



**UNILASALLE**  
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



MÁRCIO ANDRÉ KRONBAUER

**GEOQUÍMICA DAS FASES CRISTALINAS E VÍTREAS PROVENIENTES DAS  
CINZAS DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES MINERAIS**

CANOAS, 2013

MÁRCIO ANDRÉ KRONBAUER

**GEOQUÍMICA DAS FASES CRISTALINAS E VÍTREAS PROVENIENTES DAS  
CINZAS DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES MINERAIS**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle - Unilasalle.

Orientação:

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira

Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira

CANOAS, 2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

K93g Kronbauer, Márcio André.  
Geoquímica das fases cristalinas e vítreas provenientes das cinzas de  
gaseificação de carvões minerais [manuscrito] / Márcio André Kronbauer. –  
2013.  
88 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro  
Universitário La Salle, Canoas, 2013.  
“Orientação: Prof. Dr. Luis Felipe Silva Oliveira, Prof. Dr. Marcos  
Leandro Silva Oliveira”.

1. Geologia. 2. Geoquímica. 3. Mineralogia. 4. Carvão mineral –  
Cinzas. 5. Nanopartículas morfológicas – Elementos perigosos. I.  
Oliveira, Luis Felipe Silva. II. Oliveira, Marcos Leandro Silva. III. Título.

CDU: 553.94

Bibliotecário responsável: Samarone Guedes Silveira - CRB 10/1418

MÁRCIO ANDRÉ KRONBAUER

**GEOQUÍMICA DAS FASES CRISTALINAS E VÍTREAS PROVENIENTES DAS  
CINZAS DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES MINERAIS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais pelo Centro Universitário La Salle - Unilasalle.

Aprovado pela banca examinadora em 11 de setembro de 2013.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Sílvio Roberto Taffarel  
Unilasalle

---

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann  
Unilasalle

---

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum  
UFRGS

---

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira  
Unilasalle

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecimentos aos orientadores Professores Doutor Luis Felipe Silva Oliveira e Doutor Marcos Leandro Silva Oliveira que nunca mediram esforços para tirarem minhas dúvidas e fazerem possíveis as análises em parceria com centros de pesquisas em diversos países. Agradeço ao Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico (LEADN) do UNILASALLE de Canoas, ao Instituto de Pesquisas Ambientais e Desenvolvimento Humano pelo aporte financeiro para realização de análises e à banca formada para agregar melhorias na presente dissertação.

## RESUMO

A tecnologia de geração termoelétrica em ciclo combinado inicialmente foi desenvolvida para operar com gás natural. Atualmente, adaptou-se para poder operar com carvão e outros tipos de combustíveis, dando lugar ao que se conhece como tecnologia de combustão/gaseificação integrada em ciclo combinado (GICC). Tipicamente as centrais de GICC utilizam duas turbinas, uma de gás e outra de vapor. A turbina de gás requer um gás sem contaminantes. Isto permite um uso mais limpo do carvão, com uma alta eficiência energética e baixos níveis de emissão de gases e partículas. Durante os próximos anos se prevê um aumento considerável do número de centrais GICC em funcionamento, com o seguinte incremento da produção de subprodutos. Adicionalmente, a tecnologia GICC se caracteriza por condições de operação (ambiente redutor, alta temperatura e pressão, além de alta flexibilidade do combustível) totalmente diferentes das centrais de carvão pulverizado (CP). Com isso, espera-se um comportamento e composição dos elementos-traço muito diferente nos subprodutos GICC. Portanto é necessário ampliar o conhecimento destes aspectos para a valorização dos subprodutos GICC visando possíveis aplicações, entretanto, a mineralogia e química das cinzas oriundas da gaseificação de carvão não têm sido estudadas extensivamente como os produtos da combustão do carvão pulverizado, que são amplamente utilizados. Foram estudados os resíduos sólidos da gaseificação de carvões com teores que variam de baixo a médio em enxofre, ricos em inertinita (carvão betuminoso volátil A), e com alto teor de enxofre, ricos em vitrinita (carvão betuminoso volátil C). A petrologia das cinzas, geralmente, reflete a classificação singular e composição macerálica dos carvões da alimentação, com classificação mais elevada, para o carvão com alta inertinita, com carbonos anisotrópicos e inertinita na cinza, e o de classificação menor derivado de resíduos contendo carbonos isotrópicos. A composição química do carvão de alimentação determina a mineralogia da fase amorfa, a parte dos resíduos não carbonosos, com as proporções de  $\text{CaCO}_3$  contra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  determinando a tendência para a neoformação de anortita contra mulita, respectivamente. Além disso, as espécies gasosas de As e Sb reagem com os sulfetos de Fe-Ni (V-Co-Cu) em estado fundido, segregadas na superfície das cinzas volantes dando lugar a formação de niquelina (NiAs)-bretautita (NiSb) com impurezas de Fe e S. As fases vítreas de sulfetos de Fe-Ni (V-Co-Cu) cristalizam

também como pirrotina-millerita. Todas estas fases reduzidas podem ser oxidadas ou hidrolisadas durante o esfriamento do gás. As fases cristalinas se extraem do gaseificador conjuntamente com as partículas de cinza volante. Adicionalmente, os estudos de microscopia eletrônica mostram a presença de um grande número de elementos potencialmente perigosos em nanopartículas.

Palavras-chave: Nanopartículas morfológicas. Elementos perigosos. Carvão. Cinzas.

## ABSTRACT

Combined cycle technology was initially developed to operate on natural gas. Currently, it has been adapted to operate with coal and other fuels, giving rise to what is known as combustion technology / integrated gasification combined cycle. Typically, Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) plants use two engines, one gas and one steam. A gas turbine requires a gas clean of contaminants. This allows for a clean use of coal with a high energy efficiency and low emission of gases and particles. During the next few years an increase in the number of central GICC in operation is expected, with a consequent increase in the production of IGCC byproducts. Additionally, the technology is characterized by IGCC operating conditions (reducing environment, high temperature and pressure, as well as high flexibility in fuel) completely different from pulverized coal (PC) plants. Thus, the expected behavior and composition of trace elements is very different in IGCC byproducts. Therefore, in targeting potential applications, it is necessary to broaden the knowledge of these aspects for the recovery of IGCC byproducts. However, mineralogical and chemical ashes from coal gasification have not been as extensively studied as the products of pulverized coal combustion, which are widely used. We studied the solid waste gasification of coals with levels ranging from low- to medium-sulfur inertinite-rich, high volatile A bituminous coal, and high-sulfur content, vitrinite-rich, high volatile C bituminous coal. The petrology of the ash usually reflects the classification singular and maceral composition of coals food with a higher ranking for coal with high inertinite with anisotropic and inertinite-carbons in gray, and the lower classification derived from waste containing isotropic carbons. The chemical composition of coal-feed mineralogy determines the amorphous and mineral composition of the ash phase, the non-carbonaceous portion of the waste, with the proportions of  $\text{CaCO}_3$  against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  determining the trend for the neoformation of anorthite versus mullite, respectively. Furthermore, the gaseous species of As and Sb droplets react with sulfides of Fe-Ni (W-Co-Cu) in the molten state segregated on the surface of fly ash formation, giving rise to nickeline (NiAs)-breithauptite (NiSb) with impurities of Fe and S. The drops of sulfides of Fe-Ni (W-Co-Cu) also crystallize as Pyrrhotite-Millerite. All these stages can be oxidized or reduced hydrolyzed during the cooling of the gas. All of these crystalline phases are extracted from the gasifier together with the fly ash particles. Additionally, electron

microscopy studies show the presence of large numbers of nanoparticles with potentially hazardous elements.

Keywords: Nanoparticles morphology. Hazardous elements. Coal. Ashes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Simplificação de um sistema gaseificador.....	15
Figura 2 – Esquema resumido de uma planta de GICC.....	18
Figura 3 – Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões.....	23
Figura 4 – Possíveis aplicações do <i>syngas</i> obtido na gaseificação do carvão.....	25
Figura 5 – Exemplificação dos grãos de cinzas de carvão.....	34
Figura 6 – Análise dinâmica de DRX + TMA e LTA.....	39
Figura 7 – Comparação dos dados de DRX de alta temperatura e cálculos das fases termodinâmicas.....	39
Figura 8 – Tratamento inicial das amostras.....	42
Figura 9 – Análise da composição química e mineralogia tradicional.....	43
Figura 10 – Fluxograma de preparação e análises das amostras.....	44
Figura 11 – Petrografia da Amostra A, cinzas provenientes de gaseificador dos Estados Unidos da América.....	53
Figura 12 – Petrografia da Amostra B, cinzas provenientes de gaseificador da África do Sul.....	54
Figura 13 – MEV para detecção de Anidrita na amostra B da África do Sul.....	59
Figura 14 – MEV da interação gesso e anidrita com aglomerados de amorfos compostos de Al-Ca-Mg-Na-Si-Sr-O-ultrafinos, proveniente da amostra B da África do Sul.....	62
Figura 15 – MEV das partículas esféricas contendo hematita, traço de anidrita além de elementos perigosos (detectados apenas em esferas completamente fechadas), proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América.....	63
Figura 16 – MEV das partículas esféricas contendo hematita, anidrita e nano compósitos amorfos, proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América.....	64
Figura 17 – Concentração de elementos traço de Cr e Ni (em ppm) nas cinzas de gaseificação estudadas.....	66
Figura 18 – Fase completamente amorfa de Al-Si-K-Fe-Mg-Ca encapsulando porções menores de anatásio e anortita, proveniente da amostra B da África do Sul.....	68

Figura 19 – Ampliação do anatásio mostrando o retículo cristalino (identificado por HR-TEM/SAED/FFT/EDS), proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América.....	69
Figura 20 – pH das cinzas A e B e elementos com a gama de concentrações lixiviáveis.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de exemplificação de classes do carvão mineral.....	22
Tabela 2 – Algumas das reações produzidas por alguns minerais presentes no carvão durante a gaseificação.....	24
Tabela 3 – Mudanças minerais (dados DRX de alta temperatura).....	36
Tabela 4 – Minerais e nanopartículas identificadas nas cinzas de gaseificação.....	55
Tabela 5 – Conteúdo mineral e vítreo nas amostras determinadas por DRX e Siroquant (%) .....	57
Tabela 6 – Espectroscopias Mössbauer de dados para Fe em cinzas gaseificadas.....	61
Tabela 7 – Concentração de elementos traço (em ppm) nas cinzas de gaseificação estudadas.....	65
Tabela 8 – pH, Condutividade ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) e concentrações de elementos lixiviáveis (mg/kg).....	71

## LISTA DE SIGLAS

CCT	Tecnologia de Célula de Colisão
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CP	Carvão Pulverizado
DMSO	Dimetil Sulfoxido
DRX	Difração de Raios-X
GEECC	Geração de Energia Elétrica em Ciclo Combinado
GICC	Gaseificação Integrada em Ciclo Combinado
HR-TEM/EDS	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução com detector de Raios-X
ICDD	Centro Internacional de Dados para Difração
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
LTA	Cinzas de Baixa Temperatura
MBD	Difração de Micro Modo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
MTO	Metanol em Olefinas
PSD	Distribuição do Tamanho das Partículas
RANK	Classificação
RIADT	Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigação e ao Desenvolvimento Tecnológico
ROM	Produção de Minério Bruto
SAED	Difração de Elétrons Padrão em Área Seleccionada
SASOL	SASOL Ltd. (Empresa Sul Africana de Carvão Mineral e Óleo)
SEM/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Raios-X
SYNGAS	Gás para Síntese Química
SYNFUEL	Gás Combustível
TF	Fragmentação Térmica
TMA	Análise Termomecânica
UCG	Gaseificação de Carvão Subterrânea

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 Temática envolvida.....	14
1.2 Objetivos.....	19
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
2.1 Modo de ocorrência dos minerais presentes no carvão.....	22
2.2 Princípios da gaseificação.....	24
2.3 Evolução mineralógica sobre elevadas temperaturas.....	32
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	41
3.1 Análise morfológica.....	45
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
3.4 Difração de Raios-x (DRX).....	47
3.5 Espectrometria Mössbauer.....	47
3.6 Espectrometria Raman.....	48
3.7 Extração sequencial das fases majoritárias.....	49
3.8 Composições químicas.....	50
3.9 Ensaio de lixiviação.....	51
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
4.1 Petrologia e mineralogia.....	52
4.2 Implicações ambientais.....	61
4.2.1 Mobilidade geoquímica dos elementos presentes nas amostras.....	70
4.3 Implicações da metodologia de extração sequencial.....	73
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	75
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	76
<b>APÊNDICE A – Publicações produzidas durante a dissertação</b> .....	82
<b>ANEXO A – Colaboração internacional utilizada durante a dissertação</b> .....	84
<b>ANEXO B – Microscópio FE-SEM</b> .....	85
<b>ANEXO C – Microscópio HR-TEM</b> .....	86
<b>ANEXO D – Difração de Raios-X</b> .....	87
<b>ANEXO E – Microscópio Raman</b> .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial, o mundo tem passado por uma crescente necessidade de utilização de energia. Entretanto, entre a década de 1970-1980, os sucessivos aumentos nos preços do petróleo causaram desequilíbrio nos balanços energéticos de muitos países e, também a diminuição dos limites físicos de suas reservas.

A partir da crise do petróleo surgem pesquisas por fontes energéticas alternativas (TEIXEIRA, 2004). Nos Estados Unidos e na África do Sul, países pesquisados na presente dissertação, o desenvolvimento de estudos geológicos de carvão mineral permitiu a descoberta de novas jazidas e a ampliação das reservas, gerando o crescimento da exploração do minério, a qual levou consigo a contaminação de grandes áreas, com destaque para os contaminantes de origem sulfetada presentes no carvão.

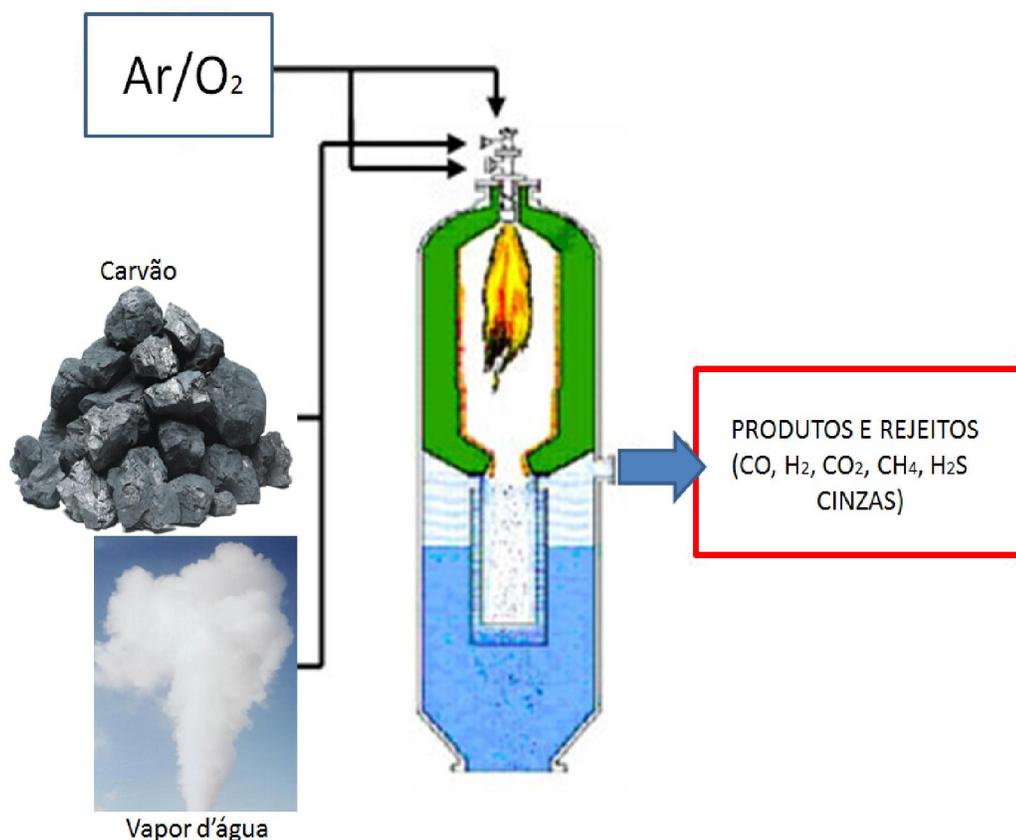
Até hoje, pouco se fez para restaurar e minimizar significativamente as degradações causadas pela utilização desse minério, com algumas exceções, como o incremento nos avanços tecnológicos da técnica de gaseificação do carvão, que possui maior eficiência para síntese e aproveitamento de subprodutos, também melhor retenção de poluentes. Essa técnica, apesar de possuir normalmente uma implementação mais onerosa, quando comparada com a combustão de carvão pulverizado e também a combustão em leito fluidizado, se destaca por possuir uma melhor eficiência nas retenções de material particulado, gases e volatilização de elementos tóxicos como arsênio, bromo, cádmio, chumbo, flúor, selênio, entre outros.

### 1.1 Temática envolvida

A gaseificação do carvão mineral é o termo usado para descrever as reações termoquímicas na presença de ar ou oxigênio ( $O_2$ ), em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão) e vapor d'água ( $H_2O_{vap}$ ), com o objetivo de gerar gases que podem ser usados como fonte de energia térmica e elétrica ou para síntese de produtos químicos além da produção de combustíveis líquidos utilizados em diversos setores industriais como automotivo, bélico, metalúrgico, entre muitos outros.

Durante a gaseificação do carvão forma-se uma vasta mistura de gases, sendo os mais abundantes: monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), enxofre (S), traços de hidrocarbonetos e algumas impurezas. A composição final do gás proveniente da gaseificação dependerá, entre outros aspectos, das condições de operação como temperatura, pressão, tempo de residência, das características da matéria prima (matérias voláteis, carbono fixo, cinzas, enxofre, reatividade, etc.), do tipo de reator e das características dos agentes gaseificantes: ar ou oxigênio. De modo simplificado, a (Figura 1) representa, de forma ilustrativa, um gaseificador, mostrando a entrada dos reagentes e saída dos produtos/rejeitos.

Figura 1 – Simplificação de um sistema gaseificador



Fonte: Autoria própria, 2013.

A geração de energia elétrica em ciclo combinado (GEECC) é um sistema de gaseificação, caracterizada por ser uma tecnologia para utilização de carvão

mineral, a qual dá origem a resíduos sólidos inorgânicos, sob a forma de cinzas volantes e pesadas contendo fases vítreas com singulares propriedades técnicas.

A gaseificação de carvão mineral, incluindo a Gaseificação Integrada de Ciclo Combinado (GICC) é um processo no qual o carvão é convertido em gases de síntese e os poluentes são removidos antes da combustão na parte inferior do gaseificador (KITTO; STUTZ, 2005). Tal tecnologia foi originalmente desenvolvida por Fischer-Tropsch em 1920 e comercializada, inicialmente, na Alemanha em 1930 e, posteriormente, na República da África do Sul em 1950, hoje vem tendo significativos avanços em empresas como SASOL. Nos Estados Unidos da América, a tecnologia E-Gas™ é usada para transformar coque de petróleo e carvão mineral em energia limpa e confiável para refinarias e operações de plantas petroquímicas. O gás de síntese poderá ser utilizado como matéria-prima para um novo complexo químico e alimentar unidades de geração da refinaria de energia com turbinas a gás existentes. Cabe enfatizar que a tecnologia E-Gas™ tem sido utilizada em aplicações comerciais desde 1987, incorporando um design de sistema de gaseificação único que pode ser aplicado com gás e geração de energia de ciclo combinado de turbinas a vapor para produzir energia elétrica, bem como aplicações de gás de síntese para a produção de hidrogênio, produtos químicos ou gás natural substituto em combinações altamente flexíveis. Tal tecnologia está entre as mais limpas e mais eficientes para geração de energia elétrica baseada em carvão e coque de petróleo visando a produção de gás de síntese, oferecendo alta eficiência do sistema, consumo minimizado de água e baixas emissões atmosféricas (PHILLIPS 66, 2013).

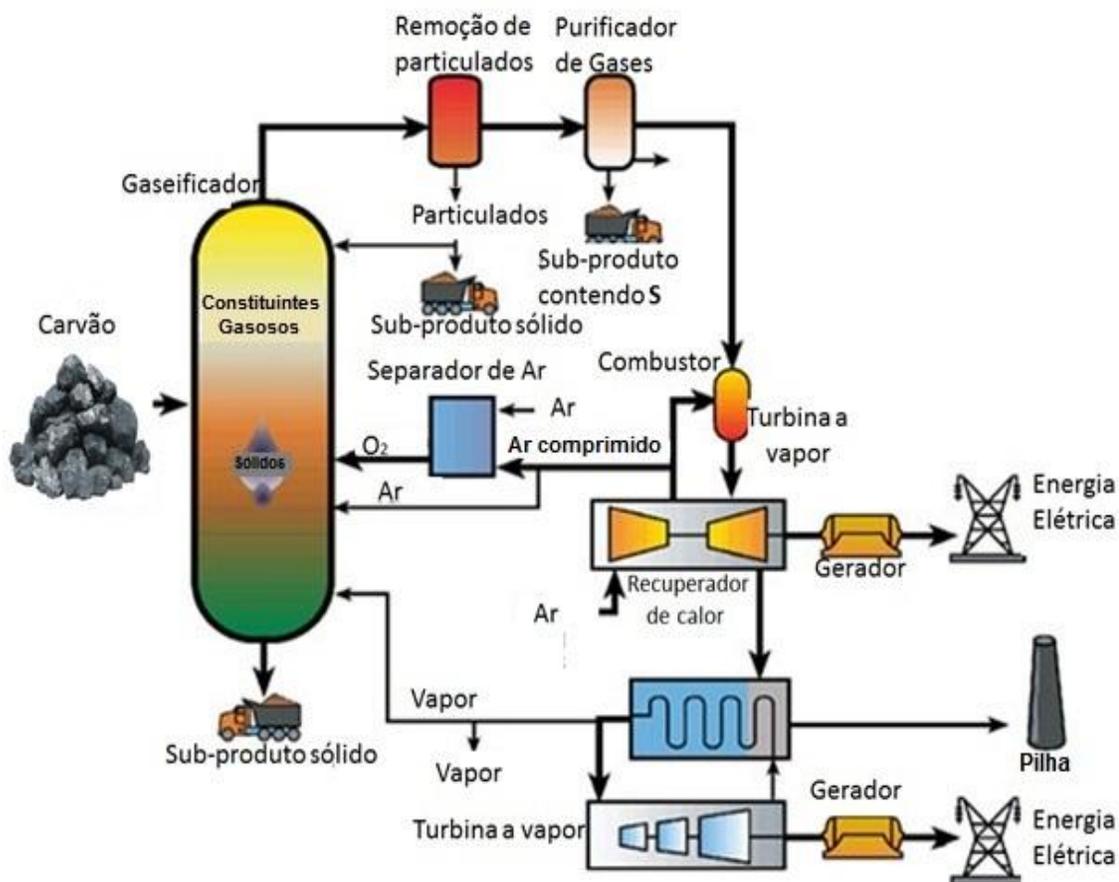
Ao contrário das usinas convencionais, onde o carvão é queimado em excesso de oxigênio, nos sistemas de gaseificação o oxigênio introduzido é de 33,3% ou 20% menor do que a quantidade necessária para produzir uma combustão completa. Com este baixo nível de oxigênio a combustão é parcial com a consequente geração de condições redutoras no gaseificador (FONT, 2007). Sob essas condições, o monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) são os principais componentes gerados, enquanto que o enxofre é convertido em sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), bissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) e sulfeto oxi-carbono (COS), o nitrogênio é convertido em amônia (NH<sub>3</sub>) e cianeto de hidrogênio (HCN).

A gaseificação pode ser dividida em três processos principais: pirólise ou decomposição térmica, combustão e gaseificação (FONT, 2007):

- a) Pirólise: é quando as partículas secas de carvão entram no gaseificador. A temperatura é superior a 400 °C e durante esse processo a fração rica em hidrogênio (matéria volátil e gás) é gerada. A pirólise pode ser resumida como: Carvão + Líquido aquecido  $\rightleftharpoons$  Líquido (óleo e pinche) + Gás + *Char* ;
- b) Combustão: durante o processo de combustão, os gases gerados são queimadas, com o conseqüente consumo de oxigênio por meio de reações exotérmicas (Combustão parcial:  $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ ; Combustão:  $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ ), produzindo o calor necessário para as subseqüentes reações de gaseificação;
- c) Gaseificação: as reações de gaseificação ocorrerem em temperaturas  $\geq 700^\circ C$ . Quando o oxigênio é totalmente consumido, os gases de combustão reagem com o *char* produzindo CO e H<sub>2</sub> ( $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ;  $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ ). A proporção CO/H<sub>2</sub> produzido depende da reação de equilíbrio do gás-água ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ). Outras reações importantes durante a gaseificação são as que produzem CH<sub>4</sub> ( $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ ;  $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ ). A composição final do gás depende da temperatura e da pressão, que são dependentes do equilíbrio entre o combustível e o agente de gaseificação (ar, O<sub>2</sub> e/ou vapor de água). As elevadas temperaturas reduzem o aumento das concentrações de H<sub>2</sub>O e de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, as pressões elevadas possuem um efeito contrário sobre a concentração de CO, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, enquanto que o do CO<sub>2</sub> mantém-se inalterado. O produto final é uma mistura de todos os gases e cinzas.

O esquema ilustrado na (Figura 2) apresenta o conceito GICC, com gás obtido através da gaseificação de combustíveis sólidos. Esta tecnologia é a que apresenta os melhores rendimentos na geração termelétrica. O processo inicia com a gaseificação do combustível (carvão, biomassa e outros), obtendo como produto o gás de combustível. Este gás, após sua limpeza, onde são retidos materiais particulados, derivados de enxofre (em alguns casos) e outras impurezas, alimenta o ciclo gás (turbinas a gás) gerando energia elétrica. O gás de combustão, quente, em uma caldeira de recuperação, produz vapor que alimenta uma turbina a vapor gerando mais energia elétrica, sendo que o conjunto de ciclo gás mais ciclo vapor apresentam elevado rendimento.

Figura 2 – Esquema resumido de uma planta de GICC



Fonte: Autoria própria, 2013.

O processo de gaseificação do carvão mineral tem várias vantagens sobre a combustão de carvão pulverizado (CP), por ser mais eficiente do que os CPs, inclusive nas gaseificações subcríticas e supercríticas, com média de temperaturas e pressões de vapor até 580°C e 29 megapascals (MPa), respectivamente. Adicionalmente, quando planejadas e implementadas, as plantas de combustão ultra-supercríticas de carvão mineral operam a temperaturas e pressões de vapor em torno de 700°C e 37,5 MPa, respectivamente, tendo eficiência térmica de até 55%, em comparação com as plantas subcríticas que não alcançavam 30% (HENDERSON, 2003), além de conter uma importante capacidade de mitigação de dióxido de carbono quando comparadas com as GICC (WAGNER et al., 2008).

Levando em consideração a quantidade de metano contida no gás produzido pela gaseificação, o seu poder calorífico, poderá ser de 4.000 a 5.500 kcal/Nm<sup>3</sup>. Com sua purificação, esse gás será apropriado para produção de produtos químicos

(ex. amônia), combustíveis líquidos sintéticos (ex. metanol), combustíveis gasosos (ex. metano) ou para uso direto como fonte de energia. Adicionalmente, cabe destacar que um gás combustível de baixo poder calorífico apresenta cerca de 1.300 kcal/Nm<sup>3</sup>, de médio poder calorífico de 2.500 a 5.500 kcal/Nm<sup>3</sup> e um de alto poder calorífico aproximadamente de 9.000 kcal/Nm<sup>3</sup>, equivalente ao gás natural (KRONBAUER et al., 2013).

## 1.2 Objetivos

O presente estudo tem como objetivos pontuais:

- a) Estudar as características e propriedades das fases minerais, neominerais e vítreas das cinzas de carvão;
- b) Estudo das partículas micrométricas, ultrafinas e nanométricas presentes nas cinzas de duas unidades de gaseificação distintas, com o objetivo de contribuir para a compreensão do comportamento dos elementos minoritários contidos nas cinzas de carvão, pela sua importância na qualidade do ar;
- c) Propor rotas de estudos para modelagem e caracterização das cinzas estudadas.

A presente dissertação foi desenvolvida considerando que de modo geral, a gaseificação é um dos processos mais promissores para a geração de energia elétrica a partir de carvão mineral, especialmente quando dispõe de recursos avançados com ciclos termodinâmicos combinados com célula de combustível, de turbina a gás de vapor visando uma maior eficiência (em comparação com os sistemas de CPs) e prevenção com a melhor remoção de elementos minoritários perigosos para a saúde humana.

Este estudo utiliza dois tipos de cinzas de gaseificações de carvões, de processos distintos e de países cujos carvões possuem gêneses diferenciadas, de forma a obter uma visão abrangente dos subprodutos de gaseificação. Através deste estudo pretende-se: (1) compreender e investigar a ocorrência da matéria inorgânica em cinzas de gaseificação, utilizando métodos tradicionais petrográficos e técnicas avançadas como a microscopia de transmissão eletrônica com detector de Raios-X (HR-TEM/EDS); (2) a natureza e a abundância das fases vítreas e fases minerais presentes nas cinzas de gaseificação de carvão, assim como suas distintas

propriedades para adsorver elementos com potenciais carcinogênicos; (3) relacionar os resultados da análise química, mineralógica e as características morfológicas das cinzas, em particular, as partículas sub-micrômicas com a mobilidade geoquímica dos elementos presentes nas cinzas. Adicionalmente, o presente trabalho apresenta um estudo comparativo entre as propriedades de cinzas volantes oriundas de CPs (SAKUPITAKPHON et al., 2003, 2004; MARDON; HOWER, 2004; MASTALERZ et al., 2004; SILVA et al., 2010a, 2010b, 2012; IZQUIERDO et al., 2007, 2008, 2011, 2012) fornecendo, assim, uma perspectiva com maior abrangência na presente dissertação.

Base ao exposto, neste trabalho, enfatizar-se-á a composição química e mineralógica das cinzas provenientes de distintos processos de gaseificação de carvão mineral nos Estados Unidos da América e da República da África do Sul.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Foram estudados os resíduos sólidos da gaseificação de carvões chamados de amostra (A), de um gaseificador de leito fixo utilizando carvão betuminoso alto volátil tipo A, contendo baixo a médio teor de enxofre e alta porcentagem de inertinita, proveniente dos Estados Unidos da América. Amostra (B), oriunda da gaseificação de carvão betuminoso alto volátil tipo C, com alto teor de enxofre e vitrinita, proveniente da África do Sul.

A classificação do carvão mineral é formada por quatro classes que são usadas comumente para expressar a qualidade de carvão: antracito, betuminoso, sub-betuminoso e linhito. As classes são divididas em subclasses. Subclasses de mais alta qualidade são definidas por teores de carbono e de materiais voláteis, excluindo umidade e materiais minerais. Meta-antracito é a subclasse de mais alta qualidade com o maior teor de carbono (>98%) e a menor inclusão de materiais voláteis (<2%). Antracito é a seguinte com 92 - 98% de carbono e 2 - 8% voláteis. Semi-antracito contem 86 - 92% de carbono e 8 - 14% voláteis.

As classes de mais baixa qualidade de carvão contêm altos teores de materiais voláteis e de umidade e, conseqüentemente, de baixas frações de carbono e baixos valores caloríficos. A última classe, linhito, refere se a carvão em processo inicial de metamorfose com altos teores de umidade e de materiais voláteis e baixo valor calorífico. As classes betuminoso, sub-betuminoso e linhito são divididas em cinco, três e duas subclasses, respectivamente. As subclasses do betuminoso são baixo-volátil, médio-volátil e alto-volátil A, B e C; as do sub-betuminoso são A, B e C; e as do linhito são A e B. Subclasses mais baixas são definidas pelo valor calorífico (KALYONCU, 2013).

As impurezas minerais incluem, além de argila e quartzo, minerais tais como feldspato e outros. O ponto de fusão da cinza é um critério importante no uso de carvão como combustível (a cinza fundida pode danificar o forno) e varia na faixa aproximada de 870 a 1540 °C. Outra impureza importante é o enxofre. Dióxido de enxofre é formado na combustão e, quando liberado no ar, causa poluição atmosférica, reage com a água e forma o ácido sulfúrico, um dos componentes da chuva ácida. Na Tabela 1 o enxofre é parte dos voláteis e mostra características exemplificando as classes do carvão mineral.

Tabela 1 – Características de exemplificação de classes do carvão mineral

Classe	Conteúdo (% em peso)					Valor calorífico
	Carbono	Umidade	Voláteis	Cinzas	Enxofre	(kcal/kg)
Antracito	81,8	4,4	4,8	9,0	0,6	7299
Semi-antracito	75,2	2,8	11,9	10,1	2,2	7427
Betuminoso	39,9 - 65,8	2,3 - 14,8	19,6 - 43,8	3,6 - 12,3	0,6 - 3,0	5865 – 7833
Sub-betuminoso	38,4 - 41,0	13,9 - 25,8	31,1 - 34,2	4,3 - 10,9	0,3 - 0,6	4770 – 5742
Linhito	30,2	36,8	27,8	5,2	0,4	3869

Fonte: Kalyoncu, 2013.

A formação geológica dos carvões influencia diretamente na sua composição e *rank*, onde o grau de carbonificação refere-se ao nível de maturação do carvão. Neste processo ocorrem diferentes concentrações de sais dissolvidos e outras substâncias inorgânicas na água contida neste (nas fases iniciais), além de elementos inorgânicos incorporados dentro dos compostos orgânicos (macerais) e partículas inorgânicas discretas (cristalinas ou não cristalinas) que representam componentes minerais (Figura 3).

Do ponto de vista industrial, para a gaseificação do carvão mineral, quanto maior o teor de material inorgânico maior a dificuldade para utilização do mesmo devido a múltiplos fatores, dos quais se destacam a diminuição do poder calorífico, geração de subprodutos indesejados, danos no maquinário entre outros previamente reportados por outros autores (BUNT; WAANDERS, 2008, 2009; FONT et al., 2012). Por tanto gaseificar um carvão como os hoje conhecidos nos estados brasileiros não é economicamente viável devido que deverão passar por beneficiamentos altamente custosos e mesmo assim dificilmente seria obtido um material com menos de 30% de material inorgânico.

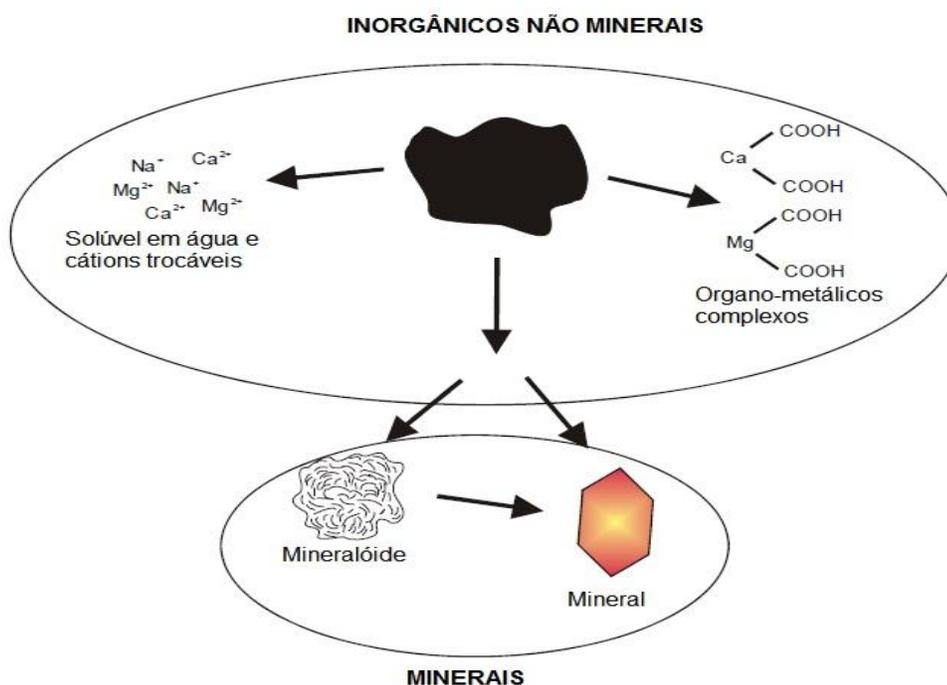
## 2.1 Modo de ocorrência dos minerais presentes no carvão

A definição de matéria mineral não esta bem definida para carvões minerais, especialmente para os geocientistas onde o treinamento acadêmico é baseado em uma definição específica de minerais como substâncias naturais cristalinas. No entanto, é sábio que para abordar sobre a matéria mineral, deve-se levar em conta a

soma dos minerais e matéria inorgânica (organometais, complexos inorgânicos, cátions e ânions) associada com o carvão. Ciente disso, a matéria mineral no carvão mineral aborda fundamentalmente três diferentes tipos de componentes:

- sais dissolvidos e outras substâncias inorgânicas dos poros do carvão e na água presente neste;
- elementos inorgânicos incorporados nos conjuntos orgânicos dos macerais;
- partículas inorgânicas (cristalinas ou não cristalinas).

Figura 3 – Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões



Fonte: Ward, 2007.

É importante ressaltar que matéria inorgânica presente originalmente no carvão mineral é diferente da cinza do carvão. A cinza é o resíduo, não combustível, da matéria mineral (simplificado na Tabela 2), gerado após a combustão ou gaseificação do carvão mineral, e é diferente em proporção, composição e estrutura dos componentes de matéria mineral originalmente presentes no carvão antes de sua utilização, portanto, carvões não contem cinzas, e sim matéria mineral. O termo teor de cinzas é, portanto, cientificamente incorreto, e o rendimento percentual de cinza ou produção de cinza é o mais adequado quando se trata de estudar carvão mineral.

Tabela 2 – Algumas das reações produzidas por alguns minerais presentes no carvão durante a gaseificação

Minerais	Reações
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Calcita	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
Pirita	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$

Fonte: A autoria própria, 2013.

Destaca-se que além das matérias inorgânicas citadas, durante a extração os carvões normalmente contêm constituintes minerais adicionais derivados de outras origens que não é do carvão mineral e sim alguns fragmentos de rochas oriundos da contaminação do produto extraído. Esta porção da matéria mineral (por vezes referida como matéria mineral estranha) pode ser pelo menos parcialmente removida nos processos de beneficiamento antes de serem levados para gaseificação (WARD, 2007).

## 2.2 Princípios da gaseificação

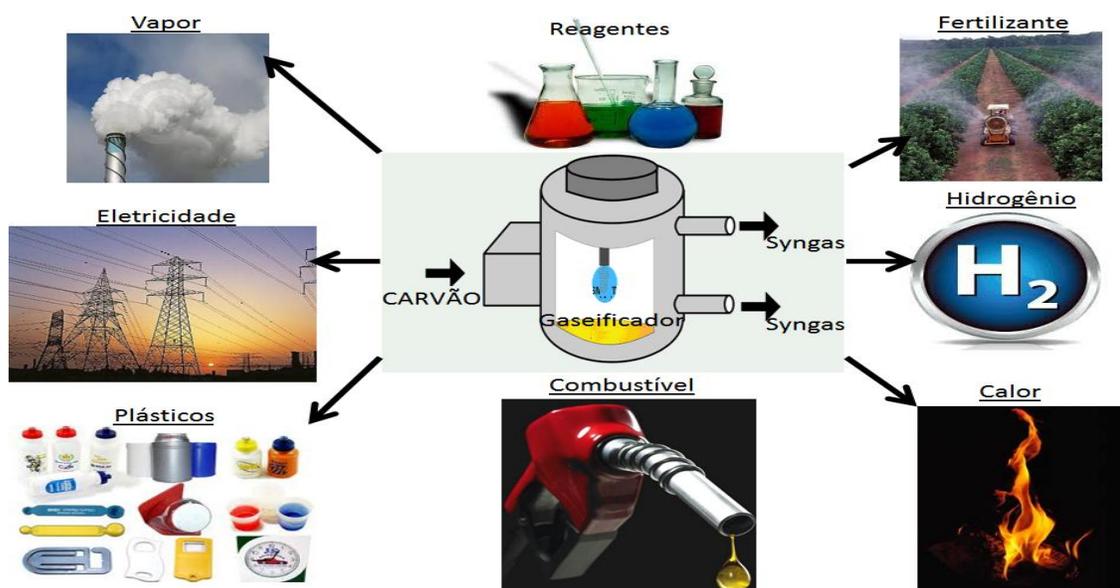
Geoquimicamente carvão mineral e petróleo são considerados hidrocarbonetos e podem ser utilizados tanto para geração de energia quanto para produção de compostos alifáticos e aromáticos (LEVINE, 1982). Pelo fato de conter elevada proporção de sólido e com extração mais barata, se comparado ao petróleo, com o passar dos anos o carvão foi direcionado, naturalmente, para a geração de energia elétrica e térmica.

Todo o procedimento introdutório de obtenção de um gás a partir de material sólido, no caso do carvão, é conhecido desde o início do século passado. Em 1921, na Alemanha, Fritz Winkler patenteou a primeira rota, permitindo a produção de combustíveis, gás combustível (*synfuel*), durante a II Guerra Mundial. Em geral, a gaseificação é um processo extremamente reativo que converte materiais carbonosos, tais como carvão, petróleo, coque de petróleo, ou biomassa, em uma complexa mistura de gases a temperaturas de aproximadamente 800 °C, num ambiente redutor em que a proporção de oxigênio no ar é controlada (WAGNER, 2008).

Os produtos gasosos obtidos são posteriormente processados e usados como fonte de energia, ou como materiais para a produção de uma variedade de produtos químicos e/ou combustíveis líquidos. Portanto, a gaseificação é uma maneira eficiente de explorar e transformar o carvão mineral. Por meio deste processo, é possível obter um gás para síntese química conhecida como gás de síntese ou *syngas*. Este, por sua vez, pode ser utilizado diretamente como combustível, com queima direta em motores alternativos ou turbinas para geração de energia elétrica, ou ser disponibilizado como matéria-prima estratégica para diversas aplicações industriais. O gás de síntese é um composto oriundo de síntese que pode ser utilizado em combinação com diversos reagentes para obtenção de vários produtos, tais como combustíveis líquidos (gasolina, querosene e diesel); metanol; hidrogênio e fertilizantes nitrogenados (ureia).

Em estudo reportado, Theo Fleisch, comenta que “os processos químicos a partir do *syngas* serão a tecnologia chave para o século XXI” (FLEISCH, 2006). Tal estudo afirma isso demonstrando a flexibilidade e as possibilidades do composto gasoso CO/H<sub>2</sub>. O principal fator, segundo ele, é que o *syngas* permite a utilização da tecnologia MTO (*methanol to olefins*), a qual permite o desenvolvimento e a inovação nas áreas de energia e novos materiais. Na (Figura 4) estão apresentadas as possibilidades de aplicações do *syngas*.

Figura 4 – Possíveis aplicações do *syngas* obtido na gaseificação do carvão



Acredita-se que com a produção de *syngas* ampliadas às aplicações do carvão mineral, será de torná-lo mais eficiente e rentável, tanto para geração de energia como para outros segmentos. Como a maioria das usinas termelétricas nacionais brasileiras apresentam rendimentos compatíveis com a tecnologia adotada, mas abaixo das disponíveis atualmente. Investimentos nos processos e novas tecnologias podem mudar essa realidade rapidamente. Se estes vierem integrados às unidades de síntese de metanol e ou metanol para olefinas, os resultados econômicos e ambientais podem ser ainda mais favoráveis.

Todas as termelétricas a carvão mineral no Brasil, com exceção de Candiota Fase C, são antigas e, segundo o PNE 2030 (BRASIL, 2007) atingem um rendimento máximo de 34%. A adoção de novas tecnologias como caldeiras supercríticas ou GICC, pode proporcionar rendimento acima de 40% com menores índices de emissões. Com a adoção de tecnologias de limpeza de gases, pode-se equiparar ou mesmo superar os níveis de emissões de combustíveis muito mais limpos e também mais caros, como o gás natural. Também é importante que plantas altamente ineficientes sejam descomissionadas, isto só poderá ocorrer se novas plantas, com tecnologias mais eficientes, forem instaladas para substituí-las ou modernizar as partes que forem possíveis. A produção termelétrica a carvão mineral, almejando fornecer segurança energética, possui alto potencial de redução de emissão de gases de efeito estufa por unidade de energia gerada, mediante o aumento da eficiência dos processos e pela aplicação de tecnologias de reciclagem, captura e armazenamento de dióxido de carbono.

A gaseificação do carvão mineral, como uma tecnologia de geração de energia, está ganhando cada vez mais um amplo mercado e popularidade, devido à disponibilidade global do carvão bruto (*Run of Mine* - ROM), bem como as positivas questões ambientais associadas a essa tecnologia em relação às tecnologias de combustão do carvão pulverizado. Além disso, com o crescente interesse no hidrogênio como combustível, a gaseificação de carvão ROM é uma boa prática para incrementar o fornecimento deste combustível, de forma economicamente viável. No subsolo a gaseificação de carvão *in situ*, gaseificação sem o uso dos reatores tradicionais, vem ganhando espaço, entretanto, no momento, não é economicamente mais vantajosa do que em centrais aptas para tal procedimento. Afinal, o desempenho da gaseificação de carvão depende do tipo e configuração do gaseificador, bem como da composição orgânica e inorgânica, tendo um impacto

significativo no desempenho energético final, onde certos minerais (como alguns carbonatos e sulfetos) e compostos organometálicos podem atuar como catalisadores, ou em alguns casos como inibidores da gaseificação, dependendo sempre da tecnologia empregada e o tipo de mineral (MATJIE et al., 2011).

Os problemas específicos associados com a operação de carvão, em gaseificadores, incluem a manipulação de altas temperaturas de operação e o controle de resíduos. Um clássico exemplo é a operação de carga flexível, por ser mais difícil de manusear em comparação com os outros tipos de gaseificadores (WAGNER, 2008), devido ao fato de que o controle da relação combustível/oxidante é mais crítica, por terem uma menor capacidade calorífica e nenhum inventário de processos entre as matérias-primas.

Para elucidar, a gaseificação de carvão pode ser dividida em duas fases: (1) rápida pirólise seguida da desvolatilização do carvão e formação do *char*, e (2) reação do *char*. Se a taxa de aquecimento for lenta, a desvolatilização é seguida da gaseificação e, se a taxa de aquecimento é rápida, os dois processos podem ocorrer simultaneamente. A desvolatilização ocorre entre 350 °C e 800 °C, e a taxa dependente de fatores como: a taxa de aquecimento, o tamanho da partícula, a pressão, e a reação com o agente de gaseificação. A taxa da reação de gaseificação é influenciada pelo tamanho da partícula, área superficial interna e morfologia (estrutura) do *char*, enquanto que o consumo de *char* é o processo de controle durante a gaseificação. A taxa de combustão de *char* irá influenciar significativamente na libertação de calor, nos perfis de temperatura, nas características de saída da queima do *char*, e no carbono remanescente na cinza. A importância das propriedades do carvão varia de acordo com os projetos desenhados para os diferentes gaseificadores. Por exemplo, pode-se citar (WAGNER, 2008; MATJIE et al., 2011):

- a) Gaseificadores de leito fixo: onde as características espumantes e de aglomeração nos carvões são de grande importância. Quanto à denominação de “leito fixo” é devido à camada de carvão estar suportada dentro do gaseificador por grelhas fixas e apresentando sua espessura mais ou menos constante. O gás é produzido à baixa temperatura (400-1100 °C) e contém quantidades significativas de óleo;
- b) Gaseificadores de fluxo arrastado: onde o índice de moabilidade (*hard grove*) é significativo para a pulverização e distribuição do tamanho de

partículas. Neste tipo de gaseificador as partículas de carvão precisam ser muito finas (pulverizado) e são gaseificadas na presença de oxigênio (com muito menos frequência usa-se ar) em fluxo cocorrente. A temperatura (1200-1600 °C) e a velocidade dos agentes de gaseificação são muito mais elevadas quando comparado com os gaseificadores de leito fixo e leito fluidizado. A cinza fundida é extraída a partir da parte inferior do gaseificador.

- c) Gaseificadores em leito fluidizado: estes requerem elevada reatividade do char derivados do carvão para minimizar o carbono não utilizado devido às temperaturas relativamente baixas durante a gaseificação. A gaseificação em “leito fluidizado” requer uma alimentação de oxigênio (ou ar) e vapor pressurizado por baixo da tela da câmara de combustão vertical, sendo que o carvão é alimentado por cima, assim o oxigênio e o vapor mantém o carvão moído em suspensão (fluidizado) em constante ebulição para controle da combustão. Este gaseificador opera entre 800-1050 °C para evitar a aglomeração de cinzas e para a realização de remoção de cinzas em condições secas.

Estes tipos de gaseificadores foram desenvolvidos durante a década de 1950, sendo mais tarde (70 e 80) adaptados para funcionar em altas pressões para aumentar a sua capacidade e potenciais aplicações. A gama de pressões de trabalho depende do tipo de gaseificador. Portanto, cada gaseificador produz uma relação diferente entre os compostos  $H_2/CO$ , a qual também pode ser reformulada a partir de reatores de (*water gas shift*) mudança de água a gás, seguindo a reação:  $CO(g) + H_2O(v) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ . Segundo o Programa de Eficiência Energética e Energias Renováveis (EERE), do Departamento de Energia dos Estados Unidos, em um futuro breve este processo poderá viabilizar a produção do combustível hidrogênio ( $H_2$ ) a partir de carvão, com uma redução expressiva das emissões dos gases de efeito estufa.

Segundo a *Gasification Technologies Council*, 144 plantas e 427 gaseificadores estão atualmente em operação no mundo, produzindo 56 GW de energia, das quais 31 GW são a partir de carvão mineral existindo um grande potencial para expansão deste processo e estima-se que, até 2014, as novas plantas alcancem uma oferta relativa de 155 GW. A maioria destes investimentos está acontecendo na África e Oriente Médio, na Austrália e na Europa. Além disso, a maioria destas novas

unidades será para produção de combustíveis (69%), química (22%) e somente 9% para geração de energia.

Cabe salientar que a eficiência e os custos das plantas de gaseificação dependem principalmente das tecnologias utilizadas e do produto final desejado. Uma unidade geradora de energia, integrada com uma planta química, apresenta algumas vantagens significativas quanto ao retorno financeiro, porém os investimentos iniciais e a sua localização são fatores críticos na análise de investimento. O *rank* do carvão também é uma variável que afeta os custos do processo; a utilização de um carvão sub-betuminoso pode aumentar em até 20 % o custo final de produção do *syngas*, em relação ao betuminoso.

Ademais dos benefícios intrínsecos, já conhecidos do processo de gaseificação de carvão, a *underground coal gasification* (UCG) apresenta outras em relação à gaseificação em superfície, tais como: o carvão e o material estéril não são deslocados até a superfície; não há necessidade de trabalhadores no subsolo; o armazenamento e captura de CO<sub>2</sub> ocorre no subsolo; não há impactos ou resíduos na superfície; e há possibilidade de exploração de camada de carvão com até 600m de profundidade.

Atualmente a tecnologia mais avançada, utilizando carvão mineral, para geração de eletricidade de forma mais limpa é chamada de Gaseificação integrada em ciclos combinados (GICC), portanto é a que está sendo abordada na presente dissertação. Este tipo de processo apresenta maior eficiência energética que aquela conseguida pelas plantas convencionais de carvão pulverizado. A GICC promove uma significativa redução na emissão de poluentes quando comparado com tecnologias convencionais, reduzindo 33% do NO<sub>x</sub>, 75% do SO<sub>x</sub>, com praticamente ausência de emissão de particulados (FONT, 2007).

Uma planta GICC usa de 30 a 40% menos água do que outras plantas de geração de energia convencional. O processo GICC começa no gaseificador onde o carvão é colocado em contato com o oxigênio (ou ar) e vapor iniciando o processo de gaseificação, produzindo, dessa forma, o gás de síntese. Este gás de síntese é esfriado em refrigeradores radiantes de gás, gerando, assim, vapor de alta pressão, este se torna limpo após remoção de particulados, enxofre e outras impurezas. Após processo de purificação o gás é queimado em turbinas a gás para produzir energia elétrica. O calor residual da combustão do gás existente nas turbinas a gás é também usado para produzir vapor que moverá uma turbina a vapor gerando

energia elétrica adicional. Aproximadamente 2/3 da energia produzida numa planta GICC provém da turbina a gás. Depois de abastecer de energia as instalações da planta, a produção líquida de energia elétrica é enviada ao sistema de transmissão e distribuição (WAGNER, 2008; MATJIE et al., 2011; FONT et al., 2012).

É importante enfatizar que, além de energia elétrica, estas plantas de GICC podem coproduzir valiosas substâncias químicas e combustíveis limpos. Neste caso, o gás de carvão de síntese limpo, ao invés de ser queimado diretamente nas turbinas a gás, passa por um reator de síntese onde o monóxido de carbono e o hidrogênio são cataliticamente combinados para formar substâncias químicas de alto valor e combustíveis para com emissões extremamente baixas. Depois da produção de combustíveis e recuperação de substâncias químicas, o gás de síntese não convertido é enviado para planta de ciclo combinado para gerar energia elétrica, e não como inicialmente as plantas térmicas utilizavam apenas para geração de energia. Com isso, nas instalações de GICC, para gerar a mesma quantidade de energia elétrica, injetada na linha de transmissão, utiliza-se gás natural que é queimado nas turbinas a gás, compensando o gás de síntese usado para produzir combustíveis e substâncias químicas. Deste modo, a produção de energia elétrica total na saída da planta pode ser mantida igual na linha de transmissão com as instalações do GICC.

Os avanços técnico-científicos da gaseificação de carvão mineral e de outros combustíveis sólidos têm avançado significativamente nos últimos anos. Este progresso é resultado de uma considerável expansão nos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento relacionados aos aspectos físicos e químicos das reações presentes na gaseificação e também nos processos de purificação dos gases e líquidos provenientes do processo, assim tornando a gaseificação um processo limpo e ambientalmente correto para geração de energia e outros produtos químicos. Destacam-se, neste caso, pesquisas dos mecanismos cinéticos das reações, termodinâmica, transferência de massa e calor e fluidodinâmica. Com o uso de todas estas informações, o entendimento e modelagem dos mecanismos envolvidos no processo de gaseificação tornam-se mais favoráveis, possibilitando o projeto de gaseificadores e processos com mais confiabilidade, economia, segurança e ambientalmente corretos. É importante salientar que as propriedades termodinâmicas do carvão são difíceis de serem mensuradas devido à natureza heterogênea e complexa deste material, o que torna o trabalho ainda mais difícil.

Acredita-se que o futuro do carvão mineral está na gaseificação para geração de energia elétrica e agregação de valores aos seus subprodutos (VAN DYK, 2001; BUNT; WAANDERS, 2008, 2009).

Além disso, a tecnologia GICC caracteriza-se por uma elevada flexibilidade para lidar com várias matérias primas, geralmente de baixo custo, sendo uma das vantagens principais da maioria das plantas GICC (VAN DYK, 1999). Dos principais combustíveis utilizados como matérias primas incluem-se: carvão, coque de petróleo, líquidos de refinaria, biomassa de resíduos sólidos urbanos, pneus, plásticos, resíduos perigosos como produtos químicos e lodo de depuradoras de águas. A maioria destes combustíveis antes de serem utilizados deve ser regulada por agências de proteção ambiental. Como no Brasil nenhum estudo industrial significativo foi desenvolvido com a intenção para avaliar a viabilidade técnica de gaseificação do carvão nacional, nem mesmo nas jazidas mais profundas dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul tenham boas possibilidades, apenas estudos técnico-científicos podem garantir esta probabilidade.

A distribuição do tamanho das partículas (PSD) é necessária para a determinação de quais gaseificadores serão capazes de desempenhar a gaseificação, afinal cada um possui diferenciadas tolerâncias de granulometria. Quanto à permeabilidade do leito, este é um fator crucial para a eficiência de transferência de calor e massa entre os sólidos e gases no interior do leito. Cabe destacar que os carvões finos (<2 mm) são especialmente problemáticos, ao ocasionar instabilidade nas operações devido à queda de pressão. Segundo Van Dyk (1999), uma alteração de 10% no aumento de granulometria, costuma resultar numa alteração de apenas 3% do diâmetro Sauter, enquanto uma diminuição de 10% no tamanho da partícula para a fração mais fina resulta numa mudança de 7%. Este autor através de uma vasta experiência operacional mostrou que as distribuições de tamanho com um diâmetro Sauter abaixo de um valor específico podem resultar num funcionamento instável do gaseificador. Como por exemplo, uma triagem ineficiente, devido à sobrecarga do mostrador faz com que a perda de finos de carvão, possa facilmente reduzir o diâmetro Sauter para valores inaceitavelmente baixos, resultando em uma operação instável do gaseificador.

Cinzas volantes mais convencionais de combustão são compostas por alumínio-silicato de vidro, e pequenas quantidades variáveis de quartzo, mulita, cal, hematita, magnetita, gesso e feldspatos, e traços de cristobalita-trydimita,

wollastonita e Fe-Al espinéis. Experimentos mais antigos, realizados em uma escala de planta piloto evidenciou uma composição semelhante para subprodutos da gaseificação de subprodutos. Assim, Clarke (1991), Scott (1999) e referências aí reportadas detectaram mulita, silicatos de Fe-Na-Ca, óxidos espinéis, calcita, quartzo, feldspato, como componentes cristalinos de maior abundância em subprodutos da gaseificação. No entanto, estudos recentes realizados com modelagem (DIAZ-SOMOANO, 2001; THOMPSON; ARGENT, 2002), em escala piloto e industrial (BURGOS, 2002) descreveram uma composição totalmente diferente para gaseificação GICC, com a ocorrência de uma elevada variedade de espécies cristalinas redutoras ultrafinas sobre uma matriz vítrea composta de silicato de alumínio predominante.

Quanto à importância dos aspectos ambientais é inegável, e deverá haver exigências cada vez mais restritas neste sentido nos licenciamentos de novos empreendimentos de gaseificação. Portanto, o desenvolvimento de processos eficientes e economicamente viáveis de separação de gases e, em especial, separação e armazenagem de CO<sub>2</sub> será imprescindível para a sustentabilidade futura da geração termelétrica e de toda a cadeia produtiva incluindo a lavra e o beneficiamento do carvão.

### **2.3 Evolução mineralógica sobre elevadas temperaturas**

Diversas técnicas analíticas como análise microscópica, Mössbauer e difração de raios-x (DRX), incluindo métodos quantitativos, normalmente utilizados para estudar a matéria mineral presente no carvão, podem também ser aplicadas ao estudo de cinzas de gaseificação tal como demonstrado em outros estudos (BUNT; WAANDERS, 2009, IZQUIERDO et al., 2012; SILVA et al., 2012; QUISPE et al., 2012). Na utilização dos subprodutos, incluindo as fases não cristalinas, amorfas ou vítreas, que são tipicamente abundantes nesses materiais.

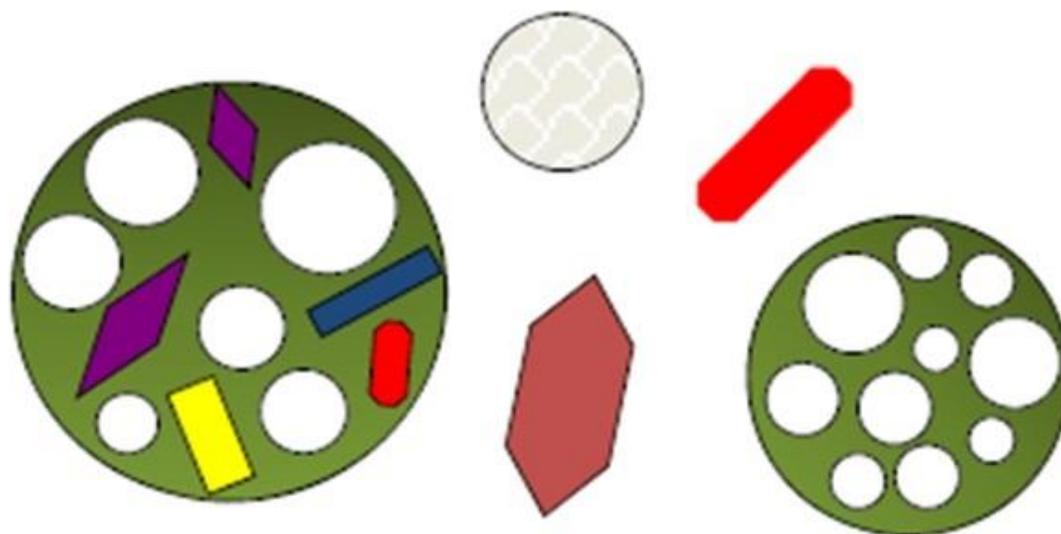
Do ponto de vista mineralógico, por exemplo, cinzas volantes carbonosas consistem essencialmente em três componentes divididos em: minerais cristalinos como quartzo, mulita, espinélio, entre outros; partículas de carbono não incineradas; e silicato de alumínio não cristalino ou vidro sendo tipicamente o mais abundante componente presente. Por causa da sua abundância, em conjunto com a natureza da desordem atômica das unidades envolvidas, o vidro é o componente principal

envolvido na geoquímica de reações associadas com a utilização de cinzas volantes, tais como na indústria de cimento, concreto ou na produção de zeólitas. O vidro nas cinzas também é um grande “anfitrião” dentro das cinzas para adsorver elementos potencialmente tóxicos. Portanto, é essencial avaliar não só a composição química da cinza gerada durante a gaseificação do carvão mineral, mas também obter uma analítica capaz de avaliar a abundância das fases amorfas em relação às fases cristalinas e carbonosas .

Estimativas gerais da abundância relativa dos diferentes constituintes das cinzas oriundas da gaseificação podem ser feitas a partir de avaliações volumétricas com base em estudos de microscopia óptica ou eletrônica. Tais técnicas são de grande valia para estudo de partículas de carvão remanescente após gaseificação (KRONBAUER et al., 2013), onde as texturas reveladas sob o microscópio são usadas para identificar os diferentes tipos de material carbonoso presente nas cinzas. Além disso, as técnicas de microscopia, quando bem empregadas, também podem fornecer informações sobre o tamanho e forma das partículas individuais de uma cinza, incluindo o modo de ocorrência dos principais componentes cristalinos e amorfos (RIBEIRO et al., 2010; FONT et al., 2012; QUISPE et al., 2012). Estimativas volumétricas da abundância de diferentes constituintes rotineiramente são feitos para carvões e outras rochas sob o microscópio, utilizando técnicas de contagem de pontos. No entanto, os componentes cristalinos em cinzas volantes são geralmente muito pequenos e muitas vezes, envolvidos por fases vítreas, para permitir estimativa fiável do conteúdo de vidro e minerais de tais materiais por métodos microscópicos, o que pode ser facilmente determinado mediante difração de raios-X com os devidos padrões.

As fases vítreas presentes nas cinzas de carvão não são necessariamente um material homogêneo, podendo variar sua composição de grão para grão nas cinzas, e também dentro de partículas de cinzas individuais incluindo ou não pequenas proporções de minerais em concentrações variáveis tal como ilustrado na (Figura 5). Portanto é de grande importância o desenvolvimento de uma metodologia multianalítica capaz de caracterizar quimicamente e relacionar com as fases inorgânicas sejam minerais ou vítreas.

Figura 5 – Exemplificação dos grãos de cinzas de carvão



Fonte: Silva, 2011.

Um importante programa para DRX é o sistema SIROQUANT, que, além de determinar as proporções relativas das fases cristalinas em cinzas de carvões, o sistema tem capacidade para determinar a proporção de material amorfo no material em estudo, tal como reportado por diversos autores (DAI et al., 2012a,b). A proporção do pico é determinada pela rotina SIROQUANT no processamento da DRX rastreada juntamente com os outros componentes cristalinos, tal como acontece com outras análises, a proporção de todas as fases cristalinas, é normalizada para 100% (WARD; FRENCH, 2006). A rotina SIROQUANT dentro do sistema calcula então a percentagem de materiais amorfos da amostra, sem o componente de pico, usando uma correção base com o peso na proporção do pico adicionado antes da difração de raios-X limitada.

Os minerais e outros componentes inorgânicos em carvão reagem, juntamente com a fase de componentes orgânicos, quando o carvão é usado em processos de combustão, gaseificação e coqueificação, com isso, a caracterização é importante para muitos processos de utilização deste mineral. Pode-se exemplificar como no caso dos minerais contendo fósforo, que podem ser transferidos a partir de carvão de coque, e interagir com o minério de ferro gerando dificuldades na produção de aço (WARD, 2007). Uma gama de minerais sulfetados e carbonatados relatam fatores que também afetam a combustão e gaseificação do carvão, podendo gerar

problemas incluindo abrasão, erosão, corrosão, incrustações e a libertação de material particulado na atmosfera (WARD, 2007).

Alterações na matéria mineral presente no carvão quando expostas a altas temperaturas associadas com as condições existentes durante a gaseificação do carvão incluem a perda de CO<sub>2</sub>, a partir de carbonatos, S a partir de sulfetos, e retículo cristalino OH a partir de minerais argilosos. Os minerais do carvão podem também interagir uns com os outros, ou com carbono/nitrogênio/enxofre nos macerais para formar produtos tais como o carbonato de silício, anortita e diversos polimorfos.

Devido à sua elevada temperatura de fusão (cerca de 1800 °C), o quartzo é muitas vezes considerado como não reativo em processos de gaseificação do carvão mineral, pelo menos, se estiver presente como partículas relativamente grandes. Fases que normalmente são geradas sob alta temperatura ( $\geq 450$  °C), tais como tridimita e a cristobalita podem ser formadas por reações do estado sólido, mas a velocidade lenta na qual estas reações ocorrem frequentemente permite que a maior parte do quartzo original persista ao longo do processo de combustão (WARD, 2007; FONT et al., 2012). Com isso, o quartzo de granulação grossa pode representar uma abrasão do forno. A caulinita perde OH de sua estrutura cristalina em torno de 450 °C, formando um material quase amorfo conhecido como metacaulin (Figura 6). Este é transformado em ácido gama-alumina, mulita e cristobalita a 950-1000 °C. Os produtos como mulita e outras neofases persistem como fases sólidas até cerca dos 1600 °C, e fornecem a base para material refratário a partir das cinzas de carvão (WU et al., 2010). Depois de perder o OH a partir de sua estrutura, illita e esmectita formam similares espinéis e também mulita em torno de 950-1050 °C (Figuras 6 e 7). Ao contrário da caulinita, no entanto, a illita e outras argilas normalmente se fundem para formar componentes vítreos em torno de 1200-1350 °C (WARD, 2007).

Dos carbonatos presentes em carvão mineral a calcita costuma ser o mais abundante (OLIVEIRA et al., 2012; QUEROL et al., 1996, 1997; WARD, et al. 1999; WARD, et al., 2001). Portanto é importante mencionar que durante a gaseificação a calcita pode ser transformada em seus polimorfos aragonita e vaterita com o aumento da temperatura, e decompõe-se para formar cal (CaO) cerca de 900 °C (WU et al., 2010). A cal pode, no entanto, interagir com a água atmosférica formando portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>). O cálcio, tal como demonstrado por diversos

trabalhos (WAGNER et al., 2008; WARD, 2007; WU et al., 2010; FONT et al. 2012) na forma mineral ou inorgânico também pode reagir com o enxofre para formar anidrita, numa maneira semelhante à formação de bassanita nos processos de redução inclusive em cinzas geradas a baixa temperatura ( $\leq 100$  °C), podendo também interagir com materiais aluminossilicatos a temperaturas elevadas para formar gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) e anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) através da interação da cal com metacaulim, seguido por meio da fusão da mistura mineral entre 1400 e 1500 °C. Um resumo dos principais processos geoquímicos envolvidos na formação neomineralógica (cinzas de carvão) em termelétricas e centrais de gaseificação de carvão mineral, encontra-se na (Tabela 3), obtido através de estudos de DRX controlando a variação da temperatura (WARD, 2007).

Tabela 3 – Mudanças minerais (dados DRX de alta temperatura)

Temperaturas	Efeitos observados
55°C – 110°C	Perda de água.
130°C – 180°C	Desidratação do gesso (processo endotérmico).
200°C – 400°C	Desidroxilação de hidróxidos de Fe.
300°C – 600°C	Desidroxilação de hidróxidos de Al.
340°C – 530°C	Decomposição de pirita e siderita. Desidroxilação e início da decomposição de minerais argilosos.
470°C – 810°C	Decomposição de sulfatos de Fe.
570°C – 575°C	Inversão de quartzo (processo endotérmico).
680°C – 915°C	Decomposição da calcita e dolomita.
>800°C	Continuação da decomposição mineral de argila e decomposição de carbonato.
850°C – 1000°C	Continuação da decomposição de minerais argilosos. Formação de espinéis, mulita e fases amorfas.
965°C – 1000°C	Reações de estado sólido (principalmente entre CaO e silicatos).
>1000°C	Cristalização da sílica amorfa para a cristobalita. Formação de corindo, espinéis, mulita, silicatos de Ca, piroxênios e olivinas. Decomposição de anidrita. Algumas reações entre as fases. Ponto de fusão ou soluções de diferentes fases.

Fonte: Silva, 2011.

Dependendo da natureza da atmosfera da gaseificação, a pirita e siderita geram minerais de óxido de ferro como hematita, maghemita e magnetita durante os processos (WU et al., 2010; WAGNER et al., 2008; WARD, 2007; WU et al., 2010; FONT et al. 2012). Cada mineral, no entanto, reage de forma diferente; siderita, por exemplo, passa por uma reação endotérmica resultando na perda de CO<sub>2</sub>, enquanto a pirita resulta numa reação exotérmica, e tostação devido à interação do enxofre com oxigênio, antes de produzir um resíduo de óxido de ferro. O ferro liberado a partir de ambos os minerais, juntamente com qualquer outro mineral contendo ferro (ex: ilita e outras argilas) em muitos casos, podem reagir com Ca e Mg, oriundos a partir de diferentes minerais e/ou de fontes inorgânicas, formando uma gama de minerais, incluindo espinéis, ferrita de magnésio-ferrita de cálcio (WARD, 2007).

Um fator importante e delimitador para determinar os tipos de reações e produtos gerados a partir de processos de gaseificação do carvão mineral, são as medidas em que os diferentes minerais, presentes no carvão, e em alguns casos, também os inorgânicos não minerais, têm a oportunidade de interagir uns com os outros no sistema de gaseificação. Partículas de calcita, por exemplo, podem decompor de forma independente para produzir cal, a cal, por sua vez reage com resíduos de argila (ex. metacaulim) para formar gehlenita ou feldspato, mas somente se as partículas de resíduos de calcário e argila são postos em contato durante um tempo suficiente a uma temperatura adequada para permitir que a reação ocorra (WARD, 2007; WU et al., 2010).

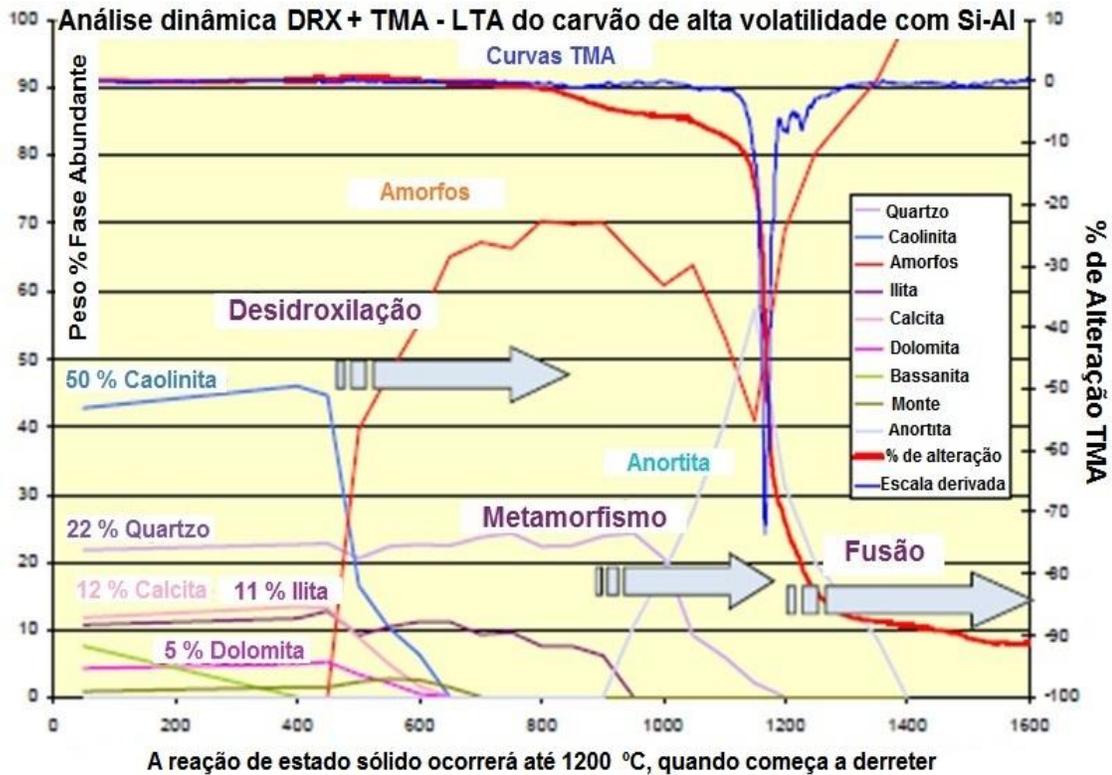
Muitos aspectos da utilização do carvão mineral envolvem calor (por exemplo, combustão de carvão para geração de energia, a gaseificação e a produção de coque para fabricação de aço), e é importante saber como a matéria mineral vai se comportar nessas condições para poder desenvolver novas aplicações aos subprodutos gerados, prevenir impactos ambientais e também para a saúde humana. As abordagens tradicionais têm como base óxidos elementares, e as reações minerais têm sido estudadas através de modelação baseada na termodinâmica química ou por estudos diretos em cinzas oriundas dos produtos finais das caldeiras ou processos experimentais. Análise de difração de raios-X de alta temperatura com dinâmica sob atmosfera em condições controladas e com taxas de aquecimento variáveis em 2400 °C (1600 °C em atmosfera oxidante) fornecem uma nova e poderosa ferramenta para o estudo de reações de matéria mineral de carvão em alta temperatura. Quando usado em conjunto com

SIROQUANT™, permite determinar a abundância quantitativa de dados não só para as fases cristalinas, mas também para qualquer sólido ou líquido com fase amorfa que possa ser formado (WARD, 2007; WU et al., 2010).

As mudanças de fase que ocorrem durante o aquecimento em uma radiofrequência de baixa temperatura em amostra de cinzas provenientes de um carvão betuminoso alto volátil, que contém alta quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inicia com a decomposição da caulinita em metacaulinita amorfa aproximadamente aos 600 °C. Logo, entre 900 e 1000 °C cristobalita e mulita começam a se formar com a concomitante diminuição da proporção de material amorfo (WARD, 2007; WU et al., 2010). A aproximadamente 1500 °C, as proporções de cristobalita e maghemita começa a diminuir, em conjunto com uma diminuição do conteúdo de quartzo. A quantidade de material amorfo também aumenta drasticamente e o conteúdo de mulita também começa a aumentar a 1550 °C. Tais processos podem ser facilmente ratificados a partir dos resultados da análise termomecânica (TMA suporte aos dados de DRX), demonstrando que a fusão que está ocorrendo em 1500 °C, embora a massa fundida permaneça viscosa mesmo a 1600 °C, a mudança da curva de declive TMA aos 1550 °C pode ser um resultado do aumento da cristalização de mulita conferindo um grau de resistência à fase fundida através da formação de uma rede interligada de cristais aciculares. Tais mudanças geoquímicas mineralógicas podem ser facilmente visualizadas abaixo (Figura 6).

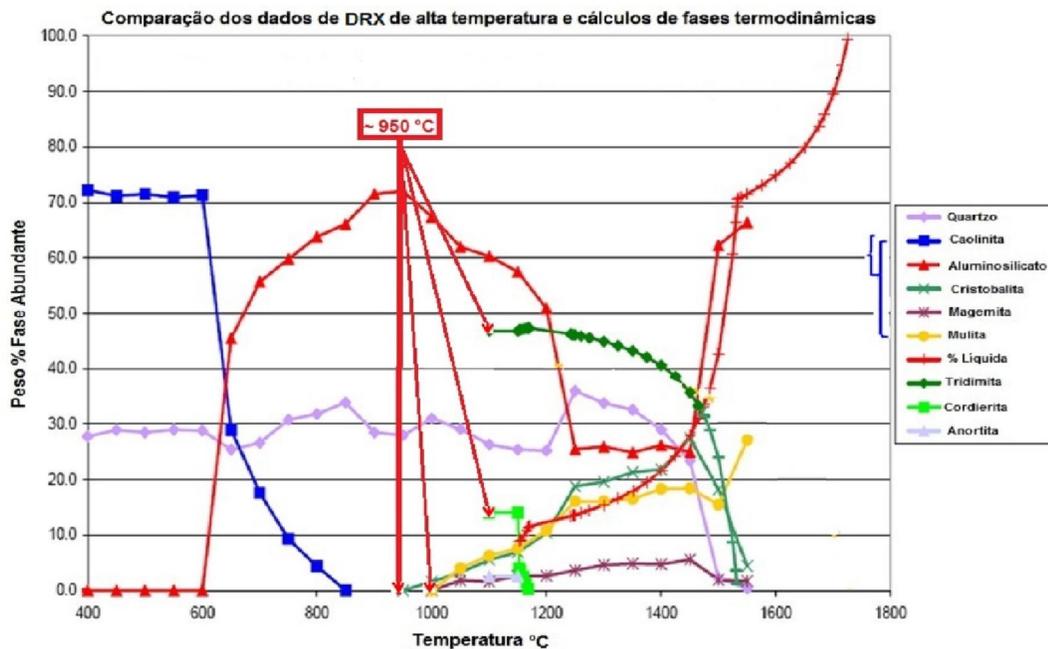
A (Figura 7) dispõe de uma comparação dos dados de DRX de alta temperatura e os resultados dos cálculos de fase dos rendimentos termodinâmicos (dados de DRX a partir do lado esquerdo da figura e os dados termodinâmicos do lado direito). Essa ilustração elucida as transformações mineralógicas de amostras de carvões minerais estudados por Ward (2007) e servem como base para entender os resultados que foram descritos na presente dissertação.

Figura 6 – Análise dinâmica de DRX + TMA e LTA



Fonte: Ward, 2007.

Figura 7 – Comparação dos dados de DRX de alta temperatura e cálculos das fases termodinâmicas



Fonte: Ward, 2007.

Estes exemplos demonstram a capacidade única da dinâmica de análises em alta temperatura utilizando DRX para fornecer dados quantitativos sobre as transformações dos minerais que ocorrem durante o aquecimento do carvão mineral. Como mostrado nestes exemplos, sob alta temperatura a DRX pode proporcionar informações relativas às reações geoquímicas sobre a formação de minerais e derretimento das fases que resultam nas mudanças físicas identificadas por análise termomecânica (TMA). É, portanto uma poderosa ferramenta analítica que pode fornecer informações únicas para as empresas que utilizam a gaseificação por ser uma ferramenta forense na identificação dos componentes cristalinos responsáveis por fornecer uma base mineralógica para aderência de partículas presentes nas cinzas.

### 3 METODOLOGIA

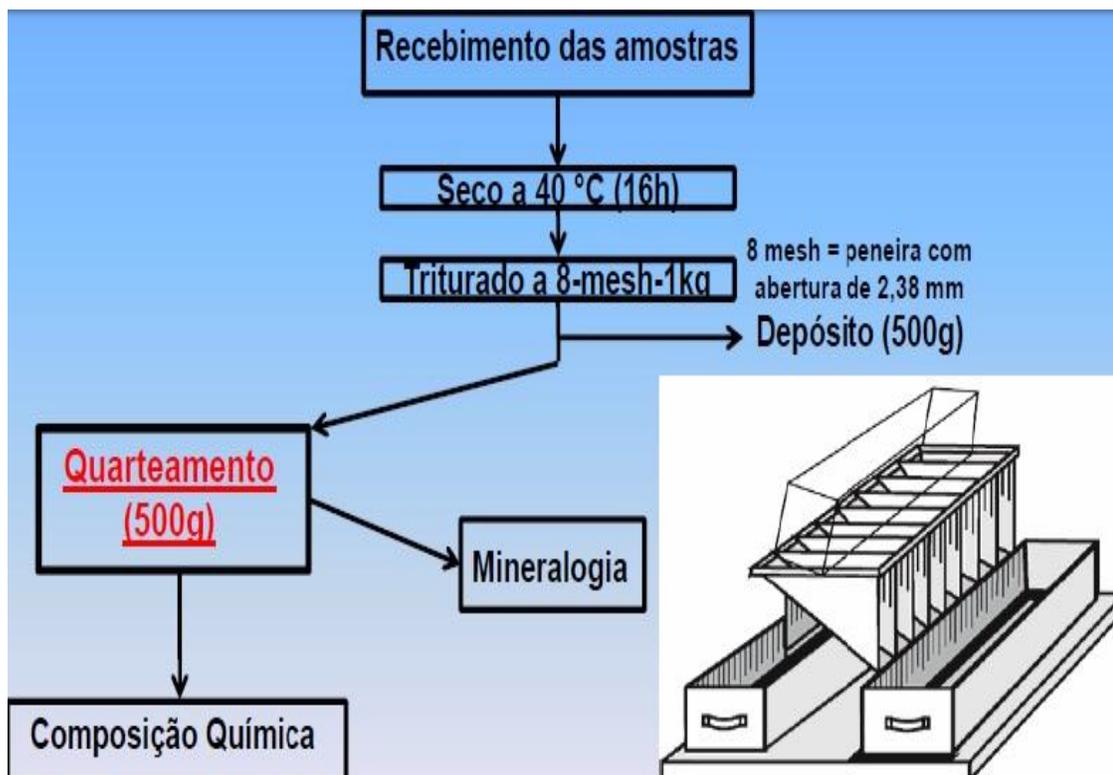
O programa de coleta das amostras representativas foi planejado conforme os procedimentos padronizados da *Annual Book of Astm Standards*, ASTM D 2234-89 (1991) e a produção energética de cada empresa.

As amostras foram obtidas em dois gaseificadores que utilizavam carvões minerais de distintas tipologias. Conforme acordado com as empresas, os locais exatos e as condições operacionais não são abordados na presente dissertação. Com isso, as amostras foram nomeadas como sendo amostra A (oriunda dos Estados Unidos da América), proveniente de um gaseificador de leito fixo que utiliza carvão betuminoso alto volátil tipo A, com baixo teor de enxofre e alta porcentagem de inertinita, enquanto que a amostra B (vinda da República da África do Sul) é uma cinza resultante da gaseificação de carvão betuminoso alto volátil tipo C com alto teor de enxofre e vitrinita.

As amostras foram quarteadas e homogeneizadas de acordo com normativas previamente descritas na ASTM Norm D2797 (1991), visando a separação das amostras com distintos fins mineralógicos, químicos, geomorfológicos (SILVA et al, 2010a, 2010b, 2012; IZQUIERDO et al, 2007, 2008, 2011 e 2012) e reservas para experimentos adicionais. Ao obter as amostras, as mesmas foram secadas em estufas a temperatura constante de 40°C, por 16 horas, evitando assim a volatilização dos elementos como mercúrio, selênio, bromo, entre outros, altamente voláteis, presentes em ambas as amostras.

Veja que (Figura 8) foi recebido 1 kg de cinzas oriundas do gaseificador dos Estados Unidos da América (amostra A) e 1 kg do gaseificador da África do Sul (amostra B). As amostras foram trituradas e peneiradas a 8 mesh (peneira com 2,38 mm de abertura), após efetuado o quarteamento, 500 g de cada amostra foram usadas para verificar a composição química e mineralógica das cinzas de gaseificação, os 500 g restantes ficaram como reserva de amostra.

Figura 8 – Tratamento inicial das amostras

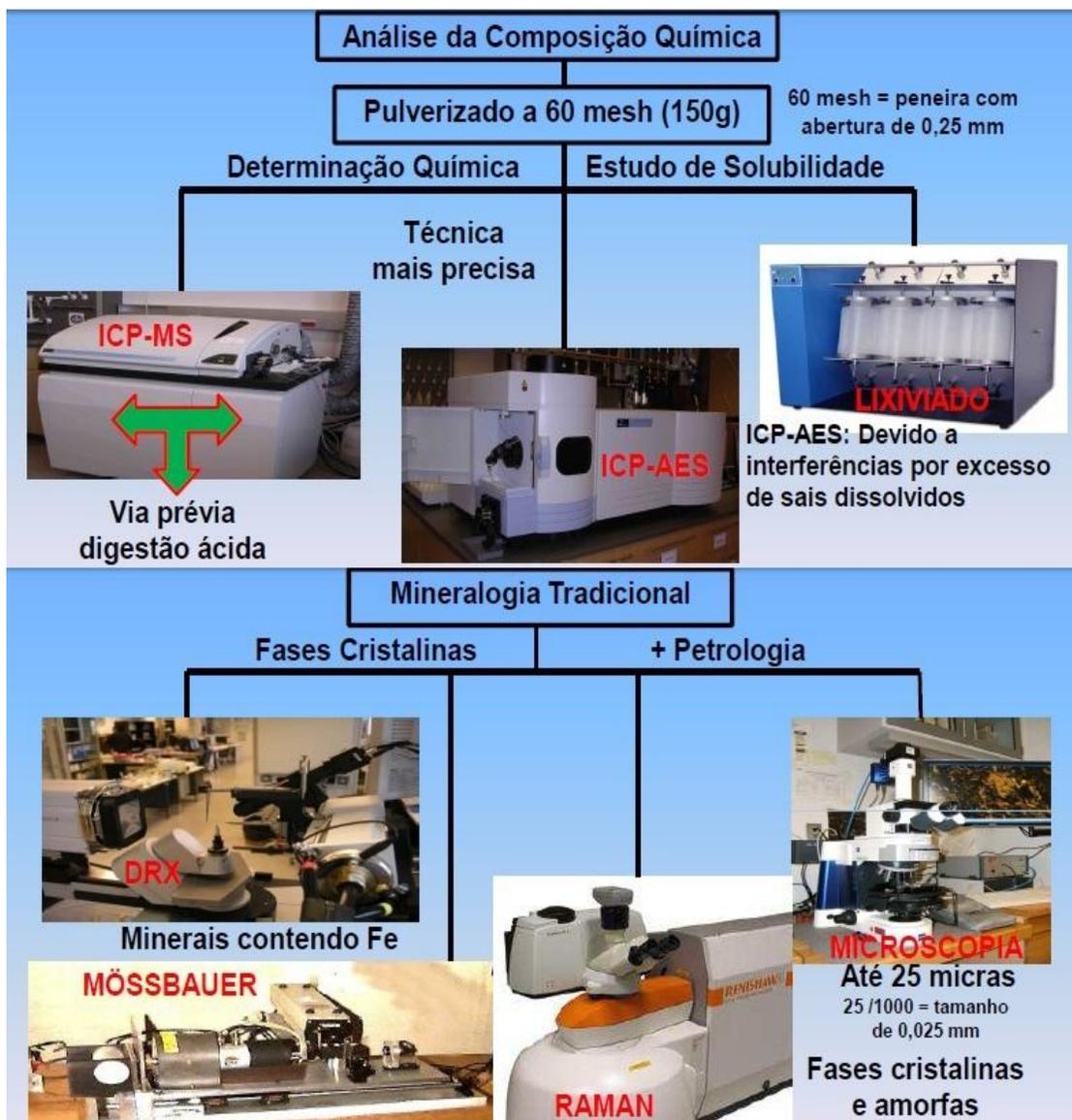


Fonte: Autoria própria, 2012.

Para a análise da composição química as cinzas de gaseificação das amostras A e B foram pulverizadas a 60 mesh (peneira com 0,25 mm de abertura). Foram utilizadas 150 g para fazer a determinação química através de Espectrometria de Massa e de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-MS/ICP-AES) e o estudo de solubilidade através do lixiviado.

Na mineralogia tradicional as fases cristalinas foram analisadas com Difração de Raios-x (DRX) e espectrometria Mössbauer para os minerais contendo Fe. Para a petrologia foi usado Microscópio Óptico e a espectrometria Raman para as fases cristalinas e amorfas. Na nanomineralogia foi usada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (HR-TEM). Foram utilizadas 50 g de cada amostra e o excedente retornado para a amostra reserva que por fim ficou em 800 g, observe as ilustrações (Figuras 9 e 10).

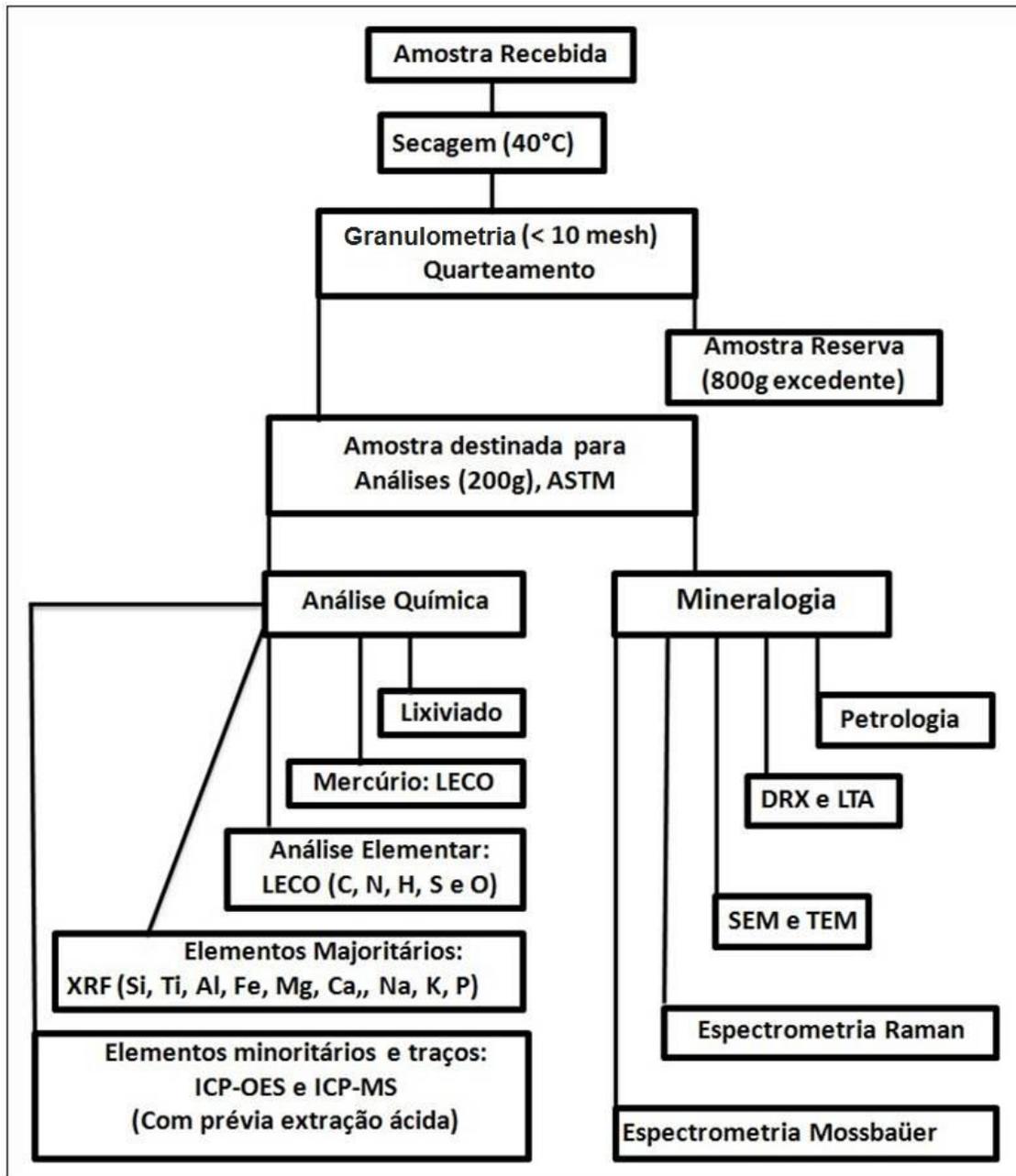
Figura 9 – Análise da composição química e mineralogia tradicional



Fonte: Autoria própria, 2012.

Como as cinzas são constituídas de complexas fases vítreas foi necessário o desenvolvimento de uma adequada metodologia de preparo das amostras, para posteriormente obter a quantificação dos elementos majoritários, minoritários e traços presentes nas distintas amostras (Figura 10). Portanto, a digestão/abertura da amostra foi realizada como descrito por QUEROL et al. (1997), que aborda, que para a extração completa de alguns elementos traço (Pb, Mn, V, Zn, entre outros) se faz necessária a adição de ácido fluorídrico (HF), uma vez que essa matriz contém elevadas concentrações de silicatos e quartzo solubilizados apenas por esse ácido.

Figura 10 – Fluxograma de preparação e análises das amostras



Fonte: Oliveira, 2012.

As análises morfológicas, microscópicas, espectrométricas e de difusão de raios-X foram combinadas com a química de fases cristalinas e a composição química global das cinzas para estimar a composição química das fases vítreas, que é tipicamente a mais abundante em cinzas de carvões minerais.

### 3.1 Análise morfológica

Essas análises e preparações foram desenvolvidas na *University of Kentucky Center for Applied Energy Research*, Kentucky, Estados Unidos sob coordenação do Dr. James C. Hower.

A investigação petrográfica baseia-se na identificação e quantificação das diferentes formas de carbono remanescentes nas cinzas, expressa em Vol. % e foi determinada com um microscópio Leitz Orthoplan. Quanto à contagem dos pontos, esta é feita através de um contador semi-automático (SWIFT F 415C) o qual é acoplado ao microscópio e é realizada em linhas regulares e espaços pré-definidos (distância aproximadamente igual a metade do tamanho da partícula) para evitar que seja contado mais de um ponto na mesma partícula. A determinação do poder refletor foi realizada através das medições de 50 partes de colotelinita, com leituras ortogonais para ser calculada a média para a refletância aleatória e uma leitura da refletância máxima em uma rotação da fase, com luz polarizada a 45 graus e um filtro por onde passa uma banda de 546 nm, seguindo ISO 7404/5 (1984).

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) é possível observar a superfície dos minerais, através de imagens aumentadas em 290.000 vezes com resolução de até 4 nanômetros, em condições de 6nm à pressão variável. Funciona, basicamente, com a incidência de um feixe eletrônico pontual sobre uma amostra condutora, que escaneia toda superfície. A emissão de sinais é produzida como resultado da interação do feixe eletrônico com a amostra resultando em elétrons reto dispersados, elétrons secundários, raios X e outros, com isso os detectores foram devidamente aplicados conforme a necessidade de cada ponto analisado. Os sinais são captados por detectores que os processam para que depois sejam amplificados e transformados em sinais elétricos como pixels a um monitor.

As análises de MEV foram desenvolvidas na *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT)*, *Universidad de Santiago de Compostela* – Espanha, a fim de estudar os minerais e materiais vítreos presentes nas cinzas, com um SEM da LEO Modelo 435VP com detector EDS da

Oxford com resolução > 133eV e voltagem de 20 kV, tal como publicado em estudos anteriores (SILVA et al., 2010a; SILVA et al., 2011a,b,c,d; OLIVEIRA et al., 2012a,b). Com esse equipamento foi possível estudar especialmente as morfologias e composições químicas aproximadas tanto dos minerais como das fases amorfas de até 1 µm com boa qualidade de resolução de imagem.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para análise de partículas menores de 1 µm foi necessário utilizar a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com espectrômetro detector de raios-X (HR-TEM/EDS, da JEOL, modelo 2010F de 200 keV) e fonte de iluminação, um feixe eletrônico que é dirigido e focalizado mediante lentes eletromagnéticas. A realização desse processo é no interior de uma coluna, de modo que os elétrons acelerados sigam trajetórias retas, salvo que se interrelacionam com os átomos presentes na amostra. O choque dos elétrons com os átomos da amostra faz com que estes percam velocidade e variem a sua trajetória. Os elétrons que não se chocam com a amostra projetam-se sobre uma tela fluorescente. Quando se forma a imagem, as áreas que mais desviam os elétrons aparecem mais escuras (seja por solapamento de partículas ou por elementos de elevado peso molecular), comparado com as que desviam menos (estando bem dispersadas e que não contenham elementos atômicos pesados). No emprego dessa técnica, visou-se estudar nano minerais e nanoestruturas de até 0,1nm devido à elevada importância ambiental e para a saúde humana, podendo assim, diagnosticar um melhor panorama dos impactos ambientais gerados pela utilização de gaseificação.

As análises de HR-TEM foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, após serem retiradas as frações magnéticas, as quais foram desdobradas no *Centro de Apoio Científico e Tecnológico á Investigación – CACTI da Universidad de Vigo*. Para a identificação de partículas amorfas e estudo detalhado dos planos das partículas cristalinas foi utilizado difração de elétrons padrões em área selecionada (*Selected area electron diffraction - SAED*) ou difração de micro modo (*Micro beam diffraction - MBD*), e os espaçamentos *d* foram comparados com o *International Centre for Diffraction Data (ICDD), inorganic compound powder diffraction file (PDF)*. Com isso, é possível identificar as fases

cristalinas e, assim, distinguir fases com morfologias e composições similares e suas respectivas fórmulas químicas (ex.: hematita e magnetita, rutilo e anatásio, etc.).

### 3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A cristalografia de Raios-X é o estudo da estrutura cristalina e molecular dos sólidos estruturados fixos. É uma ferramenta de grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos devido aos desenvolvimentos de uma grande quantidade de acessórios que podem ser acoplados ao difratômetro fazendo com que este obtenha uma grande versatilidade.

As cinzas coletadas foram pulverizadas até um diâmetro menor de ( $< 212 \mu\text{m}$ ), para então serem estudadas por difração de raios-X (DRX), via um difratômetro D/max-2500/CP com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  e um detector de cintilação no *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining*, na Universidade de Mineração e Tecnologia, Pequim, China. O padrão de DRX foi registrado ao longo de  $2\theta$  e um intervalo de  $2,6 - 70^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$ .

Os difractogramas de raios-X das cinzas foram submetidos à análise mineralógica quantitativa utilizando o Siroquant™, um software comercial de interpretação, desenvolvido por Taylor (1991), com base nos princípios e perfis de difractograma estabelecidos por Rietveld (1969). Detalhes adicionais indicando a utilização desta técnica são dados por Ward et al. (1999, 2001), Dai et al. (2012a, b). Salienta-se que, tal como recomendado por Ward e French (2006), uma fase de sílica amorfa foi incluída nas análises com o Siroquant (software usado para a quantificação de compostos cristalinos), para representar o material amorfo presente nas amostras de cinzas e, assim, poder quantificar os mesmos.

### 3.5 Espectrometria Mössbauer

Todos os espectros de Mössbauer foram obtidos na *School of Chemical and Minerals Engineering, da North West University* (Campus de Potchefstroom, África do Sul), utilizando espectrômetro Halder Mössbauer, capacitado para funcionar com modalidade constante e aceleração a gás Xe.

A espectroscopia Mössbauer de absorção em sua forma mais usada, uma amostra sólida é exposta a radiação gama e um detector mede a intensidade da

radiação transmitida através da amostra. A energia da radiação gama é modificada variando a aceleração da fonte de radiação com um motor linear. O movimento relativo entre a fonte e a amostra resulta num desvio energético devido ao efeito Doppler onde ocorre a percepção de uma frequência relativa, que é diferente da frequência de emissão da onda. Vários estudos científicos vêm utilizando a espectrometria Mössbauer, por ser uma técnica nuclear não destrutiva, na pesquisa das propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de diferentes minerais e partículas presentes em carvões e seus subprodutos brasileiros, americanos e portugueses (SILVA et al., 2010a; SILVA et al., 2011c). Trata-se de uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais, particularmente magnéticos, ligas metálicas, material amorfo e minerais contendo ferro. Nesta dissertação o Mössbauer possibilitou focar inclusive os minerais minoritários contendo ferro (ex: hematita, jarosita, marcassita, pirita e outros). Esta técnica foi crucial, afinal muitos desses minerais de ferro não são bem detectados por DRX devido à baixa eficiência da técnica para fases com concentrações inferiores a 2%. Todas as amostras foram colocadas entre as placas de Perspex e depois irradiadas com raios  $\gamma$  a partir de um 50 mCi<sup>57</sup>Co(Rh) com fonte radioativa para se obter um espectro Mössbauer à temperatura ambiente. Os dados foram recolhidos em um analisador multicanal para a obtenção de um espectro de taxa de contagem contra velocidade da fonte. Os mínimos quadrados de sobreposição das formas de linha, deslocamentos isoméricos *lorentzianas*, dividindo quadrupolar, e/ou de campo magnético hiperfina de cada componente foi determinada com referência ao centroide do espectro de uma folha de ferro- $\alpha$  padrão, à temperatura ambiente. A quantidade de cada constituinte presente foi determinada a partir das áreas, sob os picos relevantes.

### 3.6 Espectrometria Raman

Para o estudo de espectrometria Raman se utilizou o equipamento VARIAN, modelo 670 IR com microscópio acoplado, na *Rede de Infraestruturas de Apoio à Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* - RIAIDT, Universidad de Santiago de Compostela – Espanha conforme o procedimento descrito por Ribeiro et al. 2010.

A técnica de espectrometria Raman é uma das mais versáteis, capaz de identificar e caracterizar, de maneira não destrutiva, a estrutura química de materiais, seja cristalino ou amorfo, através da frequência transmitida pela irradiação

de laser no sistema em estudo. Este aparato é especialmente útil nos casos em que a DRX não forneça informações estruturais satisfatórias, devido à elevada concentração de material vítreo existente nas amostras avaliadas.

### **3.7 Extração sequencial das fases majoritárias**

As amostras A e B foram analisadas seguindo os procedimentos anteriormente descritos. Além disso, foram empregadas extrações sequenciais das fases majoritárias para compreender detalhadamente as composições das fases minoritárias, sendo muitas destas encapsuladas por fases majoritárias. Esse procedimento proporciona o entendimento entre as associações existentes entre os elementos minoritários associados com as fases minoritárias avaliadas durante os procedimentos, em triplicata, descritas a seguir:

- a) Extração da fração solúvel em água: aproximadamente 1 g de amostra foi misturado com 10 mL de água Mili-Q. Na sequência a amostra foi homogeneizada em ultrassom, em ausência de luz, para então posteriormente ser centrifugada (3.000 rpm, durante 10 minutos) e filtrada. Após a extração as fases retidas no filtro foram secas com acetona para então acelerar a secagem e, conseqüentemente terminar de extrair fases solúveis. Após isso os sólidos foram suspensos em hexano ultra puro e adicionados em grades de Cu e de Au e, após a evaporação do solvente foram estudados por SEM e HR-TEM/SAED/MBD/EDS;
- b) Extração da fração pobremente ordenada de Fe e Al: adicionou-se 6mL de oxalato de amônio sob cada amostra para então serem homogeneizadas com ultrassom, em ausência de luz e posteriormente serem centrifugadas (a 3000 rpm durante 15 minutos) e filtradas, para então serem estudadas por microscopia eletrônica;
- c) Extração de fases altamente ordenadas: optou-se por dissolver parte dos sólidos retidos na filtração das etapas anteriores, em ácido oxalato amônico seguindo os procedimentos descritos na extração sequencial publicada por Dold (2003). Resumindo esse procedimento, adiciona-se acetato de  $\text{NH}_4$  (0,2 M) em pH 4.5 e agita-se durante duas horas a temperatura de 80°C. Posteriormente a mistura é filtrada e a parte sólida liofilizada para então ser

suspensa em tolueno e pipetada sobre grade de Au e analisadas por HR-TEM/SAED/MBD/EDS;

- d) Extração de fases orgânicas remanescentes: após os três procedimentos anteriores adicionaram-se dimetil sulfóxido (DMSO) numa fração das porções sólidas das amostras A e B, em ausência de luz e constante agitação mecânica durante 24 horas, para então serem filtradas, liofilizadas e estudadas por HR-TEM/EDS/SAED;
- e) Extração de todo material remanescente: adicionou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (da Merck a 35%) nas frações sólidas resultantes das etapas anteriores em frascos de teflon para então aquecer a 50 °C e serem agitadas durante cinco horas.

### 3.8 Composições químicas

Todos os procedimentos de digestão das cinzas e posterior análise por ICP-MS foram desenvolvidas em colaboração com o *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining*, na Universidade de Mineração e Tecnologia, Pequim - China.

A Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS X série II), em um modo de contagem de impulsos (três pontos por pico), foi utilizada para determinar os elementos presentes nas amostras de cinzas, com exceção Hg, F e Cl. A análise por ICP-MS foi levada a cabo em cada amostra seguindo o protocolo proposto via digestão com microondas e um reator Ultraclave de Alta Pressão (Milestone), tal como descritos por Dai et al. (2012b). Arsênio e selênio foram determinados por ICP-MS usando a tecnologia de célula de colisão (CCT), a fim de evitar a perturbação de íons poliatômicos. Padrões multi-elementares (CAC-1, CAC-4, CCS-5, e CCS-6) foram utilizados para a calibração de distintas concentrações de elementos-traço. A técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação às interferências espectrais, se comparado com ICP OES, no entanto a técnica de ICP-MS é mais suscetível às interferências físicas e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve ser no máximo 0,2%. Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP-OES, essa tem menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de mg g<sup>-1</sup> e µg g<sup>-1</sup>), e, portanto, foi utilizada apenas para determinar as concentrações das frações lixiviáveis.

### 3.9 Ensaio de lixiviação

Almejando evitar erros resultantes de contaminação, os frascos utilizados para conter as amostras foram descontaminadas mediante contato com solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) durante 48 horas e, após, lavados com água destilada e deionizada. Os frascos de teflon utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de mistura contendo 7 mL de  $\text{HNO}_3$  destilado e 2 mL de HF e aquecimento a 160 °C durante 4 horas. A vidraria empregada foi descontaminada pelo contato com solução de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) durante 24 h e posteriormente lavada com água destilada e enxaguada com água deionizada para então ser utilizada. Flúor foi determinado por hidropirólises com um eletrodo de íon seletivo, seguindo os métodos descritos nas normas chinesas GB / T 4633-1997 e GB / T 3558-1996.

Na avaliação da mobilidade geoquímica dos elementos presentes nas amostras de carvão, aplicou-se o teste padrão, desenvolvido pela União Europeia (EN 12457-2:2002), sendo realizado no *Institute of Environmental Assessment and Water Research* (IDAEA-CSIC, Barcelona - Espanha). Isso é um simples “*batch*” onde são utilizados uma proporção (L/S) de 10 L/kg durante 24 h de agitação via lixiviador com água Milli-Q. Esse teste foi aplicado em triplicata, afim de garantir a confiabilidade dos resultados dos elementos determinados. O pH de cada lixiviado também foi aferido (com um pHmetro DM-2P da Digimed), visando traçar as relações entre esse parâmetro e os elementos lixiviáveis.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Petrologia e mineralogia

Os estudos mineralógicos do material carbonoso remanescente nas cinzas de gaseificação de carvão mostraram que a Amostra A (proveniente dos Estados Unidos da América), a partir da gaseificação de carvão betuminoso volátil A contendo alta concentração de inertinita, contém tanto o carvão derivado de inertinita (Figura 11 A) como char anisotrópicos neoformados (Figura 11 B). Esta cinza também contém abundantes fases vítreas compostas de aluminossilicatos, contendo, em alguns casos traços de minerais (Figura 11 C) e espinélios (Figura 11 D), majoritariamente composto por mescla de óxidos de Fe, Al e Mg tanto amorfos como cristalinos). Nas amostras ácidas, onde houve maiores mobilidades de alumínio, foram detectados por SEM/EDS e HR-TEM/EDS, minerais amorfos de alumínio (ex: novas fases de silicatos e hidróxidos) e principalmente gibsita. Recentes estudos de toxicologia (WALTON, 2011; PERCY et al, 2011) vem relacionando doenças como o mal de Alzheimer com elevadas concentrações ingeridas de alumínio.

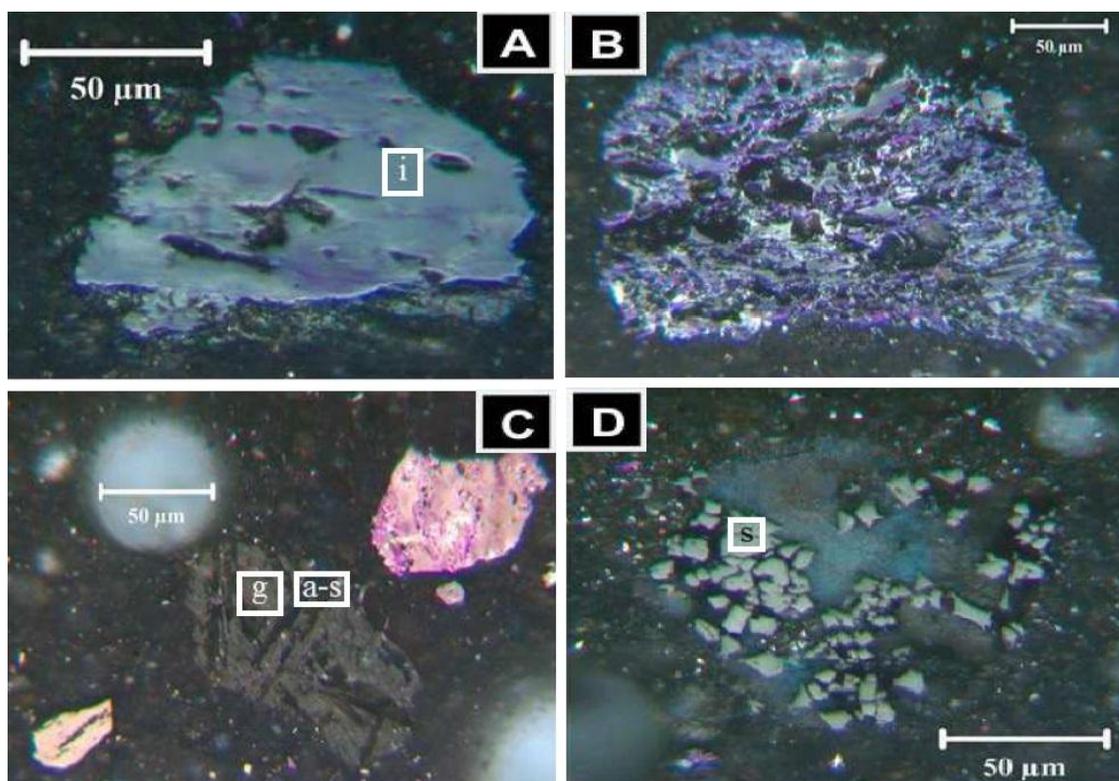
Quanto a Amostra B (proveniente da África do Sul), a partir da gaseificação de carvão betuminoso volátil C contendo elevada proporção de vitrinita, esta contém carbono isotrópicos (Figura 12 A), inertinita (Figura 12 B), carbonos isotrópicos e carbono anisotrópicos sub-micrômicos (Figura 12 C) e uma maior quantidade de carbono anisotrópicos (Figura 12 D) esquerdo superior, com inertinita no canto inferior direito). Vidro relativamente livre de inclusão (Figura 12 E) e vidro com inclusões finas (Figura 12 F) foram os constituintes mais abundantes na amostra B.

As microscopias eletrônicas (SEM e HR-TEM), DRX e as análises de Siroquant (Tabelas 4 e 5) mostraram que ambas as cinzas de gaseificação são predominantemente composto de fases amorfas, com menores quantidades de minerais neoformados (ex: mullita e anortita em temperaturas cerca de 900 °C), carvão remanescente e os carbonos amorfos em quantidades variáveis. Ambas as cinzas contém elevada concentração de material amorfo devido às elevadas temperaturas e pressões, a Amostra A contém  $\approx 70\%$  de material vítreo, quartzo, mullita, e anortita ( $\approx 8-12\%$ ), e pequenas quantidades de calcita e microclina,

enquanto que a Amostra B, é predominantemente vítrea ( $\approx 98\%$ ), com apenas pequenas quantidades de quartzo e gesso ( $<1,5\%$ ) (Tabela 5).

Destaca-se a importância dos resultados da Amostra B (cinzas provenientes de gaseificador da África do Sul), que, por conter quase sua totalidade de fases vítreas, esta não poderá ser aplicada em cimento/concreto, afinal os dois principais minerais essenciais para tal aplicação (mulita e cal) não se encontram presentes em tal amostra, com isso, é uma desvantagem desse subproduto que serve para encorajar futuras pesquisas de aplicações destas cinzas de gaseificação. Destacando-se que tal fato dependerá sempre do carvão de alimentação e dos processos utilizados (ênfatisando temperatura e pressão) em cada planta térmica onde não se impede de avaliar a eficiência como carga polimérica e matérias de alta resistência a abrasão.

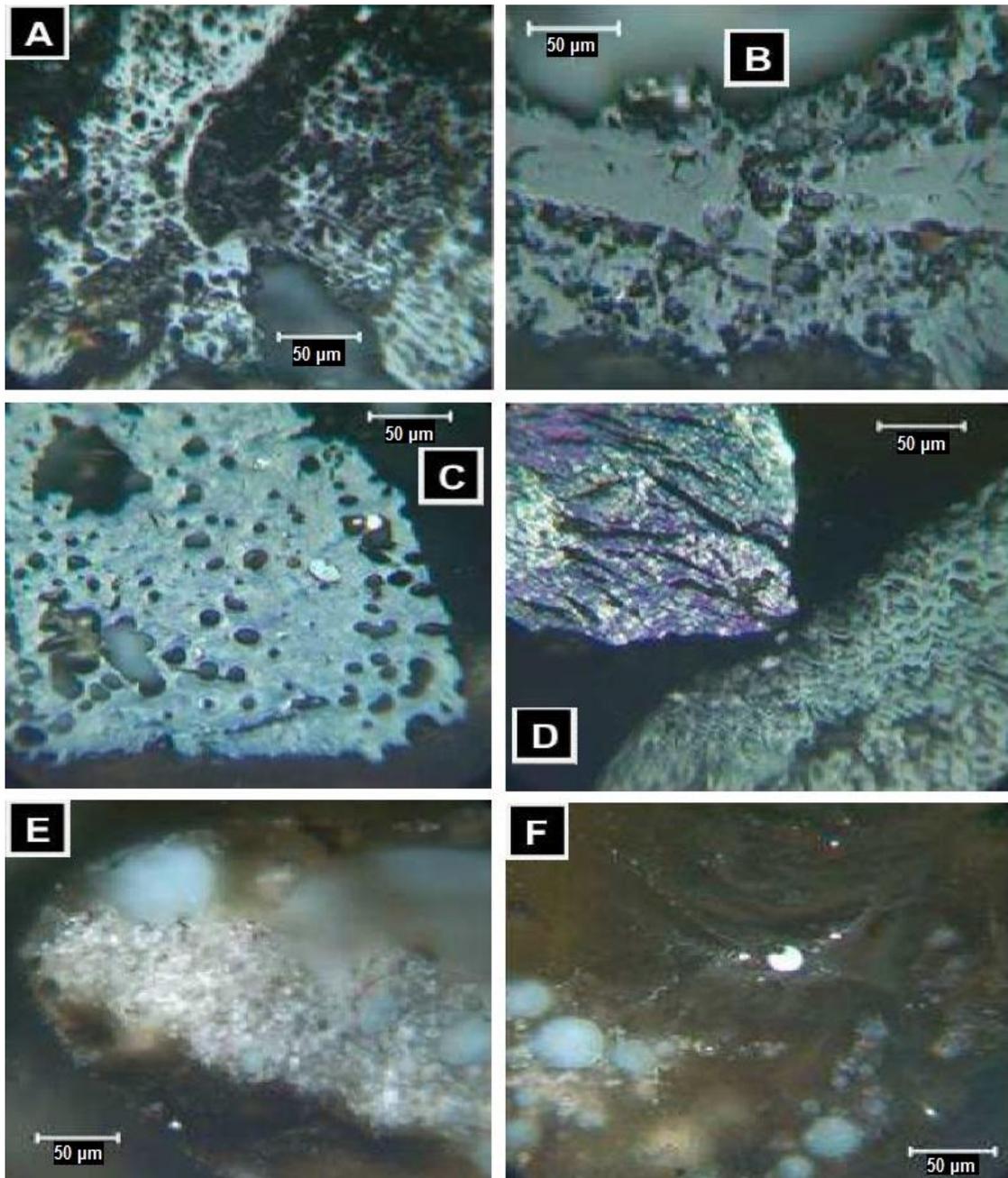
Figura 11 – Petrografia da amostra A, cinzas provenientes de gaseificador dos Estados Unidos da América



Fonte: Adaptado de Hower, 2012.

- (A) Inertinita (i)
- (B) mistura de inertinita e carbono anisotrópico
- (C) vidro (g) com aluminossilicato (a-s) cristais no centro contornado por inertinita (inferior esquerda) e inertinita + partículas de carbono anisotrópico (superior direito)
- (D) vidro com inclusões de espinélio (s) – (a base azulada no centro da figura é vidro e o espinélio as partículas em alto relevo)

Figura 12 – Petrografia da amostra B, cinzas provenientes de gaseificador da África do Sul



Fonte: Adaptado de Hower, 2012.

- (A) Baixa reflectância do *char* isotrópico
- (B) ponte entre inertinita e *char* anisotrópico – (inertinita na parte em relevo na cor cinza e o carbono anisotrópico são as incrustações no tom cinza chumbo)
- (C) domínio de *char* anisotrópico sub-micrônico – (carbono anisotrópico é a parte em cinza)
- (D) *char* anisotrópico (superior esquerdo) e inertinita (inferior direito) – (carvão anisotrópico em tom violeta e inertinita na cor cinza)
- (E) vidro – (base mais abundante em tom cinza)
- (F) vidro com finas inclusões de minerais – (vidro em tom de cor cinza chumbo e as demais partes esféricas são finas inclusões de minerais)

Com as elevadas temperaturas e pressões do processo de gaseificação, uma grande parte dos elementos minoritários como Si, K, Mg, Fe, O, Ca e traços tenderam a formar fases amorfas por inclusão aos minerais fundidos e formar fases líquidas além de uma série de sólidos e fases cristalinas como anortita, cristobalita, diopsídio, ghoetita, mulita, e mica (Tabela 4). Similares resultados foram detectados em estudo anterior de Matjie et al., 2008. Mulita, cristobalita e anortita são resultantes do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que as proporções destes dependem da composição química e da temperatura do material fundido (OSBORN; MUAN, 1960; GENTILE; FOSTER, 1963; FONT et al., 2012).

Tabela 4 – Minerais e nanopartículas identificadas nas cinzas de gaseificação

Fases	Classe mineral	Cinza A	Cinza B
Anatasio	(TiO <sub>2</sub> – óxido)	b,c	
Akermanita	(Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) – silicato)	c	
Andradita	(Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – silicato)	c	
Anidrita	(CaSO <sub>4</sub> – sulfato)	a	a
Anortita	(CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – silicato)	a,b,c,d	
Barita	(BaSO <sub>4</sub> – sulfato)	a,b,c	
Calcita	(CaCO <sub>3</sub> – carbonato)	a,b,c,d	
Cromita	(FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – óxido)	c	
Cristobalita	(SiO <sub>2</sub> – silicato)	c	
Diopsídio	(MgCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> – silicato)	c	
Dolomita	(CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – carbonato)	c	
Esfalerita	(ZnS – sulfeto)	a,c	a,c
Ghoetita	(Fe(OH) <sub>3</sub> – hidróxido)	c	c
Galena	(PbS – sulfeto)	a,b,c	a,c
Gipsita	(Al(OH) <sub>3</sub> – hidróxido)	a,b,d	c,d
Hematita	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – óxido)	c	
Ilita	(K <sub>1,5</sub> Al <sub>4</sub> (Si <sub>6,5</sub> Al <sub>1,5</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> – silicato)	c	
Jarosita	(KFe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> – sulfato)	a,b,c	
Magnetita	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – óxido)	b,c	c
Microclina	(KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> – argila)	a,b,c,d	
Mulita	(Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> – silicato)	b,c,d	a,b,c
Moscovita	(K, NH <sub>4</sub> , Na) Al <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> – argila)	c	
Portlandita	(Ca(OH) <sub>2</sub> – hidróxido)	b,c	
Pirofilita	(Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> – silicato)	c	
Pirrotita	(Fe <sub>(1-x)</sub> S – sulfeto)	a,b,c	a,b,c
Quartzo	(SiO <sub>2</sub> – óxido)	a,b,c,d	a,b,c,d
Rutilo	(TiO <sub>2</sub> – óxido)	c	
Fases Amorfas		a,b,c,d	a,b,c,d

Fonte: Autoria própria, 2013.

Métodos analíticos: a= FE-SEM, b = Raman, c = HR-TEM, d = DRX

Na amostra A (proveniente dos Estados Unidos da América) o processo usado é IGCC convencional e o carvão é de pior qualidade onde existem mais fases cristalinas, enquanto que na amostra B (proveniente da África do Sul) com processo de carvão avançado não houve tanta abundância de fases cristalinas e consequentemente mais carbono no carvão.

As cinzas estudadas são compostas principalmente de fases vítreas de silicato de alumínio amorfo como detectado por DRX com auxílio de padrões amorfos (Tabela 5) apresentando deslocamentos de 2 graus teta da altura máxima da protuberância. Observando a composição da cinza A (Tabela 4 e 5) revela-se uma majoritária composição amorfa e de mulita, quartzo, anortita, calcita e gipsita, a potencial cristalização de mulita pode ser de interesse devido ao papel demonstrado desta espécie na síntese de zeólitas (Moreno et al, 2004). Destaca-se que vários dos minerais detectados nas cinzas foram previamente relatados em outros estudos de gaseificação de carvão (VAN DYK; WAANDERS, 2007; MATJIE et al, 2008; FONT et al, 2010; MATJIE et al, 2011; YOSCHIE et al., 2012).

As fases cristalinas a partir de condensados de vapores oriundos do arrefecimento do gás de combustão estão presentes na Tabela 4. Entretanto, devido à baixa concentração da maioria destas espécies, apenas alguns sulfetos principais, como galena (PbS), esfalerita (ZnS) e pirrotita ( $Fe_{1-x}S$ ), bem como alguns sulfatos ácidos foram detectados por FE-SEM, Raman, HR-TEM, e DRX. Destaca-se que tanto a galena como a esfalerita são as principais espécies de sulfeto presentes nas cinzas em estudo. Em relação à pirrotita, observada por HR-TEM/EDS/SAED, esta apresentou uma variação muito baixa, sem diferenciação de cinzas volantes produzidas sob diferentes condições de alimentação e gaseificação tanto na cinza A como na cinza B.

A ocorrência de sulfetos contrasta com a típica mineralogia das cinzas de CP, onde as condições oxidantes possibilitam a ocorrência de óxidos (magnetita,  $Fe_3O_4$ , hematita,  $Fe_2O_3$ ; cal, CaO; periclase, MgO), e espécies de sulfato cálcico ( $CaSO_4$ ), em vez de fases de sulfetados. Além disso, os silicatos e os silicatos de alumínio cristalinos, tais como quartzo e tridimita ( $SiO_2$ ), mulita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) e feldspatos são os principais componentes cristalizados em cinzas de CP, mas estes estão praticamente ausentes na cinza B onde a matriz é vítrea e, constituída por alumínio-silicato com traços de alguns sulfetos e óxidos.

Durante o aquecimento de carvão em usinas termelétricas, a fração mineral sofre várias transformações, ou seja, reações químicas e/ou modificações estruturais, tais como desidratação, desidroxilação, decomposição, volatilização, fusão, aglomeração e condensação. Resultando numa mudança drástica na mineralogia do carvão de alimentação original, com isso, resulta na formação de novas fases, sendo a maioria destas formadas, via composição química do material fundido e rápido resfriamento da massa fundida. Foram confirmados apenas traços de fases hierárquicas como barita, quartzo, rutilo e anatásio por se tratarem de minerais resistentes sendo que sobrevivem ao intemperismo físico e químico e, portanto, de difícil decomposição inclusive em ambientes extremos como no caso da gaseificação. Não se descarta a presença de alguns fosfatos como monazita e xenotima, porém a detecção de tais minerais não foi comprovada. Ratificou-se por MEV/EDS que tanto a aglutinação mineral no carvão de alimentação como as condições de operação (por exemplo, temperatura e pressão) desempenham um papel importante na mineralogia e composição das cinzas.

Um importante comportamento diferenciado em relação à granulometria e porosidade, avaliados mediante petrologia, MEV e HR-TEM, podem ser facilmente explicados devido que as partículas mais finas e o teor dos compostos orgânicos voláteis nas cinzas estudadas, promovem a formação de fases líquidas, uma maior liberação e coalescência das bolhas com o conseqüente aumento da porosidade. Com isso essa observação destaca a possível capacidade destas cinzas como agregados leves em concreto.

Tabela 5 – Conteúdo mineral e vítreo nas amostras determinadas por DRX e Siroquant (%)

Fases	Cinza A	Cinza B
Quartzo	8.9	1.4
Mulita	11.6	
Calcita	1.1	
Gipsita		0.4
Anortita	7.6	
Microclina	0.1	0.0
Vidro (Amorfo)	70.7	98.3

Fonte: Autoria própria, 2013.

Na cinza A do gaseificador proveniente dos Estados Unidos da América a caracterização é quase igual às cinzas obtidas em sistema tradicional de carvão pulverizado (CP) por ter pouco amorfo e muito cristalino.

As características dos carvões que foram utilizados nestes gaseificadores sugerem que a matéria mineral no gaseificador de alimentação de carvão A consistiram geralmente de aluminossilicatos, silicatos, carbonatos e pirita e, enquanto que o carvão utilizado no gaseificador B proveniente da África do Sul era rico especialmente em pirita. Esta afirmação baseia-se nos estudos realizados da mesma área de pesquisa por autores anteriores (MASTALERZ et al., 2009; WAGNER, 2008). Por conseguinte, a mineralogia da cinza A é mais complexa e marcadamente enriquecida em Ca (Tabelas 4 e 5), devido às espécies cristalinas detectadas por difração Raman, Mössbauer e microscopia, com isso a origem dessas fases podem ser facilmente explicadas por:

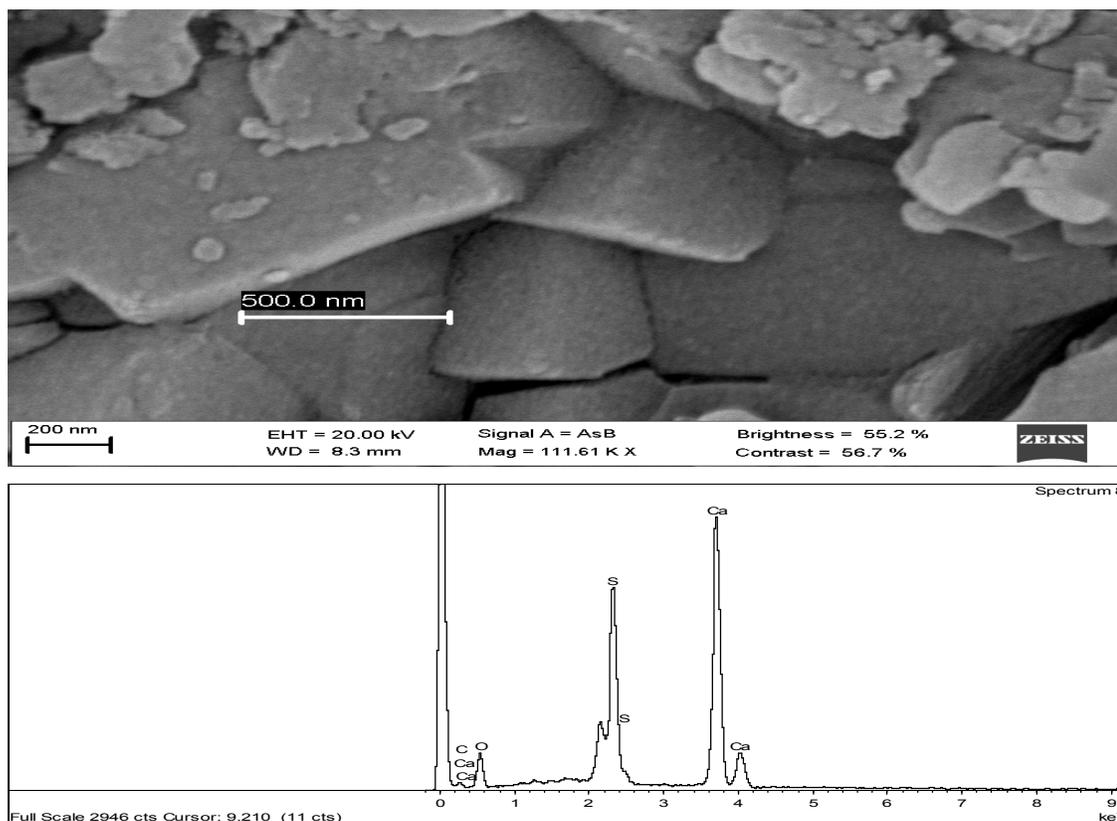
- a) cristalização de fases formadas a partir de dissoluções, por exemplo, derivados andradita, akermanita, diopsídio, sendo o mais proeminente anortita;
- b) a calcita e dolomita, suscetível de serem fases hereditárias;
- c) gesso e anidrido, formados por processos de condensação, com o gás de combustão arrefecido;
- d) portlandita, como produto da decomposição térmica de calcita e absorção atmosférica de  $H_2O$ .

A proporção significativa de anortita nas amostras de gaseificação (sendo mais importante na cinza A) é devido à fusão dos minerais originais em pontos mais altos da temperatura no sistema do gaseificador e, posteriormente recristalização parcial durante o princípio do resfriamento. Estudos anteriores têm apontado que a formação de anortita tem sido relacionada com as reações de alumínio fundido, derivado de caulinita e calcita/cal, tornando-se estável em torno de 1273 K (MATJIE et al., 2008 e 2011). Como as imagens de MEV demonstravam que a maior parte de anortita está presente nas frações granulométricas mais grosseiras da amostra A, esta poderia ser utilizada como agregado na construção de estradas e na fabricação de tijolos e, desde que economicamente e tecnicamente viável, tal cinza poderia ser beneficiada, visando extrair a anortita, a fim de aplicá-la como um refratário.

Nem todos os minerais de aluminossilicatos no carvão original “derretem” completamente durante a gaseificação. Neste caso, alguns minerais de

neoformação podem ter uma reação metamórfica semelhante, ao invés da semelhante cristalização ígnea a partir da fase fundida. Os cristais de anortita detectados em amostras de cinzas estudadas por MEV, HR-TEM e Raman indica que os produtos oriundos da transformação em elevada temperatura (ex.: CaO, MgO, e FeO) derivados de minerais (por exemplo, calcita, dolomita, e pirita), incluído nas partículas ricas em carbono, através da reação com os produtos gerados das altas temperaturas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) de caulinita para formar fases vítreas compostas de Al-Ca-Mg-Fe-O-Si durante a solidificação/resfriamento do material fundido. Além disso, a interação de caulinita, a temperaturas elevadas com dolomita e/ou calcita, gesso, anidrido (Figura 13), amostra B da África do Sul, pode também resultar na formação de Al-Si-O-fundido. Mulita como massas de cristais muito finos sobre o material vítreo, também foi detectado por HR-TEM/EDS/SAED/MBD juntamente com o metacaulin.

Figura 13 – MEV para detecção de anidrita na amostra B da África do Sul



Fonte: Autoria própria, 2013.

O quartzo é um dos principais minerais refratários (WU et al., 2010) presentes no carvão. No entanto, sob condições redutoras, como na gaseificação, a natureza refratária de quartzo ou de seus polimorfos é comprometida, devido a presença de cal, wustita, e/ou outros minerais enriquecidos em Ca e Fe. Anidrita, pirita, e siderita reagem fortemente com o quartzo, gerando uma mistura de anortita, volastonita, rankinita, fayalita, e silicato fundido (HUFFMAN et al., 1981; BUNT; WAANDERS, 2008). Os resultados de MEV/EDS para partículas entre 1-100  $\mu\text{m}$  indicam a presença de partículas não esféricas amorfas contendo Al-Si-O com composição morfológica e química diversa, tendo quase sempre presente elementos como Ti, Fe, K, Mg, Mn, Na e Ca. Entretanto, de modo geral, as observações texturais e morfológicas via SEM, TEM, e HR-TEM/SAED/MBD indicam que partículas de quartzo nas cinzas de gaseificação atravessam o gaseificador sem alteração significativa, em contra partida os minerais de argila e carbonatos na alimentação inicial de carvão reagem para formar mulita e cristobalita, e também uma massa fundida a partir da qual se cristaliza anortita. Adicionalmente as partículas de cinza de gaseificação mostram tipicamente sulfatos de Ca que ocorrem nas bordas das partículas individuais, de acordo com a condensação de componentes voláteis após a gaseificação. Comumente tais partículas contiveram elevadas proporções de elementos voláteis como As, B, Br, Cd, F, Hg, Pb e Se, indicando uma boa adsorção.

As partículas das cinzas estudadas nem sempre possuíram a típica morfologia esférica das partículas de cinza vítreas oriundas de CP. A matriz de vidro é composta de Si e Al, com proporções variáveis de K, Ca, Ti e V sendo que muitas vezes a superfície destas partículas de agregados possuiu agregados cristalinos sulfetados de Fe e Ni (pirrotita-milerita), com tamanhos de cristais sempre  $<1\mu\text{m}$ . A morfologia semi-esférica dos agregados de pirrotita-milerita apoia a sugestão de segregação de um sulfeto de Fe-Ni a partir da fusão de Al-Si durante a gaseificação, tal como deduzida por Font (2007) a partir da caracterização de escória de Puertollano IGCC (planta piloto para capturar  $\text{CO}_2$  e produzir  $\text{H}_2$  da Espanha). Além disso, outras espécies oriundas de reações de redução, tais como esfalerita e galena, encontram-se na forma de agregados sobre as superfícies de cinzas volantes estudadas.

Os resultados de Mössbauer indicam que a Amostra A (proveniente dos Estados Unidos da América) contém principalmente magnetita, com os típicos picos

hiperfinos nos campos magnéticos (48.2 Tesla e 45.5 Tesla respectivamente). Os dois dubletes de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  (Tabela 6), são os componentes de ferro da fase vítrea da cinza formada. Dependendo das condições de combustão na parte inferior do gaseificador, podem formar hematita ou magnetita com condições de oxidação mais baixas, resultando a formação de magnetita.

Tabela 6 – Espectroscopias Mössbauer de dados para Fe em cinzas gaseificadas

Amostra	Componente	IS $\text{mms}^{-1}$ ( $\pm 0.02$ )	QS $\text{mms}^{-1}$ ( $\pm 0.02$ )	Tesla ( $\pm 0.3$ )	Intensidade Relativa (%)
A	Dublete1 $\text{Fe}^{3+}$	0.28	0.56		22 $\pm$ 3
	Dublete2 $\text{Fe}^{2+}$	1.22	2.42		11 $\pm$ 1
	Sexteto Magnetita 1	0.32	0.02	48.2	51 $\pm$ 3
	Sexteto Magnetita 2	0.89	-0.19	45.5	16 $\pm$ 2
B	Dublete1 $\text{Fe}^{3+}$	0.14	0.59		6 $\pm$ 2
	Dublete2 $\text{Fe}^{2+}$	1.12	2.03		55 $\pm$ 4
	Dublete3 $\text{Fe}^{2+}$	0.88	1.77		39 $\pm$ 3

Fonte: Autoria própria, 2013.

(IS) Valor de deslocamento isométrico

(QS) desdobramento quadrupolar

(Tesla) valores dos campos magnéticos hiperfinos referentes aos sextetos

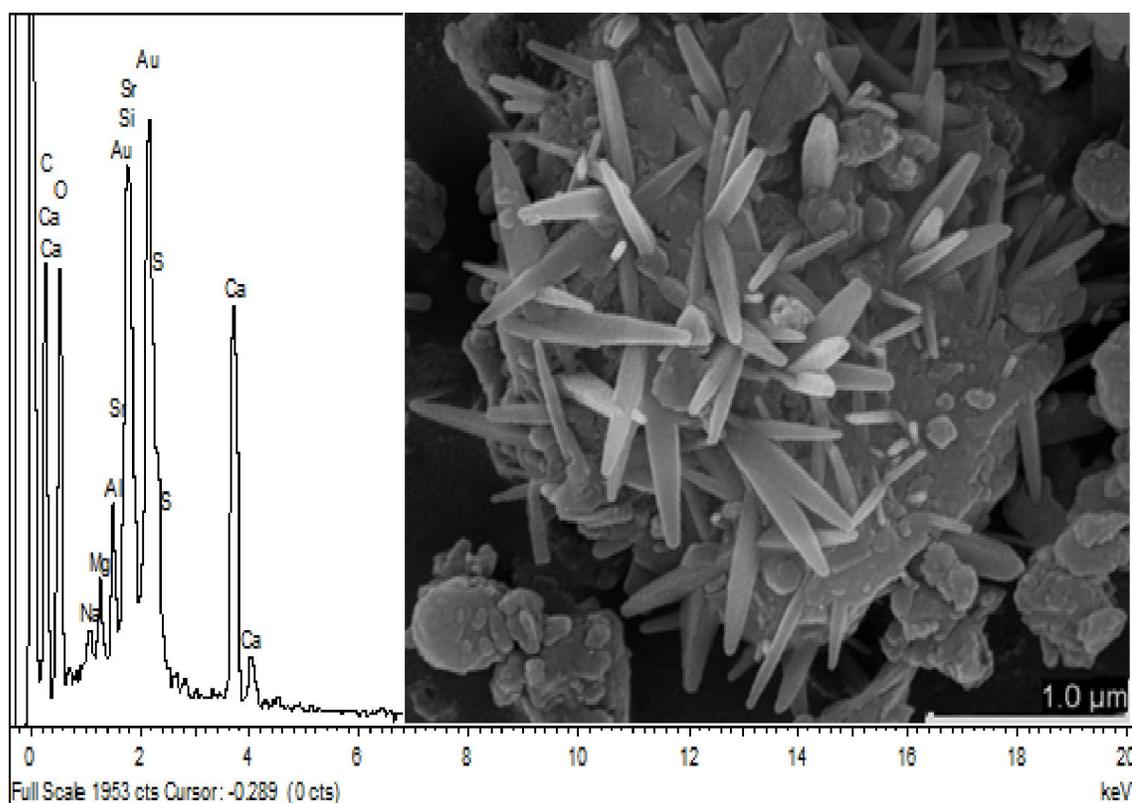
Estes resultados estão de acordo com os parâmetros encontrados na literatura (STEVENS et al., 1989). Quanto a Amostra B (proveniente da África do Sul), esta contém apenas a fase de vidro com 2 dubletes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . O fato de que nenhum óxido de ferro está presente pode ser devido a um baixo teor de Fe no carvão original e as condições prevalecentes no gaseificador, resultando apenas na formação da fase vítrea.

## 4.2 Implicações ambientais

Com relação ao Hg, vários fatores fundamentais afetam a emissão e subsequente captura deste elemento, incluindo a composição química de carvão, configuração da planta termoelétrica, dispositivos de controles de poluentes, as

temperaturas e pressões, além das condições operacionais (HOWER et al., 2008). No presente trabalho, os minerais como hematita magnetita e goetita, bem como fases amorfas contendo Fe-O-Mg-Si, detectados especialmente por HR-TEM/EDS/SAED/MBD desempenharam um papel importante na adsorção de Hg e outros elementos perigosos, tais como os halogênios, As (Figura 15) e Se. A mistura é filtrada e a parte sólida liofilizada para então ser suspensa e pipetada sobre grade de Au e analisadas por MEV/EDS, motivo ao qual aparece Au (ouro) nas análises (Figuras 14 e 18). No entanto, anidrita e as fases amorfas compostas de Al-Ca-C-K-Fe-Mg-O-Si (Figura 16) não contiveram metais pesados (observar EDS na Figura 14).

Figura 14 – MEV da interação gesso e anidrita com aglomerados de amorfos compostos de Al-Ca-Mg-Na-Si-Sr-O-ultrafinos, proveniente da amostra B da África do Sul



Fonte: Autoria própria, 2013.

Figura 15 – MEV das partículas esféricas contendo hematita, traço de anidrita além de elementos perigosos (detectados apenas em esferas completamente fechadas), proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América

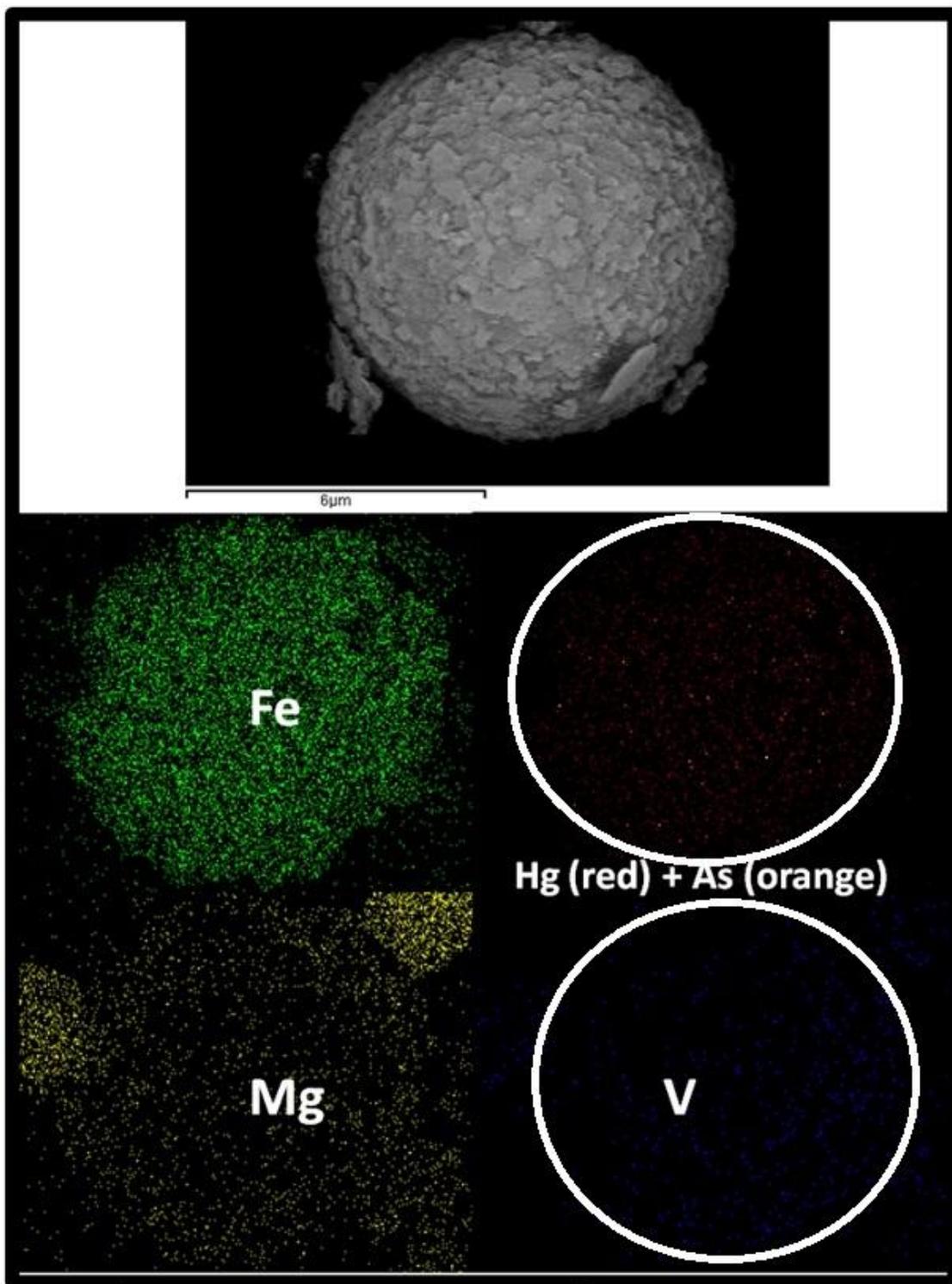
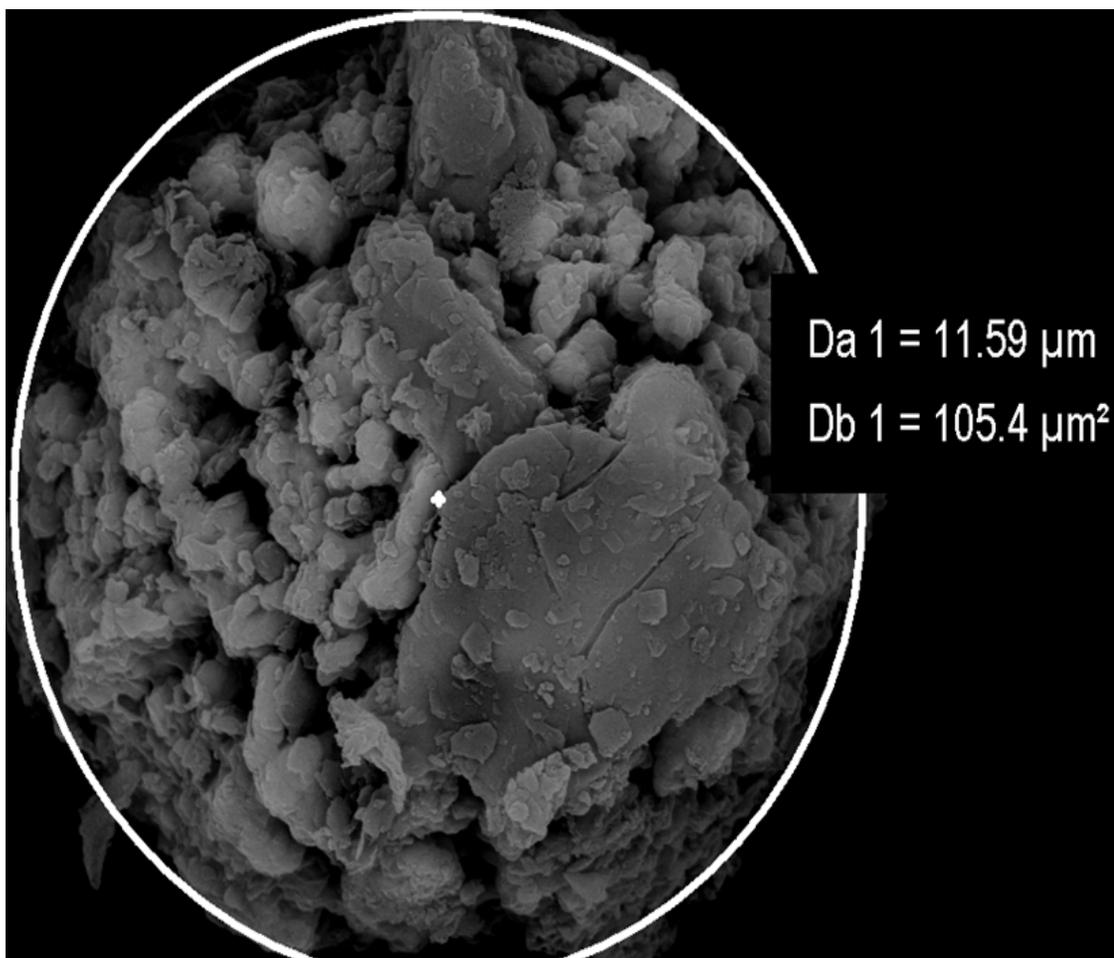


Figura 16 – MEV das partículas esféricas contendo hematita, anidrita e nano compósitos amorfos, proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América



Fonte: Autoria própria, 2013.

Como elucidado (Tabela 7), as cinzas investigadas, contêm uma grande variedade de elementos traço em concentrações  $> 5\text{mg/kg}$ , muitos dos quais são de preocupação ambiental relatadas por Querol et al. (1996), Moreno et al. (2005) e Medina et al. (2010).

Tabela 7 – Concentração de elementos traço (em ppm) nas cinzas de gaseificação estudadas

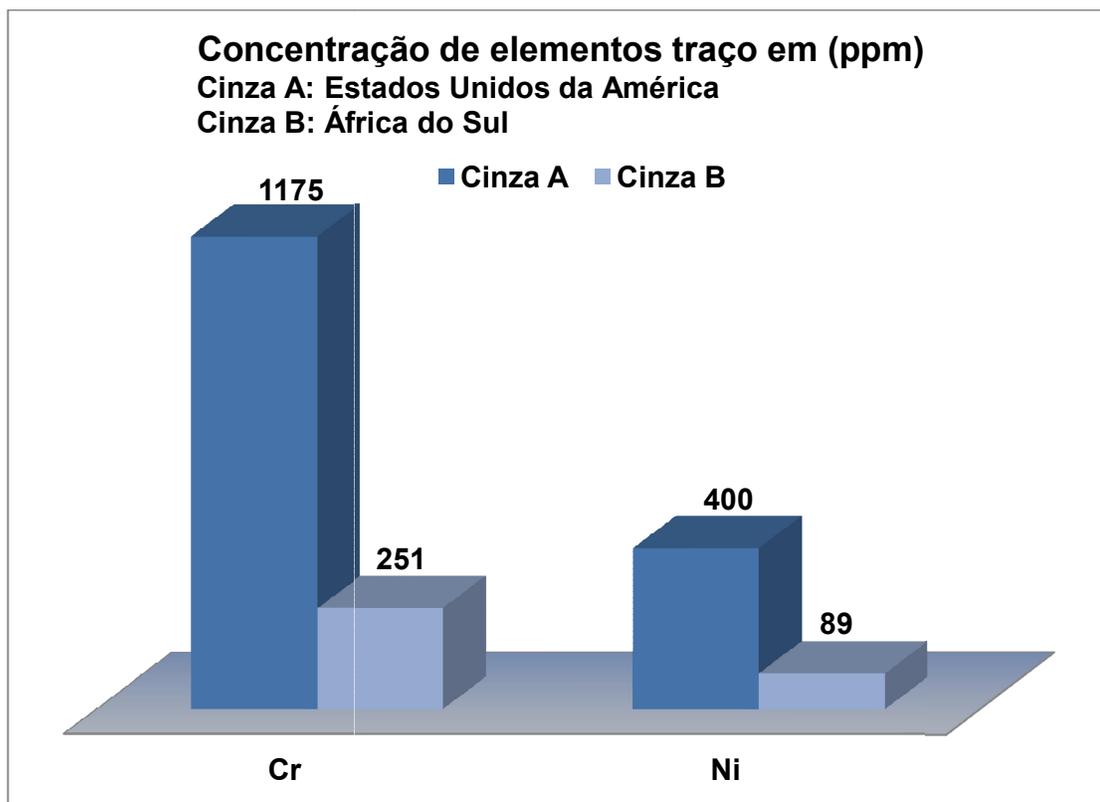
	<b>Cinza A</b>	<b>Cinza B</b>	<b>IGCC (Font,2007)</b>
<b>F</b>	451	149	2088-3816
<b>Li</b>	205	59	171-238
<b>Be</b>	7	16	9-18
<b>V</b>	128	286	6256-2813
<b>Cr</b>	1175	251	123-195
<b>Co</b>	23	29	28-58
<b>Ni</b>	400	89	1031-2296
<b>Cu</b>	80	64	242-392
<b>Zn</b>	79	167	3922-7788
<b>Ga</b>	38	32	149-420
<b>Ge</b>	5	9	194-377
<b>As</b>	8	9	564-1091
<b>Se</b>	1.5	3.3	<0.1-23
<b>Rb</b>	25	148	196-320
<b>Sr</b>	3196	205	94-140
<b>Zr</b>	407	205	101-193
<b>Nb</b>	31	19	15-29
<b>Mo</b>	35	13	82-135
<b>In</b>	0.2	0.1	-
<b>Cs</b>	5	9	127-249
<b>Ba</b>	1741	428	356-440
<b>Sn</b>	12	2	43-73
<b>Sb</b>	1.4	1.4	330-786
<b>Hf</b>	10	5	4,3-9
<b>Ta</b>	3.0	1.4	1-10
<b>W</b>	25	4	29-81
<b>Bi</b>	0.03	0.01	1-10
<b>Th</b>	35	12	17-25
<b>U</b>	9	6	6-20
<b>Sc</b>	27	22	11-114
<b>Y</b>	71	39	27-42
<b>LREE</b>	461	170	-
<b>HREE</b>	46	24	-

Fonte: Autoria própria, 2013.

Esta tabela demonstra a variação de distintas matérias primas, (FONT, 2007) faz um estudo do processo de gaseificação antigo da Espanha, portanto os resultados das cinzas de gaseificação analisadas da amostra A (Estados Unidos da América) e amostra B (África do Sul) tem resultados diferentes. Observando a composição do Flúor tem-se 20 vezes mais concentração nas cinzas da Espanha em comparação às cinzas da amostra B da África do Sul.

No entanto, com a exceção de um enriquecimento substancial em Cr e um enriquecimento menor em Ni (Figura 17) na cinza A (o que pode ser atribuído ao carvão de alimentação), a concentração de elementos traço nas cinzas estudadas enquadra-se dentro das médias de CPs (MORENO et al., 2005; MEDINA et al., 2010; QUEROL et al., 1996).

Figura 17 – Concentração de elementos traço de Cr e Ni (em ppm) nas cinzas de gaseificação estudadas



Fonte: Autoria própria, 2013.

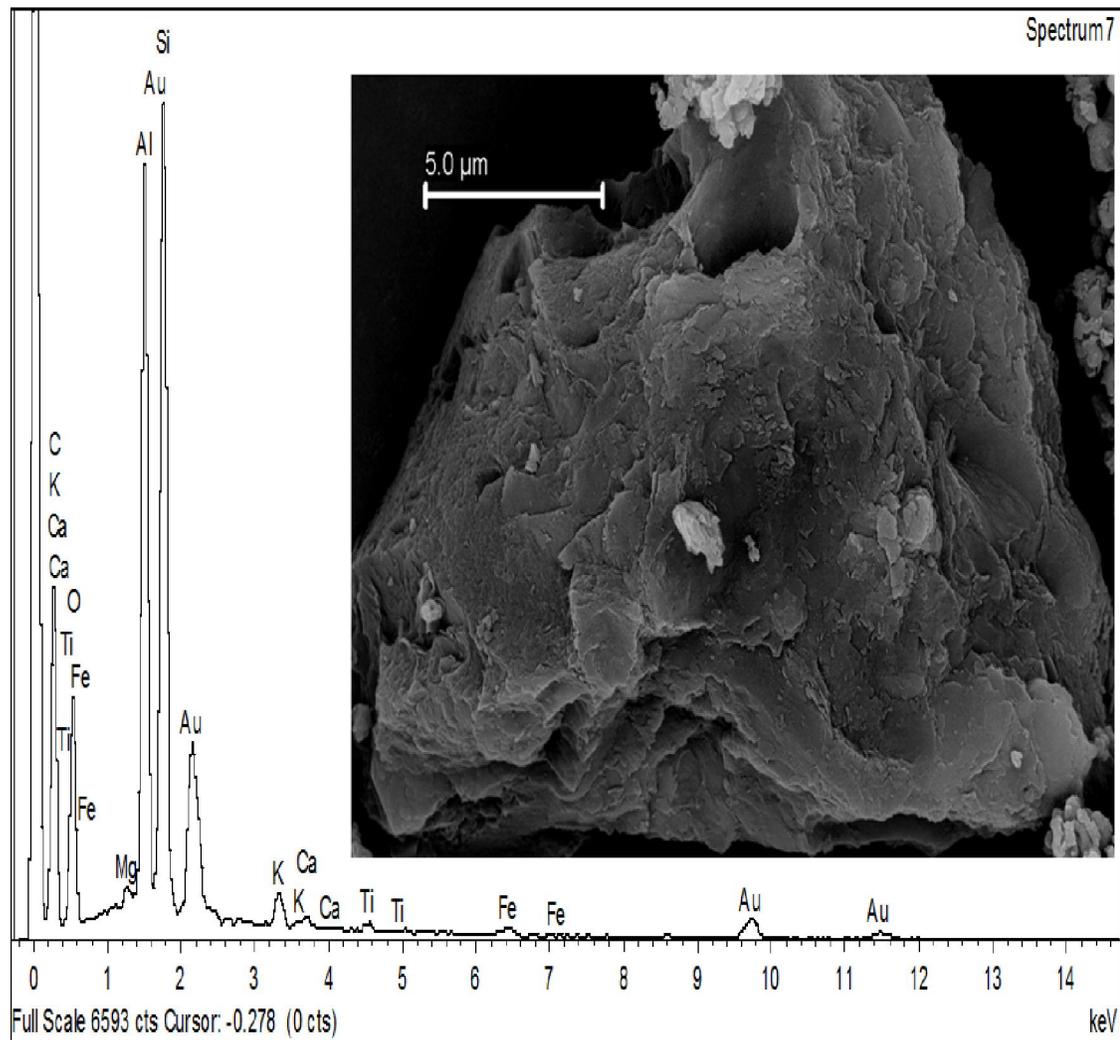
A comparação mostra que as amostras investigadas de gaseificação, em termos comparativos, são empobrecidas em elementos voláteis, tais como As, Br, Cd, F, Cl, Pb, Se ou S (BUNT; WAANDERS, 2009; HOWER et al., 2008). As observações via MEV/EDS e HR-TEM/SAED/EDS especialmente em nano escala revelaram que a formação de nanopartículas perigosas contendo elementos voláteis está estreitamente controlada pela composição química e mineralógica da cinza de gaseificação.

A substituição de As, Cd, Hg, Pb, Se, V nas estruturas dos minerais cristalinos e em nanopartículas amorfas provoca a distorção estrutural (por exemplo, a partir da precipitação da solução térmica e deposição sobre a superfície e/ou substituição de reação) e melhora a incorporação destes elementos no mineral e nanopartículas de estruturas sólidas como uma espécie de “copos de soluções”.

Se forem comparadas as concentrações de elementos minoritários das cinzas do presente estudo, com as cinzas oriundas da GICC estudadas por Font (2007), durante a tese de doutorado sobre a central de Puertollano na Espanha, pode-se facilmente confirmar que apenas as concentrações de Cr, Sr, Zn, Nb, Ba, Th e Y estão acima dos valores encontrados para as cinzas volantes de Puertollano. Estes resultados podem ser em parte explicados devido que em Puertollano são utilizados mesclas de até 50:50 de carvão/coque de petróleo (rico em S, V e Ni de uma refinaria local) a 1600°C e 25bar em um gaseificador de leito fluxo arrastado que se caracteriza por uma alta produção de cinza. Além do fato de que em tal central se utiliza carvão betuminoso com alto conteúdo de elementos voláteis (procedentes da bacia sedimentar de *Stephaniense*) e calcário modificando ainda mais a composição final das cinzas. Com isso justifica-se que a composição das cinzas sejam tão diferentes quando comparadas com as cinzas volantes do presente estudo.

A versatilidade da combinação analítica contendo petrologia, SEM, HR-TEM, Raman e Mössbauer reportou significativas variações nas propriedades estruturais, termodinâmicas, magnético, óptico e em nano escala nas amostras estudadas. Por exemplo, a (Figura 18) ilustra uma partícula amorfa de Al-Ca-K-Fe-Mg-O-Si encapsulando minerais ultrafinos e nanominerais.

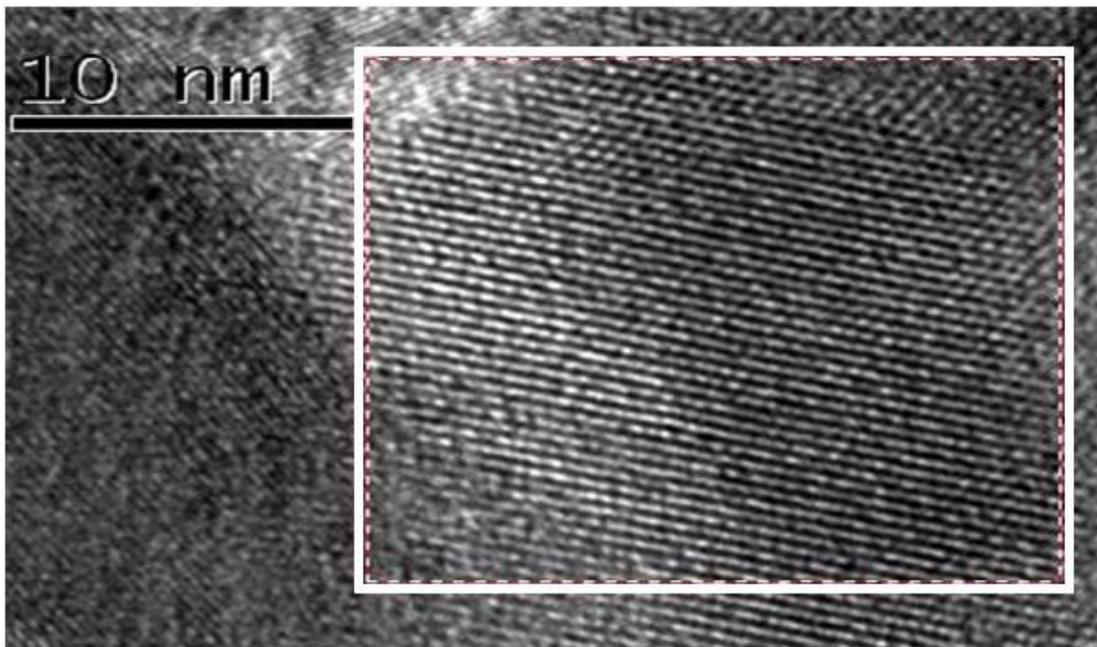
Figura 18 – Fase completamente amorfa de Al-Si-K-Fe-Mg-Ca encapsulando porções menores de anatásio e anortita, proveniente da amostra B da África do Sul



Fonte: Autoria própria, 2013.

As variações estruturais são provavelmente devido a diferenças na superfície e perto da superfície da estrutura atômica, bem como da forma do cristal e uma área superficial relativamente grande (por exemplo, anatásio ilustrado na Figura 19).

Figura 19 – Ampliação do anatásio mostrando o retículo cristalino (identificado por HR-TEM/SAED/FFT/EDS), proveniente da amostra A dos Estados Unidos da América



Fonte: Autoria própria, 2013.

Como resultado do crescimento, dissolução e nucleação de diversas transformações cristalinas dos minerais originais do carvão, tanto a precipitação, como a reatividade da superfície, e as interações de encapsulamento são diretamente relacionados com fenômenos em nano escala durante os processos de gaseificação.

Cabe destacar, que, de acordo com as análises mineralógicas e texturais até aqui demonstrados, existe um potencial número de subprodutos viáveis para extração, especialmente da amostra A oriunda dos Estados Unidos da América. Estes incluem, por exemplo, anortita e mulita para a indústria de refratários e materiais para uso como agregado na construção de estradas e fabricação de tijolos. Similares resultados e observações foram reportados por outros autores (MATJIE et al., 2008, 2011).

Um estudo anterior de Font (2007) demonstrou o comportamento dos elementos-traço observado durante a gaseificação e resfriamento do gás de síntese, demonstrando a seguinte divisão entre a fase gasosa, cinza volante e escória:

- a) elementos altamente voláteis (70-99%, em fase gasosa): Hg, I, Br, Cl e S;
- b) elementos moderadamente voláteis (até 50% na fase gasosa e >60 % na cinza volante): As, Sb, B, F, Cd, Tl, Se Zn e Sn;
- c) elementos com um alto potencial de condensação (>90% na cinza volante): Pb, Ge, Ga e Bi;
- d) elementos enriquecidos de forma similar tanto para as cinzas volantes como na escoria (30-60 % na cinza volante): Cu, W, P, Mo, Ni e Na;
- e) elementos pouco voláteis (>75 % em escória): Cs, Rb, Co, S, K, Cr, V, Nb, Be, Hf, Ta, Fe, U, Ti, Al, Si, Y, Sr, Th, Zr, Mg, Ba, Mn, TR (Terras raras), Ca e Li.

Como o resultado desta divisão e das características do combustível utilizado nas empresas estudadas, as cinzas GICC do presente estudo, caracterizam-se por estar constituídas principalmente por uma matriz vítrea (amorfa) de composição aluminosilicatada com quantidades menores de espécies reduzidas, principalmente galena, esfalerita, wurtzita, pirotita e niquelina, assim como de elevadas concentrações de Zn, Pb, Ge, As, Sb, Cd, Cu, Sn, V, Ni, e Mo.

#### **4.2.1 Mobilidade geoquímica dos elementos presentes nas amostras**

Devido a dissolução parcial dos sulfetos durante a lixiviação, um dos lixiviados teve pH (6.6) ligeiramente ácido (Tabela 8) relatados por Moreno et al. (2005) e Izquierdo et al. (2012), que contrasta com o típico pH alcalino das cinzas oriundas de processos CP. As concentrações lixiviáveis de uma série de elementos majoritários e traços são relatados na Tabela 7. Ambas as amostras de cinzas revelaram uma baixa solubilidade em geral, com condutividades < 600  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Os lixiviados de Al, Ca, Fe, K, Mg, P e Si estiveram numa faixa inferior das cinzas européias provenientes de CPs (MORENO et al., 2003). Como se pode observar, a Amostra A oriunda dos Estados Unidos da América contém frações lixiviáveis de Ca-Na-sulfatos (250-1000 mg/kg) e de outros elementos que ocorrem presumivelmente associados como sais lixiviáveis, tais como K, Li e Ir. As concentrações lixiviáveis destas espécies são de até uma ordem de magnitude mais baixas nas cinzas B oriundas da África do Sul. A ocorrência de Ca-sulfatos é suportada pelos resultados de DRX, Raman e observações de MEV discutidas anteriormente.

Tabela 8 – pH, Condutividade ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) e concentrações de elementos lixiviáveis (mg/kg)

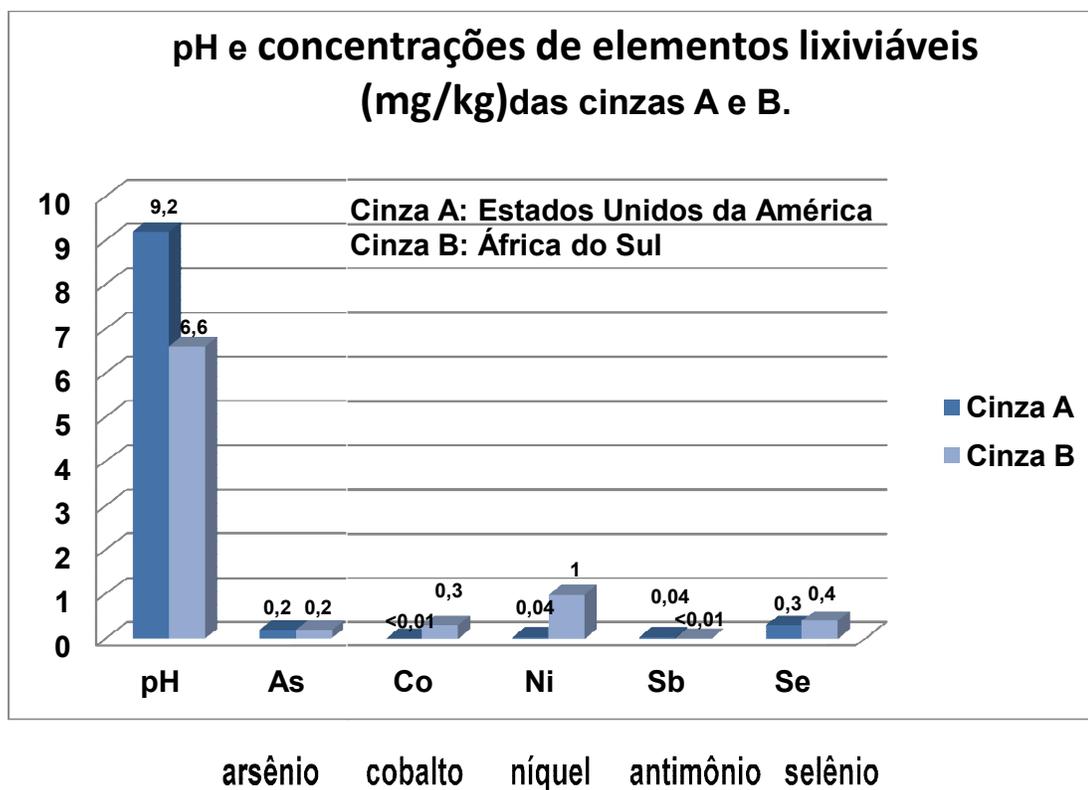
	Cinza A	Cinza B
<b>Ph</b>	<b>9.2</b>	<b>6.6</b>
Condutividade	572	235
Al	33	0.04
Ca	1059	113
Fe	0.02	0.1
K	11	1
Mg	2	15
Na	619	3
P	0.05	0.03
Si	147	22
F <sup>-</sup>	2	1
Cl <sup>-</sup>	38	2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	252	122
<b>As</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>
B	4	2
Ba	0.6	0.2
Bi	<0.01	0.1
Cd	0.01	0.02
Ce	0.02	<0.01
<b>Co</b>	<b>&lt;0.01</b>	<b>0.3</b>
Cr	0.2	<0.01
Cu	<0.01	<0.01
Er	<0.01	<0.01
Ga	0.8	0.3
Ge	0.02	0.1
Li	3	0.4
Mn	<0.01	0.3
Mo	0.1	0.1
<b>Ni</b>	<b>0.04</b>	<b>1.0</b>
Pb	0.02	<0.01
<b>Sb</b>	<b>0.04</b>	<b>&lt;0.01</b>
<b>Se</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>
Sr	32	1
Ti	<0.01	<0.01
Tl	0.1	<0.01
V	0.1	<0.01
W	0.2	0.03
Zn	0.1	0.4

Fonte: Autoria própria, 2013.

A maioria dos elementos minoritários foram altamente imóveis nas cinzas que foram investigadas. Com exceção do Ni e Co, as concentrações de todos os lixiviáveis de elementos-traços indicados (Tabela 8). O fato de que o Ni e Co serem

mais móveis na Amostra B pode ser atribuída ao menor valor de pH (6,6) desta amostra específica em comparação com a cinza A (pH = 9,2), tal como as curvas de solubilidade (mínimo na região de pH 8-10) propostas por Izquierdo et al., 2012 (Figura 20).

Figura 20 – pH das cinzas A e B e elementos com a gama de concentrações lixiviáveis



Fonte: Autoria própria, 2013.

A cinza da amostra A dos Estados Unidos da América é alcalina, semelhante ao da de carvão pulverizado (CP), podendo ser usada em cimento e concreto enquanto que a cinza B da África do Sul não contém um pH para ser usado.

As proporções lixiviáveis em água foram estimadas tipicamente <1% para a maioria dos elementos minoritários, com a exceção do As (2-3%), Sb (3%) e Se (11-17%), afinal estes elementos possuem lixiviação em pH na faixa de 7-10 (Figura 20). Estas observações estão em consonância com a mobilidade acentuada dos oxianions divulgada por Izquierdo et al., 2012. Estas espécies se destacam como potencialmente prejudicial para a vegetação e animais, assim como contaminante

tanto em águas superficiais como subterrâneas. No entanto, as cinzas de gaseificação presentemente investigadas possuem baixas concentrações destes elementos em relação à média das cinzas volantes oriundas de CPs (MORENO et al., 2005), e, portanto, podem ser considerados de pouca importância para esses exemplos específicos.

As condições de mineralogênese têm afetado a reatividade dos sulfetos, silicatos, carbonatos, óxidos e outros minerais tradicionalmente presentes em carvões minerais, interferindo no balanço sólido-líquido das cinzas oriundas dos processos de gaseificação, e, com isso, vem comprometendo o balanço ecológico dos recursos hídricos, com potencial para incorporar elementos tóxicos na cadeia trófica ao redor das deposições de tais cinzas. Com isso destacam-se os pontos específicos de preocupação ambiental:

- a) uma forte tendência de biodisponibilidade de  $\text{SO}_4^{2-}$ , alumínio, boro, cálcio, gadolínio, germânio, zinco, ferro e outros elementos;
- b) altos níveis de contaminação por material particulado contendo inclusive elementos radioativos e nano compósitos variáveis;
- c) os solos e os cursos hídricos circundantes a estas gaseificações, evidentemente, apresentam sinais de contaminação, gerando negativas consequências para animais e, por decorrência para os habitantes das regiões estudadas.

#### **4.3 Implicações da metodologia de extração sequencial**

A primeira etapa da extração sequencial permitiu extrair principalmente cátions e sais solúveis incluindo a maior proporção do gesso presentes nas amostras enquanto que a segunda etapa da extração permitiu dissolver óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  como ferridrita, schwertmanita, as quais foram devidamente “semi-cristalizadas” para posteriormente serem suspensas em 10 mL de hexano e analisadas por HR-TEM/SAED/MBD/EDS. Utilizando ICP-MS foi possível ratificar que cerca de 80% de todo o Fe contido nas amostras (em especial na Amostra B da África do Sul) foi extraído nesse procedimento e, portanto, confirmou-se via SAED, MBD e EDS acoplados ao HR-TEM, que o Fe em questão, em sua maior parte, trata-se de fases vítreas e estas contém elementos de elevada importância ambiental como As, Cr, Pb, U, entre outros.

A terceira etapa de extração sequencial permitiu identificar óxidos e hidróxidos de Fe altamente ordenados como hematita, magnetita e goethita, antes então encapsulados quase sempre por fases amorfas. Tal desempenho possibilitou ratificar a reatividade de tais óxidos frente a elementos tóxicos como As, B, Cr, F, Hg, Ni, Pb, U, Th, entre outros. Similares resultados foram previamente divulgados por outros autores de cinzas provenientes de CPs (QUISPE et al., 2012; SILVA et al., 2012). A quarta etapa possibilitou extrair os oxi-ânions absorvidos, via interações eletrostáticas, nas superfícies de minerais hidroxilados de Al e Fe, possibilitando assim, identificar fases traços, nanopartículas de  $Ti_2O$  (anatásio e rutilo, ex.: Figura 18) e de Zn (óxido de zinco) até então contidos em cenosferas (esfera dentro de outra esfera).

Baseando-se nos resultados de extrações sequenciais descritos nessa dissertação, pode-se ratificar que este procedimento desenvolvido é extremamente importante para identificar as fases mineralógicas e vítreas minoritárias e, assim, entender as interações desses compostos com elementos potencialmente tóxicos.

## 5 CONCLUSÃO

A caracterização química e mineralógica aqui descrita utilizando DRX, espectroscopia Raman e Mössbauer, petrologia, MEV/EDS, e HR-TEM/SAED/EDS fornecem uma profunda compreensão das cinzas de gaseificação de carvão em seus processos de formação em escala real de operação. A presente investigação embasará futuras pesquisas que serão desenvolvidas no grupo de Estudos Ambientais e Nanocompósitos do Unilasalle, visando definir melhor as relações entre aspectos toxicológicos às propriedades físico-geoquímicas e morfológicas das cinzas aqui apresentadas e, assim, averiguar e minimizar as implicações para a saúde humana em torno das usinas.

Enfatizando os resultados mineralógicos, destaca-se a importância dos resultados aqui discutidos como na amostra B (proveniente da África do Sul), que, por conter quase sua totalidade de fases vítreas, dificilmente poderá ser aplicada em cimento/concreto, afinal os dois principais minerais essenciais para tal aplicação (mulita e cal) não se encontram presentes em tal amostra, com isso, é uma desvantagem desse subproduto. Porém este produto é concentrado em  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , podendo ser substituído em pequenas porções, pela argila necessária para a produção de cimento desde que bem avaliada tais agregações visando confirmar a reatividade pozolânica afim de proporcionar um material adequado para a indústria cimenteira. Destacando-se que tal fato dependerá sempre do carvão de alimentação e dos processos utilizados (enfatizando temperatura e pressão) em cada planta térmica.

No que diz respeito à mobilidade dos elementos, as amostras de cinzas estudadas, em geral, revelaram uma solubilidade muito baixa. Enquanto elementos ambientalmente mais sensíveis são altamente insolúveis (<1%), algumas espécies oxidônicas (As, Se e Sb), de importante risco à saúde humana, revelaram frações altamente solúveis em água (2-17%).

## REFERÊNCIAS

- ALPERN, B.; NAHUYS, J.; MARTINEZ, L. Mineral matter in ashy and non-washable coals: its influence on chemical properties. **Comunidade Serviço Geológico**, Portugal, v. 70, n. 2, p. 299-317, 1984.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard method of preparing coal samples for analysis**. ASTM, Philadelphia, v. 2013, n. 86, p. 249-260, 1991a.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard test methods for collection of a gross sample of coal**. ASTM, Philadelphia, v. 2234, n. 89, p. 275-284, 1991b.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**. ASTM, Philadelphia, v. 3172, n. 89, p. 323, 1991c.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Method for Moisture in the Analysis of Coal and Coke**. ASTM, Philadelphia, v. 3173, n. 87, p. 324-325, 1991d.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Method for Ash in the Analysis of Coal and Coke from Coal**. ASTM, Philadelphia, v. 3174, n. 89, p. 326-328, 1991e.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**. ASTM, Philadelphia, v. 3175, n. 89a, p. 329-331, 1991f.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Energia 2030: PNE 2030**. 2007. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/PNE/Forms/Empreendimento.aspx>>. Acesso em: 22 mar. 2013.
- BUNT, J. R.; WAANDERS, F. B. An understanding of the behaviour of a number of element phases impacting on a commercial-scale Sasol-Lurgi FBDB gasifier. **Fuel**, v. 87, p. 1751-1762, 2008.
- BUNT, J. R.; WAANDERS, F. B. Pipe reactor gasification studies of a South African bituminous coal blend: part 1 - carbon and volatile matter behaviour as function of feed coal particle size reduction. **Fuel**, v. 88, p. 585-594, 2009.
- BURGOS, S. **Gasificación de combustibles sólidos**: fenomenología, parametrización del funcionamiento y comportamiento de la materia mineral. 2002. (PhD report) – University of Castilla la Mancha, 2002.
- CHEN, Y. et al. Characterization of ultrafine coal fly ash particles by energy-filtered TEM. **Journal of Microscopy**, v. 217, p. 225-234, 2005.
- CLARKE, L. **Management of by-products from IGCC power generation**. United States: IEA coal research, 1991.

COAL UTILIZATION RESEARCH COUNCIL. Disponível em: <<http://www.coal.org>>. Acesso em: 22 mar. 2013.

DAI, S. et al. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: new data and genetic implications. **International Journal of Coal Geology**, v. 90, n. 91, p. 72-99, 2012a.

DAI, S. et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: modes of occurrence and origin of diaspore, gorceixite, and ammonianillite. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 250-270, 2012b.

DIAZ-SOMOANO, Maria. **Eliminación de elementos metálicos tóxicos de los productos de gasificación del carbón**. 2001. 365 f. (PhD report) – Dpto. Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 2001.

DOLD, B. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. **Geochem Exploration**, v. 80, p. 55-68, 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION. **Characterisation of waste: leaching: compliance test for leaching of granular waste materials and sludges: part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm: EN 12457-2**. Brussels, 2002.

FLEISCH, Theo H. Syngas Chemistry: key technology for the 21st. Century. In: SYNGAS CHEMISTRY SYMPOSIUM, 2006, Dresden. **Proceedings Syngas Chemistry**, Dresden, 2006.

FONT, O. **Trace elements in integrated gasification combined cycle (IGCC) fly ash: extraction of potentially valuable elements**. 2007. (Tesi Doctoral) – Department of Chemical Engineering and Metallurgy, 2007.

FONT, O. et al. Partitioning of elements in a entrained flow IGCC plant: Influence of selected operational conditions. **Fuel**, v. 89, p. 3250-3261, 2012.

GASIFICATION TECHNOLOGY COUNCIL. **Underground coal gasification: converting unminerable coal to energy**. Disponível em: <<http://www.gasification.org/sitesearch.aspx?x=-890&y=-9>>. Acesso em: 22 mar. 2013.

GENTILE, A. L.; FOSTER, W. R. Calcium hexaluminate and its stability relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **American Ceramic Society Journal**, v. 46, p. 74-76, 1963.

HENDERSON, C. Clean coal technologies. **IEA Clean Coal Centre**, v. 74, 2003.

HOWER, J. C. et al. Association of the sites of heavy metals with nanoscale carbon in a Kentucky electrostatic precipitator fly ash. **Environ Sci Technol**, v. 42, p. 8471-8477, 2008.

HUFFMANN, G. P.; HUGGINS, F. E.; DUNMYRE, G. R. Investigation of the high-temperature behaviour of coal ash in reducing and oxidizing atmospheres. **Fuel**, v. 60, p. 585-597, 1981.

IZQUIERDO, M. et al. Influence of a modification of the petcoke/coal ratio on the leachability of fly ash and slag produced from a large CPC power plant. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 5330-5335, 2007.

IZQUIERDO, M. et al. Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash. **Fuel**, n. 87, p. 1958-1966, 2008.

IZQUIERDO, M. et al. Geochemical controls on trace element leaching from lignite-fired by-products. **ApplGeochem**, v. 26, p.1599-1606, 2011.

IZQUIERDO, M., Querol X. Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: an overview. *Int J. Coal Geology*, v. 94, p. 54-66, 2012.

KALYONCU, R. S. Coal Combustion Products. **American Coal Ash Association**. Disponível em: <<http://www.acaa-usa.org/>>. Acesso em: 17 Jul. 2013.

KITTO, J. B.; STUTZ, S. C. (Ed.). Coal gasification. **Steam: its generation and use**, Barberton, Ohio, ed. 41, 2005.

KRONBAUER, M. A., et al. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: a synoptic view. **Science of the Total Environment**, v. 456-457, p. 95-103, 2013.

LEVINE G., Schlosberg H. et al. Understanding the Chemistry and Physics of Coal Structure (A Review). **Proceeding National Academy of Science USA**, v. 29, 1982.

MARDON, S.M., HOWER, J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. **International Journal of Coal Geology**, v. 59, p. 153-169, 2004.

MASTALERZ, M. et al. From in-situ coal to fly ash: examples from Indiana mines and power plants. **International Journal of Coal Geology**, v. 59, p. 171-192, 2004.

MASTALERZ, M.; SHAFFER, N. Characterization of Indiana's coal resource: availability of the reserves, physical and chemical properties of the coal, and present and potential uses. **IGS Special Report**, v. 66, 2009.

MATJIE, R. H. et al. Chemical composition of glass and crystalline phases in coarse coal gasification ash. **Fuel**, v.87, p. 857-869, 2008.

MATJIE, R. H. et al. Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process. **Fuel, Processing Technology**, v. 92, 1426-1433, 2011.

MEDINA, A. et al. Fly ash from a Mexican mineral coal I: mineralogical and chemical characterization. **J Hazard Mater**, v.181, p. 82-90, 2010.

MORENO, N. et al. Determining suitability of a fly ash for silica extraction and zeolite synthesis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 1009-1018, 2004.

MORENO, N. et al. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. **Fuel**, v. 84, p.1351-1363, 2005.

OLIVEIRA M. L. S. et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 34-47, 2012.

OLIVEIRA M. L. S. et al. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 314-325, 2012b.

OSBORN, E. F.; MUAN, A. Phase equilibrium diagrams of the oxide systems: the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **The American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation**, Columbus, Ohio, 1960, parte 1.

PERCY, M., et al. Towards the prevention of potential aluminum toxic effects and an effective treatment for Alzheimer's disease. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, p. 1505-1512, 2011.

PHILLIPS 66. **Phillips 66 advantaged downstream energy company**. Disponível em: <[http://www.phillips66.com/EN/about/Company\\_Overview/Pages/index.aspx](http://www.phillips66.com/EN/about/Company_Overview/Pages/index.aspx)>. Acesso em: 22 mar. 2013.

QUEROL, X., et al. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. **Fuel**, v. 75, p. 821-838, 1996.

QUEROL, X., et al. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. **International Journal of Coal Geology**, v. 33, p. 255-271, 1997.

QUISPE, D. et al. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant Brazil. **Fuel**, p. 9.-34, 2012.

RIBEIRO, J. et al. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6032-6041, 2010.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

SAKULPITAKPHON, T. et al. Arsenic and mercury partitioning in fly ash at a Kentucky power plant. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 1028-1033, 2003.

SAKULPITAKPHON, T. et al. Tracking Mercury from the Mine to the Power Plant: Geochemistry of the Manchester Coal Bed, Clay County, Kentucky: **International Journal of Coal Geology**, v. 57, p. 127-141, 2004.

SASOL. Disponível em: <[http://www.sasol.com/sasol\\_internet/frontend/navigation.jsp?navid=1&rootid=1](http://www.sasol.com/sasol_internet/frontend/navigation.jsp?navid=1&rootid=1)>. Acesso em: 17 set. 2012.

SCOTT, D.H. Ash behaviour during combustion and gasification. Ed, **IEA Coal research**, 1999.

SILVA, L. F. O. et al. Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products**, v. 2, p. 51-65, 2010a.

SILVA, L. F. O. et al. Fullerenes and metallofullerenes in coal-fired stoker fly ash. **Coal Combustion and Gasification Products**, v. 2, p. 1-11, 2010b.

SILVA, L. F. O. et al. Brazilian Coal Mining Residues and Sulphide Oxidation by Fenton's Reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p. 516-525, 2011a.

SILVA, L. F. O. et al. Leaching of potential hazardous elements of Coal Cleaning Rejects. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 175, p.109-126, 2011b.

SILVA, L. F. O. et al. Coal Cleaning Residues and Fe-minerals Implications. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, p. 367-378, 2011c.

SILVA, L. F. O. et al. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. **International Journal of Coal Geology**, v. 85, p. 237-245, 2011d.

SILVA, L.F.O., et al. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 513-526, 2012.

STEVENS, J. G. et al. In **Mössbauer mineral handbook**. Asheville, USA: University of North Carolina, Mössbauer Effect Data Centre, 1998.

TAYLOR, J.C. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. **Power Diffraction**, v. 6, p. 2-9. 1991.

TEIXEIRA, E. C.; PIRES, R. J. M. **Estudos ambientais em Candiota**: carvão e seus impactos. Porto Alegre, 2004.

THOMPSON D., ARGENT, B.B. Prediction of volatility of trace elements in a PRENFLO gasifier. **Fuel**, v.81, p. 555-570, 2002.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Coal, a complex natural resource**: circular 1143. United States, 2002.

- VAN DYK, J. C. **Thermal friability of coal sources used by Sasol Chemical Industries (SCI) for gasification**: quantification and statistical evaluation. 1999. (M.Sc. Thesis) – University of the Witwatersrand, Johannesburg, 1999.
- VAN DYK, J.C., Development of an alternative laboratory method to determine thermal fragmentation of coal sources during pyrolysis in the gasification process. **Fuel**, v. 80, p. 245-249, 2001.
- VAN DYK, J. C.; MELZER, S.; SOBIECKI, A. Mineral matter transformation during Sasol–Lurgifixed bed dry bottom gasification: utilization of HT-DRX and fact sage modeling. **Miner**, England, v. 19, p. 1126-1135, 2006.
- VAN DYK, J.C., WAANDERS, F.B. Manipulation of gasification coal feed in order to increase the ash fusion temperature of the coal enabling the gasifiers to operate at higher temperatures. **Fuel**, v. 86, p. 2728-2735, 2007.
- WAGNER, N. J. et al. Coal gasification. In: SUÁREZ-RUIZ, I.; Crelling , J. C. (Ed.). **Applied coal petrology**. Amsterdam: academic press, p.119-144, 2008.
- WALTON, J.R. Bioavailable Aluminum: its effects on human health. **Encyclopedia of Environmental Health**, p. 331-342, 2011.
- WAANDERS F.B. et al. IronMinerals in Coal, Weathered Coal and Coal Ash - SEM and Moessbauer Results. **Hyperfine Interactions**, v. 148, p. 21–29, 2004.
- WARD, C.R. et al. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. **International Journal of Coal Geology**, v. 40, p. 281-308, 1999.
- WARD, C.R. et al. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction. **International Journal of Coal Geology**, v. 46, p. 67-82, 2001.
- WARD, C.R., FRENCH, D. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. **Fuel**, v. 85, p. 2268-2277, 2006.
- WARD, C.R., FRENCH, D. Analysis and significance of mineral matter in coal, **Short Course Notes**, Australia, p. 5-51, 2007.
- WU, X., et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1591-1600, 2010.
- YOSHIE, R. et al. Emissions of particles and trace elements from coal gasification. **Fuel**, doi:10.1016/j.fuel.2011.06.011, 2012.

## APÊNDICE A – Publicações produzidas durante a dissertação

### Publicações em periódicos SCI (*Science Citation Information*):

- 1- **KRONBAUER, M.A.**; IZQUIERDO, M.; Dai,S.; Waanderse, F.B.; Wagner, N. J.; Mastalerz, M.; Howerh, J.C.; Oliveira, M.L.S.; Taffarel, S.R.; SILVA, L.F.O. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: A synoptic view. *Science of the Total Environment*, v. 456-457, p. 95-103, 2013.
- 2- RIBEIRO, J.; DaBoit, K.; FLORES, D.; **KRONBAUER, M.A.**; SILVA, L.F.O. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash. *Science of the Total Environment*, v. 452-453, p. 98-107, 2013.

### Apresentações em conferências internacionais:

- 1- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; TAFFAREL, S. R.; OLIVEIRA, M. L. S.; SILVA, LUIS F.O. Geochemistry of multi-walled carbon nanotubes in coal fire areas. In: Conferência Mundial Anual de Carbono, Copacabana, Rio de Janeiro (RJ), 2013.
- 2- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; TAFFAREL, S. R.; OLIVEIRA, M. L. S.; SILVA, LUIS F.O. Towards Self-Assembling Fullerenes and Metallofullerenes in Coal Fly Ash. In: Conferência Mundial Anual de Carbono, Copacabana, Rio de Janeiro (RJ), 2013.
- 3- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; TAFFAREL, S. R.; OLIVEIRA, M. L. S.; SILVA, LUIS F.O. Nanoparticles in products from sediments Brazilian coal mine drainage. In: Conferência Mundial Anual de Carbono, Copacabana, Rio de Janeiro (RJ), 2013.

## Apresentações em conferências nacionais:

- 1- LEAO, F. B. ; **KRONBAUER, MARCIO A.** ; OLIVEIRA, M. L. S. ; CUTRUNEO, C. M. N. L. ; RIBEIRO, JOANA ; OLIVEIRA, L. F. S. Waste and destination of hazardous contaminants in some pile of anthracite minning in Portugal and mineral speciation. In: IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral (IV CBCM), Gramado (RS), 2013.
- 2- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; OLIVEIRA, M. L. S.; CUTRUNEO, C. M. N. L.; HOWER, JAMES C.; SILVA, LUIS F.O. A synoptic view of the geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes.. In: IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral (IV CBCM), Gramado (RS), 2013.
- 3- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; OLIVEIRA, M. L. S.; CUTRUNEO, C. M. N. L.; RIBEIRO, JOANA; SILVA, LUIS F.O. Studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash with extensive Fe-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and TOF-SIMS. In: IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral (IV CBCM), Gramado (RS), 2013.
- 4- LEAO, F. B.; **KRONBAUER, MARCIO A.**; OLIVEIRA, M. L. S.; CUTRUNEO, C. M. N. L.; SILVA, LUIS F.O. Sediment rivers from Brazilian coal minning acid drainage, study of environmental pollution and mineralogical characterization. In: IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral (IV CBCM), Gramado (RS), 2013.

## ANEXO A – Colaboração internacional utilizada durante a dissertação

Estudo petrográfico com microscópio *Leitz Orthoplan* na *University of Kentucky*  
*Center for Applied Energy Research (CAER) Laboratório de Petrografia.*

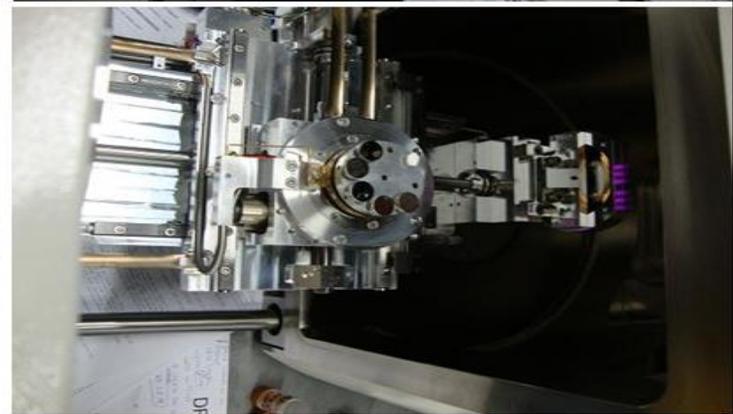


James Hower está à direita do centro, observando a imagem com um microscópio petrográfico.

## ANEXO B – Microscópio FE-SEM

# FE-SEM (Zeiss Model ULTRA plus)

University of Santiago de Compostela



Fonte: Universidade de Santiago de Compostela da Espanha, 2012.

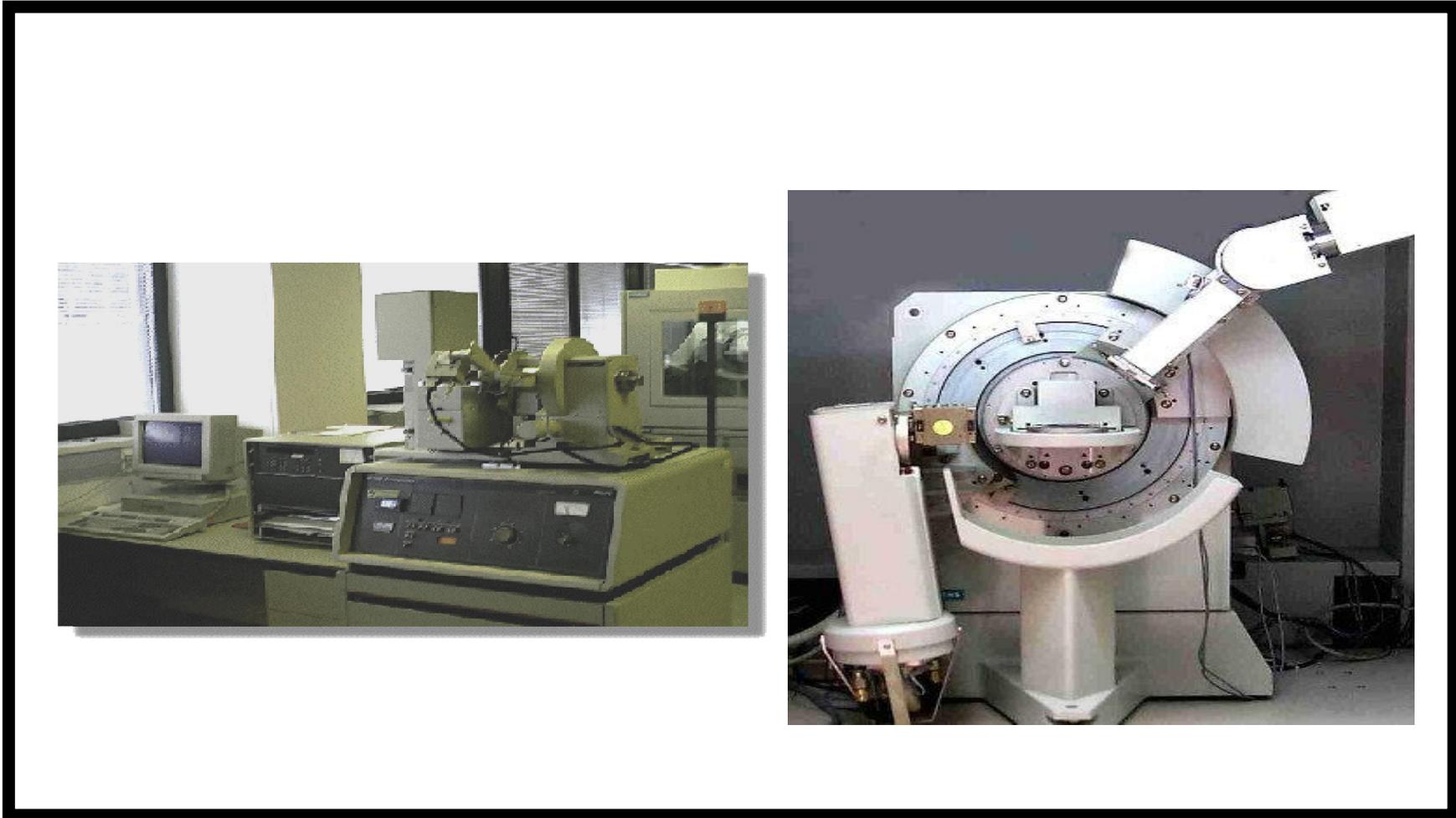
## ANEXO C – Microscópio HR-TEM

# JEOL-2010F HR-TEM



University of Vigo

## ANEXO D – Difração de Raios-X



Fonte: Universidade de Santiago de Compostela da Espanha, 2012.

## ANEXO E – Microscópio Raman



University of Santiago de Compostela

Fonte: Universidade de Santiago de Compostela da Espanha, 2012.