

AVALIAÇÃO DA PEROXIDAÇÃO DE CARVÕES BRASILEIROS VISANDO A CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL

Vera L.V. Fallavena, Marçal Pires, Cristiane S. de Abreu & Carla M. N. Azevedo

¹ Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono

² Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica do RS Av. Ipiranga, 6681. Partenon, Porto Alegre – RS. CEP 90.619-900. Te. 51 33203549, fax 33203549. E-mail: mpires@pucrs.br

RESUMO

O conteúdo de material mineral do carvão é usualmente avaliado a partir dos teores de cinzas obtidas a altas temperaturas (815°C), porém, este procedimento pode promover transformações significativas na matéria mineral. Uma alternativa para remover a matéria orgânica, isolando a fração mineral do carvão de forma mais preservada, é a utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) concentrado à quente, embora este método apresente algumas limitações. Alguns carbonatos podem ser dissolvidos em ácidos orgânicos produzidos pela oxidação do carvão induzida pelo peróxido e a pirita também pode causar uma decomposição do peróxido minimizando o processo de oxidação. O presente trabalho avalia o processo de peroxidação de carvões brasileiros visando à caracterização da matéria mineral com o mínimo de alteração de suas características. O estudo foi conduzido com amostras de carvão provenientes da Camada Barro Branco (Jazida Catarinense). As mostras foram tratadas com uma única adição ou com reposições consecutivas de H₂O₂ 30% num período de 4 h a 12 h de tratamento. Os resultados mostram que a adição de H₂O₂ reduziu em 1,2% os teores de carbono na amostra original após a primeira adição, indicando que grande parte do peróxido adicionado foi consumida na reação de oxidação da pirita. As adições suplementares de H₂O₂ resultaram em redução de 38% nos teores de carbono. A análise de ferro, conduzida por espectrometria de absorção atômica, presente nos extratos aquosos resultantes da peroxidação resultou em uma concentração média de 30 mg Fe/g de carvão. Análises por cromatografia iônica mostraram um aumento de nove vezes na concentração de sulfato, indicando que parte da pirita foi oxidada a sulfato. Os resultados indicam que o peróxido pode ser utilizado previamente, como oxidante da matéria carbonosa do carvão. Porém, o tratamento com H₂O₂ deve ser visto com restrições, visto que o processo provoca transformações na pirita e em alguns carbonatos.

PALAVRAS-CHAVE: Peroxidação, Carvão, Matéria Mineral.

ABSTRACT

The content of mineral matter is usually evaluated from the levels of ash obtained at high temperatures (815°C). But this can promote significant changes in mineral matter. Thus the use of hot, concentrated hydrogen peroxide (H₂O₂) to remove organic matter and to isolate the mineral fraction of coal unchanged represents an alternative, but has some limitations. Any carbonate minerals may be dissolved in organic acids produced from the coal during its peroxide-induced oxidation. Pyrite may also cause spontaneous decomposition of the peroxide minimizing the process of oxidation. This study assesses the process of peroxidation of Brazilian coals to the characterization of mineral matter with minimal alteration of its characteristics. The study was conducted with samples of coal from layer Barro Branco (Santa Catarina Basin). The samples were oxidized with a single addition or replacement of consecutive 30% hydrogen peroxide over a period of 4 h to 12 h of treatment. The results show that the addition of H₂O₂ changes in the levels of 1.2% carbon in the original sample after a single addition of H₂O₂ indicating that much of the added peroxide was consumed in the reaction of oxidation of pyrite. The additions of H₂O₂ resulted in additional reduction of 38% in levels of carbon. The analysis of iron by atomic absorption spectrometry, present in aqueous extracts from peroxidation resulted in an average concentration of 30 mg/g of coal. Analysis by ionic chromatography showed an increase of nine times the concentration of sulfate, indicating that the pyrite was oxidized to sulfate. The results indicate that the peroxide can be used before, as oxidizing of matter organic. However, treatment with H₂O₂ should be viewed with reservations because the process causes changes in pyrite in some carbonate minerals.

KEY WORDS: coal, mineral matter in coal; peroxidation of coal;

1. INTRODUÇÃO

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), também estão presentes em combinações inorgânicas no carvão. O carbono está presente em carbonatos minerais (usualmente cálcio, magnésio e ferro); o hidrogênio em água livre e em água de hidratação; o oxigênio em óxidos, água, sulfatos e silicatos; e o enxofre em sulfeto e sulfatos (Speight, 2005). Predominantemente, as argilas minerais são formadas de ílita-sericita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$); os carbonatos de siderita ($FeCO_3$), calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$); os sulfetos de pirita e marcassita (FeS_2) e os óxidos de quartzo (SiO_2) e hematita (Fe_2O_3). A contribuição percentual da matéria mineral na composição do carvão é muito variável de uma bacia para outra (Nahyus et al., 1984). Os carvões brasileiros possuem, em média, 50% de matéria mineral ou cinzas, composta principalmente por argilo-minerais e por sulfurados, com predominância da pirita (Sánchez *et al.*, 2002).

Nas análises químicas para determinação da matéria mineral, o tratamento térmico, especialmente a 815°C (HTA - high temperature ashing) não é um bom procedimento 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 alteração, 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). O teor de cinzas no carvão pode ser medido rotineiramente, enquanto a determinação do conteúdo de matéria mineral no carvão é um procedimento complexo (Vassilev, 2003).

Os minerais inorgânicos podem ser analisados com vantagens se estiverem concentrados pela remoção de matéria orgânica do carvão (Nalwalk et al., 1974). Assim, o uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado à quente para remoção da matéria orgânica, isolando a fração mineral praticamente inalterada, apresenta-se como um recurso promissor, embora apresente algumas limitações. De acordo com as condições usadas, muitos minerais permanecem estáveis, com exceção de carbonatos e pirita que são vagarosamente oxidados a sulfatos. 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 espontânea do peróxido cessando o processo de oxidação (Nalwalk, 1974; Ward, 1974; Ward, 2002). Durante a oxidação da pirita por H_2O_2 há efetivamente a produção de um meio potencialmente ácido, com indicado na reação 1. (Pinetown *et al.*, 2007).



Este trabalho tem como objetivo caracterizar amostras de carvão da Camada Barro Branco, da Jazida Catarinense, submetidas à oxidação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio 30%, bem como investigar transformações na matéria mineral utilizando as técnicas de espectrometria de absorção atômica, cromatografia iônica e microscopia eletrônica de varredura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi conduzido com amostras de carvão provenientes da Camada Barro Branco Forro, situada na Jazida Catarinense. A amostra de carvão foi moída e peneirada (granulometria < 250 μm), seguindo procedimentos normatizados (ASTM D-2013-1996, ABNTNBR 8292-1983). O teor de cinzas em alta temperatura (ABNT NBR 8289) foi investigado em forno mufla (EDG-3000-1P).

Para as análises da amostra de carvão bruta e tratadas foram realizadas análises imediata (umidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo) e elemental (carbono, nitrogênio e hidrogênio) em analisador Leco Tru-Spec. A análise morfológica das amostras foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) utilizando o software EDAX.

Análises de cátions e ânions dos extratos aquosos foram realizadas por cromatografia iônica em um 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 Na_2CO_3 9 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min^{-1} e diferentes volumes de injeção (15 a 200 μL) adaptados as concentrações esperadas bem como as diferentes matrizes estudadas. A análise de cátions foi feita Uma coluna IonPac CS12 (Dionex, 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac CG12A (Dionex, 50 x 4 mm) foram utilizadas com sistema de eluição isocrático com H_2SO_4 13,5 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min^{-1} e volume de injeção variados (15 a 200 μL). A presença de ferro nos extratos foi determinada por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Varian AA55.

Para as determinações de pH dos extratos aquosos foi utilizado um medidor de pH da Digimed (modelo DM-20) e para condutividade um condutivímetro Digimed (modelo DM-31).

2.2. Peroxidação da Matéria Orgânica

Amostras de carvão pesando 1.000 g foram tratadas com 200 mL de H₂O₂ 30%, Merck, (ensaios 1 e 2). Para melhor entendimento do processo, amostras controle foram utilizadas, adicionando-se água em substituição ao peróxido de hidrogênio (ensaio 3). Após cessar a reação inicial violenta e exotérmica, o sistema foi mantido em aquecimento a 80°C por 4 h. As amostras foram, então, submetidas à secagem (80°C), para posteriores análises.

Alternativamente, o procedimento foi conduzido com amostras de carvão pesando 1, 000 g, tratadas com três adições consecutivas de peróxido de hidrogênio 30%, mantendo o aquecimento de 80°C (ensaios 4 e 5), também foi feito controle com água (ensaio 6). 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 80°C para posteriores análises. Em ambos os procedimentos, foram monitorados o pH e a condutividade dos extratos aquosos, bem como coletadas alíquotas para determinação de cátions e ânions.

3. RESULTADOS

3.1 Análise Elementar e Imediata da Amostra Bruta de Carvão

A análise imediata aplicada à amostra de carvão bruta da camada Barro Branco Forro da jazida de Santa Catarina está apresentada na Tabela I. Os resultados confirmam as características esperadas para esse tipo de carvão, com altos teores de cinzas e baixos teores de carbono. Esses parâmetros correspondem a valores característicos de carvões brasileiros que apresentam grau de carbonificação intermediários e presença de quantidades significativas de matéria mineral. A Tabela II apresenta os resultados da análise elementar da amostra bruta. Segundo resultados apresentados por Kalkreuth et al. (2006), a análise elementar de vinte e uma amostras de carvões provenientes das minas de Candiota, Leão-Butiá e Santa Terezinha, apresentaram uma média, em base como recebida, de carbono de 33,39%, hidrogênio de 3,47% e nitrogênio de 0,61% e teor de cinzas de 42,71%.

Tabela I. Análises imediatas e elementares da amostra de carvão da camada Barro Brancos Forro da Jazida Catarinense.

Amostra Bruta	Umidade (%)	Cinzas (% b.s.) ^a	Matéria Volátil (% b.s.)	Carbono Fixo (% db) ^b	C% (b.s.)	H% (b.s.)	N% (b.s.)	S% (b.s.)	O ^b % (b.s.)
Barro Branco	1,18	46,03	22,03	31,94	42,82	3,02	0,69	6,46	0,99

a b.s. – base seca; b – valor calculado por diferença

Os resultados das análises das diferentes formas de enxofre, apresentados na Tabela III, mostram que o enxofre pirítico é a forma predominante (92%) na amostra bruta de carvão em estudo.

Tabela II. Resultados de determinação dos teores das formas de enxofre para a amostra de carvão bruta da camada barro branco.

Formas de Enxofre	Teor (%)
Pirítico	5,94
Sulfático	0,40
Orgânico	0,12
Total	6,46

3.2. Peroxidação da Matéria Orgânica

Os resultados da análise elementar do carvão antes e após tratamento com 200 mL de H₂O₂ 30% (ensaio 1 e 2) e 200 mL de água (ensaio 3) mostram que a adição de uma única dose de H₂O₂ não foi suficiente para a mineralização da matéria carbonosa, observando-se uma redução de apenas 1,2% nos teores de carbono.

Já os resultados da análise de cátions e de ânions presentes nos extratos aquosos obtidos no processo, estão apresentados na Tabela III e sugerem que o peróxido adicionado foi consumido, principalmente, na oxidação da pirita, evidenciado pela elevada concentração de ferro e pelo aumento da concentração de sulfato.

Tabela III. Concentração dos cátions e sulfato presentes na fase aquosa de carvão de camada Barro Branco Forro após tratamento com uma adição de H_2O_2 (ensaio 1 e 2) e H_2O (ensaio 3).

Ensaio	m (g) b.s.	pH	Condutividade mS/cm	[Na ⁺] mg/g	[NH ₄ ⁺] mg/g	[K ⁺] mg/g	[Mg ²⁺] mg/g	[Ca ²⁺] mg/g	[Fe] mg/g	[SO ₄ ²⁻] mg/g
1	0,9981	1,85	5,26	0,66	0,71	0,13	0,09	3,60	29,91	127,41
2	1,0036	1,75	7,26	0,95	0,88	0,15	0,11	4,30	28,49	
3	1,0236	3,03	3,63	0,11	0,04	0,19	0,08	3,24	3,78	16,23

Os resultados mostraram que o processo de peroxidação transforma parte da matéria mineral de forma mais acentuada do que a água. Considerando que a análise de ferro presente na fase aquosa talvez reflita o percentual de enxofre pirítico que sofreu oxidação (3,19%), observamos que em média 54% do peróxido adicionado foram consumidos para a transformação da pirita e não para a oxidação da matéria orgânica como desejado. Observa-se que com a peroxidação o meio torna-se mais ácido (pH \approx 1,80) quando comparado às medidas de pH realizadas no ensaio com água (pH = 3,03).

Os resultados do processo de peroxidação, aplicado as amostras sendo tratada com três adições de 200 mL de H_2O_2 30% (ensaios 4 e 5) e três adições de 200 mL de água (ensaio 6) são apresentados a seguir. Os resultados obtidos da análise elementar das amostras tratadas estão apresentados nas Tabelas IV.

Tabela IV. Análises elementares para amostra bruta de carvão da camada barro branco forro da Jazida Catarinense após a adição de 3 volumes de 200 mL de H_2O_2 30% (ensaio 4 e 5) e 200 mL de H_2O .

Ensaio	%C (b.s.)	% H (b.s.)	%N (b.s.)
4	27,21	1,85	0,85
5	26,11	1,85	0,85
6	42,73	2,32	0,68

b.s. base seca

Os resultados mostram que com a adição de três porções de peróxido a oxidação da matéria orgânica foi mais efetiva reduzindo em 38% o teor de carbono.

Os resultados dos teores de ferro presentes nos extratos aquosos mostraram que ocorre uma diminuição na sua concentração à medida que novas adições de peróxido são realizadas, sugerindo que ocorre uma precipitação do ferro presente ou uma adsorção na superfície do sólido presente. Os resultados dos teores de ferro nos extratos aquosos em função do aumento da adição de peróxido de hidrogênio estão apresentados na Figura 1.

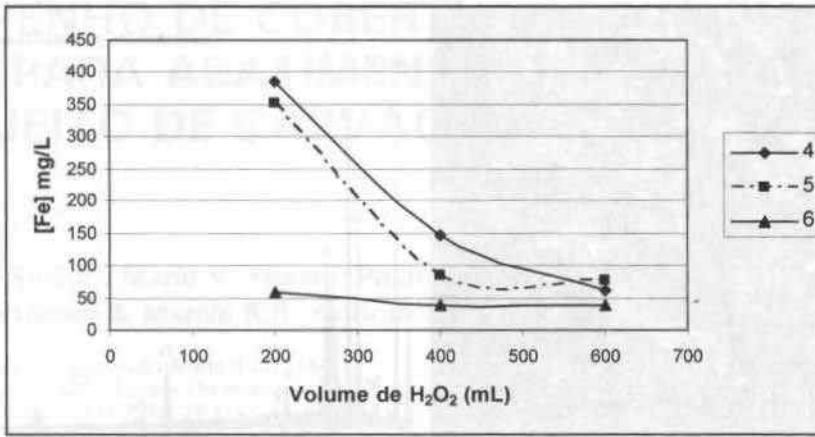


Figura 1. Concentração de ferro nos extratos aquosos após adição de peróxido de hidrogênio (ensaios 4 e 5) e água (ensaio 6) à amostra de carvão da camada barro branco forro.

Os resultados de teores de sulfato presentes nos extratos aquosos em ambos os procedimentos indicam um aumento de mais de nove vezes na sua concentração quando a amostra é tratada com peróxido, provavelmente em grande parte devido à oxidação do dissulfeto (enxofre piritico) a sulfato. Já o ensaio com água apresentam um aumento médio de 1% na concentração de sulfato.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados da análise por MEV-EDS, da amostra bruta de carvão e das amostras resultantes dos ensaios 2 e 4, respectivamente. Percebe-se que o tratamento com H₂O₂ acarreta em uma modificação na superfície da partícula, tornando-a mais porosa.

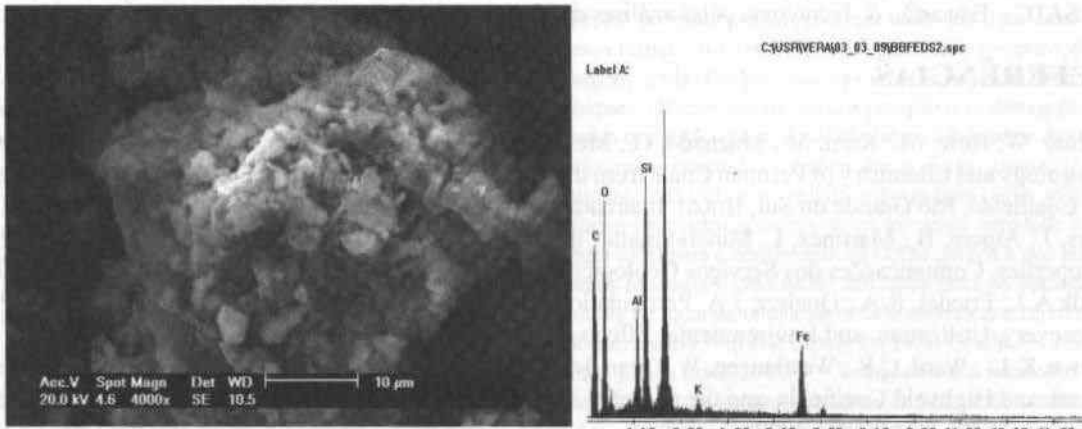


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura de uma partícula da amostra bruta de carvão e seu Espectro de Energia Dispersiva.

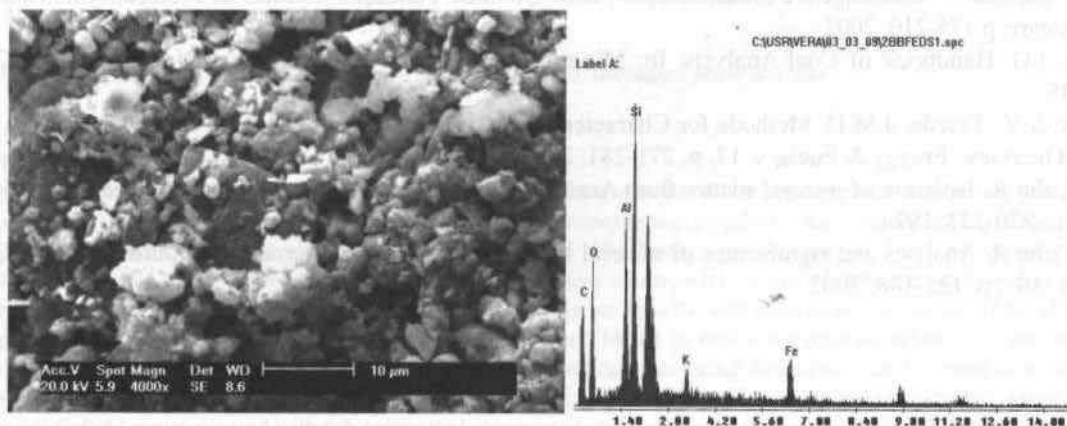


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura de carvão tratado com H₂O₂ 30% (ensaio 2) e seu Espectro de Energia.

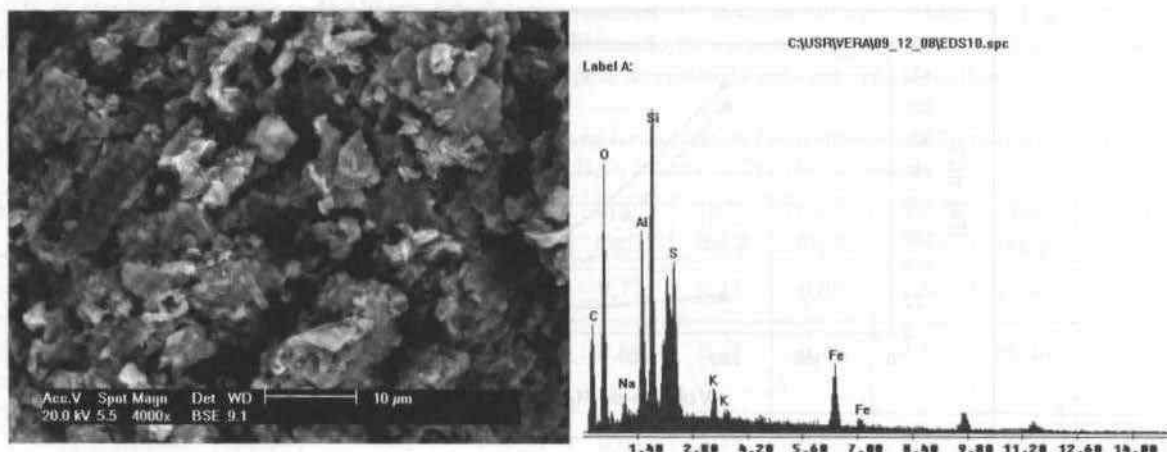


Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura de carvão tratado com H_2O_2 30% (ensaio 4) e seu Espectro de Energia.

4. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares, para a amostra de carvão em estudo, indicam que o processo de peroxidação da matéria carbonosa é lento e que grande parte do H_2O_2 30% adicionado é utilizado na oxidação da pirita. A técnica apresenta algumas limitações, mas em muitas situações pode ser usada como uma alternativa para isolar e caracterizar a matéria mineral de carvões brasileiros.

4.1. Agradecimento

A SATC – Educação & Tecnologia pelas análises das formas de enxofre realizadas na amostra bruta de carvão

5. REFERÊNCIAS

- 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: I. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology* v. 68, p. 79–116, 2006.
- 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.
- 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.
- 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; 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.
- Sánchez, Josete C.D. Fernandes, I.D. ; Mergel, N.M.D. Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização. Capítulo 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, p.175-210, 2002.
- Speight, J.G. Handbook of Coal Analysis. In: Mineral Matter.. John Wiley & Sons, New Jersey,. p.92-109, 2005.
- 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. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology* v. 50, , p. 135-168, 2002.