

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

MATTHEW THOMAS BROWN

Caracterização Petrológica e Química dos Carvões utilizados em Usinas
Termelétricas Brasileiras e as Cinzas geradas no processo de
Combustão

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para
obtenção do Título de Mestre em Geociências. Programa de Pós
Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do
Sul.

ORIENTADOR: Prof. Dr Wolfgang Kalkreuth

CO – ORIENTADOR: Prof^a. Dr Ruth Hinrichs

COMISSÃO EXAMINADORA: Prof. Dr. Eduardo Osório

Prof. Dr. Carlos Sampaio

Prof. Dr. Marcos Antonio Zen Vasconcellos

Porto Alegre, 2011

Brown, Matthew Thomas

Caracterização Petrológica e Química dos Carvões utilizados em Usinas Termelétricas Brasileiras e as Cinzas geradas no processo de Combustão. / Matthew Thomas Brown. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2011.

[100 f]. il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientador: Prof. Dr Wolfgang Kalkreuth

Co – orientador: Prof^a. Dr Ruth Hinrichs

1. Usina Termelétrica. 2. Carvão. 3. Cinza Micro-Raman I. Wolfgang Kalkreuth, Wolfgang. II. Hinrichs, Ruth. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade de estudar.

Ao Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth por sua orientação e oportunidade de aprendizado.

As usinas termoelétricas de Candiota, Charqueadas, São Jerônimo e Jorge Lacerda, por sua colaboração no projeto e acesso para coletar as amostras de carvão e cinzas.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Difractometria de raios-X, Instituto de Geociências da UFRGS pela realização das análises de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM do Centro de Tecnologia da UFRGS – CT pela realização das análises de elementar.

Ao Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS pela realização das análises de micro-Raman.

Ao Laboratório de Análise do Solo da Faculdade de Agronomia UFRGS pela análise de carbono total.

A Prof^a. Ruth Hinrichs por suas várias horas de ajuda corrigindo meu português e formatações.

À minha família, por todo o suporte durante esse tempo, saudade de todos vocês.

À Aline, que é minha pessoa favorita no Brasil, eu não poderia ter feito isso sem você.

Ao Edu e a Zinha, por ter me recebido na sua casa, sem vocês eu não teria feito essa viagem.

A todos os meus amigos e colegas que me ajudaram no projeto e na vida, durante esses dois anos e meio.

RESUMO

Neste estudo, amostras de carvão (*feed coal*), cinzas pesadas e cinzas leves, amostradas pelo intervalo de 3 a 4 meses no período um ano, de usinas termelétricas localizadas no sul do Brasil (Candiota (RS), Charqueadas (RS), São Jerônimo (RS) e Jorge Lacerda (SC)) foram analisadas e comparadas. As amostras de carvão foram caracterizadas pela análise petrológica (reflectância da vitrinita e análise macerais), análise química (imediate e elementar), determinação do poder calorífico, difração de raios X e espectrometria micro-Raman. As amostras de cinzas pesadas e leves foram analisadas por difração de Raios X, carbono total (CT) e métodos petrológicos. A análise de reflectância da vitrinita mostrou que os carvões utilizados em usinas termelétrica do Rio Grande do Sul têm um *rank* subbetuminoso, enquanto o carvão de Jorge Lacerda (SC) é composto de uma mistura de carvões com níveis de *rank* que variaram de subbetuminoso até meta-antracita, mas que são predominantes de betuminoso alto volátil. A análise de macerais mostrou que vitrinita e inertinita foram os grupos de macerais predominantes em todas as amostras de carvão. As misturas de carvão de Jorge Lacerda são caracterizadas pelas diferentes populações de vitrinita, turfa e coque de petróleo. A análise imediata mostrou que todos os carvões têm elevado teor de cinzas, com valores médios de: 49% (p/p) para Candiota, 47,6% (p/p) para Charqueadas, 38,9% (p/p) para São Jerônimo e 40,5% (p/p) para Jorge Lacerda. A análise elementar apresentou valores médios de enxofre de: 1,4% (p/p) para carvões de Candiota, 0,9% (p/p) de Charqueadas, 0,7% (p/p) de São Jerônimo e 2,0% (p/p) de Jorge Lacerda. Os valores médios de poder calorífico foram: 2928 cal/g para Candiota, 3156 cal/g para Charqueadas, 3834 cal/g para São Jerônimo e 4510 cal/g para Jorge Lacerda. A matéria mineral determinada pela difração de raios X consistiu principalmente de quartzo e caolinita. A matéria mineral das cinzas pesadas e leves, determinada por difração de raios X, consistiu predominantemente de quartzo e mulita. Os valores médios do CT nas cinzas pesadas e leves foi: 0,66 e 0,35% (p/p) para Candiota, 10,11 e 1,17% (p/p) para Charqueadas, 16,97 e 9,34% (p/p) para São Jerônimo e 2,47 e 0,99% (p/p) para Jorge Lacerda respectivamente. A composição da matéria mineral das amostras de cinzas consistiu na sua maioria de vidro e esferas de espinélio. *Crassisphere* e *crassinetworks*, derivados de vitrinita, foram as partículas de *char* mais comuns observadas nas amostras de cinzas, bem como partículas de *mixed dense* e *solid/fusinoid*, derivadas de macerais de inertinita. Espectrometria micro-Raman foi utilizada para observar diferenças entre os grupos de macerais das amostras de carvão neste estudo e entre vitrinitas de carvões com *rank* diferentes. Os espectros Raman da vitrinita e inertinita foram semelhantes, porém a vitrinita

apresentava maior deslocamento Raman do pico – D e o pico – G apresentava uma largura maior. O espectro obtido para liptinita consistiu de alta fluorescência, sem picos significativos. Em relação o *rank* de carvão, as larguras dos picos G e D tornaram-se menores com aumento da reflectância da vitrinita.

Palavras-chave: Usinas Termelétrica. Carvão. Cinza Micro-Raman

ABSTRACT

In this study feed coal, bottom ash and fly ash from coal-burning power plants located in southern Brazil (Candiota (RS), Charqueadas (RS), São Jerônimo (RS) and Jorge Lacerda (SC)) were collected in intervals of three to four months over a period of one a period of one year and analyzed by petrological and chemical methods. Analyses on the feed coal samples included the following: petrological (vitrinite reflectance and maceral analysis) chemical (proximate and ultimate analyses, determination of calorific values) and mineralogical (X-ray diffraction and Raman micro-spectrometry). Analyses on bottom and fly ash samples included X-ray diffraction, total carbon (TC) and petrological methods. The petrological analyses showed that the coals from Rio Grande do Sul have a *rank* of: subbituminous, while the coal from Jorge Lacerda is composed of a blend of coals with *rank* levels that ranged from subbituminous to meta-anthracite, with a predominance of high volatile bituminous coal. The maceral analysis showed that vitrinite and inertinite were the dominant maceral groups in the coals. The coal blends from Jorge Lacerda were composed of different vitrinite populations and also included peat and petroleum coke. The proximate analysis showed that the coals have high ash content, with average values of: 49.0% wt. for Candiota, 47.6% wt. for Charqueadas, 38.9% wt. for São Jerônimo and 40.5 for Jorge Lacerda. The ultimate analysis showed average sulfur values of: 1.4% wt. for Candiota, 0.9% wt. for Charqueadas, 0.7% wt. for São Jerônimo and 2.0% wt. for Jorge Lacerda. The average calorific values were: 2928 cal/g for Candiota, 3156 cal/g for Charqueadas, 3834 cal/g for São Jerônimo and 4510 cal/g for Jorge Lacerda. The mineral matter consisted of mainly quartz and kaolinite, as determined by X-ray diffraction. The mineral matter of the bottom ash and fly ash, as determined by X-ray diffraction, consisted predominately of quartz and mullite. The average values of the TC in the bottom ash and fly ash was determined to be: 0,66 wt.% and 0,35 wt.% for Candiota, 10,11 wt.% and 1,17 wt.% for Charqueadas, 16,97 wt.% and 9,34 wt.% for São Jerônimo and 2,47 wt.% and 0,99 wt.% for Jorge Lacerda respectively. The mineral matter of the ash samples consisted mostly of glass and spinel spheres. Crassisphere and crassinetworks, derived from vitrinite, were common char particles observed in the ash samples, as well as mixed dense and solid/fusinoid, particles derived from inertinite macerals. Ash samples from São Jerônimo contained several unburnt coal particles, while samples from Jorge Lacerda contained solid particles derived from petroleum coke. Raman spectrometry was used to characterize the coal samples in this study, with respect to the different maceral groups and changes in coal rank. The Raman spectra of vitrinite and inertinite were similar with the exception that vitrinite had higher D-

peak wave numbers and the G-peaks were wider. The spectrum obtained for liptinites consisted of a high background florescence, without significant peaks. With increasing coal rank, the widths of the G and D-peaks become smaller.

Keywords: Thermal Power Plants, Coal, Ash, Micro-Raman

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das jazidas de carvão nos estados Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná e localização das usinas termelétricas.	11
Figura 2: Esquema ilustrando a formação do carvão e as mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do <i>rank</i> . M.V.% - matéria volátil% (p/p), H% - hidrogênio% (p/p), O% -oxigênio% (p/p), C% -carbono% (p/p), R% -reflectância da vitrinita, PC - poder calorífico.	13
Figura 3: Sistema de classificação de <i>char</i> desenvolvido pelo Grupo de trabalho de combustão da ICCP (Lester et al., 2010).	20
Figura 4: Mapa mostrando a extensão da Bacia do Paraná, a geologia regional e linhas de contorno de isoespessura estratigráfica do preenchimento sedimentar (extraído de Milani et al., 1997).	25
Figura 5: Coluna estratigráfica da bacia do Paraná (Milani et al., 1994).	26
Figura 6: Diagrama mostrando o perfil do sul - sudoeste para o norte-nordeste de distribuição de veios de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Kalkreuth et al., 2010).	27
Figura 7: Diagrama de fluxo mostrando o processo de divisão amostras de carvão para as análises individuais.....	35
Figura 8: Histogramas hipotéticos de reflectância de um carvão com a distribuição unimodal (A) e de uma mistura de carvões com distribuição bimodal de reflectância (B).	37
Figura 9: Espectro micro-Raman característico de inertinita (amostra 08-104, São Jerônimo), mostrando os picos G e D, suas larguras à meia altura (FWHM) e suas posições	39
Figura 10: Diagrama da DRX com os símbolos utilizados na lei de Bragg (ver texto).	44
Figura 11: Difractogramas de raios X de: A. carvão (09-214) com quartzo, plagioclásio, caolinita e ilita e B. Cinzas leves (08-188) com quartzo, mulita e K-feldspato.....	45

Figura 12: Variação do <i>rank</i> dos carvões utilizados nas usinas termelétricas do RS (hachurado diagonal), e da usina termelétrica de SC (hachurado vertical) (adaptado de Taylor et al., 1998).	48
Figura 13: Histogramas da reflectância da vitrinita de <i>feed coals</i> de São Jerônimo (08-105), Candiota (09-213) e dois <i>feed coals</i> de Santa Catarina (08-173 e 09-267).	49
Figura 14: A. Micrografia óptica mostrando exemplos de macerais dentro do carvão utilizado na usina termelétrica Candiota (08-243); B. Mesma partícula, com excitação de luz azul, mostrando cutinita (liptinita). C. Partícula de carvão bruto da usina termelétrica Charqueadas (09-087). D. Partículas de carvão pulverizado (Jorge Lacerda, 09-121). E. Populações diferentes de vitrinita 1,2,3, no carvão da usina Jorge Lacerda (08-233). F. Coque de petróleo no carvão da usina termelétrica Jorge Lacerda (09-267). V-Vitrinita, I-Inertinita, L-Liptinita, P-Pirita, T=turfa. A barra de escala em todas as figuras é de 100 μm	51
Figura 15: Diagramas ternários mostrando a composição dos grupos de macerais de <i>feed coals</i> utilizados nas usinas termelétricas de São Jerônimo, Charqueadas, Candiota e Jorge Lacerda.	52
Figura 16: Variações percentuais das populações de vitrinita nas amostras do carvão utilizado na usina termelétrica de Jorge Lacerda nos quatro períodos de coleta.	54
Figura 17: Micrografias e espectros micro-Raman típicos dos grupos de macerais na amostra de carvão da usina termelétrica São Jerônimo (08-104, % Rrandom=0,48), (A) vitrinita, (B) inertinita e (C) liptinita. A barra de escala de todas as figuras é de 100 μm	55
Figura 18: (A) Agrupamento das vitrinitas e inertinitas quando seus parâmetros são colocados em gráficos de posição do pico-D contra a posição do pico-G; (B) Agrupamento quando o gráfico é da largura à meia altura do pico-G (FWHM) contra a posição do pico-G.	56
Figura 19: A) A correlação da largura do pico do pico-G contra a reflectância da vitrinita; B) A correlação da largura do pico- D com a reflectância da vitrinita.....	57
Figura 20: Figura mostrando o relação entre o poder calorífico e o teor de cinzas das amostras. CV - poder calorífico, cal/g – calorías por grama, bs- base seca.....	63

Figura 21: Relação entre o poder calorífico e o teor de carbono fixo das amostras. CV - poder calorífico, Cal/g – calorías por grama, b.s. – base seca.....	63
Figura 22: Variação no teor de CT das amostras de cinzas pesadas, durante os diferentes períodos de coleta.	66
Figura 23: Variação no teor de CT das amostras de cinzas leves, durante os diferentes períodos de coleta.	66
Figura 24: A <i>Char</i> carbonoso em matriz vítrea, cinzas pesadas, Candiota (09-111). B. Esferas de vidro com estruturas eutéticas (espinélio), cinzas leves, Candiota (09-110). C. <i>Crassisphere</i> , cinzas pesadas, Charqueadas (08-189). D. <i>Tenuinetwork</i> , cinzas leves, Charqueadas (08-239). E. Vitrinita com combustão incompleta, cinzas pesadas, São Jerônimo (08-106). F. <i>Char</i> derivado de fusinita, cinzas leves, São Jerônimo (09-215). G. <i>Tenuinetwork</i> , cinzas leves, Jorge Lacerda. (09-270) H. <i>Char</i> derivado de coque de petróleo, cinzas pesadas, Jorge Lacerda (09-119).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de grupos e subgrupos macerais criado pelo Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e Carvão (ICCP 1971, 1998, 2001).....	15
Tabela 2: Propriedades químicas de carvões térmicos brasileiros.....	30
Tabela 3: Datas de coleta das amostras de feed coal, cinzas leves e pesadas nas usinas.....	33
Tabela 4: As categorias utilizadas para distinguir entre as populações de carvão durante a análise de macerais das misturas de carvão da usina termelétrica de Jorge Lacerda.	38
Tabela 5: Teores extremos dos grupos de macerais sem matéria mineral em % (v/v)	52
Tabela 6: Resultados médios das análises químicas e valor calorífico.....	59
Tabela 7: Médias dos resultados das análises químicas comparadas com a classificação do carvão nacional	60

SUMÁRIO

Capítulo 1	9
1.1 Introdução	9
1.2 Objetivos	12
1.3 Fundamentação Teórica.....	12
1.3.1 Carvão.....	12
1.3.2 Macerais.....	14
1.3.4 Combustão de Carvão.....	17
1.3.5 Combustão de Macerais.....	17
1.3.6 Combustão de Matéria Mineral	18
1.3.7 Cinzas	19
1.3.8 Pesquisas Anteriores sobre a Caracterização de Produtos de Combustão	21
Capítulo 2: Contexto Geológico.....	24
2.1 Bacia do Paraná	24
2.2 A Formação Rio Bonito	27
Capítulo 3: Carvões na Bacia de Paraná: Propriedades e Aplicações.....	28
3.1 Propriedades do Carvão.....	28
3.2 Classificação Nacional de Carvão.....	29
3.2.1 Produção e Utilização de Carvão Nacional nas Usinas Termelétricas	30
3.3 Tecnologias de Combustão utilizadas em Usinas Termelétricas Brasileiras.....	31
Capítulo 4: Metodologia	33
4.1 Amostragem	33
4.2 Preparação da amostras	34
4.2.1 Preparação da amostra de carvão	34
4.2.2 Preparação das Amostras Petrológicas	35
4.3 Análise da Reflectância da Vitrinita	36
4.4 Análise dos Macerais	37
4.5 Espectrometria micro-Raman.....	39
4.6 Análise Imediata	40
4.6.1 Análise de Umidade	41
4.6.2 Análise de Cinzas.....	41
4.6.3 Análise de Material Volátil	41

4.6.4 Carbono Fixo	42
4.7 Análises Elementar (C, H, N, O, S)	42
4.8 Poder Calorífico.....	43
4.9 Difração de Raios X (DRX).....	43
4.10 Carbono Total (CT).....	46
4.11 Análise Óptica das Cinzas.....	46
Capítulo 5: Resultados	47
5.1 Reflectância da Vitrinita.....	47
5.2 Análise de Macerais	50
5.3 Espectroscopia Micro-Raman	55
5.3 Análise Imediata	58
5.4 Análise Elementar (C, H, N, O, S)	60
5.6 Poder Calorífico.....	61
5.7 Difração de Raios X (DRX).....	64
5.7.1 DRX do Carvão	64
5.7.2 DRX das Cinzas	64
5.8 Carbono Total (CT) das Cinzas.....	65
5.9 Petrologia das Cinzas	67
Capítulo 6: Conclusões	70
Usina Termelétrica de Candiota, RS	70
Usina Termelétrica de Charqueadas, RS	71
Usina Termelétrica de São Jerônimo, RS	71
Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, SC	72
Espectroscopia Micro-Raman	73
Referências	74
Índice de tabelas de Apêndice	80

Capítulo 1

1.1 Introdução

O carvão tem sido utilizado pelo homem como fonte de energia mais do que qualquer outro combustível fóssil. A sua distribuição global e seu custo relativamente baixo fazem do carvão uma importante fonte de combustível na indústria. Há uma estimativa de 847 bilhões de toneladas de reservas comprovadas de carvão recuperável em todo o mundo (World Energy Council, 2007). Em 2006 cerca de 39% da eletricidade do mundo foi produzida utilizando carvão (International Energy Agency, 2007), mas com a crescente demanda de energia elétrica esse percentual deve aumentar no futuro.

Há cerca de 32 bilhões de toneladas de reservas de carvão na Bacia de Paraná, localizada nos estados do sul do Brasil. 89,27% destes depósitos localizam-se no Rio Grande do Sul, 10,38% em Santa Catarina e menos do 1% nos estados do Paraná e São Paulo (ANEEL, 2008).

Devido a sua qualidade e composição, carvões brasileiros têm uso limitado em aplicações industriais e são utilizados principalmente como carvão térmico na produção de energia. O carvão nacional é consumido principalmente pelas usinas termelétricas e pelas indústrias de cimento, cerâmica, papel e celulose. Carvão metalúrgico é produzido apenas em pequena escala. Em 2009 23,59% da eletricidade gerada no Brasil (25.081,35 MW) foi produzida por usinas termelétricas utilizando carvão, petróleo, gás natural e biomassa (ANEEL, 2009).

No sul do Brasil, três usinas termelétricas que utilizam carvão estão localizadas no RS: Presidente Médici (446 MW), São Jerônimo (20 MW) e Charqueadas (72 MW) e uma em SC: Jorge Lacerda (832 MW) (Figura 1).

Os carvões utilizados nas usinas termelétricas são provenientes de minas próximas às usinas. A usina Presidente Médici utiliza carvão extraído da mina de Candiota. A usina de Charqueadas utiliza carvões extraídos das minas localizadas no município de Butiá, pertencentes à mineradora COPELMI. A usina de São Jerônimo utiliza carvões extraídos das minas localizadas no município de Minas do

Leão, pertencente à CRM. A usina de Jorge Lacerda usa carvão proveniente de várias minas diferentes na jazida de carvão Sul Catarinense.

A utilização do carvão na geração de energia elétrica tornou-se o tema de muitos debates. O carvão é um combustível relativamente barato, mas o processo de combustão causa poluição nas imediações da usina através da geração de cinzas, que podem conter elementos-traço tóxicos e gases com efeito de estufa, tais como dióxido de carbono.

Quando um carvão tem alto teor de matéria mineral, como por exemplo o carvão brasileiro, 100 toneladas do carvão podem produzir cerca de 50 toneladas de cinzas. Durante a combustão de carvão são produzidos dois tipos de cinzas: 15 – 35% de cinzas pesadas e 65 – 85% de cinzas leves (Depoi et al., 2008). Cinzas pesadas são compostas de resíduos da combustão e são retidas dentro da caldeira. Cinzas leves consistem de partículas finas que escapam da caldeira e são emitidas para a atmosfera. Houve uma redução significativa das emissões desde a introdução dos sistemas de recolhimento de cinzas, como precipitadores eletrostáticos (ESP), ciclones e filtros de mangas.

A gestão das cinzas geradas durante a combustão pode ser uma preocupação ambiental. Cinzas pesadas atualmente no Brasil não têm aplicação industrial ou comercial, e são depositadas em aterros ou minas abandonadas. Cinzas leves com teor de carbono orgânico total menor que 7%, de acordo com ANEEL (2003), estão sendo utilizadas na indústria, principalmente na indústria de cimento.

Existem outras aplicações para as cinzas leves. Ahmaruzzaman M. (2010) realizou uma revisão sobre possíveis aplicações em construção civil, como absorventes, como agregado leve em concretos, para estabilização de estradas e para síntese de zeólitas. No Brasil, as cinzas leves são utilizadas principalmente na fabricação de cimento e concreto e em menor escala na estabilização de estradas. Cinzas leves produzidas na usina Jorge Lacerda, por exemplo, estão sendo utilizadas como aditivo na fabricação de tijolos pré-moldados para construção civil (HABITARE, <http://www.habitare.org.br>).

No mercado mundial de carvão se estima um aumento de consumo de 60% até o ano de 2030 (International Energy Agency, 2002). Com a crescente demanda

de energia do Brasil, o carvão continuará a desempenhar um papel importante na matriz energética nacional. Devido a isso, é importante conhecer as propriedades dos carvões que são utilizados em usinas brasileiras e determinar seus produtos de combustão.

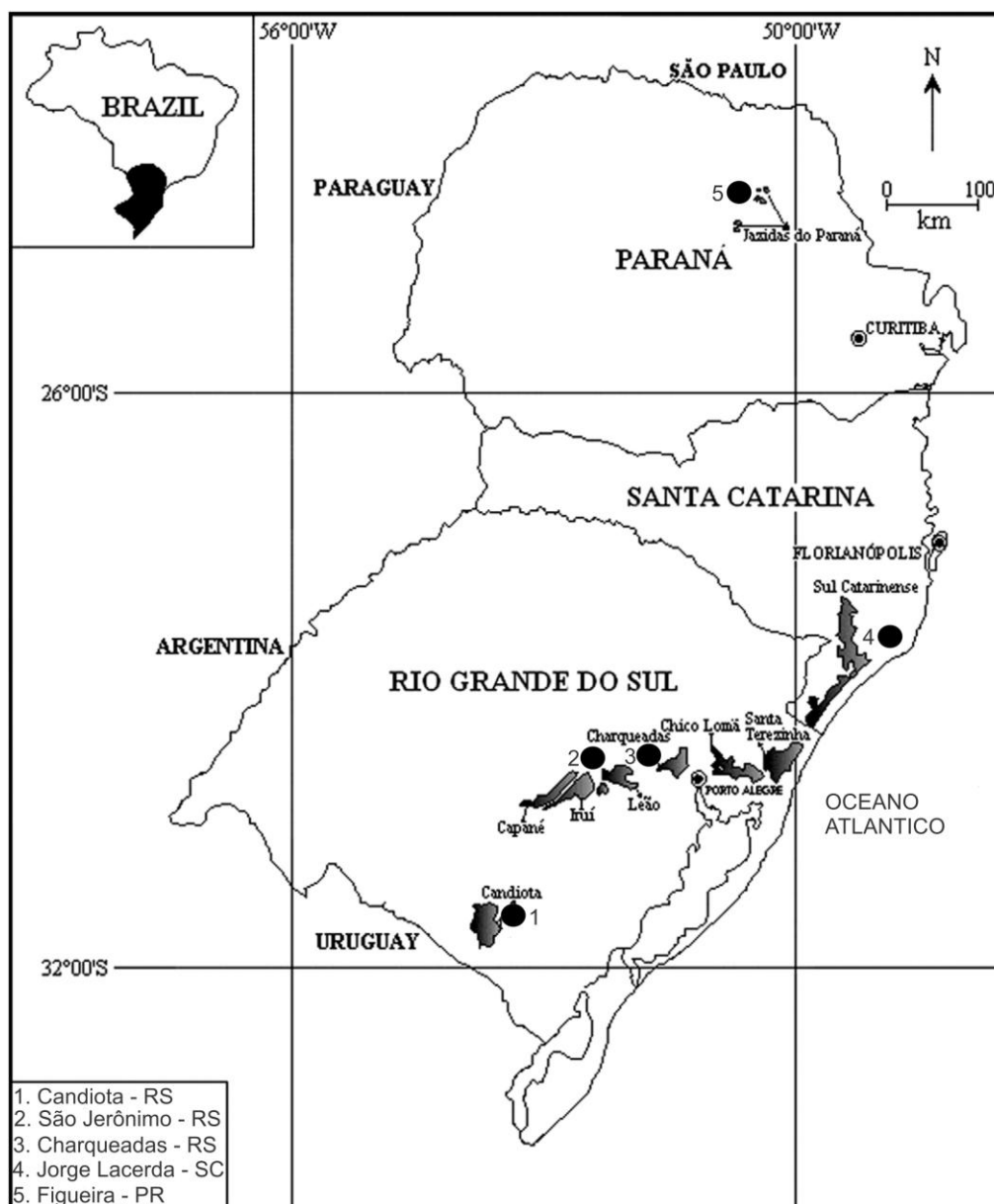


Figura 1: Distribuição das jazidas de carvão nos estados Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná e localização das usinas termelétricas.

1.2 Objetivos

O objetivo deste estudo é a caracterização de *feed coal* utilizado em usinas termelétricas brasileiras e o exame dos produtos da combustão (cinzas) provenientes dessas usinas. Este estudo é parte de um projeto que avalia "Impactos Ambientais no processo de combustão de carvão em usinas termelétricas Brasileiras", financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e executado no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, Instituto de Geociências da UFRGS.

1.3 Fundamentação Teórica

1.3.1 Carvão

O carvão é uma rocha sedimentar combustível que contém mais de 50% (p/p) (percentual em peso) e mais de 70% (v/v) (percentual em volume) de material carbonáceo, formado a partir da compactação ou endurecimento de resíduos de plantas alteradas em ambientes pantanosos semelhantes a depósitos de turfa. As variedades de carvão são classificadas pelo tipo de material vegetal (tipo), pelo grau de diagênese (*rank*) e pelo teor de impurezas (grau) (Schopf, 1956). Existem duas categorias de carvão: carvões sapropélicos e húmicos.

Carvões sapropélicos são raros e geralmente compostos por material proveniente de esporos e algas. Quando os carvões são ricos em esporos eles são chamados de carvão *channel* e quando são ricos em algas são chamados de carvão *boghead*.

Carvões húmicos são mais abundantes que carvões sapropélicos e são formados a partir de resíduos de plantas terrestres que acumularam em turfeiras. O acúmulo de turfa somente é possível quando há um lençol freático alto, que protege o depósito de oxigênio e promove a sua preservação. A turfa sofre inicialmente uma alteração bioquímica através de ação bacteriana que altera e decompõe parcialmente a turfa durante a diagênese precoce. Em seguida, ocorre um aumento das temperaturas e pressões devido ao soterramento, que provoca alteração

geoquímica durante a diagênese tardia. Este processo é conhecido como carbonificação.

Durante o processo de carbonificação, o carbono da matéria orgânica é concentrado e a matéria volátil é expulsa em forma de água, dióxido de carbono e metano. As quantidades variáveis de carbono e matéria volátil no carvão dependem do grau de carbonificação ou “*rank*”, que está relacionado ao grau de diagênese que a turfa preservada foi submetida. O carvão é classificado em uma série crescente de *rank*: linhito, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso alto volátil, carvão betuminoso médio volátil, carvão betuminoso baixo volátil, semi-antracita, antracita e meta-antracita de alto *rank*. A Figura 2 mostra as diferentes fases desta classificação.

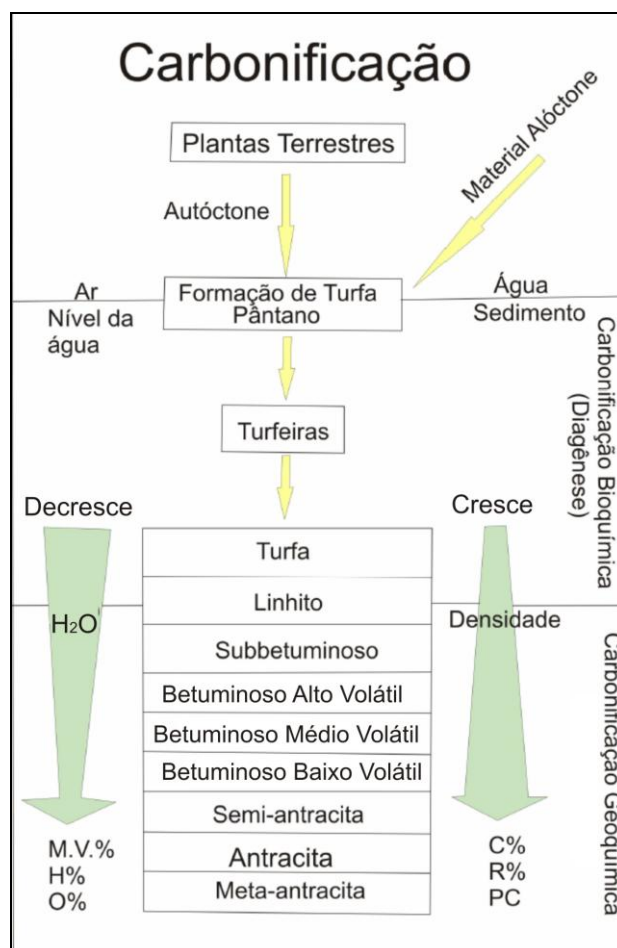


Figura 2: Esquema ilustrando a formação do carvão e as mudanças nos parâmetros principais usados na determinação do *rank*. M.V.% - matéria volátil% (p/p), H% -hidrogênio% (p/p), O% -oxigênio% (p/p), C% -carbono% (p/p), R% -reflectância da vitrinita, PC - poder calorífico.

1.3.2 Macerais

Macerais são componentes microscópicos orgânicos do carvão e são compostos pelos restos de plantas terrestres superiores (carvão húmico) e restos de algas e esporinitas (carvão sapropélico). O tipo de carvão e suas propriedades são dependentes das proporções e das associações dos macerais e minerais presentes (ISO 7404/3 1984). Existem três grupos de macerais classificados pela ICCP (1971): vitrinita, liptinita e inertinita.

Vitrinita geralmente é o maceral mais abundante em carvões húmicos. Ela é formada a partir de matérias ricas em lignina, como caules, raízes e folhas das plantas. Este material passa por decomposição / preservação, através da degradação mecânica e oxidação parcial reduzida, que produz gel colóide húmico. Este processo é chamado de humificação. A estrutura celular do material vegetal pode ser preservada e eventualmente ser identificável ao microscópio óptico.

Liptinita é composta de restos da matéria orgânica, como esporos, cutículas e resinas. Ela possui como principal característica um alto teor de hidrogênio e de matérias voláteis. Estes componentes, quando excitados por luz azul ou UV, podem ser identificados com facilidade pela sua propriedade de fluorescência. A mudança do *rank* de carvão betuminoso alto volátil para o carvão betuminoso médio volátil altera significativamente as propriedades ópticas e químicas desse grupo de macerais. Quando o *rank* de carvão chega a níveis mais altos, as liptinitas não podem mais ser distinguidas das vitrinitas.

Inertinita é composta da mesma matéria orgânica que a vitrinita, exceto que o material orgânico que lhe deu origem foi oxidado e / ou sofreu o processo redox, antes e / ou após a sua deposição. Este maceral tem maior reflectância que outros macerais do mesmo *rank*, é pobre em matéria volátil e é relativamente inerte.

Tabela 1: Classificação de grupos e subgrupos macerais criado pelo Comitê Internacional para Petrologia Orgânica e Carvão (ICCP 1971, 1998, 2001).

Grupo de Macerais	Subgrupo de Macerais	Macerais
Vitrinita	Telovitrinita	Telinita Colotelinita
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita Colodetrinita
	Gelovitrinita	Corpogelinita Gelinita
Liptinita		Esporinita Cutinita Resinita Alginita Liptodetrinite
Inertinita		Fusinita Semifusinita Funginita Secretinita Macrinita Micrinita Inertodetrinita

1.3.3 Matéria Mineral no Carvão

A parte inorgânica encontrada no carvão é denominada de matéria mineral e é composto de minerais que foram depositados dentro de um pântano de turfa, formando precipitados durante ou após a deposição. Existem três grupos principais de matéria mineral no carvão (ICCP, 1963; Rao e Gluskoter, 1973; Mackowsky, 1982):

1. Matérias minerais provenientes das plantas originais (cinzas inerentes)
2. Partículas minerais primárias, colocadas durante ou logo após a deposição, incluindo minerais detríticos e autigênicos.
3. Minerais secundários, formados em um estágio posterior de desenvolvimento do carvão.

Os minerais primários podem ser partículas de granulação fina até grosseira que se encontram dispersas e intercrescidas com a matéria orgânica do carvão. Os minerais secundários podem ser partículas grosseiras associadas com fraturas e poros (Bustin et al., 1983), ou podem substituir minerais primários. A matéria mineral contida nas plantas originais dificilmente é identificada ao microscópio, mas contribui para o teor de cinzas total do carvão. Os principais minerais encontrados no carvão através de análise petrográfica são; argilominerais, quartzo, carbonatos, sulfetos, sulfatos e alguns outros. Muitos minerais pequenos são de difícil identificação e necessitam de outros métodos, como a difração de raios X (DRX) ou a espectrometria micro-Raman (Hope et al., 2001), para serem identificados.

Argilominerais são o grupo mineral mais comum encontrado em carvões (Bustin et al., 1983). As argilas estão presentes principalmente na forma de minerais primários que foram depositados na formação da turfeira ou formados pouco após a sua deposição. Caolinita, illita e sericita são argilominerais primários comuns encontrados no carvão. Tonstein, que é formado a partir da deposição de cinzas vulcânicas em um ambiente de formação de turfa, é uma fonte importante de argilominerais primários do carvão. As argilas também podem ser de natureza secundária, com a formação de illita e clorita a partir de argilominerais primários.

Quartzo é comumente encontrado no carvão. Pode ser encontrado na forma de minerais primários ou secundários. As formas primárias incluem grãos de quartzo detrítico que foram depositados no pântano de turfa, ou quartzo autigênico que precipitou durante ou após a deposição. Também pode haver a presença autigênica de calcedônia, que é uma forma micro-cristalina de quartzo. Minerais secundários de quartzo podem ser depositados nas fraturas e cavidades de carvões, juntamente com calcedônia.

Carbonatos são formados por precipitação química na turfa. Se isto ocorrer durante sua formação, são denominados de primários. Exemplos disto são a calcita, a siderita, a dolomita e a ankerita. Se ocorrer após a sua formação, são denominados de secundários, presentes dentro de fraturas e poros do carvão. Geralmente são constituídos por dolomita, calcita e ankerita.

Sulfetos são encontrados em geral como pirita autigênica no carvão, ocorrendo principalmente em cristais finos ou nódulos, na forma de pirita framboidal.

A presença de pirita é considerado um indicador de que o carvão pode ter se formado sob a condição de influência marinha (Ward, 2002). Outros sulfetos como marcassita e melnicovita também podem ocorrer como minerais primários no carvão. Minerais secundários de sulfetos pode ocorrer em poros e fraturas de carvão na forma de pirita, marcassita, esfalerita, galena e calcopirita. Pirita secundária pode substituir siderita primária.

Sulfatos são minerais secundários do carvão e são na sua maioria formados a partir da oxidação da pirita. Entre os sulfatos encontram-se gipsita, sulfato de ferro e anidrita.

Outros minerais encontrados no carvão são óxidos, silicatos e fosfatos. Entre os óxidos estão a hematita (mineral primário) e a goethita (mineral secundário). Os silicatos incluem feldspatos, biotita, zircão e turmalina detríticos. Os fosfatos, dos quais a apatita é o mais comum, são de origem primária, e podem ocorrer como petrificação da matéria orgânica (Ward, 1984).

1.3.4 Combustão de Carvão

Segundo Ward (1984) a combustão é constituída de uma série de reações exotérmicas entre o combustível e o oxigênio do ar em temperaturas elevadas. A combustão do carvão tem duas fases: inicialmente queimam os componentes voláteis, seguidos pela combustão dos resíduos carbonosos ou *char*. A matéria volátil é liberada com o aumento das temperaturas num processo denominado de devolatilização, cujo resíduo carbonoso é o *char*. Este resíduo queima em temperaturas mais altas que a matéria volátil. Para uma combustão eficiente é necessário garantir temperaturas altas o suficiente para que as matérias voláteis e o *char* sejam queimados rapida- e simultaneamente (Ward, 1984).

1.3.5 Combustão de Macerais

A queima do carvão é influenciada pela composição maceral do carvão original, tendo em vista que as propriedades de combustão de cada grupo maceral

diferem uma da outra. Shibaoka (1969) demonstrou em um experimento que a ordem de combustão dos grupos macerais foi liptinita – vitrinita – inertinita.

Vitrinita e liptinita são macerais ricos em voláteis em cuja combustão a devolatilização provoca o inchamento dos macerais, que adquirem características plastificantes e criam poros, indícios da devolatilização durante a processo.

As inertinitas tendem a sofrer combustão com poucas alterações morfológicas. Como são pobres em matéria volátil, sofrem pouca ou nenhuma devolatilização. Durante combustão a maioria das inertinitas queimam lentamente e apresenta fraturação, como foi observado por Shibaoka (1969) durante o processo de combustão de uma fusinita. As inertinitas não ou parcialmente queimadas contribuem para o teor de carbono nas cinzas de carvão (Yavorskii et al., 1968).

1.3.6 Combustão de Matéria Mineral

Durante a combustão do carvão os componentes inorgânicos reagem junto com a matéria orgânica formando as cinzas. Dependendo do mineral as altas temperaturas podem causar uma alteração química. Alguns minerais podem sofrer devolatilização como os argilominerais perdendo moléculas OH, carbonatos perdendo CO₂ e sulfuretos perdendo enxofre (O'Gorman & Walker 1973, Nankervis e Furlong, 1980, Vassilev et al., 1995, Filippidis et al., 1996, Reifenstein et al., 1999, Ward, 2002). Os minerais também podem reagir entre si, formando novos minerais. Grande parte da matéria mineral funde, formando materiais amorfos ou vidro.

O quartzo tem temperatura de fusão de 1600 °C e é inerte durante a combustão do carvão (que ocorre em torno de 1300 °C). Os polimorfos do quartzo, tridimita e cristobalita, podem ser formados no estado sólido a partir dos grãos de quartzo (Reifenstein et al., 1999), mas o processo de nucleação e crescimento é lento e grande parte do quartzo pode permanecer inalterado após a combustão.

Os argilominerais sofrem desidratação durante a combustão e liberam radicais de OH⁻ de sua estrutura cristalográfica. Caolinita sofre desidratação a cerca de 450 °C, enquanto esmectita e illita desidratam entre 950 à 1050 °C. Os produtos do processo de desidratação são gama-alumina, espinélio, mulita e cristobalita a 950-1000 °C (O'Gorman e Walker 1973, Ward 2002). Mulita e outros produtos

podem ficar nucleados na matriz vítrea até cerca de 1600 °C (Reifenstein et al., 1999).

Os carbonatos se decompõem pela liberação de CO₂. A decomposição da calcita começa em 550 °C, formando CO₂ e óxido de cálcio (CaO) (Reifenstein et al., 1999), enquanto a decomposição da dolomita forma periclásio (MgO) e CaO. Durante o resfriamento, a cal pode reagir com a atmosfera, formando portlandita Ca(OH)₂ (Ward, 2002). O cálcio, derivado de calcita ou da matéria orgânica, pode reagir com o enxofre formando anidrita (Filippidis et al., 1996). A decomposição da siderita pode formar óxidos de ferro, como hematita e magnetita.

A pirita se decompõe através da oxidação do enxofre com a atmosfera, produzindo óxidos de ferro. Os óxidos de ferro podem reagir com outros elementos, tais como magnésio e cálcio, formando espinélios (Ward 2002).

1.3.7 Cinzas

Quando o carvão é utilizado em usinas termelétricas, ocorre a produção de cinzas pesadas e leves durante a combustão. Essas cinzas consistem de resíduos de carvão (*char*) e matéria mineral (vidro, minerais inalterados ou minerais que se formaram durante a combustão). As diferenças nas propriedades da combustão de macerais individuais irão determinar os tipos de resíduos de carbono encontrados nas cinzas pesadas e leves. Macerais do grupo vitrinita tendem a formar partículas *char* que são mais porosas, enquanto macerais do grupo inertinita formarão partículas *char* maciças, devido a suas propriedades inertes. Macerais do grupo liptinita são normalmente devolatilizados inteiramente e não contribuem para a formação de *char*.

O grupo de trabalho de combustão da ICCP determinou a classificação de partículas de *char* (Figura 3) por três características comuns: a espessura da parede, a porosidade e as estruturas fundidas ou não fundidas (Lester et al., 2010). Quando a espessura da parede: é menor que 3 µm o *char* é denominado de *Tenui* (paredes finas), se for maior de *Crassi* (paredes grossas). A classificação por porosidade denomina de “esféricas” as partículas com apenas um ou dois vazios internos, se apresentar um número maior de poros é denominada de partícula em rede (*network*)

As partículas de *char* de fundidas ou não fundidas são provenientes dos macerais de inertinita e outras partículas inertes que fundiram ou não durante a combustão.

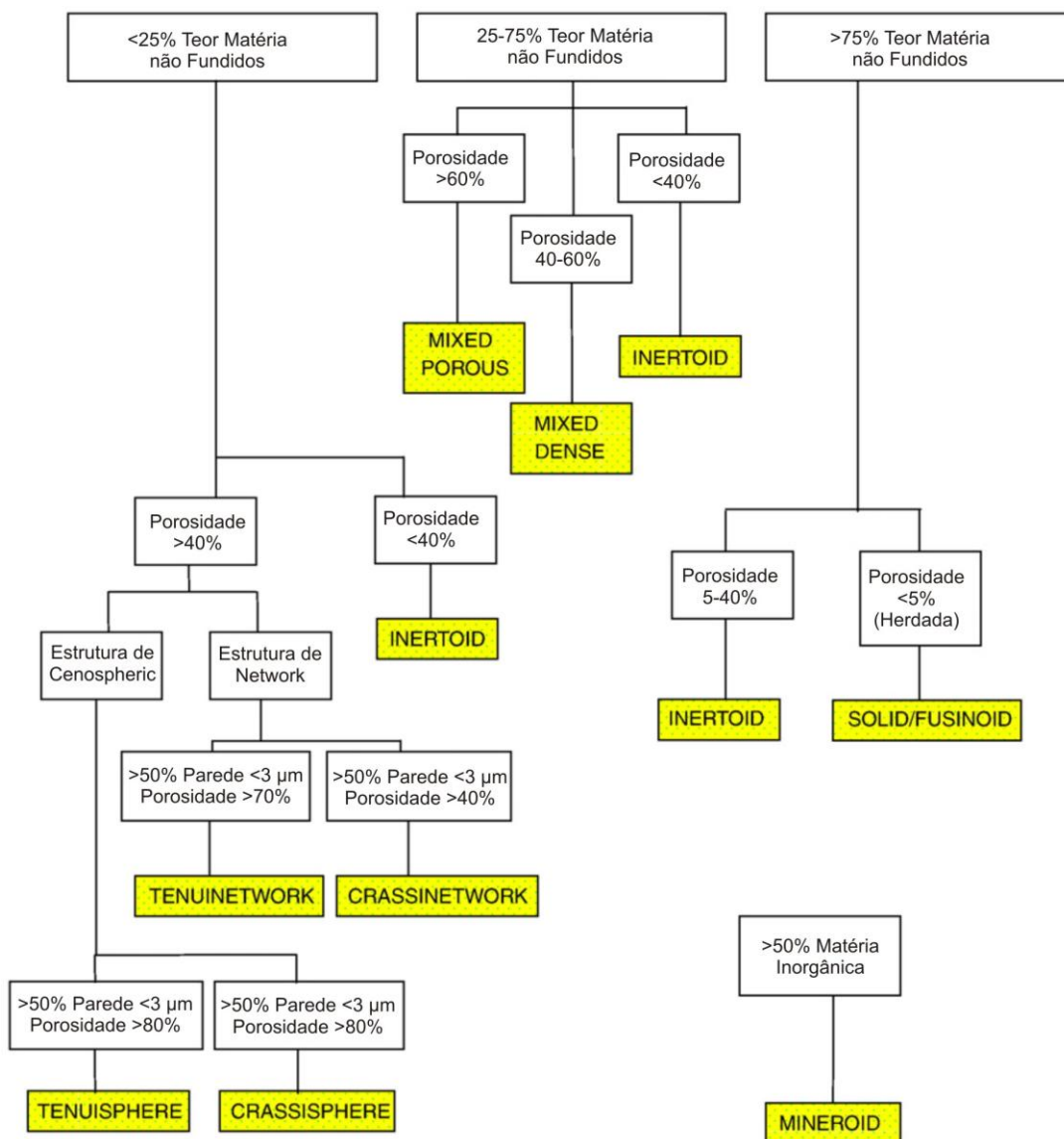


Figura 3: Sistema de classificação de *char* desenvolvido pelo Grupo de trabalho de combustão da ICCP (Lester et al., 2010).

1.3.8 Pesquisas Anteriores sobre a Caracterização de Produtos de Combustão

Shibaoka (1985) realizou um estudo sobre o teor de carbono de 13 amostras de cinzas leves coletadas em uma usina termelétrica australiana. A variação do teor de carbono nas cinzas permitiu comparar as condições de funcionamento da termelétrica em diferentes períodos de amostragem, porque o *feed coal* não se alterou significativamente. Cada caldeira foi alimentada com carvão pulverizado pelo seu próprio moinho. Foi constatado que o tamanho das partículas de carvão era relevante para a eficiência da combustão, sendo que carvões moídos até 85% de grãos passantes pela peneira de 200 *mesh* produziram uma cinza com teor de carbono de 5,4% (p/p), enquanto que o mesmo *feed coal* com 75% de grãos passantes pela peneira de 200 *mesh* produziu uma cinza com teor de carbono de 14,1% (p/p).

Milenkova et al. (2003) conduziram experimentos com um forno do tipo tubo de queda (*drop tube*) para investigar as origens dos *chars* das usinas termelétricas espanholas. As misturas de carvões utilizadas incluíam carvões alto-volátil betuminoso, médio-volátil betuminoso, semi-antracita e antracita, com uma elevada percentagem de vitrinita e teor variado de inertinita. Observou-se que a petrologia orgânica podia ser utilizada para determinar a origem do carbono nas cinzas produzidas. O material derivado da antracita foi o principal contribuinte para carbono nas cinzas produzidas, enquanto grande parte do carvão alto-volátil betuminoso queimaram por completo.

Helle et al. (2003) investigaram a relação do conteúdo de macerais de misturas de carvão e do carbono remanescente nas cinzas de três usinas termelétricas do Chile, que utilizam injeção de carvão pulverizado. As misturas consistiram de carvões com teor de vitrinita variando de 70 - 92% (v/v) e inertinita de 1,8 a 28,5% (v/v). Os níveis de *rank* variaram de subbetuminoso C até alto-volátil betuminoso A. As misturas que consistiram de carvões com o mesmo *rank* e as mesmas composições de macerais tiveram menor teor de carbono nas cinzas, enquanto as misturas com composições macerais e *rank* mais variáveis continham mais carbono.

Goodarzi et al. (2008) fizeram análises de carbono em cinzas do Canadá e obtiveram sua relação com a captura de mercúrio. Utilizaram amostras de cinzas de usinas termelétricas canadenses, que queimam carvão pulverizado em leito fluidizado. Os *feed coals* consistiram de misturas de carvões com linhito, carvão subbetuminoso, carvão betuminoso alto e médio-volátil. Os resultados mostraram como a composição de macerais e o *rank* de carvão influenciaram no tipo de partículas de carbono encontradas nas cinzas e mostraram como estas partículas podem ser distinguidas nas cinzas.

Suarez-Ruiz et al. (2007) investigaram o teor de Hg e Se das partículas de carbono das usinas termelétricas espanholas, que utilizam misturas de carvão rico em antracita, acrescido de pequenas quantidades de coque natural e coque de petróleo. As frações carbonáceas das cinzas foram classificadas em “hidrocarbonetos anisotrópicos e isotrópicos”, “remanescentes do carvão”, “outros produtos orgânicos” (derivados do coque natural e coque de petróleo), e “partículas de carvão não queimadas”. Os resultados mostraram que a parte orgânica das cinzas era dominada por partículas derivadas da vitrinita contida na antracita.

Everson et al. (2008) realizaram um estudo sobre as características de *char* derivado de um rejeito de carvão, rico em inertinita e cinzas. Dois *chars* foram preparados em um forno *drop tube* com temperatura de 700 °C e 900 °C. A análise das cinzas produzidas a 700 °C mostrou que não houve produção de *char* e que as partículas de inertinita permaneceram inalteradas, mantendo as suas estruturas internas. O exame do *char* produzido a 900 °C mostrou que ocorreu devolatilização nos macerais e que ocorreu a formação de um grande volume de partículas densas derivadas da inertinita.

Depoi et al. (2008) realizaram um estudo de composição, lixiviação e COT de carvão, cinzas pesadas e cinzas leves que foram coletadas de usinas termelétricas na região sul do Brasil: Candiota (RS), São Jerônimo (RS), Charqueadas (RS), Jorge Lacerda (SC) e Figueira (PR). Os resultados mostraram que as amostras de carvão apresentaram um alto teor de cinzas e baixo teor de carbono. Os resultados de COT mostraram que São Jerônimo e Figueira apresentam maior concentração de carbono em suas cinzas. Os autores concluíram que isso se devia à temperatura de

combustão em São Jerônimo, que é uma usina antiga, e à composição de macerais do carvão em Figueira.

Levandowski et al. (2009) realizaram análises de carvão, cinzas leves e cinzas pesadas da usina de Figueira (PR). Os resultados revelaram que os carvões tem *rank* betuminoso alto-volátil B/C, com presença dominante de vitrinita e conteúdo de inertinita de até 38,6% (v/v). Os carvões são ricos em cinzas e pobres em carbono fixo, como determinada a partir da análise imediata, mas, após o beneficiamento, o *feed coal* alcança um poder calorífico de 5529 cal/g. As principais fases minerais encontradas no carvão foram quartzo, feldspato, caolinita, pirita e plagioclásio. As cinzas continham principalmente quartzo e mulita, e minoritariamente hematita, sulfatos e carbonatos. Os resultados mostraram que as cinzas pesadas tinham altos níveis de carbono orgânico total (COT), variando de 11 – 52,24% (p/p), o que indica combustão incompleta. As cinzas leves tinham níveis mais baixos de COT, variando de 1,38 – 7,12% (p/p).

Capítulo 2: Contexto Geológico

2.1 *Bacia do Paraná*

Os carvões estudados são provenientes das jazidas de carvão na Bacia do Paraná. A bacia do Paraná é uma grande bacia intra-cratônica, que fica no leste da América do Sul (Figura 4). Possui uma área de aproximadamente 1.400.000 km², dos quais 1.100.000 km², estão localizados no Brasil, 100.000 km² no Paraguai, 100.000 km² no Uruguai e 100.000 km² na Argentina. A bacia tem uma extensão de 1.750 km ao longo da direção NNE – SSO e uma largura de 900 km (Zalán et al., 1990). A bacia do Chaco da Argentina é considerada uma extensão da bacia do Paraná, mas tem uma história diferente de deposição.

A formação da bacia do Paraná ocorreu cerca de 450 milhões de anos atrás, devido à subsidência relacionada com o fim do ciclo Brasileiro e à formação de Gondwana. A bacia possui depósitos de rochas sedimentares e vulcânicas, que chegam a uma espessura máxima de 7.000 metros em seu depocentro (Milani et al., 1994). Os ambientes deposicionais dos depósitos sedimentares incluem ecossistemas terrestres, marinhos e lacustres (Figura 5). Existem depósitos vulcânicos com idade entre Jurássico superior e início do Cretáceo, que estão relacionados com o rifteamento e separação do Gondwana.

Há seis grandes seqüências deposicionais de segunda ordem reconhecidas na bacia do Paraná (Milani et al., 1994), que são formadas por discordâncias regionais: Ordoviciano-Siluriana (OS), Devoniana (D), Eotriássica carbonífera (C-EoTr), Neotriássica (NTr), Jurássica Superior-Cretácea Inferior (J-EoK) e Cretácea (NeoK) (Milani et al., 1994). A Figura 5 mostra a estratigrafia sedimentar encontrada na bacia. As camadas de carvões são encontradas na formação Rio Bonito, com idade do Permiano, que faz parte do grupo Guatá. A deposição deste grupo está relacionada à transgressão regional (Milani et al., 1994).

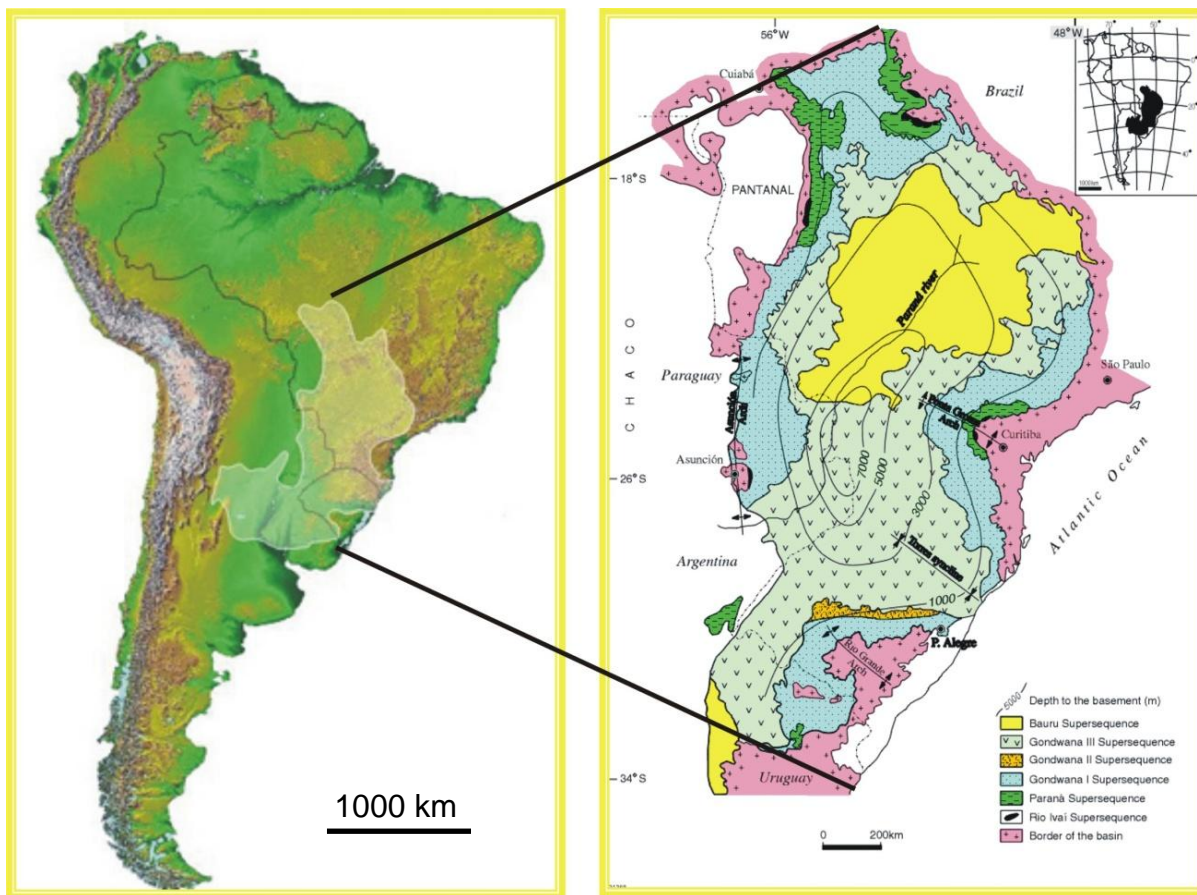


Figura 4: Mapa mostrando a extensão da Bacia do Paraná, a geologia regional e linhas de contorno de isoespessura estratigráfica do preenchimento sedimentar (extraído de Milani et al., 1997).

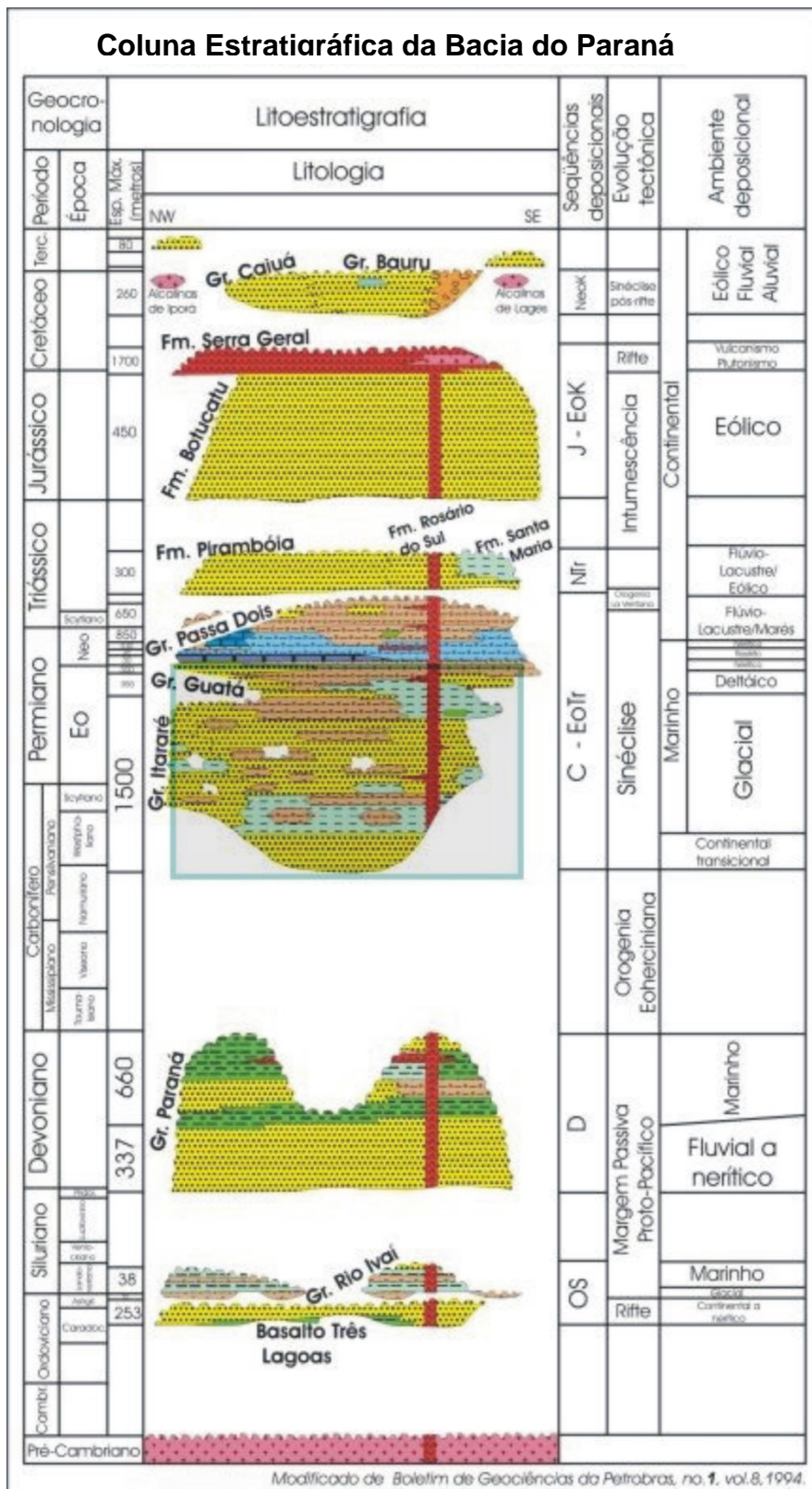


Figura 5: Coluna estratigráfica da bacia do Paraná (Milani et al., 1994).

2.2 A Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito é composta de arenitos intercalados, siltitos, conglomerados, folhelhos e carvão, que foram depositados durante o Permiano. O ambiente de deposição desses sedimentos foi do tipo barreira deltaica com arenito fluvial até marinho e uma unidade litoestratigráfica *shale prone* (Holz, 1998, Holz, 2006). Historicamente a formação Rio Bonito é atribuída à idade Artinskiana / Kunguriana, a partir de datação de ID-TIMS U-Pb radiométrica de zircões de tonsteins intercalados em camadas de carvão de Candiota, que apresentam idades de $296,9 \pm 1,65$ Ma e $296 \pm 4,2$ Ma, que corresponde ao Médio Sakmariano (Guerra-Sommer et al., 2008).

Estudos de estratigrafia de seqüência realizados por Holz (1998), indicaram que havia seis parasseqüências no formação Rio Bonito no Rio Grande do Sul, contendo unidades de intercalação no carvão. As parasseqüências 2 e 3 contêm as camadas de carvão mais desenvolvidas e foram formadas durante trato-sistemas de nível baixo e transgressivo (Figura 6). Essas turfeiras foram acumuladas em ambiente deposicional estuarino e costeiro – barreira com influência marinha.

Em Santa Catarina, as melhores camadas de carvão se formaram durante ciclos transgressivo e regressivo no trato-sistemas de nível alto para a camada Bonito e trato-sistema transgressivo para as camadas Barro Branco e Irapuá (Kalkreuth et al., 2010). As turfeiras que formaram essas camadas também foram acumuladas em ambientes deposicionais estuarino e costeiro (parálico).

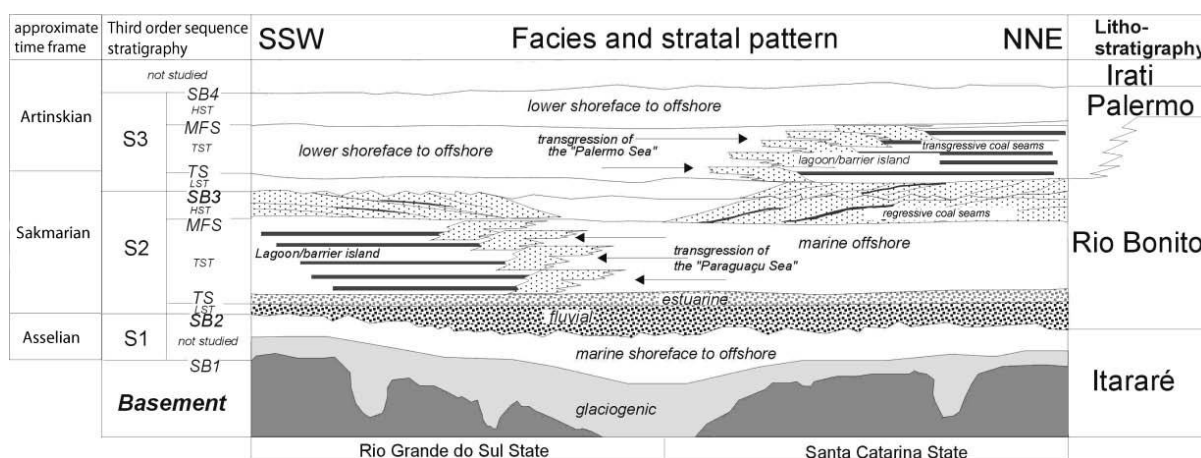


Figura 6: Diagrama mostrando o perfil do sul - sudoeste para o norte-nordeste da distribuição de veios de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Kalkreuth et al., 2010).

Capítulo 3: Carvões na Bacia de Paraná: Propriedades e Aplicações

3.1 Propriedades do Carvão

Silva e Kalkreuth (2005) realizaram um estudo de caracterização petrológica e química das camadas de carvão de Candiota. Foram analisadas as camadas Banco Louco, Candiota Superior, Candiota Inferior e Camadas Inferiores 1, 2, 3 e 4. As análises petrológicas mostraram que o *rank* das camadas é subbetuminoso. Vitrinita e inertinita foram os maiores grupos de macerais. A Camada Banco Louco foi diferente das demais, apresentando um teor de vitrinita de 5% (v/v) e inertinita com 68% (v/v). O teor de cinzas na camadas Candiota Superior e Inferior foi de 53% (p/p) e 39% (p/p) respectivamente. O poder calorífico foi menor que 5731,2 cal/g.

Kalkreuth et al. (2006) fizeram uma caracterização petrológica e química do carvão de Candiota, Leão – Butiá e da jazida de carvão de Santa Terezinha. As análises petrológicas mostraram que o carvão de Candiota e Leão-Butiá têm um *rank* subbetuminoso, enquanto o *rank* dos carvões de Santa Terezinha é betuminoso alto volátil até antracita. A composição de macerais mostrou-se altamente variável, com vitrinita sendo o grupo dominante. Em alguns carvões a inertinita foi o grupo principal. As análises químicas mostraram que o carvão apresentou alto teor de cinzas, com média de 49% (p/p). Esses carvões também apresentaram alto teor de enxofre, com valores entre 0,31 - 11,46% (p/p). O poder calorífico médio medido para os carvões do Rio Grande do Sul foi 3197 cal/g. As fases minerais principais foram quartzo, caolinita e feldspato, com frações menores de siderita, calcita e hematita.

Silva et al. (2008) realizaram um estudo petrológico das camadas de carvão da jazida de Butiá, analisando amostras coletados no poço D-193. As composições macerais sem matéria mineral variaram entre 28 - 70% (v/v) de vitrinita, > 30% (v/v) de inertinita e 7 – 30% (v/v) de liptinita. Estes resultados sugerem que as camadas se formaram em ambiente de fácies de carvão limno - telmático a límnico.

Em Santa Catarina as principais camadas de carvão exploradas são as de Barro Branco, Irapuã e Bonito. Kalkreuth et al. (2010) determinaram que o *rank* dos

carvões estava entre betuminoso alto-volátil B/A (0,78 – 0,88% Rrandom) e betuminoso baixo-volátil (1,63% Rrandom). Foi observada a presença de antracita em áreas onde o carvão sofreu intrusões vulcânicas. As composições macerais das camadas de carvão foram muito variáveis, com valores que variaram entre 67,5% (v/v) de vitrinita, 33,8% (v/v) de inertinita, e 22,5% (v/v) de liptinita. O teor de cinzas foi alto, com um valor médio de 59,4% (p/p). As amostras de carvão bruto (primeiro estágio de beneficiamento) apresentaram valores menores de cinza, variando de 28% p/p até 51% p/p. O teor de enxofre médio foi de 5,95% (p/p). O poder calorífico foi variável, de 2243 cal/g até 6100 cal/g. As fases minerais encontradas foram quartzo, caolinita e pirita, com pequenas quantidades de gesso, gibsita, jarosita, calcita e raros feldspatos.

3.2 Classificação Nacional de Carvão

Os carvões brutos ou *run of mine* (ROM) passam pelo processo de beneficiamento antes de serem utilizados no setor industrial. Os carvões brasileiros são classificados para uso industrial pelo seu poder calorífico bruto base seca (b.s.) (Tabela 2). Outros parâmetros incluem o teor de umidade, cinzas, matéria volátil e enxofre. Depois que o carvão é extraído, ele é processado para se adequar a uma dessas classes e comercializado para as indústrias que demandem essa especificação.

Tabela 2: Propriedades químicas de carvões térmicos brasileiros.

Estado	Tipo	Umidade wt%	Cinzas (b.s.) wt%	M.V. (b.s.) wt%	Enxofre wt%	PC (b.s.) cal/g
RS	CE 3100	15	57		1	3100
RS	CE 3300	17	54	19,0	1,5	3300
RS	CE 3700	15	47	24,0	1,5	3700
RS	CE 4200	19	40	29,0	1,5	4200
SC	CE 4500	10	43	21,0	3,5	4500
RS	CE 4700	19	35	31,0	1,5	4700
RS	CE 5200	19	29	30,9	0,57	5200
SC	CE 5200	10	35	25,0	2	5200
RS	CE 5900	20	22	30,0	1,5	5900
PR	CE 6000	15	25	36,0	3,3	6000

M.V. – matéria volátil, PC – poder calorífico, cal/g – calorias por grama, b.s. – base seca (Brasil, 2003).

3.2.1 Produção e Utilização de Carvão Nacional nas Usinas Termelétricas

As duas companhias de mineração no Rio Grande do Sul, que são responsáveis por todo o carvão produzido no Estado, são a Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais (Copelmi) e a Companhia Riograndense de Mineração (CRM). Em Santa Catarina operam 12 empresas de mineração diferentes.

Copelmi é uma empresa privada e tem operações de mineração nas mina de Recreio (que é exaurir) e Butiá Leste, localizadas no município de Butiá. Mina do Cerro no município de Cachoeira do Sul e a mina de Charqueadas localizada no município de mesmo nome. Os carvões térmicos que a Copelmi produz são CE 3100, CE 4200, CE 4500, CE 4700 e CE 5200 (www.copelmi.com.br consultado em 27/04/2011). Em 2009, a Copelmi produziu 2.6×10^6 toneladas de carvão bruto (ROM). Quase $4,0 \times 10^5$ toneladas de carvão produzido pela Copelmi, foram utilizadas para a produção de eletricidade em 2009 (ABCM 2010). A usina Charqueadas usa carvão CE 3100, procedente do rejeito do processo de beneficiamento.

A CRM é controlada pelo governo do estado do Rio Grande do Sul e possui operações de mineração no município de Minas do Leão: Leão I e Boa Vista (que exauriram em 2008), São Vicente Norte e a Jazida de Iruí e no município de

Candiota: a mina de Candiota, que tem as maiores reservas de carvão do país. Em 2009 a CRM produziu 2.0×10^6 toneladas de carvão bruto, principalmente extraídas da mina de Candiota. O carvão produzido pela CRM é usado para fazer carvão térmico CE 3300, CE 4200, CE 4500, CE 4700 e CE 5200. A usina de Candiota usa o carvão CE 3300 da mina de Candiota, e a usina de São Jerônimo usa o carvão CE 4200 extraído da mina de São Vicente Norte, entretanto, no período da amostragem deste trabalho usava-se carvão proveniente da mina de Leão I. Em 2009, 1.7×10^6 toneladas do carvão produzido pela CRM foram utilizadas na produção de eletricidade (ABCM 2010).

Existem várias empresas de mineração de carvão em Santa Catarina. O Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC) é composto por Rio Deserto, Metropolitana, Criciúma, Cooperminas, São Domingos, Comin & CIA, Minageo, Catarinense, Cocalit e Belluno (www.siecesc.com.br). Em 2009, 8.2×10^6 toneladas de carvão bruto ROM foram extraídas nas jazidas de carvão de Santa Catarina, cujo beneficiamento produziu principalmente CE 4500 e CE 5200, além de 2×10^6 toneladas de carvão de CE 4500 (ABCM 2010). A usina Jorge Lacerda utiliza carvão CE 4500.

3.3 Tecnologias de Combustão utilizadas em Usinas Termelétricas Brasileiras

Segundo Ward C. (1984), os dois métodos mais comuns para queimar carvão combustível para produção de eletricidade são a injeção de carvão pulverizado e a combustão de carvão sólido em leito sobre esteira.

No método de injeção de carvão pulverizado o carvão pulverizado e ar são injetados em um forno através de queimadores especializados. O carvão precisa estar em uma granulometria em que 70-80% das partículas passem por uma peneira de 200 *mesh* (diâmetro < 75 μm). Com este tamanho as partículas do *feed coal* apresentam grande superfície específica, que permite combustão rápida. As usinas de Candiota, Charqueadas e Jorge Lacerda utilizam este método.

Na combustão de carvão sólido, o ar é passado através de um leito permeável de carvão moído e classificado (Ward, 1984). O carvão é britado para

uma granulometria de 30-50 mm, permitindo a passagem de ar através do leito granular. Para uma combustão eficiente, é preciso haver uma proporção apropriada de distribuição do tamanho de partículas e espessura do leito. Existem vários tipos de fornalhas usadas com esse método, incluindo *underfeed stoker*, fornalhas de *chain grate stoker* e *sprinkler stoker*. A usina de São Jerônimo utiliza a forma de leito granular de carvão (carvão sólido), que é chamado de *chain grate stoker*. Neste sistema, um leito de carvão com uma espessura regulamentada é transportado para dentro da fornalha sobre uma esteira (grelha). O ar é injetado por baixo da esteira e os produtos que sobram depois da combustão são transportados pela grelha para fora do forno.

Outro método de combustão de carvão é a queima em um *fluidized bed combustor*, onde um leito de carvão pulverizado é suspenso por jatos de ar durante o processo de combustão. Este método tem temperaturas baixas e reduz a emissão dos gases NO_x e SO_x .

Capítulo 4: Metodologia

4.1 Amostragem

Amostras de *feed coal* (2), cinzas pesadas (1) e cinzas leves (1) foram obtidas nas usinas termelétricas em intervalos de 2-6 meses nos anos 2008-2009 (Tabela 3).

Tabela 3: Datas de coleta das amostras de feed coal, cinzas leves e pesadas nas usinas.

Candiota	Charqueadas	São Jerônimo	Jorge Lacerda
04/08/2008	24/07/2008	25/05/2008	14/07/2008
23/12/2008	24/11/2008	27/09/2008	24/11/2008
04/04/2009	02/04/2009	02/04/2009	25/06/2009
05/08/2009	17/08/2009	03/06/2009	17/08/2009

As amostras de carvão foram coletadas em diferentes fases da preparação para a combustão: carvão bruto, britado ou pulverizado. Uma amostra de carvão bruto ou britado era coletada junto com uma amostra pulverizada em cada intervalo de amostragem nas usinas Candiota e Jorge Lacerda.

As amostras obtidas na usina de Charqueadas consistiram de carvão bruto e amostras de carvão britado. Foram coletadas amostras de carvão bruto na unidade de processamento da COPELMI e amostras de carvão britado na esteira depois da britagem. Não foi possível obter carvão pulverizado utilizado na usina de Charqueadas

A usina de São Jerônimo é a única do grupo de usinas estudadas que não utiliza a tecnologia de injeção de carvão pulverizado. O carvão bruto de São Jerônimo foi obtido dos estoques de carvão armazenados na unidade e o carvão britado foi retirado da correia transportadora principal para os silos de armazenamento.

As cinzas pesadas e leves foram coletadas no mesmo período da amostragem do carvão. As cinzas pesadas foram coletadas nas esteiras que as

levam para a bacia de armazenamento. As cinzas leves foram coletadas no sistema de recolhimento de cinzas (em São Jerônimo um aspirador ciclone, em Candiota, Charqueadas e Jorge Lacerda no funil de saída dos precipitadores eletrostáticos).

4.2 Preparação da amostras

4.2.1 Preparação da amostra de carvão

Após a coleta, as amostras foram secas a 40 °C, britadas no britador de mandíbulas, homogeneizadas (peneira 4,76 mm - 4 *mesh*) e divididas para as análises petrológicas e químicas (ASTM D2797, 1991). Para a análise petrológica, os grãos do intervalo de 0,84-0,25 mm foi separado e uma alíquota de 20 g para análise petrológica e espectroscopia micro-Raman. O restante foi pulverizado (200 *mesh*) e alíquotas de 20g foram destinadas para análise imediata, análise elementar, poder calorífico e difração de raios X. 50 g de cada amostra foram reservadas como testemunho. A Figura 7 mostra o diagrama de fluxo da preparação das amostras de carvão para análise.

As amostras de cinzas foram submetidas a um processo semelhante de preparação. Elas também foram homogeneizadas e passadas através das peneiras. Alíquotas de 20g foram separadas para as análises individuais e 50g foram guardadas como reserva.

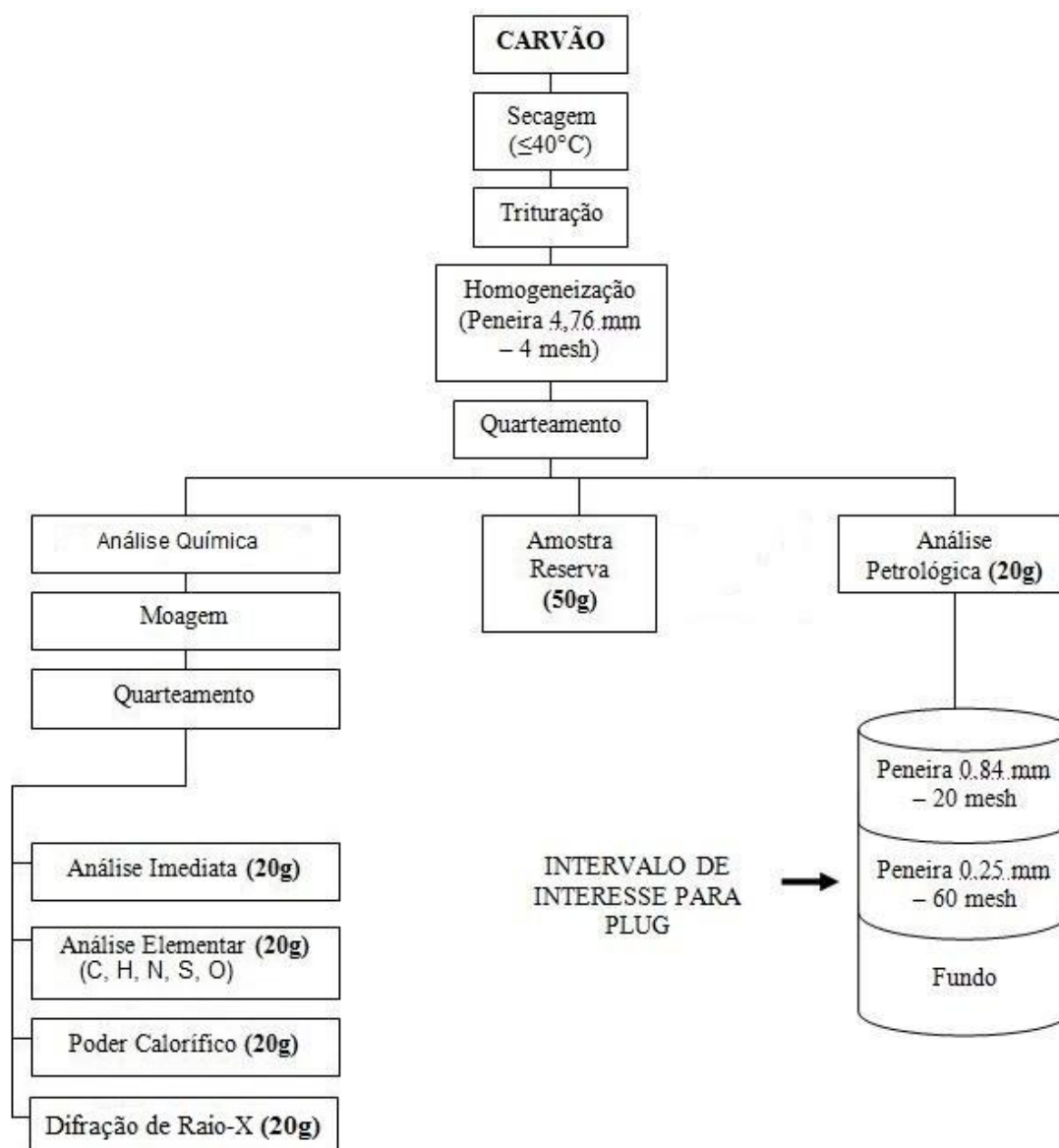


Figura 7: Diagrama de fluxo mostrando o processo de divisão amostras de carvão para as análises individuais.

4.2.2 Preparação das Amostras Petrológicas

Para as análises petrológicas foram preparadas pastilhas (*plugs*) com cerca de 5g de carvão com granulometria entre 0,84 e 0,25 mm misturados com uma resina tipo epóxi (Araldite resina CYD 248 e endurecedor HYD 951). Depois de 24 h de cura em uma forma plástica os *plugs* foram lixados e polidos. Foi utilizada uma lixadeira/politriz automática rotativa com velocidade variável (marca Buehler, modelo EcoMet4 com cabeçote de potência AutoMet2). Para o lixamento foram utilizados

rebolos planos diamantados (grãos de 45 μm e 9 μm), utilizando limpeza de ultrassom após cada passo para evitar contaminação de grãos abrasivos no passo subsequente. Para o polimento foram utilizados pratos com panos de polimento *Pellon* com uma suspensão de alumina de 0,3 μm . O polimento final foi feito com uma suspensão de alumina de 0,05 μm , utilizando dois panos de seda sobre um pano *Pellon*. Finalmente as amostras foram lavadas em banho de ultrassom por dois minutos para remover os contaminantes do polimento, foram secas e armazenadas em um dissecador.

4.3 Análise da Reflectância da Vitrinita

A reflectância da vitrinita (R_{random}) foi medida para determinar o *rank* das amostras de carvão. Reflectância da vitrinita é o percentual da intensidade de um feixe de luz incidente que é refletido de uma determinada área da superfície polida de um grão de vitrinita. Esta análise é considerada a mais confiável para a determinação do *rank* do carvão (Mc Cartney & Teichmüller, 1972; Castano & Sparks, 1974; Bustin et al., 1977). O aumento do nível no *rank* provoca um aumento da aromatização da estrutura das moléculas na vitrinita, que correlaciona com um aumento da sua capacidade de reflexão.

A reflectância da vitrinita das amostras de São Jerônimo, Charqueadas e Candiota foi obtida segundo a norma ISO 7404 / 5 (1984). A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, com a utilização de um microscópio Leica DM 6000 M equipado com uma câmera CCD e utilizando o software *DISKUS Fossil*. As análises foram realizadas mantendo a temperatura estável (23 ± 3 °C), utilizando uma objetiva de 20X em óleo de imersão e uma ocular de 10X. As medidas foram realizadas com luz de 546 nm de comprimento de onda e a calibração foi feita com um padrão de Yttrium – Aluminium – Garnet (YAG) que apresenta uma reflectância de 0,895% e um disco de vidro preto para corrigir a reflexão interna do microscópio. Foram feitas 100 medidas regularmente espaçadas sobre a superfície polida de cada amostra.

As amostras de carvão de Jorge Lacerda contêm quantidades variáveis de populações de vitrinita com reflectância diferente, por isso o % R_{random} foi

conduzido de acordo com o Programa de Acreditação da ICCP para misturas de carvão (*coal blends*) (CBAP, 2008). O método é similar à ISO 7404 / 5 (1984), exceto que são medidos 250 pontos em cada análise. Figura 8 mostra dois histogramas hipotéticos de um carvão, com distribuição unimodal e de um carvão de mistura com distribuição bimodal de reflectância.

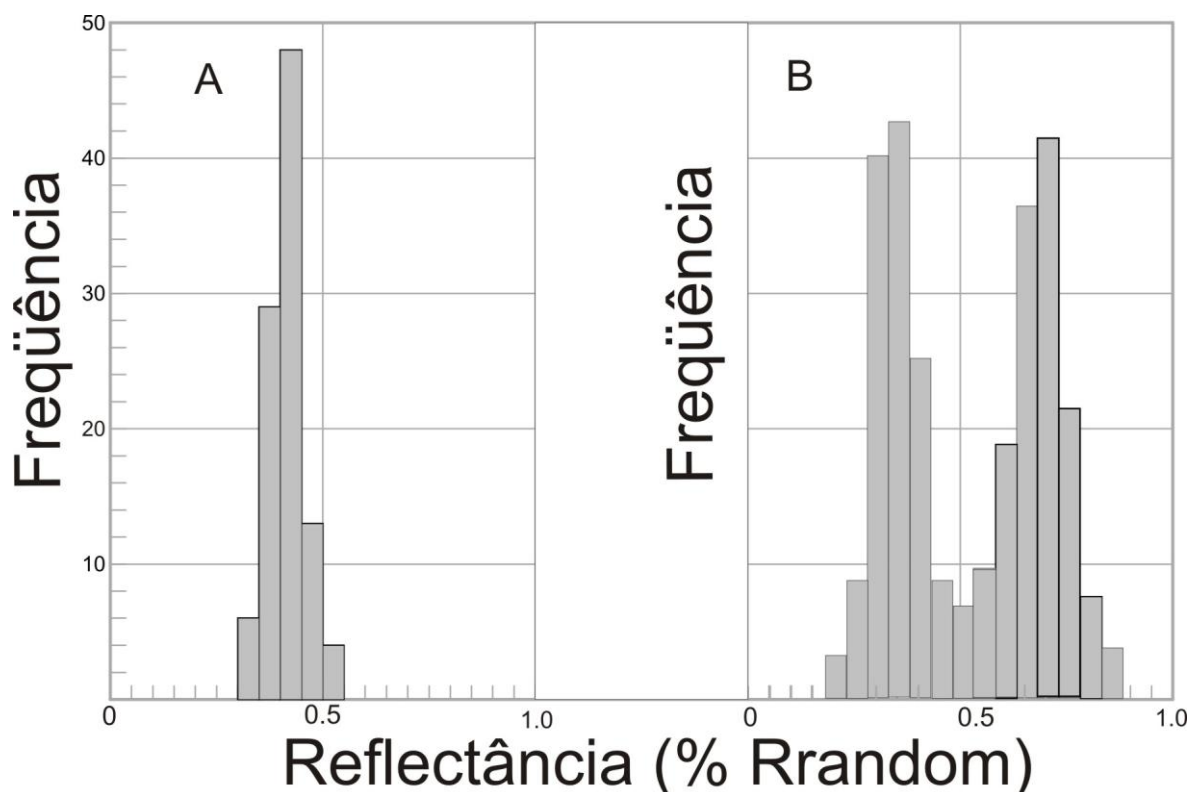


Figura 8: Histogramas hipotéticos de reflectância de um carvão com a distribuição unimodal (A) e de uma mistura de carvões com distribuição bimodal de reflectância (B).

4.4 Análise dos Macerais

Análise de macerais é um procedimento utilizado para determinar os percentuais e a distribuição dos diferentes grupos de macerais e matéria mineral presentes em uma amostra. Esta análise é de fundamental importância na determinação dos diferentes componentes e propriedades de um tipo de carvão. Os resultados de análise de macerais são apresentados em% (v/v).

A análise dos macerais das amostras de carvão de São Jerônimo, Charqueadas e Candiota foi realizada conforme a ISO 7404 / 3 (1984), utilizando luz

branca refletida e objetiva imersa em óleo. Para a identificação dos macerais do grupo das liptinitas adicionalmente foi utilizada excitação com luz azul. São necessários 500 pontos de análise para obter um padrão, regularmente espaçados em linhas pré-definidas para evitar que seja contado mais de um ponto na mesma partícula. A análise de macerais foi realizada utilizando um microscópio Leica DM 6000 M e o software *DISKUS Fossil*.

Para as amostras da usina de Jorge Lacerda foi aplicado o método do Programa de Acreditação ICCP para misturas de Carvão (CBAP, 2008). Este método difere da ISO 7404/3, pelo fato de que as medições são agrupadas conforme as diferentes populações de vitrinitas a que se encontram associadas. Partículas que não estão associadas com um grão de vitrinita são classificadas como “não atribuíveis” (NA). A Tabela 3 mostra as categorias que são utilizadas para distinguir as populações de carvão durante a análise de macerais das misturas de carvão. Um microscópio MPV Leitz – SP, equipado com um contador semi-automático (marca *Swift*), foi utilizado para esta análise.

Tabela 4: As categorias utilizadas para distinguir entre as populações de carvão durante a análise de macerais das misturas de carvão da usina termelétrica de Jorge Lacerda.

Vit. 1	Vitrinita População 1
Inertinita Vit. 1	Inertinita População 1
Liptinita Vit. 1	Liptinita População 1
MM. Vit. 1	Matéria Mineral População 1
Vit. 2	Vitrinita População 2
Inertinita Vit. 2	Inertinita População 2
Liptinita Vit. 2	Liptinita População 2
MM. Vit. 2	Matéria Mineral População 2
Vit. n	Vitrinita População n
Inertinita Vit. n	Inertinita População n
Liptinita Vit. n	Liptinita População n
MM. Vit. n	Matéria Mineral População n
NA. Inertinita	Inertinita Não Atribuível
NA. Liptinita	Liptinita Não Atribuível
NA. MM.	Matéria Mineral Não Atribuível
NA. P.	Partículas Não Atribuíveis

4.5 Espectrometria micro-Raman

A espectrometria micro-Raman é uma técnica analítica não destrutiva que permite a rápida identificação de fases minerais, sem preparação de amostra (Vasconcellos et al., 2010). Utiliza um *laser* para alterar os níveis de vibração molecular presentes em uma substância. Esse efeito é chamado de “efeito Raman”.

A espectrometria Raman também pode ser usada para obter informações sobre a ordem estrutural de material carbonoso. O espectro Raman do carvão é semelhante ao de grafite, com dois picos principais chamado picos G e D (Figura 9). O pico G corresponde a vibrações simétricas E_{2g} dos anéis de carbono dentro do plano de grafeno e está centrado em 1580 cm^{-1} (Tuinstra, 1970). O pico D ocorre apenas em grafites com granulometria pequena, em que é permitida a vibração com simetria espacial A_{1g} nas bordas do planos, centrada em 1350 cm^{-1} (Tuinstra, 1970). Trabalhos anteriores demonstraram como a espectrometria Micro-Raman pode ser utilizada para caracterizar diferentes macerais e para estimar o *rank* do carvão.

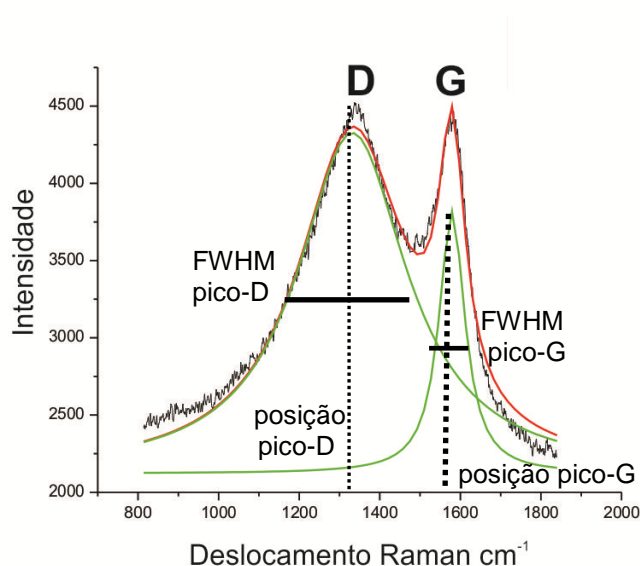


Figura 9: Espectro micro-Raman característico de inertinita (amostra 08-104, São Jerônimo), mostrando os picos G e D, suas larguras à meia altura (FWHM) e suas posições

Guedes et al. (2010) observaram um aumento sistemático da posição do pico G, uma diminuição do deslocamento Raman do pico D e um aumento da razão das áreas dos dois picos com o *rank*, utilizando carvões com reflectâncias da vitrinita

entre 0,4 e 4,22%. Quirico et al. (2005) utilizaram carvões com reflectância entre 1,16 até 7,02% e também observaram uma correlação entre parâmetros do espectro Raman do carvão com a reflectância.

As análises micro-Raman foram realizadas nos mesmos *plugs* que as análises petrográficas, porém sem imersão em óleo. Utilizou-se um sistema montado no Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS que dispõe de um laser de 30mW com comprimento de onda de 632,8 nm, um microscópio Axiotech (Zeiss) com objetiva apocromática 50x, um filtro supernotch (Kaiser), um espectrômetro óptico com grade holgráfica de 600g/mm (Acton research) e uma câmera CCD ultra-sensível (Princeton), refrigerada com nitrogênio líquido. O *laser* foi focalizado para um diâmetro de 2 μm e sua potência reduzida para 10% do valor nominal. O equipamento foi calibrado utilizando o pico do diamante em 1332 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram ajustados com curvas Lorentzianas (3 parâmetros livres por pico) e *background* linear com inclinação variável utilizando o programa Micro Origin 6.0.

Para exemplificar os espectros micro-Raman de macerais foram utilizadas amostras de *feed coals do RS* (colotelinita (vitrinita), fusinita (inertinita) e esporinita (liptinita)). Dos mesmos grãos foram obtidas micrografias.

Para estimar o *rank*, foram utilizadas vitrinitas dos carvões de SC, que apresentam maior variabilidade de *rank*. Grãos selecionados de vitrinita foram fotografados e sua reflectância determinada. Os parâmetros de ajuste dos espectros micro-Raman (posição do pico-G, largura (FWHM) do pico-G, posição do pico-D, largura (FWHM) do pico-D) obtidos dos mesmos grãos foram correlacionados com as reflectâncias.

Alguns minerais acessórios foram identificados em algumas amostras.

4.6 Análise Imediata

A análise imediata consiste na determinação da percentagem de umidade, de cinzas, de matéria volátil e de carbono fixo. Os resultados destas análises são expressos em % (p/p).

4.6.1 Análise de Umidade

Esta análise foi realizada para determinar a quantidade de umidade livre dentro do carvão em concordância com a norma ASTM D 3173-87, em que um grama de amostra é colocado em um forno pré-aquecido e mantido por uma hora entre 104° C e 110° C. Logo após as amostras são pesadas para determinar a diferença de peso. A quantidade de umidade é calculada com a seguinte fórmula:

$$\text{Umidade \% (p/p)} = ((A-B) / A) \times 100$$

A = peso da amostra em gramas;

B = peso da amostra após o aquecimento.

4.6.2 Análise de Cinzas

Esta análise foi realizada em concordância com a norma ASTM D 3174 para determinar a quantidade de produção de cinzas, equivalente ao teor de matéria inorgânica no carvão. Um grama de amostra foi colocado em um forno em temperatura ambiente. A rampa de aquecimento eleva a temperatura do forno a 500°C em 1h, e à 750 °C em 2h. Esta temperatura de 750 °C é mantida por mais 2h. Mantém-se um fluxo de ar no forno durante o processo para remover a fumaça. Logo após o término da combustão as amostras são pesadas. A quantidade de matéria mineral é calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{Cinzas \% (p/p)} = ((A-B) / C) \times 100$$

A = peso do cadinho e cinzas residuais;

B = peso do cadinho vazio;

C = peso do cadinho e da amostra antes da combustão.

4.6.3 Análise de Material Volátil

Esta análise foi realizada em concordância com a norma ASTM 3175 para determinar a quantidade de matéria volátil emitida pelo carvão durante a queima controlada. Este valor é utilizado como parâmetro na determinação do *rank*. A análise consiste em manter 1g de amostra em um forno pré-aquecido por sete minutos a 950° C, com pesagem posterior. A percentagem de matéria volátil é calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Mudança na massa da amostra C} = ((A-B) / A) \times 100$$

A = massa da amostra antes de ter sido aquecida;

B = massa da amostra após ter sido aquecida.

Material Volátil % (p/p) = C-D

D = percentagem de umidade.

4.6.4 Carbono Fixo

A percentagem de carbono fixo é determinada por balanço de massas: é a quantidade de matéria que não é volátil, nem mineral, nem umidade. É obtida pela soma dos resultados das análises anteriores subtraída de 100.

Carbono Fixo % (p/p) = 100 - (% Cinzas +% Umidade +% Matéria volátil)

4.7 Análises Elementar (C, H, N, O, S)

A análise elementar mede os teores de carbono (C), de hidrogênio (H), de nitrogênio (N) e de enxofre (S) em uma amostra. A quantidade de oxigênio (O) na amostra é calculada pela diferença. C, H, N e S foram determinados utilizando um equipamento da marca Elemental Vario MACRO do Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM do Centro de Tecnologia da UFRGS - CT. A máquina excede os requisitos para a repetibilidade das normas internacionais ASTM D 5373 e ASTM D 4239 (www.elementar.de)

A análise consistiu nos seguintes procedimentos: as amostras de carvão foram passadas por dois fornos: um de combustão com uma temperatura de 1150 °C e o outro de oxidação com uma temperatura de 850 °C. O gás hélio foi usado para arrastar os gases produzidos para três colunas, que separam os gases em seguida a um detector de condutividade térmica (TCD). Os valores C, H, N e S são determinados pela quantidade de N₂, CO₂, H₂O e SO₂ produzidos. A quantidade de oxigênio na amostra de carvão é calculada subtraindo de 100 a soma de C, H, N, S e as cinzas. Os resultados são apresentados em % (p/p).

4.8 Poder Calorífico

O poder calorífico mede a quantidade de calor produzida durante a combustão do carvão. Este parâmetro é importante para estabelecer o nível de qualidade do carvão e é usado como um indicador de *rank*, quando calculado em base seca livre de cinzas.

Esta análise foi realizada conforme a norma ASTM D-5865 (2010), utilizando uma bomba calorimétrica automatizada da marca IKA C2000 Basic, no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo. Uma amostra de carvão de aproximadamente um grama é queimada em um cilindro, sob atmosfera de 99,95% de O₂ a uma pressão de 30 bar. O cilindro é submerso em uma quantidade de água conhecida e o aumento da temperatura da água é medido durante a queima. O valor obtido é comparado com um padrão (ácido benzóico). A equação seguinte é utilizada para determinar o *poder calorífico*.

$$C = \frac{H_{ob} * m}{\Delta T}$$

C = o *poder calorífico*;

H_{ob} = poder calorífico de ácido benzóico;

m = massa da amostra de carvão;

ΔT = variação da temperatura da água antes e depois da queima.

4.9 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X de amostras em pó foi utilizada para determinar as assembléias de minerais do carvão e das cinzas, através da identificação do arranjo atômico dos minerais. A difração é um fenômeno de dispersão que ocorre quando as ondas de raios X são espalhadas por uma rede atômica organizada e os raios difratados sofrem interferência construtiva (Cullity, 1978). O padrão de difração resultante é comparado com um banco de dados (PDF *powder diffraction file*). As distâncias interplanares da estrutura cristalina estão relacionadas com a posição dos picos do padrão de difração de raios X conforme a equação de Bragg (Figura 10).

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n é a ordem de difração,

λ é o comprimento de onda dos raios X,
 d é a distância entre os planos atômicos,
 θ é o ângulo entre a incidência de raios X e os planos atômicos

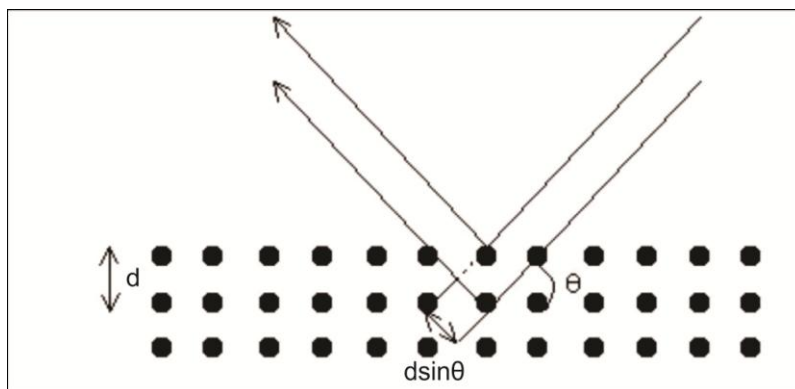


Figura 10: Diagrama da DRX com os símbolos utilizados na lei de Bragg (ver texto).

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker - AXS - Siemens D5000 (40 kV, 25 mA, radiação $\text{CuK}\alpha$) do Laboratório de DRX do Instituto de Geociências da UFRGS, utilizando passos de $0,02^\circ$ (2θ) e tempo de contagem de 1s / passo no intervalo $2-72^\circ$ (2θ). O *background* dos difratogramas foi removido utilizando o *software* DiffracPlus EVA 11.0.

Um difratograma de carvão (amostra 09-214) contendo quartzo, plagioclásio, caolinita e ilita e um difratograma de cinzas leves (amostra 08-188) contendo quartzo, mulita e K-feldspato estão mostrados na Figura 11.

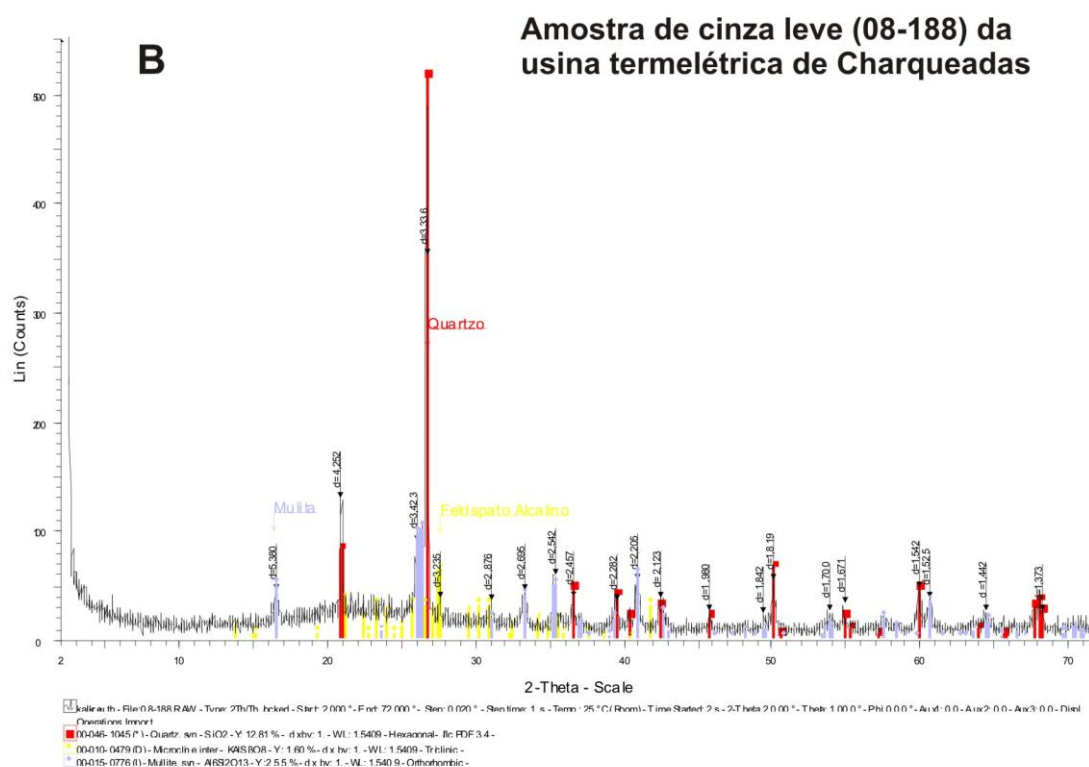
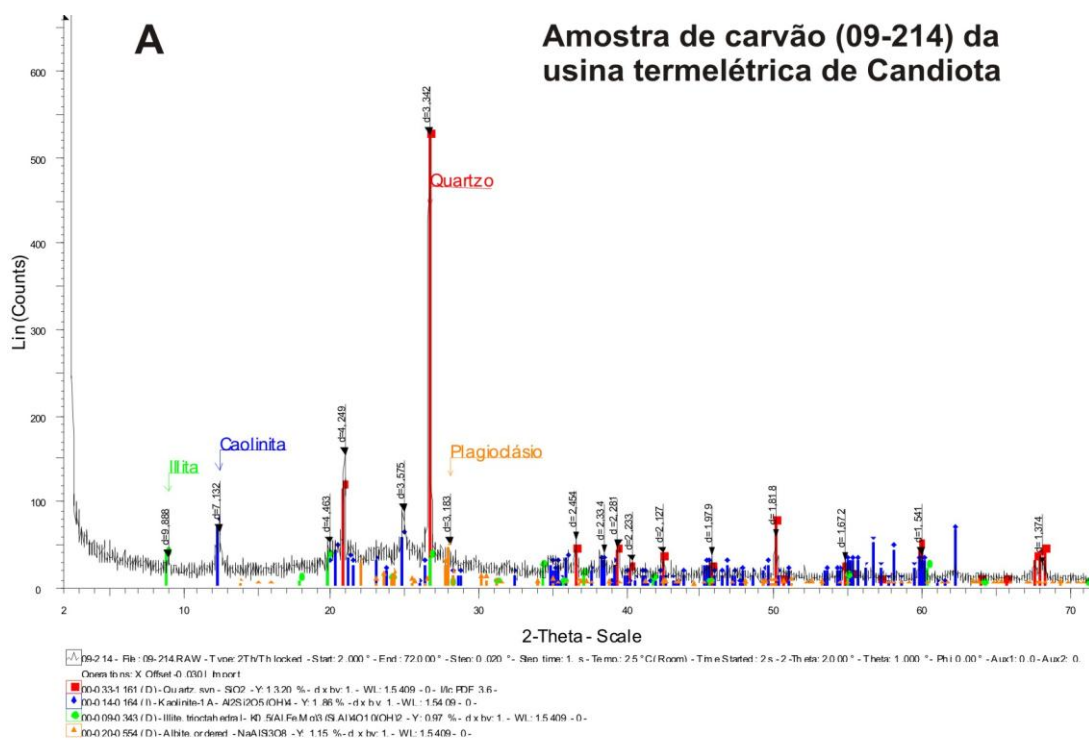


Figura 11: Difractogramas de raios X de:
A. carvão (09-214) com quartzo, plagioclásio, caolinita e ilita e
B. Cinzas leves (08-188) com quartzo, mullita e K-feldspato.

4.10 Carbono Total (CT)

A análise de Carbono Total (CT) foi realizada para obter uma medida da quantidade de carbono total presente nas cinzas geradas na combustão do carvão. O carbono presente na cinza pode ser na forma de carbono orgânico ou inorgânico. A fase de carbono inorgânico pode ser removido durante o processo de combustão. O carbono total pode ser uma estimativa de Carbono Orgânico Total (COT), mas carbonatos podem ter aumentado o teor de COT. O COT das cinzas é uma forma indireta de estabelecer a eficiência da combustão da usina. É importante determinar este valor quando se pretende utilizar as cinzas leves em aplicações industriais.

A determinação de CT foi realizada por aquecimento de um grama de amostra de cinza em um forno, passando os vapores produzidos por um detector de infravermelho e a quantidade de CO₂ produzida foi medida. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análise do Solo da Faculdade de Agronomia (UFRGS) utilizando um detector *Shimadzu* TOC-V CSH. Os resultados são apresentados em % (p/p).

4.11 Análise Óptica das Cinzas

Os resíduos de *char* presentes nas amostras das cinzas foram analisadas ao microscópio. Para esse fim as amostras de cinzas foram preparadas da mesma forma que a amostras de carvão para análise petrográfica. As análises foram realizadas com um microscópio equipado com luz polarizada, um analisador e uma placa retardadora de 1λ, com objetiva de 50X em óleo de imersão. Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo na UFRGS utilizando a classificação mostrada na Figura 3.

Capítulo 5: Resultados

5.1 Reflectância da Vitrinita

Os valores médios de reflectância da vitrinita do carvão utilizado nas usinas termelétricas de Candiota, São Jerônimo e Charqueadas foram de 0,40, 0,47 e 0,44% Rrandom, respectivamente, o que corresponde a um *rank* de subbetuminoso C para B (retângulos hachurados diagonalmente na Figura 12).

As amostras de carvão da termelétrica Candiota mostraram as menores reflectâncias de vitrinita, com valores variando entre 0,38 – 0,42% Rrandom, o que corresponde a um *rank* de carvão sub-betuminoso C. Os resultados completos da reflectância das vitrinitas das amostras de Candiota estão no Apêndice A, Tabela 1.

As amostras de Charqueadas apresentaram valores de reflectância de 0,42 – 0,48% Rrandom, mostrando variação de *rank* de subbetuminoso C para B. Os resultados completos das amostras de Charqueadas estão no Apêndice A, Tabela 2.

As amostras de São Jerônimo tinham valores entre 0,42 – 0,52% Rrandom, o que corresponde a um *rank* de subbetuminoso C para A. Os resultados completos das amostras de São Jerônimo estão no Apêndice A, Tabela 3.

As amostras de carvão da usina termelétrica Jorge Lacerda (Apêndice A, Tabela 4) mostraram uma variabilidade da reflectância média entre 0,85 - 1,26% Rrandom, indicando carvão betuminoso alto-volátil. Porém, havia populações diferentes de vitrinitas, evidenciadas pela existência de vários picos no histograma de reflectância, com valores variando de 0,35 - 2,00% Rrandom, o que indica *rank* desde linhito até semi-antracita. O pico maior foi na faixa de 0,6 a 0,85% Rrandom (*rank* betuminoso alto volátil). Picos menores na faixa de 0,42 - 0,53% Rrandom (subbetuminoso), 1,0 - 1,1% Rrandom (betuminoso alto-volátil A), 1,20 - 1,40% Rrandom (betuminoso médio-volátil) e 1,60 - 1,83% Rrandom (betuminoso baixo-volátil), representam populações menores de vitrinita presentes na mistura de carvão. Os carvões betuminosos baixo-volátil são provenientes da jazida de carvão de Santa Catarina. Kalkreuth et al. (2010) mostraram que as camadas de Barro Branco e Bonito em alguns locais têm um *rank* elevado devido à sua proximidade

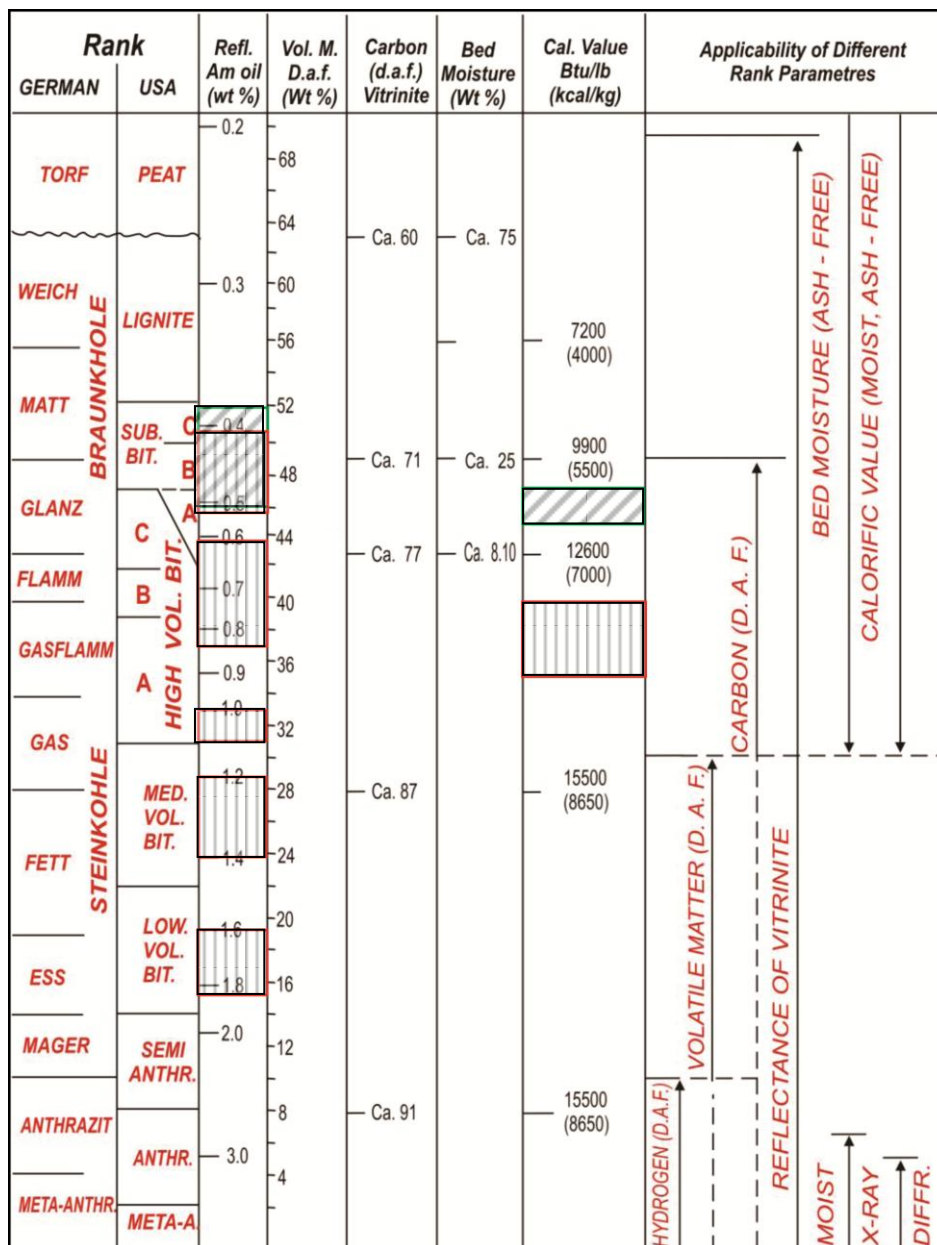


Figura 12: Variação do *rank* dos carvões utilizados nas usinas termelétricas do RS (hachurado diagonal), e da usina termelétrica de SC (hachurado vertical) (adaptado de Taylor et al., 1998).

com intrusões vulcânicas. A população de vitranita subbetuminoso na amostra provavelmente é proveniente da mina de São Viciente Norte, tendo em vista que a mineradora CRM é fornecedora de carvão para a usina Jorge Lacerda (www.crm.rs.gov.br).

A amostra 09-267 da usina Jorge Lacerda (Apêndice A, Tabela 4) mostrou uma população de vitranita com reflectância em torno de 0,75% Rrandom, outra população maior com reflectância de 1,35% Rrandom e uma menor com 1,83%

Rrandom. Essas populações são representativas dos carvões de Santa Catarina, no entanto, houve um aumento na proporção de carvões com *rank* alto, eventualmente provenientes das camadas de Barro Branco e Bonito, afetadas por intrusões vulcânicas. Há também uma pequena população de carvão com *rank* subbetuminoso. A Figura 13 mostra as diferenças em reflectogramas de vitrinita determinados em duas amostras de *feed coal* do Rio Grande do Sul e duas de Santa Catarina. O valor % Rrandom médio está indicado na direita de cada figura e o valor máximo de cada modo está indicado no topo dos picos.

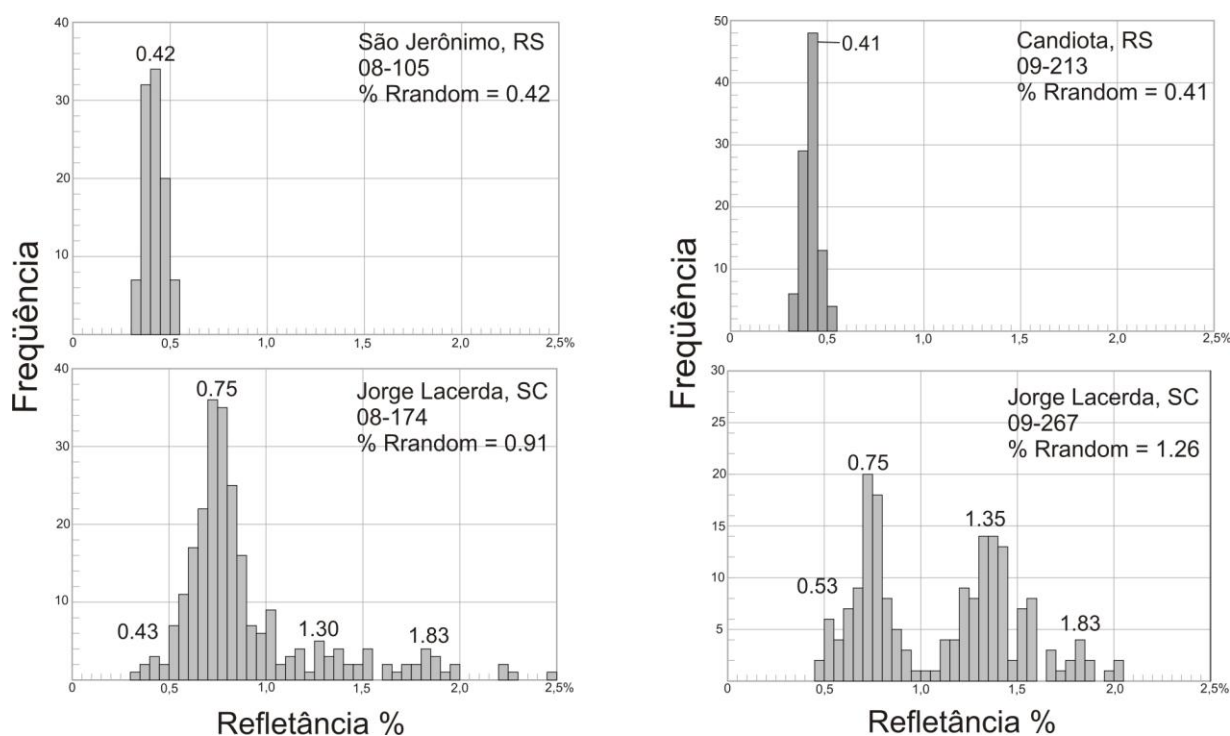


Figura 13: Histogramas da reflectância da vitrinita de *feed coals* de São Jerônimo (08-105), Candiota (09-213) e dois *feed coals* de Santa Catarina (08-173 e 09-267).

5.2 Análise de Macerais

Os resultados da análise de macerais mostra que a vitrinita é o grupo mais abundante nas amostras de Candiota, Charqueadas e Jorge Lacerda. Nas amostras de São Jerônimo ocasionalmente a inertinita foi o grupo mais abundante. Figura 14 mostra exemplos destes macerais. Os resultados completos dos teores de macerais estão nas Apêndice A Tabelas 1 - 4.

Diagramas ternários com os teores de macerais sem matéria mineral são mostrados na Figura 15. Os valores extremos dos teores de macerais nas amostras estão na Tabela 5.

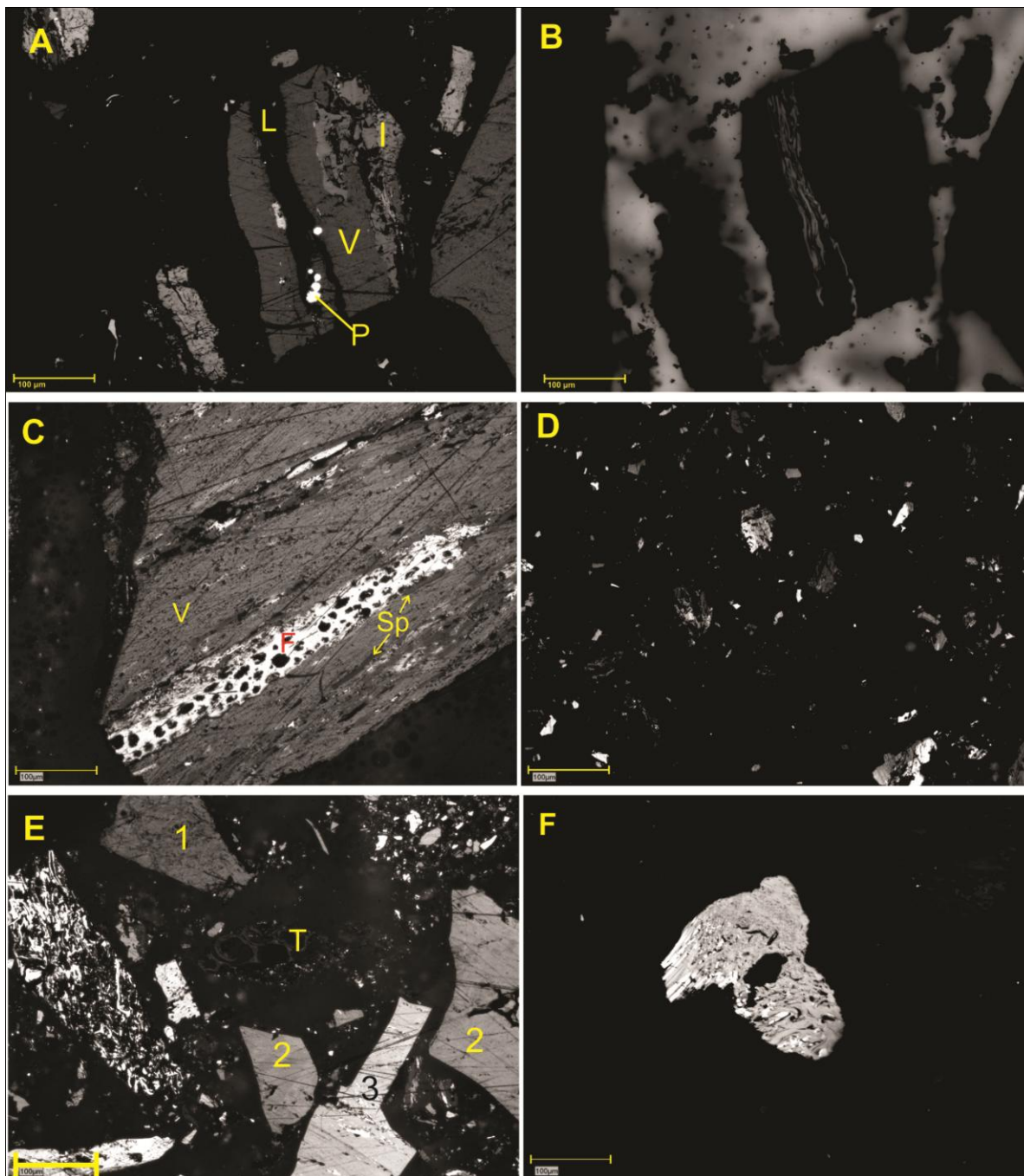


Figura 14: A. Micrografia óptica mostrando exemplos de macerais dentro do carvão utilizado na usina termelétrica Candiota (08-243);
 B. Mesma partícula, com excitação de luz azul, mostrando cutinita (liptinita).
 C. Partícula de carvão bruto da usina termelétrica Charqueadas (09-087).
 D. Partículas de carvão pulverizado (Jorge Lacerda, 09-121).
 E. Populações diferentes de vitrinita 1,2,3, no carvão da usina Jorge Lacerda (08-233).
 F. Coque de petróleo no carvão da usina termelétrica Jorge Lacerda (09-267). V-Vitrinita, I-Inertinita, L-Liptinita, P-Pirita, T=turfa. A barra de escala em todas as figuras é de 100 µm.

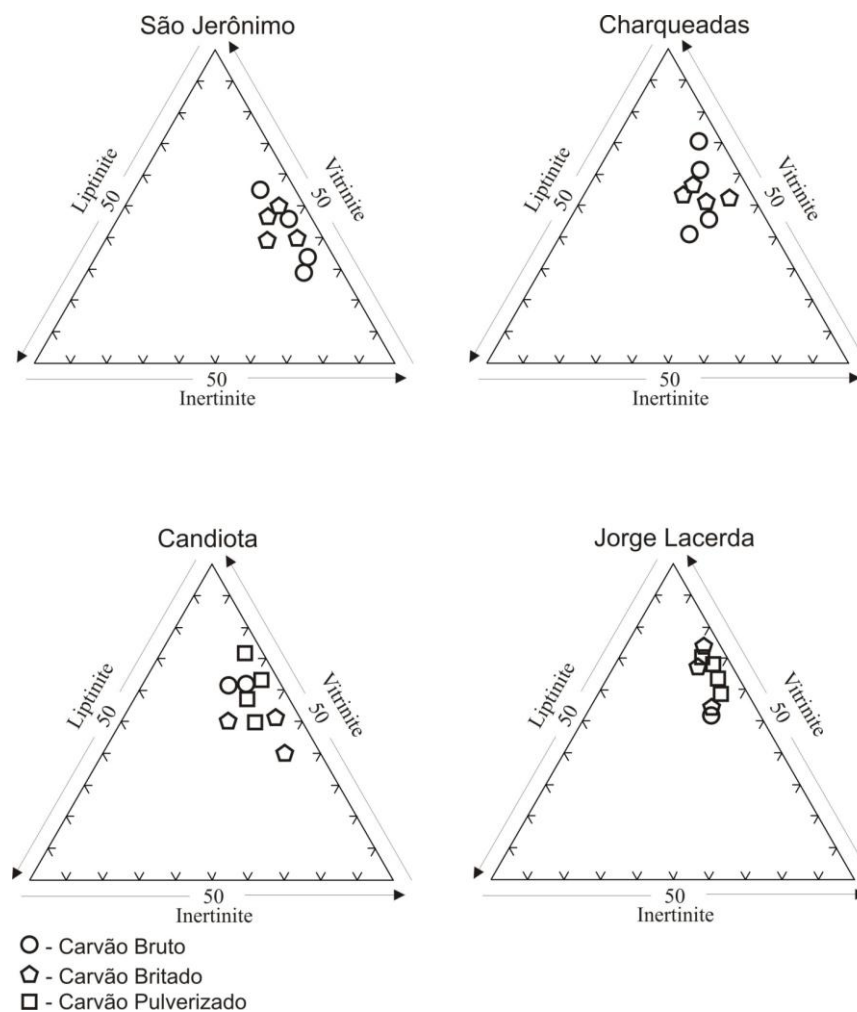


Figura 15: Diagramas ternários mostrando a composição dos grupos de macerais de feed coals utilizados nas usinas termelétricas de São Jerônimo, Charqueadas, Candiota e Jorge Lacerda.

Tabela 5: Teores extremos dos grupos de macerais sem matéria mineral em % (v/v)

	Candiota	Charqueadas	São Jerônimo	Jorge Lacerda
Vitrinita	43,7 – 70,6	44,8 – 71,1	35,5 – 58,6	55,0 – 73,7
Inertinita	24,9 – 38,0	20,1 – 34,1	29,8 – 44,6	20,9 – 34,2
Liptinita	4,2 – 20,7	8,8 – 23,2	11,6 – 21,9	4,2 – 10,7

O montante total de vitritina nas amostras das usinas termelétricas do Rio Grande do Sul variou de; 26,6 – 63,8% (v/v) para Candiota, 27,8– 50,2% (v/v) para

Charqueadas e 25,0 – 45,6% (v/v) para São Jerônimo. Colotelinita e colodetrinita foram os macerais mais comuns do grupo da vitrinita.

O teor de intertinitas variou de; 15,4 – 28,2% (v/v) nas amostras de Candiota, 14,2 – 25,8% (v/v) nas de Charqueadas e 22,8 – 35,2%(v/v) nas de São Jerônimo. Fusinita, semifusinita e inertodetrinita foram os macerais mais abundantes de inertinita encontrados. A macrinita e secretinita estavam presentes em pequenas quantidades. Um único grão de funginita foi observado em uma amostra de Candiota.

A quantidade de liptinitas variou de 3,8 – 14,8% (v/v) nos carvões de Candiota, 6,2 – 14,4% (v/v) nos de Charqueadas e 9,0 – 17,2% (v/v) nos de São Jerônimo. Esporinita foi o maceral mais abundante do grupo da liptinita, seguida por liptodetrinita. Ocorreram pequenas quantidades de resinita, alginita e cutinita em algumas das amostras.

A percentagem de matéria mineral variou de; 9,6 – 44,0% (v/v) nas amostras de Candiota, 27,4 – 40,2% (v/v) nas amostras de Charqueadas e 15,8 – 32,2% (v/v) nas amostras de São Jerônimo. Dos minerais, a argila foi o mais abundante. O quartzo, normalmente, era o segundo mineral mais abundante observado nos carvões, seguido pela pirita. Apenas em alguns casos a pirita foi mais abundante que o quartzo. Minerais carbonáticos como calcita (identificação óptica) e siderita (identificação por espectrometria Raman) também foram observados.

No carvão da usina termelétrica Jorge Lacerda foi feita uma classificação, de acordo com as populações de vitrinita.

- População 1: valores de reflectância $\leq 0,75\%$ Rrandom, *rank* betuminoso alto volátil B; abundância percentual nas amostras 18,5 – 49,0% (v/v); teor relativo de vitrinita: 9,5 – 31,0% (v/v); intertinita: 2,0 – 9,8% (v/v); liptinita: 0,8 – 4,6% (v/v); matéria mineral: 2,8 – 14,2% (v/v).
- População 2: valores de reflectância entre 0,75 - 1,10% Rrandom ; *rank* betuminoso alto-volátil B até betuminoso meio volátil; abundância percentual nas amostras 31,5 – 54,9% (v/v); teor relativo de vitrinita: 12,1 – 27,1% (v/v); intertinita de 6,9 – 14,8% (v/v); liptinita 2,1 – 4,4% (v/v); matéria mineral 3,0 – 11,3% (v/v).

- População 3 com reflectância entre 1,1 e 2,5% Rrandom ; *rank* betuminoso meio-volátil até semi-antracita; abundância percentual nas amostras 12,3 – 47,2% (v/v); teor relativo de vitritina: 5,7 – 28,0% (v/v); inertinita 3,1 – 11,3% (v/v); liptinita 0 – 2,1% (v/v), matéria mineral 1,8 – 11,9% (v/v).
- Partículas não atribuíveis: teor relativo de inertinita 0,8 – 9,6% (v/v); liptinita 0 – 3,4% (v/v); matéria mineral 1,5 – 21,8% (v/v); coque de petróleo 0 – 2,8% (v/v); turfa 0 – 2,0% (v/v).

A Figura 16 mostra a variação da distribuição das populações de vitritina nos carvões da usina termelétrica Jorge Lacerda durante os diferentes períodos de coleta de amostras.

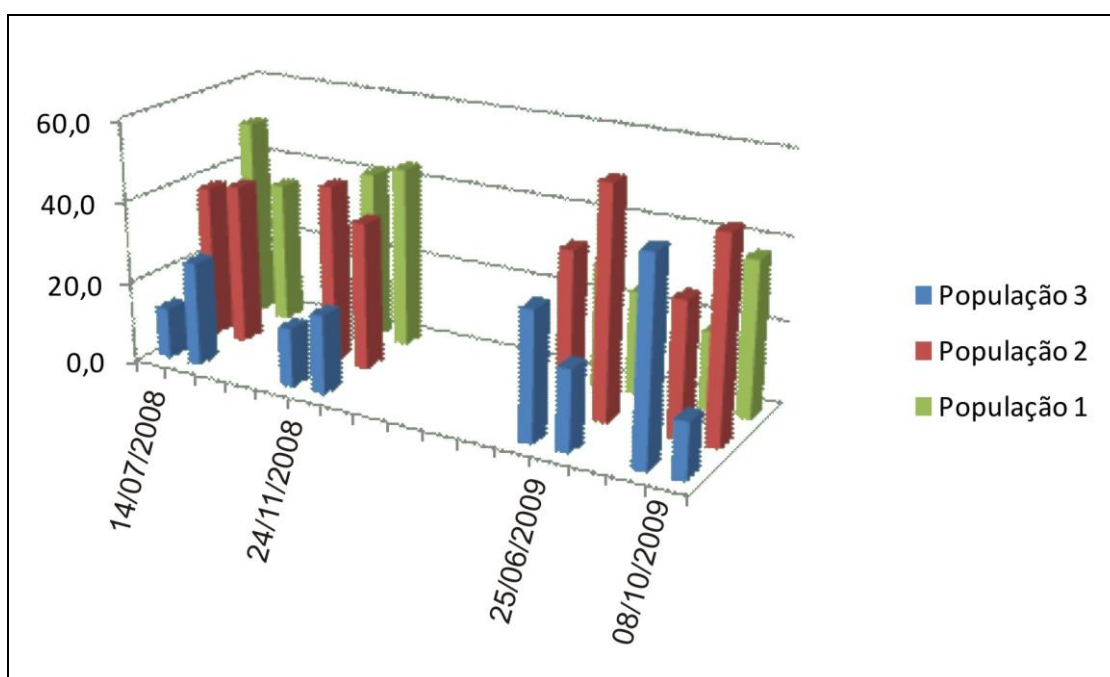


Figura 16: Variações percentuais das populações de vitritina nas amostras do carvão utilizado na usina termelétrica de Jorge Lacerda nos quatro períodos de coleta.

5.3 Espectroscopia Micro-Raman

Cada grupo de macerais mostrou espectros micro-Raman com características diferentes, como está mostrado na Figura 17. Os espectros da vitrinita e inertinita mostraram os picos G e D típicos, com deslocamentos Raman semelhantes (Figura 17A e 17B), porém larguras distintas dos picos-D. Os grãos de liptinita apresentaram alta fluorescência inespecífica, sem picos significativos (Figura 17C.). Foram observados danos aos grãos nos pontos de incidência do laser na superfície dos grãos.

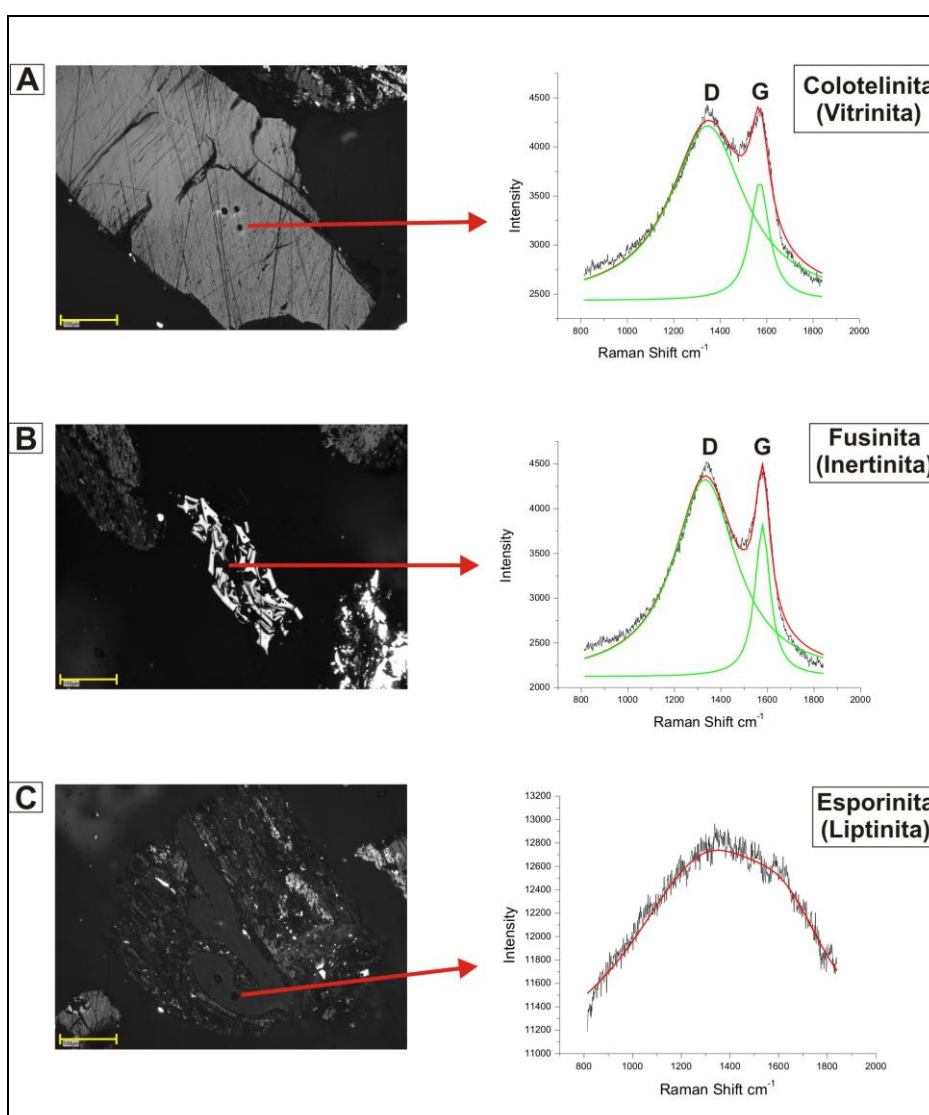


Figura 17: Micrografias e espectros micro-Raman típicos dos grupos de macerais na amostra de carvão da usina termelétrica São Jerônimo (08-104,% Rrandom=0,48), (A) vitrinita, (B) inertinita e (C) liptinita. A barra de escala de todas as figuras é de 100 μm .

As vitrinitas têm, sistematicamente, maiores números de onda nos picos-D que as inertinitas (Figura 18 A). Também as larguras dos picos-G de vitrinitas são maiores do que as larguras dos picos-G das inertinitas (Figura 18 B). Padrões de distribuição semelhantes foram publicados por Guedes et al. (2010). No Apêndice B, Tabela 5 estão mostrados todos os resultados dos parâmetros de ajuste dos espectros obtidos por espectrometria micro-Raman dos diferentes macerais.

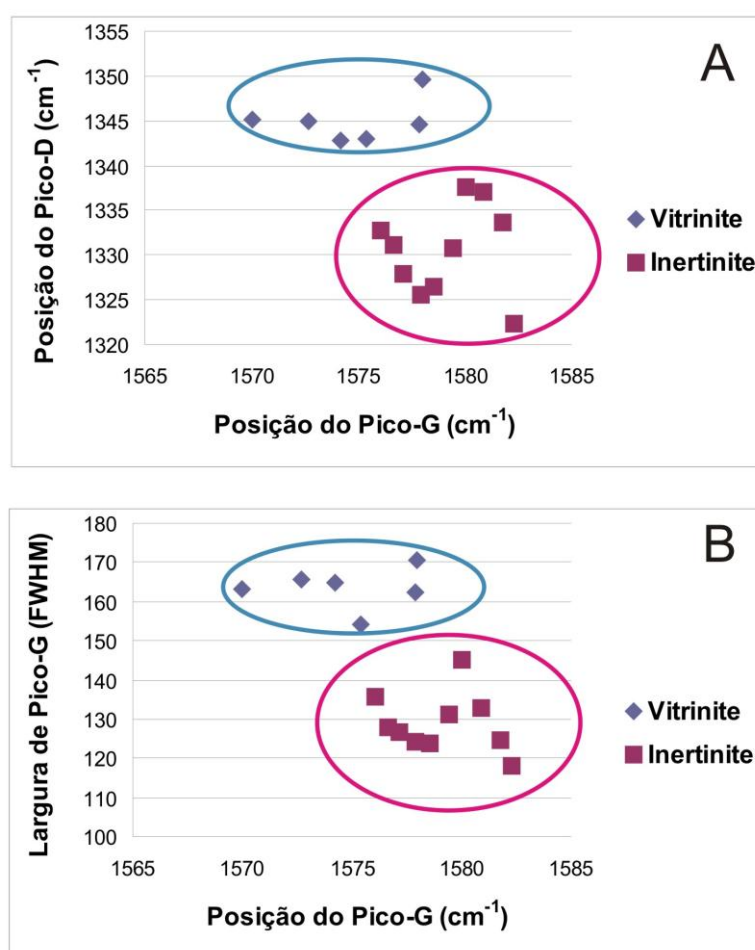


Figura 18: (A) Agrupamento das vitrinitas e inertinitas quando seus parâmetros são colocados em gráficos de posição do pico-D contra a posição do pico-G; (B) Agrupamento quando o gráfico é da largura à meia altura do pico-G (FWHM) contra a posição do pico-G.

Os resultados de todos os parâmetros Raman obtidos em vitrinitas dos carvões estudados estão no Apêndice B, Tabela 6. Foi observado que a largura dos

picos G e D diminuí com o aumento do *rank* dos carvões (Figura 19). Conforme os dados do presente estudo a correlação destes últimos parâmetros com o *rank* não se verifica nos carvões de *rank* muito baixo. A maioria dos grãos de vitrinita do presente estudo eram de carvões com *rank* betuminoso alto volátil, sendo alguns de carvões com *rank* subbetuminoso e betuminoso baixo volátil.

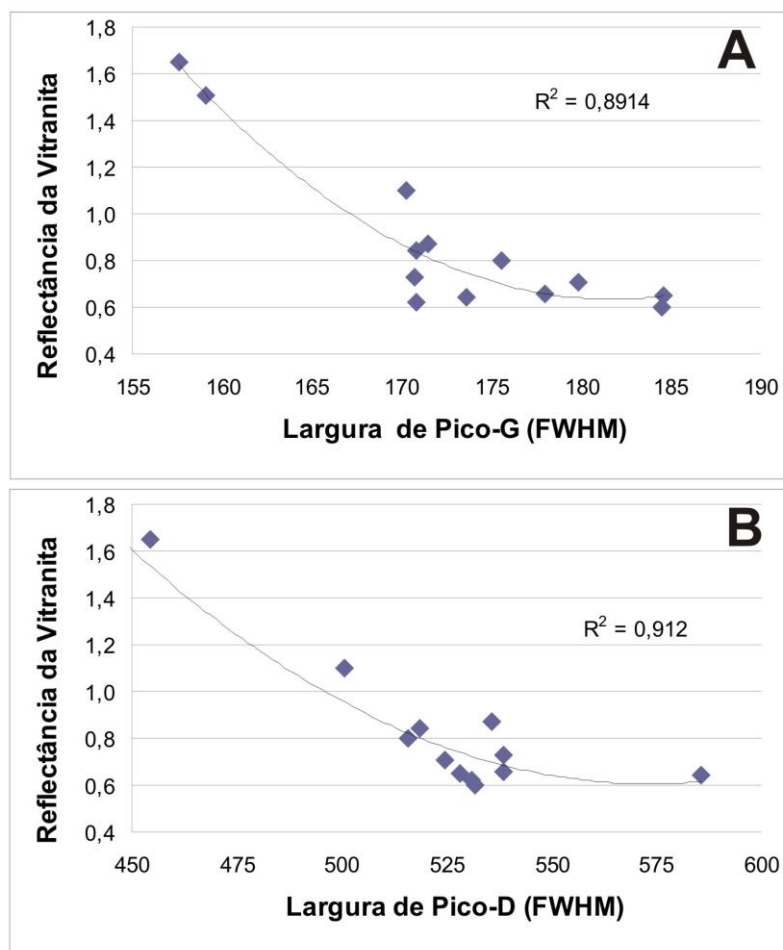


Figura 19: A) A correlação da largura do pico do pico-G contra a reflectância da vitrinita; B) A correlação da largura do pico- D com a reflectância da vitrinita.

A análise da espectrometria Micro-Raman também foi utilizada para identificar alguns minerais que estavam presentes nas amostras de carvão. Foram identificados pirita, siderita e óxido de alumínio, porém este último pode ter sido proveniente do material utilizado para o polimento da amostra. O espectro micro-Raman não foi medido nas argilas, porque estas apresentaram alta fluorescência.

5.3 Análise Imediata

Os valores médios dos resultados da análise imediata estão na Tabela 6. Os resultados completos estão no Apêndice C, Tabela 7.

As amostras de carvão da usina de Candiota têm valores de umidade variando de 2,7 – 10,1% (p/p), com média de 5,3% (p/p). A percentagem de rendimento de cinzas variou 47,1 – 52,3% (p/p), com média de 49,0% (p/p). A percentagem de matéria volátil variou de 19,7 – 21,4% (p/p) , cuja média foi de 20,4% (p/p). O carbono fixo calculado em valores variou de 22,9 – 26,8% (p/p), com média de 25,3% (p/p).

As amostras de carvão da usina de Charqueadas têm valores de umidade que variaram de 2,2 – 6,5% (p/p), com média de 4,6% (p/p). Os valores de rendimento das cinzas variaram de 42,6 – 53,6% (p/p), com média de 47,6% (p/p). A percentagem de matéria volátil variou de 20,2 – 23,1% (p/p), com média de 21,5% (p/p). Os valores de carbono fixo variaram de 22,6 – 29,7% (p/p), com média de 26,3% (p/p).

A percentagem de umidade das amostras de carvão da usina de São Jerônimo (como recebidas) variou de 3,1 – 7,2% (p/p) com média de 5,2% (p/p). Os valores de rendimento das cinzas variaram de 37,0 – 41,7% (p/p), com média de 38,9% (p/p). As matérias voláteis nas amostras de carvão de São Jerônimo variaram de 23,0 – 24,7% (p/p), com média de 24,1% (p/p). O carbono fixo calculado para as amostras apresentou valores variando de 29,7 – 33,0% (p/p), com média de 31,8% (p/p).

As amostras de carvão da usina de Jorge Lacerda apresentaram valores de umidade variando de 1,1 – 1,9% (p/p), com média de 1,6% (p/p). O rendimento das cinzas variou de 37,1 – 43,2% (p/p), com média de 40,5% (p/p). A percentagem de matéria volátil variou de 20,1 – 22,2% (p/p), com um valor médio de 21,1% (p/p). A percentagem de carbono fixo variou de 34,5 – 41,4% (p/p), com média de 36,8% (p/p).

Tabela 6: Resultados médios das análises químicas e valor calorífico

Valores médios	Análise Imediata (% p/p)				Análise Elementar (% p/p)					CV	CV (d.a.f.)
	U	Cz	M.V.	C.F.	C	H	O	N	S	Cal/g	Cal/g
Candiota	5,3	49,0	20,4	25,3	32,2	2,9	13,9	0,7	1,4	2928	6402
Charqueadas	4,6	47,6	21,5	26,3	34,4	3,1	13,3	0,7	0,9	3156	6599
São Jerônimo	5,2	38,9	24,1	31,8	40,4	3,4	15,7	0,8	0,7	3834	6853
Jorge Lacerda	1,6	40,5	21,1	36,8	47,0	3,4	6,0	1,0	2,0	4510	7788

M.V. - matéria volátil, C.F. - carbono fixo, C - percentual de carbono, H - percentual de hidrogênio, O - percentual de oxigênio, N - percentual de nitrogênio, S - percentual de enxofre, CV - poder calorífico, Cal/g – calorias por grama, d.a.f. – base seco sem cinzas.

A Tabela 7 mostra os valores de análise imediata em comparação com os valores admitidos para as respectivas classes de carvões térmicos, os resultados completos da análise imediata estão no Apêndice C, Tabela 8. Em todos os casos a umidade média e o teor de cinzas dos carvões foram menores do que os valores máximos admitidos para cada categoria. O teor de matéria volátil da usina de Candiota apresentou valor médio acima do valor mínimo exigido para a classe CE-3300. A usina de Charqueadas usa carvão CE-3100, que não tem limite de M.V. e portanto seu teor de 22,5% (v/v) em base seca não é relevante para a classificação. A usina de São Jerônimo apresentou um valor médio menor que o valor mínimo exigido para a classe CE-4200. O carvão da usina de Jorge Lacerda apresentou um teor pouco acima do exigido para a classe CE-4500.

Tabela 7: Médias dos resultados das análises químicas comparadas com a classificação do carvão nacional

	U	Cz (b.s.)	M.V. (b.s.)	S	PC (b.s.)
Candiota	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)	% (p/p)	Cal/g
Médio	5,3	51,7	21,6	1,4	3092
CE 3300	17,0	54,0	19,0	1,5	3300
Charqueadas					
Médio	4,6	49,9	22,5	0,9	3309
CE 3100	15,0	57,0	-	1,0	3100
São Jerônimo					
Médio	5,2	41,0	25,4	0,7	4044
CE 4200	19,0	40,0	29,0	1,5	4200
Jorge Lacerda					
Médio	1,6	41,2	21,5	2,0	4581
CE 4500	10,0	43,0	21,0	3,5	4500

S - percentual de enxofre, CV - poder calorífico, Cal/g – calorias por grama, b.s. – base seca.

5.4 Análise Elementar (C, H, N, O, S)

Os valores médios dos resultados da análise elementar estão apresentados na Tabela 6.

O carvão da usina de Candiota apresentou percentagens de C entre 30,5 – 35,6% (p/p), com média de 32,2% (p/p) (Apêndice C, Tabela 7). A percentagem de H variou de 2,8 – 3,1% (p/p) e teve média de 2,9% (p/p). Valores de N variaram entre 0,6 – 0,7% (p/p), com média de 0,7% (p/p). O teor de S variou de 1,2 – 1,9% (p/p) e teve média de 1,4% (p/p). Os valores calculados de O variaram de 11,3 – 17,2% (p/p) e tiveram média de 13,9% (p/p).

O carvão da usina de Charqueadas tem percentagens de carbono que variaram entre 32,3 e 38,0% (p/p) com média de 34,4% (p/p) (Apêndice C, Tabela 7). A percentagem de H variou entre 2,2 – 3,4% (p/p) com média de 3,1% (p/p). A percentagem de N variou entre 0,7 – 0,8% (p/p), com média de 0,7% (p/p). As percentagens de S variaram de 0,7 – 1,4% (p/p) com média de 0,9% (p/p). Os valores calculados de O variaram de 9,2 – 15,7% (p/p) e tiveram média de 13,3% (p/p).

O carvão da usina de São Jerônimo apresentou teores de C que variaram de 35,4 – 41,9% (p/p), com média de 40,4% (p/p) (Apêndice C, Tabela 7). As percentagens de H variaram de 3,1 – 3,6% (p/p) com média de 3,4% (p/p). Os valores obtidos para N variaram de 0,77 – 0,89% (p/p) e têm média de 0,8% (p/p). O teor de S variou de 0,49 – 0,95% (p/p) com média de 0,7% (p/p). As percentagens calculadas de O variaram de 13,8 – 22,8% (p/p) com média de 15,7% (p/p).

O carvão da usina de Jorge Lacerda teve percentagens de C que variaram de 44,9 – 52,2% (p/p) com média de 47,0% (p/p) (Apêndice C, Tabela 7). O percentual de H variou de 3,3 – 3,6% (p/p) e teve média de 3,4% (p/p). Valores de N variaram de 0,9 – 1,2% (p/p) e tiveram média de 1,0% (p/p). Estas amostras apresentaram os maiores valores de S, que variaram de 1,8 – 2,2% (p/p) e tiveram média de 2,0% (p/p). Os valores calculados de O variaram de 4,1 – 7,3% (p/p), com média de 6,0% (p/p).

Os resultados mostram que o *feed coals* utilizados neste estudo tem baixos teores de carbono e altos teores de enxofre. Quando os resultados de enxofre são comparados com a classificação do carvão brasileiro (Tabela 7), os valores médios são inferiores ao valor máximo permitido pela classificação. Os resultados completos de enxofre estão no Apêndice C, Tabela 8.

5.6 Poder Calorífico

Os resultados do *poder calorífico* são expressos em calorias por grama (cal/g), As médias dos resultados da análise estão apresentados na Tabela 6 (Os resultados de poder calorífico de todas as amostras estão na Apêndice C, Tabela 7).

Os valores mais baixos de poder calorífico foram obtidos para os carvões da usina termelétrica de Candiota, que variaram de 2669 cal/g – 3116 cal/g e tiveram média de 2928 cal/g. Os resultados obtidos para Charqueadas variaram de 2987 cal/g – 3473 cal/g e tiveram média de 3156 cal/g. O poder calorífico das amostras de São Jerônimo variou de 3642 cal/g – 3949 cal/g e teve média de 3834 cal/g. Amostras de Jorge Lacerda tiveram o maior poder calorífico, que variou de 4290 cal/g – 4861 cal/g com média de 4510 cal/g, o que foi consistente com o fato de esse carvão possuir os níveis mais elevados de *rank*.

Os resultados do poder calorífico foram recalculados em base seca (b.s.) e comparados ao valor exigido para cada categoria pela classificação brasileira de carvões (Tabela 7). Os valores médios dos carvões das usinas de Candiota e São Jerônimo são inferiores aos valores de CE3300 e CE4200, respectivamente. O carvão da usina de Charqueadas tem um poder calorífico médio maior do que o valor exigido para CE3100. O poder calorífico médio do carvão da usina de Jorge Lacerda está muito próximo (81 cal/g acima) do valor exigido para CE4500. Os resultados completos de poder calorífico estão no Apêndice C, Tabela 8.

As médias do poder calorífico em base seca e livre de cinzas (*d.a.f. dry ash free*) foram de 6402 cal/g para os carvões da usina de Candiota, 6599 cal/g para os carvões da usina de Charqueadas, 6853 cal/g para os carvões da usina de São Jerônimo e 7788 cal/g para os carvões da usina de Jorge Lacerda. O poder calorífico (d.a.f.) do carvão é utilizado como parâmetro de carvão de baixo *rank*. Os valores recalculados indicam níveis de *rank*: de subbetuminoso A para betuminoso alto volátil C para os carvões das usinas de São Jerônimo, Charqueadas e Candiota (Figura 12). Pelo poder calorífico o carvão da usina de Jorge Lacerda teria um *rank* betuminoso alto volátil, porém quando o *rank* é determinado por microscopia óptica, se verifica que as diferentes populações da mistura tem *rank* subbetuminoso até semi-antracita (Figura 12).

O poder calorífico do carvão é afetado pelo seu teor de cinzas. Os carvões estudados possuem elevado teor de cinzas, e os resultados de poder calorífico mostram uma correlação negativa quando seu valor é colocado em um gráfico contra o teor de cinzas (Figura 20).

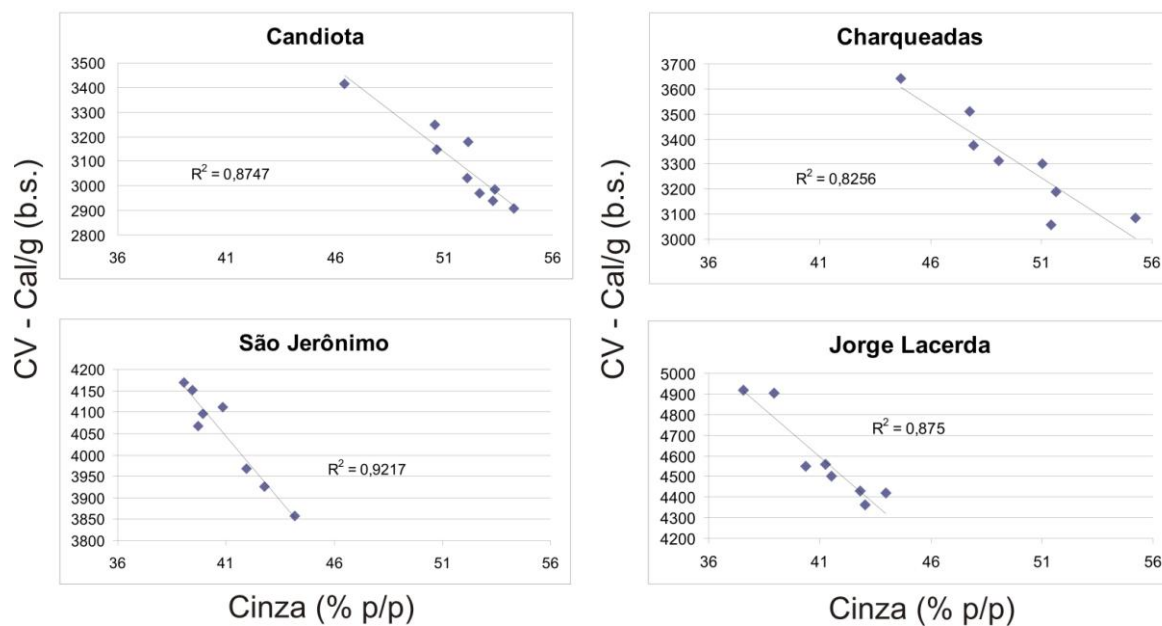


Figura 20: Figura mostrando o relação entre o poder calorífico e o teor de cinzas das amostras. CV - poder calorífico, cal/g – calorías por grama, bs- base seca.

Quando o poder calorífico é colocado em um gráfico contra o teor de carbono fixo, a correlação positiva mostra que o poder calorífico é proporcional ao teor de carbono fixo (Figura 21).

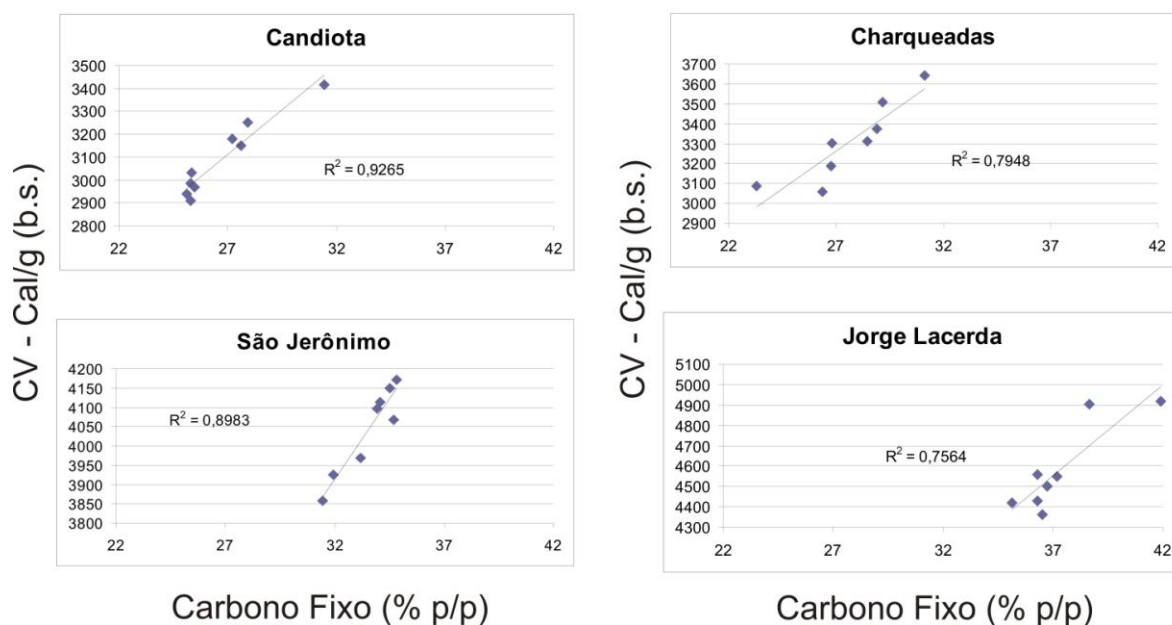


Figura 21: Relação entre o poder calorífico e o teor de carbono fixo das amostras. CV - poder calorífico, Cal/g – calorías por grama, b.s. – base seca

5.7 Difração de Raios X (DRX)

5.7.1 DRX do Carvão

Os resultados da difração de raios X mostram que vários minerais estão presentes nos carvões. Quartzo e caolinita são os dois minerais mais comuns nos carvões analisados (Apêndice D, Tabela 9). Outros minerais observados incluem K-feldspato, albita, ilita, gipsita, calcita, pirita e piroxênio. Quartzo, ilita, caolinita e feldspato são provenientes de minerais detríticos depositados nas turfeiras. Calcita e pirita podem ter se formado durante a deposição da turfa ou durante o processo de carbonificação. Nenhuma pirita foi detectada pela DRX na maioria dos carvões das usinas de Candiota, de Charqueadas e de São Jerônimo, mas foi encontrada durante a análise de macerais e foi detectada por análise de macerais e DRX em quase todas as amostras da usina de Jorge Lacerda.

5.7.2 DRX das Cinzas

As assembléias de minerais presentes nas cinzas leves e pesadas são muito diferentes. Nas cinzas leves (Apêndice D, Tabela 10), quartzo e mulita foram os principais minerais detectados, com vestígios eventuais de K-feldspato. Nas cinzas pesadas as assembléias minerais foram mais variáveis (Apêndice D, Tabela 11). Quartzo e a mulita também foram os minerais mais abundantes, K-feldspato foi o terceiro mineral mais abundante, seguido por teores menores de calcita e albita. As partículas de quartzo nas amostras de cinzas correspondem às que estão nas amostras de carvão e não foram alteradas pela combustão. O mesmo provavelmente aconteceu com o feldspato. A mulita é formada em temperatura elevada pela alteração de ilita e caolinita e é um mineral comum encontrado em produtos de combustão do carvão.

A caolinita em geral tem sua estrutura cristalina destruída durante a combustão, mesmo assim foi detectada em duas amostras de cinzas da usina de São Jerônimo. Sua presença indica que parte da caolinita passou ilesa pelo processo de combustão e foi depositada nas cinzas. Da mesma forma a calcita também é remanescente, apesar de sua pouca resistência a altas temperaturas.

5.8 Carbono Total (CT) das Cinzas

Os resultados do carbono total (CT) de todas as cinzas estão no Apêndice E, Tabela 12. A análise de CT dos cinzas da usina termelétrica de Candiota apresentou valores de 0,1 – 1,9% (p/p) nas cinzas pesadas e de 0,1 – 1,0% (p/p) nas cinzas leves. As cinzas pesadas de Charqueadas apresentaram valores de carbono de 6,4 – 12,2% (p/p) e as cinzas leves de 0,4 – 2,0% (p/p). As cinzas de São Jerônimo apresentaram os maiores valores de carbono de todas as amostras, com teores de 14,8 – 20,7% (p/p) nas cinzas pesadas e 4,4 – 17,7% (p/p) nas cinzas leves. Jorge Lacerda apresentou valores de carbono de 1,4 – 3,5% (p/p) nas cinzas pesadas e de 0,1 – 1,3% (p/p) nas cinzas leves. Figuras 22 e 23 mostram a distribuição dos valores de CT durante os diferentes períodos de coleta de amostras.

A Calcita foi detectada em uma amostra de cinza pesada de Candiota (08-201), Charqueadas (08-238) e São Jerônimo (08-106), os carbonatos presentes aumentaram o teor de CT nessas amostras e talvez nas demais. Quanto aos resultados de CT, neste estudo, foram comparados aos resultados de COT obtidos a partir Depoi et al. (2008), os valores se diferem. Candiota apresentou valores de CT nas cinzas leves e pesadas, mais alto do que os valores de COT. O valor médio de cinzas leves de Charqueadas apresentou o valor de CT mais alto do que o COT, enquanto o valor médio de cinzas pesadas estava no mesmo nível. O valor médio de CT nas cinzas leves de São Jerônimo era menor que o valor de COT, enquanto o valor médio de CT nas cinzas pesadas era o mesmo. Os valores médios das cinzas leves e pesadas de Jorge Lacerda era menor do que os valores de COT. Neste caso, o valor de CT poderia ser uma boa estimativa de COT para as amostras de cinzas leves e pesadas.

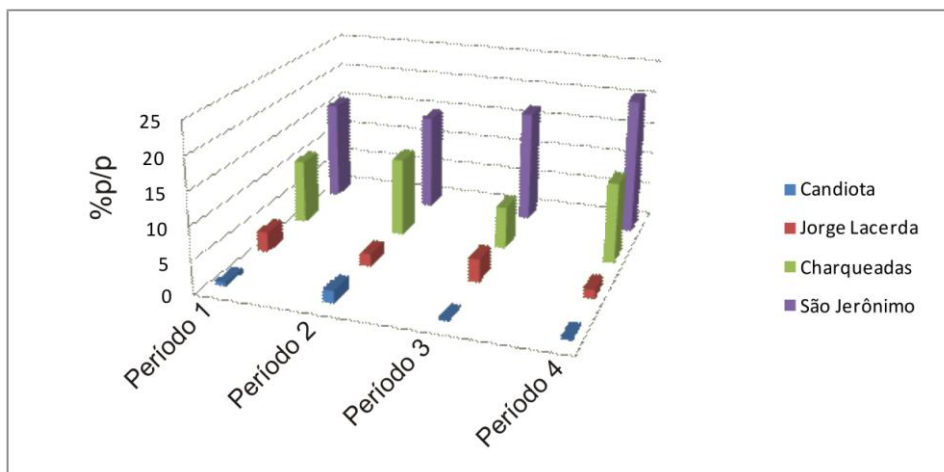


Figura 22: Variação no teor de CT das amostras de cinzas pesadas, durante os diferentes períodos de coleta.

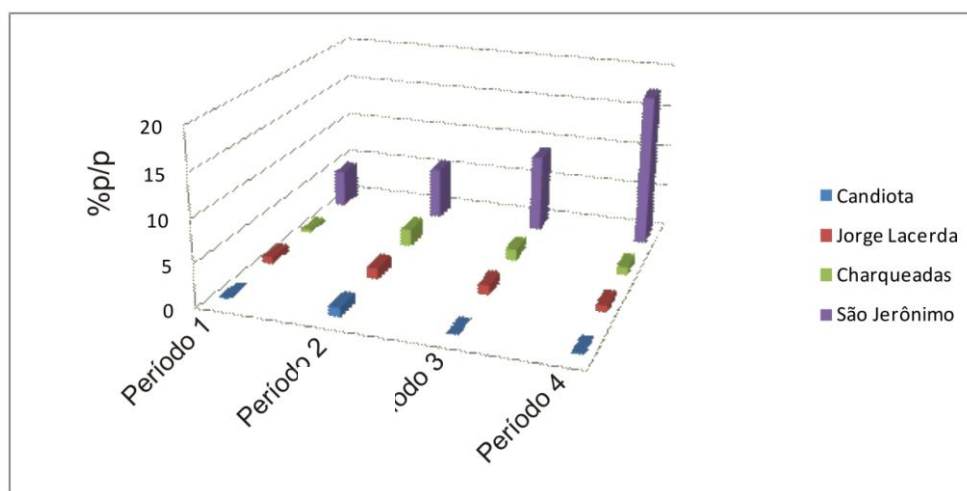


Figura 23: Variação no teor de CT das amostras de cinzas leves, durante os diferentes períodos de coleta.

O teor de COT das cinzas é um indicativo da eficiência da combustão das usinas termelétricas. As cinzas da usina de Candiota possuem a menor concentração de COT, o que é indicativo de uma combustão mais completa do carvão. As cinzas leves das usinas de Candiota, Charqueadas e Jorge Lacerda podem ser utilizadas na indústria, para fabricação de tijolos de cimento e na construção civil. A usina de São Jerônimo tem a maior concentração de COT em suas cinzas, indicando que uma parte do carvão não foi queimada. Isto ocorre em decorrência de esta usina utilizar o sistema de leito granular de carvão. Apenas duas

amostras de cinzas leves de São Jerônimo apresentaram COT abaixo do nível aceitável (< 7% (p/p)) para uso industrial (ANEEL, 2003).

5.9 Petrologia das Cinzas

As amostras de cinzas pesadas e leves foram observadas ao microscópio óptico. Várias texturas foram observadas e correlacionadas com o sistema de classificação de cinzas proposto por Lester et al. (2010). Exemplos destas texturas observadas em diferentes amostras de cinzas estão mostradas na Figura 24.

Nas cinzas da usina de Candiota ocorreram principalmente partículas de matéria mineral, incluindo resíduos vitrificados e esferas com estruturas eutéticas espinélio (Figura 24A e 24B). A maioria das partículas carbonosas de *char* eram pequenas partículas sólidas (*solid/fusinoid*) encontradas em grãos vítreos, mas também ocorreram alguns *crassinetworks*. As amostras de cinzas leves continham mais material carbonoso em forma de *crassinetwork* e partículas sólidas (*solid/fusinoid*), mas também continham partículas de matéria mineral (*mineroid*) semelhantes às amostras de cinzas pesadas.

As cinzas pesadas e leves da usina de Charqueadas continham grãos derivados de vitrinita na forma de *crassispheres* e *crassinetworks* (Figura 24C e 24D). Também foi observada a presença de partículas misturadas densas (*mixed dense*) e sólidas (*solid/fusinoid*) associadas com macerais do grupo inertinita. As amostras de cinzas pesadas tiveram uma variação mais ampla de partículas minerais do que as amostras de cinzas leves. Vidros e espinélio eram abundante nas cinzas leves e pesadas.

Nas amostras de cinzas pesadas e leves da usina de São Jerônimo, havia mais grãos de carvão não reagido ou queimado apenas parcialmente (Figura 24 E e 24F). As amostras de cinzas pesadas continham muitas partículas de misturas densas (*mixed dense*) derivadas da fusinita. Também estiveram presentes partículas de vidro com resíduos carbonosos (*mineroids*) que se formaram devido à reação parcial com as partículas de vitrinita e fusinita. Quartzo, espinélio e alguns minerais não identificados também foram observados. As amostras de cinzas leves

continham partículas densas (*mixed dense*) e sólidas (*solid/fusinoid*), partículas que não reagiram e algumas *crassispheres*.

Nas cinzas da usina de Jorge Lacerda havia partículas *tenuinetwork* (Figura 24G), bem como abundantes partículas sólidas densas (*mixed dense*) derivadas coque de petróleo (Figura 24H). Esferas com estruturas eutéticas (espinélio) e resíduos vitrificados, foram observadas nas amostras de cinzas leves e nas de cinzas pesadas. As amostras de cinzas leves continham *tenuisphere* e *tenuinetwork* derivados da vitrinita e partículas mistas densas relacionadas aos macerais do grupo inertinita.

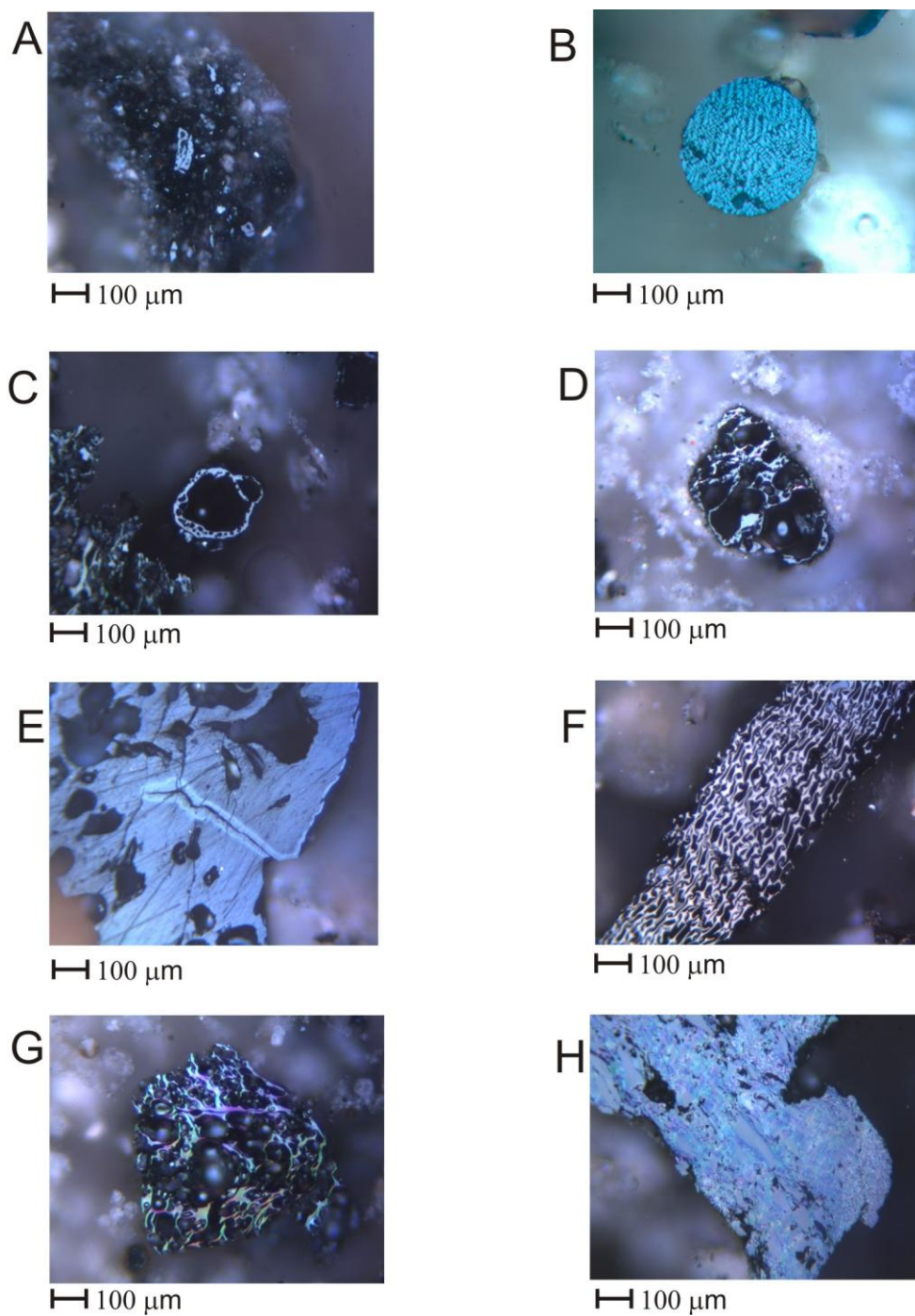


Figura 24: A Char carbonoso em matriz vítrea, cinzas pesadas, Candiota (09-111).
B. Esferas de vidro com estruturas eutéicas (espinélio), cinzas leves, Candiota (09-110).
C. *Crassisphere*, cinzas pesadas, Charqueadas (08-189).
D. *Tenuinetwork*, cinzas leves, Charqueadas (08-239).
E. Vitrinita com combustão incompleta, cinzas pesadas, São Jerônimo (08-106).
F. Char derivado de fusinita, cinzas leves, São Jerônimo (09-215).
G. *Tenuinetwork*, cinzas leves, Jorge Lacerda. (09-270)
H. Char derivado de coque de petróleo, cinzas pesadas, Jorge Lacerda (09-119).

Capítulo 6: Conclusões

Feed coals utilizados em quatro usinas do sul do Brasil e as cinzas produzidas durante sua combustão, foram analisados utilizando técnicas de petrologia e química, para determinar suas propriedades e aumentar a compreensão do processo de sua combustão para a geração de eletricidade. Os resultados obtidos são importantes para avaliar a eficiência das usinas termelétricas e fortalecer o potencial aumento do uso do carvão como o fonte de energia, tendo em vista também a qualidade das cinzas produzidas, para uma eventual aplicação industrial.

Usina Termelétrica de Candiota, RS

A usina termelétrica de Candiota utiliza carvão CE 3300, que é produzido a partir da mina de Candiota. A análise petrográfica revelou que o *rank* do carvão é subbetuminoso C, a maioria da matéria orgânica é composta de vitrinita, até 55,8% (v/v) (SMM), com quantidades elevadas de inertinita, até 29,7% (v/v) (SMM) e de liptinita 13,3% (v/v) (SMM). O teor de cinzas em base seca (51,7% (p/p)) e de enxofre (1,4% (p/p)) estavam de acordo com a classificação nacional de carvões energéticos, porém o poder calorífico determinado foi inferior ao valor estipulado para o carvão CE 3300. As principais fases minerais do carvão identificadas pela DRX foram quartzo e caolinita, além de quantidades menores de feldspatos, calcita, gipso e pirita.

A combustão do carvão na usina de Candiota é muito eficiente. A média de CT é < 1% (p/p) nas cinzas leves e pesadas, indicando uma combustão quase completa da matéria orgânica. Na pequena fração de matéria orgânica remanescente observaram-se partículas densas provenientes de inertinita e alguns *chars* derivados da vitrinita na forma de *crassispheres* e *crassinetworks*. A análise petrológicas da matéria mineral mostrou espinélio e vidros. Os minerais, identificados pela DRX nas cinzas foram quartzo residual e mulita proveniente da alteração de argilominerais.

Usina Termelétrica de Charqueadas, RS

A usina de Charqueadas utiliza carvão da classe CE 3100, que é produzido pelas minas operadas pela Copelmi, na região do Baixo Jacuí. O *rank* do carvão é subbetuminoso C – B, contendo como principal grupo maceral a vitrinita (média de 55,5% (v/v), SMM), mas também é rico em inertinita (média de 29,5% (v/v) SMM) e liptinita (15,0% (v/v) SMM). O teor de cinzas em base seca (49,9% (p/p)) e de enxofre (0,9% (p/p)) estavam de acordo com os parâmetros estabelecidos para carvões da classe CE3100. O poder calorífico foi superior ao valor estabelecido, ultrapassando-o em 200 cal/g. As fases minerais principais são quartzo e caolinita. Feldspatos, ilita, gipsita e pirita estiveram presentes em algumas amostras.

A combustão do carvão em Charqueadas foi eficiente. O valor médio de CT nas cinzas leves foi de 1,17% (p/p), enquanto nas cinzas pesadas foi de 10,1% (p/p). A análise petrográfica mostrou que há partículas *mixed dense e solid/fusinoid* derivadas de macerais de inertinita. Partículas de *char* derivadas de vitrinita, tais como *crassispheres* e *crassinetworks* também estiveram presentes. A análise petrológica da matéria mineral mostrou um grande quantidade de vidro e espinélio. Os principais minerais identificados pela DRX nas cinzas foram quartzo e mulita. Feldspato esteve presente em algumas amostras e calcita em apenas uma.

Usina Termelétrica de São Jerônimo, RS

A usina de São Jerônimo usa carvão CE 4200, que é produzido pelas minas localizadas no Baixo Jacuí, operado pela CRM. Esse carvão tem um *rank* subbetuminoso C - A. A composição de macerais é variável com vitrinita (45,9% (v/v) SMM), inertinita (36,7% (v/v) SMM) e liptinita (17,3% (v/v) SMM). O teor de cinzas em base seca (41,0% (p/p)) e de enxofre (0,7% (p/p)) estão de acordo com os parâmetros do carvão CE4200, porém o poder calorífico determinado é inferior ao estabelecido. Os principais minerais presentes no carvão foram quartzo e caolinita, com feldspatos e ilita presentes em algumas amostras.

As cinzas de São Jerônimo contêm altos teores de carvão não queimado, resultado do processo de combustão. Sendo assim, sua eficiência poderia ser melhorada por meio de uma modificação no processo de combustão. Os valores de

CT foram elevadas para as cinzas leves e pesadas, com valores médios de 9,3% (p/p) e 17% (p/p) respectivamente. A análise óptica mostrou que a maior contribuição para a matéria orgânica das cinzas é de partículas de carvão não queimado. Também ocorreram partículas de *char* semelhantes às de Charqueadas, com *crassispheres* e partículas *crassinetwork* derivadas de vitrinita, misturadas a partículas densas derivadas das inertinitas. Quartzo e mulita foram as principais fases minerais identificadas nas cinzas pela DRX, e os tipos de minerais das cinzas pesadas foram diferentes das cinzas leves. Algumas amostras apresentaram a presença de feldspatos (como as cinzas da usina de Charqueadas), contendo minerais que passaram pelo processo de combustão e não reagiram. A análise petrológica da matéria mineral mostrou um grande quantidade de vidro, quartzo, espinélio e outros minerais que não foram identificados.

Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, SC

O carvão utilizado na usina Jorge Lacerda é da classe CE 4500, que é obtido com carvões provenientes da jazida de carvão de Santa Catarina. O *feed coal* é composto por diferentes populações de vitrinita correspondendo a carvões com *rank* diferente que variam de subbetuminoso até meta-antracita. Vitrinita foi o grupo maceral mais abundante nos carvões (65,0% (v/v) SMM), seguido da inertinita (27,0% (v/v) SMM) e da liptinita (8,1% (v/v) SMM). Foi constatada a presença de diferentes populações de vitrinita, uma com *rank* subbetuminoso e a outra com *rank* betuminoso alto – volátil. A terceira população de vitrinita era menos abundante e apresentou *rank* de betuminoso médio-volátil até meta-antracita. Baixas quantidades de urfa e coque de petróleo também ocorreram nessas amostras. O teor de cinzas em base seca (41,2% (p/p)), o teor de enxofre (2,0% (p/p)) e o poder calorífico foram compatíveis com os parâmetros do carvão CE4500. Os principais minerais presentes no carvão foram quartzo, caolinita, ilita e pirita. Também foram observados gipsita, calcita e feldspato em algumas das amostras.

A combustão na usina Jorge Lacerda é eficiente. Os valores de CT foram baixos tanto para as cinzas leves (0,99% p/p) como para as pesadas (2,47% p/p). A análise óptica revelou que o material orgânico era composto de *crassispheres* e *crassinetworks* derivados de vitrinita e partículas *mixed porous* e *solid/fusinoid*

provenientes da inertinita. Também foram observadas partículas provenientes de coque de petróleo na cinza. A análise petrológica da matéria mineral mostrou uma grande quantidade de vidro e espinélio. Os minerais identificados pela DRX nas cinzas foram quartzo e mulita. Em uma única amostra de cinzas foi identificado feldspato.

Espectroscopia Micro-Raman

A espectrometria Micro-Raman foi utilizada para a caracterização dos macerais e para avaliar a possibilidade de estimar o *rank* do carvão através da quantificação dos parâmetros de posição e largura dos picos no espectro.

Na caracterização de macerais, as vitrinitas e inertinitas apresentaram espectros com os picos G e D típicos do carvão, enquanto os grãos de liptinita apresentaram alta fluorescência, sem picos significativos. As vitrinitas se diferenciaram das inertinitas por terem os picos-D com número de onda maior que as inertinitas, além de apresentarem larguras maiores dos picos-G. Portanto foi possível distinguir os três grupos de macerais pelos seus espectros Micro-Raman.

Em relação ao *rank* dos carvões, a largura dos picos G e D das vitrinitas diminuiu com o aumento de *rank*. Como os carvões brasileiros estudados são de baixo *rank* médio, não foi possível utilizar a correlação proposta na literatura para carvões de alto *rank*, em que ocorre uma mudança de **posição** dos picos D com o *rank*. Os resultados deste trabalho mostraram que nos carvões de baixo *rank*, é a **largura** dos picos G e D que apresenta melhor correlação com a reflectância da vitrinita. Os dados obtidos contribuem para aumentar a faixa de *rank* em que a espectrometria Micro-Raman pode ser utilizada para a identificação do *rank* de carvões.

A aplicação da espectrometria Micro-Raman na caracterização de carvões brasileiros é ainda incipiente. Neste trabalho a caracterização por espectrometria Micro-Raman se restringiu a *feed coals* de usinas termelétricas, porém a caracterização pode ser ampliada a carvões de *rank* maior. Junto com os métodos ópticos petrológicos, a espectrometria Micro-Raman se mostrou uma técnica útil na caracterização de carvões.

Referências

Ahmaruzzaman M., (2010). A Review on the Utilization of Fly Ash, **Progress in Energy and Combustion Science** 36, 327–363

ANEEL, 2008. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Agência Nacional de Energia Elétrica. Brasília. 236 p.

Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM) 2010. Carvão Mineral – Dados Estatísticos Ano: 2009.

www.carvãomineral.com.br/abcm/conteudo/gm_estatisticas;estatisticas_2009.pdf.

(acessado em 9/02/2011)

ASTM, 1991. **Annual Book of ASTM Standards**. Sec 05.05. Standard Test Methods for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM, D 3173-87, Philadelphia, PA, United States, p.324-325.

ASTM, 1991. **Annual Book of ASTM Standards**. Sec 05.05. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM, D 3174-89, Philadelphia, PA, United States, p.326-328.

ASTM, 1991. **Annual Book of ASTM Standards**. Sec 05.05. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM, D 3175-89a, Philadelphia, PA, United States, p.329-331.

ASTM, 1991. **Annual Book of ASTM Standards**. Sec 05.05. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM, D 4239-85. Philadelphia, PA, United States, p.390- 398.

ASTM D 5373-93. 1997. **Annual Book of ASTM Standards**, Section 5, Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, Vol.05.05, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. ASTM D 5373-93,. Philadelphia, Pa. p.495-462.

ASTM, 2010. **Annual Book of ASTM Standards**. Sec 05.05. Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke.. ASTM, D 5865-10ae, West Conshohocken,PA, United States, pg 14..

Bustin, R.M., Cameron, A. R., Grieve, D. A., Kalkreuth, W. D., 1983. **Coal Petrology - its Methods, Principles and Applications**; Geological Association of Canada, Short Course Notes, Vol. 3.

Cullity B.D., (1978). **Elements of X-ray Diffraction**. 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley.

Depoi, F. S., Pozebon, D., Kalkreuth, W. D., 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants, **International Journal of Coal Geology** 76, 227–236.

Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., Kaitano, R., Falcon, R., van Alphen, C., du Cann, V. M., 2008. Properties of high Ash Char Particles Derived from Inertinite-rich Coal: 1. Chemical, Structural and Petrographic Characteristics; **Fuel** 87, 3082–3090.

Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., 1996. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece. **International Journal of Coal Geology** 30, 303– 314.

Goodarzi, F., Hower, J. C., 2008. Classification of carbon in Canadian fly ashes and their implications in the capture of mercury, **Fuel** 87, 1949–1957

Guedes, A., Valentim, B., Prieto, A.C., Rodrigues, S., Noronha, F., 2010. Micro-Raman Spectroscopy of Collotelinite, Fusinite and Macrinite. **International Journal of Coal Geology** 83, 415-422.

Guerra-Sommer, M., Cazzulo-Klepzig, M., Formoso, M. L. L., Menegat, R., Fo, J. G. M., 2008. U–Pb dating of tonstein layers from a coal succession of the southern Paraná Basin (Brazil): A new geochronological approach, **Gondwana Research** 14 474–482.

HABITARE, Programa de Tecnologia de habitação. Casas feitas com cinzas de carvão, 2007. Web site: <http://www.habitare.org.br>.

Helle, S, Gordon, A., Alfaro, G., García, X., Ulloa, C., 2003. Coal blend combustion: link between unburnt carbon in fly ashes and maceral composition, **Fuel Processing Technology** 80, 209– 223

Holz, M., 1998. The Eo-Permian coal seams of the Paraná Basin in southernmost Brazil: an analysis of the depositional conditions using sequence stratigraphic concepts. **International Journal of Coal Geology** 36, 141–163

Holz, M., 2003. Sequence Stratigraphy of a lagoonal estuarine system—an example from the lower Permian Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Brazil. **Sedimentary Geology** 162, 305–331.

Hope, G.A., Woods, R., Munce, C. G., 2001, [Raman microprobe mineral identification](#), **Minerals Engineering**, 14 (12), 1565-1577

ICCP, 1963. International Committee for Coal and Organic Petrology. **International handbook of coal petrography**. 2 ed. Paris: Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement.

ICCP, 1971. International Committee for Coal and Organic Petrology. **International handbook of coal petrography**. 2 ed. Paris: Centre National de La Recherche Scientifique. Supplement.

ICCP, 1998. International Committee for Coal and Organic Petrology. The new vitrinite classification (ICCP System 1994), **Fuel**, [S.I.], v. 77, n. 5, p. 349-358, 1998.

ICCP, 2001. International Committee for Coal and Organic Petrology. The new inertinite classification (ICCP System 1994), **Fuel**, [S.I.], v. 80, p. 459-471/.

ISO-7404/2 1985 **Methods for the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite**. Part 2: Method for Preparing Coal Samples. International Organisation for Standardization, Geneva, Switzerland, 8p.

ISO 7404/3. 1994. **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite**. Part 3. Methods of determining maceral group composition. International Organisation for Standardization, Geneva, Switzerland, 4p.

ISO-7404/5. 1994. **Methods For the Petrographic Analysis of Bituminous Coal and Anthracite**. Part 5: Method of determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. International Organisation for Standardization, Geneva, Switzerland, 11p. (First Edition).

International Energy Agency (IEA), 2007, IEA Statistics. Coal Information, 2007 ed. (with 2006 data), 518 pp.

Kalkreuth, W., Holz, M., Kern, M., Machado, G., Mexias, A., Silva, M., Willett, J., Finkelmann R., Burger, H., 2006. 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** 68, 79-116.

Kalkreuth, W., Holz, M., Mexias, A., Balbinot, M., Levandowski, J., Willett, J., Finkelman, R., Burger, H., 2010. Depositional Setting, Petrology and Chemistry of Permian Coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil, **International Journal of Coal Geology**, 84, 213 – 236.

Lester, E., Alvarez, D., Borrego, A. G., Valentim, B., Flores, D., Clift, D. A., Rosenberg, P., Kwiecinska, B., Barranco, R., Petersen, H. I., Mastalerz, M., Milenkova, K. S., Panaitescu, C., Marques, M. M., Thompson, A., Watts, D., Hanson, S., Predeanu, G., M. Misz, M., Tao Wu, 2010. The procedure used to develop a coal char classification—Commission III Combustion Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology, **International Journal of Coal Geology** 81 333–342

Levandowski, J., Kalkreuth, W., 2009. Chemical and Petrographical Characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil; **International Journal of Coal Geology** 31, 269-281

Mackowsky, M. – Th., 1982a. Minerals and Trace Elements Occurring in Coal; in Stach, E., Mackowsky, M. – Th., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D., and Teichmüller, R., **Coal Petrology, 3rd Edition**; Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 153-171.

Milani, E. J.; Franca, A. B.; Schneider, R. L., 1994. Bacia do Parana. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 8, n. 1, p. 69-82,.

Milani, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental: Tese de doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Porto Alegre, p 255.

Milenkova, K. S., Borrego, A. G., Alvarez, D., Xiberta, J., Menéndez, R., 2003. Tracing the Origin of Unburned Carbon in Fly Ashes from Coal Blends, **Energy & Fuels**, 17, 1222-1232.

Müller, A. A. et al. *Perfil analítico do carvão*. (2. ed.). Porto Alegre: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 1987. 180p.

Nankervis, J.C., Furlong, R.B., 1980. Phase changes in mineral matter of North Dakota lignites caused by heating to 1200 °C. **Fuel** 55, 4 –8.

O’Gorman, J.V., Walker, P.L., 1973. Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals, **Fuel** 52, 71– 79.

Quirico, E., Rouzaud, J., Bonal, L., Montagnac, G., 2005. Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy: Progress and problems; **Spectrochimica Acta Part A** 61, 2368–2377.

Rao, C. P. and Gluskoter, H.J., Occurrence and Distribution of Minerals in Illinois Coals; Illinois State Geological Survey Circular 476, 56,

Reifensteina, A. P., Kahramanb, H., Coiana, C. D. A., Calosc, N. J., Millerc, G., Uwinsc, P., 1999. Behaviour of selected minerals in an improved ash fusion test: quartz, potassium feldspar, sodium feldspar, kaolinite, illite, calcite, dolomite, siderite, pyrite and apatite, **Fuel** 78, 1449–1461.

Schopf, J. M. A definition of coal. **Economic Geology**, [S.l.], v. 51, p. 521-527, 1956.

Shibaoka, M., 1986; Carbon content of fly ash and size distribution of unburnt char particles in fly ash, Vol 65, *Short Communications*;

Shiboka, M., 1969, Combustion of Coal in Thin Sections, **Fuel**, 48, 285 – 295.

Silva, M.B., Kalkreuth W., 2005. Petrological and geochemical interpretations and coal *rank*. **International Journal of Coal Geology** 64, 217 – 238.

Silva, M.B., Kalkreuth, W., Holz, M., 2008. Coal petrology of coal seams from the Leão-Butiá Coalfield, Lower Permian of the Paraná Basin, Brazil — Implications for coal facies interpretations. **International Journal of Coal Geology** 73, 331 – 358.

Suárez-Ruiz, I., J. C. Hower, J. C., Thomas, G. A., 2007. Hg and Se Capture and Fly Ash Carbons from Combustion of Complex Pulverized Feed Blends Mainly of Anthracitic Coal *Rank* in Spanish Power Plants, **Energy & Fuels**, 21, 59-70

Tuinstra, F. and Koenig, J. L., 1970. Raman Spectrum of Graphite; **Journal of Chemical Physics**, 53, #3 1.

Vasconcellos, M.A.Z., Hinrichs, R., Javorsky, C.S., Giuriatti, G., Borges da Costa, J.A.T., 2007. Micro-Raman Characterization of Plasma Nitrided Ti6Al4V-ELI. **Surface & Coatings Technology** 202, 275-279.

Vassilev, S.V., Kitano, K., Takeda, S., Tsurure, T., 1995. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, **Fuel Processing Technology** 45, 27–51.

Ward, C. R., 1984. **Coal Geology and Coal Technology**, Blackwell Scientific Publications, Inc., Palo Alto, CA.

Ward, C. R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams, **International Journal of Coal Geology**, vol. 50, 135– 168,

World Energy Council, 2007, 2007 Survey of energy resources, World Energy Council, London, UK, 586 pp. www.worldenergy.org/documents/ser2007_full_report.pdf

www.copelmi.com.br (acessado em 8/2/2011)

www.crm.rs.gov.br/uploads/jornal/1224267311lampiao_maio08.pdf (acessado em 2/6/2011)

www.elementar.de, **Elementar Analysensysteme GmbH: Startseite** (acessado em 18/6/2011)

www.siecesc.com.br (acessado em 8/2/2011)

Yavorskii, I. A., Alaev, G. P., Pugach, L. I., Talankin, L. P., 1968, Influence of the Petrographic Composition of Coals on the Efficiency of a P.F. Fired Boiler Furnace; *Teploenergetika* 15(9), 69–72

Zálan, P.V., Wolff, S., Conceição J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Appi, V.T., Zanotto, O.A. 1990. Bacia do Paraná. In: Gabaglia, G.P.R., Milani, E.J. (Coords.). **Origem e Evolução das Bacias Sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobrás, p.135-168.

Índice de tabelas de Apêndice

APÊNDICE A: RESULTADOS DAS ANÁLISES PETROGRÁFICAS	81
Tabela 1: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de Candiota.....	82
Tabela 2: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de Charqueadas.	83
Tabela 3: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de São Jerônimo.	84
Tabela 4: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina Jorge Lacerda em Capivari de Baixo, SC.	85
APÊNDICE B: RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.....	86
Tabela 5: Parâmetros Raman obtidos nos macerais dos carvões estudados.	87
Tabela 6: Parâmetros Raman e Reflectância (Rrandom %)* nas vitrinitas estudadas.	87
APÊNDICE C: RESULTADOS DA ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO.....	88
Tabela 7: Resultados das análises químicas e poder calorífico dos carvões estudados.....	89
Tabela 8: Resultados das análises químicas das amostras de carvão, os valores medio comparados e a classificação do carvão nacional, pela CE 3300, CE 3100, CE 4200 e CE4500.	90
APÊNDICE D: RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	91
Tabela 9: Minerais detectados em amostras de carvão pela difração de raios X.	92
Tabela 10: Minerais detectados nas cinzas leves pela difração de raios X.	93
Tabela 11: Minerais detectados em cinzas pesadas pela difração de raios X.	94
APÊNDICE E: RESULTADOS DA ANÁLISE DE CT DAS CINZAS LEVES E PESADAS ...	95
Tabela 12: Resultados da análise de carbono total (CT) das cinzas pesadas e leves das usinas Candiota, Charqueadas, São Jerônimo e Jorge Lacerda.....	96

APÊNDICE A: RESULTADOS DAS ANÁLISES PETROGRÁFICAS

Tabela 1: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de Candiota.

Candiota										
Amostra #	08-202	08-203	08-243	08-244	09-112	09-113	09-213	09-214	09-215	Médio
Data	04/08/08	04/08/08	23/12/08	23/12/08	04/04/09	04/04/09	05/08/09	05/08/09	05/08/09	
Tipo de Carvão	bruto	pulv.	bruto	pulv.	pulv.	britado	bruto	britado	pulv.	
Colotelinita (%)	26,8	51,0	28,0	45,6	17,8	18,6	27,4	21,4	14,8	27,9
Colodetrinita (%)	11,8	0,0	7,2	2,4	2,0	9,8	2,6	8,8	0,4	5,0
Vitrodetrinita (%)	4,0	4,8	7,4	15,8	13,8	4,0	3,0	3,0	11,4	7,5
Total Vitrinita (%)	43,0	56,0	42,6	63,8	33,6	32,4	33,0	33,2	26,6	40,5
Vitrinita S MM	62,5	62,2	64,0	70,6	49,1	43,7	48,8	54,1	47,5	55,8
Esporinita (%)	5,2	2,4	5,0	0,8	3,4	8,2	10,4	3,4	4,8	4,8
Cutinita (%)	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
Resinita (%)	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,1
Alginita (%)	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1
Liptodetrinita (%)	2,8	3,6	1,6	2,8	6,8	4,8	4,4	2,8	6,6	4,0
Total Liptinita (%)	9,0	6,0	6,0	3,8	10,2	13,6	14,8	6,4	11,6	9,0
Litinita S MM	12,6	6,7	9,9	4,2	14,9	18,3	21,9	10,4	20,7	13,3
Fusinita (%)	2,8	0,8	1,6	0,0	0,6	9,0	6,2	6,4	2,4	3,3
Semifusinita (%)	5,4	4,8	6,4	4,8	5,0	6,2	5,2	5,2	2,2	5,0
Macrinita (%)	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Secretinita (%)										
Inertodetrinita (%)	8,8	22,0	9,4	18,0	19,0	13,0	8,4	10,2	13,2	13,6
Total Inertinita (%)	17,0	28,0	17,4	22,8	24,6	28,2	19,8	15,4	17,8	21,2
Inertinita S MM	24,9	31,1	26,1	25,2	36,0	38,0	29,3	25,1	31,8	29,7
Quartzo (%)	5,0	4,0	2,8	1,2	2,6	5,6	2,2	6,8	3,2	3,7
Carbonato (%)	0,0	0,8	0,8	1,2	0,4	0,2	1,2	2,4	0,6	0,8
Pyrita (%)	0,4	2,0	1,8	0,6	1,4	0,0	0,6	1,4	1,6	1,1
Argila (%)	26,4	3,6	20,0	6,6	27,2	20,0	28,4	28,0	38,6	22,1
Matéria Min.	32,0	10,0	33,4	9,6	31,6	25,8	32,4	38,6	44,0	28,6
Rrandom %	0,41	0,42	0,41	0,39	0,41	0,44	0,41	0,47	0,38	0,41
sd	0,052	0,052	0,039	0,047	0,047	0,043	0,041	0,048	0,046	0,046
Rank	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-B	Subbit-C	Subbit-C

MM - matéria mineral; % Rrandom – percentual de Reflectância aleatória; sd - desvio-padrão;

Subbit – subbetuminoso; S MM – Sem matéria mineral

Tabela 2: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de Charqueadas.

Charqueadas									
Amostra #	08-184	08-185	08-237	08-240	09-086	09-087	09-216	09-217	Médio
Data	24/07/08	24/07/08	24/11/08	24/11/08	02/04/09	02/04/09	17/08/09	17/08/09	
Tipo de Carvão	bruto	britado	britado	bruto	britado	bruto	bruto	britado	
Colotelinita (%)	20,6	17,2	18,0	14,2	22,4	39,4	19,2	23,6	21,8
Colodetrinita (%)	20,0	16,0	12,8	15,0	8,6	8,2	5,0	3,4	11,1
Vitrodetrinita (%)	4,2	9,2	6,2	6,8	4,2	2,6	3,6	3,4	5,0
Total Vitrinita (%)	44,8	42,4	37,0	36,0	35,2	50,2	27,8	30,4	38,0
Vitrinita S MM	61,9	58,4	53,8	47,5	55,5	71,1	44,8	50,8	55,5
Esporinita (%)	4,8	6,4	7,2	7,4	5,4	1,2	7,2	6,2	5,7
Cutinina (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1
Resinita (%)	0,8	0,6	1,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5
Alginita (%)	0,6	1,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Liptodetrinita (%)	1,6	1,8	4,4	5,0	1,8	4,6	7,2	2,4	3,6
Total Liptinita (%)	7,8	9,8	12,6	14,0	7,4	6,2	14,4	9,0	10,2
Litinita S MM	10,8	13,5	18,3	18,5	11,7	8,8	23,2	15,1	15,0
Fusinita (%)	3,8	2,0	5,0	5,0	7,2	6,8	5,2	6,0	5,1
Semifusinita (%)	8,8	9,8	7,8	12,2	3,2	3,0	7,4	7,4	7,5
Macrinita (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Secretinita (%)					0,2				1 < 0
Inertodetrinita (%)	7,2	8,6	6,4	8,6	10,2	4,4	7,2	7,0	7,5
Total Inertinita (%)	19,8	20,4	19,2	25,8	20,8	14,2	19,8	20,4	20,1
Inertinita S MM	27,3	28,1	27,9	34,0	32,8	20,1	31,9	34,1	29,5
Quartzo (%)	3,0	3,4	3,8	4,4	4,2	6,2	1,6	2,6	3,7
Carbonato (%)	0,2	0,4	0,6	0,2	3,0	1,4	0,4	0,0	0,8
Pyrita (%)	0,8	0,0	1,4	0,2	1,0	0,2	0,4	0,6	0,6
Argila (%)	23,6	23,6	25,4	19,4	28,4	21,6	35,6	37,0	26,8
Materia Min.	27,6	27,4	31,2	24,2	36,6	29,4	38,0	40,2	31,8
Rrandom %	0,42	0,42	0,45	0,48	0,46	0,48	0,46	0,42	0,45
sd	0,069	0,071	0,052	0,050	0,054	0,045	0,060	0,053	0,057
Rank	Subbit-C	Subbit-C	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-C	Subbit-B

MM - matéria mineral; % Rrandom – percentual de Reflectância aleatória; sd - desvio-padrão; Subbit – subbetuminoso; S MM – Sem matéria mineral.

Tabela 3: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina de São Jerônimo.

São Jerônimo									
Amostra #	08-104	08-105	08-217	08-218	09-082	09-083	09-116	09-117	Médio
Data	25/05/08	25/05/08	27/09/08	27/09/08	02/04/09	02/04/09	03/06/09	03/06/09	
Tipo de Carvão	bruto	britado	britado	bruto	bruto	britado	bruto	britado	
Colotelinita (%)	24,8	17,8	31,0	14,8	14,0	33,6	20,8	13,4	21,3
Colodetrinita (%)	18,0	14,6	8,6	19,2	12,4	1,8	2,0	14,0	11,3
Vitrodetrinita (%)	2,8	2,4	2,0	3,6	2,8	2,4	2,2	3,8	2,8
Total Vitrinita (%)	45,6	34,8	41,6	37,6	29,2	37,8	25,0	31,2	35,4
Vitrinita S MM	58,6	51,3	49,4	46,7	37,0	48,2	35,5	40,7	45,9
Esporinita (%)	6,4	8,0	7,8	8,4	9,2	12,2	12,4	9,8	9,3
Cutinina (%)	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1
Resinita (%)	1,0	0,2	0,0	0,8	1,0	0,0	0,2	1,0	0,5
Alginita (%)	0,0	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
Liptodetrinita (%)	1,4	1,8	4,2	1,4	4,2	5,0	2,6	5,6	3,3
Total Liptinita (%)	9,0	10,2	12,2	11,2	14,6	17,2	15,4	16,4	13,3
Litinita S MM	11,6	15,0	14,5	13,9	18,5	21,9	21,9	21,4	17,3
Fusinita (%)	4,8	4,2	5,8	9,2	18,8	7,2	8,2	12,2	8,8
Semifusinita (%)	9,8	9,2	10,6	13,0	2,2	9,2	9,0	3,8	8,4
Macrinita (%)	0,0	0,4	0,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Secretinita (%)									
Inertodetrinita (%)	8,6	9,0	13,8	8,4	14,2	7,0	12,8	13,0	10,9
Total Inertinita (%)	23,2	22,8	30,4	31,8	35,2	23,4	30,0	29,0	28,2
Inertinita S MM	29,8	33,6	36,1	39,5	44,6	29,8	42,6	37,9	36,7
Quartzo (%)	2,2	6,2	2,4	1,0	5,8	0,8	2,4	5,2	3,3
Carbonato (%)	0,6	0,6	0,2	0,6	0,6	0,6	0,0	0,8	0,5
Pyrita (%)	1,0	0,4	0,8	0,2	0,2	1,4	0,8	0,8	0,7
Argila (%)	18,4	25,0	12,4	17,6	14,4	18,8	26,4	16,6	18,7
Materia Min.	22,2	32,2	15,8	19,4	21,0	21,6	29,6	23,4	23,2
Rrandom %	0,48	0,42	0,52	0,51	0,48	0,43	0,47	0,46	0,5
sd	0,061	0,07	0,049	0,051	0,053	0,043	0,054	0,057	0,1
Rank	Subbit-B	Subbit-C	Subbit-A	Subbit-A	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B	Subbit-B

MM - matéria mineral,% Rrandom – percentual de Reflectância aleatória;
sd - desvio-padrão; Subbit – subbetuminoso; S MM – Sem matéria mineral.

Tabela 4: Resultados de análises de macerais e reflectância da vitrinita nas amostras de carvão da usina Jorge Lacerda em Capivari de Baixo, SC.

Jorge Lacerda									
Amostra #	08-173	08-174	08-233	09-017	09-120	09-121	09-267	09-268	Médio
Data	14/07/08	14/07/08	24/11/08	24/11/08	25/06/09	26/06/09	08/10/09	08/10/09	
Tipo de Carvão	pulv.	britado	britado	pulv.	bruto	pulv.	britado	pulv.	
Low Vit	26,6	27,0	22,8	31,0	14,4	14,5	9,5	18,9	20,6
Low Vit Inertinita	9,8	4,5	7,8	7,4	4,2	2,0	3,7	2,2	5,2
Low Vit Liptinita	3,3	0,8	4,6	3,1	3,1	2,3	1,3	2,2	2,6
Low Vit MM	10,0	2,8	6,8	3,1	8,2	6,1	4,5	14,2	7,0
População %	49,8	35,1	42,0	44,5	29,9	25,0	19,0	37,5	35,4
Med Vit	15,2	23,0	18,7	21,1	14,9	25,9	12,1	27,1	19,7
Med Vit Inertinita	12,3	10,1	14,2	8,9	10,3	14,8	6,9	9,8	10,9
Med Vit Liptinita	2,9	2,5	3,7	2,3	2,7	4,4	2,1	3,5	3,0
Med Vit MM	7,4	3,8	7,1	3,8	11,1	10,5	11,3	8,5	7,9
População %	37,7	39,4	43,6	36,1	38,9	55,5	32,5	48,9	41,6
High Vit	6,7	17,4	5,9	13,0	11,5	11,0	28,0	5,7	12,4
High Vit Inertinita	3,1	5,6	6,2	4,3	11,3	4,4	6,6	3,5	5,6
High Vit Liptinita	0,2	0,5	0,0	0,3	2,1	0,3	2,1	0,9	0,8
High Vit MM	2,5	2,0	2,3	1,8	6,3	3,8	11,9	3,5	4,2
População %	12,5	25,5	14,4	19,3	31,2	19,5	48,5	13,6	23,1
Total Vitrinita S MM**	60,5	73,7	56,7	71,2	55,0	64,6	68,1	70,1	65,0
Total Inertinita S MM**	31,4	22,1	33,5	22,6	34,2	26,6	24,1	20,9	27,0
Total Liptinita S MM**	8,1	4,2	9,8	6,1	10,7	8,8	7,8	9,0	8,1
Inertinita*	2,6	6,4	3,2	6,8	0,8	8,8	1,2	9,6	4,9
Liptinita*	0,0	2,4	1,0	3,2	0,2	0,6	0,2	3,4	1,4
MM*	5,6	9,4	6,4	9,4	2,8	20,2	1,5	21,8	9,6
Coque*	1,5	1,5	0,5	0,0	0,4	0,8	2,8	0,6	1,0
Turfa*	0,8	1,4	1,4	2,0	0,2	0,8	0,0	1,2	1,0
Rrandom %	0,97	0,91	0,95	0,99	0,85	0,85	1,26	0,86	0,96
sd	0,39	0,38	0,39	0,61	0,52	0,52	1,03	0,33	0,52
Rank	Hivol-A	Hivol-A	Hivol-A	Hivol-A	Hivol-A	Hivol-A	Medvol	Hivol-A	Hivol-A

% Rrandom - Reflectância aleatória; Low Vit – vitrinita de reflectância baixa (% Rrandom=0,5 a 1,05); Vit Med – vitrinita de reflectância média (% Rrandom=1,2-1,45); High Vit - vitrinita de reflectância alta (% Rrandom=1,65-1,90); sd - desvio-padrão; Hivol - betuminoso alto-volátil; Medvol - betuminoso médio-volátil; MM – matéria mineral; S MM – Sem matéria mineral.

APÊNDICE B: RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

Tabela 5: Parâmetros Raman obtidos nos macerais dos carvões estudados.

Grupo	# grão	Pico-G			Pico-D		
		Posição cm ⁻¹	A u.a.	FWHM cm ⁻¹	Posição cm ⁻¹	A u.a.	FWHM cm ⁻¹
Vitrinita	1	1577,9	197799	162,4	1344,6	932261	570,3
	2	1574,2	258165	164,7	1342,7	1422171	626,1
	3	1578,0	230992	170,7	1349,6	1196498	633,7
	4	1575,4	145345	154,3	1343,0	837878	621,9
	5	1570,0	186874	163,2	1345,2	1086788	647,3
	6	1572,7	222571	165,7	1344,9	1293530	649,7
	média	1574,7	206957	163,5	1345,0	1128188	624,8
Inertinita	1	1580,9	198278	133,0	1337,0	1021230	537,1
	2	1579,4	113869	131,1	1330,9	584408	519,8
	3	1582,3	142761	118,2	1322,3	1800658	798,6
	4	1578,5	241891	123,9	1326,6	1342452	558,4
	5	1577,1	172579	126,6	1327,9	1018916	567,8
	6	1577,9	251947	124,2	1325,6	1720566	599,1
	média	1579,4	186888	126,2	1328,4	1248038	596,8
Liptinita	1	1549,9	2150267	877,3	1289,9	1043327	627,4
	2	1586,0	395452	279,2	1338,3	1892657	742,5
	3	1563,2	251481	519,0	1261,3	2187945	1282,5
	4	1577,0	364664	162,8	1292,8	12556307	1428,9
	5	1627,5	440112	726,0	1299,0	2263206	1347,8
	6	1628,1	2230842	1734,3	1274,6	3177805	1907,9
	média	1588,6	972136	716,4	1292,6	3853541	1222,8

Tabela 6: Parâmetros Raman e Reflectância (Rrandom %)* nas vitrinitas estudadas.

# grão	Rrandom (%)	Pico-G			Pico-D		
		Posição cm ⁻¹	A u.a.	FWHM cm ⁻¹	Posição cm ⁻¹	A u.a.	FWHM cm ⁻¹
Vit. 1	0,60	1579,2	117541	184,5	1340,8	493531	531,9
Vit. 2	0,62	1583,9	193766	170,8	1341,6	825297	530,8
Vit. 3	0,64	1583,7	107890	173,6	1345,3	540436	585,6
Vit. 4	0,65	1583,1	246732	184,6	1342,7	967938	528,3
Vit. 5	0,66	1585,5	73915	178,0	1344,5	312898	538,4
Vit. 6	0,71	1580,2	250653	179,8	1336,7	1039235	524,4
Vit. 7	0,73	1581,0	136773	170,8	1342,7	592929	538,6
Vit. 8	0,80	1576,9	98832	175,6	1334,2	415252	515,9
Vit. 9	0,84	1579,1	90422	170,8	1339,2	402230	518,4
Vit. 10	0,87	1579,4	211146	171,5	1334,9	953136	535,7
Vit. 11	1,10	1584,3	153465	170,3	1339,4	611649	500,7
Vit. 12	1,51	1582,2	82463	159,1	1339,6	303768	448,0
Vit. 13	1,65	1581,6	84231	157,6	1335,8	320628	454,5

* Baseado em 10 medidas por partícula de vitranita.

**APÊNDICE C: RESULTADOS DA ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR E
PODER CALORÍFICO**

Tabela 7: Resultados das análises químicas e poder calorífico dos carvões estudados.

	#Lab	Data	Análise Imediata (% p/p)				Análise Elemental (% p/p)					CV	CV (d.a.f.)
			U	Cz	M.V.	C.F.	C	H	O	N	S	Cal/g	Cal/g
Candiota	08-202	04/08/08	10,1	47,3	19,7	22,9	30,5	2,8	17,2	0,7	1,6	2669	6265
	08-203	04/08/08	5,3	49,3	21,4	24,0	31,3	2,8	14,6	0,7	1,3	2871	6324
	08-243	23/12/08	7,0	47,1	20,2	25,7	31,8	3,0	15,6	0,6	1,9	2929	6381
	08-244	23/12/08	4,8	50,7	20,6	23,9	31,1	2,9	13,3	0,7	1,3	2799	6290
	09-112	04/04/09	3,5	52,3	19,8	24,4	31,0	2,8	11,5	0,6	1,7	2808	6353
	09-113	04/04/09	4,6	44,3	21,1	30,0	35,6	2,9	15,8	0,7	0,7	3259	6378
	09-213	05/08/09	4,1	48,5	20,6	26,8	34,2	3,1	12,3	0,6	1,2	3116	6574
	09-214	05/08/09	5,6	49,2	19,5	25,7	32,5	3,0	13,7	0,7	0,9	3001	6639
	09-215	05/08/09	2,7	51,9	20,8	24,6	31,7	2,8	11,3	0,7	1,6	2904	6396
	Médio		5,3	49,0	20,4	25,3	32,2	2,9	13,9	0,7	1,4	2928	6402
Charqueadas	#Lab	Data	U	Cz	M.V.	C.F.	C	H	O	N	S	Cal/g	Cal/g
	08-184	24/07/08	5,4	45,2	21,8	27,6	36,3	3,3	13,2	0,8	1,3	3320	6721
	08-185	24/07/08	4,6	42,6	23,1	29,7	38,0	3,3	14,5	0,8	0,8	3473	6578
	08-237	24/11/08	6,3	48,4	20,2	25,1	32,6	3,1	14,5	0,7	0,8	2987	6594
	08-240	24/11/08	6,5	45,9	21,0	26,6	33,8	3,1	15,7	0,7	0,7	3098	6508
	09-086	02/04/09	2,2	50,3	21,7	25,8	32,3	2,9	12,8	0,7	1,0	2990	6295
	09-087	02/04/09	6,0	48,0	20,8	25,2	33,7	3,2	13,0	0,7	1,4	3105	6750
	09-216	17/08/09	3,0	53,6	20,8	22,6	32,9	3,0	9,2	0,7	0,6	2994	6899
	09-217	17/08/09	2,8	46,6	22,5	28,1	35,4	3,2	13,3	0,8	0,8	3281	6484
	Médio		4,6	47,6	21,5	26,3	34,4	3,1	13,3	0,7	0,9	3156	6599
São Jerônimo	#Lab	Data	U	Cz	M.V.	C.F.	C	H	O	N	S	Cal/g	Cal/g
	08-104	25/05/08	5,0	37,5	24,7	32,8	41,9	3,6	15,2	0,9	0,9	3943	6857
	08-105	25/05/08	5,1	40,6	24,0	30,3	40,4	3,4	13,8	0,9	0,9	3725	6860
	08-217	27/09/08	5,3	37,0	24,7	33,0	35,4	3,2	22,8	0,8	0,8	3949	6844
	08-218	27/09/08	5,4	37,8	24,7	32,1	42,0	3,1	15,6	0,8	0,7	3875	6822
	09-082	02/04/09	4,7	40,0	23,7	31,6	40,8	3,6	14,3	0,8	0,5	3782	6839
	09-083	02/04/09	5,6	41,7	23,0	29,7	39,0	3,5	14,0	0,8	0,9	3642	6911
	09-116	03/06/09	7,2	37,9	23,3	31,6	41,3	3,4	16,1	0,8	0,5	3816	6951
	09-117	03/06/09	3,1	38,5	24,8	33,6	42,5	3,5	13,9	0,8	0,7	3942	6750
	Médio		5,2	38,9	24,1	31,8	40,4	3,4	15,7	0,8	0,7	3834	6853
Jorge Lacerda	#Lab	Data	U	Cz	M.V.	C.F.	C	H	O	N	S	Cal/g	Cal/g
	08-173	14/07/08	1,7	42,3	20,1	35,9	44,9	3,3	6,4	1,0	2,1	4290	7661
	08-174	14/07/08	1,1	40,8	22,2	35,9	46,5	3,5	6,1	1,0	2,2	4509	7761
	08-233	24/11/08	1,6	39,7	22,1	36,6	46,7	3,5	7,1	1,0	2,0	4476	7625
	09-017	24/11/08	1,9	42,0	20,5	35,6	45,7	3,3	6,1	1,0	2,0	4345	7745
	09-120	25/06/09	1,4	38,4	22,1	38,1	49,6	3,5	5,6	1,1	1,8	4834	8030
	09-121	25/06/09	1,8	43,2	20,5	34,5	45,0	3,3	5,3	0,9	2,2	4342	7895
	09-267	08/10/09	1,2	37,1	20,3	41,4	52,2	3,6	4,1	1,2	1,8	4861	7878
	09-268	08/10/09	1,7	40,8	21,4	36,1	45,7	3,5	7,3	0,9	1,8	4423	7692
	Médio		1,6	40,5	21,1	36,8	47,0	3,4	6,0	1,0	2,0	4510	7788

U – umidade, Cz – cinzas, M.V. - matéria volátil, C.F. - carbono fixo, C - percentual de carbono, H - percentual de hidrogênio, O - percentual de oxigênio, N - percentual de nitrogênio, S - percentual de enxofre, CV - poder calorífico, Cal/g – calorias por grama, d.a.f. – base seca sem cinzas.

Tabela 8: Resultados das análises químicas das amostras de carvão, os valores medio comparados e a classificação do carvão nacional, pela CE 3300, CE 3100, CE 4200 e CE4500.

Candiota		U	Cz (b.s.)	M.V. (b.s.)	S	PC (b.s.)
#Lab	Data	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	Cal/g
08-202	04/08/08	10,1	47,3	21,9	1,6	2969
08-203	04/08/08	5,3	49,3	22,6	1,3	3032
08-243	23/12/08	7,0	47,1	21,7	1,9	3149
08-244	23/12/08	4,8	50,7	21,6	1,3	2940
09-112	04/04/09	3,5	52,3	20,5	1,7	2910
09-113	04/04/09	4,6	44,3	22,1	0,7	3416
09-213	05/08/09	4,1	48,5	21,5	1,2	3249
09-214	05/08/09	5,6	49,2	20,7	0,9	3179
09-215	05/08/09	2,7	51,9	21,4	1,6	2985
Médio		5,3	49,0	21,6	1,4	3092
CE 3300		17,0	54,0	19,0	1,5	3300
Charquedas		U	Cz (b.s.)	M.V. (b.s.)	S	PC (b.s.)
#Lab	Data	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	Cal/g
08-184	24/07/08	5,4	45,2	23,0	1,3	3510
08-185	24/07/08	4,6	42,6	24,2	0,8	3640
08-237	24/11/08	6,3	48,4	21,6	0,8	3188
08-240	24/11/08	6,5	45,9	22,5	0,7	3313
09-086	02/04/09	2,2	50,3	22,2	1,0	3057
09-087	02/04/09	6,0	48,0	22,1	1,4	3303
09-216	17/08/09	3,0	53,6	21,4	0,6	3087
09-217	17/08/09	2,8	46,6	23,1	0,8	3376
Médio		4,6	47,6	22,5	0,9	3309
CE 3100		15,0	57,0	-	1,0	3100
São Jerônimo		U	Cz (b.s.)	M.V. (b.s.)	S	PC (b.s.)
#Lab	Data	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	Cal/g
08-104	25/05/08	5,0	37,5	26,0	0,9	4151
08-105	25/05/08	5,1	40,6	25,3	0,9	3925
08-217	27/09/08	5,3	37,0	26,1	0,8	4170
08-218	27/09/08	5,4	37,8	26,1	0,7	4096
09-082	02/04/09	4,7	40,0	24,9	0,5	3969
09-083	02/04/09	5,6	41,7	24,4	0,9	3858
09-116	03/06/09	7,2	37,9	25,1	0,5	4112
09-117	03/06/09	3,1	38,5	25,6	0,7	4068
Médio		5,2	38,9	25,4	0,7	4044
CE 4200		19,0	40,0	29,0	1,5	4200
Jorge Lacerda		U	Cz (b.s.)	M.V. (b.s.)	S	PC (b.s.)
#Lab	Data	% p/p	% p/p	% p/p	% p/p	Cal/g
08-173	14/07/08	1,7	42,3	20,4	2,1	4364
08-174	14/07/08	1,1	40,8	22,4	2,2	4559
08-233	24/11/08	1,6	39,7	22,5	2,0	4549
09-017	24/11/08	1,9	42,0	20,9	2,0	4429
09-120	25/06/09	1,4	38,4	22,4	1,8	4903
09-121	25/06/09	1,8	43,2	20,9	2,2	4422
09-267	17/08/09	1,2	37,1	20,5	1,8	4920
09-268	17/08/09	1,7	40,8	21,8	1,8	4499
Médio		1,6	40,5	21,5	2,0	4581
CE 4500		10,0	43,0	21,0	3,5	4500

U– umidade, Cz – cinzas, M.V. - matéria volátil, S - percentual de enxofre, CV - poder calorífico, Cal/g – calorias por grama b.s. – base seca.

APÊNDICE D: RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Tabela 9: Minerais detectados em amostras de carvão pela difração de raios X.

	# Lab	Data	Material	Qtz.	Caol.	Ilita	K-Felds.	Gipso	Pirita	Calcita	Albita	Pirox.
Candiota	08-202	04/08/08	bruto	X	X			X				
	08-203	04/08/08	pulv.	X	X		X			X		
	08-243	23/12/08	bruto	X	X			X				
	08-244	23/12/08	pulv.	X	X		X			X		
	09-112	04/04/09	pulv.	X	X	X				X	X	
	09-113	04/04/09	britado	X	X			X				
	09-213	05/08/09	bruto	X	X	X	X					X
	09-214	05/08/09	britado	X	X	X					X	
	09-215	05/08/09	pulv.	X	X		X		X			
Charqueadas	08-184	24/07/08	bruto	X	X		X		X			
	08-185	24/07/08	britado	X	X	X						
	08-237	24/11/08	britado	X	X	X		X				X
	08-240	24/11/08	bruto	X	X		X					
	09-086	02/04/09	britado	X	X	X		X				
	09-087	02/04/09	bruto	X	X							
	09-216	17/08/09	bruto	X	X	X	X					
	09-217	17/08/09	britado	X	X							
São Jerônimo	08-104	25/05/08	bruto	X	X							
	08-105	25/05/08	britado	X	X		X					
	08-217	27/09/08	britado	X	X						X	
	08-218	27/09/08	bruto	X	X							
	09-082	02/04/09	bruto	X	X							
	09-083	02/04/09	britado	X	X							
	09-116	03/06/09	bruto	X	X							
	09-117	03/06/09	britado	X	X	X						
Jorge Lacerda	08-173	14/07/08	pulv.	X	X	X						
	08-174	14/07/08	britado	X	X	X			X			
	08-233	24/11/08	britado	X	X			X				
	09-017	24/11/08	pulv.	X	X	X		X	X			
	09-120	25/06/09	bruto	X	X	X			X	X	X	
	09-121	25/06/09	pulv.	X	X	X			X			
	09-267	08/10/09	britado	X	X	X			X			
	09-268	09/10/09	pulv.	X	X	X			X		X	

Qtz. – Quartzo, Caol. – Caolinita, K-Felds. – K-feldspato, Pirox. - Piroxênio.

Tabela 10: Minerais detectados nas cinzas leves pela difração de raios X.

	#Lab	Data	Qtz.	Caol.	Ilita	K-Felds.	Gipso	Pirita	Calcita	Albita	Siderita	Mulita
Candiota	08-200	04/08/08	X									X
	08-241	23/12/08	X									X
	09-110	04/04/09	X									X
	09-212	04/08/09	X									X
Charqueadas	08-188	24/07/08	X			X						X
	08-239	24/11/08	X									X
	09-084	02/04/09	X									X
	09-219	17/08/09	X			X						X
São Jerônimo	08-107	27/05/08	X			X						X
	08-215	27/09/08	X									X
	09-080	02/04/09	X									X
	09-114	03/06/09	X			X						X
Jorge Lacerda	08-171	14/07/08	X									X
	08-231	17/11/08	X									X
	09-118	25/06/09	X									X
	09-270	08/10/09	X									X

Qtz. – Quartzo, Caol. – Caolinita, K-Felds. – K-feldspato

Tabela 81: Minerais detectados em cinzas pesadas pela difração de raios X.

	#Lab	Data	Qtz.	Caol.	Ilita	K-Felds.	Gipso	Pirita	Calcita	Albita	Siderita	Mulita
Candiota	08-201	04/08/08	X			X			X			X
	08-242	23/12/08	X									X
	09-111	04/04/09	X									X
	09-211	05/08/09	X									X
Charqueadas	08-189	24/07/08	X									X
	08-238	24/11/08	X						X			X
	09-085	02/04/09	X									X
	09-218	17/08/09	X			X						X
São Jerônimo	08-106	27/05/08	X	X					X			X
	08-216	27/09/08	X			X				X		X
	09-081	02/04/09	X	X	X	X				X	X	X
	09-115	03/06/09	X									X
Jorge Lacerda	08-172	14/07/08	X							X		X
	08-232	17/11/08	X									X
	09-119	25/06/09	X									X
	09-269	08/10/09	X									X

Qtz. – Quartzo, Caol. – Caolinita, K-Felds. – K-feldspato.

**APÊNDICE E: RESULTADOS DA ANÁLISE DE CT DAS CINZAS LEVES E
PESADAS**

Tabela 12: Resultados da análise de carbono total (CT) das cinzas pesadas e leves das usinas Candiota, Charqueadas, São Jerônimo e Jorge Lacerda.

Usina	Data	Cinzas Pesadas		Cinzas Leves	
		#Lab	CT (%p/p)	#Lab	CT (%p/p)
Candiota	04/08/08	08-201	0,58	08-200	0,13
	23/12/08	08-242	1,86	08-241	1,01
	04/04/09	09-111	0,09	09-110	0,11
	05/08/09	09-211	0,12	09-212	0,15
		Médio	0,66	Médio	0,35
Charqueadas	24/07/08	08-189	9,82	08-188	0,39
	24/11/08	08-238	11,99	08-239	2,05
	02/04/09	09-085	6,44	09-084	1,28
	17/08/09	09-218	12,19	09-219	0,96
		Médio	10,11	Médio	1,17
São Jerônimo	27/05/08	08-106	15,28	08-107	4,38
	27/09/08	08-216	14,80	08-215	6,16
	02/04/09	09-081	17,09	09-080	9,15
	03/06/09	09-115	20,70	09-114	17,68
		Médio	16,97	Médio	9,34
Jorge Lacerda	14/07/08	08-172	3,07	08-171	0,81
	14/11/08	08-232	1,95	08-231	1,26
	25/06/09	09-119	3,50	09-118	1,13
	08/10/09	09-269	1,38	09-270	0,75
		Médio	2,47	Médio	0,99

CL – cinza leve, CP – cinza pesada.