

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TRAÇO NO CARVÃO DE LEÃO, RS

M. Pires¹, E.C. Teixeira²

1. PPGEMM - Programa Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais / UFRGS

2. FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental, RS

ABSTRACT

The present work consists of characterizing geochemically the trace elements present in the Leão coal, with the objective of evaluating their possible emissions from the power station Jacuf I (350 MW), Rio Grande do Sul. This study includes the determination of the concentration of these elements and their association in coal. Among all the studied elements, the As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb and Zn showed high concentration in the mineral sulphide compounds and secondary associations in the organic and non-sulphide fractions. The elements Co, Ni, Mn and V, in their turn, showed a preferential level of association with the inorganic fraction and lower concentration in the organic fraction.

From the studied associations of trace elements in coal, we suggest that those elements, associated with the sulphide and organic fractions (As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb and Zn), present probably a higher volatility and enrichment tendency in the fly ash derived from the combustion of Leão Coal.

RESUMO

Este trabalho consiste em caracterizar geoquimicamente os elementos traço presentes no carvão de Leão para avaliar as suas possíveis emissões pela usina Termoeletrica de Jacuf I (350 MW), Rio Grande do Sul. Isto envolve a determinação da concentração e associação destes elementos no carvão. Entre os elementos estudados, As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn mostraram altas concentrações na fração sulfeto e associações secundárias nas frações orgânicas e não sulfetos. Os elementos Co, Ni, Mn e V apresentam-se associados, preferencialmente, à fração inorgânica e com concentrações mais baixas na fração orgânica.

A partir das associações nos elementos traço estudados no carvão, sugere-se que os elementos associados às frações sulfeto e orgânica (As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn) apresentam, provavelmente, maior tendência a volatilidade e enriquecimento nas cinzas volantes provenientes da combustão do carvão de Leão.

INTRODUÇÃO

No carvão estão presentes praticamente todos os elementos da tabela periódica, ora nos minerais, ora na matéria orgânica, ou em ambos, dependendo de suas propriedades e do processo físico-químico desenvolvido antes ou após a maturação do carvão. Os elementos maiores Al, Fe, Ca, Ti, Mg, K, etc. são encontrados na fração mineral do carvão, enquanto que os elementos traço Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co, etc. estão associados a espécies minerais e/ou à fração orgânica do carvão. Os elementos traço associados à fração mineral podem ser classificados como litofílicos, como aqueles que ocorrem nos minerais aluminossilicatos (Ba, Mn, etc.), e como calcófilos, aqueles que ocorrem associados aos sulfetos (Cu, Zn, Cd, Hg, etc.).

Swanson et al. (1976) mostraram uma relação entre a concentração dos elementos traço e o conteúdo de enxofre de carvões de diferentes "ranks". Enquanto certos elementos traço (Cd, Zn, Pb, As, Hg) são dependentes do aumento do teor de enxofre, outros (B, Ba, Cu, V, etc.) eram mais influenciados pelo "rank".

O conhecimento da distribuição e a

concentração dos elementos traço nas frações orgânica e inorgânica são importantes do ponto de vista ambiental, pois permitem prever o comportamento desses durante a queima do carvão. Este comportamento está relacionado com a volatilidade e o enriquecimento dos elementos traço na superfície das partículas de cinzas.

É importante salientar que o enriquecimento dos elementos traço nas cinzas é também função do tamanho das partículas. Sendo assim, certos elementos se enriquecem em função inversa do tamanho de partícula, enquanto que outros não possuem dependência da concentração com o diâmetro das cinzas volantes. Davison et al. (1974) e Natusch et al. (1974) explicam este enriquecimento pelo mecanismo de volatilização - condensação. Isto traduz uma concentração mais elevada dos elementos traço nas cinzas volantes emitidas à atmosfera que nas cinzas volantes captadas pelos equipamentos de controle e nas cinzas pesadas.

A emissão dos elementos traço à atmosfera é função de sua associação nas diferentes frações que compõem o carvão.

Assim, os elementos traço associados à fração orgânica e à fração mineral sulfetada são conhecidos por serem volatilizados durante a combustão do carvão, enquanto naqueles associados aos minerais aluminossilicatos provavelmente não ocorre este tipo de mecanismo.

É importante assinalar que a associação dos elementos traço na matéria orgânica e na matéria mineral define a afinidade orgânica e inorgânica destes no carvão.

Vários estudos relativos à concentração e à distribuição dos elementos traço nas frações que constituem o carvão foram realizados. Goldschmidt (1954) postulou a presença de V, Mo, Ni como complexos organo-metálicos e identificou os elementos associados à matéria mineral do carvão. Nichols (1968) propôs um método qualitativo para determinar afinidade de um elemento na fração orgânica ou inorgânica do carvão. Gluskoker (1974) desenvolveu um método empírico para determinar um índice de afinidade orgânica dos elementos traço com a matéria carvão.

No Brasil, alguns estudos (Azambuja, 1978; Fidler, 1987; Sanchez et al., 1982; Silva Filho, 1989) na área de geoquímica do carvão do RS já foram realizados. Empregando o método de Nichols, foi analisada a associação de alguns elementos traço com as frações que compõem o carvão (orgânica e inorgânica). Recentemente, Solari et al. (1989) propuseram um modelo de distribuição dos elementos traço no carvão, que permitiu calcular suas concentrações parciais nas frações orgânica e inorgânica. Este modelo foi testado para carvões brasileiros (Candiota) e americanos com bons resultados. Entretanto, os autores verificaram que o modelo não servia para elementos com alta afinidade inorgânica. Então estes mesmos autores (Solari & Pires, 1989) propuseram a verificação do mesmo modelo, mas dividindo a fração mineral em sulfetada e não sulfetada (carbonatos, aluminossilicatos, etc.), obtendo também bons resultados.

Como foi visto, o estudo da associação dos elementos traço às frações inorgânica (não volátil) e orgânica (volátil) do carvão já foi objeto de um certo número de trabalhos, devido a sua periculosidade em relação ao meio ambiente na combustão do carvão. Entretanto, este tipo de associação às vezes não define bem a volatilidade de certos elementos, devido à sua associação à fração mineral sulfeto.

Com a finalidade de avaliar o impacto que a Usina Jacuf I poderá acarretar ao meio ambiente pela emissão de elementos traço, efetuou-se um estudo da concentração e da associação destes elementos nas frações orgânica, sulfeto e não sulfeto do carvão de Leão, considerando o fato de que este será queimado por esta Termoelétrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem

A Usina Jacuf I, provavelmente, consumirá dois tipos de carvões, o da mina do Leão em maior parte (cerca de 70%) e o de outra mina (cerca de 30%), ainda não definida. Em função disto realizou-se este estudo com o carvão de Leão, no qual as amostras foram coletadas pela CRM diretamente da correia transportadora que leva o carvão lavado do Jigue ao silo de armazenamento, segundo a norma NBR 8291/1983. Estas amostras foram então reunidas e a amostra global obtida foi quarteada até aproximadamente 100 kg. A seguir, as amostras foram trazidas ao Laboratório de Tecnologia Mineral/UFRGS, onde foi realizado o quarteamento manual (3 kg) e a diminuição granulométrica da amostra até a obtenção de partículas menores que 37 micras (Pires, 1990).

Metodologia

As determinações de cinzas e de matéria mineral foram realizadas segundo a norma ABNT-MB-15 e o método proposto por Alpern et al. (1984), respectivamente. A análise do enxofre total e pirítico foi feita conforme as normas ISO 334-1975(E) e ISO 157-1975(E), respectivamente. O enxofre orgânico foi determinado por diferença e o sulfático não foi considerado, devido seu baixo teor nos carvões brasileiros (Brasil, 1987). O teor de sulfetos (Ws), utilizado no modelo proposto por Solari & Pires (1989), foi estimado a partir de enxofre pirítico, predominante nos carvões brasileiros, pela relação $FeS_2 = 1,9 S$, baseado nas massas destas espécies (Raask, 1985).

A descrição detalhada do método de extração oleosa encontra-se na referência Pires & Solari (1988). Foram realizadas extrações sequenciais do carvão, obtendo-se frações ricas em matéria orgânica na fase oleosa e frações ricas em matéria mine-

ral na fase aquosa.

As análises químicas que incluíam a concentração dos elementos traço As, V, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Mo, Cd e Co foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica nos Laboratórios do Departamento do Meio Ambiente/SSMA e no Centro de Ecologia da UFRGS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados em termos de teores de cinzas e teores de enxofre da separação das frações orgânica e inorgânica do carvão são mostrados na Tabela 1. Observa-se frações ricas em matéria mineral e com razoá-

vel teor em matéria carbonosa. A não obtenção de uma fração mais rica em matéria orgânica deve-se, provavelmente, à matéria mineral disseminada nesta fração, a qual é extraída junto com o carvão. Quanto ao teor de enxofre, observa-se uma diminuição com o aumento do teor de cinzas (Tabela 1). Isto pode ser explicado pelo fato do enxofre pirítico ter sido extraído com a matéria orgânica, tanto pela sua hidrofobicidade natural como pela suas inclusões na matéria carbonosa.

A Tabela 2 mostra os resultados de concentração dos elementos traço determinados no carvão de alimentação e nas frações obtidas na extração oleosa. Nestes re-

Tabela 1 – Caracterização das amostras obtidas por extração oleosa do carvão de Leão.

Amostra	Cinzas	Matéria mineral	Pirítico	Enxofre Orgânico	Total
		%			
1	17,15	18,5	0,24	0,37	0,61
2	20,37	22,12	0,25	0,35	0,59
3	43,24	48,48	0,35	0,14	0,54
4*	52,75	59,3	0,31	0,12	0,43
5	71,49	78,24	0,24	0,07	0,31
6	78,74	87,22	0,22	0,05	0,27
7	84,37	92,69	0,17	0,04	0,21
8	87,12	97,52	0,11	0,03	0,14

* amostra de alimentação

Tabela 2 – Concentração dos elementos traço nas amostras obtidas por extração oleosa do carvão de Leão (ppm).

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Elementos								
As	14,6	3,2	9,8	12,3	8,3	4,1	3,2	3,1
Cd	0,20	0,21	0,25	0,22	0,17	0,12	0,10	0,11
Co	10,9	11,1	11,0	11,5	11,8	13,6	11,7	13,3
Cr	31,8	31,5	34,0	35,5	35,7	35,8	37,0	35,4
Cu	66,0	63,4	58,0	40,2	35,7	35,0	24,0	15,3
Mo	2,2	2,6	2,8	2,6	2,3	2,2	2,0	2,0
Mn	38,4	35,3	54,8	52,1	62,8	53,6	57,7	39,4
Ni	24,7	27,2	26,9	26,9	23,4	31,9	24,6	31,5
Pb	6,2	6,0	9,4	7,9	7,6	7,4	6,8	5,2
V	86,7	68,1	69,6	85,6	117,5	149,6	124,7	119,5
Zn	55,6	54,1	53,8	49,9	51,9	76,6	49,2	47,7

sultados, aplicou-se o modelo de distribuição geoquímica proposto por Solari & Pires (1989), onde se obteve as concentrações parciais dos elementos traço nas frações orgânica, sulfeto e não sulfeto (Tabela 3). Entretanto, certos elementos traço (Co, Mn, Ni e V) não se ajustaram bem a este modelo, pelo baixo coeficiente de correlação, sendo então aplicado a estes elementos a versão mais simples do modelo proposto por Solari et al. (1989).

Através dos resultados obtidos de concentrações parciais (Tabela 3), verifica-se que certos elementos traço As, Cu e Cd apresentam uma distribuição similar. Estes elementos estão, preferencialmente, concentrados na fração sulfeto, seguido da fração orgânica e em baixas concentrações na fração não sulfetada. Estes resultados confirmam os dados de literatura (Raask, 1985) que indicam a presença importante destes elementos associados aos sulfetos, sendo classificados como elementos calcófilos. O As tem sido identificado em diversos carvões na forma de arsenopirita ($\text{FeS}_2 \text{ FeAs}_2$), enquanto que o Cd ocorre freqüentemente associado ao Zn no mineral esfalerita (Raask, 1985). Quanto ao Cu, reporta-se sua presença nos sulfetos na forma de calcopirita e na matéria orgânica (Raask, 1985). Azambuja (1978), estudando o carvão Leão, mostrou que o Cu apresenta comportamento calcófilico e também se en-

contra associado à matéria orgânica.

Os elementos Cr, Mo e Zn apresentam alta concentração no mineral sulfeto e concentrações mais baixas, e, praticamente na mesma proporção, nas frações orgânica e não sulfeto. Korolev (1957, 1958) tem sugerido que a presença de Mo na fração sulfeto provém da coprecipitação dos sulfetos Fe/Mo ($\text{FeS}_2/\text{MoS}_3$) na matéria mineral do carvão. O Zn tem sido identificado em diversos carvões na forma de esfalerita. Por outro lado, o Cr tem sido identificado geralmente associado à matéria orgânica. O'Gormann & Walker (1972) mostraram um aumento proporcional da concentração do Cr com o "rank" de carvões americanos.

O Pb se concentra, praticamente, no mineral sulfeto, com baixas concentrações nas frações orgânica e não sulfeto.

Quanto aos elementos aos quais foi aplicada a versão mais simples do modelo proposto por Solari et al. (1989), verificou-se uma distribuição similar para o V e Mn, com concentrações mais significativas na matéria mineral e concentrações similares nas duas frações (orgânica e inorgânica) para o Co e Ni. Estes resultados confirmam os dados de literatura que mostram a associação destes elementos à fração mineral, onde o Co se encontra presente nos sulfetos enquanto que o Mn está geralmente associado aos carbonatos (Raask, 1985). Por outro lado, o V está associado tanto aos

Tabela 3 - Concentrações parciais dos elementos traço no carvão de Leão (ppm).

Elementos traço	Concentração				
	Co	Cs	Cns	R	F
As	15,3	624,0	1,2	0,900	18
Cd	0,10	29,85	0,02	0,912	26
Co	10,2	-	12,2	0,99	>200
Cr	28,2	844,6	34,5	0,907	24
Cu	62,9	3522,2	9,4	0,957	56
Mo	1,6	217	1,4	0,849	14
Mn	33,9	-	62,4	0,969	94
Ni	26,4	-	29,2	0,994	>200
Pb	0,6	1198,5	2,9	0,923	30
V	71,3	-	122,0	0,956	64
Zn	55,7	855,3	46,4	0,865	11

Co: concentração na fração orgânica; Cs: concentração na fração sulfeto; Cns: concentração na fração não sulfeto (Cns = CI: = concentração na fração inorgânica para os elementos em que foi aplicado o modelo mais simples); R: coeficiente de correlação simples ou múltipla; F: teste de significância da regressão.

argilominerais como à matéria orgânica (Azambuja, 1978). Certos autores (Azambuja, 1978; Fidler, 1987; Raask, 1985) têm mostrado a presença do Ni na matéria mineral, tanto associados aos sulfetos, como aos argilominerais.

Verifica-se pelos resultados obtidos (Tabela 3) uma certa concordância com os dados reportados por Fidler (1987) no estudo da associação orgânica e inorgânica no carvão de Candiota. Segundo este autor, os elementos Cu, Pb, Zn e Mn encontram-se associados predominante na fração inorgânica, enquanto o Co e Ni estão associados, parcialmente, nas duas frações (orgânica e inorgânica). Por outro lado, este mesmo autor sugere para o V associação predominante na fração orgânica e para o Cr concentração similar nas frações orgânica e inorgânica, o que difere dos dados mostrados na Tabela 3. Isto deve-se, provavelmente, aos diferentes tipos de carvões estudados, Leão e Candiota.

Baseando-se na correlação realizada por Coles et al. (1975) entre a associação geoquímica e a volatilidade dos elementos traço na combustão do carvão, sugere-se que o As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn, associados às frações sulfeto e orgânica, têm uma tendência a se volatilizarem em proporções elevadas na combustão do carvão. Por outro lado, para os elementos Co, V, Mn e Ni, em que foi aplicado o modelo mais simples, seus resultados podem estar subestimados devido à associação parcial destes elementos à fração inorgânica (não volátil). Dados de literatura (Coles et al., 1975; Raask, 1985) têm mostrado que o Co e Ni encontram-se associados ao sulfeto, apresentando uma tendência a se volatilizarem na combustão do carvão.

CONCLUSÕES

Os distintos resultados obtidos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. Os elementos As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn apresentam-se associados às frações sulfeto e orgânica. Por outro lado, os elementos Co, Mn, Ni e V encontram-se associados, preferencialmente, à fração inorgânica.
2. A associação à fração sulfeto e à fração orgânica dos elementos traço indica provavelmente uma volatilidade importante para o As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn, seguido de um enriquecimento destes elementos nas partículas mais finas durante a queima do carvão.
3. A alta quantidade de cinzas volantes que será gerada pela Usina Jacuf I e a emissão destas à atmosfera em proporções elevadas (cerca de 7200 t/a), que somado ao fato do comportamento da região onde esta Termoelétrica será instalada, torna necessária a utilização de precipitadores eletrostáticos altamente eficientes na coleta deste material (mínimo 99,9%).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jorge Rubio pela revisão do trabalho. Ao Laboratório de Tecnologia Mineral pelo consentimento da realização do trabalho neste recinto. A Fundação Estadual de Proteção Ambiental pelo apoio à realização do trabalho e pelas diversas análises realizadas no Laboratório. Agradecimentos especiais ao CNPq e FAPERGS pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALPERN, B., NAHUYS, J., MARTINEZ, L. (1984) Mineral matter in ashy and non-washable coals-its influence on chemical properties. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, **70**(2): 299-317.
- AZAMBUJA, D. (1978) Estudo da associação dos elementos traço com a fração orgânica e inorgânica do carvão de Leão. Dissertação de mestrado, PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre.
- BRASIL - Departamento Nacional da Produção Mineral (1987) Perfil analítico do carvão. Porto Alegre, Boletim 6.
- COLES, D.G.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M. (1975) Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.*, **13**(4): 455-459.
- DAVISON, R.S.; NATUSCH, D.F.S.; WALLACE, J.R.; EVANS JR., C.A. (1974) Trace elements in fly ash: dependence of concentration on particle size. *Environ. Sci. Technol.*, **8**: 1107-1113.
- FIDLER, H.F. (1987) Caracterização do carvão de Candiota e implicações ambientais do seu processamento. Dissertação de mestrado, PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre.

- GLUSKOKER, M.J. (1974) Occurrence and contribution of potentially volatile trace elements in coal, a final report. Urbana, II., Illinois State Geological Survey, circular, 499.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954) Geochemistry. A. Muir (ed.), Oxford Press, UK.
- KOROLEV, D.F. (1957) Some peculiarities in the distribution of molybdenum in rocks Bylymskii coal deposit. *Geokhimiya*, 420p.
- KOROLEV, D.F. (1958) Role of iron sulphides in the process of accumulating molybdenum in sedimentary rocks of the reduction zone. *Geokhimiya*, 359.
- NATUSCH, R.S.; WALLACE, J.R.; EVANS, C.A. (1974) Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particle. *Science*, **183**(121): 202-204.
- NICHOLS, B.D. (1968) The geochemistry of coal bearing strata. In: D. Murchison & T. Stanley Weston (eds.), *Col and coal bearing strata*. Edinburg, Oliver and Boyd, p.269-307.
- O'GORMANN, J.V. & WALKER, P.L. (1972) Mineral matter and trace elements in U.S. coals. Dept. Interior office of coal Res. and Dev., report No. 61, Washington, USA.
- PIRES, M. (1990) Caracterização e modelamento das emissões atmosféricas da usina termoeletrica Jacuf I. Dissertação de mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre.
- PIRES, M. & SOLARI, J.A. (1988) Ultrafine coal beneficiation by liquid-liquid extraction. In: *Symposium on the Production and Processing of Fine Particles*, Montreal, 28-31.
- RAASK, E. (1985) The mode occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Science*, **11**: 97-118.
- SANCHEZ, J.C.D.; GOMES, A.J.P.; PINTAUDE, D.A. (1982) Alguns elementos traços nos carvões de Candiota, RS, área Hulha Negra e Seival. An... 32º Congr. Bras. Geol. Salvador, **3**: 1170-1182.
- SILVA FILHO, B.C. (1989) Elementos traço nos carvões e rochas sedimentares associadas na Bacia de Morungava, RS: comportamento geoquímico e utilização para caracterização paleoambiental. *Estudos Tecnológicos*, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, **8**(12): 145-194.
- SOLARI, J.A. & PIRES, M. (1989) Aplicação de um modelo teórico de distribuição de elementos traço no carvão. An... 2º Congr. Bras. Carvão, Porto Alegre, **1**: 694-707.
- SOLARI, J.A.; FIDLER, H.F.; SCHNEIDER, C.L. (1989) Modelling of the distribution of trace elements in coal. *Fuel*, **68**(4): 536-539.
- SWANSON, V.E.; MEDLIN, J.H.; HATCH, J.R.; COLEMAN, S.L.; WOOD, G.H.; WOODRUFF, S.D.; HILDERBRAND, R.D. (1976) Collection chemical analysis and evaluation of coal samples. U.S. Dept. Int. Geol. Surv., Open File Report, Washington, 76-468.