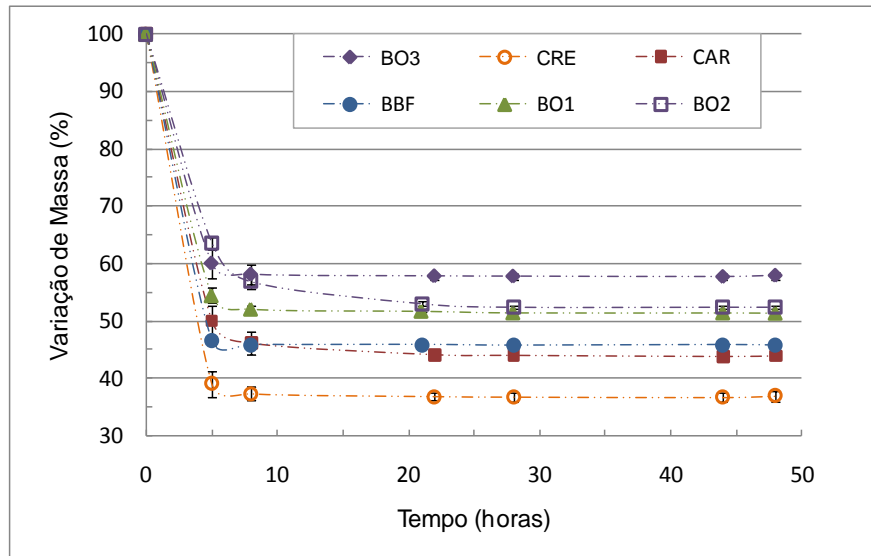


Figura 5.3. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 400°C em diferentes tempos.

Em função dessa observação, foi testado um tratamento térmico mais brando, em temperatura de 300°C. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.4, onde se observa uma diminuição significativa na massa das amostras até 200 h de aquecimento. Verifica-se também, desvios padrão (dp) significativos entre as replicatas no período inicial do teste, seguido de uma estabilidade na perda de massa, e nos dp, após 340 h de combustão. São verificados comportamentos similares entre os carvões estudados, com a amostra de carvão de Recreio (CRE) apresentando uma perda de massa mais acentuada e rápida comparada aos carvões da Jazida Sul Catarinense. Esse comportamento, já verificado em outras temperaturas de queima, pode estar relacionado à composição química diferenciada dessa amostra (Tabela 5.3.), que apresenta também o menor teor de cinzas (775°C) e elevado conteúdo de voláteis (34,32%) quando comparado aos demais carvões estudados.

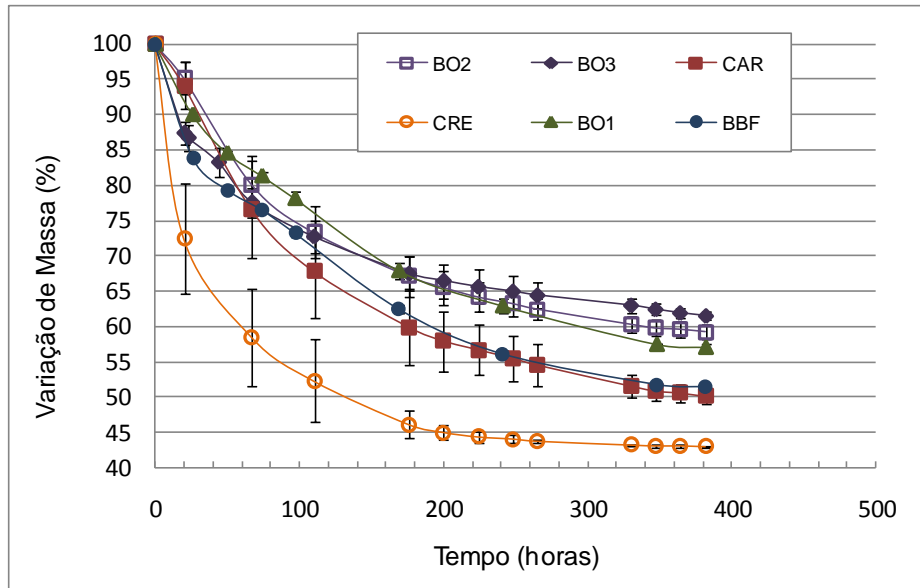


Figura 5.4. Variação percentual de massa das amostras do Grupo I submetidas a tratamento térmico a 300°C em diferentes tempos.

5.2.1.2. Carbono Residual nos Resíduos de MTA

Visando verificar se a queima da matéria orgânica foi completa, os teores de carbono foram determinados nos resíduos de todos os testes de MTA. As medidas dos teores de carbono antes e após tratamento térmico estão apresentadas na Tabela 5.4. Observa-se que o percentual de carbono residual presente nas cinzas obtidas por tratamento térmico a 370 e 400°C são sempre menores do que os teores obtidos a 300°C. Os resultados indicam uma maior oxidação da matéria orgânica nas temperaturas mais elevadas, mas ao mesmo tempo acompanhada de transformação mais intensa nos minerais originais do carvão, como verificado nas análises de DRX (Figuras 5.6 e Anexos 1-4.).

Pela análise da Tabela 5.4. verifica-se para o teste a 300°C que a amostra BBF apresentou o menor teor de carbono residual (0,26%) com uma diminuição de 99% do teor de carbono original (42,82%). Por outro lado as cinzas do MRC (CAR) apresentaram o maior teor de carbono residual (6,64%). A modesta diminuição (87%) do teor de carbono original para essa amostra sugere uma combustão incompleta. Os demais carvões apresentaram teores de C incombusto entre 0,54 e 2,50%, indicando boa eficiência de queima.

Tabela 5.4. Teores de carbono das amostras antes (carvão) e após os tratamentos térmicos a 300°C, 370°C e 400°C (cinzas).

Amostra	% Carbono	% Carbono residual nas cinzas (bs)		
	Carvão (bs)	300°C	370°C	400°C
CRE	49,78	1,06	0,71	0,62
CAR	49,47	6,64	1,69	0,87
BBF	42,82	0,30	0,26	0,25
BO2	35,29	2,50	0,73	0,38
BO1	39,20	0,54	0,41	0,37
BO3	35,43	1,25	0,29	0,24

bs – base seca

Na Figura 5.5. são apresentados os teores residuais de carbono orgânico e inorgânico para as amostras após os tratamentos térmicos. Verifica-se a presença de carbonatos em todas as amostras, sendo a forma de carbono predominante para as amostras de CRE e BO1. O percentual de carbonatos (% CO₂) variou de 0,29-7,11%; 0,18-1,94% e 0,18-1,65% nas cinzas obtidas a 300°C, 370 e 400°C, respectivamente. Com exceção da amostra CAR os teores de carbono orgânico residual são inferiores a 1%, indicando que os tratamentos térmicos foram eficientes na eliminação da matéria orgânica. O teor de carbonato foi sempre menor nas amostras tratadas a 400°C e 370°C e maiores a 300°C como esperado em função da decomposição da calcita em temperaturas mais elevadas.

Os resultados diferenciados para a amostra CAR indicam características diversas, apresentando teores de carbono orgânico (4,70%) e inorgânico (1,94%) nas cinzas muito superior aos das demais amostras de carvão. Para amostras com esse comportamento é necessária a quantificação não só do carbono residual como o do teor de carbonatos para a obtenção do teor de MM mais preciso. Por outro lado a determinação do teor de carbonatos para amostras que apresentem carbono residual, após tratamento térmico, menor do que 1% deve ser feita com precaução tendo em vista a pequena contribuição para o cálculo da MM e as incertezas associadas à análise.

A presença de carbono inorgânico, sob forma de carbonatos que não sofreram descarbonatação na temperatura do teste, também pode explicar os níveis de carbono observados. Conforme Nahuys *et al.* (1984), há descarbonatação da

calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) do carvão, com perda de CO_2 e resíduos de óxidos (CaO , MgO , FeO), somente em temperatura na faixa de $710\text{-}950^\circ\text{C}$ e $890\text{-}910^\circ\text{C}$, respectivamente. Essas temperaturas são bastante superiores às empregadas no teste, sugerindo que os carbonatos originalmente presentes, comprovado pela análise de DRX (Fig. 5.6. e Anexo 4) devem contribuir com os teores de carbono residual.

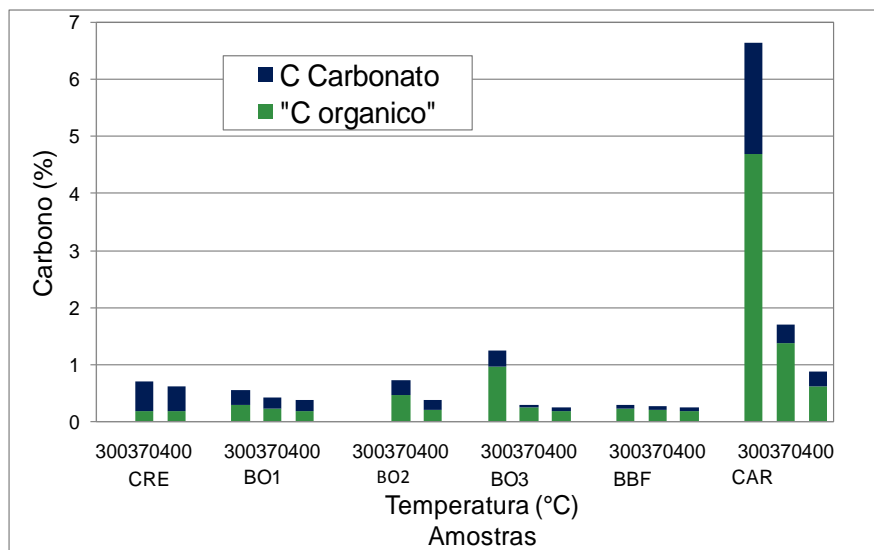
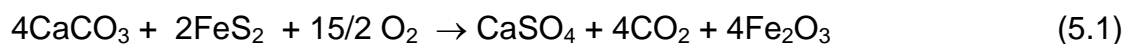


Figura 5.5. Teores percentuais de carbono residual e de carbonatos nas cinzas das amostras de carvão obtidas por tratamento térmico a 300°C , 370°C e 400°C .

Conforme Nahuys *et al.* (1984), em temperaturas até 700°C algumas famílias de minerais, tais como carbonatos e sulfetos, podem se associar durante o tratamento térmico, formando novos minerais, conforme equação 5.1. Essa associação pode indicar uma justificativa para os menores teores de carbonatos obtidos nas temperaturas de 370°C e 400°C . Vale salientar que nestas temperaturas foi observada, por DRX, a presença de anidrita e hematita nas amostras tratadas.



5.2.1.3. Caracterização Mineralógica dos Resíduos de MTA

Os difratogramas obtidos nas análises de difração de raios X do carvão bruto CRE e de suas cinzas obtidas a 300°C , 370°C , 400°C e 775°C são mostrados na

Figura 5.6. Resultados similares foram observados nos difratogramas das demais amostras estudadas, apresentadas nos Anexos 1 a 4.

Pela análise dos difratogramas observa-se que a amostra bruta CRE apresenta quartzo (SiO_2), pirita (FeS_2), caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$), como fases predominantes e ainda a presença de ortoclásio (KAlSi_3O_8), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e calcita (CaCO_3). As amostras BO1 e BO3, da camada bonito apresentaram a presença de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Picos devido à presença de calcita e muscovita são proeminentes no carvão bruto e no carvão após aquecimento na temperatura de 300°C . A caulinita não aparece nas amostras submetidas à temperatura mais elevada, isto porque durante o tratamento térmico pode ocorrer interação entre minerais e novas espécies minerais vão aparecendo, algumas vezes, meta-estáveis (Nahuys *et al.*, 1984). A anidrita (CaSO_4) e hematita (Fe_2O_3) são identificadas nas cinzas a 775°C embora não tenham sido observadas nas amostras brutas, representando sua presença um modo alterado do original.

A anidrita é, geralmente, um produto neoformado, sendo provavelmente originada pela interação do cálcio organicamente associado nos macerais ou dos poros da água, com o SO_2 proveniente da oxidação da pirita ou do enxofre orgânico na decomposição dos macerais (Gupta, 2007, Pinetown *et al.*, 2007, Ward *et al.* 2001, 2002). A anidrita pode, igualmente, ser resultante da reação entre o óxido de cálcio (CaO), formado pela decomposição térmica da calcita (CaCO_3) e os SO_x produto da oxidação da pirita (Santana, 2002). A hematita reflete uma oxidação da pirita.

É importante salientar que a pirita não é afetada por tratamento térmico a 300°C , entretanto na temperatura de 370°C e 400°C já aparece na forma de hematita que pode ter sido formada como um produto de transformações térmicas das fases presentes no carvão. Segundo Mukherjee *et al.* (2006), a pirita sofre oxidação acima de 370°C e a marcasita entre 430 - 440°C formando óxido de ferro e dióxido de enxofre. A calcita decompõe na faixa de 750°C - 900°C formando CaO e CO_2

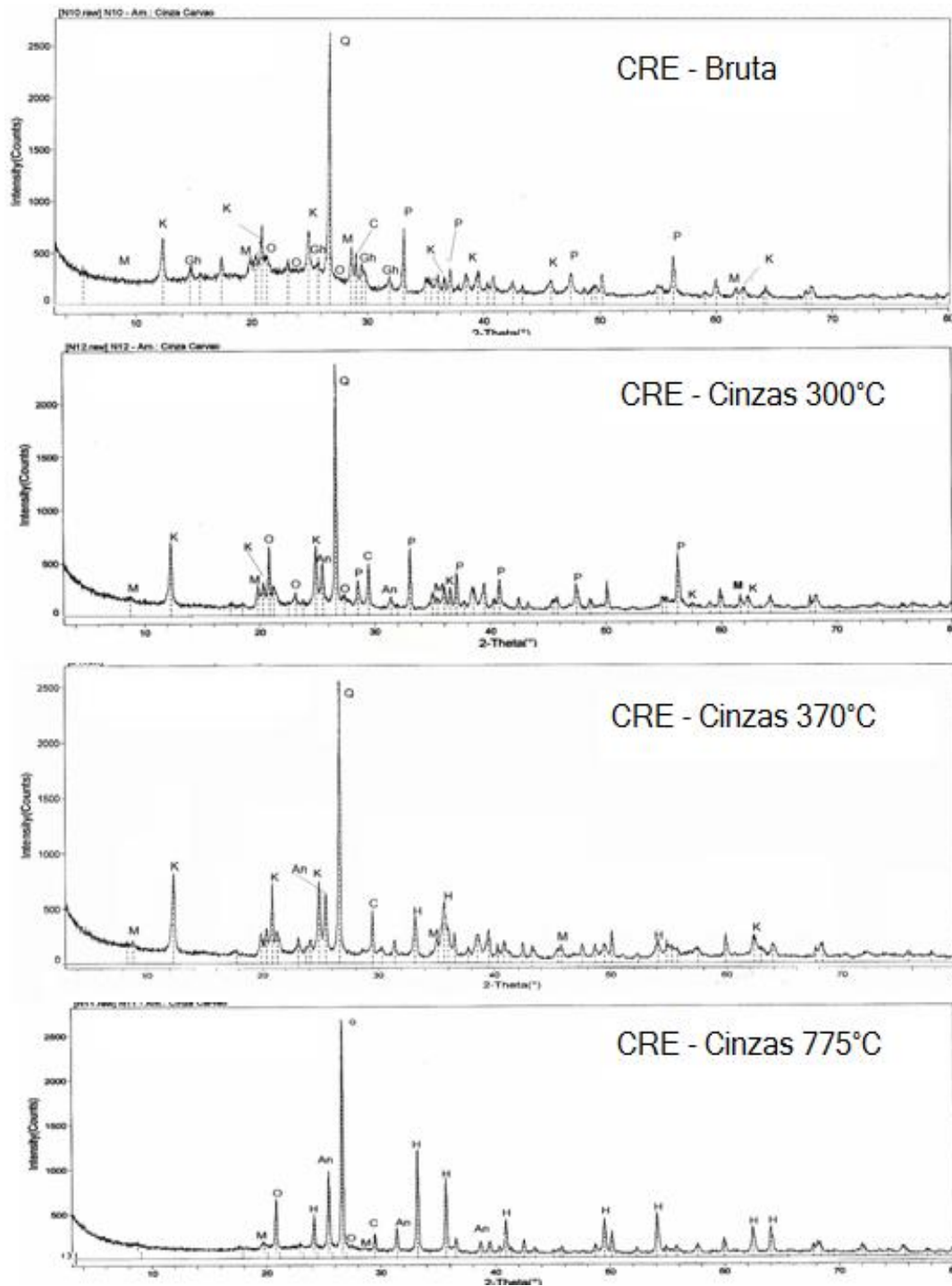


Figura 5.6. Difratogramas obtidos para a amostra CRE. De cima para baixo: Amostra Bruta, Cinzas a 300°C, Cinzas a 370°C e Cinzas a 775°C. Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O- ortoclásio (KAlSi_3O_8); An – Anidrita (CaSO_4); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3).

5.2.1.4. Morfologia e Análise Elementar Qualitativa

A Figura 5.7. apresenta o resultado, da microscopia de superfície das amostras bruta carvão BBF e de suas cinzas obtidas a 300°C durante 382 horas. Observa-se a morfologia da amostra bruta apresentando uma superfície irregular e a presença de material carbonoso e matéria mineral inferida através do espectro EDS.

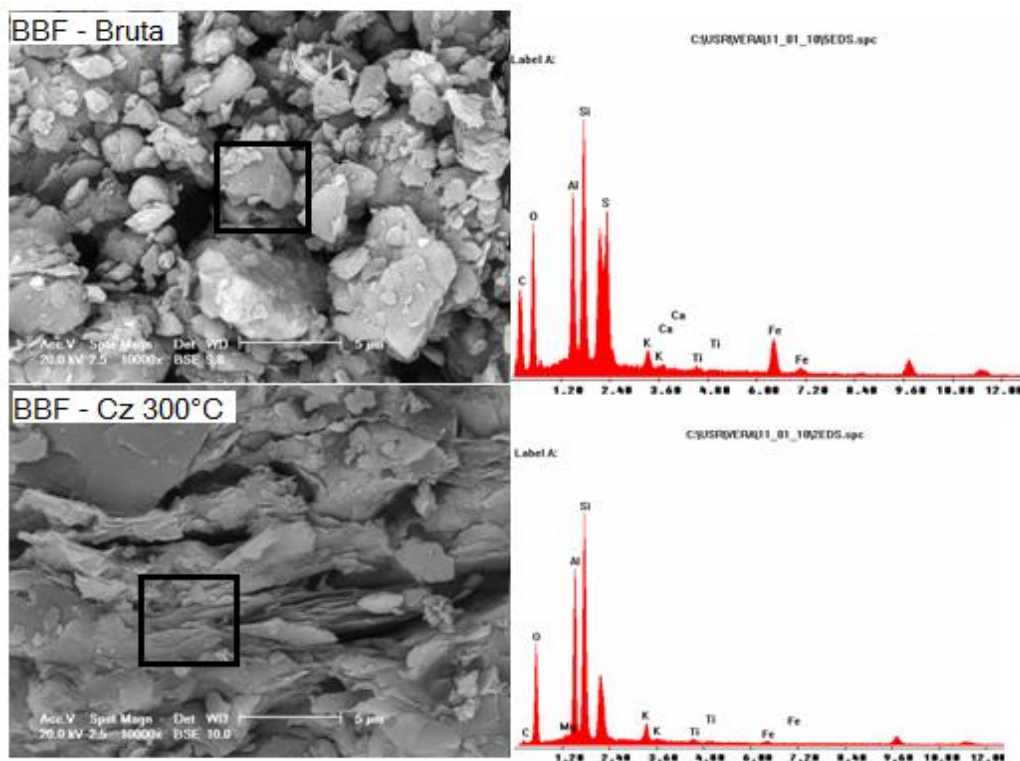


Figura 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de carvão BBF bruta e cinzas a 300°C por 382 horas e respectivos Espectros de Energia Dispersiva.

Não foi verificada variação significativa de morfologia para a amostra das cinzas obtidas a 300°C. Por outro lado, o teor de carbono (EDS) é bem menor que o da amostra bruta confirmando a oxidação significativa da matéria orgânica. Esses resultados corroboram com os dados de carbono residual (Tabela 5.4) que indicaram uma redução de 99% do teor de carbono original para essa amostra. Resultados similares foram observados nas análises por MEV-EDS das demais amostras estudadas, apresentadas nos Anexos 8 a 10.

5.2.1.5. Análise Térmica das Cinzas a Média Temperatura

A Figura 5.8(A) mostra as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) da amostra de carvão BO3 e de suas cinzas obtidas a 300°C, 370°C e 775°C. A análise da figura mostra pequenos picos endotérmicos até cerca de 100°C. Essas mudanças térmicas são acompanhadas de perda de massa. A perda de massa pode ser devida a eliminação de água de superfície ou adsorvida nas cinzas (Podder *et al.*, 1994, Mukherjee *et al.*, 2006, Calkins *et al.*, 1995, Warne *et al.*, 1996, Zoller *et al.*, 1999). Observa-se que a curva DTG da amostra bruta e a de cinzas a 300°C apresentam perfis semelhantes, indicando menores transformações sofridas pela amostra na obtenção das cinzas nesta temperatura. A curva de cinzas a 370°C não apresenta alguns eventos térmicos que foram observados, para a amostra bruta e cinzas a 300°C, na região de temperatura acima de 500°C. Este fato indica a ocorrência de transformações nos minerais presentes, como já verificado nos difratogramas obtidos para essas amostras.

Pela análise da Figura 5.8(B) observa-se uma similaridade maior entre as curvas obtidas da amostra bruta e de cinzas a 300°C. O pico observado a 558°C, indicado como possivelmente atribuído a decomposição pirita (Mukherjee *et al.*, 2006, Calkins *et al.*, 1995, Warne *et al.*, 1996), não aparece mais nas curvas de cinzas a 300°C e 370°C. Os eventos térmicos a partir de 600°C são mais evidentes nas amostras de cinzas a 370°C.

As curvas DTG para as amostras BO3 e CAR, bruta e de suas cinzas obtidas a 300, 370 ou 775°C, mostram que as perdas de massa ocorrem em diferentes regiões de temperatura. Segundo vários autores Mukherjee *et al.*, 2006, Calkins *et al.*, 1995, Zoller, 1999, Warne *et al.*, 1996, muitas argilas e minerais hidroxilados sofrem dehidroxilação em torno de 500°C. A siderita e alguns outros carbonatos também sofrem descarbonatação em temperaturas ligeiramente superiores a 500°C.

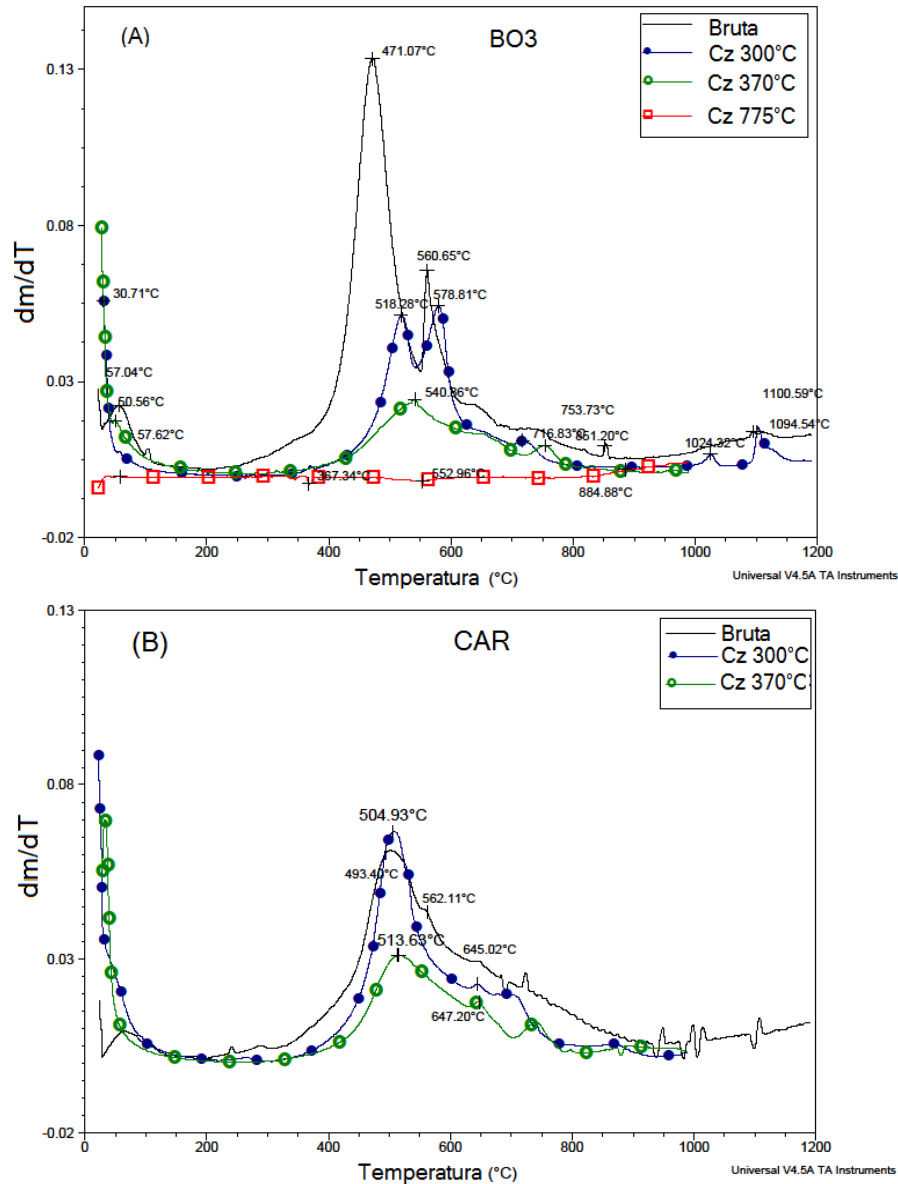


Figura 5.8. Perfis das curvas de DTG da amostras brutas e resíduos de cinzas obtidos a 300°C e 370°C em atmosfera de nitrogênio das amostras BO3 (A) e CAR (B).

Conforme Mukherjee *et al.* (2006), as várias mudanças térmicas e as perdas de massa estão associadas à pirólise da amostra. O gesso exibe um pequeno evento endotérmico a 960°C bem como os carbonatos, tal como a magnesita, siderita, calcita, dolomita entre outros, exibem evento endotérmico em diferentes temperaturas, na região de 545 a 983°C. Muitas argilas e minerais relacionados exibem de pequenos a grandes eventos exotérmicos na região de temperatura entre 760 a 985°C. Cabe salientar que as regiões de temperatura anteriormente indicadas referem a minerais puros e podem variar ligeiramente dependendo da composição dos minerais, sua associação com outras fases, bem como o tamanho do grão ou da partícula analisada (Mukherjee, 2006).

5.2.2. Análise de Cinzas a Baixa Temperatura - LTA

A técnica de LTA parece ser o método mais confiável na determinação do teor de matéria mineral presente no carvão. A LTA é indicada por vários autores (Ward *et al.*, 2001, Ward, 2002, Ward *et al.*, 2006; Benzel, 2010, Pusz *et al.*, 1997, Suarez *et al.*, 2002, Pires *et al.*, 1997, Vassilev *et al.* 2003, Speight, 2005) como sendo capaz de isolar a fração inorgânica, com pequenas alterações de sua forma original. Entretanto, esta técnica é pouco acessível, apresenta custo relativamente elevado e demanda um tempo de análise relativamente grande. Poucos laboratórios no mundo dispõem de equipamento para realizar essa análise, não existindo nenhum disponível no Brasil.

Amostras de carvão do Grupo I (CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3) foram enviadas ao INCAR (Instituto Nacional Del Carbón, Oviedo-Espanha) onde os valores de LTA foram determinados. Os resultados dessas análises, bem como os teores de cinzas a alta (HTA) e médias (MTA 300°C) temperaturas são apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Teores de cinzas (%) a alta, média e baixa temperaturas determinados para as amostras de carvão do Grupo I (CRE, CAR, BBF, BO1 e BO3).

Amostra	HTA 775°C	MTA 300°C _{corrigida} *	LTA	Erro relativo** %
CRE	35,66	42,98	45,22	-5,0
CAR	41,19	45,39	46,38	-2,1
BBF	46,02	51,17	49,37	3,6
BO1	51,06	56,82	62,25	-8,7
BO3	55,51	60,52	60,93	-0,7

* MTA300°C_{corrigida} = % CzMTA300°C - %Carbono orgânico incombusto; ** erro entre valores LTA e MTA.

Observa-se que os valores de LTA para as amostras estudadas variam em uma faixa de 45,22% a 62,25%. Como esperado, os valores de LTA são superiores aos teores de cinzas obtidos a 775°C. Observou-se diferenças significativas entre

esses dois parâmetros, em parte devida às perdas de H₂O, CO₂ e S provenientes da decomposição de argilas e sulfetos durante o processo de aquecimento em temperaturas mais elevadas. É esperado que os carbonatos presentes no carvão sofram decomposição, liberando CO₂ em temperaturas acima de 550°C. Entretanto, a diferença é em parte compensada, pela fixação de enxofre como sulfato de cálcio ou outros sulfatos especialmente em carvões de baixo rank (Ward *et al.*, 2001).

Cabe salientar que os teores de cinzas obtidos a 300°C (descontado dos teores de carbono orgânico residual) são similares aos teores de LTA, apresentando erros relativos de no máximo 9%. Ressalta-se que esses resultados devem ser observados com cautela, pois em carvões de baixo rank, constituintes inorgânicos (Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, elementos traço), covalentemente e ionicamente ligados à matéria orgânica (compostos organo-metálicos, sais de ácidos carboxílicos entre outros) podem formar uma parte significativa da matéria mineral total. Novas interações podem ocorrer entre esses elementos e componentes tais como o enxofre orgânico, no decorrer do aquecimento mesmo nas baixas temperaturas da LTA, produzindo resíduos sólidos, tais como sulfatos de cálcio e ferro entre outros. Estes resíduos representam produtos formados durante a queima do carvão, ao invés de realmente constituintes encontrados no carvão original na forma mineral (Ward *et al.*, 2001, 2002).

A Figura 5.9. apresenta os difratogramas das amostras CAR, CRE e BO1 após tratamento térmico a baixa temperatura (LTA). Observa-se que são mantidas nas cinzas as formas minerais presentes nas amostras brutas destes carvões (Anexos 4, 2 e Figura 5.6, respectivamente). Os minerais quartzo, muscovita, caulinita, calcita e pirita estão presentes nos difratogramas, além da albita já anteriormente identificada na amostra BO1. Não foram observadas diferenças significativas nas formas minerais identificadas para as amostras brutas e as tratadas a 300°C ou para a LTA, indicando que nestas condições, provavelmente não ocorreram transformações significativas nos minerais. Segundo muitos autores (Gluskoter, 1965, Ward *et al.* 2001,2002, 2008; Vassilev *et al.*, 2003, Silva *et al.*, 2010) as principais diferenças observadas nos difratogramas das amostras submetidas a tratamento térmico a baixas temperaturas estão relacionadas os produtos gesso (CaSO₄.2H₂O) / bassanita (CaSO₄.0,5H₂O) / anidrita (CaSO₄). Estas

diferenças são parcialmente uma função de desidratação, mas provavelmente refletem diferentes reações na matéria orgânica do carvão durante os diferentes processos de aquecimento.

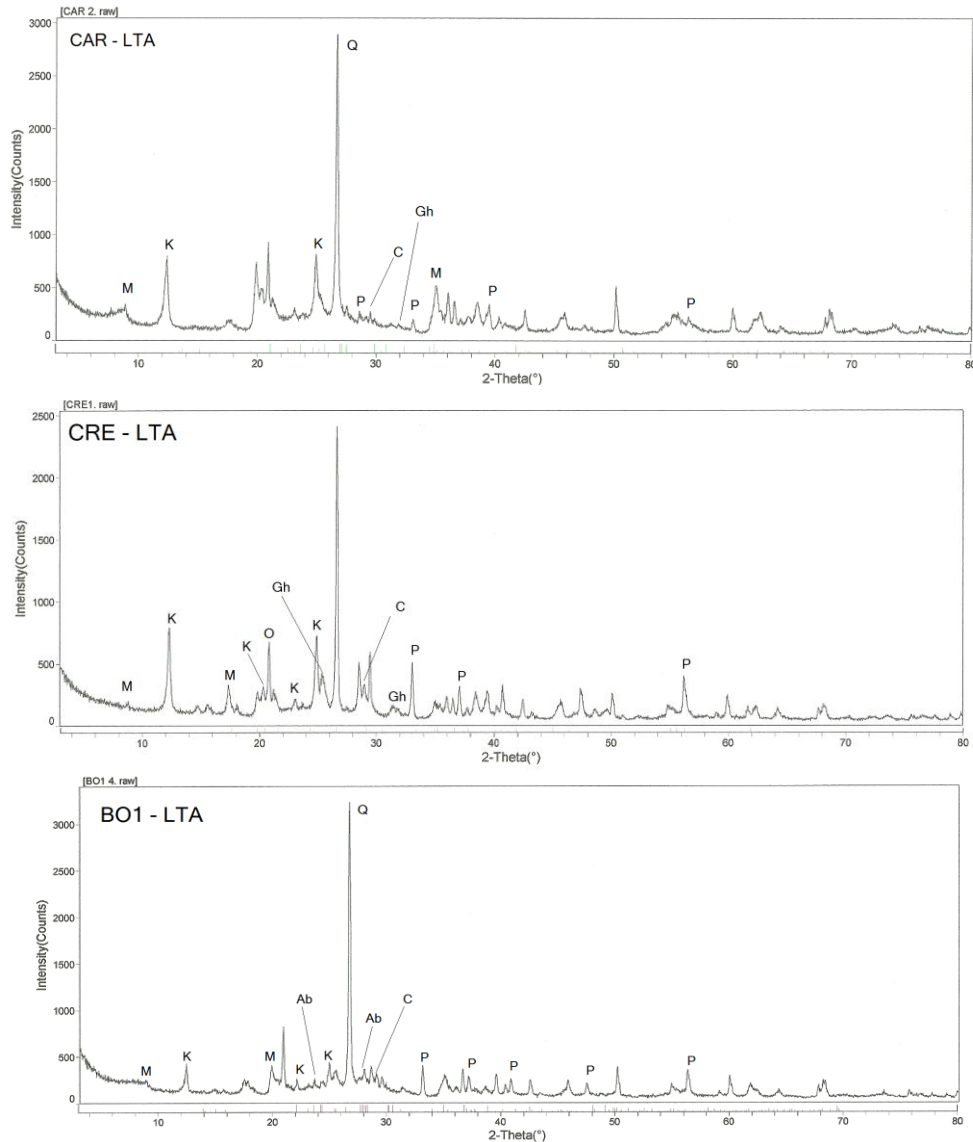


Figura 5.9. Difratogramas obtidos para as amostras de cinzas LTA obtidas por plasma de oxigênio de carvões CAR, CRE e BO1. Q – Quartzo (SiO_2); K– Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3).

A Figura 5.10. apresenta o resultado, do MEV das amostras de cinzas obtidas por LTA e seus respectivos EDS. Pela análise das micrografias apresentadas na Figura 5.10., observam-se as diferentes amostras de cinzas apresentando superfícies muito semelhantes, com os respectivos EDS identificando a presença de

Si, Al, Fe, S, Ca e não sendo detectada a presença de carbono nas amostras de cinzas

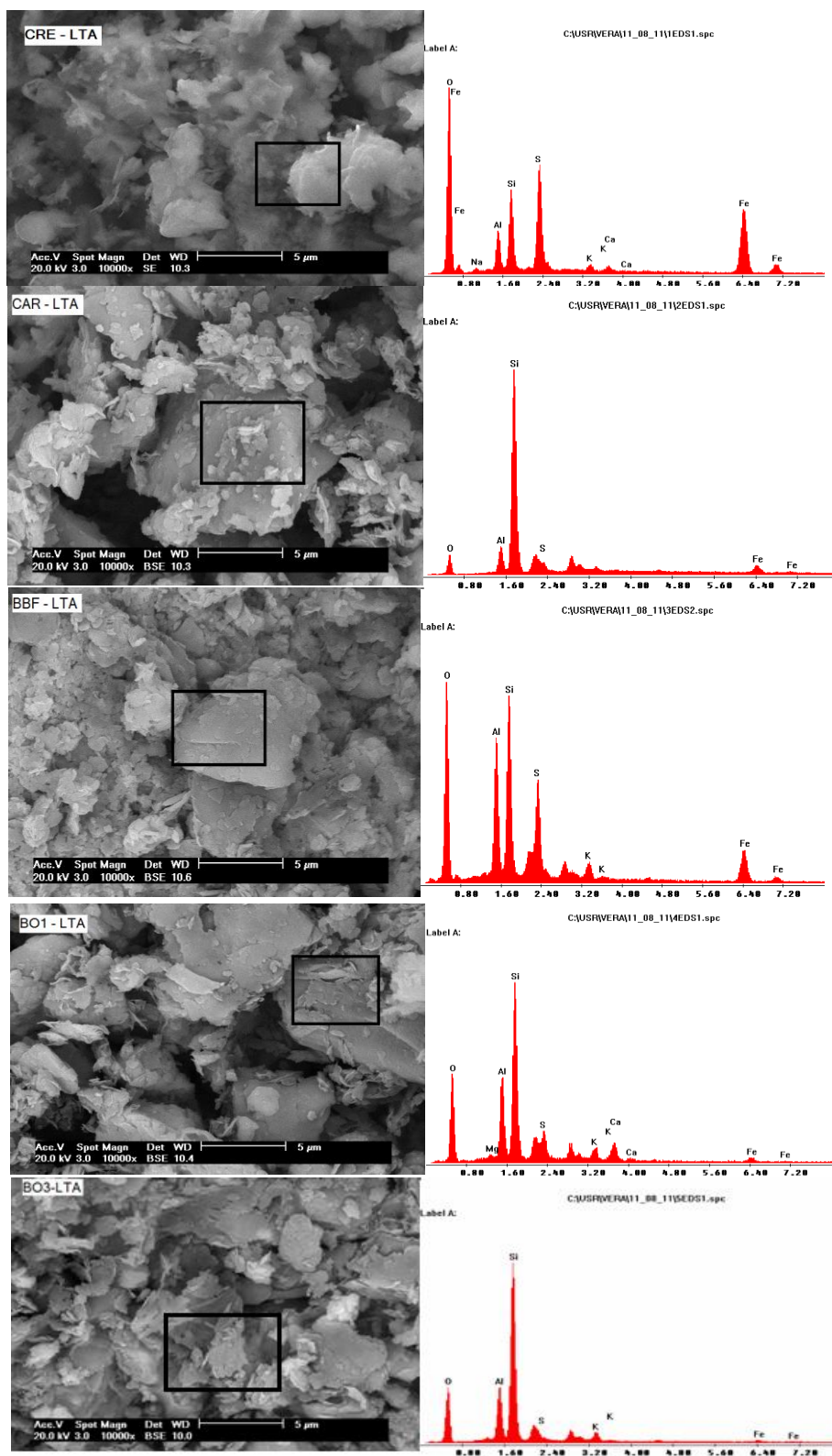


Figura 5.10. Micrografias das cinzas obtidas por LTA para as amostras de carvão CRE, BBF, CAR, BO1 e BO3 e respectivos Espectros de Energia Dispersiva.

A técnica de separação da matéria mineral do carvão por LTA parece ser a que menos provoca transformações desta MM, sendo assim muito utilizada para a identificação e quantificação dos minerais presentes nas amostras de carvão por difração de RX. Entretanto, a técnica demanda um tempo muito longo para a queima total da matéria orgânica. Segundo Glustoker (1965) e Nahuys (1982) o procedimento pode levar de dias a semanas. Outra desvantagem da técnica de LTA é a baixa quantidade de amostra que pode ser utilizada uma vez que a taxa de queima é dependente principalmente da área superficial das partículas exposta ao fluxo de oxigênio ativado. Um número grande de replicatas deve ser usado para a obtenção de uma massa de cinzas que possa ser usada em testes posteriores.

5.2.2.1. Correlações entre os teores de HTA, LTA e MTA

As correlações entre os teores de cinzas a 775°C e a LTA e MT300°C_{corrigida} estão apresentadas na Figura 5.11(A) e a correlação entre %LTA e %MT300°C_{corrigida} na Figura 5.11(B). Observa-se que a relação entre a LTA e HTA não é boa ($R^2 = 0,8410$) para as amostras estudadas (altos teores de cinzas >35%) e é boa para a relação HTA e MTA ($R^2 = 0,9813$). Já para a relação LTA e MTA, observou-se também uma boa relação ($R^2 = 0,8948$). Ward *et al.* (2001) observou uma boa relação entre LTA e cinzas a 550°C ($R^2 = 0,9900$) no estudo de carvões de com baixos teores de cinzas (4 - 19%).

Com o objetivo de validar a correlação obtida entre HTA e MTA-300°C testes complementares foram realizados utilizando as amostras de carvão, SC4 (camada Barro Branco) e RS7 (camada M - Recreio), submetidas a tratamento térmico de 300°C (382 h). A Tabela 5.6. apresenta um resumo dos valores de cinzas das duas amostras obtidos experimentalmente, bem como o calculado através da utilização da equação da reta ($MTA\ 300^\circ C_{corrigida} = 0,9341 * Cz_{HTA} + 8,5301$).

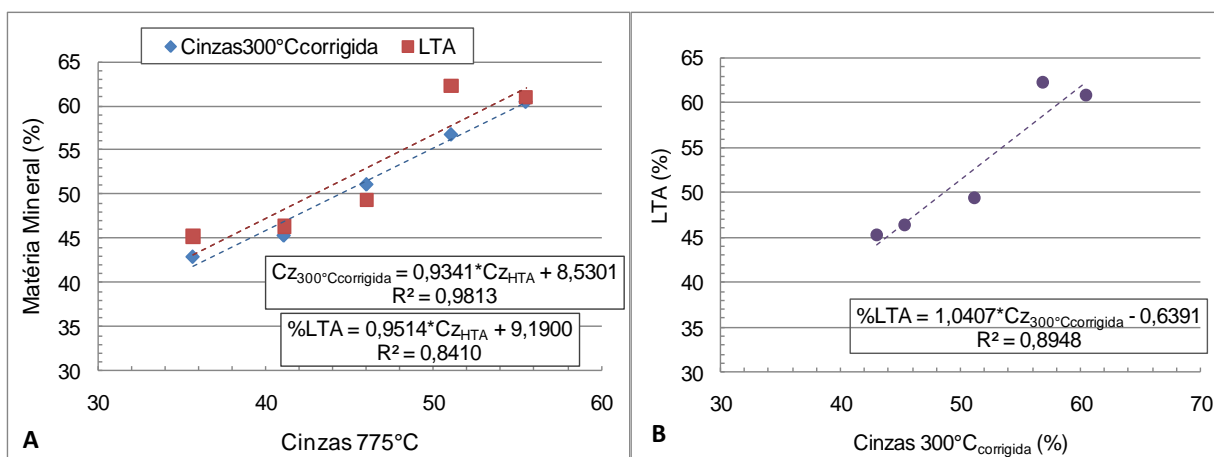


Figura 5.11. (A) Correlação entre os valores de cinzas a alta e LTA e 300°C_{corrigida} e (B) entre LTA e cinzas 300°C_{corrigida}. $C_{Z_{HTA}}$ (Cinzas a altas temperaturas). Cinzas 300°C_{corrigida} (cinzas a temperatura de 300°C descontado do carbono incombusto).

Pela análise da Tabela 5.6 observa-se que o resultado experimental do teor de cinzas a 300°C e o obtido através de cálculo, utilizando a equação de reta (correlação entre cinzas obtidas a 775°C e 300°C), são muito próximos, com erros máximos de 5%, para os dois carvões. Esses resultados indicam que é possível fazer uma estimativa inicial do teor de MM a 300°C através de HTA, utilizando a equação da reta proposta. Cabe destacar, como salientado anteriormente, a necessidade da determinação do carbono residual nas amostras tratadas termicamente a 300°C. Os bons resultados para os carvões usados na validação estão relacionados à queima completa e eficiente da matéria orgânica constatada pelo $C_{residual} < 1\%$. Entretanto, um número maior de amostras deve ser testado antes de obtenção de uma correlação genérica para os carvões brasileiros.

Tabela 5.6. Teores obtidos, experimentalmente e calculado (correlação), de cinzas das amostras de carvão bruto SC4 e RS7 submetidas a tratamento térmico por 382 h a temperatura de 300°C.

Amostra	Cinzas 775°C % (bs)	Cinzas 300°C % (bs)			
		Experimental	$C_{residual}$ % (bs)	Calculado*	%Erro relativo
SC4	70,91	77,59	0,28	74,77	-4,0
RS7	50,52	58,67	0,37	55,72	-5,0

bs - base seca; *Cz 300°C = 0,9341Cz_{HTA}+ 8,5301

5.2.3. Estimativas de Matéria Mineral através de Correlações Empíricas

A Tabela 5.7 apresenta o teor de MM estimado a partir da fórmula de Parr, a LTA e os teores de cinzas obtido a 370°C, 400°C e 775°C, para fins de comparação, bem como os percentuais de erros entre esses valores, considerando o valor obtido através da relação de Parr como o valor verdadeiro.

Tabela 5.7. Teores de Cinzas a 775°C, teores de MM por tratamento térmico LTA, 300°C, 370°C e 400°C e por correlação de Parr, e o erro % entre os teores de MM para as amostras CRE, CAR, BBF, BO1, BO2, BO3 e SC4 e RS7 comparados com Parr.

	Cinzas 775°C	MM Parr	LTA		Cinzas 300°C		Cinzas 370°C		Cinzas 400°C	
	(%)		(%)	Erro (%)	(%)	Erro (%)	(%)	Erro (%)	(%)	Erro (%)
CRE	35,66	42,16	45,22	7,2	42,98	1,9	37,7	-10,6	36,89	-12,5
CAR	41,09	45,27	46,38	2,5	50,09	10,7	44,48	-1,8	43,91	-3,0
BBF	46,02	53,25	49,37	-7,3	51,42	-3,4	46,9	-11,9	45,69	-14,2
BO2	49,89	59,69	nd	nd	59,25	-0,7	53,52	-10,3	52,36	-12,3
BO1	51,06	58,54	62,25	6,3	57,12	-2,4	52,38	-10,5	51,45	-12,1
BO3	55,51	62,61	60,93	-2,7	61,48	-1,8	58,52	-6,5	57,86	-7,6
SC4	70,91	77,4	nd	nd	77,59	0,2	nd	nd	nd	nd
RS7	50,52	56,79	nd	nd	58,67	3,3	nd	nd	nd	nd

nd = não determinado; * %MM (Parr) = $1,08 \cdot Cz + 0,55S$ - Assumido como valor verdadeiro

**Teores de Cinzas a 300°C, 370°C e 400°C não descontado do carbono incombusto

Os resultados mostram que as medidas dos teores de cinzas determinados a 300°C ou a baixa temperatura com plasma de oxigênio (LTA) refletem com maior precisão o conteúdo de matéria mineral, quando comparado à fórmula de Parr (Equação 3.2 – seção 3.3.7.3). Os erros observados, sem considerar a amostra CAR (10,7%), variaram entre -3,4% a +3,3% e entre -7,3% a 7,2% para as determinações com tratamento térmico a 300°C e <200°C, respectivamente, e podem ser considerados baixos levando em consideração os erros envolvidos nas análises. O erro significativo obtido para a amostra CAR está relacionado ao elevado teor residual de carbono orgânico (4,70%) que, se descontado, do teor de cinzas a 300°C (50,09% - 4,70%) resultaria em um erro de somente +0,3% quando comparado ao valor de referência (45,27%).

Dessa forma é possível propor a estimativa do teor de MM em carvões brasileiros através de tratamento térmico à média temperatura (300°C, mínimo 382 h). Na utilização deste método, sugere-se adicionalmente a determinação do carbono residual nas amostras tratadas. Caso obtenha-se um valor > 1% deve-se determinar a contribuição do carbono inorgânico, presente no resíduo sob a forma de carbonatos, e descontar o conteúdo de carbono orgânico (obtido por diferença) no valor de matéria mineral estimado (cinzas a 300°C).

Para verificar a associação entre a variável dependente (LTA ou MTA_{300°C}) em relação às variáveis independentes (%cinzas a altas temperaturas (%Cz), % enxofre total (S_T), % enxofre sulfático (S_S) % enxofre orgânico (S_O), % enxofre piritico (S_P), %SO₃ nas cinzas obtidas a altas temperaturas (SO_{3cz})) foi inicialmente aplicado o método de correlação de Pearson.

Os resultados mostraram que existe uma correlação positiva e forte entre e o percentual de cinzas e LTA (0,92), indicando uma evidente relação linear entre as variáveis. As variáveis independentes, %SO_{3cz}, %S_S e %CaO_{Cz} mostraram relação fraca e negativa (-0,5136 e -0,6790 e -0,5407, respectivamente) e as variáveis % S_T, %S_P e %S_O relação muito fraca (0,1825, 0,1894 e 0,3364, respectivamente) com LTA (Anexo 11).

Considerando que os teores de enxofre sulfático em amostras de carvões brutos brasileiros são sempre muito baixos, e que existe uma forte relação entre os teores de S_S e S_{Cz}, a análise de regressão múltipla foi aplicada correlacionando a variável dependente, LTA, às variáveis independentes %Cz_{HTA} e %SO_{3CZ}. Os resultados mostram que o modelo estatístico não ficou bem ajustado quando os teores de S_{CZ} e Cz_{HTA} são usados para explicar os teores de LTA. Neste caso o R-ajustado obtido foi de 82% e o valor-p (ANOVA), indica nível de significância de 0,08854 (>0,05 para nível de confiança de 95%) (Anexo 12). Os resultados sugerem que os teores de LTA para carvões brasileiros estão linearmente e fortemente correlacionados ao % Cz_{HTA}. Neste caso o %Cz_{HTA} explica 79% dos teores de LTA com p=0,02831 (<0,05) (Anexo 13). Assim sendo, sugere-se que para carvões brasileiros os teores de LTA podem ser estimados através de uma relação empírica que é representada pela equação (5.2)

$$\%LTA = 0,9514 * Cz_{HTA} + 9,1900 \quad (5.2)$$

Para a correlação entre a cinzas a $300^{\circ}C_{\text{corrigida}}$ e as variáveis independentes (%cinzas a altas temperaturas (%Cz), % enxofre total (%S_T), % enxofre orgânico (S_O), % enxofre piritico (S_P), e % SO₃ (SO_{3Cz}) e %CaO (CaO_{Cz}) nas cinzas obtidas a altas temperaturas observa-se forte e positiva correlação entre os teores de cinza_{HTA} e os teores de cinzas_{300°C_{corrigida}} (0,9906) e fraca e negativa relação com os teores de enxofre sulfático, enxofre nas cinzas e óxido de cálcio nas cinzas (-0,7797 e -0,6550 e -0,6717, respectivamente) Cabe salientar a correlação forte e positiva entre as variáveis independentes SO_{3Cz} e CaO_{Cz}. (0,9992) (Anexo 14). Assim sendo, os resultados neste estudo indicam que para carvões brasileiros os teores de Cinzas a 300°C (%MM_{300°C_{corrigida}}) podem ser estimados através de uma relação empírica que é representada pela equação (5.3)

A análise de regressão múltipla mostra o modelo estatístico muito bem ajustado quando os teores de SO_{3Cz} e Cz_{HTA} são usados para explicar os teores de cinzas a $300^{\circ}C_{\text{corrigida}}$. Neste caso o R-ajustado obtido foi de 0,9989 e o p-valor (ANOVA), exibe o nível de significância de 0,0005 (<0,05 para nível de confiança de 95%). O valor-p para o %SO_{3Cz} é 0,014 (<0,05) (Anexo 15).

$$\%MM_{300^{\circ}C_{\text{corrigida}}} = 1,0787 * Cz_{HTA} + 0,6289 * SO_{3Cz} + 0,5028 \quad (5.3)$$

Entretanto, os resultados exibem os teores de Cz_{300°C_{corrigido}} para carvões brasileiros linearmente e fortemente correlacionados ao % Cz_{HTA}. Observa-se que 97,5% (R² ajustado) dos teores de MT_{300°C_{corrigido}} são explicados pelos teores de Cz_{HTA} (p = 0,001 (<0,05) (Anexo 16).

Cabe ainda salientar que a determinação experimental do teor de matéria mineral é sempre mais recomendável do que a utilização de fórmulas empíricas aplicáveis a carvões de outras bacias, que muitas vezes apresentam características bastante distintas dos carvões nacionais.

Outra técnica mencionada na literatura para a concentração de minerais, é a chamada peroxidação, isto é, oxidação com peróxido de hidrogênio concentrado. Está técnica como já anteriormente reportado, modifica ainda mais os minerais do que a LTA e MTA (Suárez-Garcia *et al.*, 2002). No entanto, a peroxidação do carvão também é estudada em procedimentos de beneficiamento químico de carvões com o objetivo de dessulfurização e abaixamento do teor decinzas que, no caso de carvões brasileiros, atinge aproximadamente 50% de sua massa.

5.3. Estudos de Peroxidação do Carvão

Neste estudo serão apresentados os resultados de alguns testes de oxidação da matéria orgânica com adições consecutivas de peróxido e a indicação da transformação observada nos minerais presentes no carvão. Também são apresentados os resultados do efeito da concentração de peróxido nestas transformações. Por outro lado, os testes indicaram a potencialidade de utilização da peroxidação como método de quantificação das formas de enxofre no carvão brasileiro.

5.3.1. Otimização do Processo

O processo de peroxidação foi aplicado à amostra de carvão da camada Barro Branco (BBF) da Jazida do Sul Catarinense, originalmente com o intuito de avaliar o comportamento de carvões brasileiros na eficiência em oxidar a matéria orgânica para quantificar o teor de matéria mineral. A utilização de H₂O₂ 30% à quente provoca a oxidação da matéria orgânica, facilitando a análise de minerais presentes no carvão (Ward, 1974, Nalwalk *et al.* 1974, Nahuys *et al.*, 1984, Pinetown *et al.*, 2007).

5.3.1.1. Oxidação da Matéria Orgânica e da Pirita em H₂O₂ 30%

O processo de peroxidação foi inicialmente aplicado com 3 adições sucessivas de H₂O₂ 30%. Destaca-se que a reação com H₂O₂ 30% é violenta e altamente exotérmica, sendo necessário banho de gelo para controle da

temperatura de reação. O resíduo da peroxidação teve analisados os teores de carbono e cinzas e os resultados estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Análise elementar para a amostra BBF antes e após tratamento com três adições de 200 mL de H₂O₂ 30%.

Amostra	%C (bs)	%H (bs)	%N (bs)	%O ^a (bs)	%S (bs)	%Cinzas (bs)
Bruta	42,82	3,02	0,69	0,98	6,46	46,02
H ₂ O ₂ 30%	26,66	1,85	0,86	nd	nd	53,65

^a obtido por diferença; nd – não determinado; bs - base seca

Comparando o teor de carbono e o de cinzas das amostras, bruta e tratada, observa-se uma diminuição do teor de carbono de 42,82% para 26,66% e um aumento no teor de cinzas de 45,95% para 53,65%. Verifica-se uma redução de 38% na matéria orgânica e um aumento de 17% nas cinzas. O procedimento de peroxidação foi efetivo na oxidação da matéria orgânica, mas não é o mais indicado para a determinação do teor de matéria mineral, pois uma série de minerais sofreram dissolução ou reação em presença de H₂O₂ 30%. Os teores de ferro, cálcio e sulfato mobilizados na solução estão apresentados na Figura 5.12. Optou-se por escala logarítmica em função da ampla faixa de concentrações observadas, expressas em base mássica (mg g⁻¹ de carvão) para comparação direta da solubilização dos elementos.

Verifica-se que as concentrações dos íons diminuem durante as adições de peróxido de hidrogênio. A concentração de ferro total mobilizado nos extratos, ao longo do tratamento com peróxido, é reduzida de 36,8 mg para 6,9 mg de Fe por grama de carvão. A presença de sais ferrosos no carvão aumenta a capacidade de oxidação do H₂O₂. Íons ferrosos provenientes da oxidação da pirita (FeS₂) reagem com peróxido resultando na produção de Fe³⁺, OH⁻ e OH^{*} (reação Fenton) (Heard *et al.*, 1984, Carrillo *et al.*, 2009). A concentração de cálcio após a 1^a adição de peróxido é de 5,5 mg g⁻¹ de carvão sendo reduzida para 3,3 mg g⁻¹ após a 3^a adição de H₂O₂, indicando a formação de compostos insolúveis com este cátion.

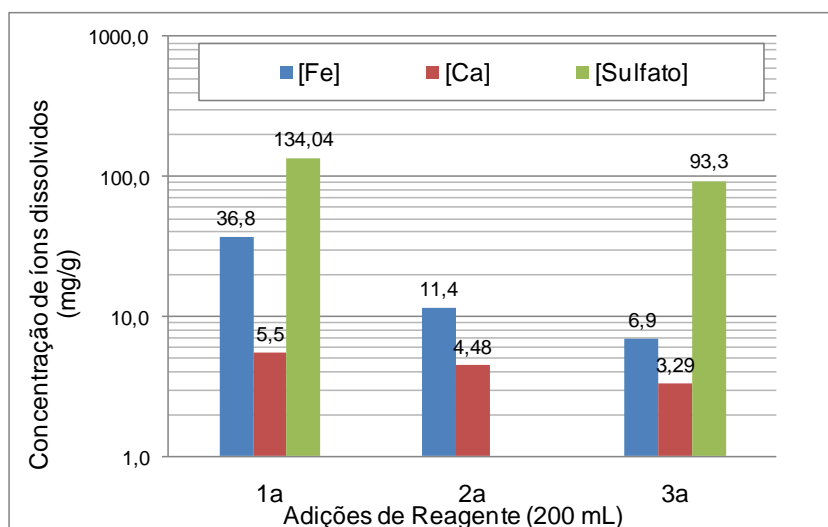
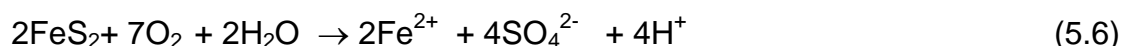


Figura 5.12. Concentração de íons ferro, cálcio e sulfato mobilizados nos extratos resultantes do processo de peroxidação da amostra de carvão BBF após a adição de 3 volumes de 200 mL de H₂O₂ 30%

Os teores de sulfato mobilizados em solução foram reduzidos de 134 mg g⁻¹ (1^a adição) para 93 mg g⁻¹ (3^a adição). A amostra de carvão bruto apresenta um teor de enxofre sulfático de 4 mg por grama de carvão o que indica uma concentração máxima de sulfato de 120 mg L⁻¹ procedente da dissolução do sulfato presente na amostra bruta. Entretanto a concentração de sulfato medida nos extratos após a primeira adição de H₂O₂ 30% foi de 1340,6 mg L⁻¹, revelando a intensa oxidação da pirita, com o sulfeto transformado em sulfato. O teor de enxofre sulfático dissolvido na solução foi de 44,7 mg por grama de carvão, ou seja 11 vezes o valor máximo esperado de um processo unicamente de dissolução de minerais sulfatados.

É importante destacar ainda que a diminuição da concentração de ferro e de cálcio nos extratos pode interferir na determinação da concentração de sulfatos, devido à formação de compostos insolúveis resultantes da combinação destes íons com o íon sulfato. Segundo Querol *et al.* (2011) quando a concentração de sulfato dissolvido é elevada (valores superiores a 50 mg L⁻¹), parte do ferro é precipitado como jarosita (KFe³⁺(OH)₆(SO₄)₂) diminuindo a relação estequiométrica (2 mols_{SO₄²⁻}:1 mol_{Fe}) quando a pirita é oxidada.

De acordo com vários autores (Karaca *et al.*, 1997, Menezes, 2009, Carrilo *et al.*, 2009, Querol *et al.*, 2011), um mecanismo postulado para a remoção de enxofre por lixiviação com peróxido envolve a oxidação do enxofre pirítico ou minerais contendo enxofre e o oxigênio formado pela decomposição do H₂O₂. A oxidação da pirita é um processo de oxidação-redução, onde reações anódicas são sustentadas por reações catódicas. O mecanismo de oxidação da pirita pode ser, em geral, representado pela equação 5.6.



Se o potencial de oxidação for mantido, ocorrerá a oxidação do íon Fe²⁺ para Fe³⁺, com o Fe²⁺ consumindo parte da acidez dos íons H⁺, conforme equação 5.7. O Fe³⁺ gerado é um agente oxidante e reage com a pirita em meio ácido segundo a equação 5.8. Esta reação depende da concentração de O₂ e Fe³⁺, sendo uma etapa importante para a taxa de oxidação dos sulfetos presentes na amostra de carvão em presença do peróxido de hidrogênio como agente oxidante (Querol *et al.*, 2011).



Por outro lado, em pH maior do que 3, o Fe³⁺ irá hidrolisar, precipitando na forma de hidróxido diminuindo o pH, conforme a equação 5.9 (Menezes, 2009).



Ainda, conforme vários autores (Heard *et al.*, 1984, Borah *et al.*, 2001, Carrilo *et al.*, 2009) os íons Fe²⁺ podem catalisar a decomposição do H₂O₂ durante a dissolução de sais ferrosos ocorrendo sucessivas reações de oxidação-redução formando os radicais livres HO• e HO₂• assim como íons OH⁻ e H⁺, conforme equações 3.18 - 3.21 (seção 3.3.7.4). Os radicais HO• e HO₂• oxidam a matéria orgânica. Porém, reações de competição entre a matéria orgânica e muitos outros radicais livres limitam as reações em cadeia reduzindo a probabilidade de ataque de

moléculas orgânicas por radicais livres causando um decréscimo na taxa de oxidação da MO.

A Figura 5.13 apresenta os resultados da análise por Difração de RX da amostra bruta de carvão BBF e tratada por três adições de peróxido de hidrogênio. As principais fases minerais presentes na matéria inorgânica presentes no carvão bruto são quartzo, caulinita, K-feldspato e pirita. Picos devidos a minerais dominantes, quartzo, caulinita e pirita são visíveis nos padrões de DRX obtidos no carvão bruto, mas são obscurecidos pelo alto ruído causado pela presença da matéria orgânica. Após a retirada de parte da matéria orgânica os picos são observados de forma mais diferenciada (Pinetown *et al* , 2007). Entretanto observa-se na figura o desaparecimento do pico da pirita, confirmando a transformação do mineral e as elevadas concentrações de ferro e sulfato mobilizados na solução.

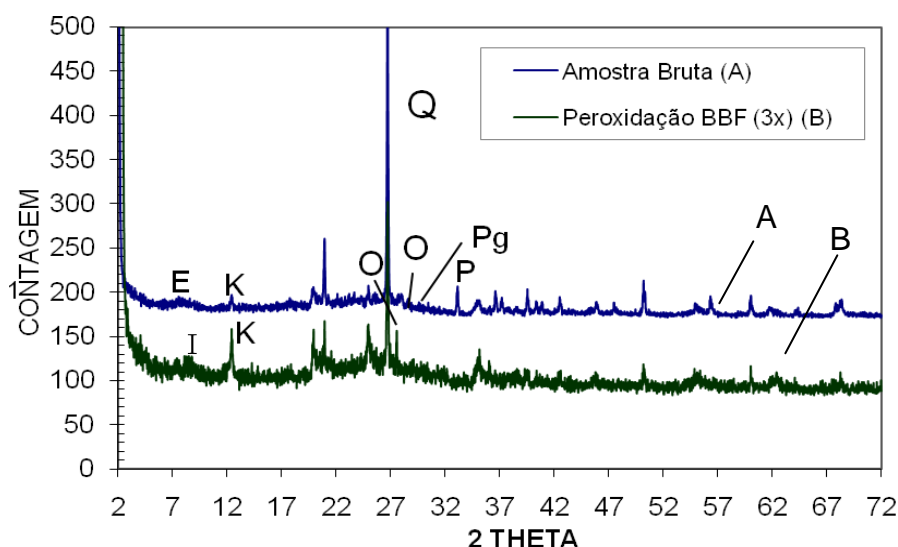


Figura 5.13. Comparação dos espectros DRX :(A) amostra bruta de carvão e (B) peroxidação com três adições de H_2O_2 30%, para a amostra BBF. E- Esmectita ($Al(Si_2O_6)(OH)_2$); K - Caulinita ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$); Q - Quartzo (SiO_2); O – Ortoclásio ($K(AlSi_3O_8)$); P - Pirita (FeS_2); I - Illita ($(K_{0,5}(Al,Fe,Mg)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$). Pg –Plagioclásio (=Albita) $Na(AlSi_3O_8)$

Nas condições do estudo verificou-se que a oxidação da pirita pelo peróxido compete com a oxidação da matéria orgânica e que o peróxido de hidrogênio (30%, 80°C) provoca a dissolução de alguns minerais presentes no carvão. O teor de carbono foi reduzido em até 38% e o teor de cinzas aumentou em apenas 17% indicando que parte dos minerais foi perdida por lixiviação. Esse comportamento foi

confirmado pela análise de DRX e medidas dos teores de cátions e anions mobilizados nos extratos lixiviados.

5.3.1.2. Efeito da Concentração do Peróxido de Hidrogênio na oxidação da matéria orgânica e de minerais

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação da matéria orgânica e/ou de minerais da amostra de carvão BBF foi investigado através de utilização de 200 mL de H_2O_2 em diferentes concentrações (30%, 10% e 3%) durante 120 minutos. A temperatura foi mantida em aproximadamente $40^\circ C$ sendo necessário um controle inicial da temperatura com banho de gelo. Os resultados da concentração mássica de cátions (Fe, Ca) e anion sulfato dissolvidos no processo de lixiviação estão apresentados na Figura 5.14.

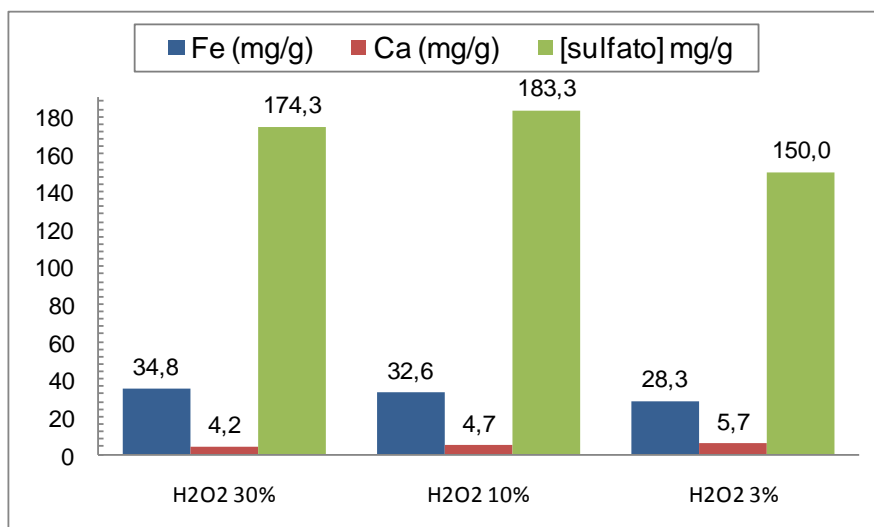


Figura 5.14. Concentração mássica de cátions ferro e cálcio e anion sulfato presentes nos extratos aquosos resultantes do processo de peroxidação da amostra de carvão BBF após adição de 200 mL de H_2O_2 3%, 10%, 30% e água (120 minutos e $40^\circ C$).

Pela análise da Figura 5.14 observa-se que a dissolução dos minerais aumenta com o aumento na concentração de peróxido utilizada. Observou-se uma concentração de 34,8; 32,6; e 28,3 $mg\ g^{-1}$ de ferro dissolvido nos extratos lixiviados com H_2O_2 30%, 10% e 3%. Cabe ressaltar que, conforme observado em testes anteriores os íons ferrosos se oxidam a íons férricos formando compostos insolúveis (($Fe(OH)_3$ entre outros). Os resultados de concentração mássica de ferro obtidos

para a lixiviação de H_2O_2 30% e 10% após 240 min foram de 22 mg g^{-1} e 24 mg g^{-1} , respectivamente, confirmando a precipitação do ferro no decorrer da lixiviação.

No caso de lixiviação do cálcio constata-se que a solução mais diluída (3%) apresenta uma maior concentração de cálcio dissolvido ($5,7 \text{ mg g}^{-1}$), seguida das soluções 10% ($4,4 \text{ mg g}^{-1}$) e 30% ($4,2 \text{ mg g}^{-1}$). Os resultados indicam que de 74 a 98% do cálcio total presente na amostra bruta ($5,8 \text{ mg g}^{-1}$) estão dissolvidos nos lixiviados, observando-se uma maior concentração na solução mais diluída. Entretanto de acordo com observado nos testes anteriores há formação de compostos insolúveis ao longo do tratamento, indicando que no momento da retirada da alíquota do extrato, possivelmente, já estavam ocorrendo deposições de compostos insolúveis formados pelos íons presentes nos lixiviados.

A concentração de enxofre sulfático dissolvida no peróxido 30% e 10% ($58,1 \text{ mg g}^{-1}$ e $61,1 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente) é de aproximadamente 100% do enxofre total presente na amostra bruta ($64,4 \text{ mg g}^{-1}$). Considerando que 92% do enxofre presente na amostra bruta é $\text{S}_{\text{pirítico}}$ o resultado indica que, nas condições do estudo, praticamente toda a pirita foi oxidada a sulfato nas soluções de H_2O_2 de diferentes concentrações e que há um decréscimo na concentração de sulfato dissolvido com a diminuição da concentração do peróxido. Neste caso para um processo de dessulfurização a melhor condição parece ser a utilização de H_2O_2 10%. Importante a ressaltar que a reação de carvões com altos teores de pirita com H_2O_2 30% é bastante violenta e exotérmica.

As amostras tratadas com H_2O_2 de diferentes concentrações tiveram seus teores de carbono analisados. Os resultados obtidos indicaram uma pequena variação (<2%) do teor de carbono comparando a amostra bruta e as amostras tratadas, indicando um ataque ineficiente da matéria orgânica nas condições utilizadas, provavelmente devido à competição com a matéria inorgânica, suscetível à oxidação mais rápida.

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante que se mostrou muito eficiente na oxidação da pirita e de outros minerais presentes nos carvões estudados. Verificou-se igualmente que as concentrações de ferro e sulfato

dissolvido são indicadores quantitativos desse rápido e eficiente processo de dessulfurização. Entretanto, nas condições estudadas o pH e a concentração dos íons presentes podem favorecer a formação de compostos insolúveis. Assim, os teores dos íons ferro e sulfato, medidos em função do tempo de reação, podem não refletir as concentrações dessas espécies no carvão bruto. Cabe destacar a precipitação do ferro, que na forma trivalente, a mais estável em meio oxidante, é solúvel em meios muito ácidos (Menezes, 2009).

5.3.2. Método alternativo para a determinação das formas de enxofre por peroxidação em meio ácido

Com o objetivo de evitar a precipitação do ferro a solução de H_2O_2 10% foi acidificada com HNO_3 ou HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Testes foram realizados com a amostra BBF. Para a concentração intermediária de peróxido (10%), o HCl foi mais eficiente na oxidação da pirita. Com a solução de H_2O_2 acidificada com HNO_3 foi estimada a remoção de 73% da pirita. Já para a solução acidificada com HCl verifica-se a remoção de 98% da pirita para a amostra BBF respectivamente em 240 minutos de lixiviação.

Em função dos resultados preliminares o processo de dessulfurização do carvão por peroxidação foi realizado utilizando-se mistura de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$. A opção por HCl , além de evitar a precipitação do ferro dissolvido, deveu-se ao interesse em acompanhar a liberação dos íons sulfato nos extratos lixiviados, excluindo-se assim o uso de H_2SO_4 como agente acidificante. A concentração do H_2O_2 10% foi escolhida em função de ter apresentado os melhores resultados nos testes preliminares, enquanto a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl foi adotada em função de manter o pH inicial próximo de 1,0; faixa onde não ocorre a precipitação do ferro.

5.3.2.1. Estudo do ferro dissolvido em função do tempo

A eficiência de solubilização de sulfatos e oxidação da pirita, presente no carvão em meio de peróxido de hidrogênio/ácido (H_2O_2 10% em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e

em água foi realizado com as amostras BBF, BO1, BO3, CAR e CRE. As amostras foram mantidas a temperatura de $30 \pm 3^\circ\text{C}$ por 15, 30, 60 e 240 minutos.

Inicialmente são apresentados os resultados das medidas de pH obtidas para comparar o comportamento dos carvões em água (Figura 5.15A) e em $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (Figura 5.15B). Comparando a evolução do pH nos extratos lixiviados com água (Figura 5.15A) e peróxido/ácido (Figura 5.15B) observam-se tendências distintas, o que sugere cinéticas de dissolução de minerais diferentes para cada carvão nos diferentes meios. Observa-se uma variação do pH inicial (4,0 a 5,5) em água para os diferentes carvões a qual se amplia ao longo da reação atingindo valores de 3,0 a 5,7 em 240 min. Já para o meio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ a faixa de variação tanto do pH inicial (1,20 a 1,60) como do pH final (1,40 a 1,65) é bem menor em função da presença do ácido clorídrico.

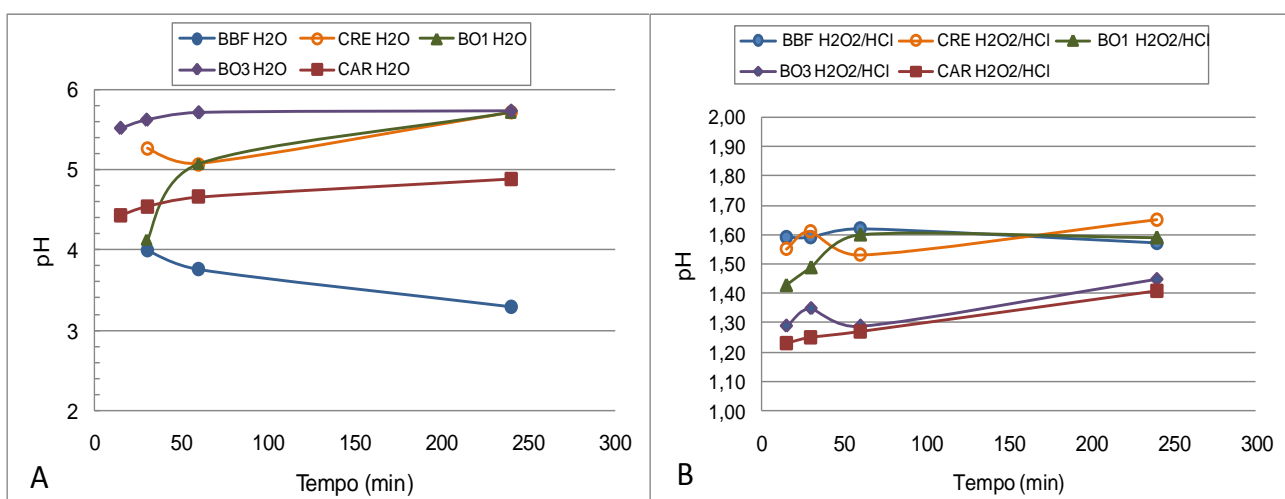


Figura 5.15. Evolução do pH das amostras BBF, BO1, BO2, BO3, CAR e CRE (A) em água; (B) em H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} em função do tempo.

Em água a amostra de carvão BO3 apresenta pH mais elevado ($\cong 5,7$) do que o observado para as demais amostras. A amostra BBF apresenta os mais baixos valores de pH ao longo do período de 240 minutos de reação (4,0 – 3,3). O pH em água para as amostras CRE e BBF, inicialmente sofre uma redução, possivelmente devido a solubilização da pirita (Monroy *et al.*, 2006; Menezes, 2009). Para as demais amostras o pH torna a se elevar indicando uma maior solubilização dos minerais neutralizadores de acidez. A amostra BO3 e CAR tiveram ao longo do ensaio um pequeno aumento de pH.

Já para todas as amostras lixiviadas em $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (Fig. 5.15B) observa-se que os pHs tendem a aumentar com o tempo de lixiviação (1,23 a 1,65). Esse aumento de pH pode estar relacionado a dissolução da calcita (CaCO_3) contribuindo com o aumento de alcalinidade do meio (Dold, 2005). Apesar disso a utilização da solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ se mostrou adequada para manter o pH baixo (menor do que 1,7) e com pequena variação durante a reação ($\Delta\text{pH} < 0,4$).

Os resultados das concentrações mássicas de ferro dissolvido nos extratos, resultantes da lixiviação das amostras de carvão em água e em solução de H_2O_2 10%/HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentados na Figura 5.16 A e B, respectivamente.

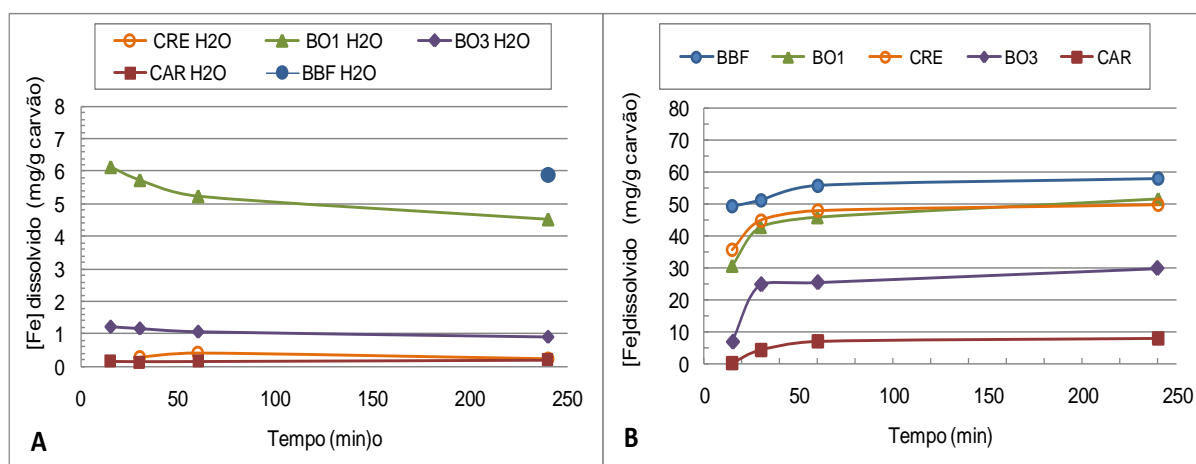


Figura 5.16. Concentração mássica de ferro da amostra BBF, BO1, BO2, BO3, CRE E CAR (A) em água e (B) em meio de H_2O_2 10%/HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em função do tempo.

A análise da Figura 5.16A mostra uma diminuição na concentração do ferro dissolvido no extrato quando a amostra de carvão é lixiviada em água, Observa-se que a amostra BBF apresenta o teor mais elevado de ferro dissolvido (após 240 min) e a amostra CAR os menores valores. Para as diferentes amostras de carvão o pH neste meio varia de 4,0 a 5,7 ao longo do tratamento Nestes valores de pH os íons de ferro provenientes, principalmente, da oxidação da pirita se hidrolisam e precipitam (Monroy *et al*, 2006, Menezes, 2009).

Na Figure 5.16B são apresentados os resultados das concentrações mássicas de ferro dissolvido nos extratos, resultantes da lixiviação das amostras de carvão em solução de H_2O_2 10%/HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Verifica-se um aumento na

concentração de ferro dissolvido no extrato até 60 minutos de reação, permanecendo praticamente constante até o final do experimento (240 minutos). Observa-se que após 240 minutos de lixiviação a amostra BBF apresentou a maior concentração mássica de ferro no extrato lixiviado (58 mg g^{-1}) seguida das amostras BO1, CRE e BO3 (51, 50 e 30 mg g^{-1} , respectivamente) e amostra CAR apresentando o menor valor (10 mg g^{-1}). Cabe salientar que para as amostras de carvão bruto estudadas mais de 83% do ferro é originário da pirita (FeS_2), exceto para a amostra CAR que contém apenas 51% de ferro pirítico. Geralmente, além dos sulfetos (com predominância da pirita) outros minerais de ferro têm sido identificados como parte do carvão em percentuais bem menores. Segundo Nahuys *et al.* (1984) e Dold (2005), estes minerais aparecem em percentuais diferentes em carvões, como por exemplo, a siderita (FeCO_3). Ainda, conforme Warne *et al.* (1990), além dos minerais já citados anteriormente outros minerais presentes no carvão apresentam ferro em sua constituição, tais como a illita $(\text{KH}_3\text{O})(\text{AlMgFe})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$, a ankerita $(\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$ e a montmorilonita $(\text{NaCa}(\text{AlMgFe})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$.

5.3.2.2. Especificação do ferro dissolvido e potencial redox

Visando conhecer melhor o comportamento do ferro dissolvido durante o processo de peroxidação foi determinada sua especificação. As amostras de carvão BO3 e CAR lixiviadas com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ nos tempos de 15, 30, 60, 240 minutos tiveram determinadas as concentrações de Fe^{2+} , ferro total e Fe^{3+} (por diferença). A Figura 5.17. apresenta os resultados da concentração mássica das espécies de ferro dissolvido no lixiviado

Os resultados mostram uma diminuição da concentração de ferro ferroso com o tempo. Após 30 min de lixiviação a reação de oxidação de íons ferrosos à forma férrica é rápida. A concentração de Fe (II) em 15 minutos de reação é de $4,3 \text{ mg}$ por grama de carvão para a amostra CAR e $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a amostra BO3. Após 240 min de lixiviação estas concentrações diminuem para $3,1 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,3 \text{ mg g}^{-1}$ para as amostras CAR e BO3, respectivamente. À medida que a reação prossegue aumenta a concentração de Fe (III) e diminui a concentração de Fe (II). Após 240

min de reação a relação percentual entre a concentração de Fe (III) e Fe (II) nos extratos é de 96:4 para a amostra BO3 e de 72:28 para a CAR.

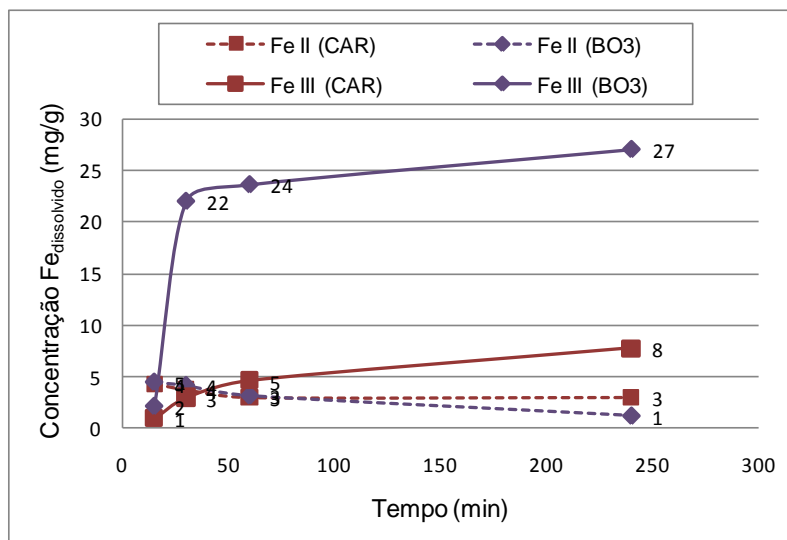


Figura 5.17. Concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} , resultantes da lixiviação das amostras CAR e BO3 em $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ em função do tempo.

Os íons férricos formados, favorecidos pelo pH do meio (1,25-1,41), se mantêm dissolvidos. Segundo Heard *et al.* (1984) a decomposição do H_2O_2 para formar os radicais OH^\bullet pode ser catalisada em presença de pirita.

Na lixiviação da amostra de carvão também foram acompanhados os parâmetros de pH e Eh. Os resultados apresentados na Tabela 5.9. mostram potenciais Eh iniciais semelhantes entre as amostras estudadas. Verifica-se também para a amostra CAR um aumento mais significativo no Eh com o tempo de reação, (614 a 669 mV) quando comparado com a amostra BO3 (609 a 625 mV).

Conforme Heard *et al.* (1984), o H_2O_2 , em soluções ácidas e potencial redox entre $\approx 0,7$ e $1,0$ V, produz radicais oxidantes, OH^\bullet e HO_2^\bullet (3.18-3.21 - seção 3.3.7.4), que confirmam os resultados de elevada dessulfurização das amostras de carvão nas condições do estudo.

Tabela 5.9. Valores de pH e Eh dos lixiviados produzidos após tratamento da amostra BO3 e CAR em solução de H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo.

Tempo (min)	CAR		BO3	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
15	1,23	614	1,29	609
30	1,25	680	1,35	616
60	1,27	628	1,29	626
240	1,41	669	1,45	625

5.3.2.3. Teores de enxofre pirítico residual

O teor de enxofre pirítico residual foi determinado para as amostras tratadas (Grupo I) em função do tempo de lixiviação e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.18.

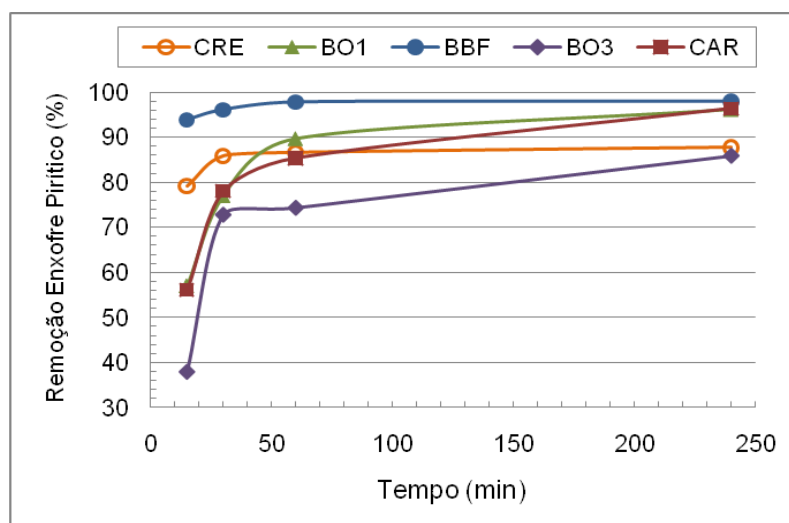


Figura 5.18. Percentual de enxofre pirítico removido nas amostras CRE, BBF, BO1, BO3 e CAR após lixiviação com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo.

Observa-se que as amostras apresentam comportamentos semelhantes, com redução acentuada dos teores de enxofre pirítico já nos primeiros 30 minutos de reação. As amostras BBF, BO1 e CAR tiveram uma grande redução (> 95%) do teor de enxofre pirítico em 240 minutos de lixiviação (de 5,94% para 0,12%, 5,74% para 0,24% e de 0,82% para 0,03%, respectivamente) indicando uma remoção quase completa da pirita. Já as amostras CRE e BO3 apresentaram uma menor remoção

de enxofre pirítico (de 6,05% para 0,72% e de 3,90 para 0,55%), entre 88 e 86%, respectivamente. Isto indica que o método além de ser eficiente para a dessulfurização de carvão, pode ser utilizado na estimativa preliminar dos teores de enxofre pirítico com erros de até 14% (Figura 5.16B).

5.3.2.4. Correlações entre ferro total e pirítico e ferro dissolvido

A Tabela 5.10 apresenta um resumo das concentrações mássicas do ferro total e pirítico presente nas amostras brutas e tratadas. Adicionalmente são apresentados os teores de ferro dissolvido nos lixiviados após 240 minutos de reação. Os testes foram realizados em triplicatas e o desvio padrão percentual foi <7%. Observa-se que os extratos das amostras BBF, CRE, BO1 e BO3 apresentam concentrações de 88, 94, 93 e 98% do ferro dissolvido oriundos da oxidação da pirita e a amostra CAR apenas 70%. Observa-se igualmente baixos teores de ferro não pirítico nos extratos (2 a 12%) exceto para a amostra CAR (30%) em função do seu elevado teor de ferro não pirítico (48%). Os resultados indicam que é possível prever a concentração de enxofre pirítico presente em amostras típicas de carvões brasileiros a partir de medidas de concentração de ferro dissolvido nos extratos resultantes da peroxidação em meio ácido.

A amostra CAR (MCR brasileiro) é um carvão beneficiado proveniente de carvões brutos minerados em SC. Essa amostra apresenta teor de enxofre total de 1,69%, 7,14 mg g⁻¹ de ferro pirítico e 13,82 mg g⁻¹ de ferro total (4,8% de Fe₂O₃). Neste caso, 48% do ferro presente na amostra bruta não é pirítico e que estará suscetível a solubilização neste meio oxidante. Os teores mais baixos de enxofre pirítico observados estão relacionados à segregação dos minerais contendo Fe e S durante o beneficiamento densimétrico. Não se trata de uma amostra típica de carvões brutos brasileiros, pois o seu teor de ferro total é aproximadamente duas vezes maior do que o seu teor de ferro pirítico, justificando-se assim uma concentração mássica de ferro dissolvido 30% maior do que a esperada para a oxidação da pirita.

Tabela 5.10. Teores de ferro pirítico presente nas amostras brutas, nas tratadas com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} e a concentração mássica de ferro dissolvida em 240 min de tratamento.

Amostra	Amostra Bruta			Amostra Tratada			
	[Fe _T] mg g ⁻¹	[Fe _P] mg g ⁻¹	% Fe _P /Fe _T	[Fe _P] _{residual} mg g ⁻¹	[Fe _P] _{dissolvido} mg g ⁻¹	[Fe] _{dissolv.} mg g ⁻¹	% Fe _P dissolv.
CRE	63,00	52,7	83,65	6,45	46,25	49,63	94
BBF	59,09	51,74	87,57	1,05	50,7	57,87	88
BO1	61,06	50,00	82,00	2,09	47,91	51,48	93
BO3	38,33	33,97	88,63	4,79	29,18	29,8	98
CAR	13,82	7,14	52,00	0,26	6,88	9,83	70

Fe_P – Ferro pirítico Fe_T – Ferro Total

Por esses resultados verifica-se que a determinação da concentração mássica de ferro dissolvido nos livixiados, obtidos por tratamento com H_2O_2 10% em HCl 0,1 mol L^{-1} após 240 minutos, pode também representar uma metodologia não normalizada e alternativa para a estimativa do teor de enxofre pirítico presente nas amostras de carvões brutos brasileiros.

5.3.2.5. Estudo do sulfato dissolvido em função do tempo

A oxidação da pirita em sistemas oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio, produz sulfato na forma de ácido sulfúrico (Pinetown *et al.*, 2007, Ward, 2002, Carrillo *et al.*, 2009). Este meio também solubiliza o enxofre sulfático. Em função disso, a concentração mássica de sulfato dissolvidos nos livixiados em função do tempo, foi monitorada e é apresentada na Figura 5.19.

Pela análise da Figura 5.19. observam-se os perfis semelhantes aos verificados para a dissolução do ferro (Figura 5.16B) com uma rápida transferência do enxofre para a fase líquida nos primeiros 60 minutos de reação. Verifica-se uma estabilização nos teores de sulfato após este tempo até o final da reação (240 min).

Os níveis de sulfato dissolvido parecem estar diretamente relacionados aos teores de enxofre pirítico das amostras. As amostras BO3 e CAR, por exemplo, com os menores teores de enxofre pirítico (3,90% e 0,82%, respectivamente), apresentaram as menores concentrações mássicas de sulfato dissolvido (108,80 e 38,64 mg g⁻¹) enquanto que as demais amostras (BBF, CRE e BO1) apresentam teores de enxofre pirítico muito próximos (5,94, 6,05 e 5,74%, respectivamente) e igualmente teores de sulfato também muito próximos (199,68; 203,40 e 207,62 mg g⁻¹, respectivamente).

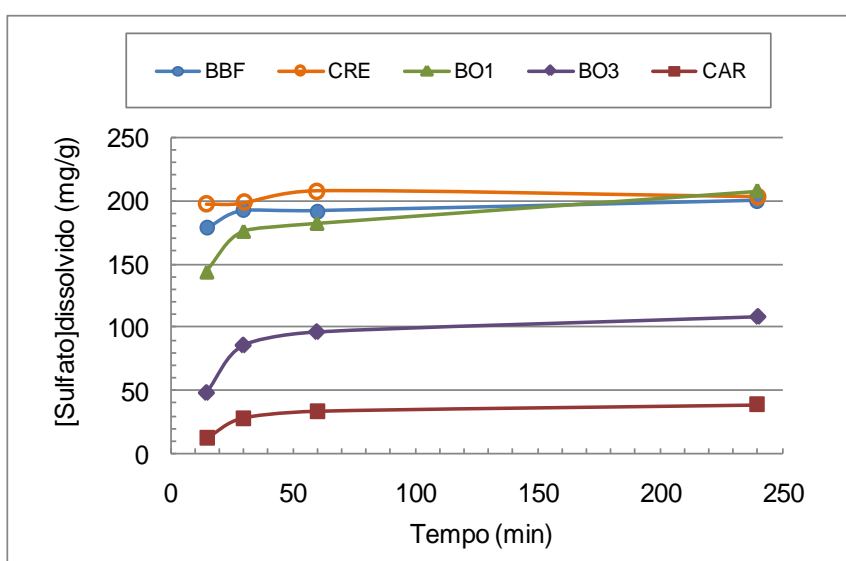


Figura 5.19. Concentração mássica de sulfato dissolvido nos extratos gerados das amostras BBF, BO1, BO2, BO3, CRE e CAR em H₂O₂/HCl em função do tempo.

A concentração de sulfato nos extratos indica a intensa oxidação da pirita uma vez que a concentração de enxofre sulfático presente nas amostras brutas estudadas é baixa (0,17 a 0,58%). Estes teores possibilitam a mobilização de teores de sulfato em uma faixa de 5,1 a 17,4 mg g⁻¹ resultantes da solubilização dos minerais que se encontram na forma de sulfato (CaSO₄.2H₂O, BaSO₄, FeSO₄).

5.3.2.6. Caracterização do sólido e do lixiviado após peroxidação

As amostras, BBF, BO1, CRE e BO3, lixiviadas com H₂O₂ 10%/HCl 0,1mol L⁻¹ foram secas a 100°C e tiveram suas fases sólidas analisadas por DRX. O resultado obtido para a amostra BBF está apresentado nas Figuras 5.20.

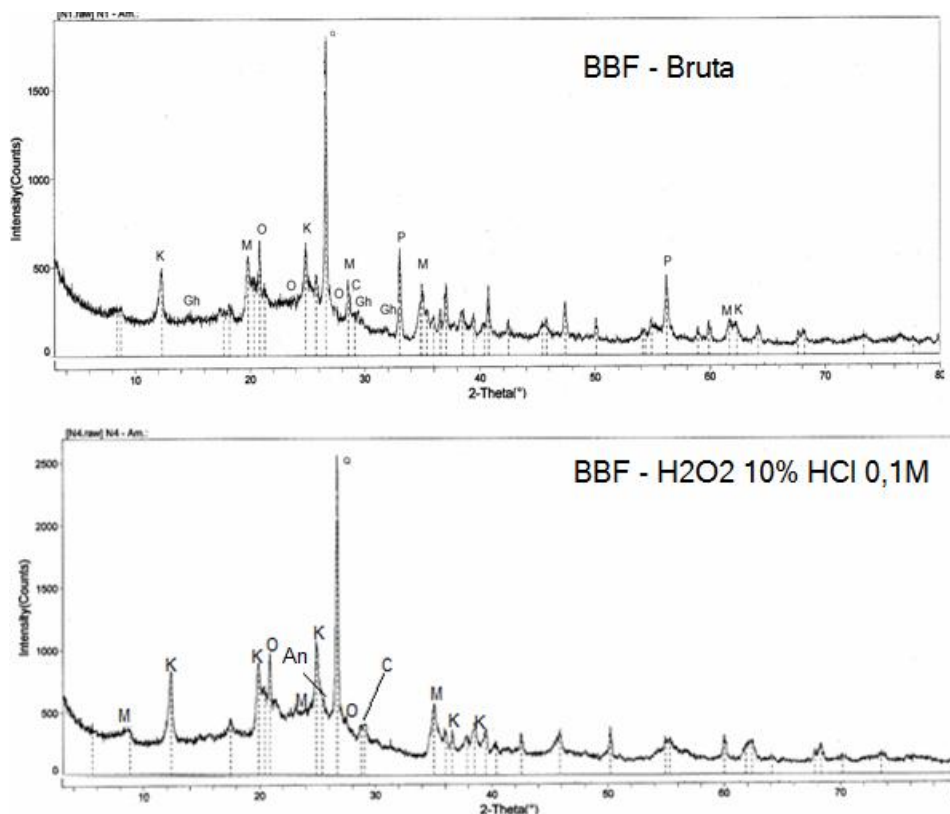


Figura 5.20. Difrátogramas obtidos para a amostra BBF,bruta e lixiviada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} durante 4 horas. Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita; C – Calcita (CaCO_3); An – Anidrita (CaSO_4); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$)

Comparando os difratogramas obtidos para a amostras bruta e a tratada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} observa-se a diminuição acentuada nos picos característicos da pirita, confirmando o resultado de remoção de 98% deste mineral, após 240 min. de lixiviação. Observa-se também a ausência do sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) e o aparecimento da anidrita (CaSO_4), um produto neoformado, possivelmente resultante da reação do cálcio, proveniente da solubilização de carbonatos e de sulfatos derivados em grande parte da oxidação pirita. Resultados similares foram obtidos para as demais amostras e os difratogramas estão apresentados nos anexos 5-7. Observa-se pela análise dos difratogramas que as amostras de carvão apresentam os minerais muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e ortoclásio (KAlSi_3O_8) que podem contribuir com a liberação de potássio assim como calcita(CaCO_3) e sulfato de cálcio hemi-hidratado que fornecem cálcio para os extratos lixiviados.

Os teores de cálcio dissolvido em função do tempo de lixiviação estão apresentados na Figura 5.21A. Os teores de potássio medidos após 240 min de lixiviação com peróxido/ácido estão apresentados na Figura 5.21B.

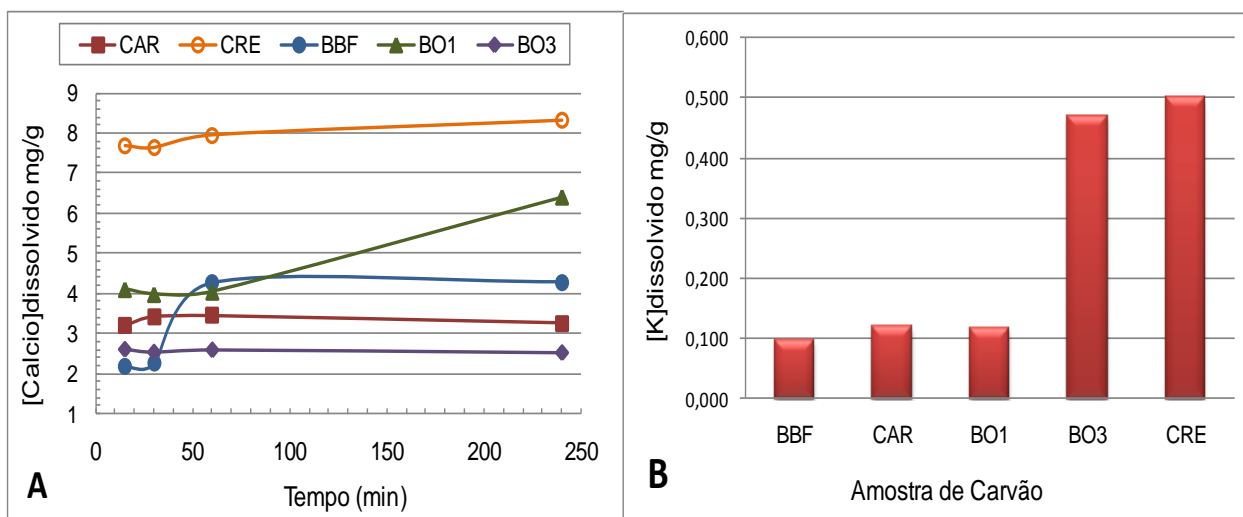


Figura 5.21. (A) Concentração mássica de cálcio nos extratos das amostras de carvão tratadas com 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ em função do tempo e (B) concentração mássica de potássio dissolvido nos extratos lixiviados após 240 min.

As análises dos resultados apresentados na Figura 5.21(A) mostram os maiores teores de cálcio dissolvido na lixiviação das amostras CRE e BO1 (8,30 e 6,40 mg g⁻¹, respectivamente). Conforme os dados de fluorescência de RX estas duas amostras apresentam teores elevados de cálcio (17,72 e 6,82 mg g⁻¹, respectivamente), indicando uma solubilização de 48 e 94% do cálcio total presente. A calcita (CaCO₃) é um carbonato mineral presente no carvão e sua solubilidade depende do pH. Os meios com baixos pH apresentam uma maior solubilização do cálcio. As amostras BBF, CAR e BO3 mostraram menores teores de cálcio dissolvido (4,28; 3,26 e 2,52 mg g⁻¹, respectivamente) pois os teores de cálcio nas amostras brutas são também menores (5,77; 4,24 e 3,45 mg g⁻¹), representando uma dissolução de 73 a 77% do cálcio total.

Os resultados obtidos para os teores de potássio presentes nos lixiviados (Fig.5.21(B)) mostram baixas concentrações deste íon nos lixiviados (de 0,1 a 0,5 mg g⁻¹). Nos carvões não tratados a concentração desse elemento varia de 2,07 a 14,88 mg g⁻¹(FRX). As dissoluções dos aluminossilicatos e outros minerais

contribuem com liberações de cátions para o meio (Ca, Mg, Na e K). Entretanto, essas solubilizações são mais lentas do que a observadas para os carbonatos (Dold, 2005).

Os teores de cinzas e carbono residuais foram determinados (Figura 5.22 (A) e 5.22 (B), respectivamente) em todos os carvões peroxidados (Grupo 1). À medida que a reação de lixiviação se processa foi observado um aumento gradual na redução dos teores de cinzas nas amostras de carvão e aumento nos teores de carbono. Observa-se na Figura 5.22.(A) que o percentual de remoção de cinzas variou de -3,5% a -18% sendo que os maiores valores de remoção foram observados para as amostras CRE (18%) e BO1 (13%) após 240 min de lixiviação. As demais amostras mostraram um percentual de remoção de cinzas variando de 3,5 a 10%.

Pela análise da Figura 5.22.(B) observa-se que as amostras BBF e BO1 mostraram os maiores aumentos nos percentuais de carbono (10 e 17%, respectivamente) e as demais amostras apresentam variações de 6 a 8% nestes percentuais após 240 min de lixiviação com peróxido/ácido.

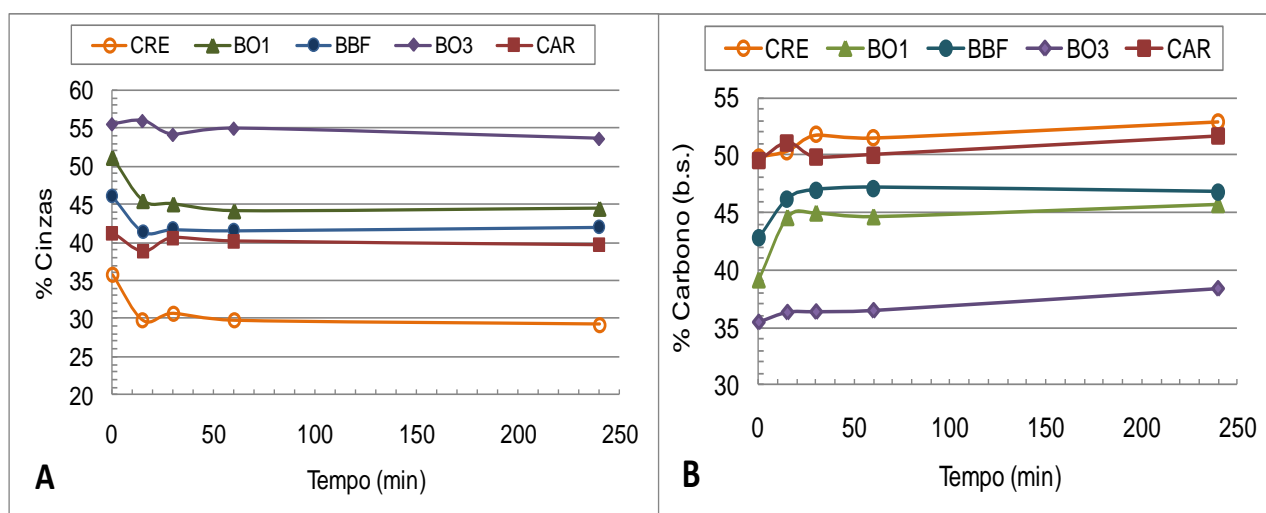


Figura 5.22. (A) % de Cinzas (base seca) nas amostras de carvão tratadas com H_2O_2 10% em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo. (B) % de Carbono (base seca) nas mesmas condições.

Os resultados obtidos indicam que a reação das amostras de carvão com peróxido-ácido ataca a pirita, os carbonatos e parte dos alumino-silicatos sem alterar significativamente a matéria orgânica. Devido à remoção desses minerais durante a lixiviação, os resíduos são enriquecidos com respeito ao teor de matéria orgânica. Assim, é esperado um aumento no poder calorífico das amostras tratadas com peróxido-ácido.

Estudos realizados por Karaca *et al.* (1997) e Mukherjee *et al.* (2001), mostraram que apesar de alguma perda de material combustível, foi observado um aumento no poder calorífico do lixiviado quando os valores foram comparados com os originalmente obtidos para as amostras brutas. Portanto o procedimento de lixiviação com H_2O_2/HCl também pode ser utilizado como um processo de beneficiamento químico do carvão uma vez que aumenta o teor de matéria orgânica e diminui os teores de enxofre e de matéria mineral.

As amostras dos carvões CAR e BO3 tratados com peróxido/ácido, tiveram seus sólidos analisados por análise térmica. As Figuras 5.23.(A) e 5.23.(B) mostram as comparações entre as curvas de TG e DTG obtidas para as amostras de carvão CAR bruta e tratada com peróxido ácido após 240 min de lixiviação em todas as taxas de aquecimento.

As curvas de TG e DTG para a amostra CAR bruta e tratada apresentam três estágios de perda de massa. O primeiro no intervalo entre 30 e 150°C com aproximadamente 1% de perda de massa. O segundo, entre 150 e 500°C com 5% (pico a 499°C) e 10% (pico a 491) de perda de massa para a amostra bruta e tratada, respectivamente. O terceiro evento térmico apresenta uma perda de massa de 12% (ombro a 650) e 15% (ombro a 643) para a amostra bruta e tratada, respectivamente.

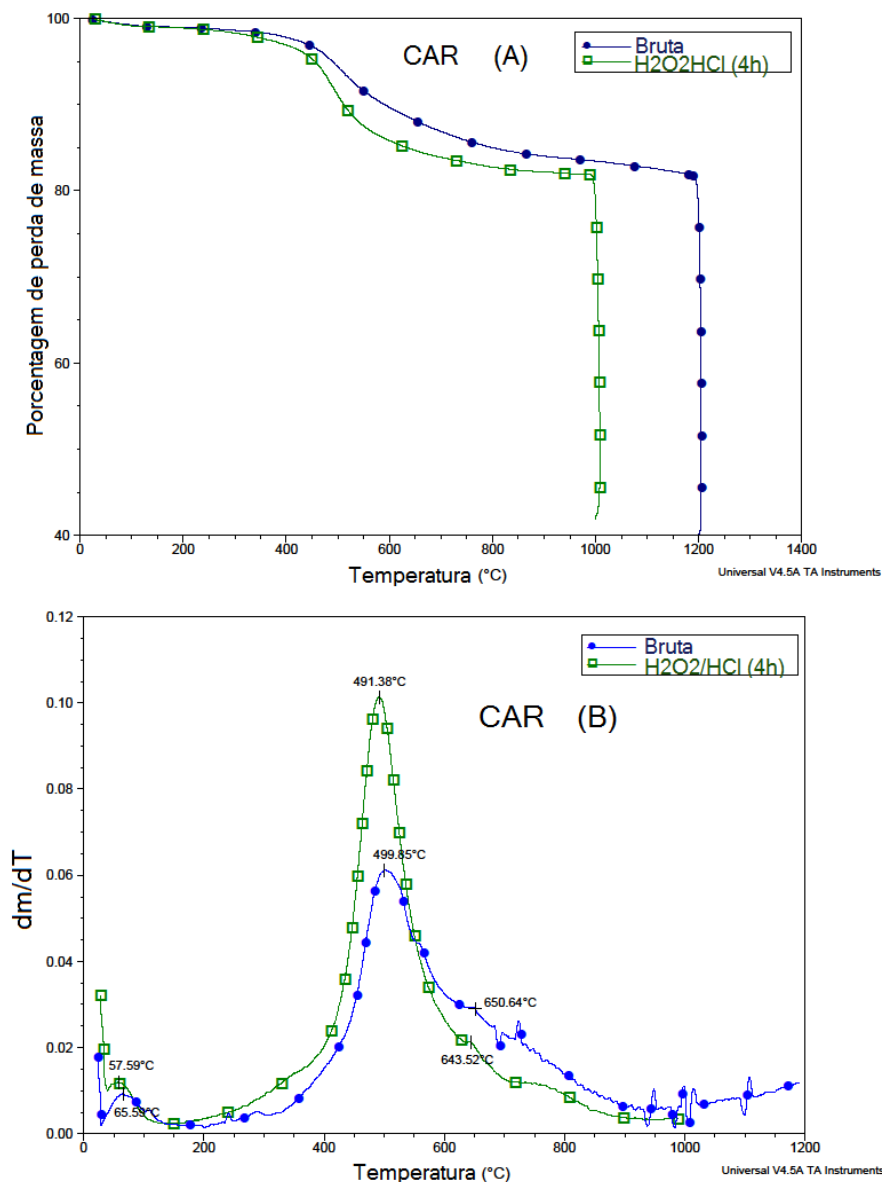


Figura 5.23. (A) Perfis das curvas de TG e (B) DTG em atmosfera de nitrogênio para amostra CAR bruta e tratada com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ durante 4 horas.

Observa-se que a sobreposição das curvas TG e DTG (Figura 5.23A e 5.23B) mostra um aumento na perda de massa da amostra tratada em intervalos menores de temperatura em comparação com a amostra bruta. Para a amostra bruta há uma perda de massa mais lenta fazendo com que a perda máxima ocorra em temperaturas mais elevadas. Os eventos térmicos ocorrendo em temperaturas mais baixas para a amostra tratada evidenciam modificações no comportamento térmico da amostra. Como já mencionado anteriormente (seção 5.1.5) o pico maior (493°C) é muito provavelmente constituído por muitos processos de pirólise.

Os resultados da análise térmica para as amostras BO3 bruta e tratada com peróxido/ácido estão apresentados na Figura 5.24.(A) e (B).

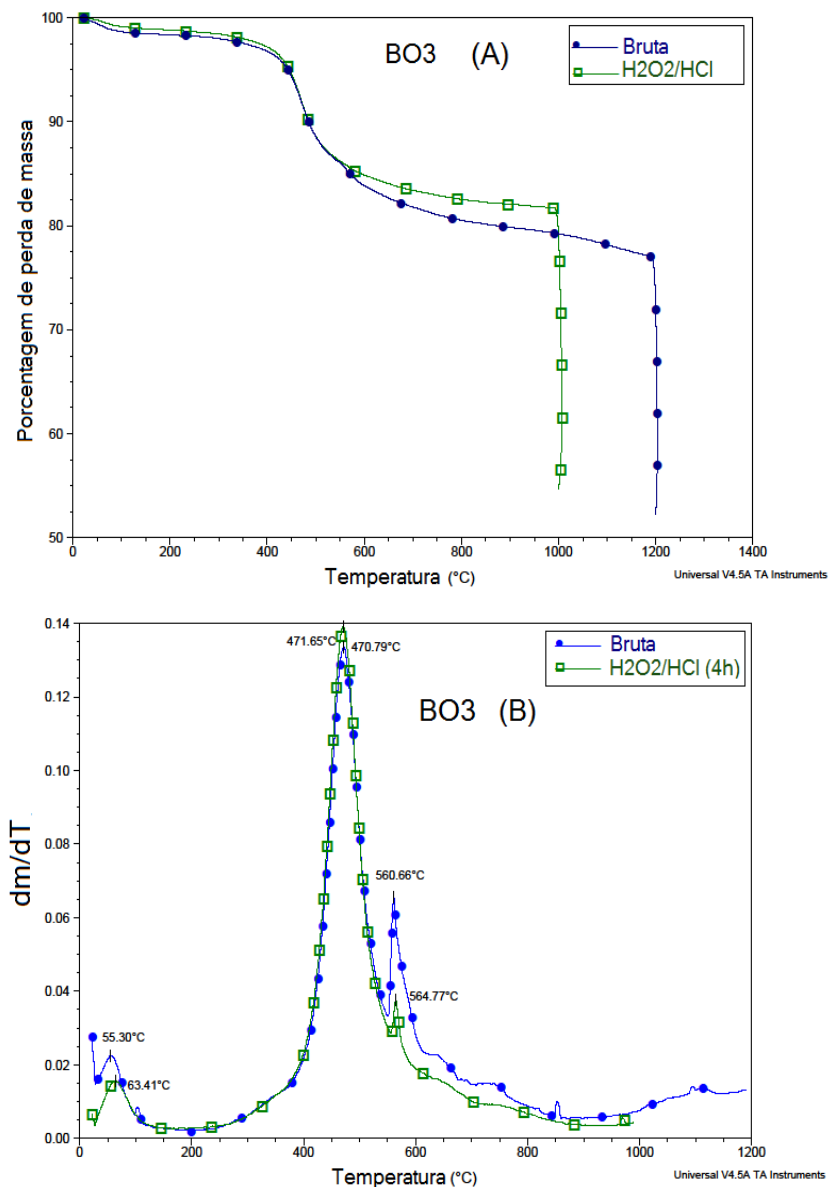


Figura 5.24. (A) Perfis das curvas de TG e (B) DTG em atmosfera de nitrogênio para amostra BO3 bruta e tratada com H_2O_2 10% em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 4 horas.

Pela análise da Figura 5.24A e B observa-se um comportamento térmico semelhante até a temperatura de aproximadamente 540°C com dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio com 1% de perda de massa para a amostra bruta e tratada (pico a $56,65^\circ\text{C}$ e $62,67^\circ\text{C}$, respectivamente) e o segundo com perda de 13% (pico a $471,65^\circ\text{C}$ e $470,60^\circ\text{C}$, respectivamente). Como mencionado na seção 5.1.5, os picos próximos a 470°C podem corresponder a clivagem de ligações

no interior da rede macromolecular de carvão e de dessorção térmica dos compostos de estruturas termicamente menos estáveis. O pico menor próximo a 560°C é devido a degradação térmica da pirita (Zoller *et al.*, 1999, Calkins, 1995, Mukherjee, 2006, Warne, 1990). Na temperatura próxima a 560°C a amostra bruta mostrou uma perda de massa de 20% e amostra tratada de 18%.

5.3.2.7. Estimativa dos Teores das formas de enxofre em amostras de carvões brasileiros pelo processo de peroxidação.

Visando validar o método de peroxidação em meio ácido para a estimativa dos teores das formas de enxofre um segundo grupo de amostras de carvão foi testado. Essas amostras apresentam uma ampla faixa de teores de enxofre pirítico (0,69 a 9,28%), sulfático (0,00 a 1,38%) e total (1,18 a 10,56%). Além disso, algumas amostras apresentam valores significativos de enxofre orgânico (de 0,39 a 0,46%) permitindo verificar o comportamento desta forma de enxofre frente à peroxidação em meio de ácido clorídrico. Após o tempo de peroxidação (240 min) os teores de sulfato e ferro dissolvidos foram determinados, verificando-se comportamentos semelhantes aos observados para as amostras de carvões do primeiro grupo de amostras.

Uma possível correlação entre esses parâmetros foi testada para os dois grupos de amostras e é apresentada Figura 5.25. Observa-se uma boa correlação linear desses valores, com um R^2 0,9747 e a relação $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]$ levemente superior a 2, indicando uma transformação quase total da pirita e uma elevada solubilização dos sulfatos. Conforme Roisenberg *et al.* (2008) é de se esperar, considerando que praticamente todo o sulfato seja oriundo da oxidação da pirita, que a sua concentração molar seja o dobro da concentração molar do ferro. Esses resultados indicam a possibilidade da estimativa do teor de sulfato dissolvido a partir de medida de teor de ferro dissolvido ou vice-versa em base molar.

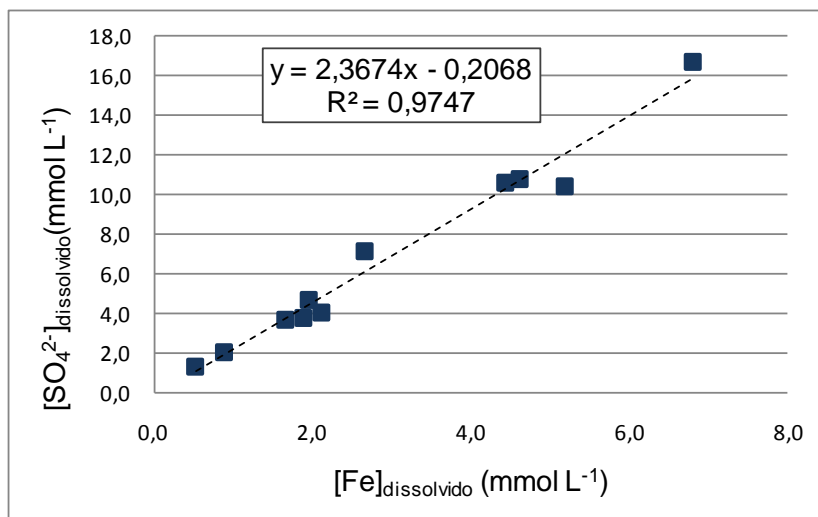


Figura 5.25. Correlação entre as concentrações milimolares de ferro e a de sulfato por grama de carvão dissolvidos nos extratos lixiviados com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ após 240 min.

Para validar a correlação obtida, a peroxidação foi aplicada a três novas amostras, RS3, SC2 e RS6. Os resultados obtidos da concentração de sulfato dissolvido, medidos por cromatografia iônica e através da aplicação da equação da reta, estão apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Concentração de sulfato experimental e calculada das amostras de carvões submetidas a tratamento com H₂O₂ 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹.

Amostras	Valor Experimental		Valor Calculado [SO ₄ ²⁻]=2,3674*[Fe]-0,2068	Erro Relativo %
	[Fe] _{dissolvido} mmol L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] _{dissolvido} mmol L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] _{dissolvido} mmol L ⁻¹	
RS3	1,9	4,07	4,29	5,4
SC2	4,54	9,7	10,54	8,7
RS6	6,92	16,11	16,18	0,4

Pela análise da Tabela 5.11. observa-se valores calculados semelhantes às concentrações de sulfato determinadas experimentalmente, com erros entre 0,4 e 8,7%. Esses resultados comprovam a forte correlação entre o ferro e sulfato solubilizados no processo de peroxidação e validam a possibilidade da estimativa recíproca destes íons. Cabe ainda ressaltar que a determinação da concentração

mássica do ferro dissolvido nos lixiviados obtidos por tratamento com H_2O_2 10% em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após 240 min pode também representar uma metodologia não normalizada e alternativa para estimar o teor de enxofre pirítico presente nas amostras de carvões brasileiros.

A Tabela 5.12. mostra os teores de ferro dissolvidos nos extratos lixiviados, a previsão dos teores de enxofre pirítico, e os erros relativos observados quando os mesmos são comparados com o método normatizado (ASTM D2492/1990). Observa-se erros relativos variando de $\pm 12\%$, exceto para as amostras de carvões CAR e 2685 cujos erros extrapolaram essa faixa. As amostras que apresentam erros positivos indicam a dissolução de outros minerais de ferro, além da pirita. Cabe evidenciar que a amostra CAR é um MRC, composto de uma mistura de carvões catarinenses, possivelmente beneficiados, e a amostra 2685 trata-se de um carvão americano (Padrão NIST – SRM 2685b), betuminoso com baixos teores de cinzas (15,94%) e elevados teores de ferro não pirítico. Estas amostras apresentam elevados teores de ferro total e baixos teores de ferro pirítico, o que não é típico para carvões brasileiros. A amostra CAR, por exemplo, contém um teor de ferro total de $13,82 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,14 \text{ mg g}^{-1}$ de ferro pirítico e a amostra 2685 apresenta 39 mg g^{-1} de ferro total e $10,02 \text{ mg g}^{-1}$ de ferro pirítico. Nestes casos não é aplicável a previsão do teor de enxofre pirítico a partir da análise de ferro dissolvido em meio de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$.

Com base nos resultados obtidos nas análises de concentração de ferro presente nos lixiviados observa-se que o tratamento com H_2O_2 10% em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ataca a pirita e evita a precipitação do ferro dissolvido, possibilitando a determinação do teor de pirita no carvão com erros menores do que $\pm 12\%$.

Tabela 5.12. Concentração mássica % de ferro dissolvido e sua relação com o % de enxofre pirítico experimental (ASTM D2491/1990) e calculado (%Fe*1,148) para amostras de carvão submetidas a tratamento com H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ (240 min)

Amostra	Método Proposto		Método Padrão	Erro Relativo %
	% Fe _{dissolvido}	%S _{pirítico} (%Fe*1,148)	%S _{pirítico} (ASTM 2492/1990)	
RS1	0,59	0,68	0,69	-2
RS2	1,85	2,12	2,07	3
RS3	2,12	2,43	2,48	-2
RS4	2,19	2,51	2,61	-4
RS5	2,37	2,72	2,50	9
BO3	2,98	3,42	3,90	-12
SC2	5,07	5,82	6,52	-11
BO1	5,15	5,91	5,74	3
CRE	4,96	5,69	6,05	-6
BBF	5,79	6,65	5,94	12
BO2	7,58	8,7	9,10	-4
RS6	7,73	8,87	9,28	-4
CAR	0,98	1,13	0,82	37
2685	2,1	2,41	1,15	110

As medidas das concentrações mássicas de sulfato dissolvido nos extratos após 240 min de lixiviação com H₂O₂/HCl e sua relação com as diferentes formas de enxofre presentes nas amostras de carvão estão apresentadas na Tabela 5.13.. Observa-se que para as amostras que apresentam menores teores de enxofre orgânico, a concentração de sulfato dissolvido reflete o percentual de enxofre total presente na amostra de carvão. Entretanto para maiores teores de enxofre orgânico as concentrações de sulfato dissolvido apontam para o somatório dos teores de enxofre pirítico e sulfático. Nestes casos a relação entre o percentual de enxofre sulfático dissolvido e enxofre total presente na amostra bruta é menor do que 1,0; indicando que o enxofre orgânico foi pouco atacado nas condições do estudo.

Tabela 5.13. Concentração mássica de sulfato total dissolvido (na forma de Sulfático) nos extratos lixiviados resultantes da adição de H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ e sua relação com as diferentes formas de enxofre presentes nas amostras brutas de carvão.

Amostra	Amostra Bruta			Amostra Tratada		% Erro Relativo	
	% (S _p +S _s)	% S _O	% S _{Total}	[SO ₄ ²⁻] _{dissolvido} mg/g	%S _{total} dissolvido	(S _S +S _P)	(S _{Total})
RS1	0,72	0,46	1,18	25,57	0,85	18	-28
RS2	2,13	0,39	2,52	69,72	2,32	9	-8
RS3	2,52	0,52	3,04	78,08	2,60	3	-14
RS4	2,66	0,24	2,9	89,71	2,99	12	3
RS5	2,78	0,11	2,89	78,34	2,61	-6	-9
BO3	4,07	0,77	4,84	137,92	4,60	13	-5
SC2	6,53	0,39	6,92	186,3	6,21	-5	-10
BBF	6,34	0,12	6,46	199,68	6,66	5,	3
BO1	6,07	0,1	6,17	207,62	6,92	14	12
CRE	6,63	0,01	6,64	203,4	7,10	7	7
RS6	9,81	0,01	9,82	309,28	10,31	5	5
BO2	10,48	0,08	10,56	321,81	10,73	2	2
CAR	1,13	0,49	1,62	38,64	1,29	14	-20
2685	2,23	2,46	4,69	72,41	2,41	8	-48

S_S= enxofre sulfático; S_P = enxofre pirítico; S_O = enxofre orgânico; S_T = enxofre total

Os resultados obtidos indicam que a utilização de solução de H₂O₂ 10% em HCl 0,1 mol L⁻¹ provoca a solubilização dos sulfatos e a conversão da pirita à sulfato sendo, portanto um método eficiente para avaliar o comportamento das formas de enxofre durante a dessulfurização do carvão. Pode ser também utilizado para a estimativa do teor de enxofre (sulfático+pirítico) presente nas amostras de carvão com altos ou baixos teores de enxofre orgânico. Adicionalmente, pode-se obter o teor de enxofre total para as amostras de carvão com baixas concentrações de enxofre orgânico. Os % de erros relativos observados estão em uma faixa menor do que 14%, exceto para a amostra de carvão RS1 e para os SRM CAR e 2586.

6. CONCLUSÕES

- Os melhores resultados para estimativa da matéria mineral (MM) de carvões brasileiros a partir de tratamentos térmicos em temperaturas médias foram obtidos a 300°C (382 h). Não foram observadas diferenças significativas entre as formas minerais identificadas nas amostras brutas e tratadas nessa temperatura. Apesar dos tratamentos térmicos a 370 e 400°C apresentarem menores tempos de queima e menores percentuais de carbono residual, transformações mais intensas ocorreram nas fases minerais (decomposição da pirita e da calcita), não sendo adequados para estimativa da MM;

- Sugere-se a determinação do carbono residual nas amostras tratadas a 300°C para minimizar o erro associado à matéria orgânica não oxidada. Para valores maiores do que 1% recomenda-se determinar a contribuição do carbono inorgânico, presente no resíduo sob a forma de carbonatos, e descontar o conteúdo de carbono orgânico do valor estimado de matéria mineral (MTA 300°C);

- Os resultados do tratamento térmico a baixa temperatura com plasma de oxigênio (LTA) indicaram teores de MM em uma faixa de 45% a 62% para os carvões estudados. Esses valores são superiores (até 27%) aos teores de cinza a alta temperatura (HTA). Não foram observadas transformações das fases minerais após o tratamento LTA, quando comparado com as amostras brutas. Os valores de LTA são similares aos teores de MM estimados a partir de tratamento térmico à 300°C_{corrigido}, apresentado erros máximos de 9%;

- Nas análises de correlação linear entre os teores de HTA e de matéria mineral obtida a 300°C_{corrigido} ou LTA foram observadas tendências similares para os carvões avaliados, com relações lineares e positivas entre estes parâmetros. Foram propostas correlações empíricas para a estimativa da MM por LTA ou por MTA 300°C_{corrigida} à partir dos valores de HTA e SO₃ nas cinzas. Para a relação entre HTA e MTA300°C_{corrigido} foram obtidos erros menores do que 5%;

- A peroxidação não se mostrou um método adequado para a remoção da matéria orgânica (MO) das amostras de carvão. Nas condições mais severas testadas, (três adições sucessivas de H_2O_2 30% a $\approx 80^\circ\text{C}$) foram observadas remoção de apenas 38% da MO. Neste procedimento também houve a transformação de parte dos minerais, especialmente da pirita e carbonatos, ocorrendo também a precipitação de ferro durante a lixiviação;

- A concentração de ferro dissolvido nos extratos lixiviados decresce com a diminuição da concentração do H_2O_2 (30%, 10% e 3%) e com o tempo de tratamento, indicando a precipitação desta espécie. Cabe ressaltar que a reação do peróxido 30% com carvões de altos teores de enxofre pirítico é violenta e altamente exotérmica. Para todas as concentrações de peróxido, em adições únicas, foram observadas, após 4 horas de lixiviação, remoções de MO da ordem de 2% confirmando sua ineficiência na remoção da matéria orgânica, e provocando a indesejada transformação nos minerais;

- O uso de H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} , a 30°C , no tratamento das amostras de carvão provoca a remoção quase que completa do enxofre pirítico (88 a 98%) e de cerca de 3 a 18% das cinzas presentes nas amostras;

- O teor de ferro dissolvido nos extratos lixiviados com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L^{-1} durante 4 horas, é indicativo do teor de enxofre pirítico na amostra bruta. A concentração de ferro total, medida nos extratos, aproxima-se da concentração máxima de ferro esperada para uma oxidação total da pirita para a forma de sulfato. Foram obtidos erros de $\pm 12\%$ nesta previsão. A limitação do método proposto pode estar associada a teores de ferro oriundos de outros minerais de ferro. Entretanto, para a maioria dos carvões brutos brasileiros mais de 80% do enxofre presente está na forma de enxofre pirítico. Cabe ainda salientar que o método padrão (ASTM 2492/90; NBR 8297/1983) estipula erros de até 10% para carvões com teores de enxofre pirítico maiores do que 1,5%;

- Embora o método de peroxidação proposto provoque a solubilização de sulfatos e a oxidação do enxofre pirítico à sulfato, ele é pouco efetivo na oxidação

do enxofre orgânico e, portanto, a estimativa dos teores de enxofre total para as amostras com elevados teores de enxofre orgânico (>30% do enxofre total) são acompanhadas de maiores erros. A amostra de Candiota (RS1) não mostrou similaridade com as demais amostras de carvões brutos provenientes de outras minas de carvão, pois o seu teor de enxofre orgânico é 39% do enxofre total. Para essa amostra foi observado um erro de 28% nos teores de enxofre total. Para as demais amostras de carvões brutos, os erros na determinação do enxofre total pelo método proposto de utilização de peróxido/ácido durante 4 horas foram de no máximo 14%;

- A peroxidação em meio de ácido clorídrico mostrou ser uma técnica que pode ser aplicada na estimativa do somatório dos teores de enxofre pirítico e sulfático. Medidas de concentração de sulfato dissolvido após 4 h se aproximam da concentração máxima esperada para a solubilização dos sulfatos e oxidação dos sulfetos de ferro (pirita, marcassita). Foram encontrados erros de no máximo 14%. Exceção foi observada para a amostra de Candiota (18%) que apresenta baixos teores de enxofre pirítico e sulfático, tendo-se, nesta situação, a possibilidade de um maior erro associado às duas determinações durante aplicação da metodologia normatizada;

- A peroxidação em meio ácido pode ser utilizada como um processo de dessulfurização e beneficiamento químico do carvão, uma vez que diminui os teores de enxofre e de matéria mineral;

Neste estudo conclui-se que a peroxidação em meio ácido é viável para o estudo e estimativa das formas de enxofre presente em amostras de carvões brasileiros e o tratamento térmico a 300°C por 382 horas é um procedimento adequado na determinação do teor de matéria mineral sem as transformações indesejadas provocadas pelo uso de temperaturas mais elevadas.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação do poder calorífico das amostras de carvão brasileiros lixiviadas com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹.
- Determinação quantitativa por DRX das fases minerais dos carvões brasileiros após tratamento térmico a temperatura de 300°C.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M.J.G. *et all* . Physicochemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion. **Fuel**, v. 80, p.1857-1870, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 th Edition. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 1134p., 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2492 – 90. Standard Test Methods for Forms of Sulfur in Coal. In: *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, 1996. v.05.05, p. 251.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3172 – 89. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. In: *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, 1996. v.05.05, p. 288.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. D 5373 – 93. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. In: *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, 1996. v.05.05, p. 453-456.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. 2003 Disponível em:

http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/carvao_mineral/8_4.htm. Acesso em 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Preparação de Amostra de Carvão Mineral para Análise e Ensaios, NBR 8292. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Carvão Mineral Determinação de Umidade, NBR 8293. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Carvão Mineral Determinação do Teor de Cinzas, NBR 8289. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Carvão Mineral Determinação do Teor de Matéria Voláteis, NBR 8290. Rio de Janeiro, 1983.

AYHAN, F.D; Abakay H; Saydut A.. Desulfurization and Deashing of Hazro Coal via a Flotation Method. **Energy & Fuels**, v.19, p. 1003-1007, 2005.

BARUAH, B.P.; Khare P. Desulfurization of Oxidized Indian Coals with Solvent Extraction and Alkali Treatment. **Energy & Fuels**, v.21, p. 2156-2164, 2007.

BAIRD, Colin. Química Ambiental. In: **O efeito Estufa e o Aquecimento Global..** Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 195-258.

BENZEL, W. Mineral analysis of coals from five coal forming basins in the U.S. using a direct X-ray diffraction (XRD) analysis of whole coal. Geological Society of America Abstracts with Programs, v.42, n.5, p.609. In: GSA Annual Meeting 31/10/2010-03/11/2010. Denver. Colorado. USA.

BORON, D.J; Dietz, A.G.; Taylor, R.S. Sulphur removal from coal via hydrogen peroxide oxidation. **Fuel**, v.60, p.991-992, 1981.

BORON, D.J; Taylor, R.S. Mild oxidations of coal. 1. Hydrogen peroxide oxidation. **Fuel**, v.64, p. 209-211, 1985.

[BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2007: Ano Base 2006 Sumário Executivo. Rio de Janeiro: EPE, 2007. 55p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2007: Ano Base 2006. Capítulo 1: Análise Energética e Dados Agregados. Rio de Janeiro: EPE, 2007. 14-37p

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2007: Ano Base 2006. Capítulo 6: Recursos e Reservas Energéticas 1974/2006. Rio de Janeiro: EPE, 2007. 96-101p

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2010: Ano Base 2009.. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf. Acessado em agosto de 2011

CARRILLO, F.R.Pedroza; Sánchez, A.D.; Aguillar, M.S; Treviño E.T.P. Coals Desulfurization in Oxidative Acid Media Using Hydrogen Peroxide and Ozone: A Kinetic and Statistical Approach. **Energy & Fuels**, v.23, p.3703-3710, 2009..

CALKINS, W.H; Huang H.;Wang, K; Klein, M.T. Determinations of coal rank by thermogravimetric analysis. **Preprints of Papers. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**. National Meeting of the American Chemical Society. Chicago. v.40, p.465-469, 1995.

CALKINS, W.H. The chemical forms of sulfur in coal: a review. **Fuel**, v.73, n.4 p.475-484, 1994.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). Serviço Geológico do Brasil. Carvão Mineral. Porto Alegre, 2002. Disponível em: (<http://www.cprm.gov.br/coluna/carvaomineral0.html>) . Acesso em: 10/10/2007

DEPOI, Fernanda S.; Pozebon, D; Kalkreuth, W.D. Chemical Characterization of feed coals and combustion by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**, v.76, p.227-236. 2008.

DEPOI, Fernanda S. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a Caracterização dos Carvões Brasileiros e suas Cinzas**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Dissertação (Mestrado em Química)

DOLD, Bernhard. Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste. XXIV **Curso Latinoamericano de Metalogenia**. UNESCO-SEG. Perú., p.3-36, 2005.

DONAHUE, C.J.; Rais, E.A. Proximate Analysis of coal. **Journal of Chemical Education**. V.86, n.2, 2009.

FALLAVENA, V.L.V. *et alii*. Alkydic resin wastewaters treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 564-568, 2007.

GLUSKOTER, H.J. Eletronic Low-Temperature Ashing of bituminous coal. **Fuel**, v.44, p.285-291, 1965.

GOMES, Aramis Pereira *et al*. Carvão fóssil. **Estudos Avançados**, vol. 12, n. 33, p. 89-106, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ea/v12n33/v12n33a06.pdf>. Acesso em: 27/07/2007.

GOMES, A.J.P; Cruz, P.R.; Borges, L.P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. Capítulo XI. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. CPRM, Brasília, p.577-601, 2003..Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/capXI_a.pdf. Acesso em 02/12/2007.

GÖTHE, C.A.V. Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera Catarinense. In: **Enc. Nac. Est. Meio Ambient**, 2, 1989. Florianópolis Anais. Florianópolis: Depto Geociências. UFSC.,v 3, p.62-103, 1989

GUPTA, Rajender. Advanced Coal Characterization: A Review. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 451 – 460, 2007.

HEARD, Irvin; Senftle, F.E.. Chemical oxidation of antracite with hydrogen peroxide via the Fenton reaction. **Fuel**, v. 63, P 221-226, 1984.

KALKREUTH, W; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M.B.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H. Petrology and Chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin:1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology** v. 68, p. 79–116, 2006.

KALKREUTH, W; Levandowski, J. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology** v. 77, p. 269-281, 2009.

KARACA, S; Ceylan K. Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide. **Fuel**, v.50, p. 19-33, 1997.

KARACA, S; Akyürek, M; Bayrakçeken S. The removal of pyritic sulfur from Askale lignite in aqueous suspension by nitric acid. **Fuel Processing Technology**, v80, p 1-8, 2003.

KOEPSEL, Jean. **Redução Direta do Monóxido de Nitrogênio com coque**. Florianópolis 2001 64p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

KADIÖGLU, Y, Karaca S; Bayrakçeken S, Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid. **Fuel Processing Technology**, v41, p273-287, 1995.

KRALIK, J.G. apud Vasikalos, N.P.; Clinton, C.S. Chemical Beneficiation of Coal with Aqueous Hydrogen Peroxide/Sulfuric Acid Solutions. **Fuel**, v.63, p.1581-1563, 1983.

LABAN, K.L.; Atkin B.P. The direct determination of the forms of sulphur in coal using microwave digestion and i.c.p.-a.e.s analysis. **Fuel**, v. 79, p. 173-180, 2000.

MACIEL I.; Sant'Anna G.L.; Dezotti M.. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere** v. 57 p. 711-719, 2004.

MENEZES, J.C.S. dos S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão**. 2009.106p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais)-PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MOHALIK, N.K.; Panigrahi, D.C.; Singh, V.K. Application of thermal analysis techniques to assess proneness of coal to spontaneous heating. **Term. Anal Calorim**, v.98, p. 507-519, 2009

MONROY, R.C; González I. Evaluación de la reactividad de sulfuros de hierro y residuos mineros: una metodología basada em la aplicación de la voltamperometría cíclica. **Química Nova**, v.29, n 3, p510-519, 2006.

MUKHERJEE, Samit; Mahiuddin S.; Borthankur, P.C. Desmineralization and Desulfurization of Subbituminous Coal with Hydrogen Peroxide. **Energy & Fuels** v. 15, p.1418-1424. 2001.

MUKHERJEE, Samit; Srivastava, S,K. Kinetics and Energetics of High-Sulfur Northeastern Índia Coal Desulfurization Using Acidic Hydrogen Peroxide. **Energy & Fuels** v. 18, p.1764-1769. 2004.

MUKHERJEE, Samit; Srivastava, S,K. Minerals Transformation in Northeastern Region Coals of India on Heat Treatment. **Energy & Fuels** v. 20, p.1089-1096. 2006.

MÜLLER, A.A. *et al.* **Perfil Analítico do Carvão**. 2ª ed. Departamento Nacional da Produção Mineral. Porto Alegre: 1987. Cap. 1. Aspectos Gerais. p.11-24

NAHUYS, J.; Alpern, B.; Martinez, L. Mineral matter in ashy and non-washable coals – Its influence on chemical properties. **Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal**, nt. 70, fasc. 2, p. 299-317. Portugal, 1984.

NAHUYS, J.; Piatnicki S. Carvões Brasileiros – Estado da Arte. **Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal**, t. 70, fasc. 2, p. 175-204. Portugal, 1984.

NALWALK, A.J.; Friedel, R.A.; Queiser, J.A. Peroxidation of Coal – Analysis of Minerals. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 1, p. 179-184, 1974.

NALWALK, A.J.; Friedel, R.A. Concentration of Minerals in Coals by Peroxidation of the Organic Matter – **Symposium on chemicals and oil from coal**. Paper 60. University of Connecticut, p. 526-530, 1974.

[58] NOGUEIRA, R.F.P., Trovó A.G., Modé D.. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, p. 385-391, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P., Silva M.R.A., Trovó A.G.. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Sol. Energy**, v. 79, p. 384–392, 2005.

OSÓRIO, Eduardo ; Vilela, A.C. F. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização**. In: Capítulo 8. Utilização do carvão na siderurgia. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p.149-171.

PINETOWN, K.L. ; Ward, C.R.; Westhuizen, W.V. van der. Quantitative evaluation of minerals in coal deposits in Witbank and Highveld Coalfields, and the potential

impact on acid mine drainage. **International Journal of Coal Geology**, v. 70, p.166-183, 2007.

PIRES, M J.R. **Caracterização e Modelamento das Emissões Atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacuí I**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais), Brasil.

PIRES. M; Fiedler, H; Teixeira, E.C. Geochemical distribution of trace elements in coal: modelling and environmental aspects. **Fuel**, v. 76, n. 14-15, p.1425-1437, 1997.

PODDER, J. T. Hossain; K.M. Mannan. An investigation into the thermal behavior of Bangladeshi coals. **Termochim Acta**, v.255, p.221-226, 1994.

PUSZ, S.; Krzton, A.; Komraus, J.L.; Martínez-Tarazona, M.R.; Martínez-Alonso, A.; Táscon, J.M.D. Interactions between organic matter and minerals in two bituminous coals of different *rank*. **International Journal of coal geology** v. 33, p.369-386, 1997.

QUEROL, X Silva, L.F.O.; Boit, K.M; Vallejuelo, S.F.; Madariaga, J.M. Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: An accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **Journal of Hazardous Materials** v.186, p.516–525, 2011.

RAMIREZ, J.H.; Maldonado-Hódar, F.J.; Pérez-Cadenas, A.F.; Moreno-Castilla, C.; Costa, C.A; Madeira, L.M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 75, p. 312-323, 2007.

RICHAUD, R; Herod, A.A.; Kandiyoti, R. Comparison of trace element contents in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass. **Fuel**, v. 83, p.2001-2012, 2004.

RIGOTTI, Nilo. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização.** Capítulo 6. Recuperação de Áreas Degradadas: estudo de caso. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p. 99-113

RODRIGUEZ, M.; Malato, S; Pulgarin C.; Contreras, S.; Curcó , D., Jiménez, J; Espulgas, S. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up, **Solar Energy** v. 79 p. 360-368, 2005.

ROISENBERG, C. Formoso, M.L.L.; Dani, N.; Loubert, M; Pozocco E. Caracterização e evolução geoquímica das águas subterrâneas da mina de Candiota (RS), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências.** v.38, 2008. p.618-628.

SAIKIA, B. K.; Boruah, R.K; Gogoi, P.K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. **J.Earth Syst. Sci.** v 116, p.575-579, 2007.

SÁNCHEZ, Josete C.D.; Fernandes, I.D. ; Mergel, N.M.D. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização.** In: Capítulo 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p.175-210.

SANTANA, E.R.R. Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira. Porto Alegre. 2002. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

SILVA, L.F.O; *et al.* Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products**, p.51-65, 2010.

SMITH, E.B. Lowering the Sulfur and Ash Contents of High-Sulfur Coals by Peroxide-Acid Treatment. Energy Research and Development Administration. Laramie Energy Research Center. p 140-146, 1975.

SPEIGHT, J.G. **In: Mineral Matter.** Handbook of Coal Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005. p.92-109.

SPEIGHT, J.G. **In: Ultimate Analysis.** Handbook of Coal Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005. p.68-89

SPEIGHT, J.G. **In: Physical and Electrical Properties.** Handbook of Coal Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005. p.110-128

SPEIGHT, J.G. **In: Spectroscopic Properties.** Handbook of Coal Analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005. p.168-183.

STACH, E. **Coal Petrology.** Gebruder Borntraeger, 2^a ed. Berlin, 1975.

SUÁREZ-GARCIA, F; Martinez-Alonso, A. Llorente, M.F; Tascón, J.M.D. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. **Fuel**, v.81, p.1161-1169, 2002.

SHIRAZI, A.R.; Lindqvist, O. An improved method of preserving and extracting mineral matter from coal by very low-temperature ashing (VLTA). **Fuel**, v.72, p.125-131.1983..

THIESSEN, G. **In: Forms of Sulfur in Coal.** Chemistry of coal utilization. John Wiley & Sons. New York, 1945 v.1, cap.12. p. 425-449.

VAN ALPHEN, C. van. Automated mineralogical analysis of coal and ash products – Challenges and requirements. **Minerals Engineering 20**, 2007. 496-505.

VASIKALOS, N.P.; Clinton, C.S. Chemical Beneficiation of Coal with Aqueous Hydrogen Peroxide/Sulfuric Acid Solutions. **Fuel**, v.63, p.1561-1563, 1984.

VASSILEV, S.V.; Vassileva, C.G. Occurrence abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. **Fuel Processing Technology**, v.48, , p. 85-106, 1996.

VASSILEV, S.V.; Tascón, J.M.D. Methods for Characterization of Inorganic and Mineral Matter in Coal: A Critical Overview. **Energy & Fuels** v. 17, p. 271-281, 2003.

WARD, Colin R. Isolation of mineral matter from Australian bituminous coals using hydrogen peroxide. **Fuel**, v. 53, p. 220-222, 1974.

WARD, Colin R.; Taylor, J.C.; Matulis. C.E.; Dale, L.S. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction. **International Journal of Coal Geology** v. 46, , p. 67-82, 2001.

WARD, Colin R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. **International Journal of Coal Geology** v. 50, , p. 135-168, 2002.

WARD, Colin R.; López, I.C. Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals. **International Journal of Coal Geology** v. 73, , p. 3-18, 2008.

WARNE, S.St.J.; Dubrawski, J.V. Applications of Thermal analysis methods to iron minerals in coal – A synthesis. **Thermochimica Acta** v.166, p. 337-341, 1990

WARNE, S.St.J. Thermal analysis and coal assessment: an overview with new development. **Thermochimica Acta** v.272, p. 1-9, 1996.

WHITE, Curt M. *et al.* Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery – A Review. **Energy&Fuels**. v 19, 2005.

WORLD ENERGY COUNCIL (WEC). Survey of Energy Resources. 2007. Disponível em: http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf. Acesso em: 10/01/2008.

WORLD ENERGY COUNCIL (WEC). Survey of Energy Resources. Executive Summary. Cap. 4. p 6-41.. Disponível em:

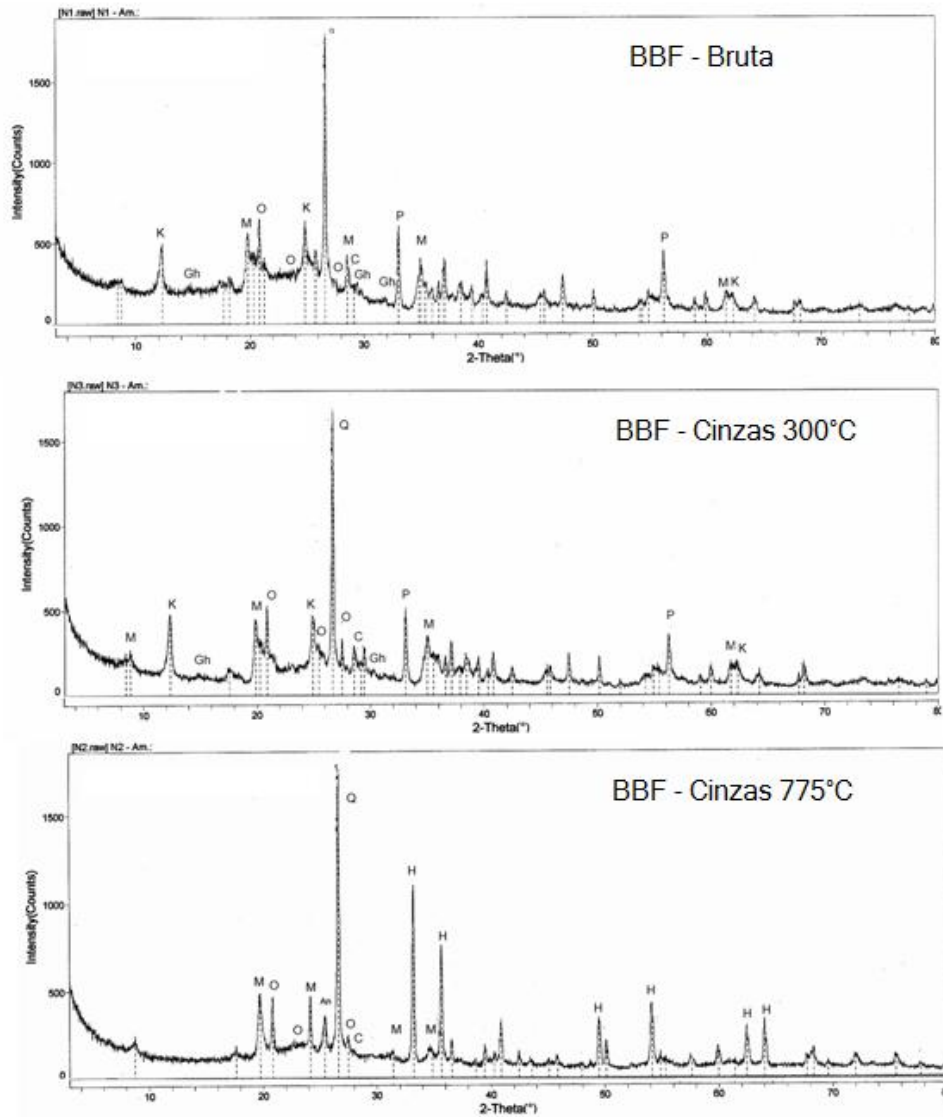
<http://www.worldenergy.org/documents/ser2010exsumsept8.pdf>. Acesso em 09/2011.

ZHOU, X; Chriswell, C. Determination of forms of organic sulfur in coal by step-wise oxidation with perchloric acid-ferric perchlorate mixture. **Fuel Processing Technology**, v. 46, p 41-47. 1996.

ZOLLER, D.; *et alli*. Thermogravimetry-Photoionization Mass Spectrometry of Different Rank Coals. **Energy & Fuels**. v.13, p.1097-1104, 1999.

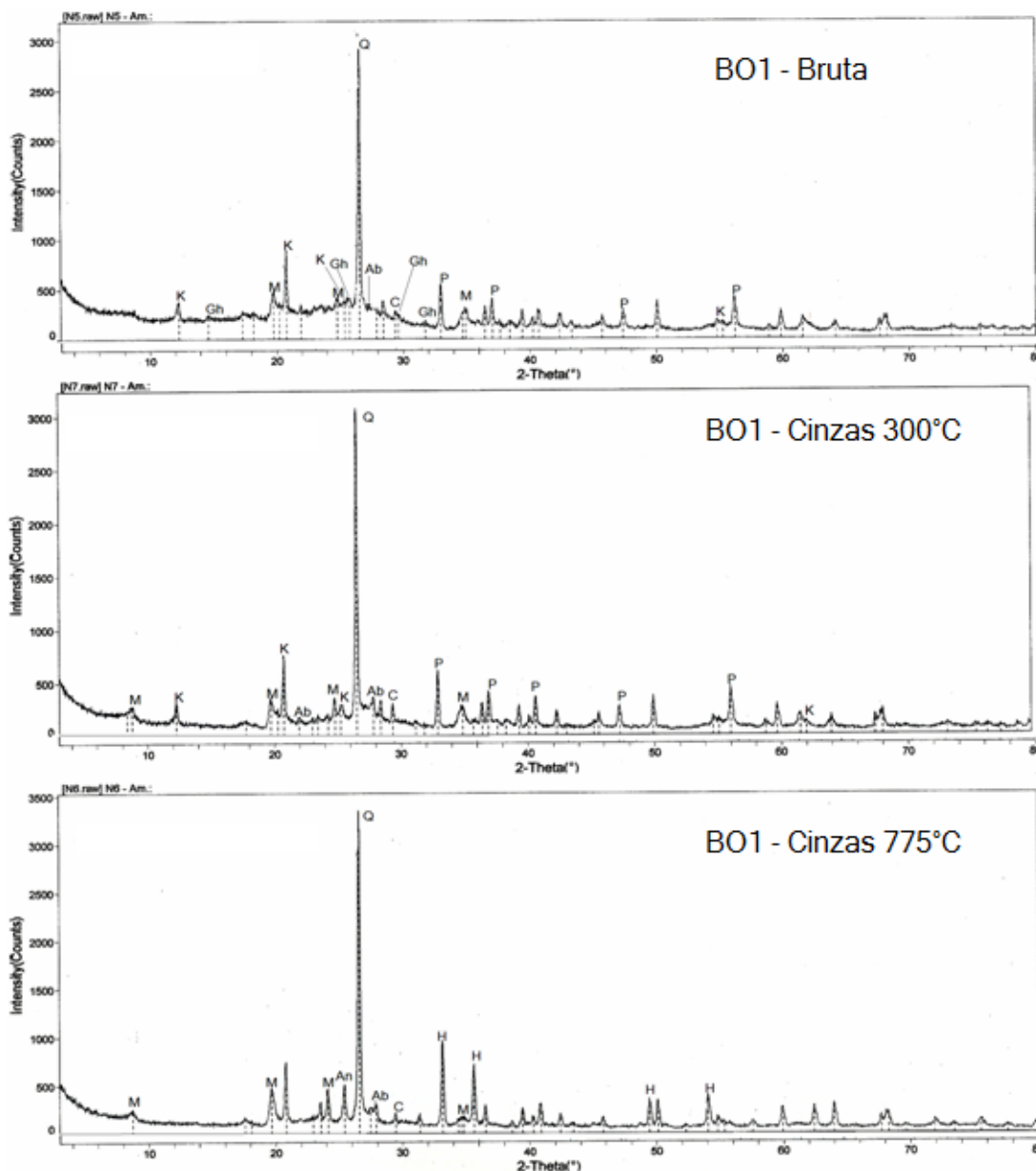
ANEXOS

ANEXO 1: Difractogramas das amostras BBF bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas.



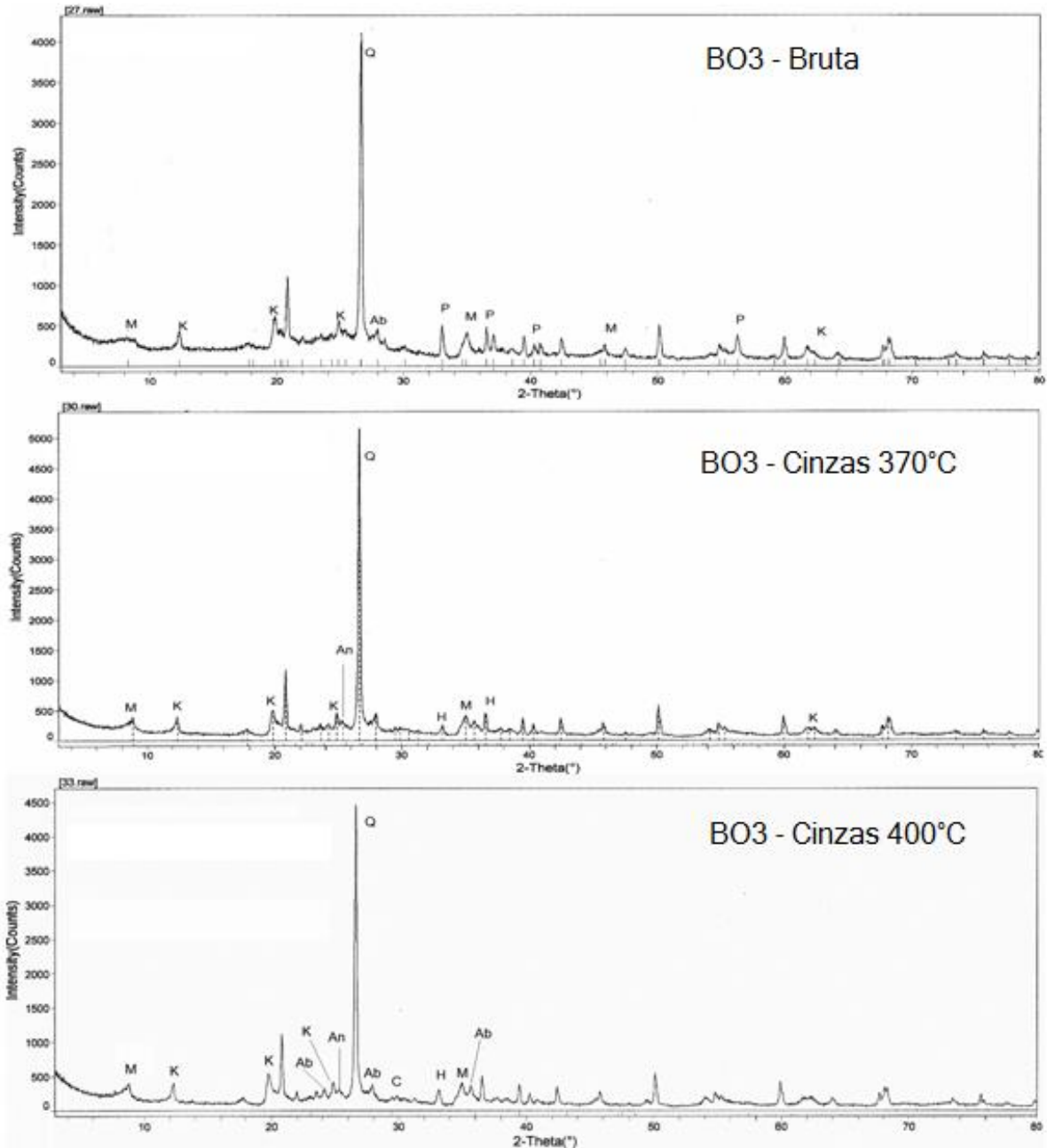
Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); An – Anidrita (CaSO_4); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3)

ANEXO 2: Difractogramas das amostras BO1 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas



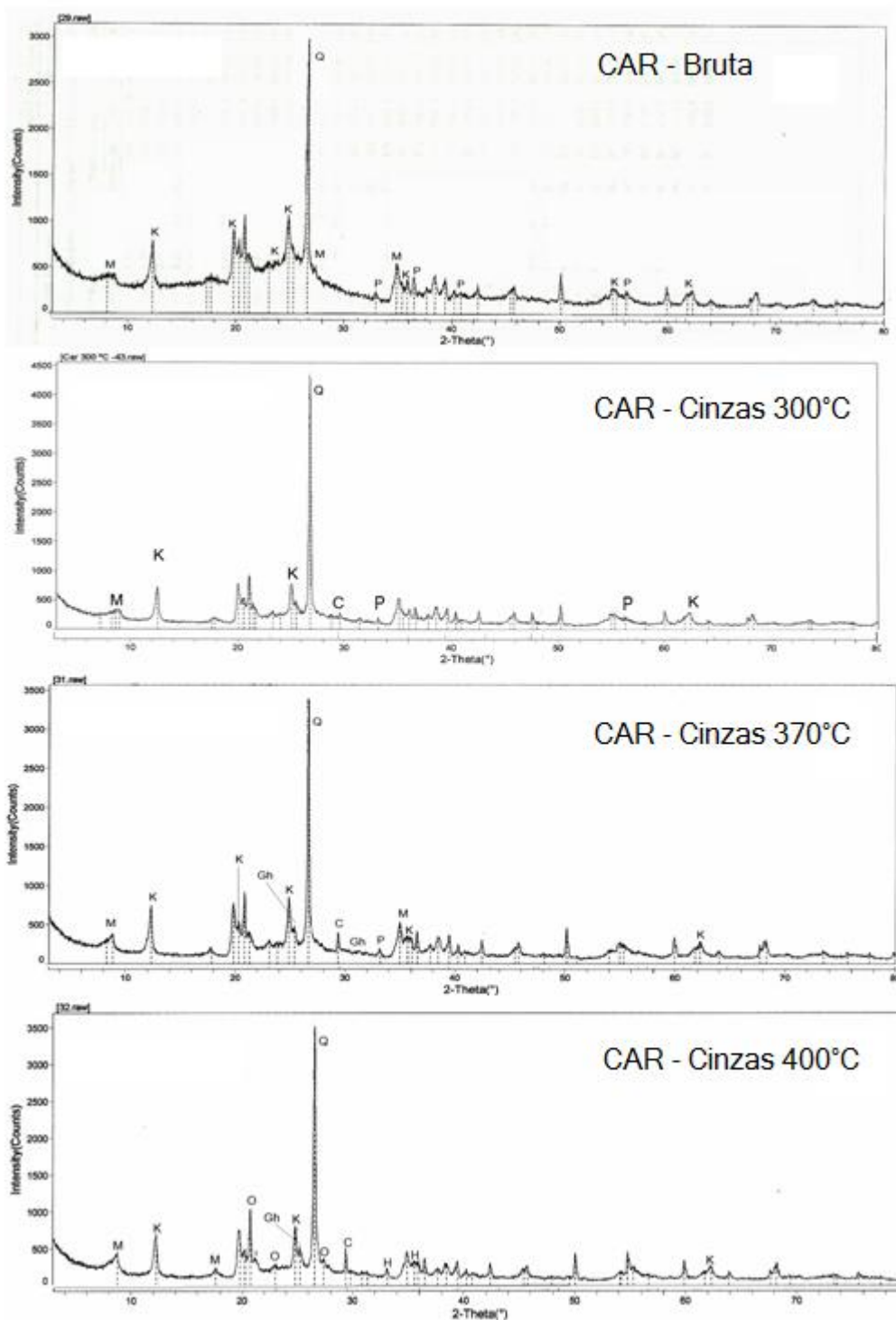
. Q – Quartzo (SiO_2); K– Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); An – Anidrita (CaSO_4); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3); Ab - Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

ANEXO 3: Difractogramas das amostras BO3 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas



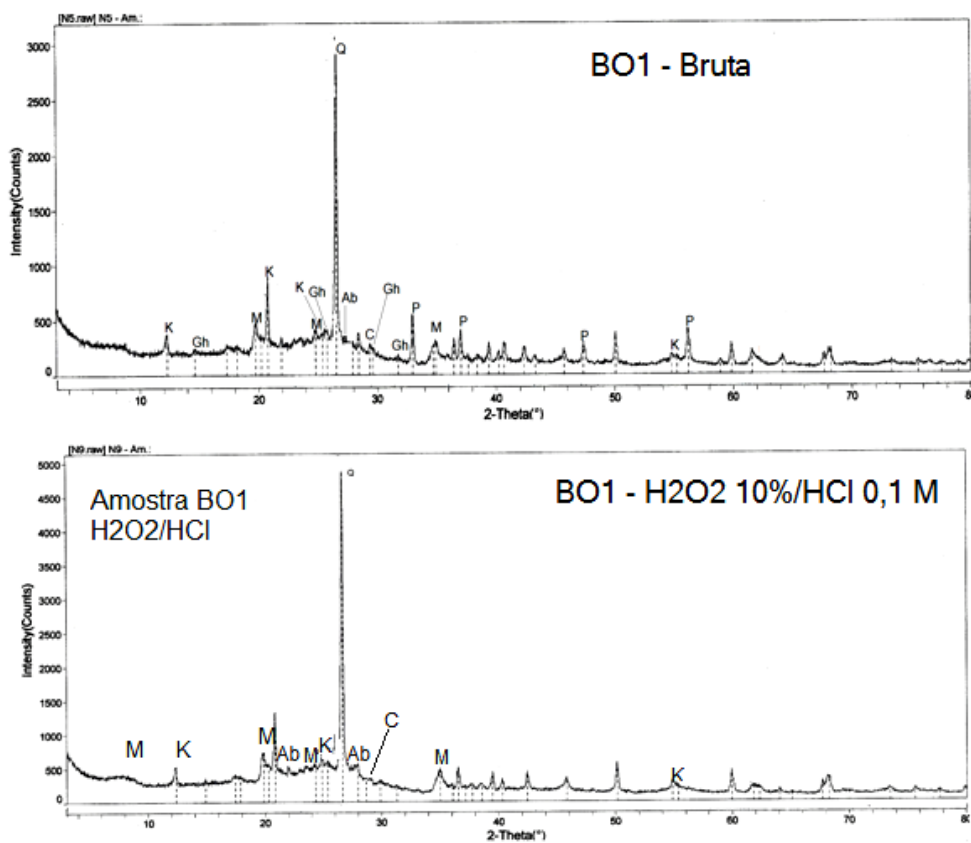
Q – Quartzo (SiO_2); K– Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); An – Anidrita (CaSO_4); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3); Ab - Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

ANEXO 4: Difractogramas das amostras BO3 bruta e cinzas de carvões a média e alta temperaturas



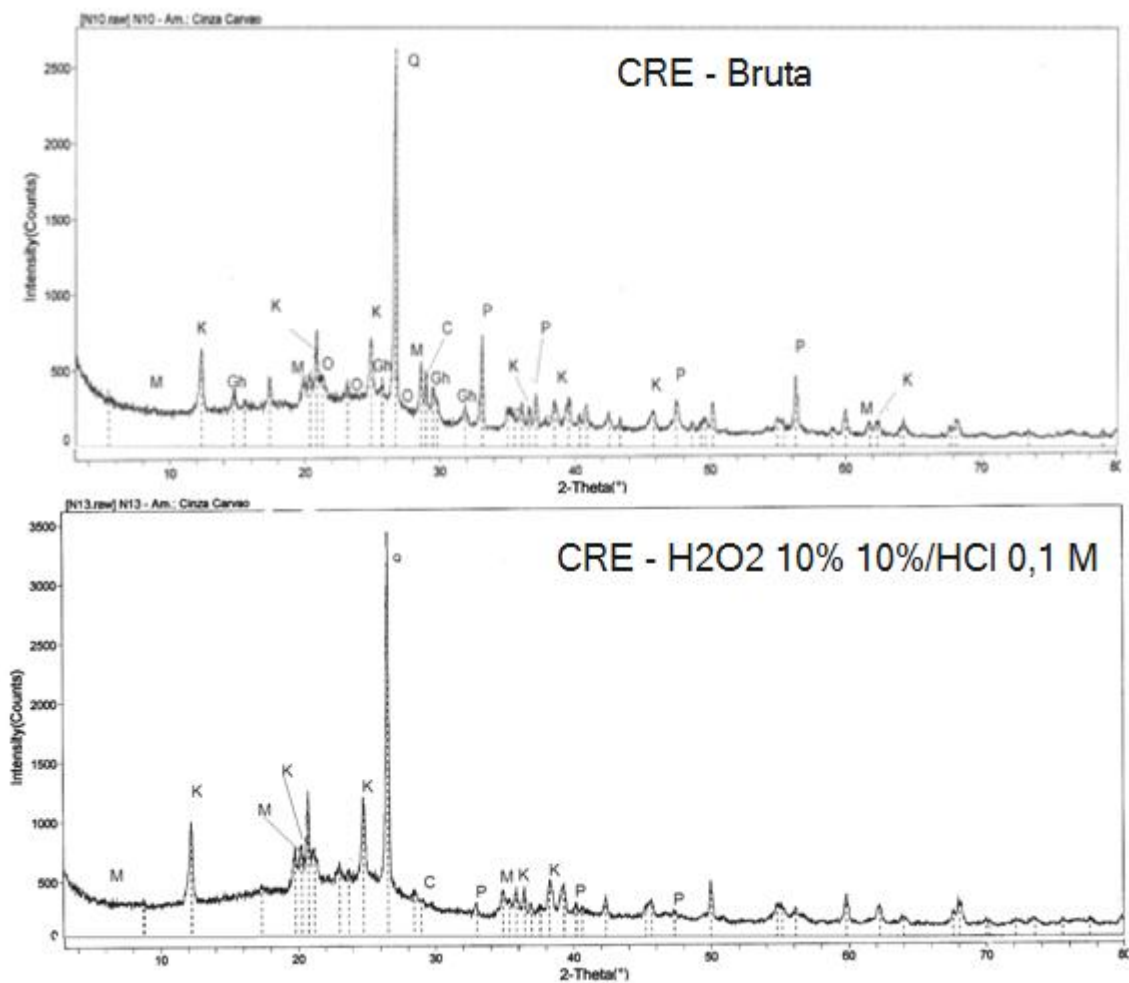
Q – Quartzo (SiO_2); K– Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$); M – Muscovita ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita (FeS_2); C – Calcita (CaCO_3); H – Hematita (Fe_2O_3);

ANEXO 5: Difractogramas das amostras BO1 bruta e tratada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹



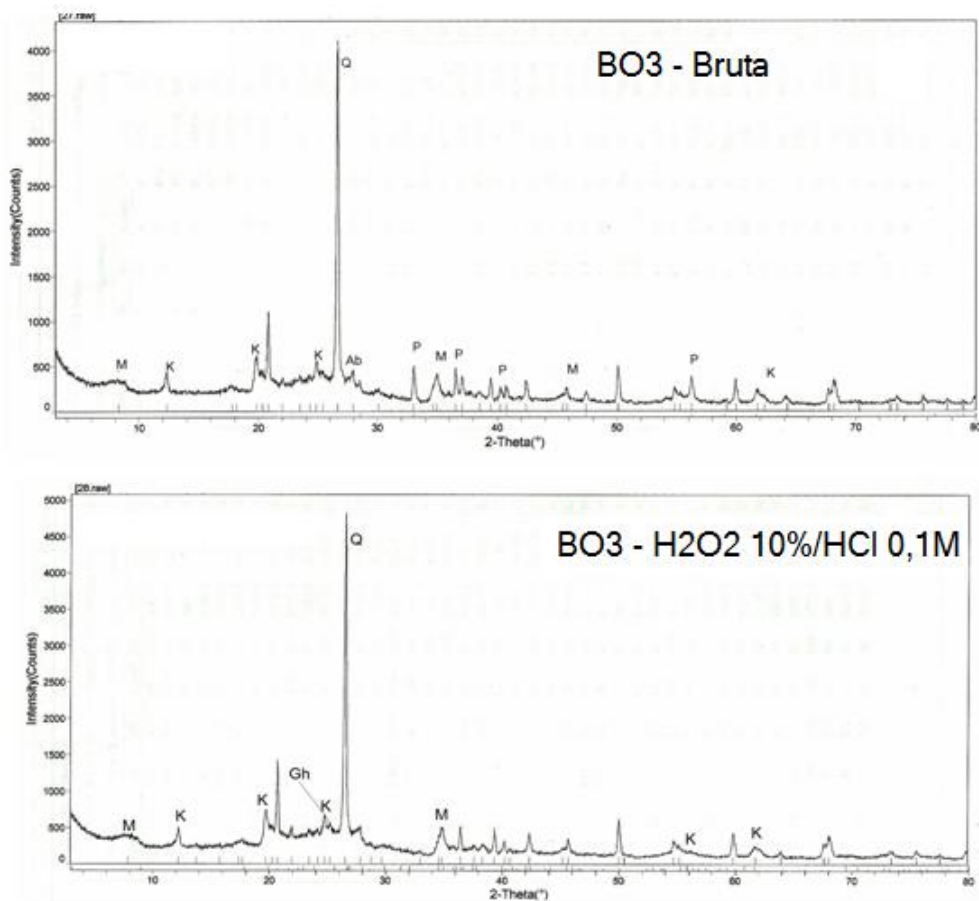
Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita; C – Calcita (CaCO_3); Ab – Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$)

ANEXO 6: Difractogramas das amostras CRE bruta e tratada com



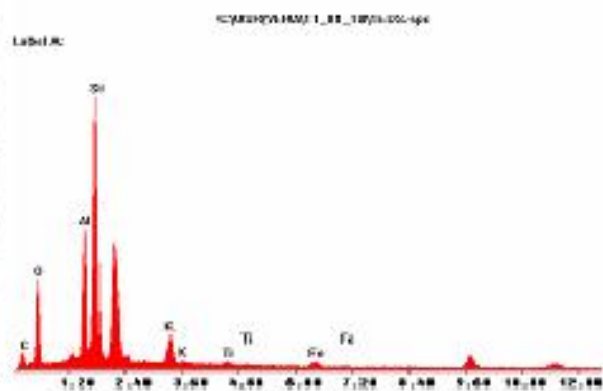
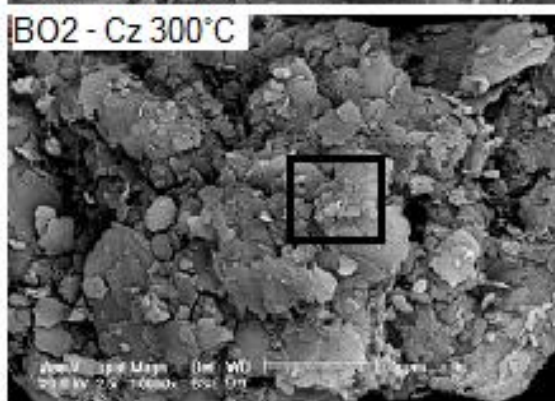
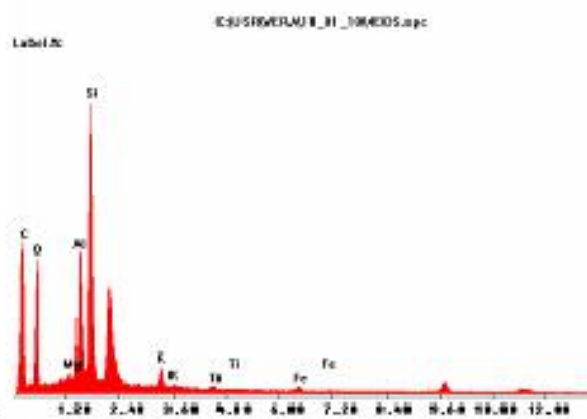
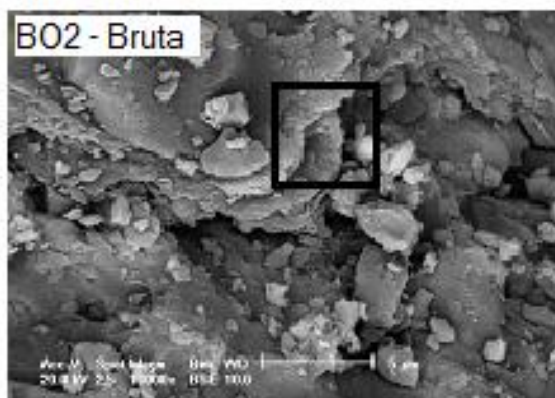
Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); O - ortoclásio (KAlSi_3O_8); P – Pirita; C – Calcita (CaCO_3); Gh – Sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$).

ANEXO 7: Difractogramas das amostras BO3 bruta e tratada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹



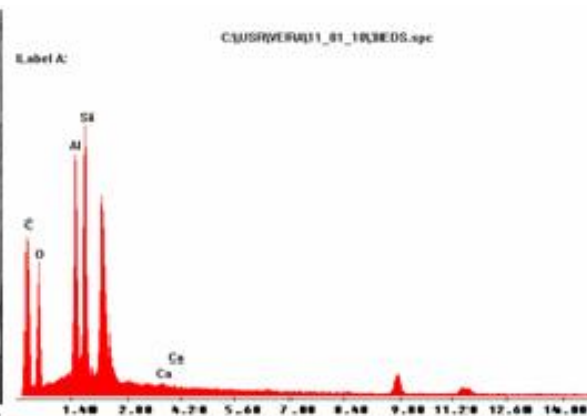
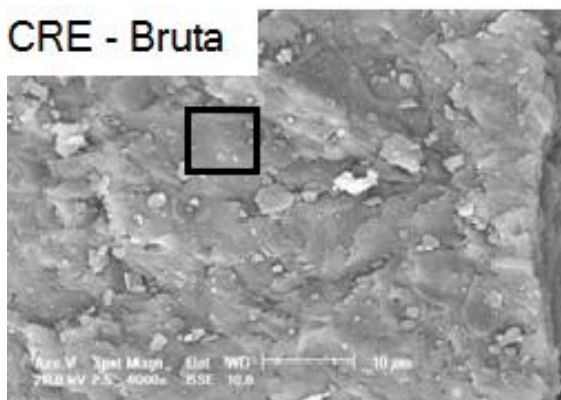
Q – Quartzo (SiO_2); K – Caulinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$); M – Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); P – Pirita; Ab – Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$);

ANEXO 8: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra BO2 bruta cinzas a 300°C e Espectro de Energia Dispersiva

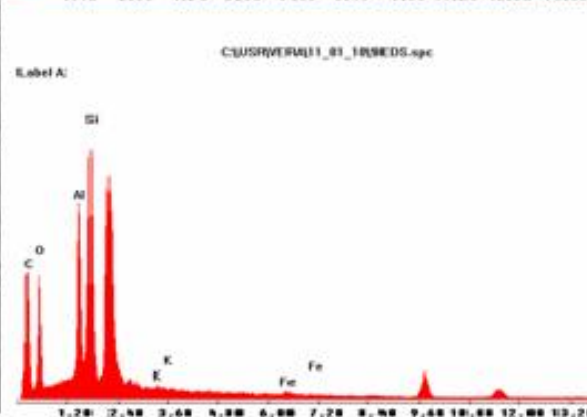
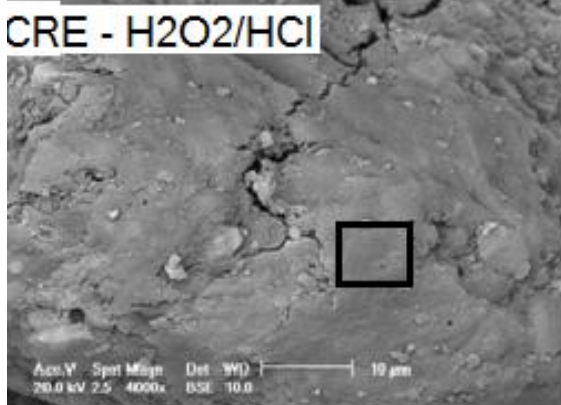


**ANEXO 9: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra CRE
bruta e tratada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹**

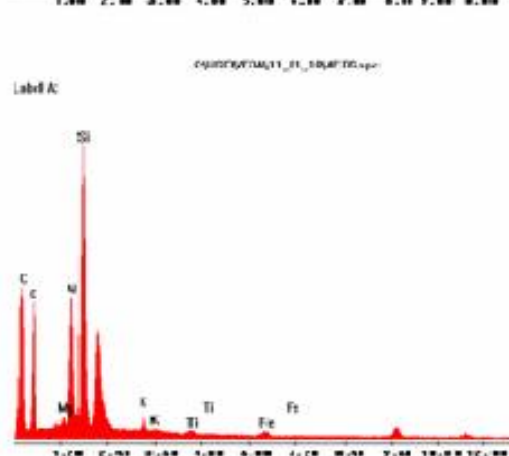
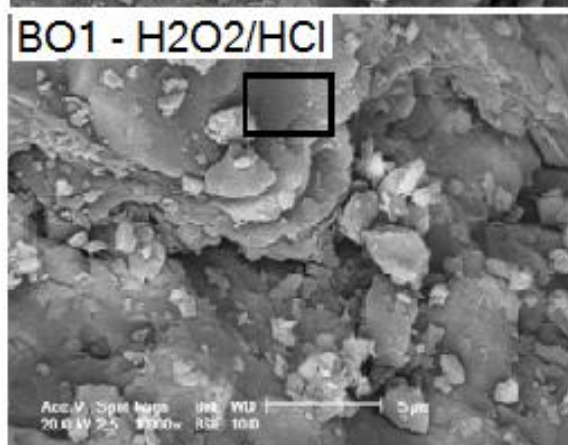
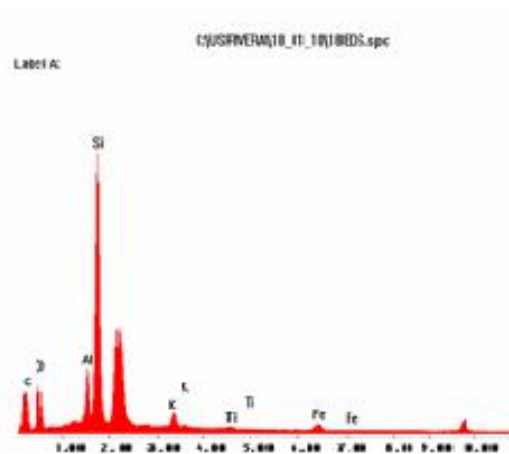
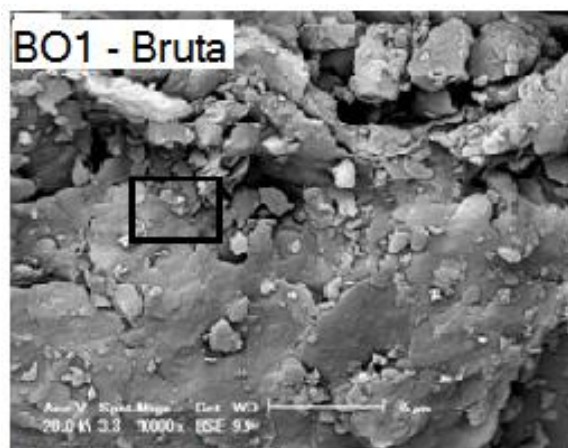
CRE - Bruta



CRE - H₂O₂/HCl



**ANEXO 10: Microscopia Eletrônica de Varredura Amostra BO1
bruta e tratada com H_2O_2 10%/HCl 0,1 mol L⁻¹**



**ANEXO 11: Tabela de Análise de Correlação entre os Teores % de
LTA, CZ_{HTA}, Formas de Enxofre e Enxofre nas Cinzas**

	<i>CZ HTA (%)</i>	<i>LTA</i>	<i>St</i>	<i>Sp</i>	<i>Ss</i>	<i>So</i>	<i>SO3Cz</i>	<i>CaOCz</i>
<i>CZ HTA (%)</i>	1							
<i>LTA</i>	0,917070022	1						
<i>St</i>	0,063251902	0,204981944	1					
<i>Sp</i>	0,0375339	0,189371113	0,997338125	1				
<i>Ss</i>	-0,848432498	-0,679022055	0,46701263	0,493882219	1			
<i>So</i>	0,546085604	0,336433096	-0,62704412	-0,675351426	-0,851680454	1		
<i>SO3Cz</i>	-0,751151391	-0,51366094	0,457205036	0,460898569	0,895905628	-0,63821042	1	
<i>CaOCz</i>	-0,765339044	-0,540713395	0,448498966	0,451405542	0,901369112	-0,63156189	0,999244884	1

ANEXO 12: Tabela de Análise de Regressão Múltipla LTA - Cz_{HTA} –

SO₃Cz

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,95470088
R-Quadrado	0,91145377
R-quadrado ajustado	0,82290754
Erro padrão	3,430632197
Observações	5

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	242,2941255	121,1470627	10,29353559	0,08854623
Resíduo	2	23,53847454	11,76923727		
Total	4	265,8326			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-8,193205484	17,10386813	-0,479026465	0,679181764	-81,7852104	65,39879943	-81,7852104	65,39879943
CZ HTA (%)	1,264732489	0,330684023	3,824595083	0,062067414	-0,158086026	2,687551003	-0,15808603	2,687551003
SO ₃ Cz	1,361869665	1,079710139	1,261328958	0,334384167	-3,283748113	6,007487444	-3,28374811	6,007487444

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a) LTA</i>	<i>Resíduos</i>
1	51,82107029	-2,451070293
2	58,68559512	3,564404885
3	62,73388588	-1,803885877
4	45,21823432	1,161765685
5	45,6912144	-0,471214399

ANEXO 13: Tabela de Análise de Regressão Múltipla LTA - Cz_{HTA}

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,917070022
R-Quadrado	0,841017425
R-quadrado ajustado	0,788023233
Erro padrão	3,753343012
Observações	5

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	223,5698487	223,5698487	15,8699925	0,028308947
Resíduo	3	42,2627513	14,08758377		
Total	4	265,8326			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	9,189981173	11,08245471	0,829236971	0,467787459	-26,07933587	44,45929822	-26,0793359	44,45929822
CZ HTA (%)	0,951426241	0,238828838	3,983715916	0,028308947	0,19136629	1,711486193	0,19136629	1,711486193

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a) LTA</i>	<i>Resíduos</i>
1	52,97461679	-3,604616789
2	57,76980504	4,480194956
3	62,00365182	-1,073651817
4	48,28408542	-1,90408542
5	43,11784093	2,102159069

**ANEXO 14: Tabela de Análise de Correlação entre os Teores % de
CZ_{300°C}corrigida, CZ_{HTA}, Formas de Enxofre e SO₃ e CaO nas
Cinzas**

	CZ HTA (%)	MTA300°Ccorrigida	St	Sp	Ss	So	SO3Cz	CaOCz
CZ HTA (%)	1							
MTA300°Ccorrigida	0,990598363	1						
St	0,063251902	0,178376401	1					
Sp	0,0375339	0,150937195	0,997338125	1				
Ss	-0,848432498	-0,779777022	0,46701263	0,493882219	1			
So	0,546085604	0,476788928	-0,62704412	-0,675351426	-0,851680454	1		
SO3Cz	-0,751151391	-0,655079368	0,457205036	0,460898569	0,895905628	-0,6382104	1	
CaOCz	-0,765339044	-0,671669369	0,448498966	0,451405542	0,901369112	-0,6315619	0,999244884	1

ANEXO 15 Tabela de Análise de Regressão Múltipla $M_{T300^{\circ}C}$ corrigida - CZ_{HTA} - SO_{3Cz}

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999733036
R-Quadrado	0,999466143
R-quadrado ajustado	0,998932287
Erro padrão	0,242119953
Observações	5

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	219,5000759	109,7500379	1872,162386	0,000533857
Resíduo	2	0,117244144	0,058622072		
Total	4	219,61732			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>5% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,502808107	1,20712088	0,416535009	0,717465462	-4,691013842	5,69663006	-4,691013842	5,696630056
CZ HTA (%)	1,078793158	0,023338322	46,22410897	0,00046769	0,978376461	1,17920985	0,978376461	1,179209855
SO _{3Cz}	0,628891194	0,076201514	8,25300126	0,01436608	0,30102254	0,95675985	0,30102254	0,956759848

ANEXO 16 Tabela de Análise de Regressão Múltipla MT_{300°C}corrigida -

CZHTA

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,990598363
R-Quadrado	0,981285117
R-quadrado ajustado	0,975046823
Erro padrão	1,170486003
Observações	5

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	215,5072076	215,5072076	157,3002273	0,001092762
Resíduo	3	4,110112449	1,370037483		
Total	4	219,61732			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>5% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	8,530105647	3,456081172	2,468143895	0,090212827	-2,468687109	19,5288984	-2,468687109	19,5288984
CZ HTA (%)	0,934112984	0,074479154	12,54193874	0,001092762	0,697087076	1,17113889	0,697087076	1,171138892

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>visto(a) MTA300°Ccorrig</i>	<i>Resíduos</i>
1	51,51798517	-0,347985174
2	56,22591461	0,594085387
3	60,38271739	0,137282608
4	46,91280816	-1,522808162
5	41,84057466	1,139425341