

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE PIRITA EM CARVÕES CATARINENSES

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS.

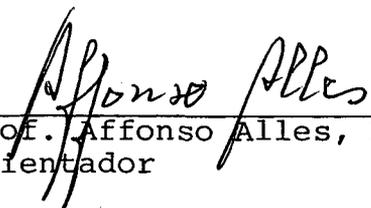
GILMAR ANTÔNIO ROSA

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA-BRASIL  
DEZEMBRO-1983

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

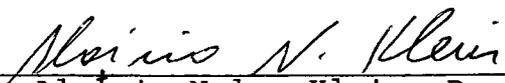
  
Prof. Affonso Alles, Ph.D.  
Orientador

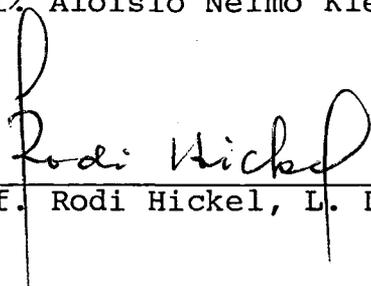
  
Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.  
Co-Orientador

  
Prof. Luiz Taylor S. Siedler, Ph.D.  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

  
Prof. Affonso Alles, Ph.D.

  
Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.

  
Prof. Rodi Hickel, L. D.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Affonso Alles pela orientação dada durante o trabalho da tese.

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein pelas sugestões e discussões que contribuíram fundamentalmente para a conclusão da tese.

Ao Prof. Wolfgang May pelo incentivo à pesquisa na área do carvão, pelo auxílio na montagem de equipamentos para preparação de amostras e pela discussão de artigos que contribuíram para o desenvolvimento da tese.

Ao Prof. Berend Snoeijer por ter permitido o uso das instalações do LACIMAT para a realização da parte experimental da tese.

Ao Carlos Alberto Vieira pelo trabalho fotográfico realizado.

Ao Waldyr Ristow Júnior pelo auxílio na realização das análises com microsonda e microscópio eletrônico.

Ao Ney Hamilton Porfírio, do CETEM (RJ), pelo auxílio na resolução de problemas ocorridos na preparação de amostras.

A Companhia Carbonífera Próspera, em especial aos encarregados da mina "A Sangão", pelo fornecimento de amostras e acompanhamento na coleta das mesmas.

Ao Antônio Pedro Novaes de Oliveira, ao Anildo Corrêa Agostinho e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.



R E S U M O

O carvão catarinense apresenta uma percentagem apreciável de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) cuja separação através de processos de beneficiamento, é de importância crítica para o aproveitamento do carvão e depende da natureza e distribuição deste minério nas jazidas.

Neste trabalho, através de micrografias (fotos) tiradas de corpos de prova preparados com amostras coletadas aleatoriamente em diversos locais da mina "A" Sangão-SC e com um conjunto de amostras provenientes de um corte perpendicular ao veio da camada Barro Branco com largura de aproximadamente 40 cm, cortadas com serra de diamante em pedaços de 1 cm x 1 cm e submetidas às técnicas de embutimento, desbaste e polimento adaptadas para esse tipo de mineral, fez-se uma análise de identificação dos tipos de aglomerações de pirita inclusas no maceral.

Com o auxílio da microsonda eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, percorrendo micro-regiões, obtiveram-se as concentrações relativas dos elementos que constituem os minerais mais comuns existentes nas amostras analisadas. Observou-se que a pirita aparece: 1) em lâminas paralelas à estratificação, 2) em forma de lentes que, às vezes, podem estar ligadas umas às outras, preenchendo fraturas, 3) em nódulos, ou totalmente disseminada, sendo essa última distribuição a forma predominante.

Como a pirita macroscópica não traz grandes dificult

dades no beneficiamento do carvão, pois ela pode ser separada através de uma conjugação de métodos mecânicos, deu-se maior atenção à distribuição das micropartículas, cuja separação oferece maiores problemas.

Através de estereologia obtiveram-se as percentagens relativas de pirita no total das amostras bem como a distribuição do tamanho das partículas.

Os resultados mostram que a pirita, presente nas amostras em percentagem média de 29%, apresenta uma distribuição irregular que varia desde o máximo de 55% ao mínimo de 3%, dependendo da micro-região analisada. O diâmetro médio das partículas situa-se em torno de 12,8  $\mu\text{m}$ .

A B S T R A C T

The coal of Santa Catarina has a relatively high pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) content. The process of separation is of critical importance for the use of coal and depends on the nature and distribution of this mineral in the ore.

The present work involves an analysis for identification of the kinds of pyrite agglomerations imbedded in the maceral phases, based on fotomicrographs from samples collected at random in various spots of the mine "A Sangão-SC", and from a set of probes taken from a perpendicular cut of about 40 cm wide through the vein of Barro Branco layer. These probes were cut by a saw of diamond in pieces of 1 cm x 1 cm and submitted to the appropriate techniques of inbedding in resin, cutting in sections and polishing for this kind of mineral.

By means of an eletronic microprobe connected to a electron scanning microscope, and using linear scannings through microregions the relative concentrations of the constituent elements of the most common minerals that occur in the analysed samples were obtained. It has been observed that pyrite can appear: 1) in the form of laminas, paralell to the direction of stratification, 2) in globlar forms which sometimes are interconnected filling fissures, 3) in nodules or completely disseminated which is the predominat form of distribution.

Macroscopic pyrite is not much of a problem in coal separation because it can be separated by a combination of mechanical methods, therefore greater attention was given to the

distribution of microparticles whose separations is more difficult.

The relative percentage of pyrite in all samples as well as the size distribution of the particles was obtained by stereology.

The results show that pyrite, whose average percentage in the samples is 29 %, is distributed irregularly varying from a maximum of 55 % to a minimum of 3 %, according to the microregion analyzed. The average diameter of the particles is about 12,8  $\mu\text{m}$ .

Í N D I C E G E R A L

	<u>PÁG.</u>
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Justificativas e Objetivos.....	1
II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Considerações Gerais sobre o Carvão.....	4
2.2. Fundamentos Teóricos sobre Pirita.....	7
2.2.1. Conceituação.....	7
2.2.2. Estrutura cristalina.....	9
2.2.3. Composição química.....	9
2.2.4. Principais formas de pirita.....	11
2.2.5. Tipos de agregação e outras propriedades gerais.....	13
2.2.6. Caracteres diagnósticos.....	13
2.2.7. Origem e jazidas.....	14
2.2.8. Importância prática da pirita.....	16
2.3. Estudo sobre o Comportamento das Partículas da Pirita no Carvão.....	17
2.3.1. Conceitos básicos de distribuição de pi- rita.....	17
2.3.2. Análise microestrutural e microquímica..	18
2.3.3. Natureza, tamanho, forma e distribuição das partículas de pirita.....	20

	<u>PÁG.</u>
2.3.4. Outras associações minerais no carvão...	22
III- <u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u> .....	24
3.1. Recolhimento e Armazenagem das Amostras.....	24
3.2. Preparação das Amostras.....	25
3.2.1. Embutimento.....	25
3.2.2. Desbaste.....	27
3.2.3. Polimento.....	27
3.3. Análise Microestrutural.....	32
3.3.1. Identificação das fases através de micros <u>co</u> <u>pi</u> ia óptica.....	32
3.3.2. Análise microestrutural das amostras re <u>fe</u> <u>re</u> ferentes aos lotes 1 e 2.....	32
3.3.3. Análise do perfil do veio principal da camada Barro Branco.....	36
3.4. Análise Microquímica das Amostras Referentes aos Lotes 1 e 2.....	48
3.5. Teor e Distribuição de Pirita.....	49
3.5.1. Pirita macroscópica.....	49
3.5.2. Análise                                    da pirita.....	53
3.6. Análise Microquímica das Amostras Representati <u>vi</u> vas do Perfil da Camada Barro Branco.....	58
IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	70
V - CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	75
VI - APÊNDICE.....	77
VII- REFERÊNCIAS.....	81

Í N D I C E     D E  
T A B E L A S

	<u>PÁG.</u>
Tabela I - Quantidades globais de amostras coletadas.....	24
Tabela II- Principais tipos de carvões e respectivos grupos de macerais.....	34
Tabela III- Reservas e características básicas de carvão Barro Branco do distrito carbonífero de Santa Catarina.....	40
Tabela IV - Concentrações relativas dos elementos encontrados nas análises microquímicas do carvão catarinense.....	41

Í N D I C E D E  
F I G U R A S

	<u>PÁG.</u>
Figura 1 - Estrutura cristalina da pirita.....	10
Figura 2 - Estrutura cristalina da pirita.....	10
Figura 3 - Formas geométricas de cristais de pirita.....	12
Figura 4 - Micrografias de regiões carboníferas obtidas <u>a</u> pós os primeiros testes de polimento.....	29
Figura 5 - Micrografias de incrustações de pirita obtidas com auxílio de microscópio óptico após um poli mento adequado.....	31
Figura 6 - Perfil da camada Barro Branco (corte esquemáti co).....	38
Figura 7 - Esquema de montagem das amostras preparadas <u>pa</u> ra embutimento, desbaste e polimento.....	42
Figura 8 - Espectrograma e micrografias de região com <u>in</u> crustação de pirita framboidal.....	50
Figura 9 - Espectrograma da análise microquímica de uma região monofásica de pirita.....	51
Figura 10 - Espectrograma e micrografia de regiões polifá sicas da camada Barro Branco.....	52
Figura 11 - Fotos representativas de diferentes formas de macropartículas de pirita.....	54
Figura 12 - Micrografias de formas mais comuns de aglomera ções de partículas de pirita na camada Barro Branco.....	55
Figura 13a - Micrografia de pirita framboidal preenchendo	

	cavidades do quartzo e vitrinita.....	59
Figura 13b -	Micrografias de região com veios de pirita ca racterísticos da formação das partículas.....	59
Figura 14 -	Espectrogramas e micrografias de regiões que apresentam incrustações de pirita e de regiões que não apresentam incrustações.....	60
Figura 15 -	Espectrogramas e micrografias de regiões que apresentam incrustações de pirita e de regiões que não apresentam incrustações.....	61
Figura 16 -	Espectrogramas e micrografias de regiões que apresentam incrustações de pirita e de regiões que não apresentam incrustações.....	62
Figura 17 -	Espectrogramas e micrografias de regiões que apresentam incrustações de pirita e de regiões que não apresentam incrustações.....	63
Figura 18 -	Espectrogramas e micrografias de regiões que apresentam incrustações de pirita e de regiões que não apresentam incrustações.....	64
Figura 19 -	Gráfico da distribuição total de pirita com o aumento da profundidade do veio da mina " A Sangão".....	67
Figura 20 -	Gráfico do diâmetro médio das partículas de pirita.....	68
Figura 21 -	Gráfico do diâmetro médios das partículas de pirita.....	69
Figura 22 -	Gráfico da distribuição total de pirita com aumento da profundidade do veio da mina Loví-	

lia U.S.A.....

Figura 23 - Micrografias de formas de distribuição de micropartículas de pirita incluídas no microlitô tipo.....

## I - I N T R O D U Ç Ã O

### 1.1 - J U S T I F I C A T I V A S E O B J E T I V O S

A reatividade do carvão em experiências de gaseificação depende de uma série de parâmetros, em parte já definidos pela constituição natural do mesmo, tais como: tipo (estrutura, composição química) e distribuição de frações minerais e orgânicas ("rank"), distribuição granulométrica do pó e fração de elementos voláteis.

Como o carvão de Santa Catarina apresenta uma fração mineral elevada, em torno de 50 % em peso, há necessidade de uma caracterização específica, com processos de análises complementares aos clássicos, como é o caso dos carvões europeus ou americanos, com 3 a 10 % de fração mineral. A análise microquímica em amostras naturais de carvão, com o microscópio eletrônico de varredura e sistemas acessórios de análise química, deve fornecer resultados cujo conhecimento facilitará as discussões sobre os tipos de carvão mais apropriados para um determinado processo de aproveitamento.

Essa caracterização deverá ser completada com a pesquisa de outros parâmetros determinados, por exemplo, através de fratura e fração. Tais informações deveriam contribuir para o estabelecimento de uma correlação entre as frações mineral e orgânica, bem como da distribuição de poros e do comportamento do carvão quanto à pulverização.

Uma vez que a reatividade do carvão depende não apenas do tamanho médio, mas da distribuição granulométrica, pro

põe-se a análise quantitativa do tamanho das partículas por microscópio ótico e eletrônico de varredura em amostras que representam a estrutura original do carvão. Esta análise visa a obtenção de dados que possam ser úteis nos processos de beneficiamento.

Através de estudos microscópicos, pretende-se com este trabalho verificar a distribuição do tamanho das partículas de pirita e a sua percentagem relativa nas diferentes subcamadas do veio principal da camada Barro Branco. Pretende-se ainda caracterizar o carvão através da identificação dos principais tipos de macerais em amostras de diferentes locais da mina, observando-se também em que tipo de maceral há predominância de incrustações de pirita.

Como os métodos tradicionais de análise não visam a caracterização do carvão para emprego exclusivamente na produção de combustíveis líquidos, e como o carvão catarinense apresenta alto teor de matéria mineral, sentiu-se a necessidade de uma caracterização que possibilitasse a discussão sobre um melhor aproveitamento desse material.

Com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Ciência dos Materiais (LACIMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizaram-se as técnicas de preparação e polimento de amostras aplicadas em polimentos metalográficos adaptando-as à análise microscópica de carvão, bem como apresentando sugestões para solucionar os problemas encontrados no polimento de carvão com alto teor de matéria mineral.

Convém acrescentar que o presente trabalho não é

suficiente para solucionar os problemas relacionados com o beneficiamento de carvões catarinenses. O que se pretende, realmente, é coletar dados que possam servir de base para os processos de dessulfurização, extremamente complexos para partículas com diâmetros menores do que  $76 \mu\text{m}^1$ . Isto pode ser obtido através do aprimoramento da caracterização, ou seja, da análise microestrutural do carvão, da obtenção de dados referentes a fatores que exerçam influência direta no processo de flotação (forma, tipo, tamanho de partículas) e da distribuição das partículas de pirita no interior do veio de carvão. Esses dados permitem fazer uma previsão da faixa de liberação de partículas minerais da matéria carbonosa, ou seja, estimar um tamanho ótimo para recuperação de finos. Desta forma o presente estudo pode contribuir para diminuir a perda de matéria carbonosa através das chamadas águas pretas, provenientes dos lavadores de carvão e armazenadas em bacias ou lagoas artificiais de decantação, causando graves problemas de poluição.

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CARVÃO

A palavra carvão se refere a um combustível sólido de formação eventual na natureza. Esta formação se realiza na crosta terrestre e em muitas regiões, muito próximo à sua superfície. Ora, os materiais que constituem a crosta são, evidentemente, os minerais e as rochas, sendo que os minerais se caracterizam pelo fato de possuírem uma composição definível por meio de uma fórmula, como, por exemplo, o quartzo, cuja fórmula é  $\text{SiO}_2$  e o feldspato de potássio cuja fórmula é  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

As rochas, que são os constituintes maiores da crosta terrestre, são associações repetitivas de minerais. Geologicamente, as rochas se classificam em eruptivas, sedimentares e metamórficas.

Após essas considerações podemos dizer que o carvão mineral, ou carvão de pedra, ou ainda hulha, é uma rocha sedimentar que, ao contrário de outras rochas, não constitui uma associação de minerais, e sim de macerais, denominação esta usada pela primeira vez em 1935, pela grande petrógrafa inglesa do carvão M. Stopes <sup>2</sup>.

Sendo o carvão uma substância heterogênea, sua estrutura original é constituída por diferentes tipos de macerais orgânicos, os quais tem sua origem no processo de formação do carvão, cujas características dependem do tipo de vegetal que lhe deu origem.

Os elementos que constituem o carvão são basicamente

C, O, H, N e outros em menor percentagem os quais aparecem nos três tipos principais de macerais denominados de vitrinita, exinita e inertinita. Esses três grupos de macerais são caracterizados até certo ponto pela sua composição química diferente. Para grupos de mesmo "rank" temos a seguinte relação:

- a) Vitrinita: contém maior percentagem de oxigênio;
- b) Exinita : contém maior percentagem de hidrogênio;
- c) Inertinita: contém maior percentagem de carbono.

Em virtude dessa diferença na composição e outros fatores, cada grupo apresenta características morfológicas e estruturais diferentes.

As grandes jazidas de carvão são consideradas como tendo sido formadas nos períodos carbonífero e permiano. Das teorias imaginadas para explicar a origem dos depósitos de carvão, duas são muito importantes: a teoria autóctona e a teoria alóctona. A teoria alóctona supõe o carvão como proveniente da decomposição de grandes florestas no próprio local em que se encontravam. A teoria autóctona considera-o como resultante da sedimentação de detritos vegetais pelas águas. Essa sedimentação ter-se-ia realizado, principalmente, nos deltas dos grandes rios existentes durante os períodos carbonífero e permiano. A teoria autóctona explica melhor a razão por que as camadas de carvão fóssil aparecem estratificadas com camadas de argila, formando verdadeiros xistos <sup>3</sup>.

Além de ser o carvão uma rocha sedimentar devemos lembrar que sua origem advém, em última análise, de substâncias orgânicas oriundas de vegetais do passado geológico da terra.

Os resíduos vegetais depositados sobre os solos das

matas do carbonífero, por exemplo, e cobertos, posteriormente, por água, tiveram a sua putrefação impedida pela falta de oxigênio livre, indispensável à continuidade da ação das bactérias aeróbias. Sedimentos de diferentes naturezas depositando-se, gradualmente, no fundo desses corpos d'água, teriam constituído uma carga crescente que iria comprimindo e, conseqüentemente, rebaixando a camada de resíduos orgânicos, aumentando-lhe cada vez mais a compactação ao mesmo tempo que a expunha à ação dos processos diagenéticos. É comum dividir-se a formação do carvão em dois estágios bem característicos; o de formação de turfa, que deriva da ação conjunta de bactérias e fungos, chamado estágio bioquímico, e um segundo estágio, após a compactação, onde já atuam os processos diagenéticos e por vezes de metamorfose fraco, chamado estágio geoquímico <sup>3</sup>.

No Brasil o carvão fóssil é encontrado nos Estados do Sul e é todo de carbonífero superior <sup>4</sup>. No vale do Amazonas há terrenos do carbonífero, mas as sondagens até hoje feitas não revelaram ainda camadas exploráveis.

O carvão do Sul do Brasil pertence à mesma série dos depósitos da África do Sul, da Austrália e da Índia, e sua exploração tem crescido continuamente.

As minas mais importantes estão localizadas nos municípios de São Jerônimo e Butiã, no Rio Grande do Sul; Criciúma, Tubarão e Araranguá, em Santa Catarina. No Paraná há camadas importantes nas bacias dos rios Tibagi e Paranapanema. Em alguns pontos de São Paulo também são encontradas jazidas de carvão mineral.

O carvão fóssil brasileiro não pode, porém, ser uti

lizado sem preparação prévia, por causa, principalmente, da elevada quantidade de argila <sup>3</sup> (que contém, em média, 20%), da presença de pirita (em média 3 - 4%), ambas prejudiciais às grelhas e da alta percentagem de umidade (6 - 10% para os carvões do Rio Grande do Sul) que baixa consideravelmente o poder calorífico <sup>3</sup>.

Tem-se imaginado processos variados para eliminar esses inconvenientes: quanto à pirita (ou marcassita), deixando o carvão exposto ao tempo após a saída da mina, de forma que se produza a transformação do sulfeto em sulfato ferroso, solúvel em água; quanto à argila, cuja principal desvantagem é entupir rapidamente as grelhas das fornalhas, empregando-se grelhas rotativas, ou então, lavando-se o carvão reduzido a fragmentos pequenos ou mesmo a pó.

Desde que se proceda à fragmentação ou à pulverização os processos de separação servirão, também, para a eliminação da pirita e impurezas metálicas.

## 2.2. - FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE PIRITA

### 2.2.1 - Conceituação

O termo pirita, derivado do grego "pyros", que significa fogo, é empregado para um tipo de mineral que apresenta ferro e enxofre na sua composição química e que aparece no carvão e outros minérios sob diversas formas de cristalização. Acredita-se que a pirita é assim chamada por dar faíscas ao ser golpeada, ou pelo seu intenso brilho <sup>5</sup>.

A pirita, assim como a marcassita, que se encontram profusamente nos depósitos de carvão fósil, resultam da redução operada pelo carbono deste último sobre o sulfato ferroso trazido em dissolução pelas águas de infiltração.

De origem análoga, são os cristais de pirita que frequentemente aparecem envolvendo os fósseis <sup>3</sup>.

A pirita faz parte de um vasto grupo de compostos do tipo  $AX_2$ , onde "A" corresponde aos elementos Fe, Co, Ni, bem como Mn, Pt, Ru, enquanto que  $X_2$  corresponde aos grupamentos  $S_2$ ,  $As_2$ , AsS e SbS. São os chamados dissulfetos, diarsenietos, sulfoarsenietos e sulfoantimonietos, todos com propriedades muito comuns. Por suas particularidades mineralógicas, este grupo é dividido em quatro sub-grupos:

- 1) Sub-grupo da pirita, que compreende a pirita e a marcassita, duas formas do composto  $FeS_2$ . O termo "ferro-pirita" é frequentemente usado para pirita e marcassita. A pirita é cúbica e a marcassita é ortorrômbica <sup>6</sup>;
- 2) Sub-grupo da cobaltita (a);
- 3) Sub-grupo da lollingita (b);
- 4) Sub-grupo do mispíquel (c).

O dissulfeto de ferro ( $FeS_2$ ) também aparece no estado coloidal em massas negras microdispersas e é denominado de melnikovita (d).

A formação dessa espécie é recente nos mangues e pântanos. Na maioria dos casos passa ao estado cristalino, porém muito superficialmente, por sua perfeita estrutura e sua natureza gelatinosa original. As piritas denominadas "melnikovíticas" tem dureza muito variável (3 - 6 na escala de MOHS), assim

como a cor e o brilho. Contêm, com frequência, excesso de sulfeto de ferro (FeS) e se decompõem mais facilmente que a pirita de cristalização imperfeita <sup>7</sup>.

### 2.2.2 - Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina da pirita é representada esquematicamente nas figuras 1 e 2.

Essa estrutura tem por base a rede cristalina do cubo de faces centradas do tipo do NaCl, na qual os íons de enxofre, ao dispor-se em pares, se interpenetram formando o grupo de ânions  $|S_2|^{2-}$ . A distância S - S nestes grupos é de 2,205 nm (em vez de 0,34 nm, o dobro do raio iônico do enxofre). Os grupos  $|S_2|^{2-}$  tem seus eixos orientados segundo as diagonais dos cubos menores de tal modo que não se cruzam. Na figura a distância entre os átomos de enxofre nos pares está um pouco diminuída, para mostrar a correspondência entre esta estrutura e a do NaCl. As verdadeiras correlações de  $|S_2|^{2-}$  estão representadas ao lado.

### 2.2.3 - Composição Química

A pirita apresenta-se sob a forma de dissulfeto de ferro (FeS<sub>2</sub>) sendo que teoricamente a percentagem de ferro é de 46,6 % e a de enxofre 53,4 %. Frequentemente aparecem impurezas em quantidades muito pequenas, tais como: Co (cobaltopirita) (e), Ni, As, Sb, Zn, Te e às vezes, Cu, Au, Ag, etc. A origem desses últimos elementos se deve à presença de misturas mecânicas de minúsculas inclusões de outros minerais, às vezes

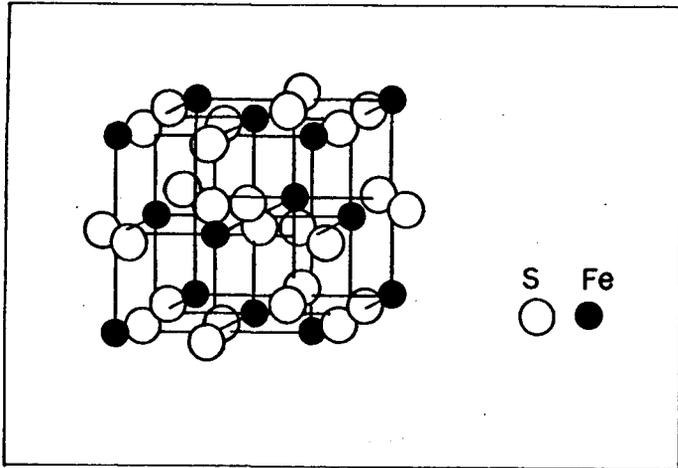


FIGURA 1 - Estrutura cristalina da pirita.

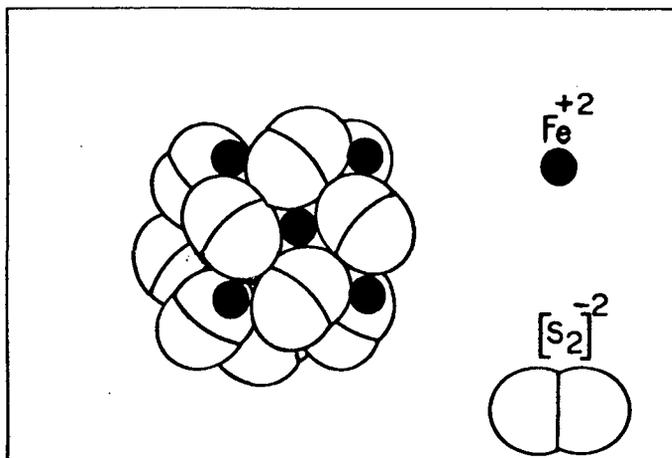


FIGURA 2 - Estrutura cristalina da pirita.

no estado microdisperso.

Como não existe pirita cuprífera, o cobre aparece nu ma pirita chamada calcopirita (f).

#### 2.2.4 - Principais Formas de Pirita

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) ocorre na natureza normalmente em for ma de cubos e pela decomposição química se transforma em limo nita (g) sem, entretanto, perder a forma original (pseudomorfo se) (h).

As principais formas de pirita são representadas na figura 3, sendo C e B as mais comuns.

A pirita se apresenta sob a forma de cristais bem de finidos, havendo, porém, casos de fortes deformações.

O sistema cúbico é um bom exemplo da classe disdodecaédrica ( $T_h$ ), grupo de simetria  $T_h^6$  ao = 5,4 Å.

São conhecidas umas sessenta formas diferentes de cris talização <sup>8</sup>, entre elas as mais frequentes são apresentadas na figura 3.

O aspecto dos cristais depende da predominância de umas ou outras faces: cúbico, dodecaedro pentagonal, mas rara mente octaédrico. Os cristais chegam a ter vários centímetros de diâmetro. São características as estrias das faces paralelas às arestas. Este estriado está de acordo com a estrutura cristalina da pirita com a orientação perpendicular às faces vizinhas (Figura 3 A), ou seja, os elementos externos de simetria correspondem plenamente às peculiaridades da estrutu ra da pirita.

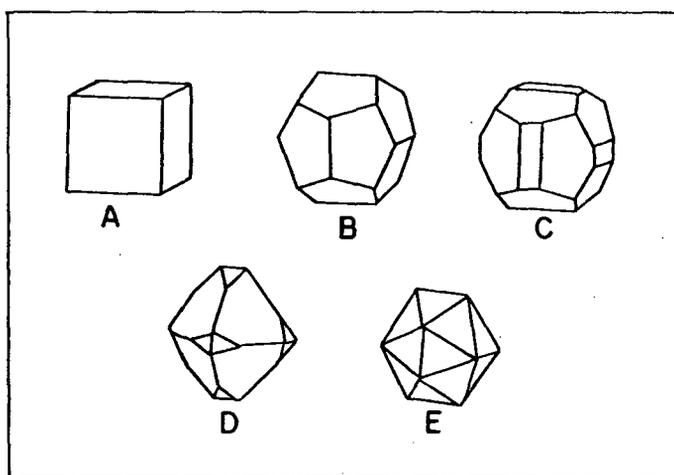


FIGURA 3 - Formas de cristais de pirita. A: cubo; B: dodecaedro pentagonal e (210); C: a mesma forma de combinação com o cubo a (100); D: octaedro o (111) com faces de dodecaedro pentagonal; E: combinação do octaedro (o) com o dodecaedro pentagonal (e), chamado i cosaedro (combinação do octaedro com o dodecaedro pentagonal).

### 2.2.5 - Tipos de Agregação e Outras Propriedades Gerais

Em muitas rochas a pirita se encontra sob a forma de pequenos cristais ou grãos redondos impregnados. São também muito comuns massas de pirita de estrutura agregativa. Nas rochas sedimentares são freqüentes as aglomerações esféricas de pirita, muitas vezes de estrutura radial, assim como secreções nas cavidades das conchas. São freqüentes também as aglomerações mamilares (i) ou arredondadas de pirita associada a outros sulfetos.

Os cristais apresentam cor amarela de latão, muitas vezes com reflexos de amarelo-escuro (queimado) e desigual (mosqueado de diversas cores); as variedades fuliginosas normalmente microdispersas são de cor negra. As raias são negro-pardacentas ou negro-esverdeadas. O brilho é metálico intenso, característica essa que permite a observação dos cristais pequenos, mesmo sem o auxílio do microscópio.

A dureza é bastante alta, em torno de 6 a 6,5 na escala de MOHS.

A clivagem é absolutamente imperfeita e a fratura irregular, às vezes conchoidal (j).

Densidade: 4,9 a 5,2 g/cm<sup>3</sup>.

Além destas propriedades ainda pode ser lembrado que a pirita é mau condutor de eletricidade, termoelétrica e relativamente frágil.

### 2.2.6 - Caracteres Diagnósticos

A pirita é identificada facilmente pela cor, forma dos cristais, estriado das faces e alta dureza (entre o grande número de sulfetos é o único que risca o vidro). Através dessas características se distingue da marcassita da calcopirita (f), da pirrotita (k) e da milerita (l), que apresentam cores semelhantes às da pirita.

Com o soplete arde com chama azulada e perde facilmente uma parte do enxofre pelo desprendimento de  $SO_2$ ; funde dando uma esfera magnética. Em tubo fechado uma parte do enxofre se sublima reduzindo-se a monossulfeto de ferro (FeS). É solúvel em ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e insolúvel em ácido clorídrico (HCl).

#### 2.2.7 - Origem e Jazidas

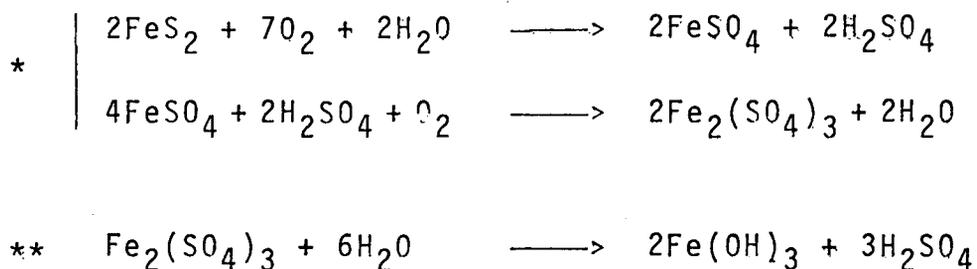
A pirita é o sulfeto mais abundante na crosta terrestre e se forma nas mais variadas condições geológicas:

- 1) Ocorre em muitas rochas magmáticas sob a forma de minúsculas inclusões. Na maioria dos casos é um mineral epigenético (m) em relação aos silicatos e guarda relação com a superposição de manifestações hidrotermais (n);
- 2) Nas jazidas metassomáticas (o) e de contato é um concomitante quase permanente dos sulfetos nas superfícies das rochas e depósitos de magnetitas (p). Em vários casos é cobaltífero (a). Sua formação é a mesma dos outros sulfetos e está relacionada com a fase hidrotermal (n) dos processos metamórficos (q) de contato;
- 3) Como mineral concomitante é muito abundante nas jazidas hidrotermais de minas de diversas composições e se encontra

em paragênese (r) com os mais distintos minerais. Além dos corpos mineiros, também se observa nos criadouros (s) sob a forma de impregnações de cristais bem definidos surgidos por via metassomática (o);

- 4) São muito comuns os aglomerados de pirita e marcassita em minas sedimentares areno-argilosas, em jazidas de carbono (carvão), ferro, magnésio, bauxita (t), etc. Sua formação nestas rochas e minas está relacionada com a decomposição de restos orgânicos sem acesso de oxigênio livre nos setores mais profundos dos lagos e mares. Em paragênese (r) com a pirita, sob condições semelhantes, se encontram com mais frequência a marcassita, a melnikovita e a siderita (u).

Em zona de oxidação, a pirita, o mesmo que a maioria dos sulfetos, é instável, sofrendo oxidação até formar sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )(\*), o qual, havendo acesso de oxigênio livre, se transforma facilmente em sulfato fêrrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )(\*). Este último, ao hidrolisar-se se decompõe em hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), limonita ( $\text{FeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) insolúvel em ácido sulfúrico livre, muito solúvel (\*\*)<sup>9</sup>.



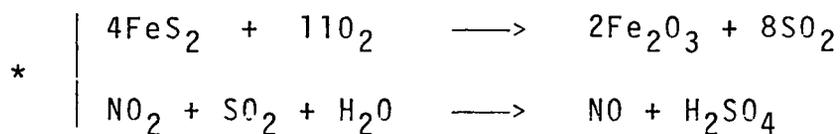
A própria pirita dá lugar a metamorfoses em substituição dos restos orgânicos (de lenha e de diferentes restos de organismos) e nas formações endógenas se encontram metamorfo-

ses de pirita em substituição à pirrotita (k), à magnetita (p), à hematita (v) e outros minerais ferríferos.

#### 2.2.8. Importância Prática da Pirita

As piritas constituem uma das matérias-primas principais empregadas para a obtenção de ácido sulfúrico.

O teor médio de enxofre nos minérios beneficiados com esta finalidade oscila entre 40 - 50 %. As piritas são calcinadas em fornos especiais. O anidrido sulfuroso ( $SO_2$ ) que se obtém desta maneira é submetido à oxidação por meio de óxidos de nitrogênio em presença de vapor de água até formar ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (\*).



O arsênico é uma impureza indesejável presente nas piritas destinadas à produção de ácido sulfúrico.

O cobre e o zinco, presente com frequência nas piritas, bem como outros elementos que ocorrem às vezes, podem ser extraídos por procedimentos especiais.

Os resíduos ferruginosos, resultantes da calcinação, podem ser empregados na fabricação de tintas ou como minérios de ferro.

Os minérios que contêm cobaltopirita (e) podem ser empregados para a obtenção de cobalto, apesar do seu baixo teor

(0,5 - 1 % no mineral).

## 2.3 - ESTUDO SOBRE O COMPORTAMENTO DAS PARTÍCULAS DE PIRITA NO CARVÃO

### 2.3.1 - Conceitos Básicos de Distribuição de Pirita

O estudo da distribuição de pirita em determinadas jazidas de carvão com alto teor de pirita fundamenta-se na análise das partículas desse sulfeto microdespersas no interior da estratificação. Através de análise microscópica de amostras previamente preparadas obtêm-se informações sobre os diferentes modos de ocorrência desse mineral. Essa permite fazer uma distribuição percentual do diâmetro das partículas bem como verificar a evolução das mesmas paralelamente ao sentido de formação do veio e perpendicularmente às subcamadas com aumento da profundidade do veio.

Atualmente, este tipo de análise tem despertado grande interesse na área de beneficiamento de carvão com alto teor de minerais. Muitos estudos vem sendo realizados visando, sobretudo, o aperfeiçoamento das técnicas convencionais de remoção de enxofre presente no carvão. As análises do veio em profundidade tem contribuído muito para os processos de beneficiamento porque antecipam a faixa granulométrica de liberação das partículas de pirita <sup>10</sup>.

Esta análise é efetuada, inicialmente, com microscópio ótico para verificar se há regiões do carvão cujo maceral esteja contaminado com partículas de pirita. Uma análise mais

acurada é obtida através de um conjunto de equipamentos formado pelo microscópio eletrônico de varredura, microsonda eletrônica acoplada a acessórios que fornecem informações sobre a associação da pirita com outros constituintes do carvão a uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes do mineral.

### 2.3.2 - Análise Microestrutural e Microquímica

Uma análise conjunta da microestrutura e microquímica do carvão, obtida com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura <sup>11</sup> e microsonda eletrônica, fornece importantes parâmetros para o estudo do comportamento e das propriedades do carvão, de interesse em diversas áreas, tais como:

- 1) Características estruturais do maceral-mineral;
- 2) Natureza e distribuição da pirita;
- 3) Aspectos mecânicos e químicos da cominuição (britagem), beneficiamento e conversão, associados à dessulfurização;
- 4) Precisão da determinação química de enxofre, isto é, esclarecimento sobre a proporção relativa de enxofre orgânico e inorgânico no carvão, bem como a influência na subsequente opção do tratamento de dessulfurização e na conversão para produção de combustível <sup>12</sup>.

O reconhecimento da importância de diferentes misturas de macerais e minerais e a influência destes na conversão de carvão por processos de liquefação e gaseificação, é indiscutível. No entanto, os detalhes sobre o relacionamento entre características físicas e químicas no comportamento do "litolótipo" do carvão não são muito conhecidos.

Este tipo de análise visa, sobretudo, angariar dados microestruturais e microquímicos que proporcionem melhores esclarecimentos sobre a natureza do carvão, relacionando-os paralelamente aos métodos de beneficiamento, dessulfurização e processamento.

A análise microquímica do carvão bruto possibilita a análise dos elementos em seus compostos originais sem nenhum tipo de transformação química, o que representa uma vantagem muito importante frente ao processo normal de análise dos minerais contidos nos carvões, que se faz mediante sua queima e posterior análise das cinzas. Isto pode ser visto em particular para os casos do caolim e quartzo, da pirita e dos óxidos de ferro.

O ferro que, normalmente, nos carvões, forma compostos piríticos ou óxidos, após a queima aparece na forma de óxido e o enxofre sai na forma de gás. Assim, não se pode identificar ferro pirítico do ferro óxido (ou outras formas), bem como o enxofre inorgânico do enxofre orgânico (dissolvido nos macerais orgânicos).

Através da análise microquímica, é possível determinar, ao menos qualitativamente, em que compostos estão os elementos <sup>13</sup>.

Neste tipo de análise há também a possibilidade de estudo da distribuição dos elementos presentes em escala micrométrica (e, muitas vezes, através destes a distribuição dos compostos minerais), com o que se pode obter uma série de parâmetros importantes: se os minerais estão concentrados numa ou noutra região, como estão distribuídos dentro de cada região, se

os elementos estão formando compostos na forma de inclusões ou dissolvidos na matriz, tamanho médio das inclusões, etc.

Isto não é possível no caso do emprego da análise das cinzas onde a informação que se obtém se refere ao conteúdo total dos elementos no carvão como um todo <sup>14</sup>.

### 2.3.3 - Natureza, Tamanho, Forma e Distribuição das Partículas de Pirita

O dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) ocorre no carvão como nódulos ou veios estreitos e em forma disseminada. Nas análises microscópicas tem-se verificado a predominância de monocristal de pirita eudral (x) com diâmetro variando entre 1 a  $40 \mu\text{m}$  <sup>12</sup>, sendo que entre um cristal e outro pode haver uma variação de 1 a  $2 \mu\text{m}$  em diâmetro. Isto acarreta problemas especiais em estudos rotineiros de caracterização, efetuados através de microscopia ótica <sup>15</sup>.

A pirita também ocorre em aglomerados esféricos de cristais octaédricos, os quais são denominados framboidais. Os cristais octaédricos são pequenos, mas os aglomerados podem representar até  $100 \mu\text{m}$  de diâmetro. Observam-se maiores incrustações de pirita na faixa de carvão escuro do que na faixa clara, o que constitui uma grande vantagem nos processos de separação, visto que o interesse primário está no material claro que apresenta melhores características de combustão que o material escuro.

Com o auxílio do microscópio eletrônico e análise do comprimento de onda (ou energia dispersa - raio X), foram rea

lizados muitos estudos com carvões dos Estados Unidos, em seções polidas de determinadas regiões de pirita, calcita, carbono (carvão), e outros componentes com o objetivo de obter informações sobre a distribuição, localização da parede da célula fóssil, extensão de substituição, etc.

Através de fotos tiradas da superfície polida observam-se texturas de cristal framboidal preenchendo cavidade celular da madeira e a estrutura nodular. Essas fotos (micrografias) são discutidas e analisadas de acordo com a técnica de cominuição (britagem) aplicada ao carvão para determinar a faixa de granulometria mais favorável à remoção do carvão. Considerando que a maior parte do carvão utilizado para produção de energia é queimado com, aproximadamente, 200 mesh (partículas com diâmetro  $< 74 \mu\text{m}$ ), isto permite desenvolver processos para remoção de pirita adicional <sup>16</sup>.

Uma porção significativa de enxofre pode ocorrer como pirita na forma de monocristais ou conjuntos de cristais formando partículas framboidais e como partículas framboides interligadas pela pirita adicional com tamanho igual ou superior a um centímetro. Outras formas inorgânicas de enxofre, tais como gipsita (z), são relativamente pouco abundantes ( $< 0,5\%$  em peso) <sup>17</sup>.

O enxofre orgânico, presente em todo carvão, é determinado pela diferença numérica entre enxofre total e a soma de enxofre sulfático (geralmente atribuída à gipsita (z)) e enxofre pirítico determinados quimicamente <sup>18</sup>.

A pirita é mais ou menos comum em carvões gondwânicos

(w), enquanto que a marcassita raramente ocorre em carvões dessa espécie.

A pirita também pode ocorrer como veios, nódulos irregulares, aglomerados de cristais finos e frequentemente como massa lenticular paralela ao leito do veio do carvão <sup>19</sup>.

Alguns nódulos são quase esféricos e outros tem a forma de cavidade celular. Geralmente, o tamanho varia entre 20 e 50  $\mu\text{m}$ . A pirita também pode ser vista em forma de cunha, fratura ou estrias. A ocorrência de pirita na forma de cristal eudral (x) é muito rara. Tais cristais de pirita até 200  $\mu\text{m}$  tem sido encontrados em 3 bandas de seção superior do veio da mina "Greta" e numa banda do veio de "Homeville", Austrália <sup>20</sup>.

A pirita tem sido observada preenchendo cavidades celulares e substituindo estrutura de plantas em vitrinita (raramente em fusinita) <sup>19</sup>.

#### 2.3.4 - Outras Associações Minerais do Carvão

O silício apresenta-se no carvão em diversas formas, sendo as duas mais importantes: caolim ( $a_1$ ) e quartzo ( $b_1$ ).

O quartzo e a calcedônia (variedade da sílica), ocorrem em forma de grãos discretos incrustados no carvão ou em argila e raramente como veios. Os grãos de quartzo estão, geralmente, em forma angular para sub-angular.

Normalmente, os grãos são menores que 0,5 mm e, frequentemente com tamanho entre 50 - 100  $\mu\text{m}$ . Quartzo fino é ocasionalmente encontrado impregnado em estruturas de plantas e também em fraturas e outras partes do veio. Raramente quartzo é encon

trado formando veios.

Nódulos de siderita (u), preenchendo caulinita ( $a_1$ ) e quartzo lenticular, aparecem todos juntos como tem sido observado em ocorrências minerais européias. Nem todo mineral é encontrado no interior da mesma banda. Um veio que contém um ou outro desses minerais, possivelmente contém em alguma parte dessa espessura os outros, quer em bandas, quer em estado disperso <sup>21</sup>. Os modos de ocorrência sugerem que este mineral tem migrado em solução ou em suspensão coloidal, das rochas.

Smyth <sup>22</sup> concluiu que a siderita é o primeiro mineral formado pela associação de siderita e pirita em carvões australianos. Tais associações parecem ocorrer também em carvões do carbonífero. Carbonatos e piritas também ocorrem juntamente em secções transversais, especialmente em carvões gondwânicos (w) de teor de S maior que o usual <sup>23</sup>.

# I I I - P R O C E D I M E N T O E X P E R I M E N T A L

## 3.1 - RECOLHIMENTO E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras de carvão da mina "A" Sangão, localizada no município de Criciúna, no Estado de Santa Catarina, utilizadas nas análises, foram coletadas em diversas datas e em diferentes locais da mina, com técnicas diversificadas conforme objetivo da coleta e com quantidades proporcionais às partidas, isto é, uma fração da quantidade carregada ou descarregada num determinado intervalo de tempo. Este critério foi baseado em normas estabelecidas pela ABNT <sup>24</sup>.

Para análise petrográfica e linear utilizaram-se algumas das técnicas de coleta apresentadas por Joanna Nahuys <sup>25</sup> e outras próprias visando análise das subcamadas e em profundidade do veio.

Na tabela I encontram-se as quantidades globais recolhidas, bem como o nome e localização da mina e as datas em que

TABELA I

LOTE	DATA	NOME DA MINA	LOCALIZAÇÃO	QUANTIDADE
1	01/82	Mina "A" Sangão	Criciúna-SC	50 kg
2	02/82	Mina "A" Sangão	Criciúna-SC	200 kg
3	04/82	Mina "A" Sangão	Criciúna-SC	50 kg

foram efetuadas as coletas.

As técnicas utilizadas para a coleta de cada lote fo

ram as seguinte:

Lote 1: Coleta feita manualmente retirando-se, com auxílio de uma pá, porções aleatórias durante a descarga do ROM (carvão não beneficiado), até completar um recipiente com capacidade para 50 kg.

Lote 2: Coleta feita com amostrador automático, programado para retirar frações de aproximadamente 5 kg em intervalos constantes até completar 200 kg de amostra global.

Lote 3: Coleta feita diretamente no veio da camada barro branco, numa área de aproximadamente 40 cm de largura, de alto a baixo perpendicular às subcamadas, mantendo a forma original do carvão.

As amostras dos lotes 1 e 2 utilizadas nas análises microestrutural e microquímica foram retiradas aleatoriamente das quantidades representativas da amostra global e armazenadas em dessecadores para evitar acréscimo de umidade ou oxidação.

### 3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.2.1 - Embutimento

Como as amostras de carvões catarinenses apresentam quantidades apreciáveis de pirita e outros minerais que em muitos casos aparecem associados aos macerais, uma série de dificuldades foram encontradas nas análises através de microscopia ótica.

Devido à distribuição irregular dos macerais e as marcantes diferenças de dureza entre esses e a dos minerais, em

especial da pirita, foi necessário, inicialmente, aperfeiçoar a metodologia da análise metalográfica sobre embutimentos, desbaste e polimento e adaptá-la às amostras de carvão.

As amostras utilizadas nesses testes foram tomadas aleatoriamente das frações reduzidas e armazenadas, oriundas dos lotes 1 e 2.

Estas também foram utilizadas para fazer um estudo dos macerais bem definidos existentes nas subcamadas das regiões de carvão preparado.

Uma vez escolhidas estas, fez-se a primeira tentativa de embutimento em resina sólida tipo baquelite fundida por aquecimento e sob pressão de aproximadamente 2 toneladas. Para tal, utilizou-se um aparelho chamado prensa para embutimento de corpos de prova. No entanto, esta tentativa foi insatisfatória, pois a pressão exercida para compactar a resina causa trincas ou fraturas não existentes na constituição original do carvão.

Para evitar tais problemas passou-se a utilizar resina líquida do tipo poliéster (UPE 310). Com o auxílio de formas plásticas revestidas de desmodulador (parafina ou esmalte incolor) fizeram-se os embutimentos usando catalisador do tipo UPE 310 na proporção de 3 gotas para 5 ml de resina para a confecção de briquetes com 2,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura. A composição resina-catalisador, após devidamente misturada, foi derramada sobre o carvão a ser analisado e endurecida em estufa na temperatura de 60 - 80°C, durante 10 minutos. Antes de ser colocado na forma o carvão foi cortado em blocos de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> com superfície plana (~1 x 1 cm). Esta operação

foi feita com um cortador com disco de diamante, usando álcool etílico absoluto como lubrificante.

Em alguns casos utilizou-se um sistema a vácuo para injeção da resina no molde, evitando dessa forma o aparecimento de bolhas de ar no interior do briquete. Este procedimento é mais indicado para embutimento de partículas ou carvões de granulometrias variadas e mais finas do que aquelas usadas na petrografia tradicional, em geral abaixo de 65 malhas (0,210 mm de diâmetro) até abaixo de 200 malhas (0,074 mm). Neste caso é feito um aglomerado de 1:7 de líquido:sólido <sup>26</sup>.

### 3.2.2 - Desbaste

As amostras embutidas foram desbastadas com lixas convencionais de granulometria sucessivamente menor (300, 400, 600), fixas em discos giratórios. Como lubrificante utilizou-se água. Antes da passagem para a lixa de granulometria mais fina acompanhou-se a eficiência do desbaste através de microscopia ótica. A obtenção de desbaste de boa qualidade apresenta uma série de dificuldades devido à enorme diferença nas propriedades mecânicas dos constituintes do carvão. Um desbaste melhor obtém-se tomando o cuidado de girar constantemente a amostra durante a operação de desbaste, o que evita a formação de riscos profundos e/ou arrancamentos localizados de material.

### 3.2.3 - Polimento

O sucesso das análises microscópicas depende da eficiência do polimento.

A obtenção de um polimento de qualidade satisfatória em amostras de carvão apresenta dificuldades sérias. Problemas típicos que comprometem a qualidade do polimento como arrastes de material entre os constituintes, bem como outras irregularidades são mostradas na figura 4. Trata-se de fotos de superfícies polidas através do seguinte procedimento: na primeira etapa do polimento usou-se uma suspensão de óxido de cromo ( $\text{CrO}$ ) indicada para polimento de material com alta dureza em disco revestido com pano mole aveludado; na segunda etapa utilizou-se suspensão de alumina  $1,0 \mu\text{m}$  em disco revestido de veludo liso; na terceira e última etapa utilizou-se uma suspensão de alumina  $0,1 \mu\text{m}$  em disco revestido de veludo liso.

Como pode ser observado na figura 4, esse polimento é insatisfatório e dificulta a análise microscópica. Por isso passou-se a utilizar outra metodologia de polimento conforme especificação abaixo, dando muita atenção à técnica usada no decorrer do polimento.

1<sup>a</sup> etapa: Pasta de diamante  $1,0 \mu\text{m}$  em disco revestido com pano duro e lubrificante apropriado para este tipo de polimento.

2<sup>a</sup> etapa: Suspensão de alumina alfa  $0,1 \mu\text{m}$  em disco revestido com veludo liso ou pano usado em polimento eletrolítico e água como lubrificante.

3<sup>a</sup> etapa: Suspensão de alumina gama  $0,06 \mu\text{m}$  em disco revestido com veludo e água como lubrificante.

Este método mostrou-se satisfatório, pois já na primeira etapa a utilização da pasta de diamante permitiu a obtenção de uma superfície plana de boa qualidade.

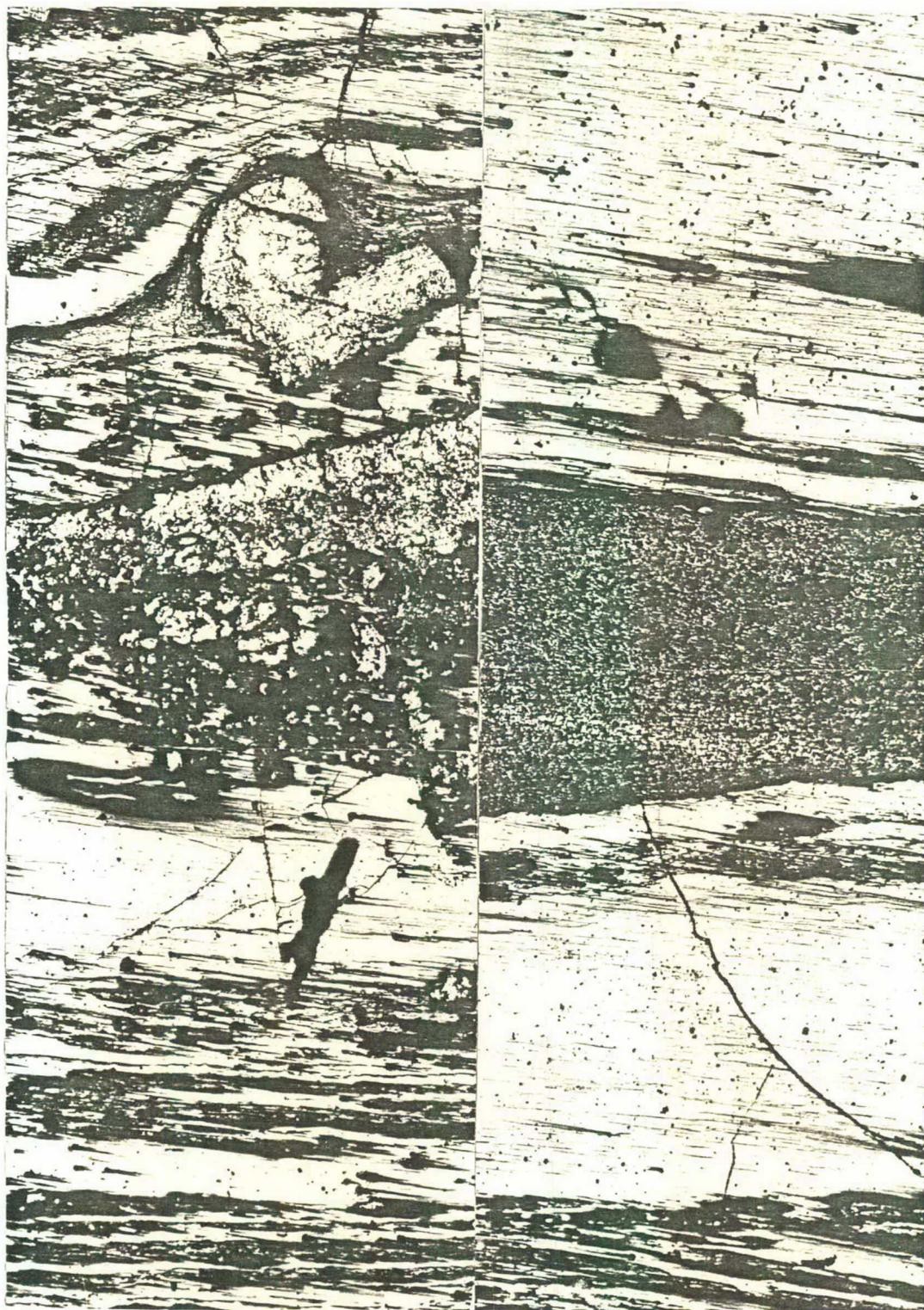


FIGURA 4 - Micrografias de carvões obtidas após os primeiros testes de polimento. A deficiência no polimento é evidenciada pelos riscos e caudas. Aumento: 40 vezes.

A segunda e terceira etapas foram realizadas para eliminar os riscos resultantes da primeira fase de polimento.

Para obtenção de um bom polimento foram tomados certos cuidados, tais como:

- a) exercer uma certa pressão sobre a amostra;
- b) girar a amostra constantemente durante a operação, evitando-se o posicionamento numa única direção;
- c) verificar periodicamente em microscópio óptico o estágio do polimento para evitar polimento excessivo;
- d) após o término da operação, submeter as amostras a uma limpeza em ultrassom com banho de álcool.

Aplicou-se o mesmo procedimento nas duas etapas finais, com redução do tempo de polimento e pressão bem menor sobre as amostras.

Através da figura 5, observou-se que esse procedimento mostrou-se satisfatório nas análises de microestrutura do carvão e na identificação de incrustações minerais nas diferentes fases por microscopia óptica.

Para a análise microquímica, através de microscópio eletrônico de varredura e microsonda eletrônica, utilizou-se outro tipo de polimento que evita a contaminação da amostra com elementos estranhos aos existentes na constituição original do carvão. Este polimento foi realizado exclusivamente com pasta de diamante e lubrificante apropriado em disco revestido com pano duro. Este também foi realizado em três etapas, sendo que em cada etapa utilizou-se pasta de diamante com granulometrias 2,5, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Para a análise de distribuição mineral através do conjunto microscópio eletrônico e microsonda, utilizou-se somente suspensão de óxido de cromo  $1,0 \mu\text{m}$ , suspensão de alumina alfa  $0,1 \mu\text{m}$  e suspensão de alumina gama  $0,06 \mu\text{m}$ .

A pasta de diamante mostrou-se inadequada para este fim por apresentar alta dureza, arrancar as partículas de pirita, levando-as para regiões de baixa dureza (macerais) e trincas, alterando desta forma a distribuição mineral.

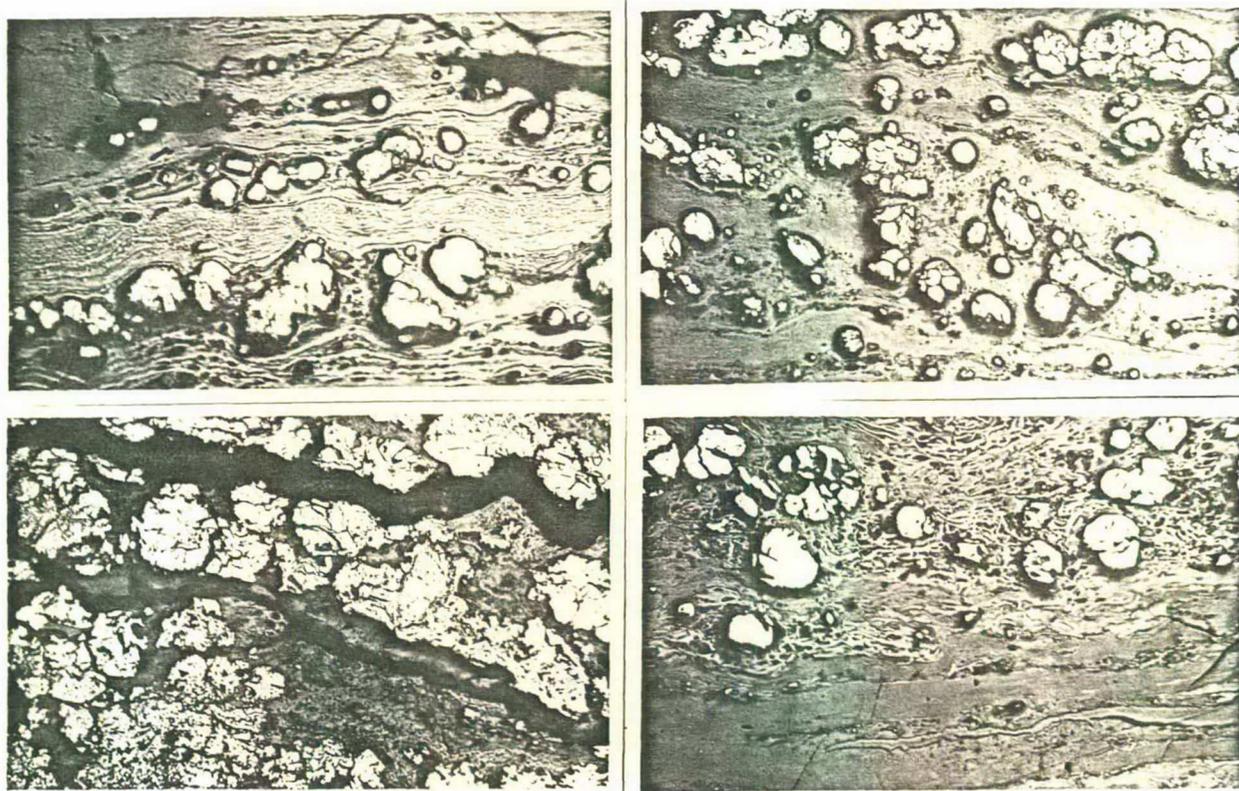


FIGURA 5 - Micrografias de incrustações de pirita, obtidas com auxílio de microscópio óptico após um polimento adequado. Aumento: 125 vezes.

### 3.3 - ANÁLISE MICROESTRUTURAL

#### 3.3.1 - Identificação das Fases Através de Microscopia Óptica

Após a escolha e preparação da amostra, bem como da passagem pelas diversas etapas do polimento, a superfície polida da mesma foi varrida perpendicularmente aos veios para se obter uma visão geral da existência de diferentes fases (mineral e orgânica) bem como dos tipos de macerais predominantes na estrutura original do veio de carvão em análise.

Através do microscópio "Neophot 21" e equipamentos acessórios tirou-se uma série consecutiva de fotos, com as quais fez-se a análise óptica das subcamadas e principais inclusões minerais.

Para este estudo utilizaram-se amostras representativas dos lotes 1 e 2, as quais foram analisadas qualitativamente por intermédio do mapeamento feito com as micrografias (fotos).

AS incrustações minerais nas quais as fases mineral e orgânica se confundem foram analisadas através da microsonda eletrônica de energia dispersiva que fornece a concentração relativa de elementos presentes em microregiões da amostra (1 a 10  $\mu\text{m}^3$ ).

A figura 4 mostra o mapeamento da região analisada na qual se identificaram fases mineral e orgânica, esta última representada pelas principais regiões macerais ou misturas heterogêneas constituídas por aglomeração de macerais.

#### 3.3.2 - Análise Microestrutural das Amostras Referentes aos Lotes 1 e 2

O estudo do carvão por microscopia óptica deve ser realizado conforme as normas estabelecidas pelo "C.I.P.C." (Comité Internacional de Petrographie des Charbons) <sup>27</sup>.

Essas normas se referem, principalmente, à representatividade do material, ao modo de confecção dos briquetes e ao tipo de observação que deve ser estudada em microscopia por reflexão. No entanto, devido à própria constituição e ao elevado teor de pirita, bem como a presença de outros minerais sob diversas formas de inclusões na estratificação da camada barro branco, muitas regiões não se enquadram na classificação de macerais já definidos para análise petrográfica em seções polidas.

Na identificação dos macerais usou-se a nomenclatura criada pela Dra. Mary Stopes <sup>28</sup> em 1935. Essa se baseia nas propriedades de reflexão dos constituintes do carvão e é conhecida como sistema Stopes-Heerlen. Além disso utilizou-se a classificação criada pelo pesquisador americano Reinhardt Thiessen <sup>27</sup> baseada, essencialmente, em características de carvão obtidas em lâminas delgadas, estudadas em microscopia por luz transmitida, conhecida como sistema TBM (Thiessen Bureau of Mines) (ver tabela II).

Para as regiões de difícil identificação, através de microscopia óptica, usou-se outra nomenclatura que permitisse uma comparação com análises feitas em carvão de outros Estados de acordo com a literatura <sup>29</sup>.

Os resultados obtidos por análises através de microscopia óptica são apresentados a seguir. As amostras são identificadas por siglas e números correspondentes ao corpo de pro

TABELA II - Principais tipos de carvões e respectivos grupos de macerais. <sup>33</sup>

Tipos de Carvão Seg. Sistema TBM	Seg.	Tipos de Carvão Seg. Sist. Stopes-Heelern	Grupos de Macerais
Antraxilon		Vitrênio	Vitrinita
Fusênio		Fusênio	Inertinita
Atritus Translúcido		Clarênio	Vitrinita com exinita e inertinita
Atritus Opaco		Durênio	Inertinita dominante com vitrinita e exinita

va (CP) e lote (L) respectivamente.

Para a obtenção dos resultados abaixo usou-se um aumento de 40 a 125 vezes.

CP1 - L1

- Vitrinita envolvida por quantidade apreciável de quartzo.
- Vitrinita porosa em forma de veio.
- Ausência de pirita.

CP2 - L1

- Quartzo dominante com vitrinita.
- Aglomerações de micropartículas de pirita.

CP3 - L1

- Vitrinita porosa.
- Micropartículas de pirita preenchendo cavidades celulares.

CP4 - L1

- Partículas de pirita de forma maciça contornando a região superior.
- Carvão opaco em toda extensão com alguns veios finos de vitrinita.

CP2 - L2

- Fase definida de vitrinita com inclusão de micropartículas de pirita.
- Veio fino de exinita (variedade fusinita).
- Partículas de pirita de diversos tamanhos distribuídas irregularmente em todas as regiões.
- Nódulo isolado de pirita framboidal.
- Partículas de pirita em forma de lentes interligadas por micropartículas distribuídas continuamente na região central.

## CP3 - L2

- Conjunto de microframboidais.
- Partículas de pirita isoladas, de diversas formas e tamanhos porém próximas umas das outras.

## CP4 - L2

- Conjunto de microframboidais enfileirados no mesmo sentido de formação do veio e distantes um dos outros.
- Fase definida de inertinita.
- Fase de vitrinita com inclusão de partículas de pirita de forma nodular.
- Micropartículas de pirita disseminadas em toda a amostra.

A figura 7 mostra algumas fases bem definidas e as incrustações minerais predominantes.

### 3.3.3 - Análise do Perfil do Veio Principal da Camada Barro Branco

A camada de carvão barro branco é sub-dividida em veios de espessuras variáveis que se apresentam paralelos à estratificação, sendo que o veio que apresenta maior quantidade de carvão aproveitável se encontra mais próximo da superfície numa espessura de aproximadamente 30 cm.

A figura 6 mostra o perfil da camada e as características básicas estão relacionadas abaixo <sup>30</sup>.

- matéria volátil: 22 - 28 %
- cinzas: 30 - 35 %
- maior parte betuminosa (coqueificável)
- carvões semi-antraciosos e antraciosos em regiões restritas

da Boa Vista (Criciúma - SC)

- matéria volátil: 16 - 17,5 %
- espessura total variável: 1,5 - 2,88 m
- sub-divisão das camadas idênticas numa área de 100 km de N-S e 25 km de W-E
- importância para as indústrias e transportes: possibilidade de coqueificação e a grande quantidade de reservas
- reservas recuperáveis em Santa Catarina, dados de 1981 <sup>31</sup>:  
 Medido -  $695,6 \times 10^6$  ton (ss -  $321,1 \times 10^6$ ; ca -  $11,5 \times 10^6$ )  
 Total -  $695,6 \times 10^6$  ton (ss -  $681,2 \times 10^6$ ; ca -  $14,6 \times 10^6$ )

Características básicas da camada barro branco da mina "A" Sangão (SC):

<u>ROM</u>	<u>CPL</u>
- Cinzas: 67,5 % .....	31,50 %
- Enxofre: 3,0 % .....	1,65 %
- M. volátil: 8,0 % ...	28,00 %

Através da tabela III verifica-se que a mina "A" Sangão, apresenta maior reserva de carvão da camada barro branco. Por outro lado o teor médio de enxofre não difere muito dos teores mínimos e máximos apresentados por outras minas localizadas no distrito carbonífero de Santa Catarina. Esses conhecimentos prévios permitiram escolher a mina "A" Sangão como local para coletas das amostras.

Na preparação dessas amostras para análise através de microscopia óptica não se utilizou cortador com serra de diamante no sentido horizontal, a fim de evitar perdas de micropartículas durante a operação de corte.

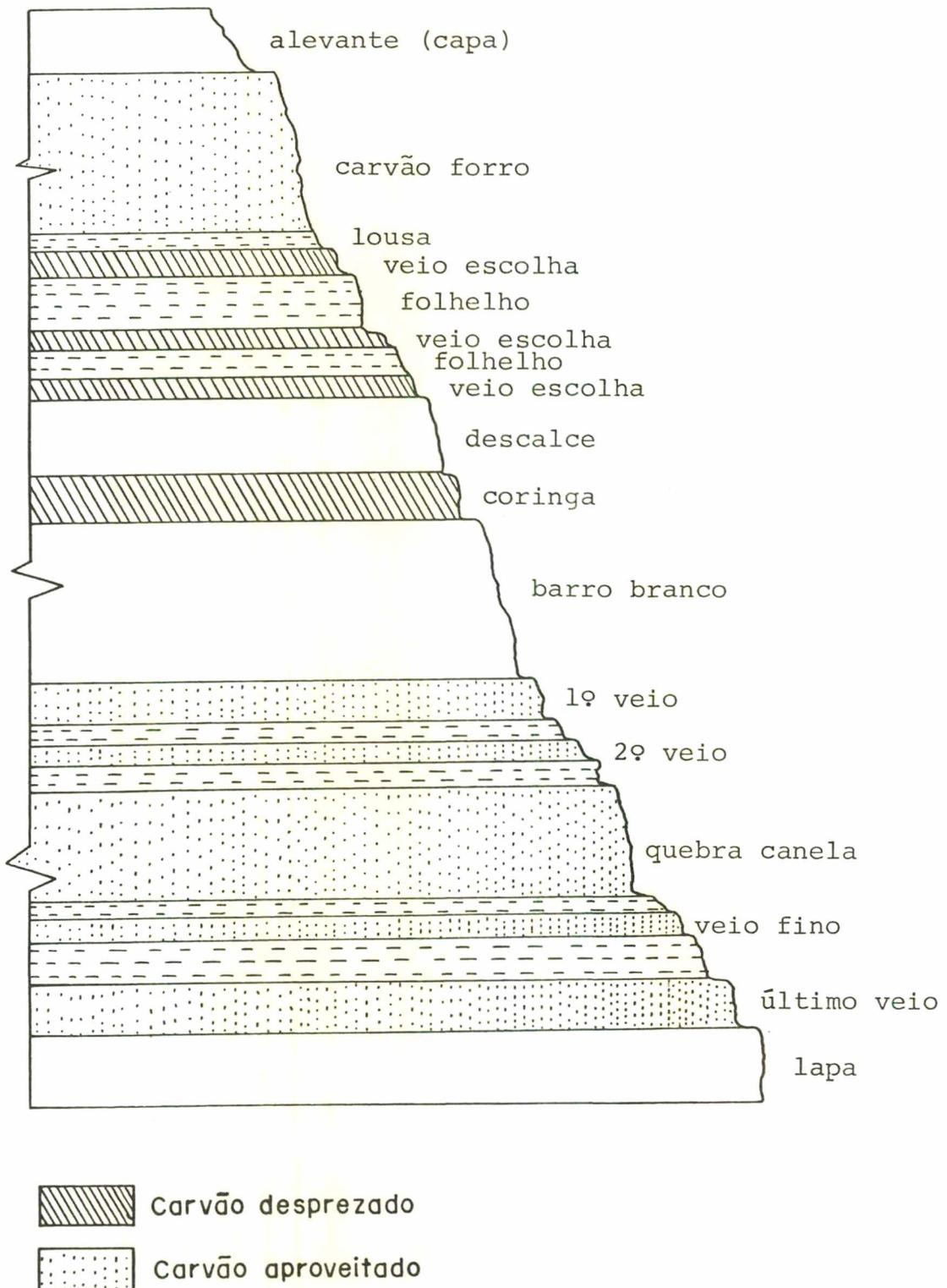


FIGURA 6 - Perfil da camada Barro Branco (corte esquemático).

Por isso a serra foi utilizada somente para cortes perpendiculares ao veio. No sentido horizontal as amostras foram quebradas manualmente em blocos de aproximadamente  $2,5 \text{ cm}^2$  os quais foram embutidos conforme esquema representado na figura 7.

O conjunto de amostras representativas do veio de carvão de maior espessura (30 cm) da camada barro branco, foram analisadas perpendicularmente de alto a baixo, através de microscopia óptica. Por intermédio de fotos tiradas com aumento de 25 vezes, fez-se uma montagem de perfil dessa sub-camada. Esse mapeamento serviu como base para a escolha de regiões representativas do veio. Essas regiões foram fotografadas com ampliação de 125 a 400 vezes e submetidas a análise microquímica. As fotos foram utilizadas para a determinação do teor e distribuição de pirita, cujos resultados são apresentados na tabela IV. Além disso, todas as camadas foram analisadas com aumentos, entre 40 e 125 vezes, para se obter dados com maior clareza referentes às características da amostra. O conjunto de amostra foi dividido em três blocos, sendo que cada amostra é identificada através de siglas e números correspondentes ao corpo de prova (CP) e bloco (BL), respectivamente, sendo que todas são oriundas do lote 3.

Os resultados são apresentados abaixo.

CP1 - BL1

- Pirita microscópica compactada em toda amostra.

CP2 - BL1

- Predominância de monocristais de pirita de diversas formas e tamanhos distribuídos em quase toda região.

TABELA III - Reservas e características básicas de carvão branco do distrito carbonífero de Santa Catarina (da referência 31).

Mina	R O M			C P L			Reserva 10 <sup>6</sup> ton	Local
	Cz %	S %	Mv %	Cz %	S %	Mv %		
Cia. Nac. M. de Carvão do B.B.	-	-	-	-	-	-	43,2	L. Muller
Cia. C. Urussanga	68,0	2,8	18,0	30,0	1,9	32,0	42,9	Urussanga
Cia. Palermo Ltda	-	-	-	34,9	2,2	-	15,9	L. Muller
Cia. Treviso	62,8	4,8	17,2	29,1	1,9	29,5	9,0	Urussanga
Cia. Próspera Mina "A" Sangão	67,5	3,0	8,0	31,5	1,65	28,0	268,0	Criciúma
Cia. Criciúma	63,0	4,6	17,7	32,0	2,0	24,3	67,0	Criciúma
Cia. C. Cat.	-	-	-	31,5	1,85	33,0	4,3	Criciúma
Cia. Metropolitana	62,5	4,1	21,7	32,0	2,5	32,0	152,1	Criciúma
Cia. Araranguá	-	-	-	-	-	-	25,2	Araranguá
C. Barão do Rio Branco	-	-	-	33,9	1,27	-	68,0	L. Muller
% Média	64,76	3,86	16,52	31,86	1,91	29,8	695,6	Reserva Total

TABELA IV - Concentrações relativas dos elementos encontrados nas análises microquímicas do carvão catarinense.

Al	Si	S	K	Fe	Ti	
12,4	47,5	24,6	3,8	11,5	0,2	Lote 1
17,6	34,3	26,2	2,5	19,3	-	Lote 2
10,9	25,5	35,3	1,2	26,5	0,5	Lote 3

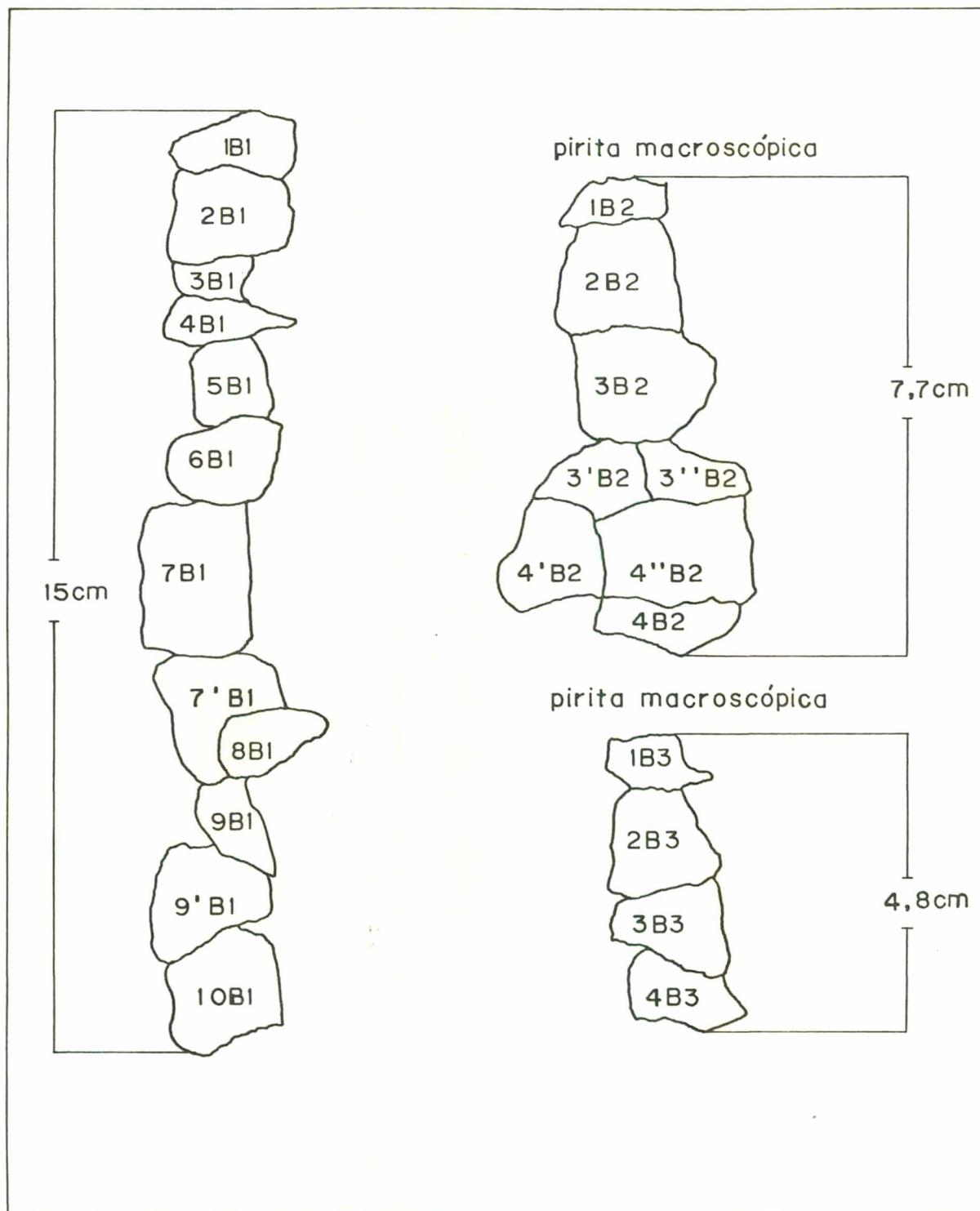


FIGURA 7 - Esquema da montagem das amostras preparadas para embutimento, desbaste e polimento. Aumento da profundidade do veio segundo a sequência 1 B 1 (superfície) — 4 B 3 (sub-solo)

- Pirita framboidal interligada por micropartículas.
- Partícula de pirita compactada.
- Veio contínuo e bem definido de vitrinita paralelo à estratificação.

#### CP3 - BL1

- Inertinita em transição com vitrinita.
- Vitrinita dominante em toda amostra apresentando-se em algumas regiões em forma de veios finos e descontínuos.
- Aglomerações de pirita maciça e pequena região em forma de veio constituída por monocristais interligados.

#### CP4 - BL1

- Pirita em forma de veio pouco espesso na região superior.
- Vitrinertita (inertita com veios finos e descontínuos de vitrinita).
- Região inferior com veio de vitrinita quase homogêneo e de apreciável espessura.

#### CP5 - BL1

- Região superior com veio de vitrinita em transição com outros tipos de macerais.
- Partículas pequenas de pirita em forma de lentes interligadas por monocristais atravessando amostra paralelamente à estratificação.
- Partículas esféricas formadas de pirita por micropartículas.
- Veio descontínuo de pirita maciça, seguido por partículas disseminadas.
- Vitrinertita com alguns veios finos e descontínuos de vitrinita.

## CP6 - BL1

- Região superior com grande quantidade de pirita maciça compactada em forma de veio atravessando a amostra paralelamente à estratificação, envolvida pelo maceral vitrinita e com notáveis trincas na região central.
- Faixa larga de vitrinertita com vitrinita dominante e veios contínuos e bem definidos de vitrinita.

## CP7 - BL1

- Pequenas concentrações de pirita compactada na região superior
- Vitrinertita com inertinita dominante.
- Veios definidos e contínuos de vitrinita de diversas espessuras distribuídas paralelamente por toda região.

## CP8 - PL1

- Veios contínuos e paralelos de vitrinita.
- Fases de inertita em transição com vitrinita.
- Região polifásica com muitas micropartículas de pirita disseminadas mal visível com aumento de 40 vezes.
- Região inferior com partículas disseminadas em volta de veios finos e descontínuos de vitrinita.

## CP9 - BL1

- Veio contínuo de vitrinita paralelo a um veio descontínuo de vitrinita.
- Pirita em forma de lâminas contínuas e descontínuas distribuídas em três regiões da amostra.
- Vitrinertita com inertinita dominante.
- Nódulo isolado de pirita.
- Aglomeração de partículas de pirita de diversas formas e tamanhos.

## CP9' - BL1

- Carvão escuro (opaco) em quase toda a amostra.
- Partículas de pirita de forma laminar preenchendo uma trinca na região superior.
- Várias partículas de pirita de forma laminar descontínuas paralelas à estratificação.
- Veios descontínuos de vitrinita.
- Pirita lenticular interligada por micropartículas atravessando a amostra paralelamente à estratificação.
- Aglomerações de partículas formando uma espécie de veio paralelo à estratificação.
- Micropartículas disseminadas na região inferior.

## CP10 - BL1

- Aglomeração de pirita formada por partículas de diversos diâmetros afinando em forma de veio com infiltração de muitas micropartículas.
- Longo veio fino e descontínuo de vitrinita na região superior e inferior do veio de pirita.
- Região de vitrinita contaminada por partículas de pirita interligadas por micropartículas atravessando a amostra no mesmo sentido do veio.
- Partículas de pirita de difícil identificação devido a uma mistura com a parte orgânica (maceral) que é predominante.
- Vários veios finos e descontínuos de vitrinita interligados por micropartículas de pirita disseminadas.

## CP1 - BL2

- Vitrinita em transição com inertinita.
- Longos veios descontínuos de vitrinita.
- Veio de inertinita com veios finos e descontínuos de vitrinita

ta.

- Região inferior contornada com partículas interligadas de pirita.

#### CP2 - BL2

- Pequena compactação de pirita na região superior.
- Veio de vitrinita com micropartículas de pirita disseminadas e agrupadas.
- Veio de vitrinita com diversas aglomerações de micropartículas de pirita.
- Região de carvão claro (clarênio).

#### CP3 - BL2

- Poucas micropartículas de pirita disseminadas e muitos distantes umas das outras.
- Veio de exinita (variedade fusinita) visível com aumento superior a 80 vezes.

#### CP3' - BL2

- Veio de inertinita (carvão claro).
- Veio definido de vitrinita.

#### CP4 - BL2

- Aglomerações de partículas de pirita interrompidas por trincas.
- Partículas esféricas de pirita interligadas formando um veio paralelo à estratificação e atravessando toda a amostra.
- Aglomeração esférica de micropartículas (framboidal) e conjuntos de micropartículas formando espécie de veios descontínuos
- Ausência de regiões definidas de macerais.

## CP4' - BL2

- Poucas micropartículas dispersas de pirita.
- Região de vitrinita com muitas trincas e poucas incrustações nodulares.
- Conjunto de monocristais de pirita formando aglomerações de partículas distribuídas continuamente a algumas aglomerações de micropartículas formando framboidais.

## CP1 - BL3

- Vitrinita dominante em toda região.
- Poucas inclusões de micropartículas de pirita.

## CP2 - BL3

- Região polifásica de pirita de forma compacta infiltrada em vitrinita.
- Predominância de vitrinita em toda a amostra.

## CP3 - BL3

- Veios finos contínuos e bem definidos de vitrinita.
- Região polifásica (mistura organo-mineral) com fases orgânicas predominantes e micropartículas de mineral (pirita) disseminada em toda a amostra.

## CP4 - BL3

- Região central com partículas de pirita de forma lenticular interligadas continuamente e paralelas à estratificação compactando-se em forma de veio no mesmo sentido do leito.
- Micropartículas esféricas de pirita ligadas umas às outras continuamente até formar um aglomerado na região inferior.
- Região definida da vitrinita com micropartículas esféricas de pirita disseminadas em toda região.

### 3.4 - ANÁLISE MICROQUÍMICA DAS AMOSTRAS REFERENTES AOS LOTES 1 E 2

Para identificação das diversas fases presentes no carvão, utilizou-se uma microsonda de energia dispersiva, acoplada a um microscópio eletrônico de varredura <sup>32</sup>.

Esse conjunto de equipamentos nos permite tanto identificar as fases presentes (análise qualitativa) como determinar com boa precisão a composição química (análise quantitativa). Uma outra vantagem é a possibilidade de fazer um levantamento exato da distribuição, forma e tamanho das fases minerais presentes devido à alta sensibilidade e profundidade de foco do microscópio eletrônico.

As principais características da microsonda eletrônica utilizada no trabalho são:

- Modelo..... EG & G ORTEC
- Tipo..... Energia dispersiva
- Corrente do filamento..... 10 a 50 mA
- Tensão de aceleração dos elétrons. 05 a 30 KV
- Detectores..... Si (Li)
- Diâmetro mínimo do feixe..... 0,7  $\mu\text{m}$
- Imagens de..... corrente absorvida  
elétrons secundários
- Magnificação de imagem eletrônica. 10 a 200 000 X

Para o estudo de identificação das fases presentes utilizaram-se aquelas amostras preparadas no estudo e otimização do procedimento do desbaste e polimento, cujas microestruturas são mostradas na figura 5 (página 31), oriundas dos lotes 1 e 2.

O objetivo desta análise de fases foi a identificação dos macerais predominantemente presentes na camada barro branco.

Convém salientar que essas amostras não representam um perfil contínuo de alto a baixo, mas foram tomadas aleatoriamente.

Os resultados da análise microquímica se encontram na tabela IV, sendo que os diagramas e as fotos das regiões analisadas são mostradas nas figuras 8 a 10.

### 3.5 - TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE PIRITA

#### 3.5.1 - Pirita Macroscópica

Como foi visto no capítulo II, página 21, as partículas de pirita com diâmetro superior a 600  $\mu$ m, portanto, de natureza macroscópica, devido ao tamanho e principalmente ao peso, são facilmente separáveis da matéria carbonosa. Por isso, deu-se menor ênfase ao estudo dessas partículas. No entanto, para facilitar as análises de distribuição através de microscopia partiu-se da análise de aglomerações macroscópicas de pirita.

Para obter-se melhores esclarecimentos sobre a constituição da amostra, fez-se uma análise qualitativa na microsonda. Através de fotos tiradas em microscópio eletrônico, verificaram-se as principais formas estruturais resultantes da formação de macropartículas de pirita.

Um exemplo da forma arredondada (mamilar) encontra-se na figura 11a. A figura 11b mostra o aspecto estriado resultante de uma fratura, conforme citou-se na revisão bibliográfica

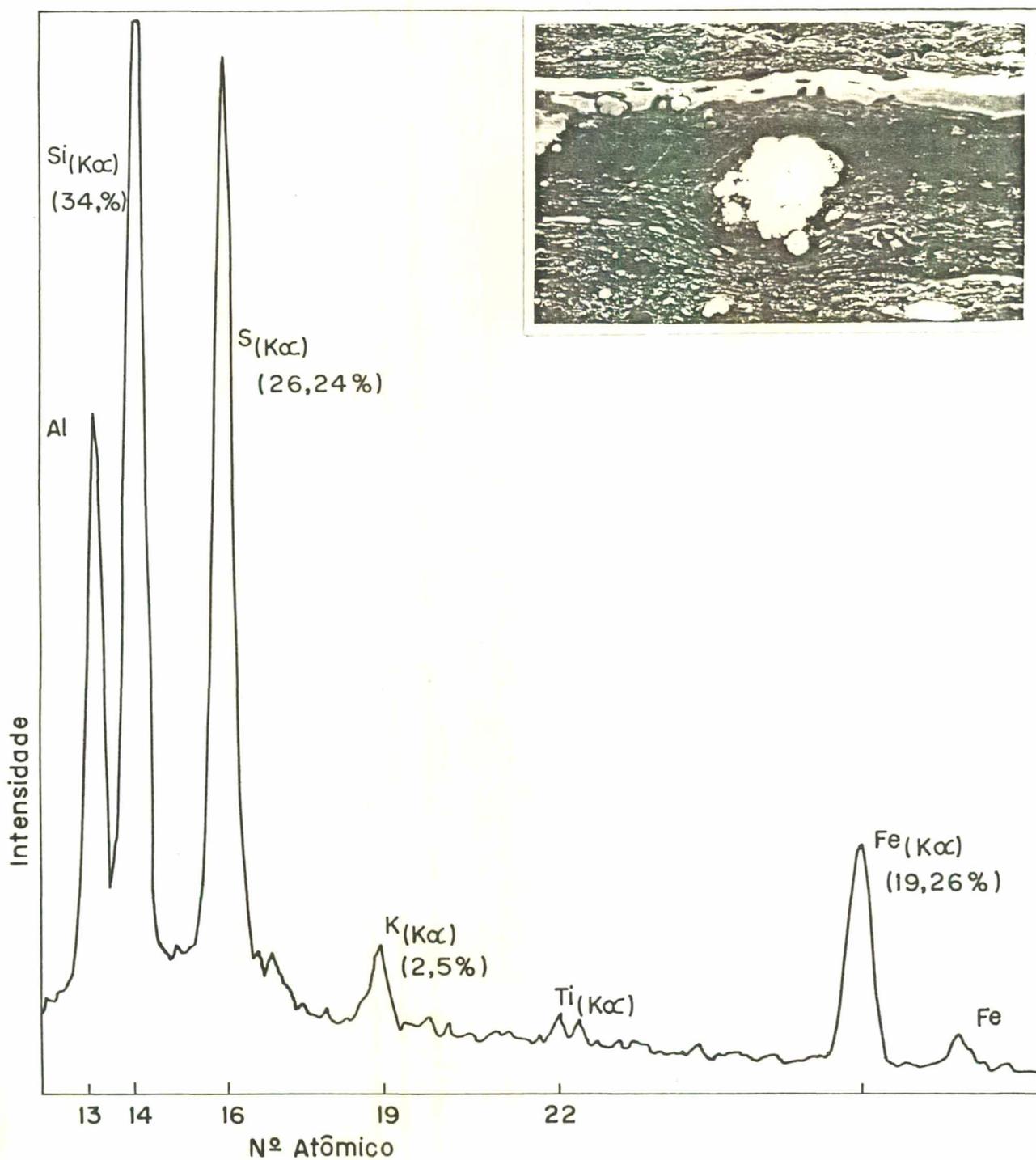


FIGURA 8 - Espectrograma e micrografia de região com incrustação de pirita. Varredura perpendicular na região central da micrografia. Aumento: 125 vezes.

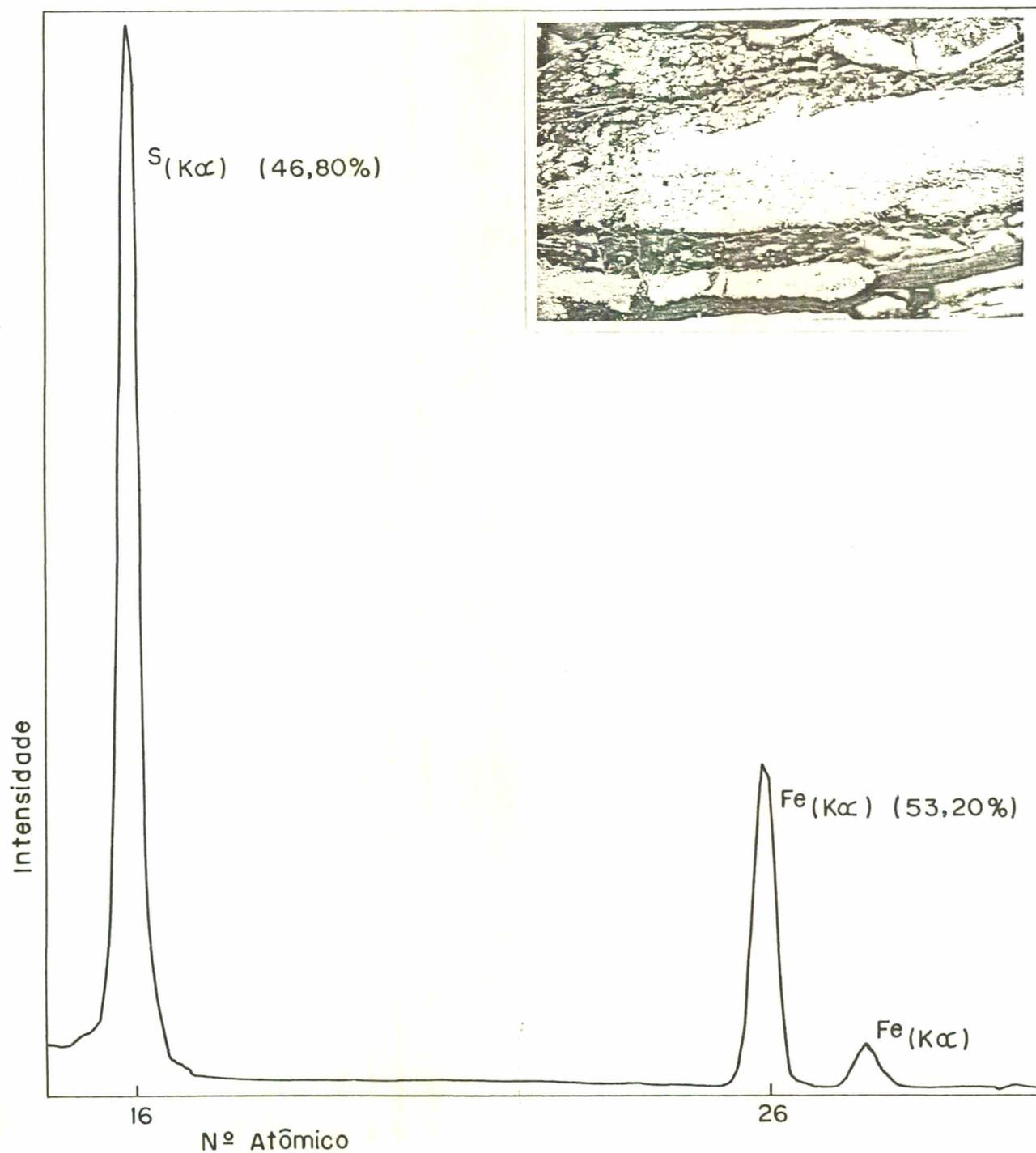


FIGURA 9 - Espectrograma e micrografia de região monofásica de pirita. Varredura horizontal na região central da micrografia. Aumento: 125 vezes.

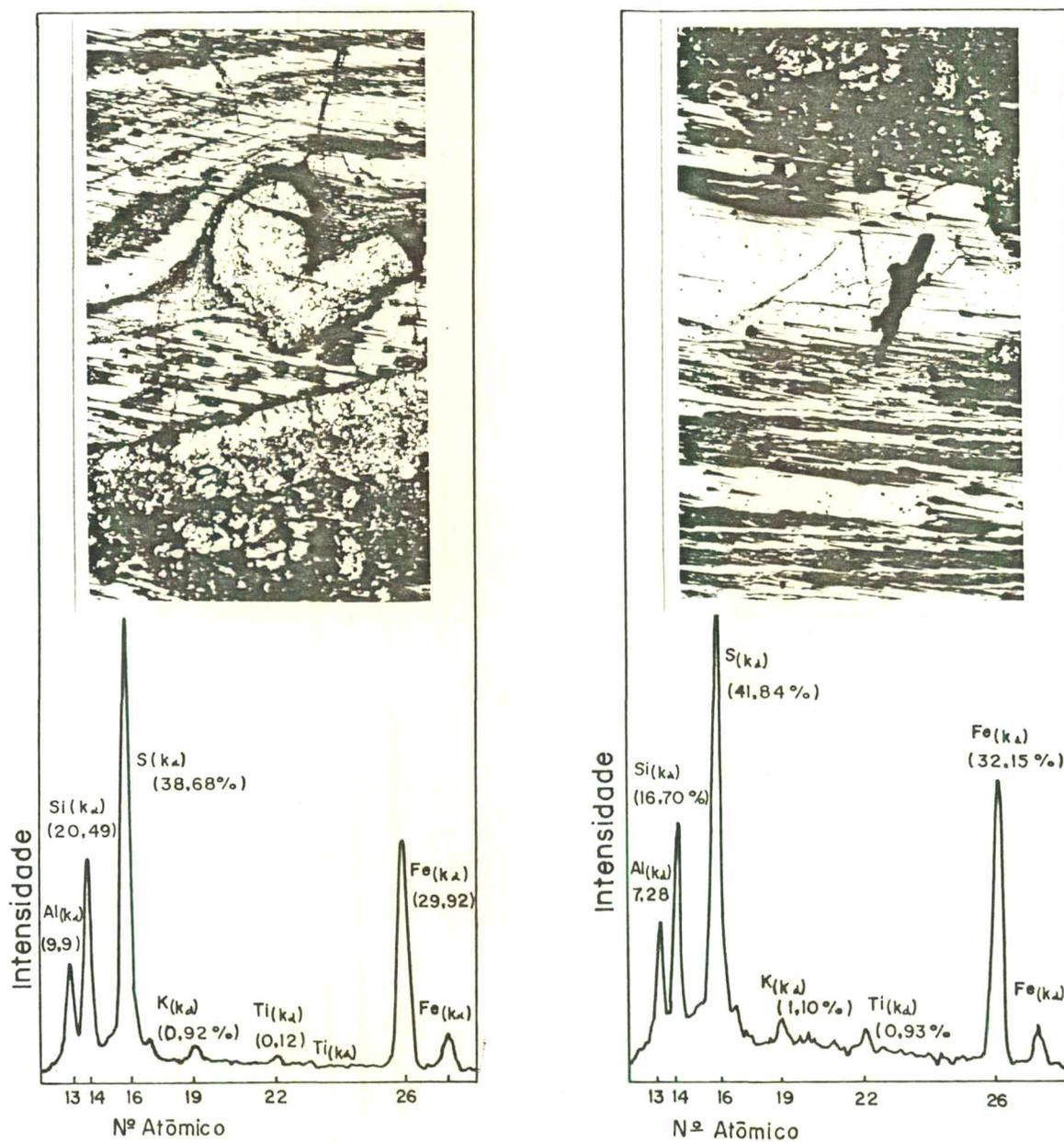


FIGURA 10 - Espectrogramas e micrografias de regiões polifásicas da camada Barro Branco. Varredura perpendicular às subcamadas (região central da micrografia). Aumento: 125 vezes.

(página 13). Na figura 11 podem ser vistos aglomerações com aspectos variáveis e a geometria do cristal eudral.

Uma outra forma de pirita compacta que raramente aparece nos carvões catarinenses é mostrada na figura 11d. Nesta não se observa a geometria dos cristais macroscopicamente.

### 3.5.2 - Análise Microestrutural da Pirita

Como se observa nas diversas micrografias (fotos) apresentadas no capítulo III, página 31, a pirita está distribuída no carvão sob diversas formas e tamanhos. O diâmetro das micropartículas, que está relacionado diretamente com a morfologia, apresenta variações marcantes de uma região para outra. O diâmetro das partículas esféricas e monocristais de pirita normalmente não chega a 30  $\mu\text{m}$ . No entanto, o diâmetro das aglomerações maciças de pirita ultrapassa 100  $\mu\text{m}$ .

A figura 12 mostra as formas e tamanhos de partículas de pirita encontradas em diversas regiões da sub-camada de maior espessura do veio barro branco.

Em análises através de microscopia óptica e eletrônica observou-se que as micropartículas disseminadas em forma de monocristais, são mais abundantes com diâmetros menores que 10  $\mu\text{m}$ . A figura 12a mostra aglomerações interligadas por grande quantidade dessas micropartículas.

As aglomerações esféricas formadas pela reunião de micropartículas (framboidal) estão numa faixa de tamanho intermediário entre os monocristais e as formas maciças. Nas aglomerações o diâmetro pode variar de um mínimo de 10  $\mu\text{m}$  a um máximo de

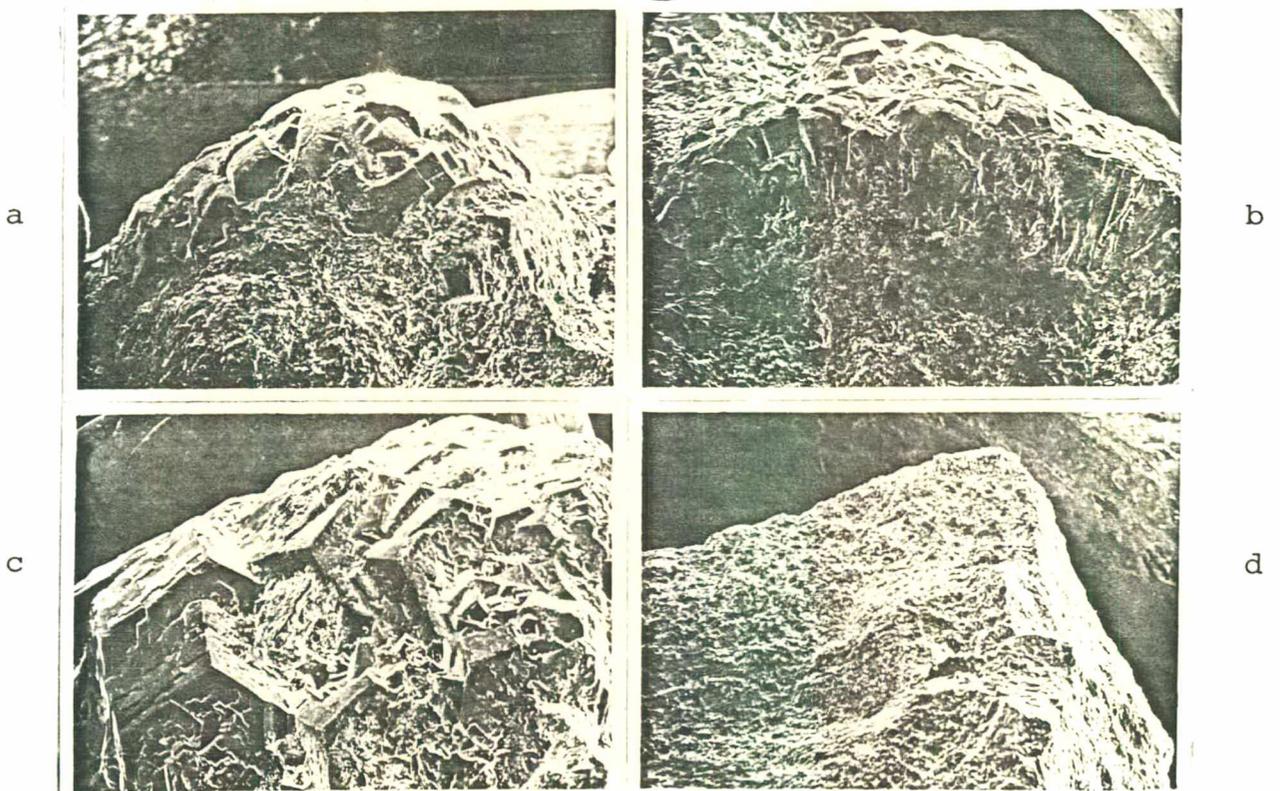


FIGURA 11 - Fotos de diferentes formas de macropartículas de pi  
rita. Microscópio eletrônico. Aumento: 24 vezes.

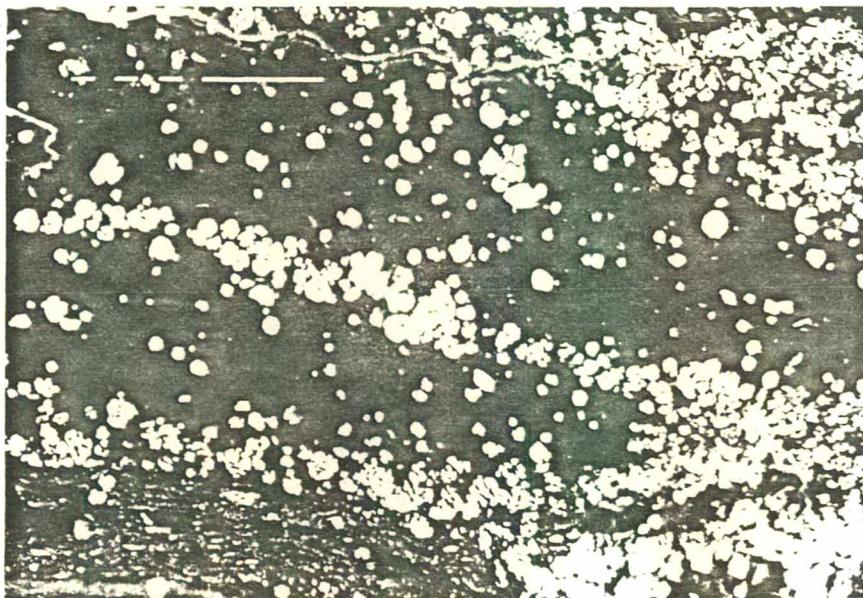


FIGURA 12a - Micrografias de formas mais comuns de aglomerações de partículas de pirita na camada Barro Branco .  
Aumento: 400 vezes .

60  $\mu\text{m}$ . Na figura 12b pode-se obter este tipo de variação.

As partículas formadas por compactação (pirita policristalina) são raramente encontradas em micro-regiões e nestas seus diâmetros são maiores que 60  $\mu\text{m}$ , podendo chegar aproximadamente a 175  $\mu\text{m}$ . A figura 12c representa uma região com partículas nessa faixa de diâmetro.

Observou-se também que numa mesma amostra representada por um região de  $\pm 1 \text{ cm}^2$  podem ser encontrados os três tipos de ocorrência descritos acima.

A figura 13a apresenta três regiões, nas quais se encontram partículas de diversas formas e tamanhos, tanto aglomeradas como isoladas, formando veios descontínuos paralelos à estratificação.

Na região superior as partículas estão agrupadas formando um veio de fácil identificação, mas com espessura irregular. Em determinados locais o veio vai se afinando e voltando à espessura inicial interrompendo-se em forma de ponta. Nesse conjunto algumas partículas se encontram agrupadas, formando massas com diâmetro em torno de 12  $\mu\text{m}$  e de forma irregular. Outras formam nódulos quase esféricos interligados por micropartículas.

Na região central observa-se uma colônica de pirita framboidal também interligada por micropartículas.

Nesta as partículas também formam veios descontínuos.

Na região inferior o veio formado é idêntico aos anteriores apresentando uma espessura intermediária.

Toda amostra está contaminada por micropartículas que se encontram distribuídas irregularmente. As partículas com diâ

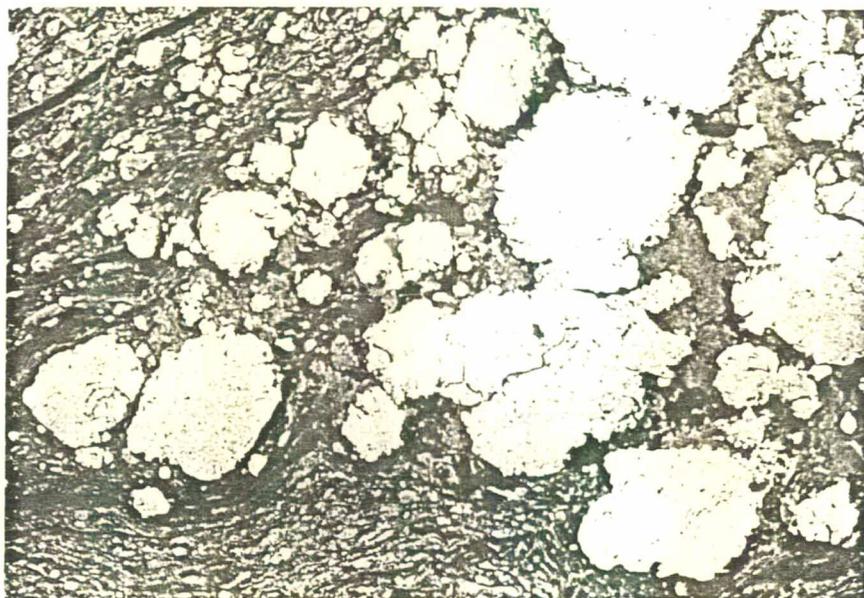


FIGURA 12b - Micrografias de formas mais comuns de aglomerações de partículas de pirita na camada Barro Branco. Aumento: 400 vezes.

metro inferior a 3  $\mu\text{m}$  são mais abundantes que as outras.

Toda a região da amostra apresenta aspecto fibroso característico da própria constituição original do carvão.

A pirita encontra-se associada com outros tipos de minerais sendo que nas amostras analisadas observou-se com maior frequência partículas de piritas de forma esférica preenchendo cavidades existentes no quartzo. Esse tipo de associação pode ser visto na figura 13b, onde as aglomerações esféricas de partículas framboidais são bem visíveis.

### 3.6 - ANÁLISE MICROQUÍMICA DAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DO PERFIL DA CAMADA BARRO BRANCO

As amostras utilizadas nesta análise são aquelas apresentadas na figura 7, página 42.

Com auxílio do conjunto microsonda e microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram varridas perpendicularmente ao veio. As regiões polifásicas, isto é, aquelas que apresentam fases orgânica e mineral foram tomadas como representativas de cada amostra preparada. Essas foram submetidas à análise quantitativa dos elementos constituintes das fases. Algumas dessas regiões polifásicas estão representadas por espectro-diagramas bem como por fotos da região analisada as quais são mostradas nas figuras 14 a 18, sendo que os resultados das análises quantitativas são apresentados na tabela IV.

Para distinguir a fase orgânica (maceral) da fase mineral determinou-se a composição química da região através de análise qualitativa.

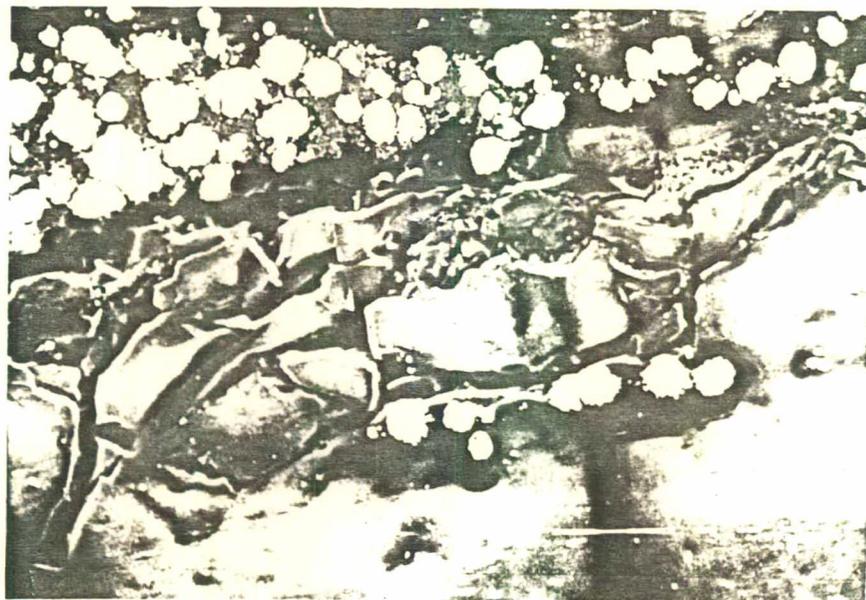


FIGURA 13a - Micrografia de pirita framboidal preenchendo cavidades existentes no quartzo e vitrinite. Microscópio eletrônico. Aumento: 400 vezes.

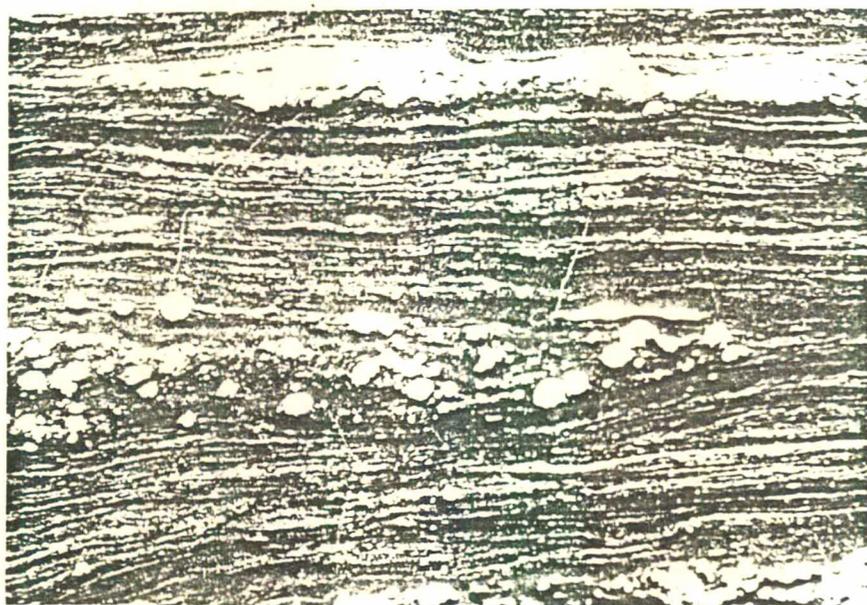


FIGURA 13b - Micrografia de região com veios de pirita característicos da formação das partículas.

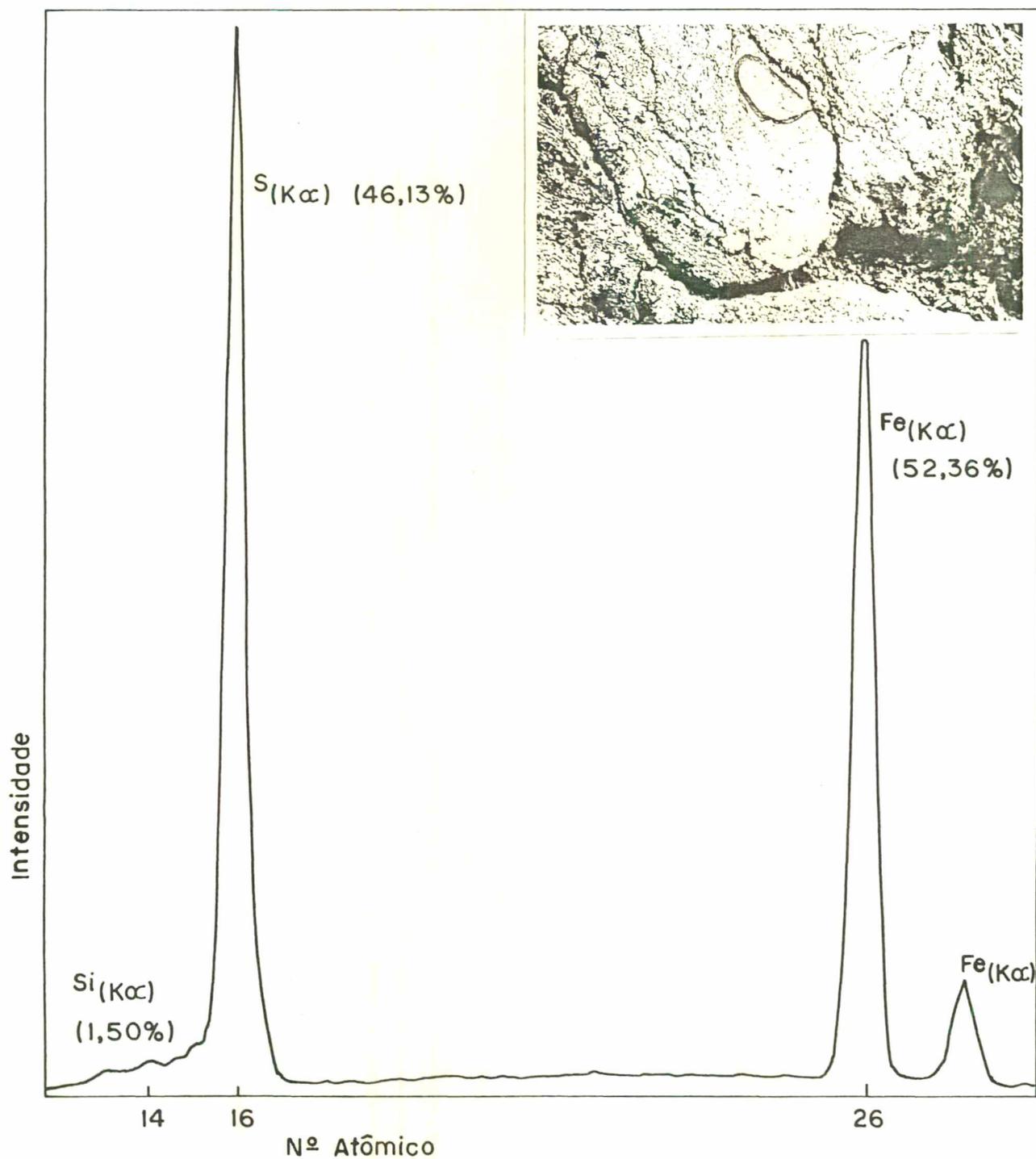


FIGURA 14 - Análise microquímica na região central da micrografia. Aumento: 400 vezes.

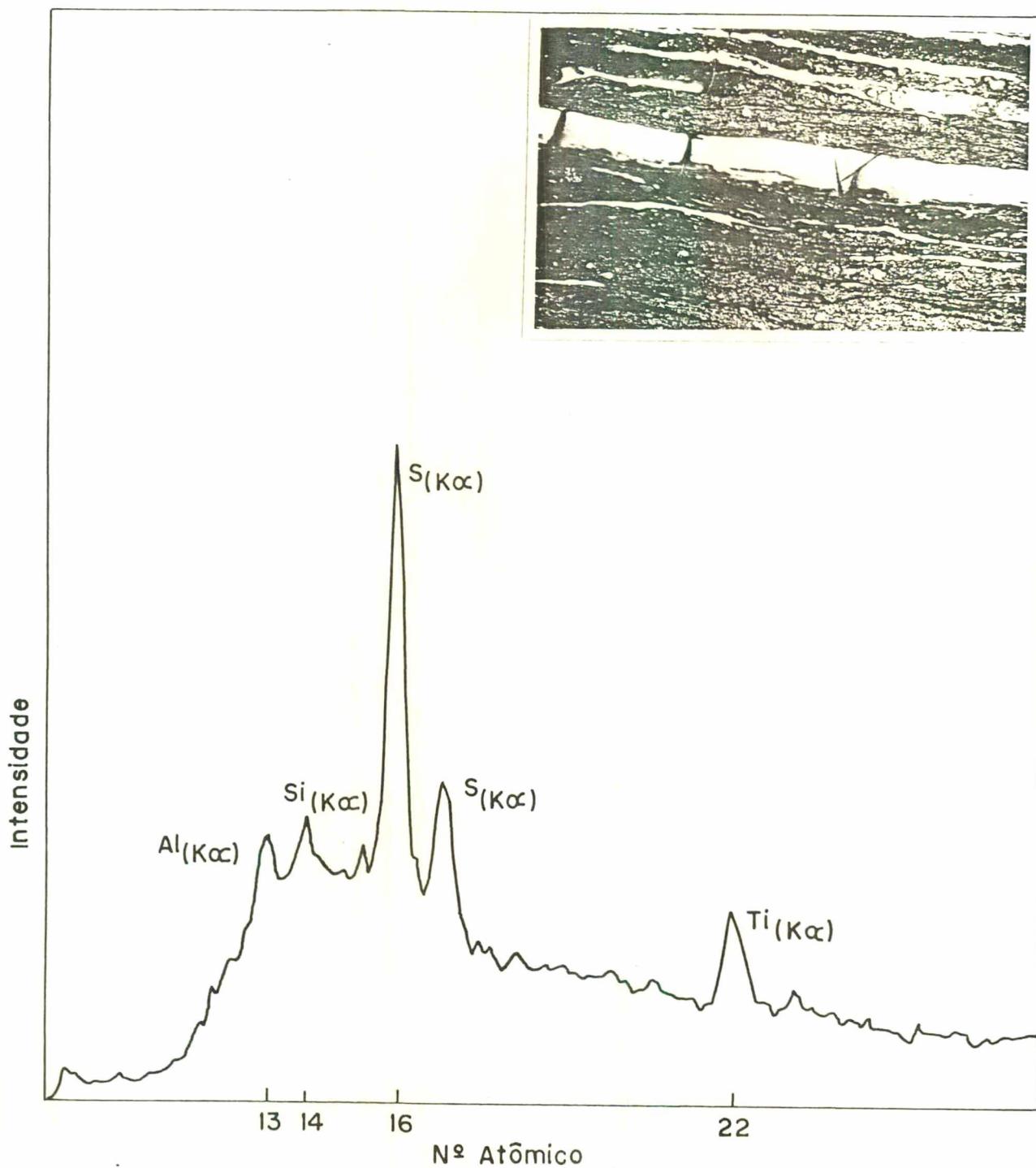


FIGURA 15 - Análise microquímica em região com veio de vitrinite. Varredura horizontal na região central da micrografia. Aumento: 125 vezes.

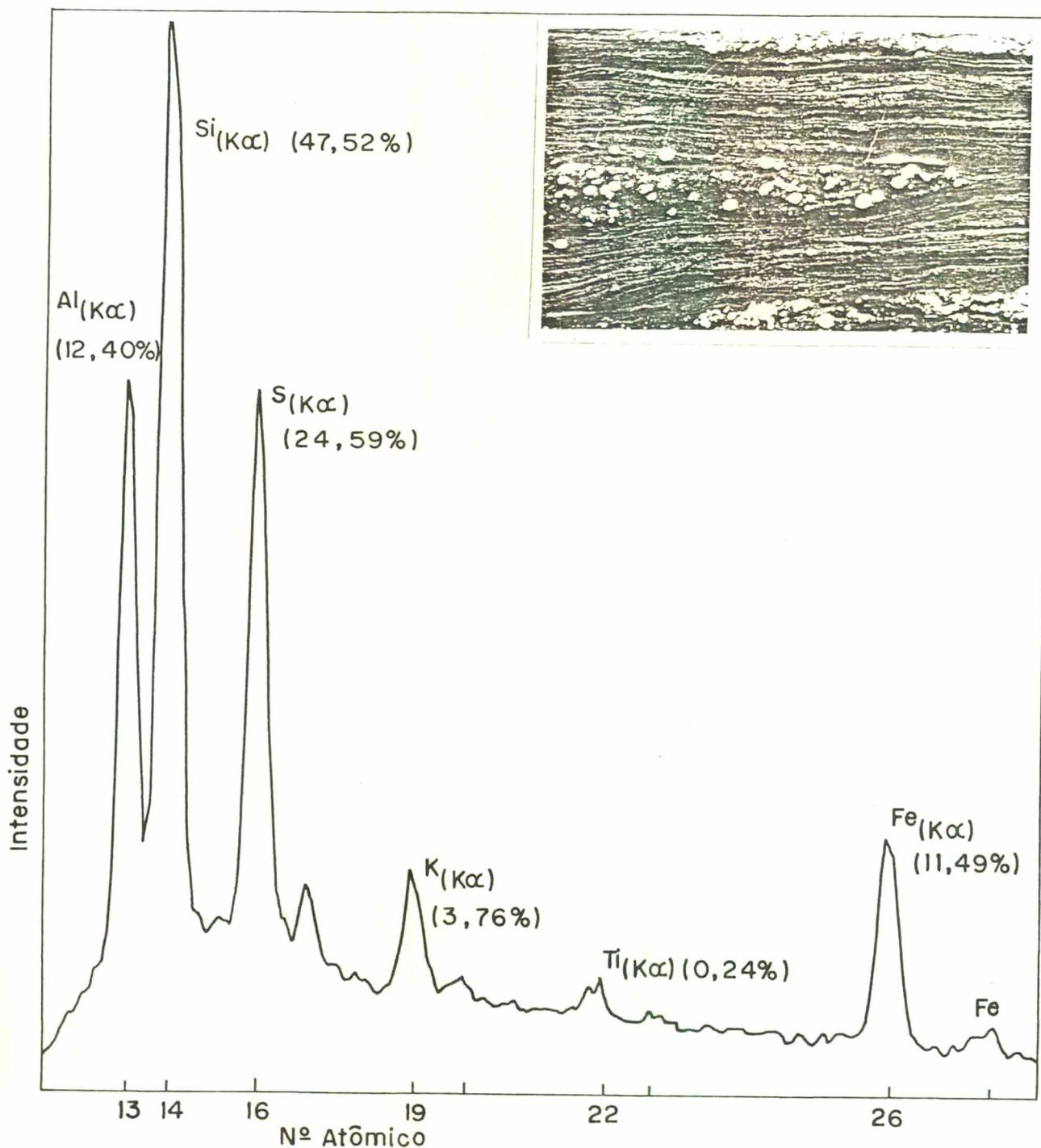


FIGURA 16 - Análise microquímica. Varredura perpendicular às subcamadas. Aumento: 125 vezes.

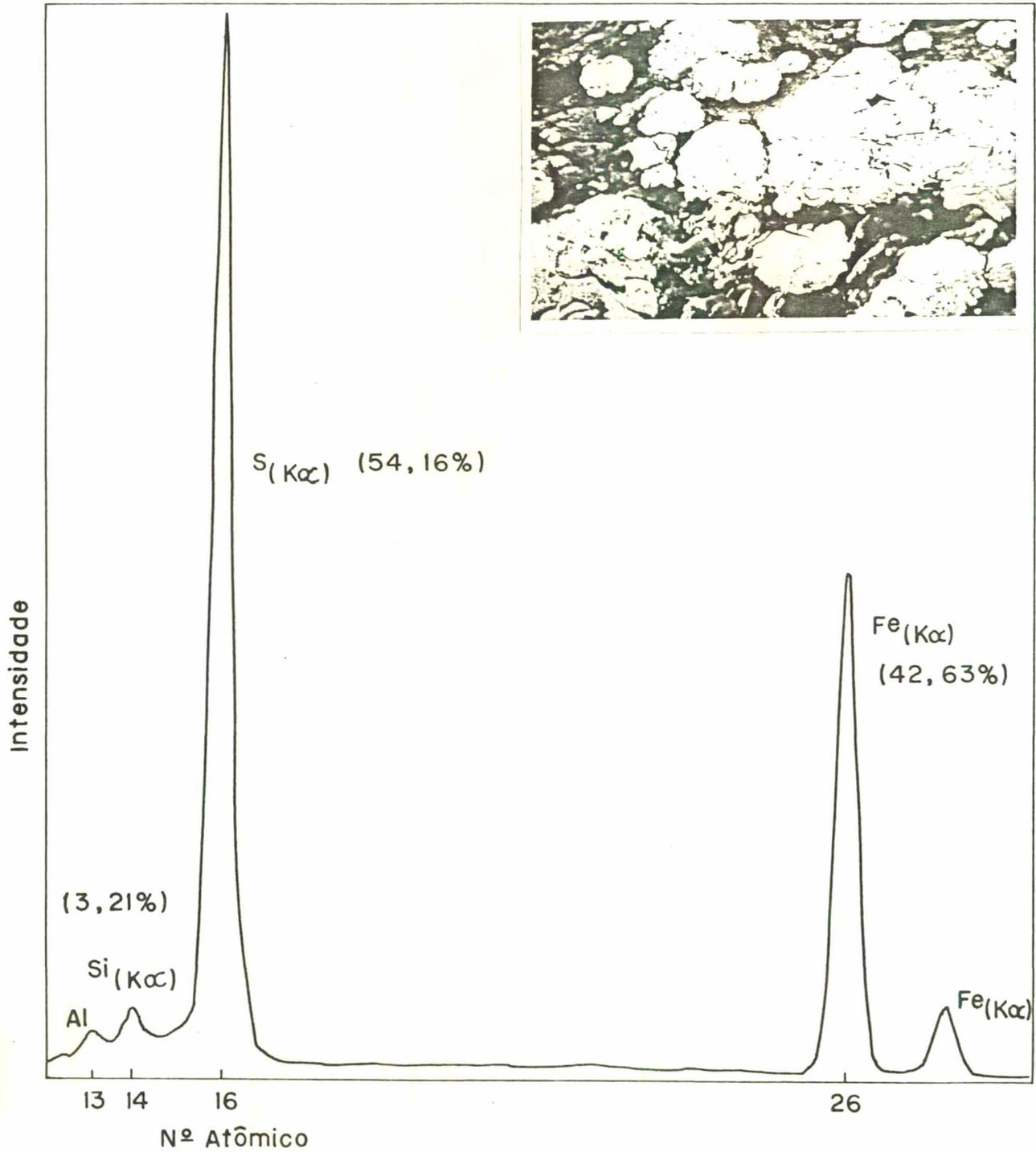


FIGURA 17 - Análise microquímica. Varredura horizontal na região central da micrografia. Aumento: 400 vezes.

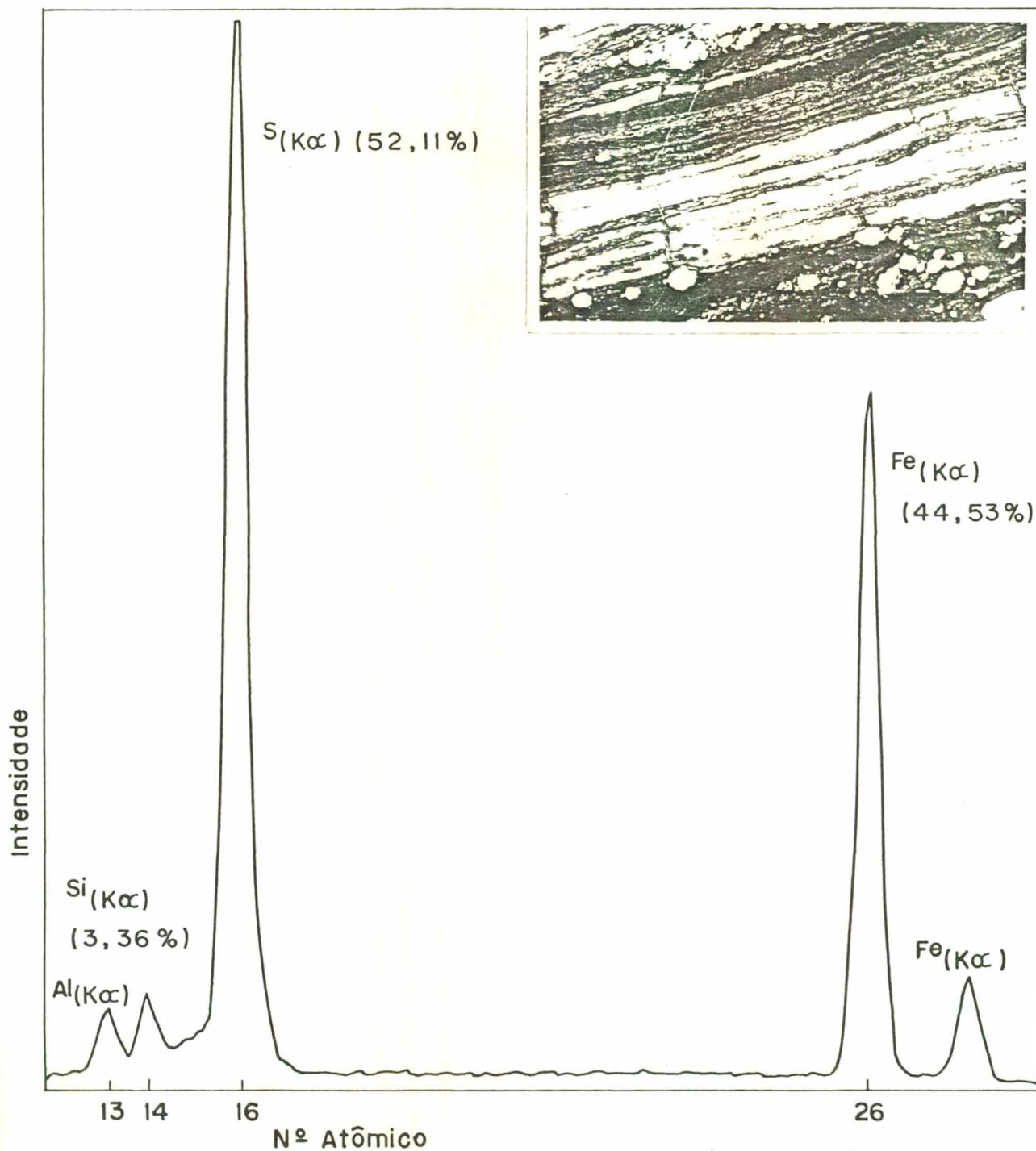


FIGURA 18 - Análise microquímica. Varredura em diagonal da esquerda para direita passando pela região central da micrografia. Aumento: 400 vezes.

As regiões com predominância de mineral (pirita) foram submetidas à análise quantitativa, sendo que algumas foram fotografadas e utilizadas para a determinação do teor e distribuição de pirita.

A distribuição de pirita é muito frequente em forma de veios paralelos a veios de vitrinita com frequentes "trincas" entre a fase mineral e a fase orgânica. No entanto, há casos em que a pirita aparece com diâmetro menor que 10  $\mu\text{m}$  preenchendo cavidades celulares da madeira em campo de fusinita. Como o carvão catarinense apresenta poucas fases de macerais bem definidas é muito comum encontrar regiões polifásicas (denominadas organo-mineral) onde uma mistura de macerais (matéria carbonosa) forma uma espécie de capa sobre a pirita deixando-a quase invisível por microscopia óptica. Devido a isso utilizou-se microscopia eletrônica para determinação do teor, tamanho de partícula e distribuição das partículas de pirita.

Observou-se também que partículas de pirita apresentam inclusões de carvão as quais não são eliminadas com o desbaste e polimento. Isto foi observado em partículas reduzidas a pó e embutidas após a separação da fase orgânica pelo método de diferença de peso (densidade).

O teor da pirita foi determinado pelo método de análise linear para o qual se tomou uma série de fotografias afim de qua a medida fosse efetuada em uma área estatisticamente representativa <sup>32</sup>. As fotos representam o perfil de alto a baixo da camada barro branco.

Para a determinação da distribuição de tamanho de partículas foi medido o diâmetro (em apenas uma direção) de aproxima

madamente 3000 partículas.

O teor de pirita nas amostras da camada barro branco analisada é 29 %.

Como varia a percentagem de pirita ao longo da profundidade do veio pode ser visto na figura 19.

A concentração de ocorrência de pirita é completamente irregular ao longo da profundidade.

O diâmetro médio das partículas é 12,8  $\mu\text{m}$ .

A distribuição do tamanho de partícula de toda a região analisada está representada na figura 20. Verifica-se que o maior número de partículas apresenta tamanho de 10  $\mu\text{m}$ .

A distribuição de tamanho em três micro-regiões situadas em diferentes profundidades no veio é mostrada na figura 21.

Observa-se que as curvas são semelhantes, o que mostra a representatividade das análises mesmo com um menor número de partículas.

Considerando-se as partículas esféricas de pirita pode-se determinar a distribuição do tamanho de partícula em relação à massa ou peso, resultado que deve em princípio coincidir aproximadamente com uma análise de distribuição por peneiramento.

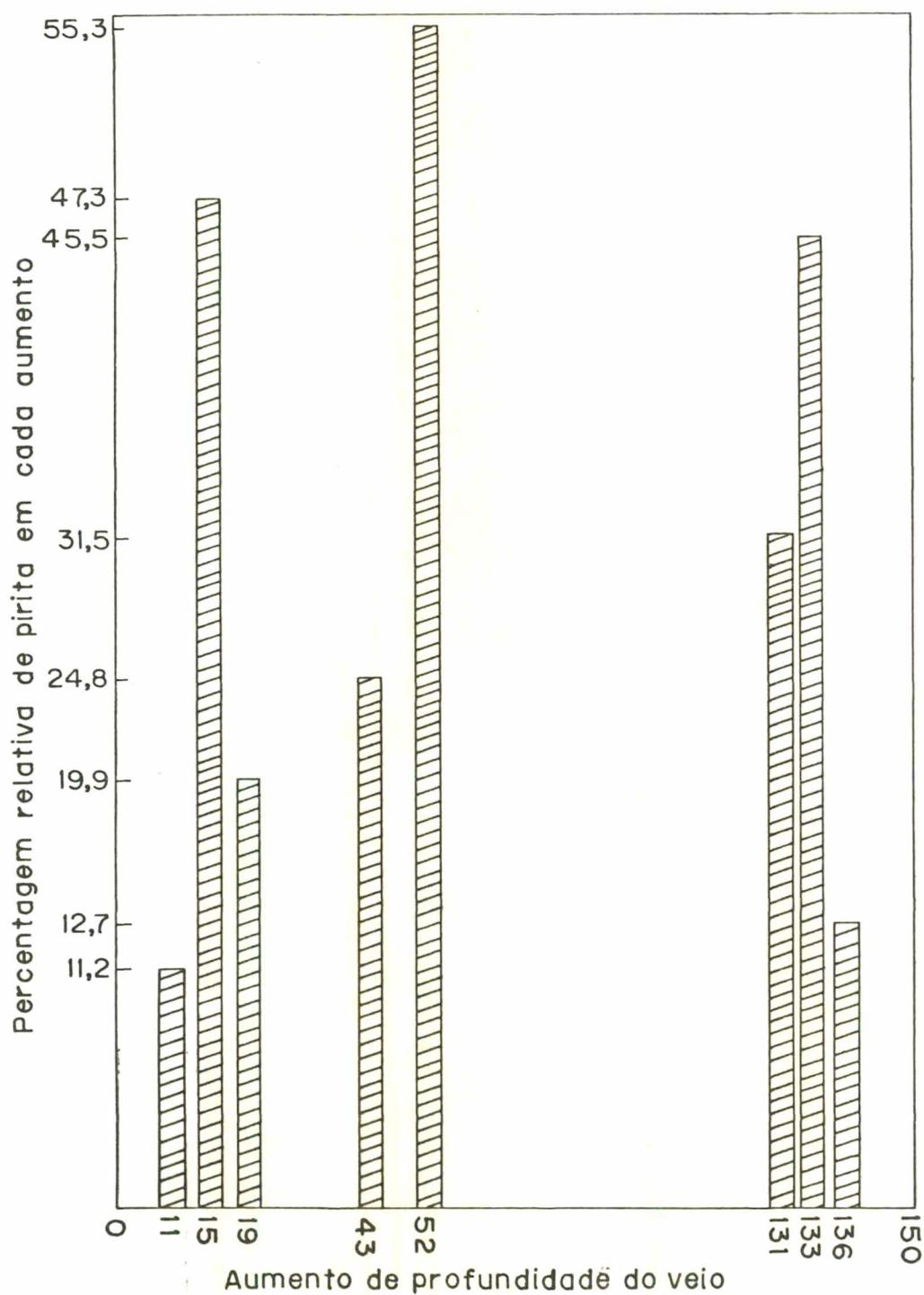


Figura 19 - Distribuição total de pirita.

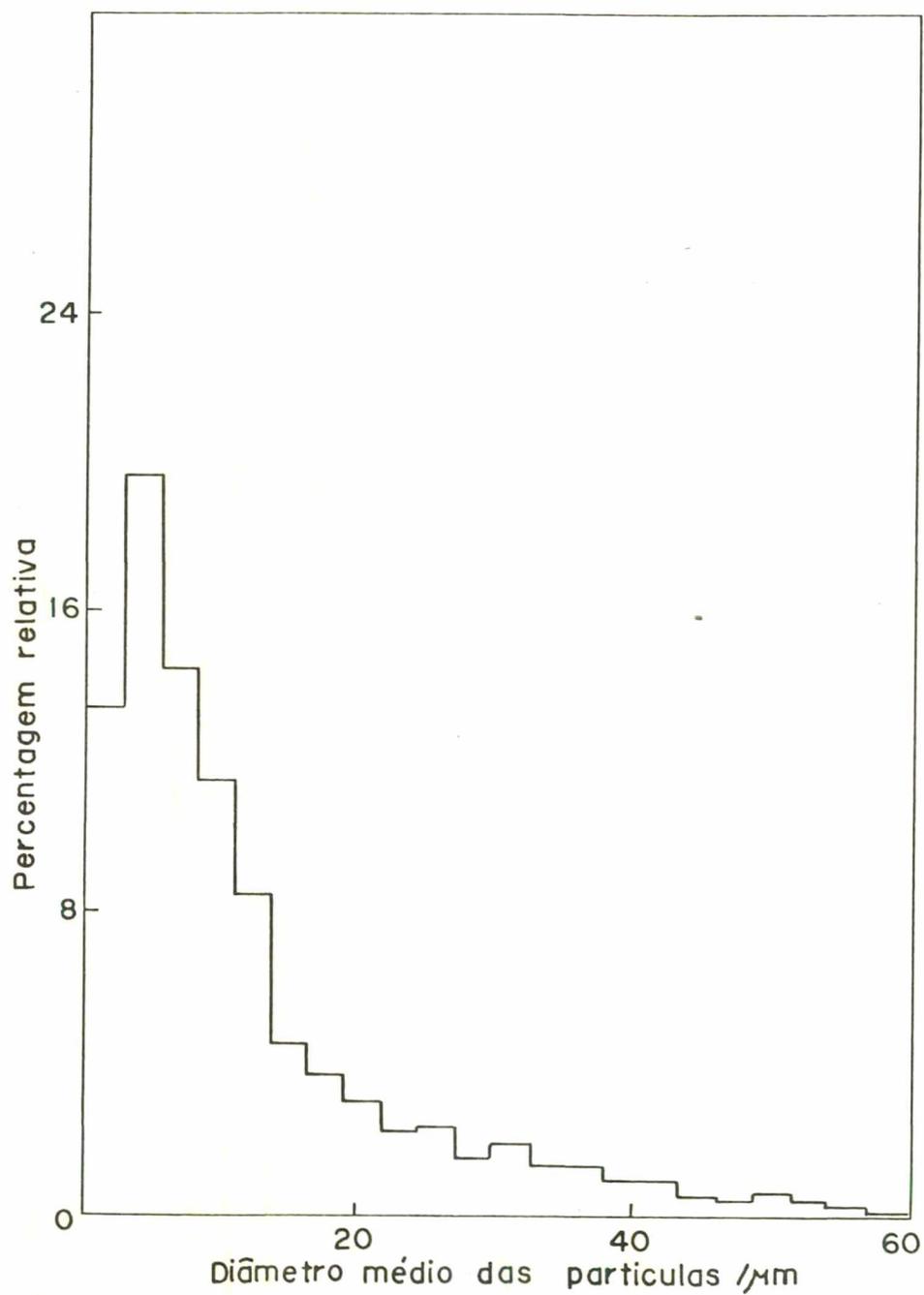
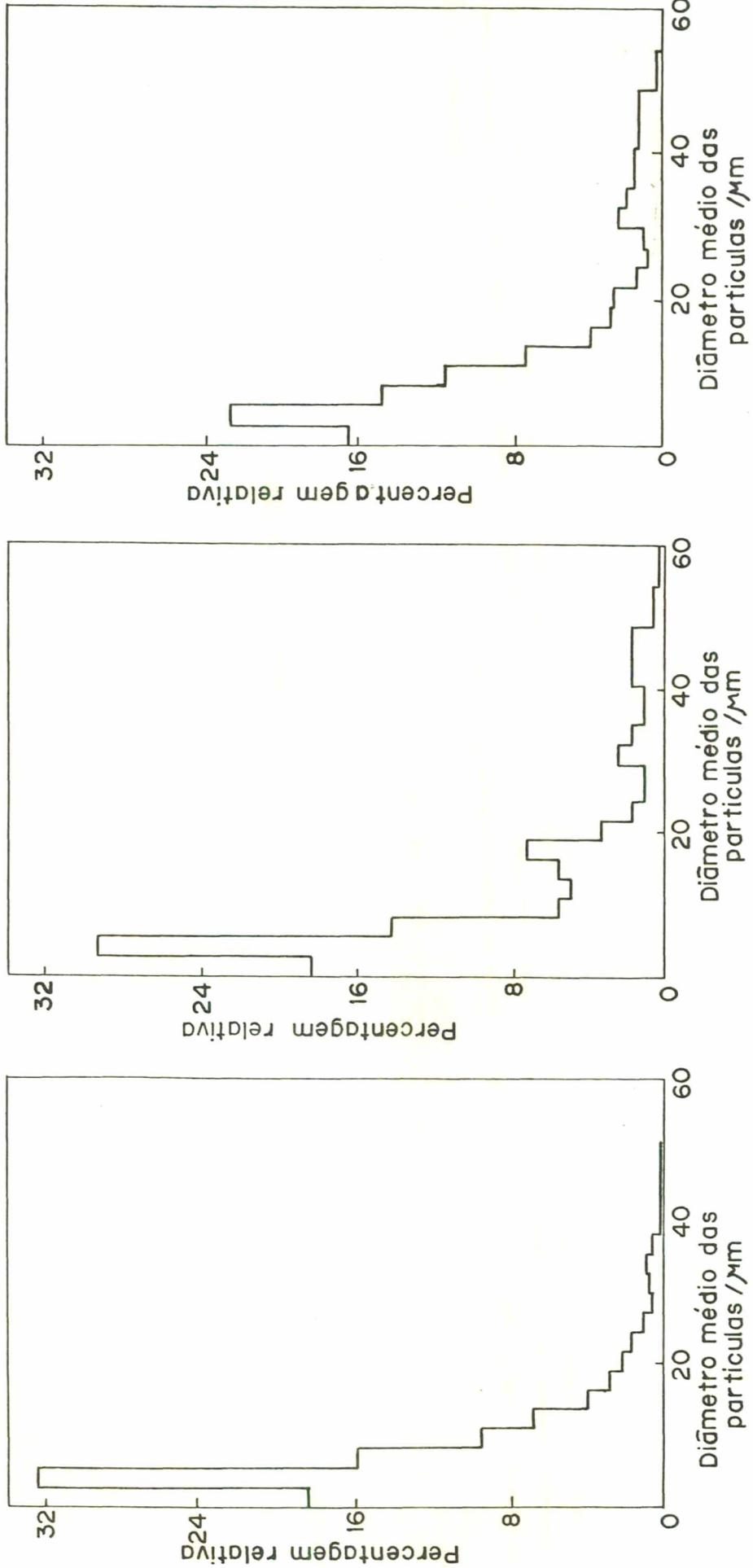


Figura 20 - Distribuição total do tamanho das partículas de pirita.

Figura 21 Distribuição de tamanho das partículas em três mi-  
cro-regiões.



#### I V - D I S C U S S Ã O D O S R E S U L T A D O S

Devido ao elevado teor mineral (quartzo e pirita) e a presença de veios de vitrinita, ambos friáveis, o carvão catarinense não se adapta ao embutimento com resina tipo baquelite derretida e sob pressão. No entanto, o embutimento com resina líquida tipo polyester, apresenta bons resultados, pois além de não alterar a estrutura original do carvão, permite confeccionar corpos de prova (briquetes) de acordo com os moldes desejados.

Como pode ser visto nas figuras 4 e 5 referentes ao capítulo III, o polimento depende fundamentalmente do material de polimento e do manuseio das amostras durante a operação.

Nas amostras polidas para análise microestrutural e de distribuição mineral, o polimento efetuado com suspensão de óxido de cromo  $1 \mu\text{m}$ , seguido de alumina de granulometrias sucessivamente  $0,1$  e  $0,06 \mu\text{m}$ , mostrou-se bastante eficiente.

A pasta de diamante não apresenta resultados satisfatórios na etapa de polimento do carvão, no entanto, seu uso na preparação de amostras para análise microquímica é de fundamental importância, pois, com os outros produtos de polimento, pode haver infiltração de elementos estranhos, não existentes na constituição original do carvão. Isso é consequência da heterogeneidade da microestrutura (Figura 4) e da acentuada variação das propriedades mecânicas entre as fases mineral e orgânica do mesmo. Devido à alta dureza o diamante arranca as partículas de pirita carregando-as para regiões macerais adjacentes.

Além de causar riscos indesejáveis na superfície polida, parte dessas partículas arrancadas aderem às regiões de bai

xa dureza, enquanto outras se infiltram nas trincas existentes na estrutura original do carvão. Isso pode alterar os resultados de teor e distribuição do tamanho das partículas de pirita.

Na análise microestrutural, através de microscopia óptica, obtiveram-se os conhecimentos prévios sobre a localização das fases mineral e orgânica existentes na amostra. Tanto nas a mostras tomadas aleatoriamente como nas representativas da cama da barro branco, observou-se que as fases macerais não se apresentam bem definidas.

Dentre as fases observadas, a fase vitrinita é a de mais fácil identificação, pois apesar de apresentar-se em forma de veios finos e descontínuos, pode ser medida sem grandes dificuldades.

As outras fases como exinita e inertinita dificilmente aparecem isoladas, o que torna difícil sua identificação e sua análise quantitativa.

Embora não se tenha analisado quantitativamente as fases macerais, pode-se dizer que o carvão estudado apresenta quantidade apreciável de regiões opacas (fusênio), normalmente com grande quantidade de ganga finamente dispersa. Essas não podem ser removidas por britagem ou moagem. Neste caso o carvão é de baixa flotabilidade, pois, segundo Brown e Horsley <sup>34</sup> a flotabilidade natural dos macrolitotipos do carvão cresce na seguinte ordem: fusênio, durênio, clarênio e vitrênio, podendo variar em função da quantidade de matéria mineral associada.

As concentrações médias dos elementos obtidas por análises feitas variam de um local para outro, sendo que em todas

análises as concentrações de ferro e enxofre aumentam de acordo com o decréscimo de silício, tendo em vista a quantidade elevada de argila. Isto pode ser observado na tabela IV.

Na figura 22 pode ser vista a eficiência do microscópio eletrônico na profundidade de foco comparada ao microscópio óptico.

Como as partículas de pirita apresentam-se normalmente "esfaceladas", as fotos em microscópio óptico não proporcionam condições favoráveis para as determinações do tamanho das partículas. O aspecto da irregularidade na superfície das partículas de pirita pode ser visto na figura 23d tirada com aumento de 400 vezes.

As variações no teor de pirita em relação à profundidade do veio não é exclusivo dos carvões catarinenses. Essa mesma irregularidade pode ser observada em análises efetuadas com amostras de carvões estrangeiros, conforme diagrama apresentado na figura 23.

A grande quantidade de pirita com tamanho de partícula muito pequeno ( $\bar{d} = 12,8 \mu\text{m}$ ) dificulta os métodos convencionais de beneficiamento, pois esses são apropriados para a separação de partículas com diâmetro superior a 0,5 mm ( $> 500 \mu\text{m}$ ).

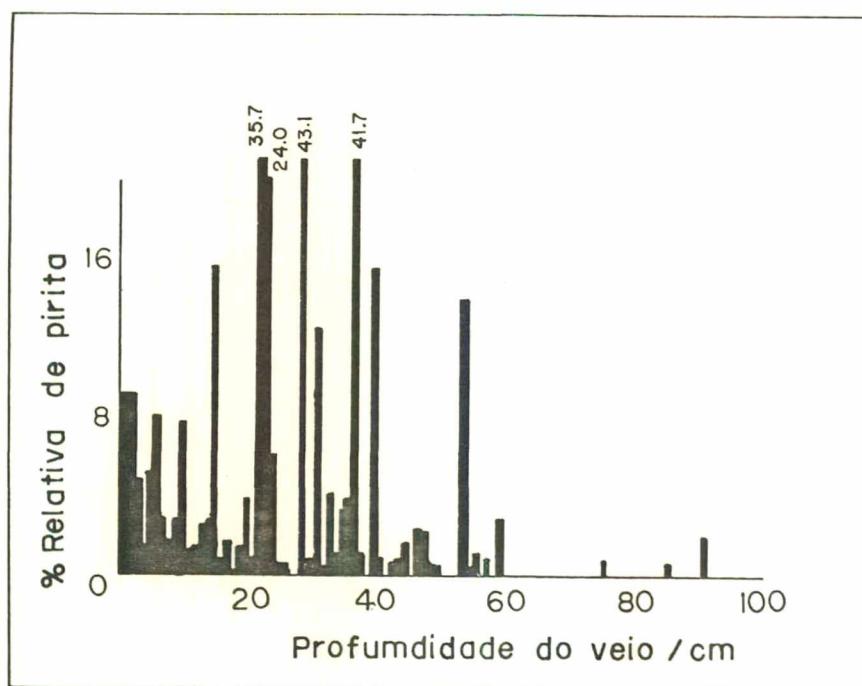


FIGURA 22 - Distribuição total de partículas de pirita com aumento da profundidade do veio. Mina Lovília U.S.A. (Referência 35)

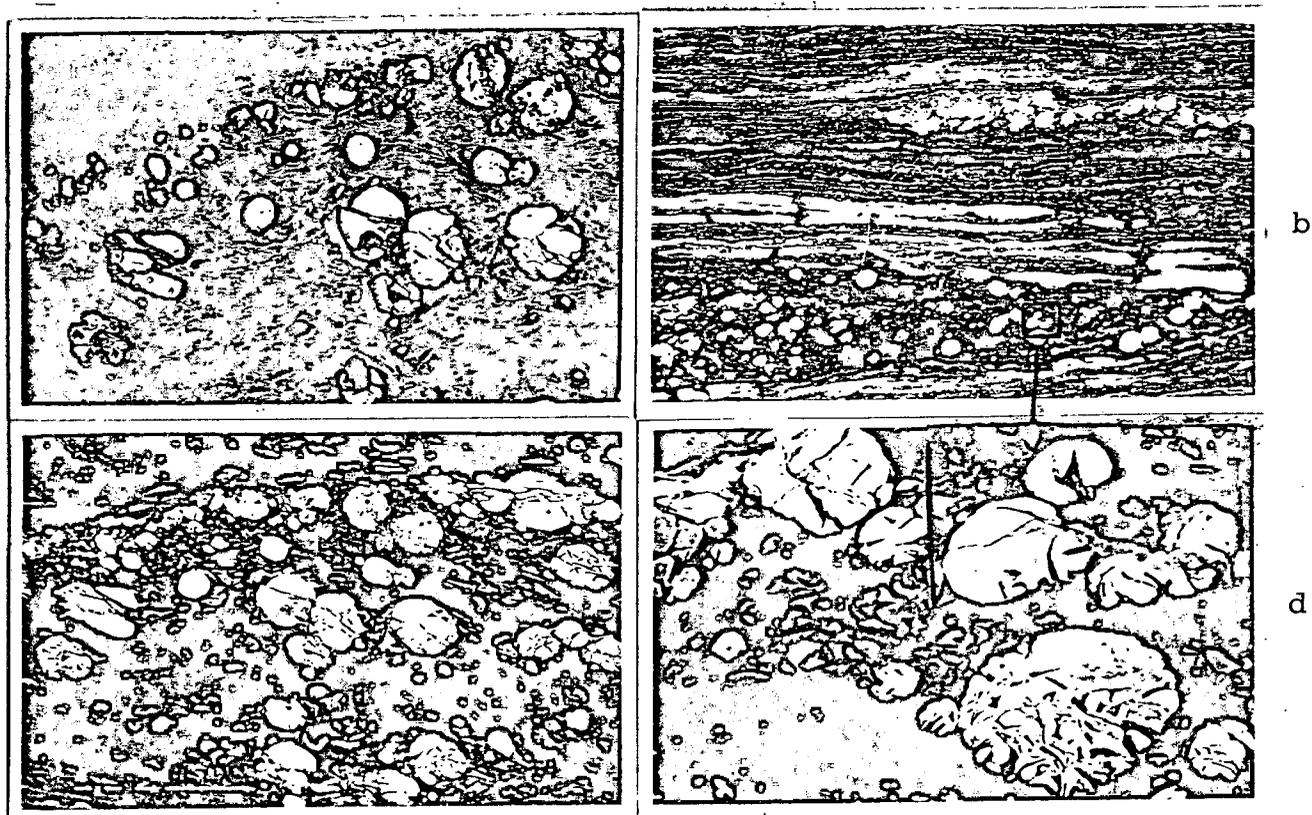


FIGURA 23 - Micrografias de formas de distribuição de micropartículas de pirita inclusas no microlitótipo. a) Foto tirada em microscópio óptico; b, c e d) foto tirada em microscópio eletrônico de varredura. Aumentos: fotos a, b e c (125 vezes) e d (400 vezes).

## V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Através da metodologia utilizada no embutimento, desbaste e polimento de amostras, pode-se alcançar resultados satisfatórios, tanto em análises por microscopia óptica e eletrônica, como na distribuição mineral por estereologia.

As fases macerais, embora de difícil medição no carvão "in situ", podem ser determinadas através de estereologia, desde que se consiga em polimento de ótima qualidade.

O carvão catarinense apresenta grande quantidade de argila associada à pirita, identificada através das concentrações elevadas de alumínio e silício encontradas nas análises.

As micropartículas de pirita ( $\bar{d} = 10 \mu\text{m}$ ) encontram-se disseminadas por toda matéria carbonosa, sendo que os teores mais baixos se encontram em fases com predominância de vitrinita.

As partículas de pirita com diâmetro maior que  $10 \mu\text{m}$  normalmente formam veios paralelos à estratificação.

A reunião de partículas framboidais não é muito comum no carvão forro.

O tamanho médio das partículas encontrado é de  $12,8 \mu\text{m}$  sendo que o maior percentual de partículas apresentam diâmetro médio em torno de  $5 \mu\text{m}$ .

A determinação da quantidade de pirita por processos microscópios é dificultada devido à irregularidade na distribuição desta fase. Não se consegue obter áreas representativas quanto à percentagem de pirita no veio barro branco. A distribui

ção percentual é totalmente irregular ao longo de todo o veio , devido à distribuição heterogênea dos macerais.

Sugere-se finalmente, que sejam feitos estudos complementares para determinar o grau de moagem ou a granulometria ideal para a liberação máxima da pirita, sempre com vistas à redução do teor de enxofre no carvão a níveis toleráveis.

A P E N D I C E

- a - COBALTITA (ou fulgor de cobalto) - Sulfoarseniato de cobalto,  $\text{CoAsS}$ , cristalizado no sistema cúbico em cristais iguais aos da pirita. Cor branca de prata, risco negro acinzentado. Brilho metálico.
- b - LOLLINGITE - Diarsenietos de ferro, níquel e cobalto, que cristalizam no sistema rômboico,  $\text{FeAs}_2$  e  $\text{Fe}_4\text{As}_3$ .
- c - MISPIQUEL (arsenopirita ou pirita arsenical) - Sulforarseniato de ferro, com 46% de arsênico. Cristaliza-se no sistema rômboico, em prismas quase sempre terminados por faces es triadas de prismas. É minério de arsênico.
- d - MELNIKOVITA - Espécie de pirita, rara nos carvões brasileiros.
- e - COBALTOPIRITA - O mesmo que cobaltita.
- f - CALCOPIRITA (ou pirita de cobre) - Sulfeto duplo de co bre e ferro ( $\text{CuFeS}_2$ ) com 34,5% de cobre. Cristaliza no sis tema quadrático em esfenóedros simples ou combinados com ou tras formas, e frequentemente maclados. É mineral de brilho metálico e cor amarelo-escura; habitualmente é irisado. Põ verde escuro. É o principal minério de cobre.
- g - LIMONITA - Óxido de ferro hidratado  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  com 60% de ferro. É mineral amorfo, de origem coloidal. Aparece em concreções estaláticas, mamilares e brotióides. Mineral de brilho metálico, e cor negra ou pardacenta nas massas compactas (hematita parda), amarela nas terrosas (o

cre-amarelo). Põe sempre amarelo, mas aquecido num tubo desidrata-se e fica vermelho.

- h - PSEUDOMORFOSES (ou falsas formas de minerais) - São alterações devidas a uma decomposição química ou a incrustações sobre os minerais, de substâncias químicas diferentes, resultando daí o aparecimento de minerais com formas cristalinas que não são as próprias.
- i - MAMILARES - Agregados com o aspecto de mamilos como se observa na calcedônia, na limonita, etc.
- j - CONCHOIDAL - Quando a superfície de fratura é lisa-côncava, lembrando o interior da concha de um molusco. É o tipo mais comum. Observa-se com frequência no quartzo, na opala e na calcopirita.
- k - PIRROTITA (ou pirita magnética) - Sulfeto de ferro:  $FeS$ .
- l - MILERITA - Sulfeto de níquel:  $NiS$ , contendo, teoricamente, 64 % de níquel cristalizando-se no sistema hexagonal em romboedros. Geralmente, apresenta-se em cristais capilares ou com "habitus" fibro-radiado. Cor amarelo-pardacenta, às vezes com irisação. Brilho metálico.
- m - EPIGENÉTICO (epigenias ou pseudomorfozes metassomáticas) - Consiste na alteração química do mineral, conservando-se, porém, integralmente, a forma cristalina. São produzidos pela perda de elementos químicos, pelo aumento de elementos químicos, pela dupla troca de elementos (pirita em limonita) e pela transformação total da composição química.
- n - HIDROTÉRMICOS (filões metalíferos ou betametalíferos hidrotermais) - São provenientes, na grande maioria, do depósito,

nos fendilamentos da crosta, de sais minerais arrastados pelas águas termais. Em alguns desses vieiros a incrustação dos minerais nas paredes frias pode ser consequência da sublimação das emanações metálicas.

- o - METASSOMÁTICOS - Ver epigenético (m).
- p - MAGNETITA - Óxido de ferro,  $Fe_3O_4$ , com 27,4 % de ferro. Cristaliza-se no sistema cúbico em octaedros, em rombododecaedros com estrias oblíquas. Cor negra, pō negro, brilho metálico. Mineral fortemente magnético.
- q - METAMÓRFICOS (metamorfismo) - As ações que ocorrem no interior da crosta terrestre ligadas diretamente com altas temperaturas, pressões elevadas, materiais voláteis; podem transformar os minerais e as rochas já existentes em outros minerais completamente diferentes e que são chamados minerais metamórficos.
- r - PARAGÊNESE - Associação de minerais constituídos pelo mesmo processo genético, quer numa rocha magmática, quer num vieiro hidrotermal.
- s - CRIADEIRO - Lugar abundante em substâncias inorgânicas de exploração útil.
- t - BAUXITA - Óxido de alumínio hidratado:  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , podendo conter impurezas de óxido de ferro, fósforo e titânio. É mineral amorfo, aparecendo em massas terrosas e granulares. Cor esbranquiçada ou cinzento-pardacenta, brilho baço. É o principal minério de alumínio. Comercialmente, encontram-se dois tipos de bauxita: vermelha e branca, esta com apenas vestígios de ferro.

- u - SIDERITA - Carbonato de ferro,  $\text{FeCO}_3$ , com 48,3% de ferro e frequentemente pequenas quantidades de manganês, magnésio e cálcio.
- v - HEMATITA (ou oïgisto) - Sesquióxido de ferro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- x - EUEDRAL - Cristal desenvolvido com todas as suas fâces (cristal perfeito).
- z - GIPSITA (ou gesso) - Sulfato de cálcio hidratado:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

R E F E R Ê N C I A S

1. TEIXEIRA, E. C. Flotação de carvões Sul-Brasileiros, Disser  
tação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, setembro, 1979, p.9.
2. BRAGA, C. A. C. Pirita microscópica e sua ocorrência nos  
carvões do Sul do Brasil, Revista Carvão de Pedra, out /  
nov/dez, 1972, p.46.
3. POTSCH, C. Mineralogia e Geologia, 2 ed., 1962, p.283.
4. KLOCKMAMM, F. & RAMDOHR, P. Tratato de Mineralogia.
5. GRAGG, W. L. The analysis of crystals by the X-ray spectro  
meter, Proc.Roy.Soc., London, Sec. A-89: p.468-89, 1914.
6. BUERGER, M. J. The crystal structure of morcasite. Am. Mi  
neral. 16: p.361-95, 1931.
7. Ref. 4, p.337.
8. Ref. 4, p.334.
9. MELLOR, J. W. Química Inorgânica Moderna, 1<sup>a</sup> ed., 1967, p.  
560.
10. GREER, R. T. Evaluation of pyrite particle size, shape, and  
distribution factors. Energy sources, vol. 4, number 1, p.  
24, 1978.
11. BLUM, F. und M. P. BRANDT. The evaluation of the use of a  
scanning electrom microscope combined with an energy dis  
persive X-ray analyser for quantitative analysis. X-Ray  
spertrometry 2 (1973), p.121-4.
12. Ref. 10, p.25.

13. ARANTES, D. R. Metodologia para caracterização químico-morfológica dos carvões brasileiros de alto teor de minérios. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, p.57, 1981.
14. Ref. 13, p.58.
15. KEHL, G. L. Principles of metallurgical Practice, New York: Mc. Graw. Hill., p.89-97, 1949.
16. Ref. 10, p.27.
17. GLUSKOTER, H. J. Inorganic sulfur in Coal, Energy sources 3: p.125-31, 1977.
18. SHIMP, N. F.; KUHN, J. K. & HELFINSTINE, R. J. Determination of forms of sulfur in coal. Energy sources 3: p.93-109 , 1977.
19. STACH, E. ; MACKOWSKY, M-TH; TEICHMULLER, M; TAYLOR, G. H. ; CHANDRA, D & TEICHMULLER, R. Textbook of coal petrology. 3<sup>a</sup> ed., p.195, rev. Berlím, Gerbruder Borntraeger, 1982.
20. BALME, B. E. Inorganic sulphur in some Australian coals . J. Inst. Fuel 29, 21-22, 1956.
21. TAYLOR, G. H. & WARNE, S. ST. J. Some Australian coal petrological studies and their geological implications. Proc. Intern. Com. Coal Petrology 3, p.75-83, 1960.
22. SMYTH, M. A siderite-pyrite association in Australian Coals Fuel 45, London, p.221-31, 1966.
23. Ref. 19, p.195.
24. ABNT. Formação de amostras de carvão, MB-16, 1940.
25. NAHUYS, J. Inst. Tecn. do Rio Grande do Sul, 232.

26. PORPHIRIO, N. H. Aplicação da petrografia no beneficiamento de carvão por flotação. DNPM, 1981.
27. Comite Internacional de Pétrographie des Charbons. 2 ed., Paris, C.N.R.S., 1963.
28. ALPERN, B. & NAHUYS, J. Etude petrographique et Chimique des carbons du Brésil. In: Congrès International de Stratigraphie et de Geologie du Carbonifère, 5. Paris.
29. Ref. 13, p.15-6.
30. BORTOLUZZI, C. A.; BITTENCOURT, B. C. & NAHUYS, J. Inst. Tec. do Rio Grande do Sul, 58, 1971.
31. Informativo Anual da Ind. Carbonífera, Boletim do DNPM, 1981
32. UNDERWOOD, E. E. Quantitative stereology. Addison-Wesley, p.41, 1970.
33. PETRAKIS, L. & GRANDY, D. W. Coal analysis; characterization and petrography. J. of Chemical Education. vol. 57, Oct., 1950.
34. BROWN, D. J. Coal Flotation, Froth Flotation, 50 th, Anniversary Volume, Ed. D. W. Fuerstenau, Cap. 20, p.518-38, AIME, New York, 1962.
35. GREER, R. T. Pyrite distribution in coal. Scanning Electron Microscopy. Sem inc. AMF O'Hare, LL, v. 1, p.624.