

ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS COM A
FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO DO LEÃO

TESE

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e dos Materiais
PPGEMM, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

DENISE SCHERMANN AZAMBUJA

Engenheiro-Químico

1977

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais e aprovado em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADORES:

ANILDO BRISTOTI - *Bristoti*
Doutor em Engenharia

MILTON LUIZ LANQUINTINIE FORMOSO
Doutor em Geoquímica

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Anildo Bristoti
Dr. Milton Luiz L. Formoso
Dr. Arthur W. Schneider
Dr. Henrique Franck


Curso de Pós-Graduação - PPGEMM
Coordenador:
ARNO MÜLLER

Doutor em Engenharia

À minha mãe, responsável pelo que sou, meu carinho.

Ao Ney Artur e Paulo, meu afeto.

AGRADECIMENTOS

- À Prof. YEDA PINHEIRO DICK, mestre e amiga, que me inspirou e conduziu na realização deste estudo, pelo exemplo.
- Ao Prof. Dr. MILTON LUIZ LANQUINTINIE FORMOSO, pela orientação segura, pelas apreciações e sugestões, sem as quais seria impossível concluir este trabalho.
- Ao Dr. ANILDO BRISTOTTI, pela orientação, apoio e incentivo irrestritos.
- À Dra. JOANA NAHUYIS, em cujo serviço foram realizados os estudos petrográficos, pela contribuição na análise dos dados e pelo estímulo constante.
- Ao Geólogo NILTON VALENTINI, que sem a sua colaboração a idéia básica do trabalho não teria vindo a lume.
- Ao Prof. OTHON SÁ CASTANHO, pela gentileza em ceder as amostras para a confecção deste trabalho, pelo auxílio e colaboração demonstradas.
- Ao Químico RUY VILLANOVA, pela contribuição na realização de determinadas análises, pela boa vontade e amizade.
- À Química MARIA TEREZA RAYA AMAZARRAY, colega, pela contribuição e interesse demonstrados na realização deste trabalho.

- À FINEP, pelo financiamento parcial deste estudo.
- Aos ENGENHEIROS da Mina do Leão, pela cordialidade e colaboração dispensada.
- À Química JOSETE SANCHEZ, quem realizou as análises por espectrografia ótica.

ÍNDICE

1 -	INTRODUÇÃO	1
2 -	REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. -	Origem dos Elementos Raros no Carvão	3
2.2. -	Associação dos Elementos Traços com a Fração Orgânica e Inorgânica do Carvão	7
2.3. -	Ocorrência dos Elementos cromo, cobalto, cobre, chumbo, zinco, manganês, vanádio e níquel	10
3 -	REGIÃO ESTUDADA	16
3.1. -	Generalidades	16
3.2. -	Geologia da Área	17
3.3. -	Estudo Petrográfico do Carvão do Leão	19
3.3.1. -	Características Macroscópicas	19
3.3.2. -	Características Físicas, Químicas e Petrográficas do Carvão do Leão	19
3.3.3. -	Constituintes Petrográficas do Carvão	19
4 -	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1. -	Caracterização das Amostras	23
4.2. -	Preparação das Amostras	23
4.3. -	Temperatura das Cinzas	26
4.4. -	Determinação dos Elementos Cobre, Cromo Cobalto, Níquel, Chumbo, Zinco, Manganês e Vanádio	28
4.4.1. -	Técnica Utilizada	28
4.4.2. -	Equipamento Utilizado	28
4.4.3. -	Condições Operacionais	28
4.4.4. -	Avaliação dos erros experimentais	28
4.4.5. -	Preparação dos Padrões	30

4.4.6. - Métodos Utilizados	30
4.4.6.1. - Ataque Total	30
4.4.6.2. - Ataque Ácido Parcial	31
4.5. - Determinação dos Constituintes Maiores das Cinzas de Carvão	31
4.6. - Análise Espectrográfica	31
4.7. - Análise Petrográfica	32
4.8. - Método para Estudo da Associação dos Elementos com a Fração Orgânica e Inorgânica do Carvão	33
4.8.1. - Princípio	33
4.8.2. - Execução do Método	34
5 - RESULTADOS	36
5.1. - Determinação dos Elementos Cobre, Zinco, Chumbo, Cobalto, Níquel, Cromo, Vanádio e Manganês	36
5.1.1. - Tabelas	36
5.1.2. - Histogramas	36
5.1.3. - Gráficos da Variação da Concentração dos Elementos Com a Profundidade	36
5.2. - Determinação dos Elementos Cobre, Zinco, Chumbo, Cobalto, Níquel, Cromo, Vanádio e Manganês com Ácido Clorídrico, 6N	50
5.3. - Determinação da Relação entre a Fração Solúvel em Ácido e a Concentração total do Elemento	50
5.4. - Determinação dos Óxidos de Alumínio, de Ferro, de Cálcio e de Magnésio	51
5.5. - Determinação de Enxofre	52
5.6. - Análise de Amostra de Vitrênio e Isenta de Vitrênio	53
5.7. - Análise em Amostras de Concentração Piritoso	54
5.8. - Análise Completa em Amostras de Cinzas de Carvão	55

5.9. - Associação dos Elementos com a Fração Orgânica e Inorgânica do Carvão - Tabelas	55
5.10. - Representação Gráfica do Estudo da Associação dos Elementos com a Fração Orgânica e Inorgânica do Carvão	60
5.11. - Análise Petrográfica	69
5.12. - Análise por Espectrografia Ótica	69
6 - DISCUSSÃO	71
6.1. - Cobre	71
6.2. - Zinco	75
6.3. - Chumbo	79
6.4. - Níquel	82
6.5. - Cobalto	86
6.6. - Manganês	89
6.7. - Cromo	91
6.8. - Vanádio	94
6.9. - Análise dos Elementos Menores por Espectrografia Ótica	97
7 - CONCLUSÕES	100
8 - BIBLIOGRAFIA	102

RESUMO

O presente trabalho refere-se à determinação dos elementos cobre, chumbo, zinco, cobalto, níquel, cromo, vanádio e manganês no carvão da Mina do Leão, com o objetivo de verificar a distribuição e ocorrência dos mesmos, com ênfase ao estudo da associação com as frações orgânica e inorgânica do carvão.

O estudo da associação revelou que o cobre, cobalto, níquel, cromo e vanádio, estão associados à fração orgânica do carvão. O chumbo e o zinco, estão predominantemente associados à fração orgânica, contudo, para altos teores de cinzas, verifica-se também associação com a fração inorgânica.

O manganês, está predominantemente associado à fração inorgânica.

ABSTRACT

The present work describes the determinations of the following elements in coals from the Leão Mine: copper, lead, zinc, cobalt, nickel, chromium, vanadium and manganese. The main objective is to determine the distribution of these elements in particular, their association with the organic and inorganic fractions of the coal.

The association study showed that copper, cobalt, nickel, chromium and vanadium are associated with the organic fraction of the coal, manganese is associated with the inorganic fraction. Lead and zinc are predominantly associa-

ted with the organic fraction, however for high ash contents it has been verified that these elements are also associated with the inorganic fraction.

INTRODUÇÃO

O interesse pelas investigações de elementos menores presentes em cinzas de carvão foi iniciado por Goldschmidt que, em 1930, realizou uma análise espectrográfica em uma amostra de carvão da coleção do Instituto de Mineralogia de Göttingen, etiquetada "Coal from the Main Seam, near Newcastle", onde foi constatada a existência de concentrações inesperadamente altas de germânio e outros elementos raros.

Em 1933, a Organização Fuel Research iniciou investigações sobre a ocorrência desses elementos em carvões britânicos.

A partir desta data, várias organizações públicas e privadas de muitos países dedicaram-se ao estudo deste tema, com vistas a um aproveitamento econômico.

Esta iniciativa deve-se ao fato de que as análises, comumente existentes de cinzas de carvão não citam uma série de elementos traços que podem, além de apresentar caráter econômico afetar o comportamento do carvão quando usado industrialmente.

Goldschmidt (1937), Headler e Hunter (1953), Solidade (1976) observaram o efeito catalítico que certos metais exercem nos processos de hidrogenação e gaseificação de carvão.

Afora estes aspectos, cumpre destacar o estudo da associação dos elementos menores com a fração orgânica do carvão, realizado primeiramente por Goldschmidt, tendo sido grandemente desenvolvido por Hawley (1955), Nichols (1968), e Zubovic, Stadnichenko e Shefey (1961).

O estudo dos elementos raros em carvões é feito mundialmente com diferentes finalidades que variam desde o estudo geoquímico ao aproveitamento econômico.

No Brasil, no entanto, são muito escassos os dados existentes sobre a presença destes elementos, cumprindo ressaltar somente o trabalho de Urdinéia e Pintaúde (1973).

Todos estes fatos motivaram a realização deste trabalho que consiste num estudo da presença dos elementos cobre, chumbo, cromo, cobalto, zinco, níquel, vanádio e manganês, no carvão da Mina do Leão.

Dar-se-á ênfase ao estudo da associação destes elementos com a fração orgânica e/ou inorgânica do carvão. Serão abordados aspectos relativos à ocorrência destes elementos, o seu relacionamento com os diferentes constituintes petrográficos, a fim de dar uma visão a respeito da distribuição destes elementos, de forma a tornar-se uma contribuição ao estudo do carvão da Mina do Leão.

REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura, a ser feita neste trabalho, abordará três aspectos: origem dos elementos raros no carvão; associação dos elementos com a fração orgânica e inorgânica do carvão e a ocorrência dos elementos, objeto do presente estudo.

Considerar-se-ão também algumas situações enfatizadas pelos diversos autores em cada aspecto abordado. Não se tem no entanto, a intenção de esgotar a literatura sobre estes temas e somente serão referidos pontos considerados imprescindíveis.

2.1. - ORIGEM DOS ELEMENTOS RAROS NO CARVÃO

São variadas as maneiras como são referidos os elementos presentes em quantidades reduzidas no carvão. Goldschmidt (1930), o pioneiro no estudo sistemático destes elementos no carvão, classificou-os como elementos raros, por se encontrarem presentes na crosta terrestre em quantidades não superiores a 100 partes por milhão (ppm).

Outros autores utilizam a denominação de elementos traços aos elementos presentes em concentração inferior a 100 ppm e elementos menores quando a concentração dos mesmos varia de 100 a 1000 ppm.

Goldschmidt (1930, 1937, 1950, 1954), constatou que um grande número de elementos encontravam-se enriquecidos nas cinzas de carvão em relação as suas concentrações na crosta terrestre. Para esse autor " no caso de elementos raros em cinzas de carvão, uma relação simples não é tão evidente,

se considerarmos que se trata de um grupo heterogêneo de elementos com comportamento químico e geoquímico bastante diferente".

As três hipóteses principais para explicar a concentração de elementos raros no carvão, citadas abaixo, foram lançadas por Goldschmidt e todos os trabalhos posteriores se orientam pelo estudo pioneiro desse autor:

- 1) Concentração dos elementos raros, pelas plantas em crescimento que originaram o carvão.
- 2) Concentração por sorção destes elementos:
 - a) Em solução aquosa, a partir das águas em contato com as camadas de carvão, já formado, ou da matéria vegetal que deu origem ao mesmo.
 - b) No estado gasoso, a partir dos gases contendo compostos voláteis destes elementos, ao circularem através da matéria carbonosa.
- 3) Os elementos poderiam fazer parte da matéria mineral que se depositou juntamente com a matéria orgânica, que deu origem ao carvão.

Lopez de Azcona (1948), estudando os elementos raros em carvões espanhóis, sugeriu que na vegetação que deu origem às diversas bacias carboníferas pode ter havido uma concentração de determinado elemento químico, ou então, que o mesmo foi incorporado dos terrenos vizinhos, por processos geológicos.

Kraustkopf (1955) subdivide os processos de enriquecimento em precipitação química, adsorção e processos orgânicos. Para esse autor, a adsorção de íons das soluções é

provavelmente o fator mais importante na concentração dos metais raros.

Muitos são os fatores que influem neste processo e o seu conhecimento apresenta muitas lacunas. O papel que desempenham os processos orgânicos nos sedimentos é ainda muito discutido.

Garrels (1954) afirma que a partir do conhecimento do potencial iônico, do potencial de hidrogênio (pH) e do potencial de oxidação-redução (Eh), pode-se avaliar quais os íons metálicos que poderão precipitar em águas naturais.

Tourtelot (1964), considera que a sorção realizada pela matéria orgânica e pelos argilo-minerais é o mais importante processo responsável pela presença de elementos raros nos sedimentos carbonosos. As características químicas do meio em que se deu a acumulação da matéria orgânica e dos argilo-minerais destacam-se como fatores importantes no controle do grau de sorção.

M. Pinta e C. Ollat (1961) chamam a atenção que os principais fatores determinantes da presença desses elementos nas rochas sedimentares são pH, matéria orgânica, sílica, hidróxidos de ferro e alumínio. Convém ressaltar que o termo "sorção", utilizado por diversos autores, abrange os processos de absorção e adsorção. Conforme Glasstone (1968), a adsorção se refere estritamente à existência de uma concentração mais ou menos elevada de qualquer componente na superfície de uma fase líquida ou sólida, que há no interior da mesma, enquanto que a absorção se refere a uma penetração mais uniforme. Na realidade, é praticamente impossível separar efeitos de adsorção e de absorção, particularmente no que se refere a sistemas de

gases e sólidos; por isto, é empregado frequentemente o termo não comprometedor de "sorção".

Nichols e Löbring (1962) deduziram que a sorção é muito mais importante que a precipitação na determinação da concentração dos elementos traços no carvão.

Le Riche (1959) ao estudar a geoquímica dos sedimentos, mostrou que a matéria orgânica exerce um papel preponderante na determinação dos elementos traços nas rochas sedimentares.

Volkov (1958) afirmou que o grau de sorção é função das condições em que se produziu o processo, sendo máxima nas zonas com águas estagnadas e escassa aeração. Os metais, neste caso, formariam compostos organo-metálicos.

Martin Perez (1963), comentando a terceira hipótese de Goldschmidt, afirma que é difícil estimar a fração do elemento oriundo da matéria mineral, visto que a formação de bacias carboníferas é o resultado de uma série de processos físicos, geológicos e bioquímicos muito específicos e interrelacionados.

Zubovic et al (1961), estudando a presença de quinze elementos menores em carvões americanos, afirmou existir uma relação entre estes elementos e as rochas que haviam atuado como possíveis fontes para os mesmos, que trazidos pelas águas, seriam fortemente absorvidos, formando compostos organo-metálicos. Outro aspecto salientado é que a presença destes elementos no carvão é o produto de diversos processos de fixação, não somente a acumulação das plantas e que não é possível esperar-se perfeita coincidência entre a concentração dos mesmos nas

plantas e no carvão.

Conforme cita Nichols (1968) "as investigações realizadas no sentido de elucidar o papel desempenhado pelos materiais orgânicos na determinação dos elementos traços em rochas sedimentares é de fundamental importância".

2.2. - Associação dos elementos traços com a fração orgânica e/ou inorgânica do carvão.

Muitas foram as maneiras usadas para responder à questão das afinidades dos elementos menores, os quais se apresentam enriquecidos em determinados sedimentos orgânicos, como é o caso do carvão.

Os conceitos que anteriormente dominavam, de que os elementos menores encontravam-se na fração orgânica e inorgânica só foram elucidados com os métodos de fracionamento.

Le Riche (1959), Nichols (1968), Hawley (1955), usando processos físicos e químicos de fracionamento, obtiveram resultados bastante significativos.

Deve-se salientar que estas aproximações experimentais são bastante difíceis de serem feitas, devido a alta dispersão destes elementos e a sua grande reatividade.

Outro fato a destacar, como mostra Goñi e Guillemin (1968), é que estes elementos possuem alta mobilidade geoquímica, sendo facilmente transformados em quelatos por ácidos orgânicos. De um modo geral, esses elementos raramente são incorporados na rede cristalina, mas muito frequentemente o são nas discontinuidades naturais do meio, fissuras e juntas, onde se verifica a maior concentração dos mesmos.

No que se refere ao carvão, as teorias a respeito da afinidade dos elementos menores pela matéria carbonosa foi lançada por Goldschmidt, que observou que à medida que diminuía o teor de cinzas a concentração destes elementos aumentava.

Bethell (1963), apresentou a denominação intrínseca ao se referir a associação destes elementos com a matéria carbonosa e extrínseca quando a associação é com a matéria mineral.

O processo utilizado por Nichols (1968) para o estudo da associação, permite, de forma simples, demonstrar a afinidade dos vários elementos com a matéria mineral e a carbonosa.

Devido à importância do trabalho realizado, serão enfatizados os aspectos mais significativos.

A partir do conhecimento da forma de associação o autor lançou as hipóteses para explicar a presença desses elementos no carvão.

A associação de um elemento com a fração orgânica do carvão pode ser o resultado da concentração nas plantas durante o seu crescimento ou da sorção, produzindo compostos organo-metalíticos.

A associação com a fração inorgânica pode resultar da sorção pelas águas de circulação dos detritos inorgânicos (contendo estes elementos) durante a acumulação da turfa ou então durante a diagênese; da precipitação desses elementos, formando compostos estáveis, ou da introdução de matéria mineral em carvões, durante a sua formação ou em estágio posterior.

Paralelamente, diversos autores usaram a petrografia para auxiliar na elucidação dos fenômenos de associação com a matéria carbonosa.

Ratinski (1945, 1946, 1960), foi quem, pela primeira vez, estudou a relação entre os constituintes petrográficos do carvão e o enriquecimento em germânio. Segundo esse investigador, toda a concentração de germânio se encontrava associada a um componente particular: o vitrênio.

A concentração do citado elemento no vitrênio, com ponente do carvão com a menor capacidade de sorção, em contraste com o fusênio, que apresenta a máxima, entre todos os constituintes, exclui a possibilidade da sorção deste elemento a partir de suas soluções, por um carvão já formado. A conclusão chegada por Ratinski é que no decorrer de sua formação, o vitrênio passa por um estado de gelificação durante o qual tem lugar a sorção de germânio.

Estudos posteriores realizados por Otte (1953), Hawley (1955), Reynolds (1948), Zubovic et al (1961), indicaram uma preferência, de um modo geral, para a maioria dos elementos traços, de se concentrarem no vitrênio.

2.3. - Ocorrência dos elementos cromo, cobalto, cobre, chumbo, zinco, manganês, vanádio e níquel.

Os limites usuais das análises de cinzas de carvão, constam na tabela 2.1

TABELA 2.1

Sílica (SiO_2),%	20-60
Alumina (Al_2O_3),%	10-35
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	5-35
Óxido de cálcio (CaO),%	1-20
Óxido de magnésio (MgO),%	0,3-4
Óxido de titânio (TiO_2),%	0,5-2,5
Alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$),%	1-4
Trióxido de enxofre (SO_3),%	0,1-12

Estes nove óxidos, relacionados acima, são os constituintes normalmente determinados em cinzas de carvão, devido a sua importância nos processos de utilização de carvão.

Estudos realizados revelaram a existência de cerca de trinta elementos, aproximadamente, incluindo os menores e traços. Na presente revisão, serão referidos somente os dados mais importantes obtidos para os elementos objeto deste estudo, em diferentes locais.

CROMO

O cromo apresenta-se, de um modo geral, com valores superiores a 100 ppm, na maioria dos carvões estudados, sendo considerado como elemento menor.

TABELA 2.2. - CROMO EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Northerin Great Plains (USA)	Zubovic et al (1961)	1 a 300
Texas Colorado (USA)	Deul e Annell (1956)	100 a 1000
West Virginia (USA)	Headlle e Hunter(1955)	110 a 200
Newcastle (Inglaterra)	Thilo (1934)	300
Newrode (Alemanha)	Thilo (1934)	140
Nova Escócia	Hawley (1955)	18 a 79
Portugal	De Brito (1955)	100 a 1000
Austrália	Swaine (1971)	30 a 220

COBALTO

Apresenta-se em concentrações reduzidas, na maioria dos locais. Apesar de mostrar localizadamente um valor máximo alto, o valor médio é baixo, sendo considerado mundialmente como elemento traço.

TABELA 2.3. - COBALTO EM CINZAS DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Northern Great Plains (USA)	Zubovic et al (1961)	5 a 90
Texas, Colorado (USA)	Deul e Annell (1956)	100 a 10000
West Virgínia (USA)	Headlle e Hunter(1955)	50 a 180
Finlândia	Salmi (1951)	10 a 300
Nova Escócia	Hawley (1955)	26 a 196
Portugal	De Brito (1955)	100 a 1000
Austrália	Swaine (1971)	20 a 180

COBRE

O cobre apresenta a peculiaridade de estar presente em quase todos os carvões do mundo, mesmo que seja em quantidades bastante reduzidas. Os seus teores são muito variáveis, mas na literatura, de um modo geral, é referido como elemento traço.

TABELA 2.4. - COBRE EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Northern Great e Plains (USA)	Zubovic et al (1961)	20 a 700
Texas, Colorado (USA)	Deul e Anell (1956)	100 a 1000
West Virgínia (USA)	Headlee e Hunter (1955)	220 a 1000
Newcastle (Inglaterra)	Thilo (1934)	60
Alemanha	Otte (1953)	400 máximo
Espanha	Lopes e Azcona (1948)	1000
Portugal	De Brito (1955)	10 a 100
Austrália	Swaine (1971)	30 a 300

CHUMBO

O chumbo foi um dos primeiros elementos a ser estudado em carvões, pois em 1886, Jenchs encontrou cerca de 10 a 100 ppm deste elemento em carvões da Nova Silésia. Os valores obtidos para chumbo são bastante variados, não permitindo uma classificação do mesmo.

TABELA 2.5. - CHUMBO EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
West Virgínia (USA)	Headlle e Hunter (1955)	190 a 1300
Texas, Colorado (USA)	Deul e Annell (1956)	100 a 1000
Nova Escócia	Hawley (1955)	211 a 1050
Austrália	Swaine (1971)	12 a 200
Alemanha	Fuchs (1935)	0,1 a 0,1

ZINCO

Altos teores de zinco tem sido detectados em vários locais e a sua ocorrência é bastante investigada, sendo considerado, geralmente, como um elemento menor em cinzas de carvão.

TABELA 2.6. - ZINCO EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
West Virgínia (USA)	Headlle e Hunter (1955)	100 a 1000
Nova Escócia	Hawley (1955)	115 a 550
Austrália	Swaine (1971)	60 a 800
Alemanha	Fuchs (1935)	0,1 a 1
Alemanha	Leutwein (1956)	21000

NÍQUEL

As concentrações de níquel são muito variadas, sendo difícil enquadrá-lo em uma faixa restrita de concentração.

TABELA 2.7. - NÍQUEL EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Northern Great Plains (USA)	Zubovic et al (1961)	0,3 a 59
Texas, Colorado (USA)	Deul e Annell (1956)	100 a 10000
West Virgínia (USA)	Headlle e Hunter (1955)	130 a 790
Nova Escócia	Hawley (1955)	52 a 645
Austrália	Swaine (1971)	10 a 600

MANGANÊS

Dentre os elementos estudados, o manganês é o mais comumente citado devido a que, em determinados carvões, sua concentração é mais elevada, sendo referido muitas vezes nas análises normais de cinzas.

TABELA 2.8. - MANGANÊS EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
West Virgínia (USA)	Headlle e Hunter (1955)	120 a 1800
Texas, Colorado (USA)	Deul e Annell (1955)	1000 a 10000
Newcastle (Inglaterra)	Thilo (1934)	100
Nova Escócia	Hawley (1955)	16,5 a 220
Austrália	Swaine (1971)	32 a 3000

VANÁDIO

As concentrações de vanádio normalmente encontradas em cinzas de carvões, permite classificá-lo como um elemento menor.

TABELA 2.9 - VANÁDIO EM CINZA DE CARVÃO

LOCAL	REFERÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)
West Virgínia (USA)	Headle e Hunter (1955)	180 a 390
Northern Great Plains (USA)	Standnichenko (1961)	10 a 580
Nova Escócia	Hawley (1955)	61 a 244
Austrália	Swaine (1971)	40 a 400
Newscastle (Inglaterra)	Thilo (1934)	500

3. - REGIÃO ESTUDADA

3.1. - GENERALIDADES

A mineração no Rio Grande do Sul, desenvolve-se, em duas regiões: Vale do Baixo Jacuí (municípios de São Jerônimo e Butiá) e Candiota (município de Bagé).

Conforme Schneider (1975), no Vale do Baixo Jacuí, operam tres minas: Charqueadas, Leão e Butiá.

A primeira delas, de propriedade da Companhia de Pesquisas e Lavras Minerais - COPEIMI - situa-se às margens do Rio Jacuí e extrai carvão a uma profundidade de 280 metros.

A Companhia Riograndense de Mineração, opera nas minas do Leão e de Candiota.

Em Candiota, ocorrem dois bancos de carvão, com espessura de dois metros cada, intercalados por uma camada de argila refratária de 80 centímetros e a extração é feita a céu aberto.

A Mina do Leão, objeto do presente estudo, situa-se no município de Butiá, ao lado da rodovia BR-290, a 85 quilômetros de Pôrto Alegre. O poço de extração da mina tem 130 metros de profundidade e a boa qualidade do carvão constitui fator importante para a sua exploração.

Existem, na Mina do Leão, tres camadas de carvão, mas atualmente minera-se somente a inferior.

A jazida do Leão tem uma reserva medida de 34 milhões de toneladas e uma reserva inferida de 600 milhões de toneladas (Schneider, 1975).

3.2. - GEOLOGIA DA ÁREA

Os carvões do Rio Grande do Sul estão enquadrados no Grupo Tubarão, o qual está subdividido em Sub-grupo Guatá e Sub-grupo Itararé. A Formação Rio Bonito está inserida no primeiro sub-grupo, (Machado 1961).

Conforme Machado (1970), tem-se mostrado minerável, no Rio Grande do Sul, somente as camadas de carvão pós-glaciais, pertencentes ao Sub-grupo Guatá.

O Sub-grupo Itararé é composto de rochas sedimentares glaciais e interglaciais, algumas contendo leitos não significativos de carvão.

A jazida do Leão, de acordo com Machado (1956), situa-se em rochas sedimentares permocarboníferas, da Formação Rio Bonito, aflorando próximo ao Escudo Sul-riograndense.

Segundo Machado (1973), " a Formação Rio Bonito apresenta, na área das jazidas de carvão, arenitos quartzosos, branquicentos, amarelados ou rosas, muito ferruginosos, camadas de folhelhos carbonosos e camadas de carvão".

Machado (1970), ressalta que frequentemente se observam nesta Formação, feições primárias denotando ambientes de águas rasas (marcas de ondas e correntes, estratificação cruzada, etc) como também estruturas do tipo deltáica nos arenitos.

A fração argilosa dessas rochas, é predominantemente caolinítica de acordo com Formoso e Figueiredo (1967).

O contato inferior desta formação faz-se sobre

rochas sedimentares atribuídas ao Sub-grupo Itararé e em algumas regiões sobre embasamento cristalino (Machado 1970).

3.3. - ESTUDO PETROGRÁFICO DO CARVÃO DO LEÃO

3.3.1. - CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS

Os carvões do Sul do Brasil apresentam altos teores de inertinita e grande quantidade de matéria mineral, em fino estado de subdivisão, o que confere ao carvão pouco brilho. As camadas de matéria mineral podem apresentar poucos centímetros ou serem espessas e persistentes por muitos quilômetros.

3.3.2. - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E PETROGRÁFICAS DO CARVÃO DE LEÃO

Nahuys (1975), estudando o carvão de Leão, obteve os resultados indicados na tabela 3.1.

Este carvão apresenta alto teor de vitrinita (51%), é rico em inertinita (28%) e o teor de exinita é normal (8%), sendo rico em matéria mineral (11%). O teor de cinzas é alto (43,8%) e o índice de inchamento e dilatação nulos. O poder calorífico e a matéria volátil são muito baixos. O carvão de Leão ocupa, dentro da classificação petrográfica de carvões, uma posição limite entre linhitos duros e carvões flambantes.

3.3.3. - CONSTITUINTES PETROGRÁFICOS DO CARVÃO

MACERAIS

Os macerais são os constituintes microscópicos de carvão. Estão subdivididos em tres classes: a vitrinita, exinita e inertinita.

Vitrinita:-

A vitrinita no carvão do Leão em comparação com

carvões americanos e europeus, é menos abundante.

Ambos os tipos de vitrinita, a telinita e a colinita, foram identificados em Leão, por Nahuys (op.cit.), a primeira delas apresenta uma estrutura de célula, enquanto a colinita não apresenta estrutura alguma à luz refletida.

As células de telinita, em geral, acham-se preenchidas por caolinita finamente dispersa, micrinita granular associada a minerais argilosos e, em locais, até pela colinita.

Exinita:-

Os carvões do Sul do Brasil apresentam baixos teores de exinita, decorrentes das condições deposicionais do carvão (Stach, 1975). No microscópio, a exinita apresenta-se com menor refletividade, se comparada à vitrinita.

No carvão de Leão, encontram-se todos os constituintes do grupo exinita: alginita, esporinita, cutinita e resinita. Esta última, geralmente impregnada na vitrinita, confere ao carvão um teor de matéria volátil inferior aos carvões europeus que apresentam vitrinita em igual grau de carbonificação, sem resinita. (Nahuys, op.cit.).

Intertinita:-

Todos os constituintes do grupo inertinita, micrinita, macrinita, inertodetrinita, sclerotinita, semifusinita e fusinita, encontram-se presentes no carvão de Leão.

O teor deste maceral é elevado (Nahuys, op.cit.).

MICROLITÓTIPOS

Os microlitótipos são associações típicas de macerais, podendo ser facilmente reconhecidos no carvão de Leão, vitrinita, clarita, duroclarita, clarodurita, vitrinertinita, fusita e durita.

MATÉRIA MINERAL

A quantidade de matéria mineral é tão elevada que as faces polidas do carvão ao microscópio, geralmente apresentam-se enlameadas, evidenciando a presença de minerais argilosos finamente dispersos (Mackowsky, 1965).

A argila é predominante sobre qualquer outra matéria mineral, sendo que normalmente está associada à vitrinita e à inertodetrinita e menos comumente à semifusinita, micrinita e outros macerais.

É comum encontrar-se caolinita preenchendo cavidades na vitrinita.

Os argilo-minerais estão invariavelmente associados a outros minerais, como ao quartzo, às micas e talvez a outros silicatos, todos em extremo estado de subdivisão.

Os minerais carbonatados presentes são calcita e ankerita, geralmente como veios infiltrantes nos depósitos de carvão. O carbonato de ferro, siderita, aparece frequentemente nos depósitos de carvão, na vitrinita ou próximo a camadas de argila.

TABELA 3.1
 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS e
 PETROGRÁFICAS DO CARVÃO DE LEÃO

FÍSICAS E QUÍMICAS	CARVÃO BRUTO	CARVÃO FLUTUADO EM 1,50
UMIDADE HIGROSCÓPICA, %	9,4	10,0
UMIDADE DE RETENÇÃO, %	9,9	-
CINZAS, %	43,8	18,7
MATÉRIA VOLÁTIL, b,s,%	26,7	34,3
PODER CALORÍFICO, cal/g	4087	6032
CARBONO, % b.s.	41,4	61,5
HIDROGÊNIO, b.s., %	3,36	4,02
NITROGÊNIO, b.s.,%	1,0	1,0
ENXOFRE, b.s., %	1,6	0,6
ÍNDICE DE INCHAMENTO	NIHIL	NIHIL
PETROGRÁFICAS		
MACERAIS		
VITRINITA, %	51	68
EXINITA, %	8	9
INERTINITA, %	28	20
MINERAIS, %	11	2
PODER REFLETOR	0,51	0,51

4. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras da Mina do Leão, utilizadas para a realização deste estudo, num total de quarenta e uma, foram cedidas pela Companhia Riograndense de Mineração.

As amostras podem ser agrupadas de acordo com as suas características, da seguinte maneira:

- Amostras de furos de sondagem (D - nº camada)
- Amostras de área minerada (M - nº)
- Amostras colhidas na correia (C - nº)
- Amostras especiais

As amostras de furos de sondagens e as da região minerada, estão devidamente localizadas na carta da mina (figura 4.1)

As amostras colhidas na correia são representativas do carvão minerado na região e foram colhidas em diversas ocasiões.

As amostras especiais, que foram retiradas na mina são caracterizadas como vitrênio, isenta de vitrênio, concentrado piritoso, por apresentarem características macroscópicas, compatíveis com a denominação dada e comprovada posteriormente, por testes de laboratório.

4.2. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de furos de sondagens, acondicionadas em sacos de 1 kg aproximadamente, foram moidas, quarteadas e incineradas.

As demais amostras, com exceção das amostras especiais, em lotes de 50 kg foram preparadas conforme Nahuys (1975)

Todas as amostras componentes deste estudo, foram incineradas.

As amostras destinadas ao estudo da associação dos elementos menores, com a fração orgânica e inorgânica do carvão, foram preparadas diferentemente das demais. Após a moagem e quarteação foram flutuadas numa mistura de tetracloreto de carbono e bromofórmio em diferentes densidades, abrangendo o intervalo de 1,35; 1,40; 1,50; 1,60; 1,85; 2,00 e 2,20 de dois modos, conforme é explicado a seguir:

1º - A amostra foi colocada em um líquido de densidade de 1,35 .

A porção que flutuou foi recolhida e incinerada. O material que afundou foi transferido para um líquido de densidade de 1,40 e a porção sobrenadante foi recolhida e incinerada. A porção que afundou foi colocada num líquido de densidade de 1,50, e assim foi realizado sucessivamente até a densidade de 2,20. Estas amostras, no decorrer deste trabalho, serão identificadas com a letra "a".

2º - A amostra de carvão foi colocada em um líquido de densidade de 1,35 e a porção flutuada foi incinerada. O flutuado de 1,40 foi obtido, colocando-se diretamente a amostra de carvão em um líquido com aquela densidade e, do mesmo modo, a porção sobrenadante foi incinerada. Procedeu-se de forma análoga até a densidade de 2,20. Estas amostras, no decorrer do trabalho, serão identificadas com a letra "t". De todas as amostras flutuadas, foi determinada a percentagem de cinzas em base seca, conforme Bittencourt e Nahuys (1970).

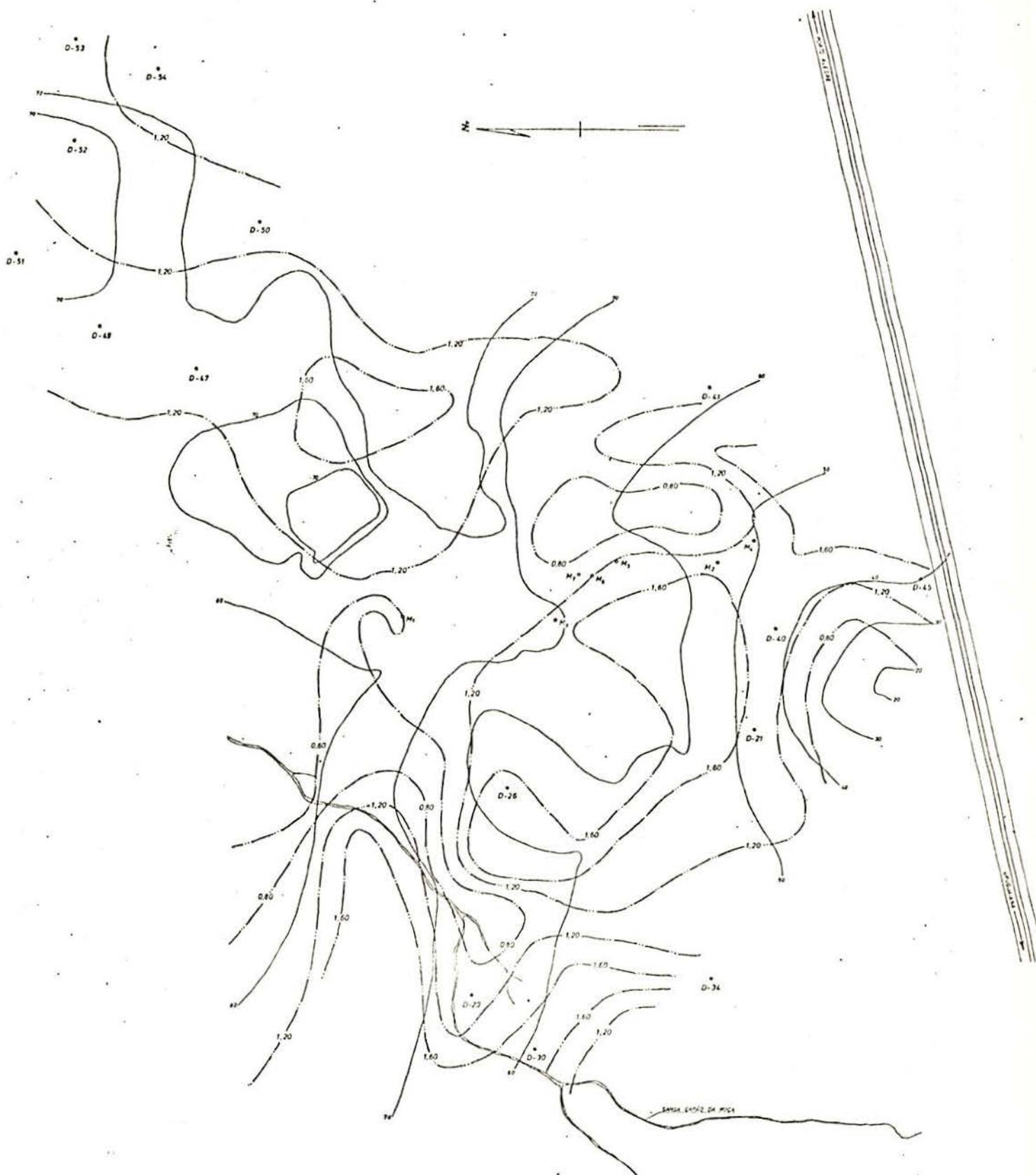


Figura 4.1. - LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS
 MINA DO LEÃO - POÇO P1
 CAMADA I

4.3. - TEMPERATURA DAS CINZAS

Muitas são as referências a respeito da temperatura a ser usada para análise de menores (Weaver, (1967), Hawley (1955), Waring e Tucker (1954), Pradhan 1976).

No presente trabalho, serão analisados os elementos cobre, cobalto, cromo, chumbo, níquel, zinco, vanádio e manganês.

Trabalhos anteriores (Waring e Tucker (1954) Pradhan (1976), indicam que dentre estes elementos os únicos afetados pela temperatura são o chumbo e o zinco por serem mais voláteis. Para os demais elementos, não há restrição quanto a temperatura a ser usada.

A fim de selecionar a temperatura de incineração para a análise das amostras deste estudo, foram obtidas cinzas em tres diferentes temperaturas: 425°C, 800°C e 1000°C. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.1.

Pode-se observar que os elementos chumbo e zinco apresentam um decréscimo de concentração à medida que a temperatura das cinzas aumenta. Os demais elementos não são afetados pelo aumento da temperatura.

As amostras em estudo foram incineradas a 425°C.

TABELA 4.1. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS
COM A TEMPERATURA DE INCINERAÇÃO

Amostra	Temp. (°C)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
1	425	42	90	28	19	37	48	87	62
1	800	41	67	13	18	35	48	87	62
1	1000	40	65	13	18	35	48	87	61
2	425	52	75	45	20	42	80	190	103
2	800	51	50	22	20	42	79	190	103
2	1000	51	50	19	20	42	79	190	103
3	425	49	48	55	14	50	49	115	243
3	800	49	33	14	14	48	49	114	243
3	1000	49	31	12	14	48	49	114	243
4	425	59	49	20	14	28	112	207	256
4	800	59	34	13	14	27	112	207	256
4	1000	58	32	12	14	27	110	207	256

4.4. - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS COBRE, CROMO, COBALTO, NÍQUEL, CHUMBO, ZINCO, MANGANÊS e VANÁDIO

4.4.1. - TÉCNICA UTILIZADA

As determinações quantitativas destes elementos foram feitas por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

4.4.2. - EQUIPAMENTO UTILIZADO

Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, modelo 107.

4.4.3. - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Elemento	Comprimento de onda	Corrente da lâmpada	Chama	Oxidante	Combustível
Cobre	324,7nm	3mA	Oxidante	ar	acetileno
Cromo	357,9nm	5mA	Redutora	ar	acetileno
Cobalto	240,7nm	5mA	Oxidante	ar	acetileno
Níquel	232,0nm	5mA	Oxidante	ar	acetileno
Chumbo	217,0nm	6mA	Oxidante	ar	acetileno
Zinco	213,9nm	5mA	Oxidante	ar	acetileno
Manganês	279,5nm	5mA	Oxidante	ar	acetileno
Vanádio	318,5nm	20mA	Redutora	óxido nitroso	acetileno

4.4.4. - AVALIAÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS

A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos através do estudo de precisão realizado sobre seis determinações de cada um dos elementos em estudo em tres amostras de cinzas de carvão, usando o método descrito no ítem 4.4.6.1.

Foram calculados o valor médio (\bar{X}), o desvio padrão (S) e o coeficiente de variação percentual (C. V.).

A análise estatística compreende somente a dispersão dos valores verificados em decorrência de flutuações da absorbância medida, pois as leituras se praticaram em soluções provenientes de um único ataque do material.

Os valores obtidos para o desvio padrão indicam que os elementos cobre e zinco, foram analisados com maior precisão, e que o vanádio foi o que apresentou uma imprecisão relativamente elevada. Por outro lado, a concentração elevada de vanádio nas amostras analisadas, forneceu valores para os coeficientes de variação comparáveis com os demais elementos.

TABELA 4.2.- AVALIAÇÃO DOS ERROS EXPERIMENTAIS

	M-1			M-2			M-3		
	X	S	C.V.	X	S	C.V.	X	S	C.V.
Cu	42	1,27	3,04	40	1,73	3,58	48	2,11	4,40
Zn	80	1,15	1,44	61	1,12	1,84	225	2,35	1,04
Pb	100	5,42	5,42	54	2,78	5,15	63	2,97	4,71
Ni	108	7,42	6,87	62	5,67	9,14	81	6,38	7,88
Co	53	4,27	8,06	28	2,84	10,2	40	3,58	8,95
Mn	138	4,31	3,12	50	2,85	5,70	50	3,10	6,20
Cr	100	5,27	5,27	70	4,84	6,91	97	6,12	6,31
V	202	17,2	8,51	142	12,6	8,87	204	18,3	8,97

4.4.5. - PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

Para a construção das curvas de calibração, para cada elemento, foram preparadas soluções padrões sintéticas com composição química semelhante à da cinza de carvão a ser analisada. Tal procedimento é feito para minimizar os efeitos de matriz. Para cada elemento preparam-se soluções padrões com concentração crescente dos mesmos. Os intervalos de concentração utilizados em cada série de padrões permitem abranger os teores dos referidos elementos nas cinzas de carvão.

4.4.6. - MÉTODOS UTILIZADOS

4.4.6.1. - ATAQUE TOTAL

São muitos os métodos existentes para a análise de cinzas de carvão, mas de um modo geral, com o objetivo de determinar elementos maiores (Boar e Ingram (1970), Abbey e col. (1974), Langmuyr e Paus (1968), Slavin (1969)).

Para a execução deste trabalho, foi utilizado o método do ataque ácido total, (Bienner e col. (1968), visto que o objetivo se restringe à determinação dos elementos anteriormente citados.

O método consiste essencialmente em transferir 1 g da amostra de cinza de carvão, finamente pulverizada (200 mesh) para uma cápsula de teflon, adicionar 3 ml de ácido perclórico e 15 ml de ácido fluorídrico, deixando sob aquecimento a uma temperatura inferior a 250°C, até o aparecimento de fumos brancos. Fazer nova fluorização para eliminação completa da sílica, adicionando-se mais 15 ml de ácido fluorídrico.

Levar a seco. Dissolver o resíduo com ácido clorídrico (1:1). Filtrar e levar a um volume final de 50 ml com água destilada.

4.4.6.2. - ATAQUE ÁCIDO PARCIAL

A determinação da fração solúvel em ácido dos elementos em estudo, foi realizada pesando-se 1 g da amostra de cinza de carvão, finamente pulverizada (200 mesh) e adicionando-se 25 ml de ácido clorídrico 6N. A solução foi deixada em repouso por 24 horas e depois filtrada para um balão volumétrico de 50 ml e o volume completo com água destilada.

4.5. - DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES MAIORES DAS CINZAS DE CARVÃO

Usando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica, foram determinados os elementos alumínio, ferro, cálcio e magnésio, mediante fusão com tetraborato de sódio, na relação amostra/fundente de 1/10.

As determinações de sódio e de potássio foram realizadas por espectrofotometria de emissão e foi feita fluorização da amostra com HF e H₂SO₄. Na mesma solução, foram determinados fósforo e titânio por colorimetria.

As determinações de enxofre foram realizadas no aparelho LECO CS44.

4.6. - ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

Complementando o estudo realizado, foi feita análise por espectrografia ótica em algumas amostras de cinzas, para determinar elementos como o boro, o germânio e outros,

que nas baixas concentrações em que se encontram nas cinzas de carvão não podem ser dosados por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Estas análises apresentam um caráter meramente informativo.

4.7. - ANÁLISE PETROGRÁFICA

Foi realizada uma verificação da concentração de vitrênio nas densidades de 1,30, 1,35 e 1,40.

4.8. - MÉTODO PARA O ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO DOS ELEMENTOS COM A FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO

4.8.1 - PRINCÍPIO

O método desenvolvido por Nichols (1968), permite, a partir do conhecimento da concentração dos elementos em estudo, nas amostras de carvão com diferentes teores de cinzas, prever se a associação do elemento é predominantemente com a fração orgânica ou com a inorgânica.

Conhecendo-se a concentração dos elementos nas cinzas e no carvão basta locar num gráfico de coordenadas logarítmicas a percentagem de cinzas em abcissa e a concentração do elemento em ordenada.

Para um elemento inteiramente associado à fração orgânica, o conteúdo do mesmo no total do carvão é aproximadamente constante até cerca de 25% de cinzas, mas sua concentração nas cinzas decresce bruscamente à medida que aumenta o teor de cinzas.

Para um elemento inteiramente associado à fração inorgânica, a concentração do mesmo aumenta no total do carvão, proporcionalmente ao teor de cinzas; mas a sua concentração nas cinzas permanece constante com o aumento do teor de cinzas.

Segundo Nichols, (op.cit.) "estas relações são teóricas e na prática não é possível esperar-se linhas perfeitamente retas ou curvas planas, verificando-se certa dispersão de pontos".

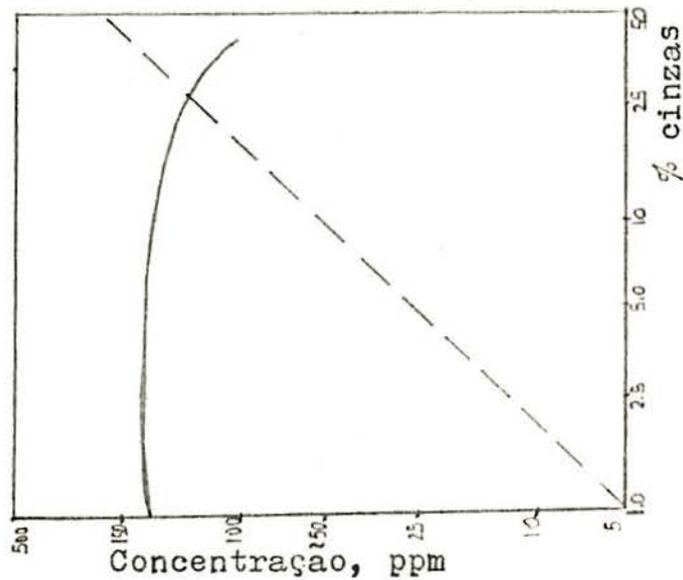
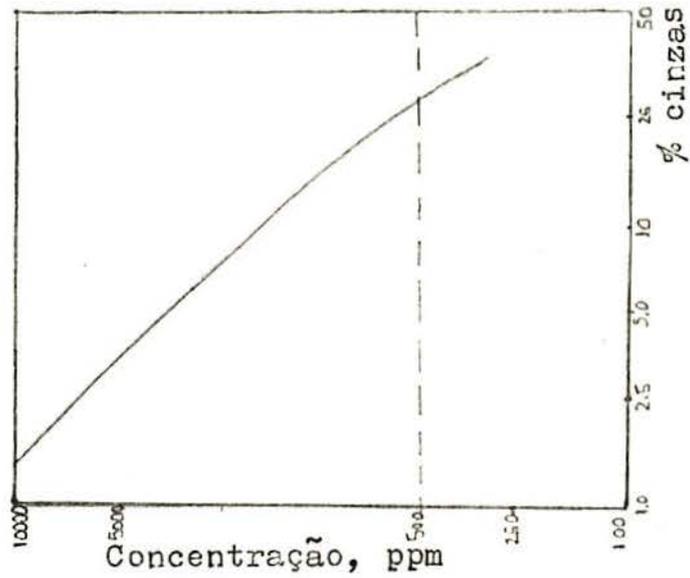
Na figura 4.9. pode-se observar a forma dos gráficos obtidos nos dois casos de associação.

4.8.2- - EXECUÇÃO DO MÉTODO

As amostras flutuadas identificadas com "a" e "t", foram analisadas pelo ataque total e a concentração de cada um dos elementos objeto deste estudo, foi determinada. A flutuação das amostras em líquidos com densidades variando de 1,35 a 2,20 permitiu abranger um amplo intervalo de teores de cinzas (desde 7,8% a 53,1%), verificando-se uma correspondente variação na concentração de cada elemento.

Os valores de concentração no carvão, foram obtidos, mediante cálculo. Com os teores de cinzas, a concentração dos elementos nas cinzas e no carvão, foram construídos os gráficos para a realização deste estudo.

FIGURA 4.9 - - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO



- Elemento associado com a fração orgânica do carvão
- - - Elemento associado com a fração inorgânica do carvão

5. - RESULTADOS

5.1.- DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS COBRE, ZINCO, CHUMBO, COBALTO, NÍQUEL, CROMO, VANÁDIO E MANGANÊS

5.1.1. - TABELAS

Usando o ataque total, foram analisadas 36 amostras de carvão da Mina do Leão, identificadas, respectivamente, como furos de sondagens, amostras da área de mineração e amostras colhidas na correia.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.1

5.1.2. - HISTOGRAMAS

Com os valores obtidos na tabela 5.1, foram confeccionados os histogramas para cada um dos elementos em estudo. As figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, correspondem, respectivamente, ao cobre, zinco, chumbo, níquel, cobalto, cromo, vanádio e manganês.

5.1.3. - GRÁFICOS DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS COM A PROFUNDIDADE

Utilizando as amostras da camada inferior de furos de sondagens, foram locados em gráficos em escala mono-log, a concentração em abcissa e a profundidade em ordenada.

Os gráficos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, e 8, correspondem, respectivamente, ao cobre, zinco, chumbo, níquel, cobalto, cromo, vanádio e manganês.

TABELA 5.1 - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS
Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, V, Mn

Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
D21-I	82	56	14	16	34	80	166	98
D26-I	46	45	10	14	29	47	100	95
D29-I	39	78	14	10	21	59	120	25
D30-I	37	26	10	16	33	62	132	30
D34-I	65	70	28	28	64	94	202	35
D40-I	53	60	55	37	78	80	170	48
D41-I	58	35	45	18	37	66	133	77
D45-I	90	88	150	47	102	100	201	107
D47-I	67	87	17	35	78	99	182	92
D49-I	43	91	20	18	38	56	113	62
D50-I	59	49	35	32	68	49	98	90
D51-I	65	62	40	37	85	96	193	37
D52-I	60	55	28	32	70	92	187	70
D53-I	41	47	27	30	63	47	95	1300
D54-I	60	59	39	36	74	59	119	325
D51-S ₂	64	107	50	31	71	69	140	110
D52-S ₂	77	105	29	37	83	118	250	60
D53-S ₂	65	122	49	33	71	42	85	206

TABELA 5.1 - cont.

Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
M-1	42	80	100	53	108	100	202	138
M-2	40	61	54	28	62	70	142	50
M-3	48	225	63	40	81	97	204	90
M-4	47	44	13	15	31	73	155	160
M-5	45	56	25	18	38	69	147	148
M-6	62	263	25	29	60	88	177	152
M-7	42	53	14	12	26	54	110	89
C-1	65	345	75	25	53	55	110	278
C-2	49	232	27	84	171	64	135	272
C-3	45	260	48	13	26	70	142	40
C-4	42	92	34	62	126	84	166	59
C-5	105	106	185	37	79	62	132	63
C-6	52	73	20	20	41	80	160	109
C-7	40	170	42	37	82	114	226	15
C-8	47	20	55	12	25	72	150	87
C-9	46	50	20	17	37	98	197	185
C-10	25	75	77	41	83	90	181	1249
C-11	36	62	225	47	101	95	189	375

Fig.1 - HISTOGRAMA DO COBRE

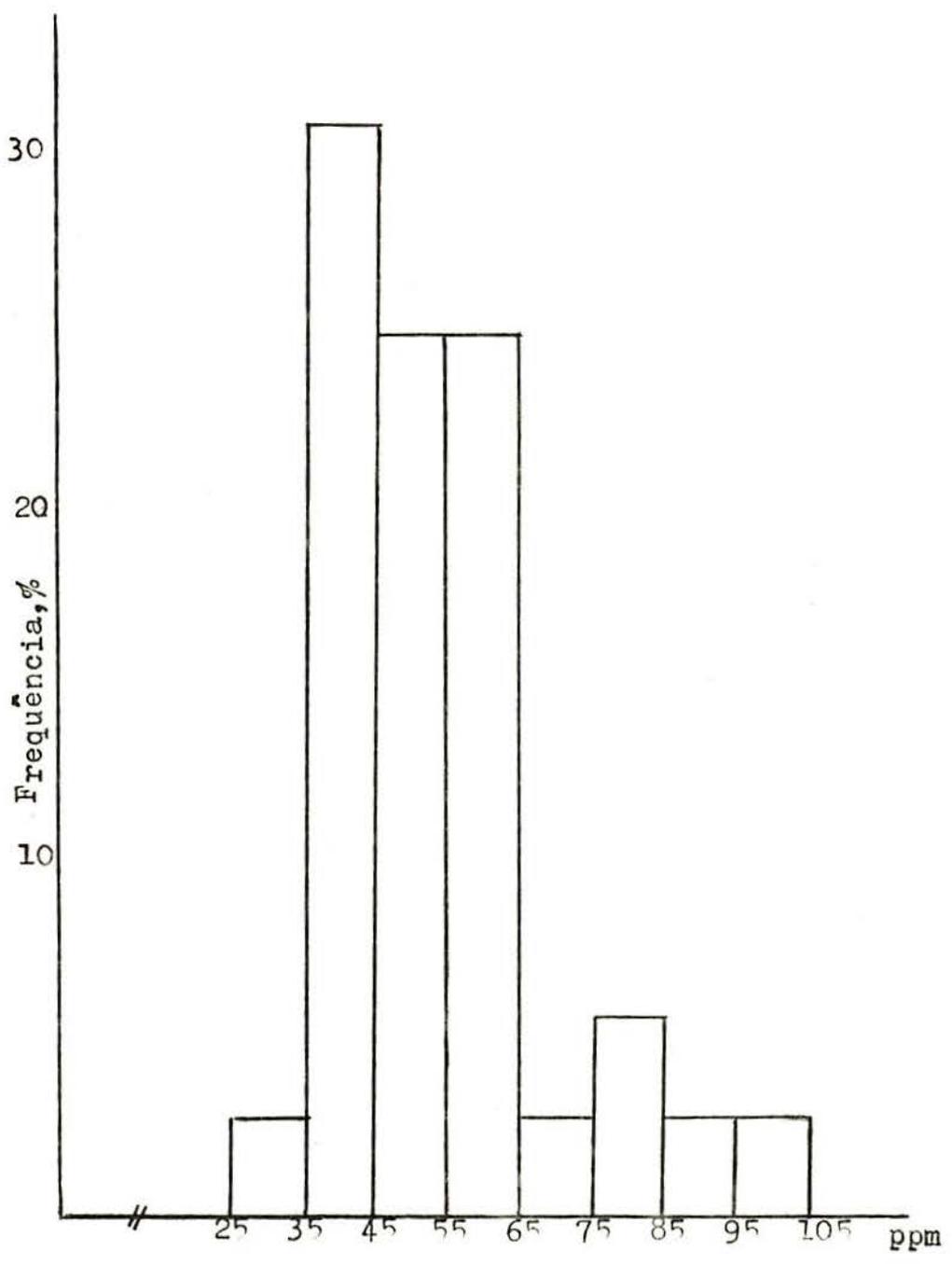


Fig. 2 - HISTOGRAMA DO ZINCO

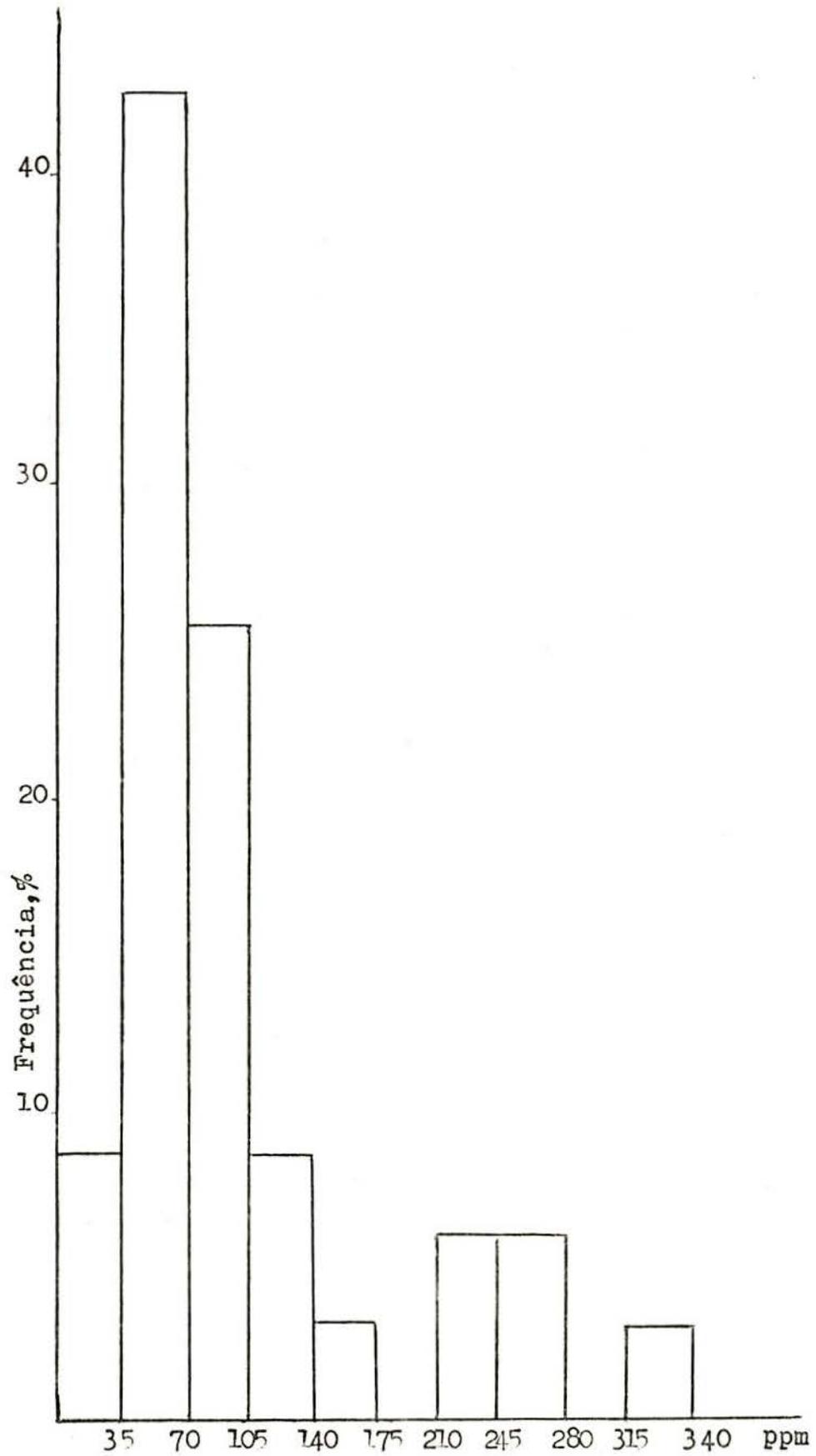


Fig.3 - HISTOGRAMA DO CHUMBO

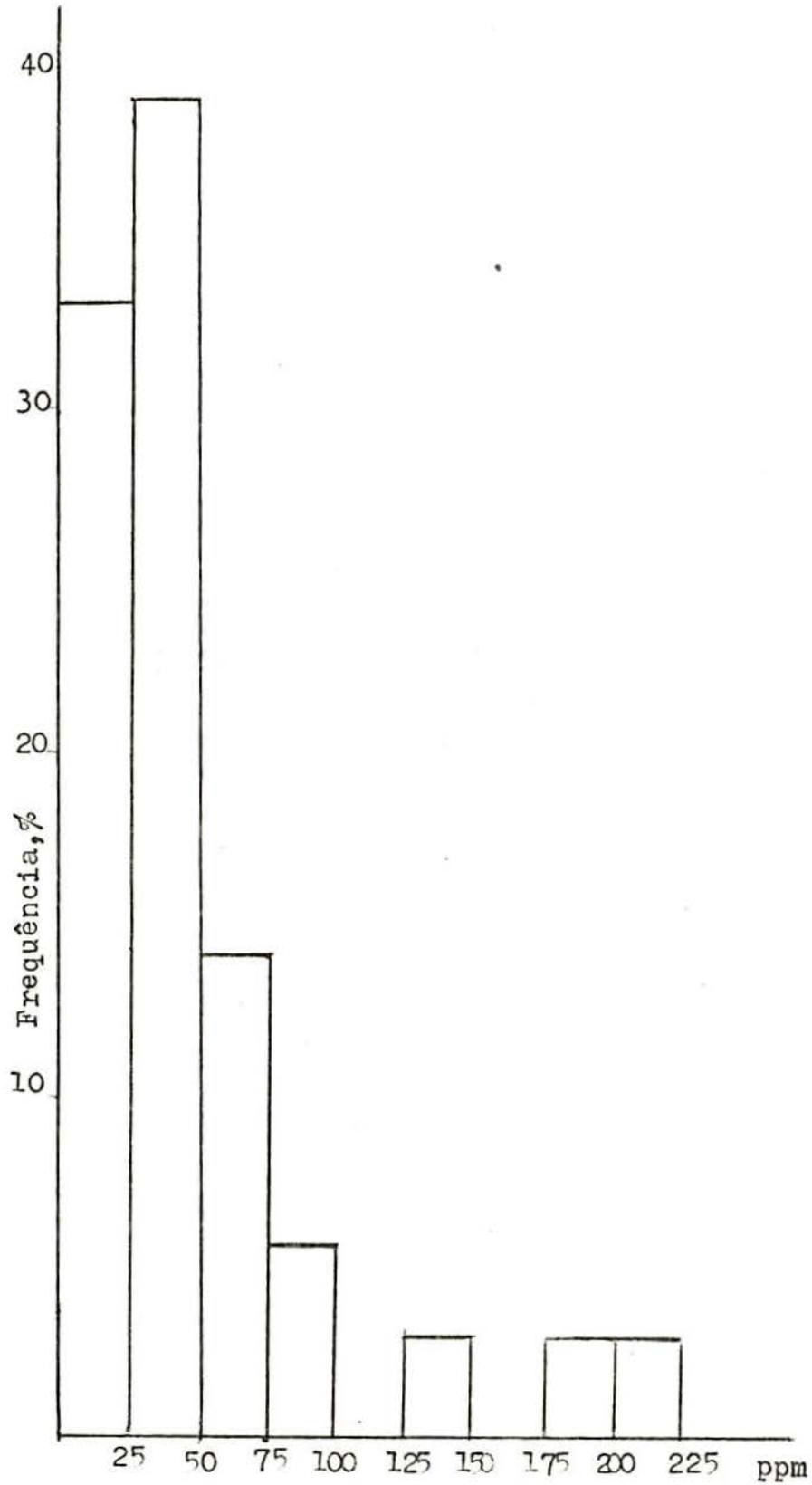


Fig.4 - HISTOGRAMA DO NÍQUEL

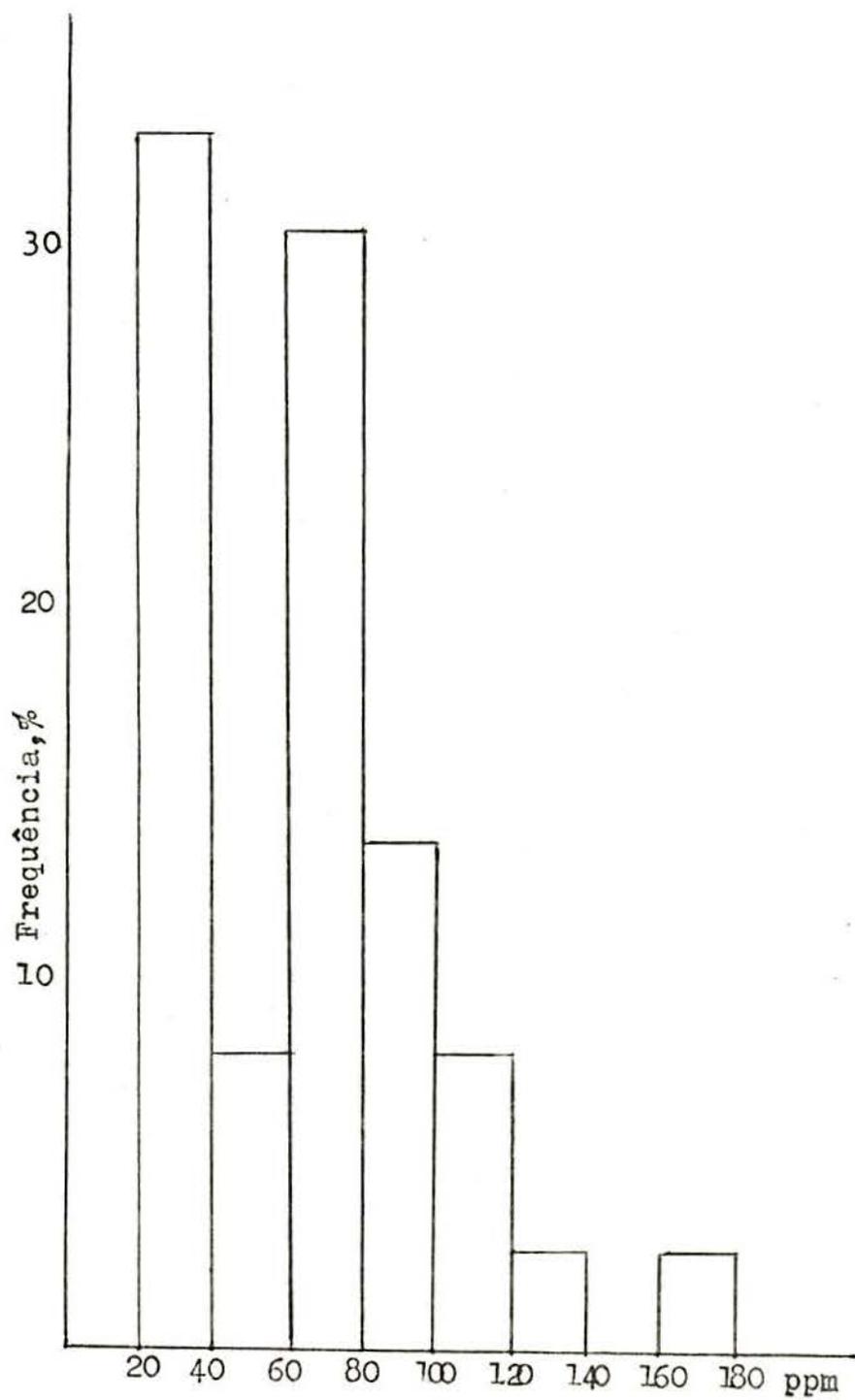


Fig. 5 - HISTOGRAMA DO COBALTO

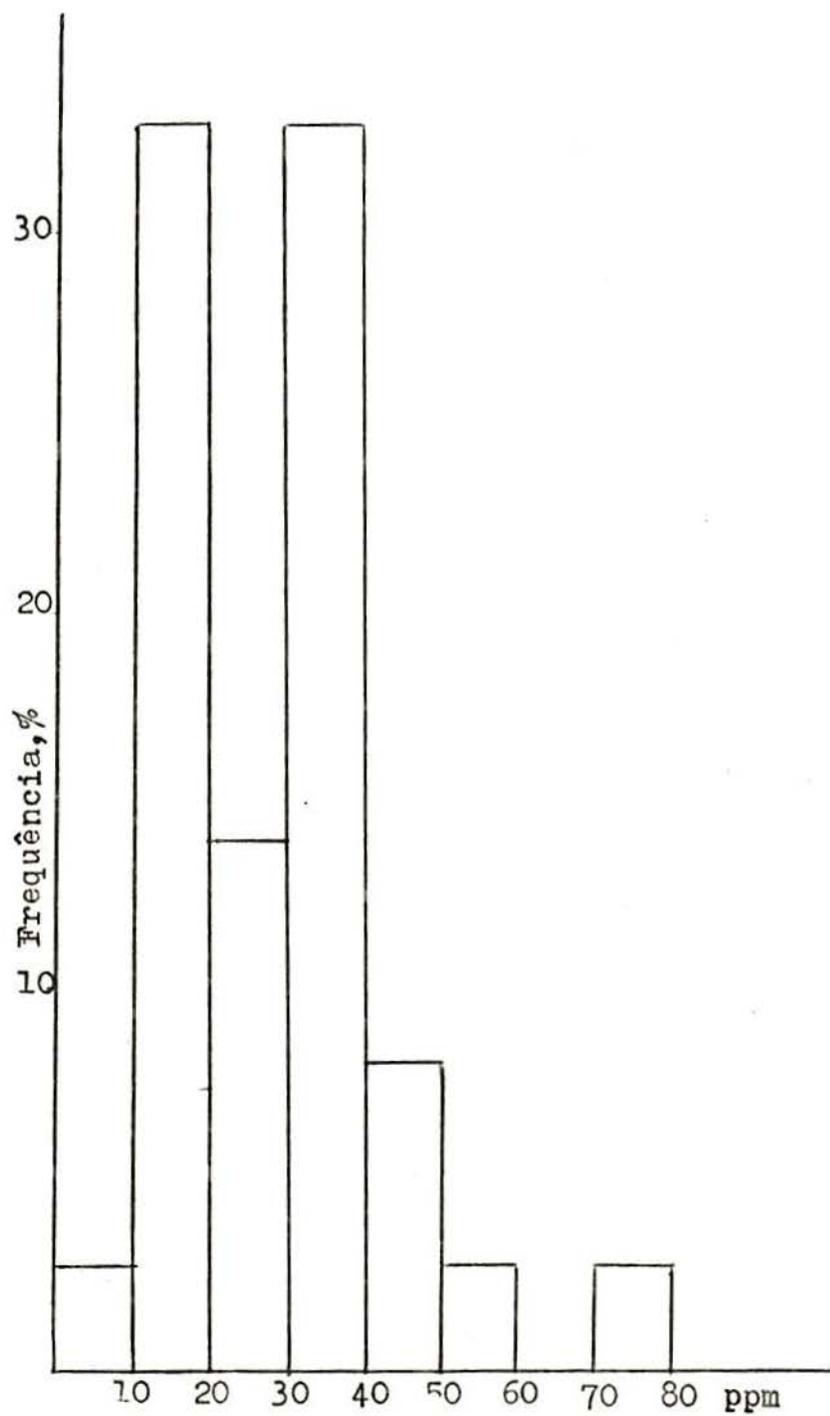


Fig. 6 - HISTOGRAMA DO CROMO

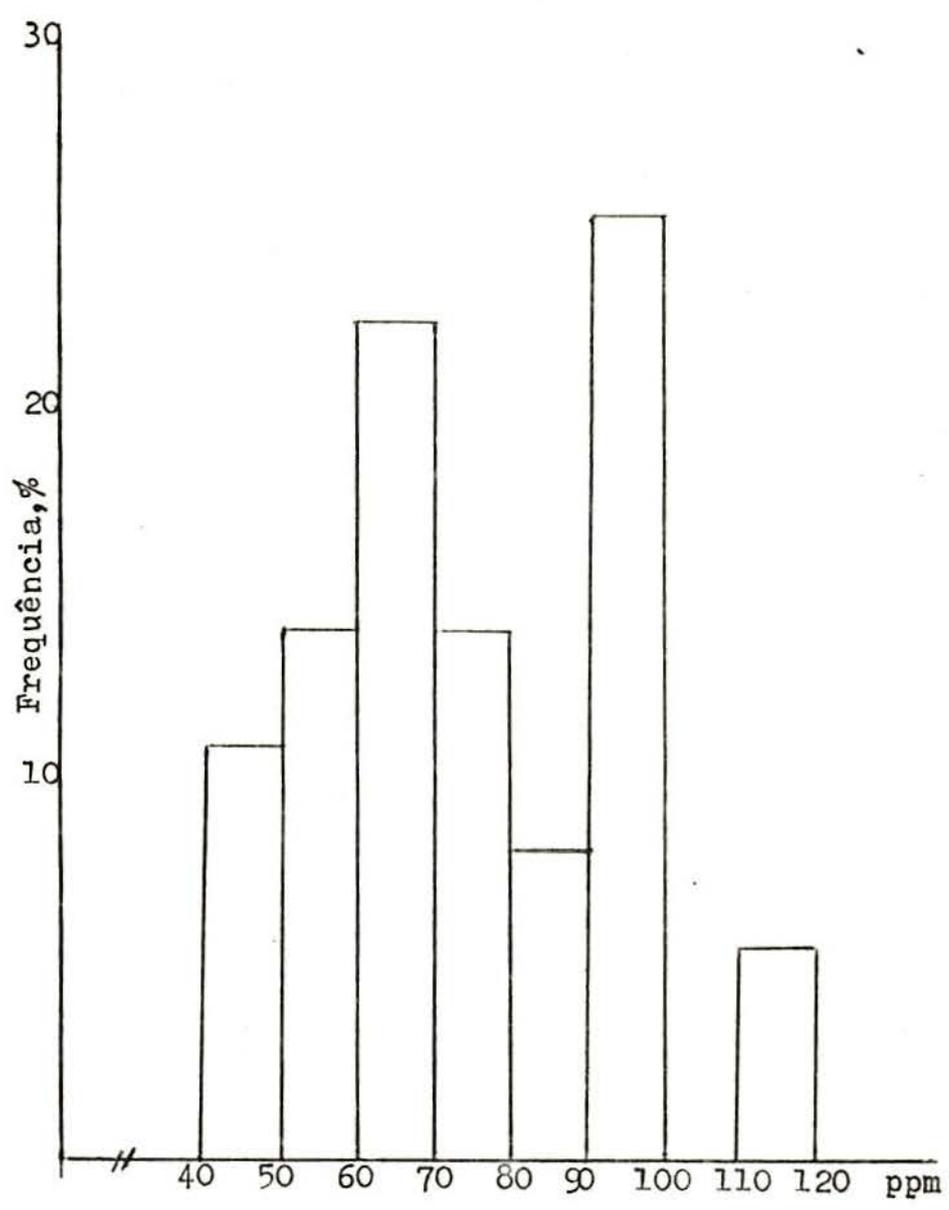


Fig. 7 - HISTOGRAMA DO VANÁDIO

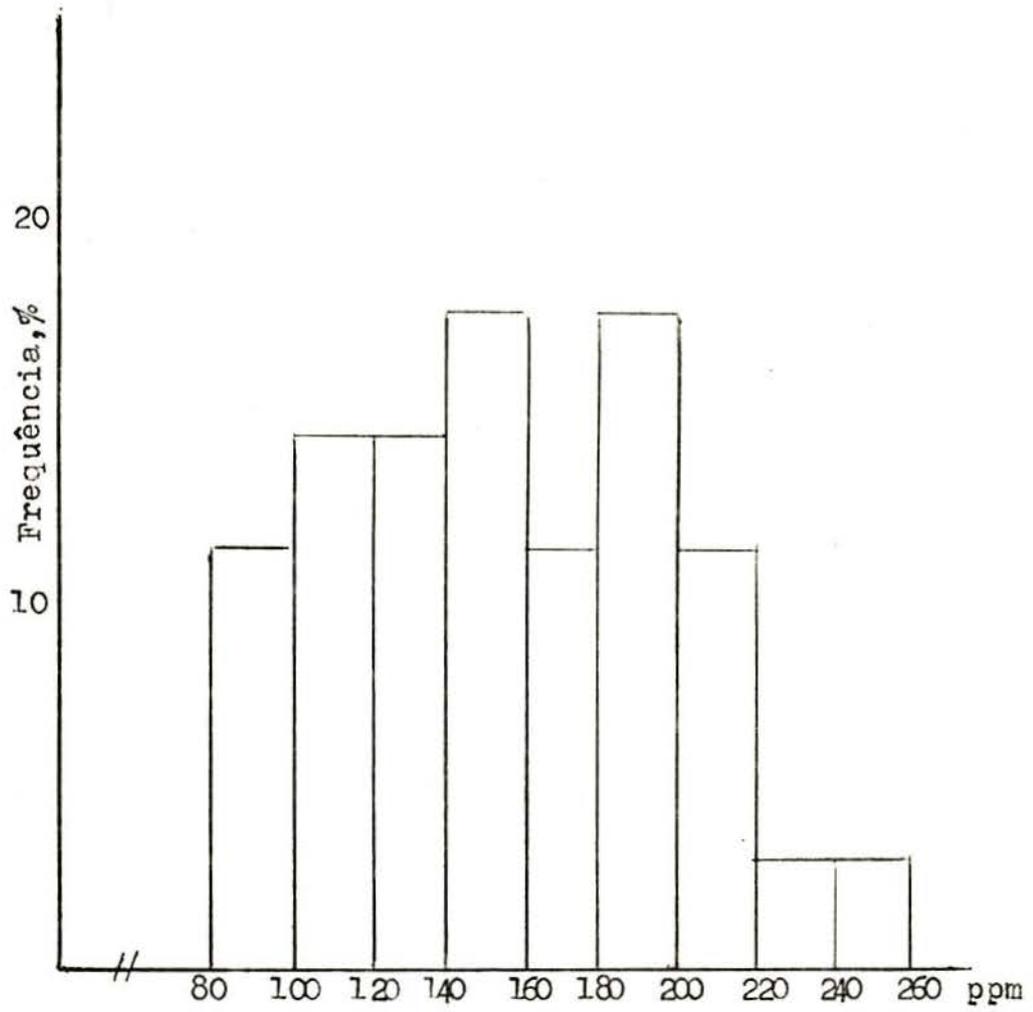


Fig. 8 - HISTOGRAMA DO MANGANÊS

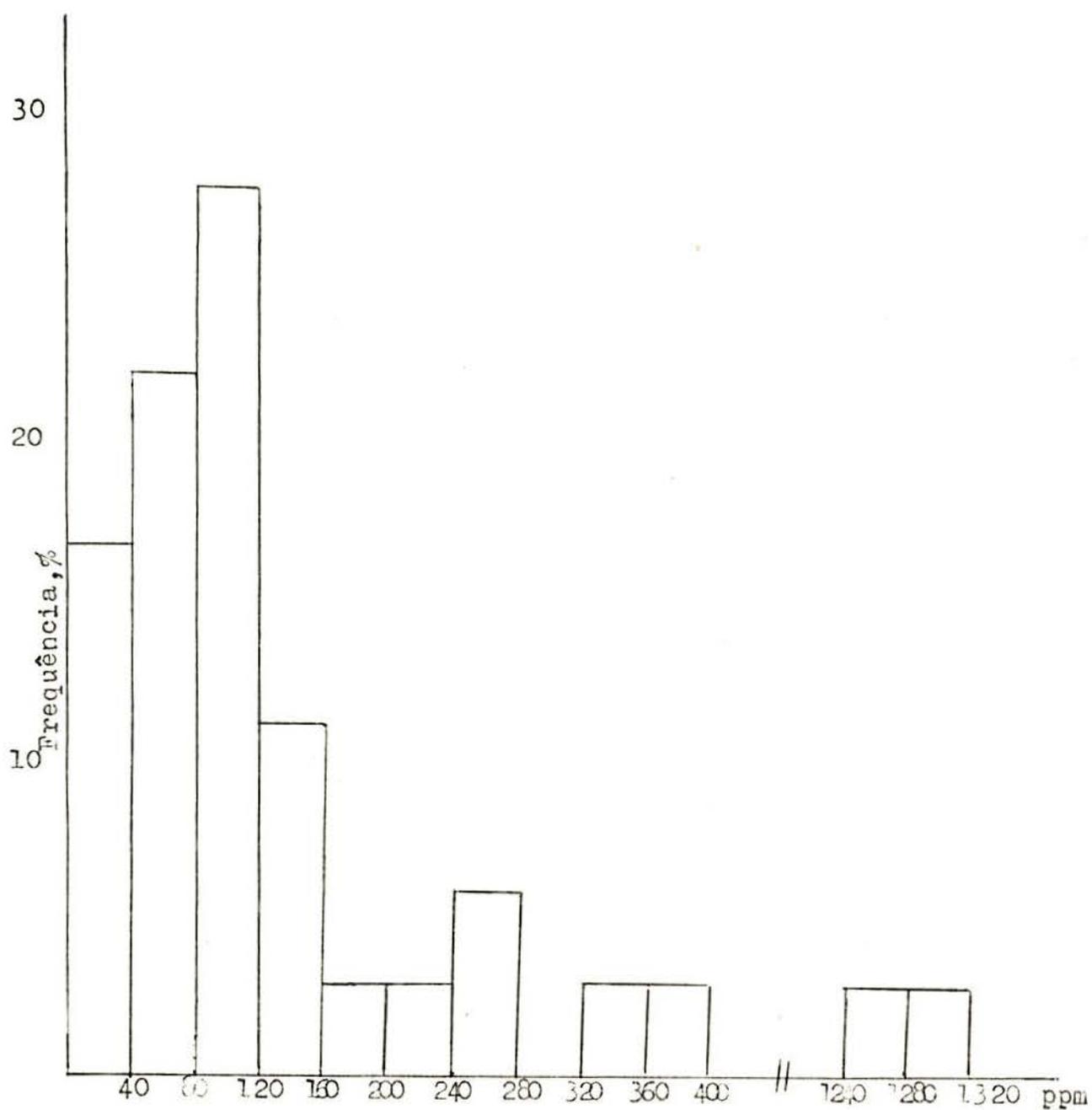


GRÁFICO 1 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COBRE COM PROFUNDIDADE

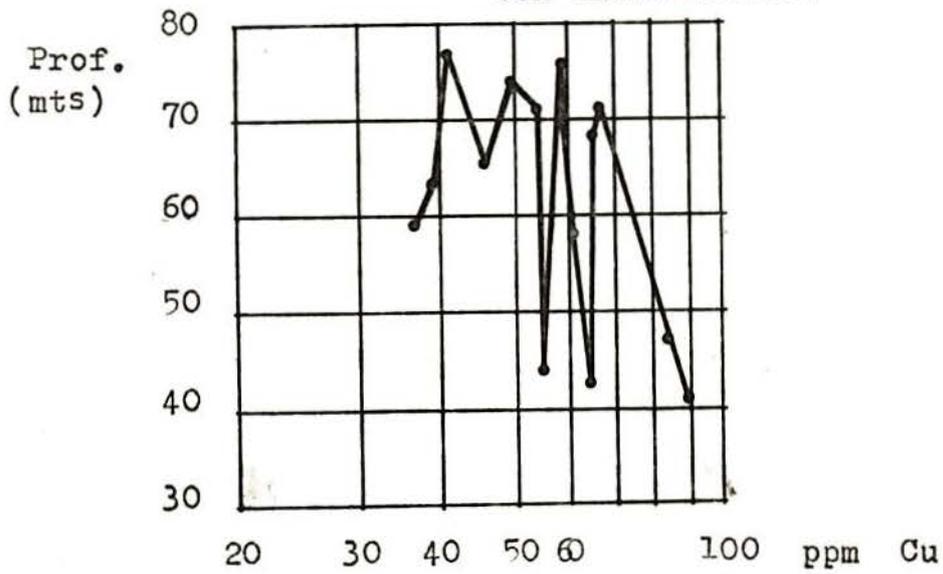


GRÁFICO 2 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ZINCO COM PROFUNDIDADE

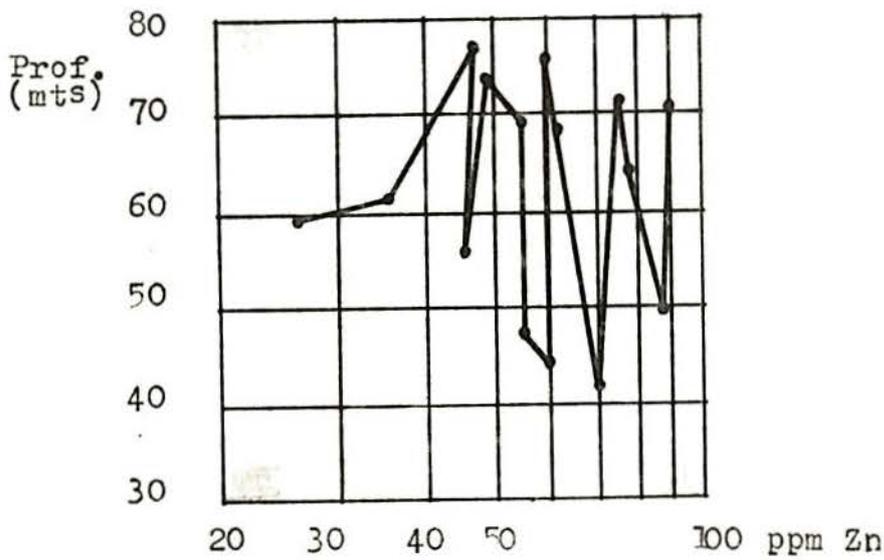


GRÁFICO 3 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CHUMBO COM PROFUNDIDADE

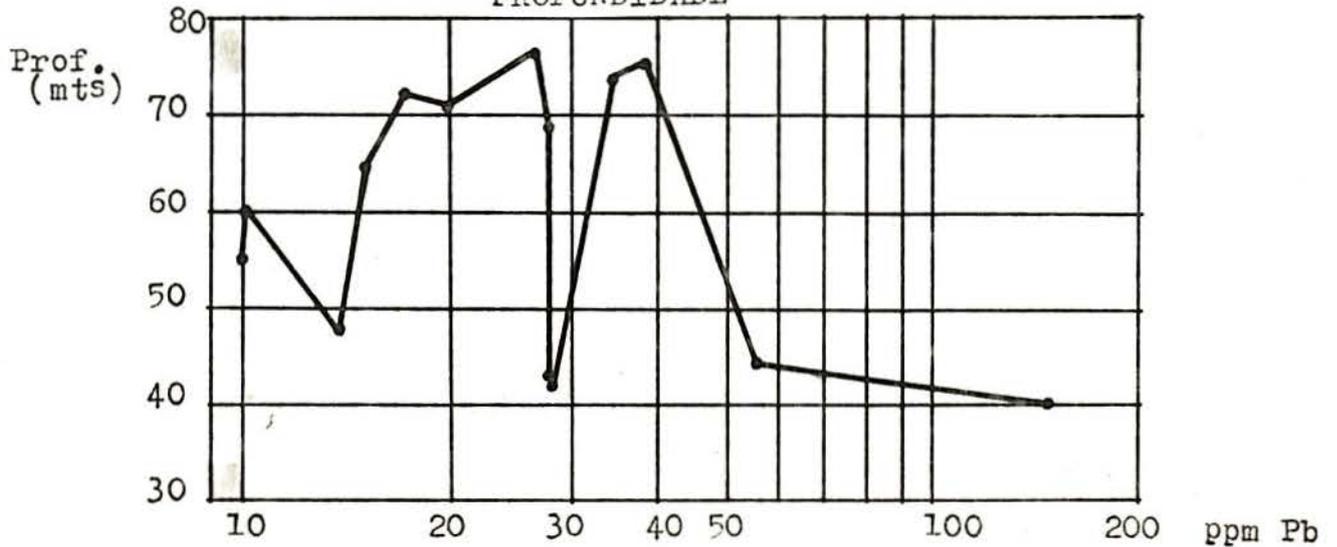


GRÁFICO 4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO NÍQUEL COM PROFUNDIDADE

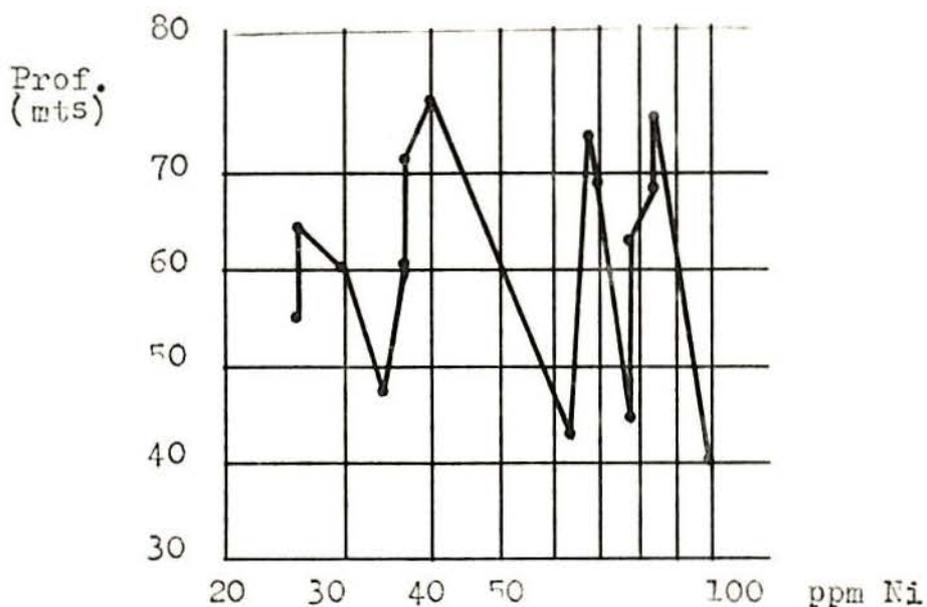


GRÁFICO 5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COBALTO COM PROFUNDIDADE

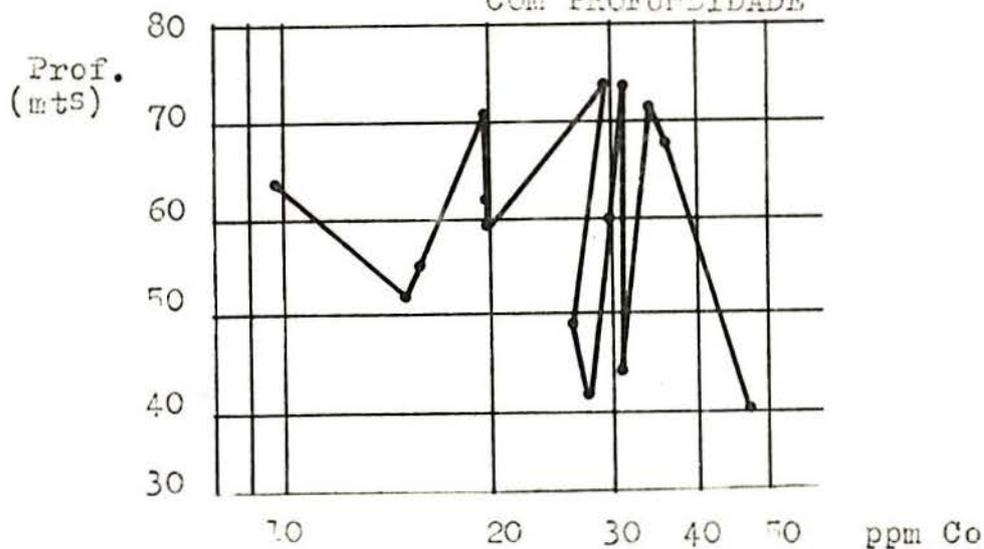
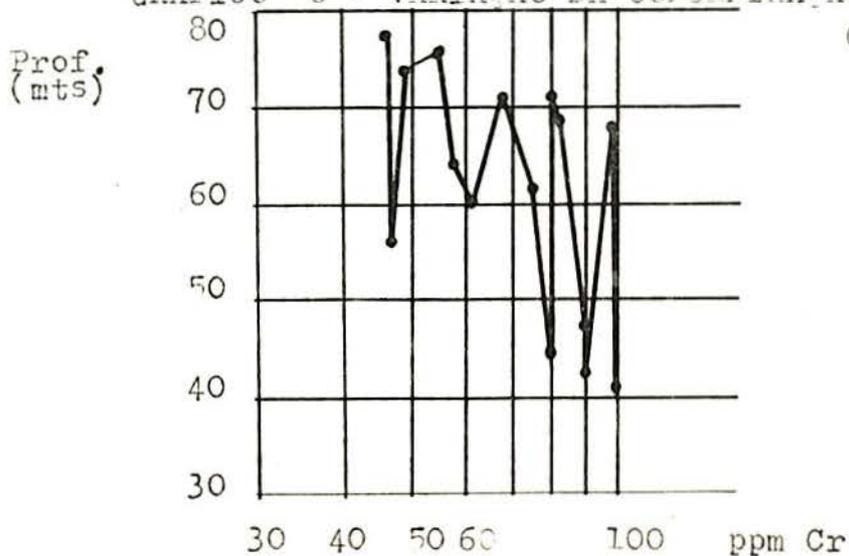


GRÁFICO 6 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CROMO COM PROFUNDIDADE



5.2. - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS, COBRE, ZINCO, CHUMBO, COBALTO, NÍQUEL, CROMO, VANÁDIO E MANGANÊS COM ÁCIDO CLORÍDRICO, 6N

Foram realizadas análises em 10 amostras para os elementos, objeto do presente estudo, usando o ataque com HCl 6N.

Os resultados encontram-se na tabela 5.2.

TABELA 5.2 - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS
Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, V, Mn
com HCl 6N

Amostras	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
D25-I	15	28	2	3	4	7	12	63
D30-I	15	18	2	5	5	20	15	25
D41-I	19	18	4	2	5	17	17	75
D49-I	12	70	3	7	4	13	17	37
D21-I	25	30	2	3	4	11	25	90
D54-I	25	21	4	12	14	16	24	307
D51-S ₂	30	50	3	10	15	26	30	98
D52-S ₂	10	68	3	16	20	16	40	50
D53-S ₂	9	60	5	5	4	8	8	80.
D52-I	15	25	2	14	9	25	31	55

5.3. - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO SOLÚVEL EM ÁCIDO E A CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ELEMENTO

A tabela 5.3, expressa a razão entre a concentração do elemento presente na fração solúvel em ácido (tabela 5.2), e a concentração total do mesmo (tabela 5.1).

TABELA 5.3 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO SOLÚVEL EM ÁCIDO E A CONCENTRAÇÃO TOTAL DO ELEMENTO

Amostras	Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Cr	V	Mn
D26-I	0,33	0,62	0,2	0,21	0,14	0,15	0,12	0,64
D30-I	0,40	0,69	0,2	0,31	0,15	0,32	0,11	0,83
D41-I	0,33	0,51	0,09	0,33	0,14	0,26	0,13	0,97
D49-I	0,28	0,77	0,15	0,39	0,10	0,23	0,15	0,60
D21-I	0,30	0,54	0,14	0,19	0,12	0,14	0,15	0,97
D54-I	0,42	0,36	0,10	0,33	0,19	0,27	0,20	0,94
D51-S ₂	0,47	0,47	0,06	0,32	0,21	0,09	0,21	0,89
D52-S ₂	0,13	0,64	0,10	0,43	0,24	0,14	0,16	0,83
D52-I	0,25	0,45	0,07	0,44	0,13	0,27	0,17	0,79
D53-S ₂	0,14	0,49	0,10	0,15	0,06	0,19	0,09	0,39

5.4. - DETERMINAÇÃO DOS ÓXIDOS, DE ALUMÍNIO, DE FERRO, DE CÁLCIO E DE MAGNÉSIO

Foram realizadas análises em 12 amostras com o objetivo de relacionar a presença destes óxidos com os elementos em estudo.

Os resultados estão na tabela 5.4

TABELA 5.4 - DETERMINAÇÃO DOS ÓXIDOS, DE ALUMÍNIO, DE FERRO, DE CÁLCIO E DE MAGNÉSIO

AMOSTRA	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %
D30-I	25,3	1,43	0,53	0,47
D41-I	26,5	2,26	0,50	0,42
D51-S ₂	21,5	4,55	3,79	0,77
D53-S ₂	20,9	5,69	0,97	0,48
D54-I	26,6	7,01	0,70	0,28
C-2	20,8	15,2	2,94	0,33
D47-I	25,5	2,49	3,51	0,92
D50-I	25,0	2,33	1,62	0,34
D45-I	26,7	5,34	1,02	0,23
D49-I	24,5	1,53	1,59	0,42
D34-I	24,7	2,18	1,55	0,42
D51-I	25,2	1,37	0,60	0,49

5.5. - DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

Consta da tabela 5.5 os resultados obtidos na determinação do enxofre em 14 amostras de carvão, com o objetivo, de relacionar a presença do enxofre com os elementos em estudo.

TABELA 5.5. - DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

AMOSTRA	S %
D49-I	0,270
D47-I	0,752
D30-I	0,094
D21-I	0,128
D50-I	0,382
D53S ₂	0,280
D52S ₂	0,520
D53-I	0,550
D41-I	0,104
D51S ₂	0,588
D54-I	0,336
M-1	0,280
M-3	0,325
C-5	0,080

5.6. - ANÁLISE DE AMOSTRA DE VITRÊNIO E ISENTA DE VITRÊNIO

Usando o ataque total, foram determinados os elementos cobre, zinco, chumbo, cobalto, níquel, cromo, vanádio e manganês, em amostras de vitrênio e isenta de vitrênio.

Os resultados, encontram-se na tabela 5.6

TABELA 5.6 - ANÁLISE EM AMOSTRA DE VITRÊNIO
E ISENTA DE VITRÊNIO

Amostra	cinzas %	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
Vitrênio	10,0	325	50	55	36	285	1200	6600	205
Isento de Vitrênio	50,2	32	43	40	25	59	65	134	72

5.7. - ANÁLISE EM AMOSTRAS DE CONCENTRADO PIRITOSO

As amostras identificadas como concentrado piritoso (em número de 3), foram analisadas usando ataque total.

Os resultados encontram-se na tabela 5.7

TABELA 5.7 - ANÁLISE EM AMOSTRAS DE
CONCENTRADO PIRITOSO

Amostras	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Mn (ppm)
1	30	112	365	73	460	45	n.d.	80
2	36	93	369	79	439	35	n.d.	91
3	40	165	400	75	234	65	n.d.	104

n.d. - não detectado

5.8. - ANÁLISE COMPLETA EM AMOSTRAS DE CINZAS DE CARVÃO

Nas amostras M1, M2 e M3, foi realizada análise química completa, como mostra a tabela 5.8

TABELA 5.8 - ANÁLISE COMPLETA EM AMOSTRAS DE CINZAS DE CARVÃO

	M1	M2	M3
SiO ₂ (%)	61,0	62,8	61,5
Al ₂ O ₃ (%)	24,7	26,1	25,3
Fe ₂ O ₃ (%)	8,24	3,40	6,57
CaO (%)	0,90	1,53	1,48
MgO (%)	0,30	0,32	0,30
K ₂ O (%)	1,15	1,12	1,10
Na ₂ O (%)	0,38	0,35	0,40
P ₂ O ₅ (%)	0,078	0,094	0,085
TiO ₂ (%)	1,14	1,38	1,09
SO ₃ (%)	0,700	0,378	0,813
Perda ao fogo(%)	1,42	2,51	1,37

5.9. - ASSOCIAÇÃO DOS ELEMENTOS COM A FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO

TABELAS

Para a realização deste estudo, foram analisadas as amostras M1, M2 e M3, que foram flutuadas em líquidos de densidades variando de 1,35 a 2,20, identificadas por "a" e "t". Os resultados obtidos mediante a análise correspondem aos teores dos elementos nas cinzas. A concentração no carvão, foi obtida mediante cálculo e encontra-se nas tabelas. Assim sendo, a tabela 5.9.1, representa a concentração dos elementos em estudo nas cinzas e a tabela 5.9.2, a concentração no carvão, correspondente a amostra M1.

Analogamente a tabela 5.9.3, representa a concentração nas cinzas e a tabela 5.9.4, dá a concentração no carvão correspondente as frações flutuadas da amostra M2.

Os dados relativos a amostra M3, referentes a concentração nas cinzas, se encontram na tabela 5.9.5 e a concentração no carvão está na tabela 5.9.6.

TABELA 5.9.1. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS CINZAS

AMOSTRA ML		cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	9,6	140	200	337	290	395	157	119	1429
f1 1,40	a	16,0	95	160	290	172	203	147	66	509
	t	10,5	120	192	261	175	225	113	106	870
f1 1,50	a	21,1	68	157	250	124	130	118	48	588
	t	14,0	90	162	255	182	299	117	71	536
f1 1,60	a	28,8	52	80	180	75	60	49	31	146
	t	17,9	75	132	100	150	190	125	55	408
f1 1,85	a	38,4	42	82	115	60	51	88	18	108
	t	22,2	70	117	50	120	135	80	49	172
f1 2,00	a	51,6	38	57	84	56	30	63	11	76
	t	24,5	65	107	92	118	122	125	45	259
f1 2,20	a	53,1	57	43	50	51	36	42	11	70
	t	25,2	63	97	127	112	117	107	54	324

TABELA 5.9.2. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NO CARVÃO

AMOSTRA ML		cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	9,6	13,4	19,2	32,4	27,8	37,9	15,1	11,4	137,2
f1 1,40	a	16,0	15,2	25,6	46,4	27,5	32,5	23,5	10,6	81,4
	t	10,5	12,6	20,2	27,4	18,4	23,6	11,9	11,1	91,3
f1 1,50	a	21,1	14,3	33,1	52,8	26,2	27,4	24,9	10,1	124,1
	t	14,0	12,6	22,7	35,7	25,5	41,9	16,4	9,94	75,0
f1 1,60	a	28,8	15,0	23,0	51,8	21,6	17,3	14,1	8,93	42,0
	t	17,9	13,4	23,6	17,9	26,9	34,0	22,4	9,84	73,0
f1 1,85	a	38,4	16,1	31,5	44,2	23,0	19,6	33,8	6,91	41,5
	t	22,2	15,5	26,0	11,1	26,6	30,0	17,8	10,9	38,2
f1 2,00	a	51,6	19,6	29,4	43,3	28,9	15,5	32,5	5,68	37,2
	t	24,5	15,9	26,2	22,5	28,9	29,9	30,6	11,0	63,4
f1 2,20	a	53,1	30,3	22,8	26,6	27,1	19,1	22,3	5,84	37,2
	t	25,2	15,9	24,4	32,0	28,2	29,5	27,0	13,6	81,6

TABELA 5.9.3. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS CINZAS

AMOSTRA M2		Cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	7,8	172	200	449	300	346	67	140	1552
f1 1,40	a	13,4	113	190	362	200	270	53	73	695
	t	9,8	160	200	340	250	290	60	71	1105
f1 1,50	a	16,8	88	100	295	127	133	38	88	452
	t	13,1	132	185	275	150	200	45	71	690
f1 1,60	a	23,5	68	108	295	108	105	33	25	279
	t	16,7	103	130	109	97	160	45	50	500
f1 1,85	a	31,9	63	78	92	90	53	28	23	112
	t	22,7	76	120	70	114	114	35	48	350
f1 2,00	a	42,8	40	45	60	60	76	18	24	205
	t	28,4	62	105	57	92	85	30	30	286
f1 2,20	a	43,3	35	42	50	57	30	36	n.d.	92
	t	29,4	65	80	175	90	80	33	28	249

TABELA 5.9.4. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NO CARVÃO

AMOSTRA M2		cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	7,8	13,4	15,6	35,0	23,4	27	5,22	10,9	121,06
f1 1,40	a	13,4	15,1	25,5	48,5	26,8	36	7,10	9,78	93,1
	t	9,8	15,7	19,6	33,3	24,5	28,4	5,88	6,96	108,3
f1 1,50	a	16,8	14,8	16,8	49,6	21,3	22,3	6,38	14,8	75,9
	t	13,1	17,3	24,2	36,0	19,7	26,2	5,90	9,30	90,4
f1 1,60	a	23,5	16,0	25,4	69,3	25,4	24,7	7,76	5,88	65,6
	t	16,7	17,2	21,7	18,2	15,4	26,7	7,52	8,35	83,5
f1 1,85	a	31,9	20,1	24,9	29,3	28,7	16,9	8,90	7,34	35,7
	t	22,7	17,3	27,2	15,9	25,9	25,9	7,94	10,9	79,4
f1 2,00	a	42,8	17,1	19,3	25,7	25,7	32,5	7,70	10,3	87,3
	t	28,4	17,6	29,8	16,2	26,1	24,1	8,52	8,52	81,2
f1 2,20	a	48,3	15,2	18,2	21,6	24,7	13,0	15,6	-	39,8
	t	29,4	19,1	23,5	51,4	26,5	23,5	9,70	8,23	73,2

TABELA 5.9.5. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS CINZAS

AMOSTRA M3		cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	9,6	170	440	355	325	300	150	144	1120
f1 1,40	a	16,2	98	345	265	138	130	132	65	516
	t	10,6	150	412	305	225	270	128	134	943
f1 1,50	a	19,5	78	305	265	111	98	102	52	391
	t	13,6	124	400	232	200	180	83	70	687
f1 1,60	a	24,9	58	306	250	100	75	102	45	259
	t	16,4	113	413	112	141	140	88	53	496
f1 1,85	a	25,7	48	290	140	80	55	50	40	129
	t	21,5	80	230	90	134	130	97	35	277
f1 2,00	a	40,5	35	231	70	62	35	32	25	267
	t	23,7	75	270	132	115	124	120	53	341
f1 2,20	a	42,9	30	250	60	60	32	23	21	113
	t	25,2	65	240	82	100	110	115	62	303

TABELA 5.9.6. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NO CARVÃO

AMOSTRA M3		cinzas %	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Co ppm	V ppm
f1 1,35	t	9,6	16,3	42,2	34,1	31,2	28,8	14,4	13,8	107,5
f1 1,40	a	16,2	15,9	55,9	42,9	22,4	21,1	21,4	10,5	83,6
	t	10,6	15,9	43,7	32,3	23,9	28,6	13,6	14,2	99,9
f1 1,50	a	19,5	15,2	59,5	51,7	21,6	19,1	19,9	10,1	76,2
	t	13,6	16,9	54,4	31,5	27,2	24,5	11,3	9,52	93,4
f1 1,60	a	24,9	14,4	76,2	62,3	24,9	18,7	25,4	11,2	64,5
	t	16,4	18,5	67,7	18,4	23,1	23,0	14,4	8,69	81,3
f1 1,85	a	25,7	12,3	74,5	36,0	20,6	14,1	12,9	10,1	33,2
	t	21,5	17,2	49,4	19,4	28,8	27,9	20,9	7,52	59,6
f1 2,00	a	40,5	14,2	93,6	28,4	25,1	14,2	13,0	10,1	108,1
	t	23,7	17,6	64,0	31,3	27,3	29,4	28,4	12,6	80,8
f1 2,20	a	42,9	12,9	107,2	25,7	25,7	13,7	13,7	9,01	48,5
	t	25,2	16,4	60,5	20,7	25,2	27,7	29,0	15,6	76,4

5.10. - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO DOS ELEMENTOS COM A FRAÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA DO CARVÃO

Com os dados obtidos nas tabelas do item 5.9. foram construídos os gráficos de concentração de cada elemento em função dos teores de cinzas, obedecendo a seguinte sequência:

- Gráfico 9 - Concentração de cobre nas cinzas
- Gráfico 10 - Concentração de cobre no carvão
- Gráfico 11 - Concentração de zinco nas cinzas
- Gráfico 12 - Concentração de zinco no carvão
- Gráfico 13 - Concentração de chumbo nas cinzas
- Gráfico 14 - Concentração de chumbo no carvão
- Gráfico 15 - Concentração de níquel nas cinzas
- Gráfico 16 - Concentração de níquel no carvão
- Gráfico 17 - Concentração de cobalto nas cinzas
- Gráfico 18 - Concentração de cobalto no carvão
- Gráfico 19 - Concentração de manganês nas cinzas
- Gráfico 20 - Concentração de manganês no carvão
- Gráfico 21 - Concentração do cromo nas cinzas
- Gráfico 22 - Concentração do cromo no carvão
- Gráfico 23 - Concentração do vanádio nas cinzas
- Gráfico 24 - Concentração do vanádio no carvão

Gráfico 9 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE NAS CINZAS

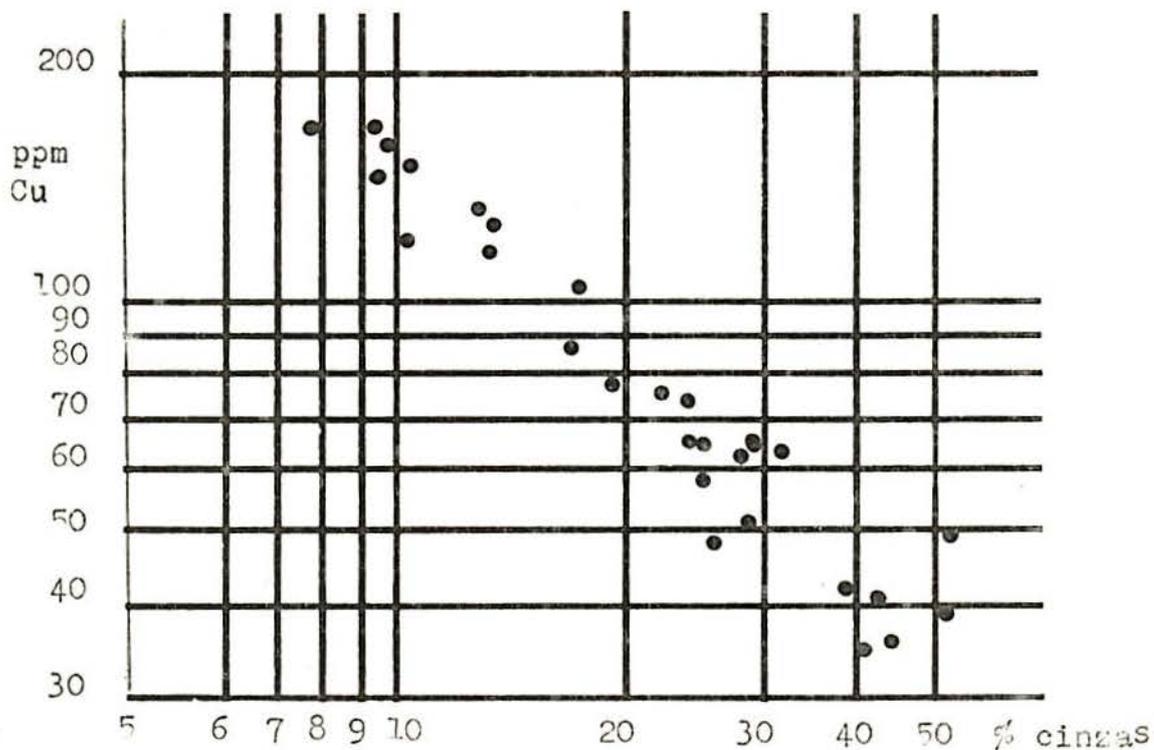


Gráfico 10 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE NO CARVÃO

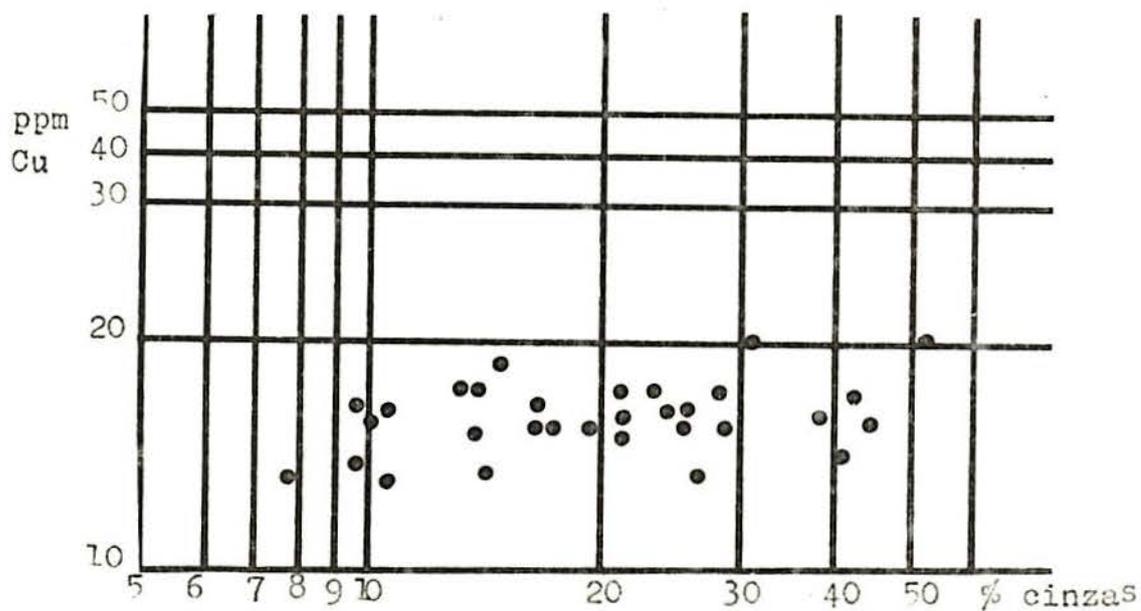


GRÁFICO 12 - CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NO CARVÃO

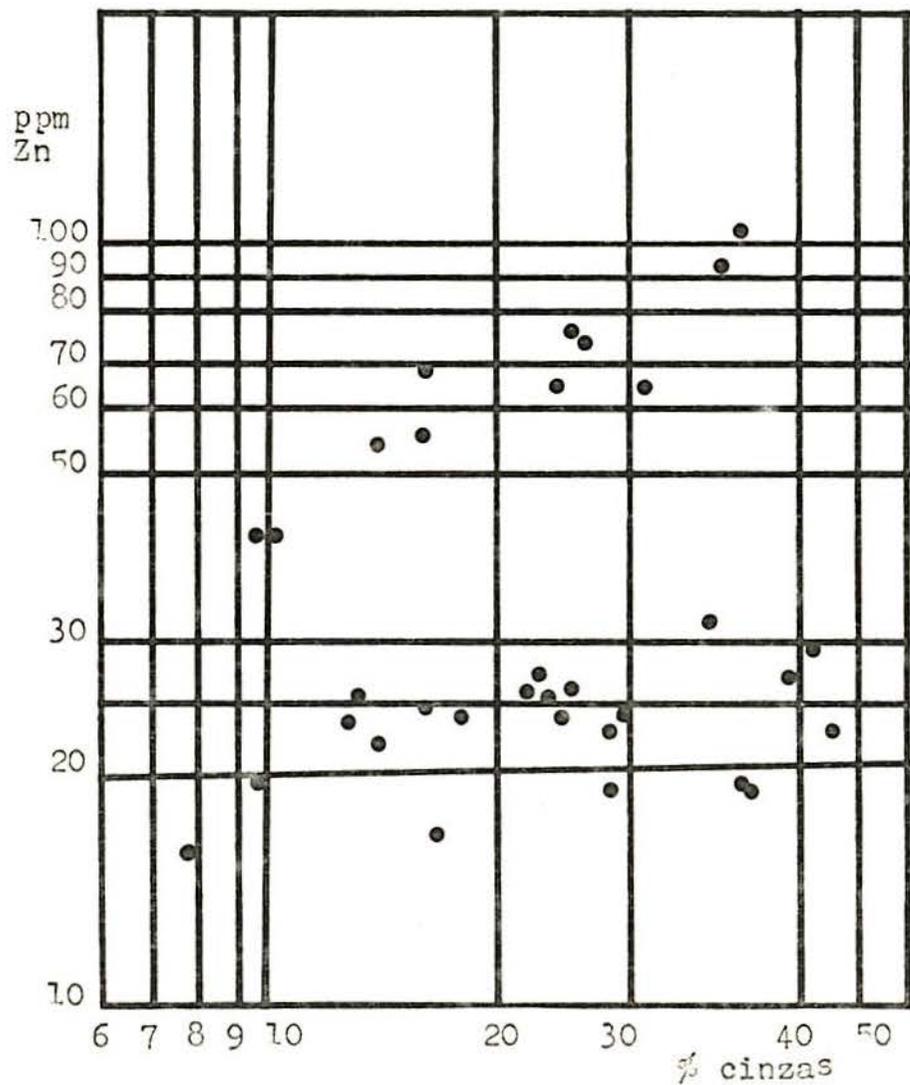


GRÁFICO 11 - CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NAS CINZAS

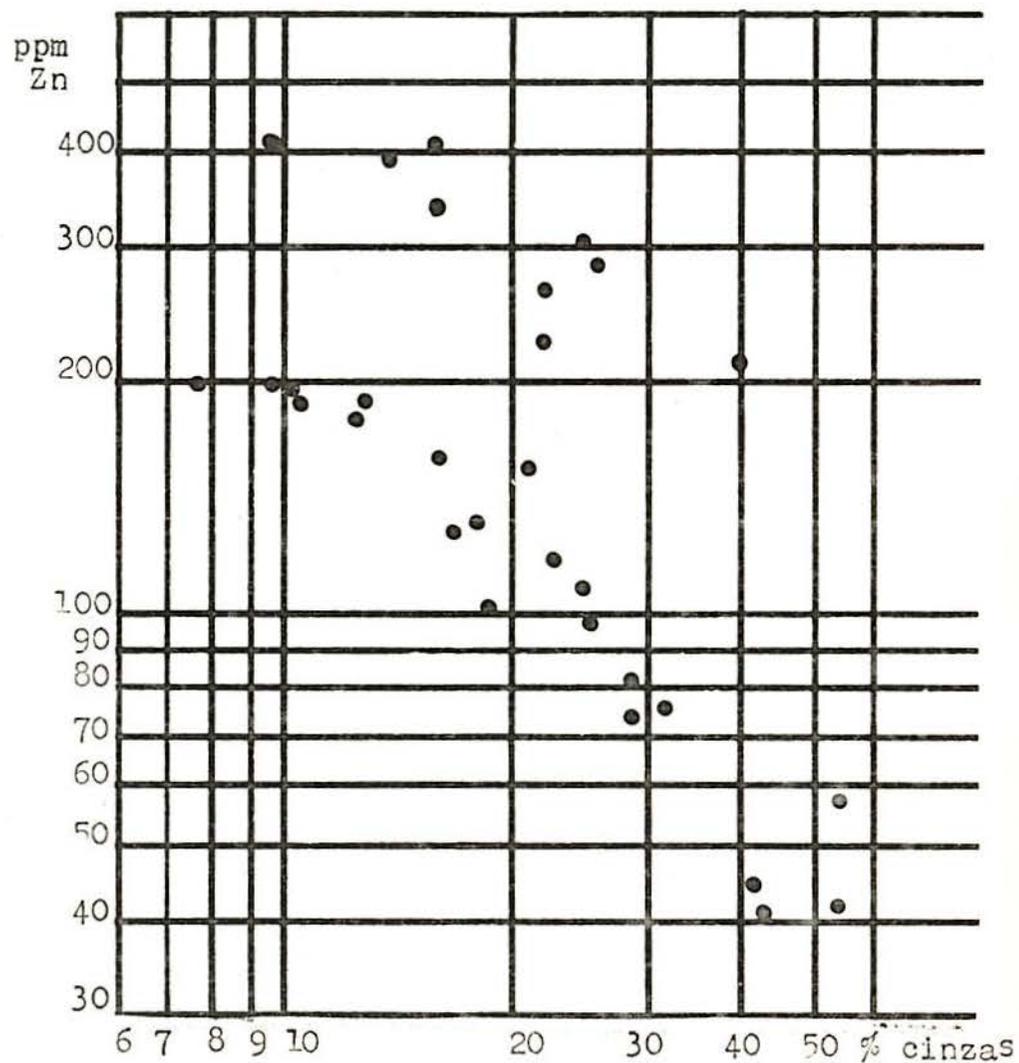


GRÁFICO 13 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NAS CINZAS

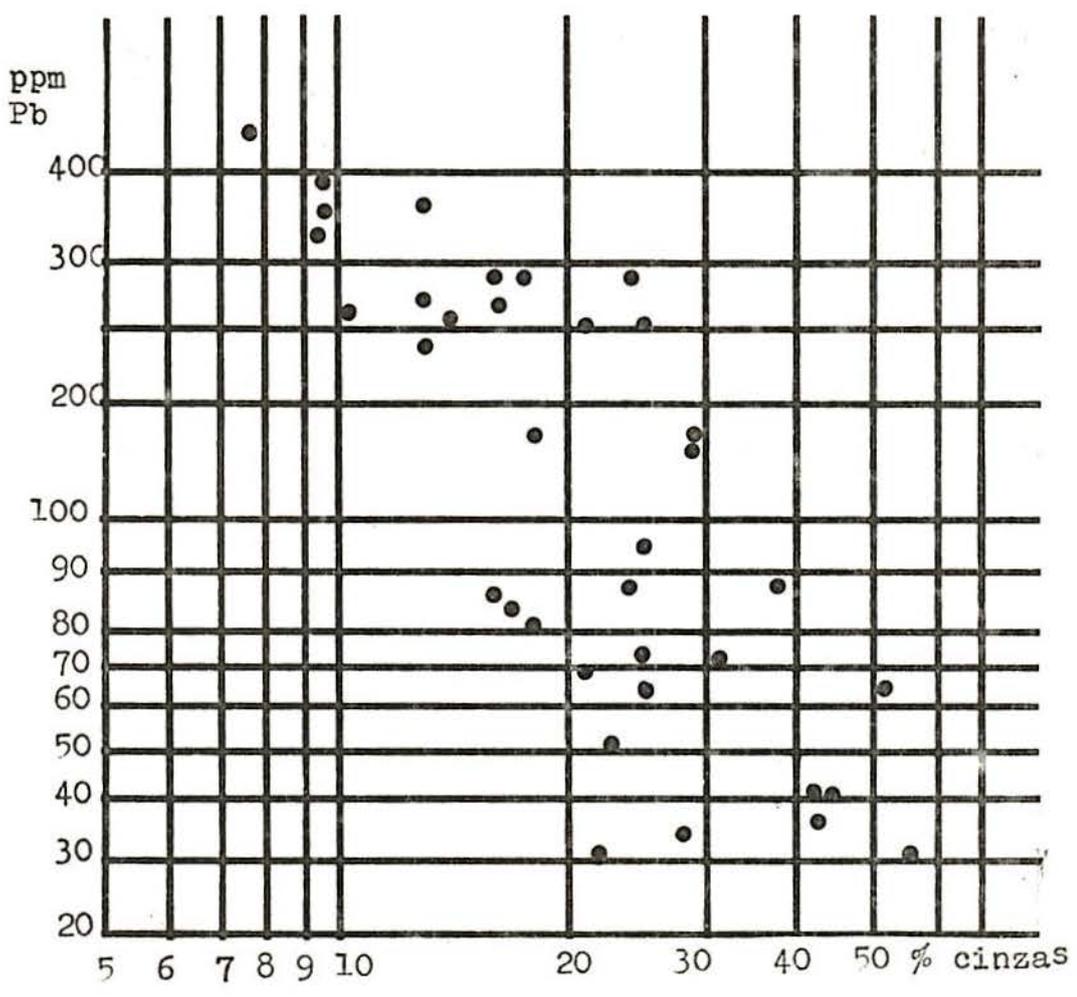


GRÁFICO 14 - CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO NO CARVÃO

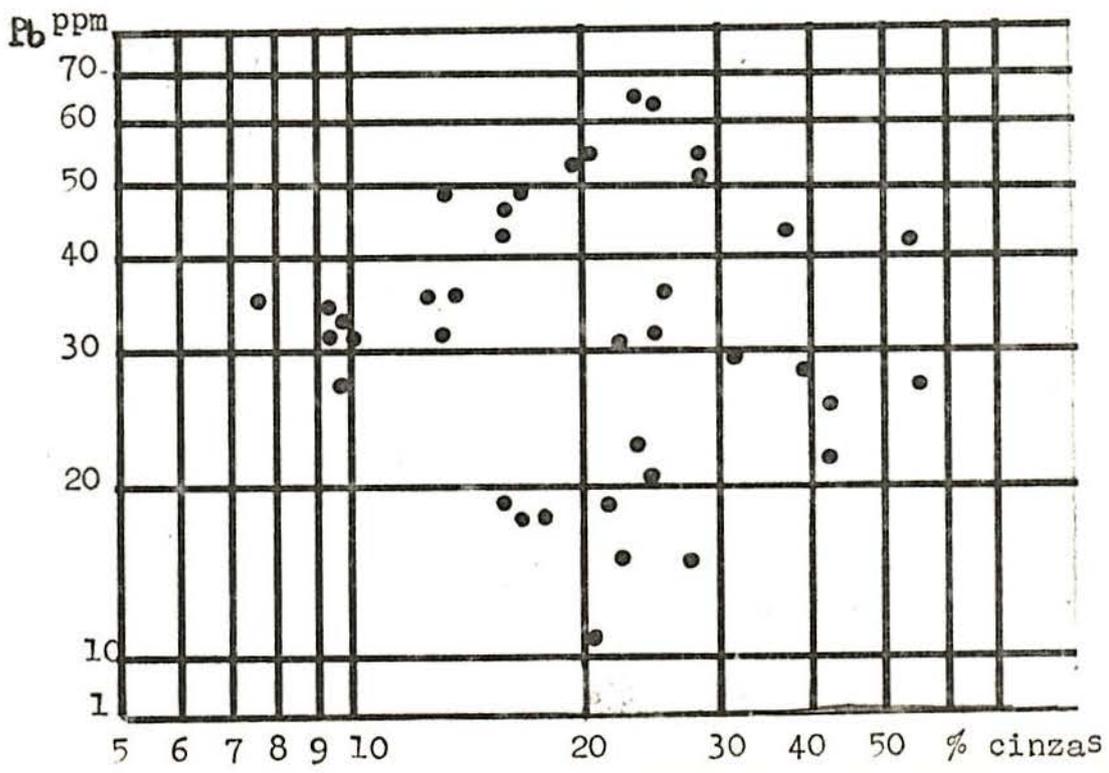


GRÁFICO 15 - CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL NAS CINZAS

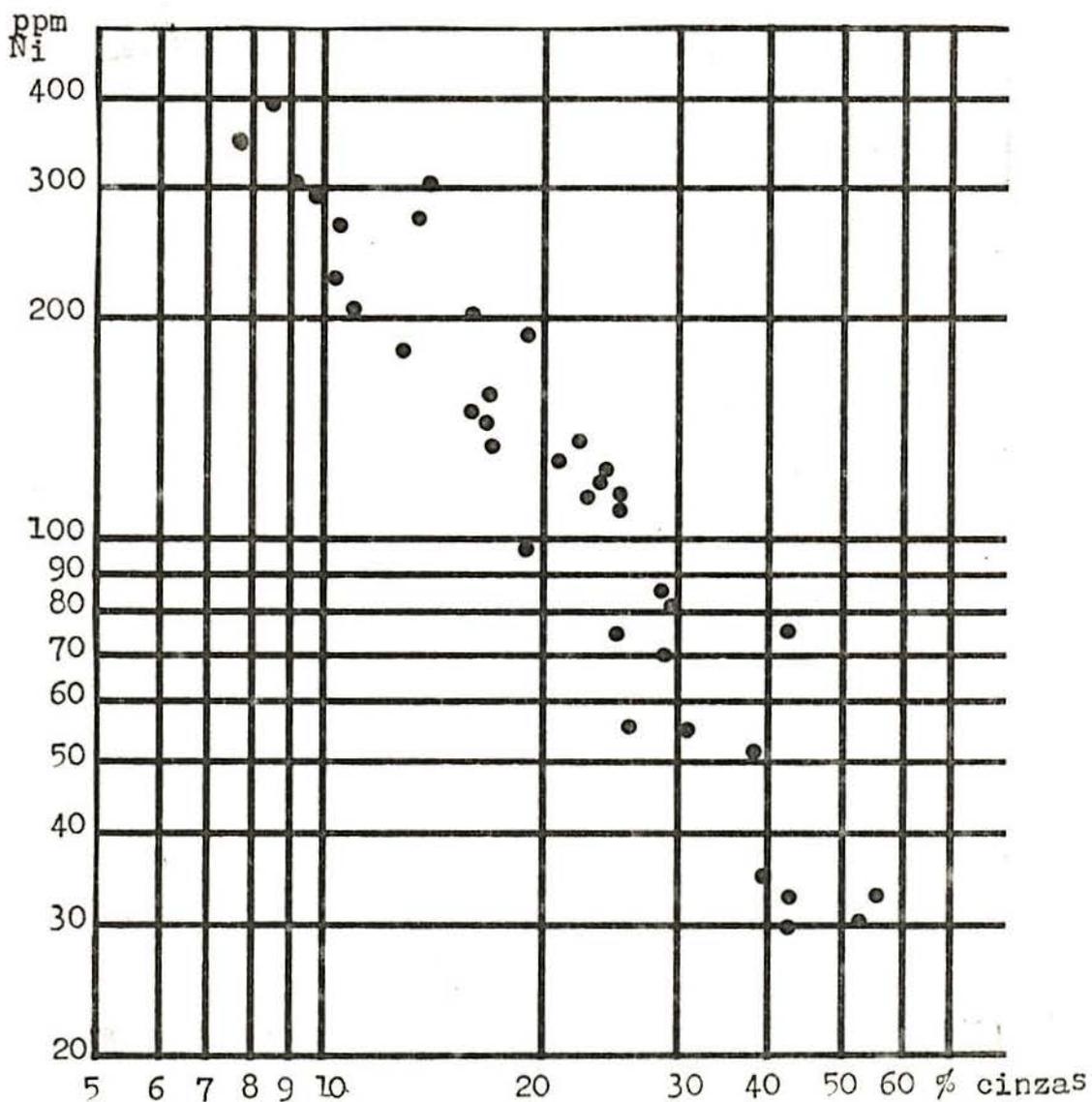


GRÁFICO 16 - CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL NO CARVÃO

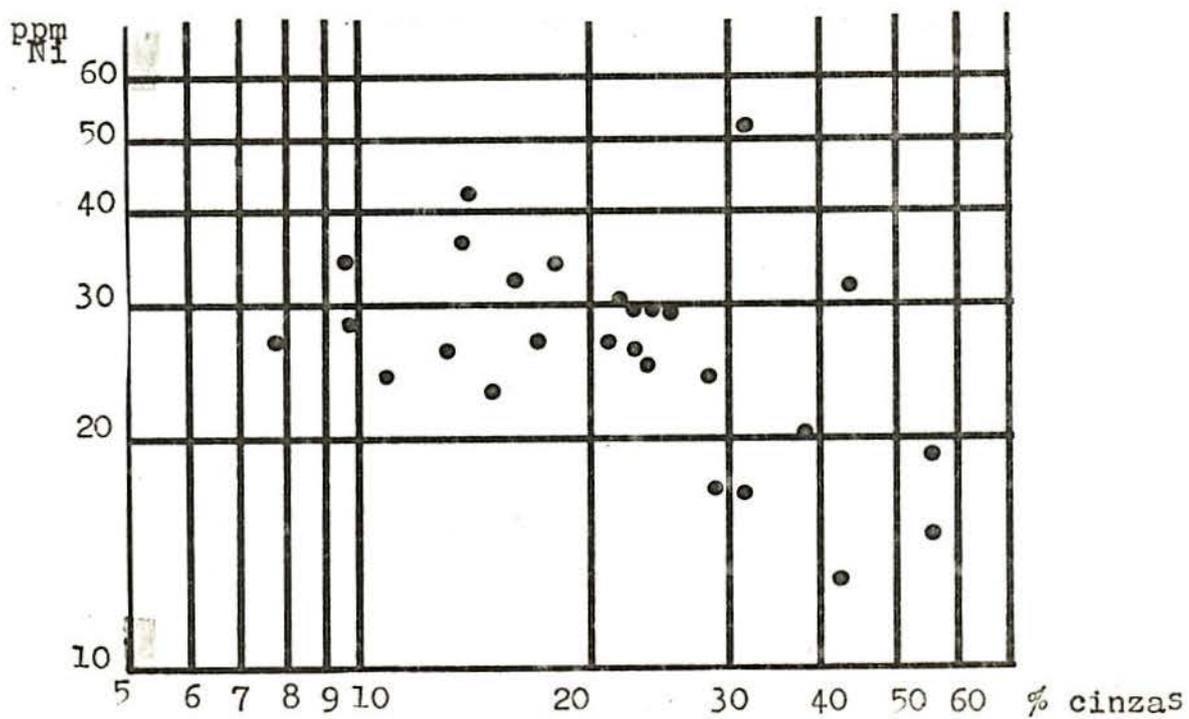


GRÁFICO 17 - CONCENTRAÇÃO DE COBALTO NAS CINZAS

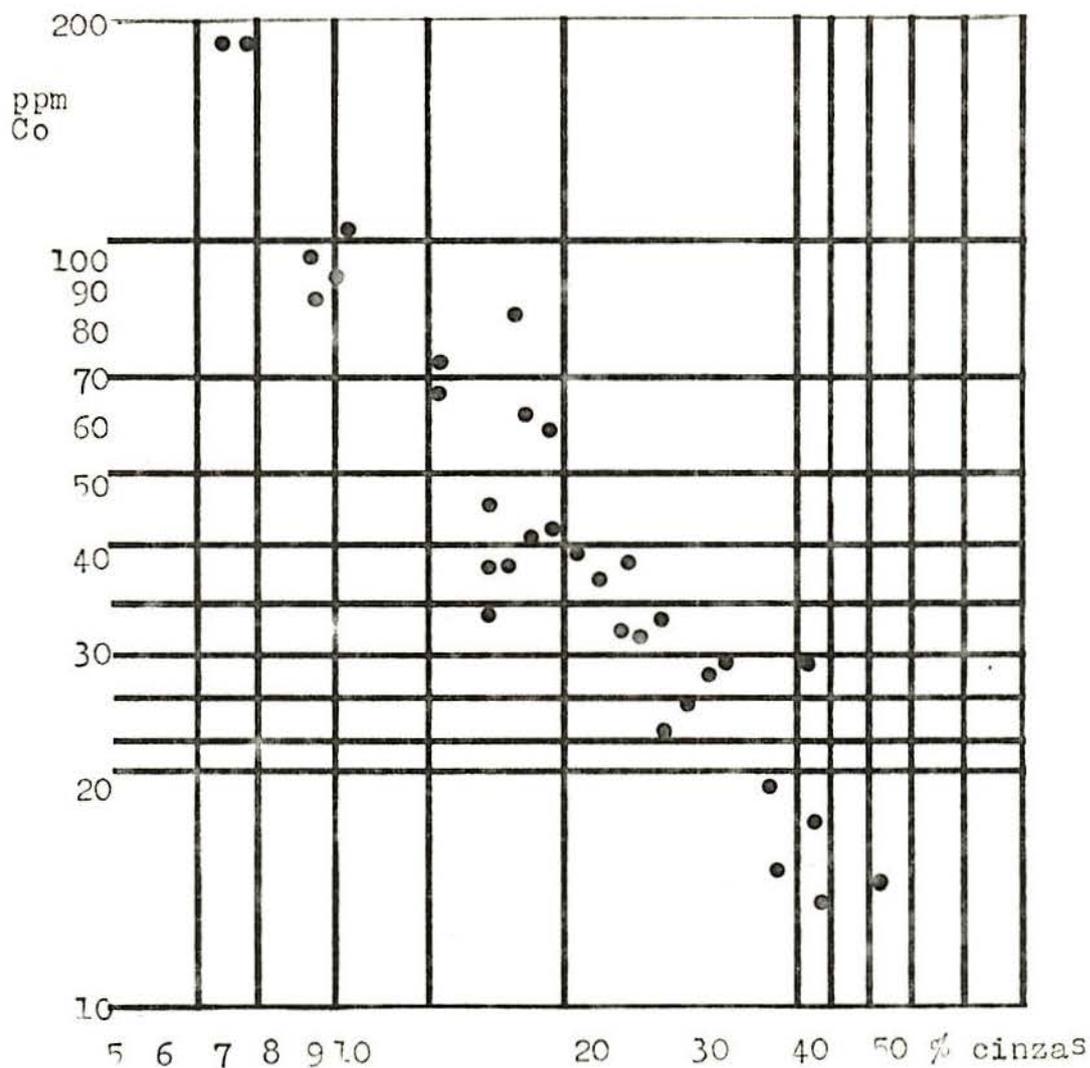


GRÁFICO 18 - CONCENTRAÇÃO DE COBALTO NO CARVÃO

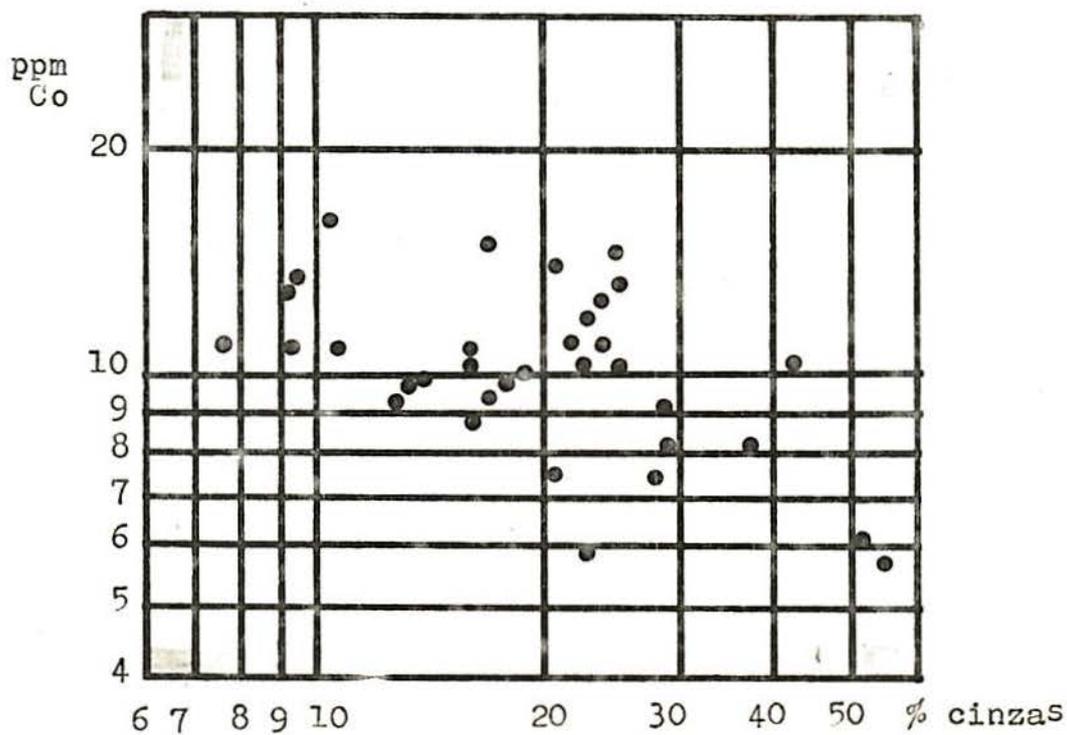


GRÁFICO 20 - CONCENTRAÇÃO DO MANGANÊS NO CARVÃO

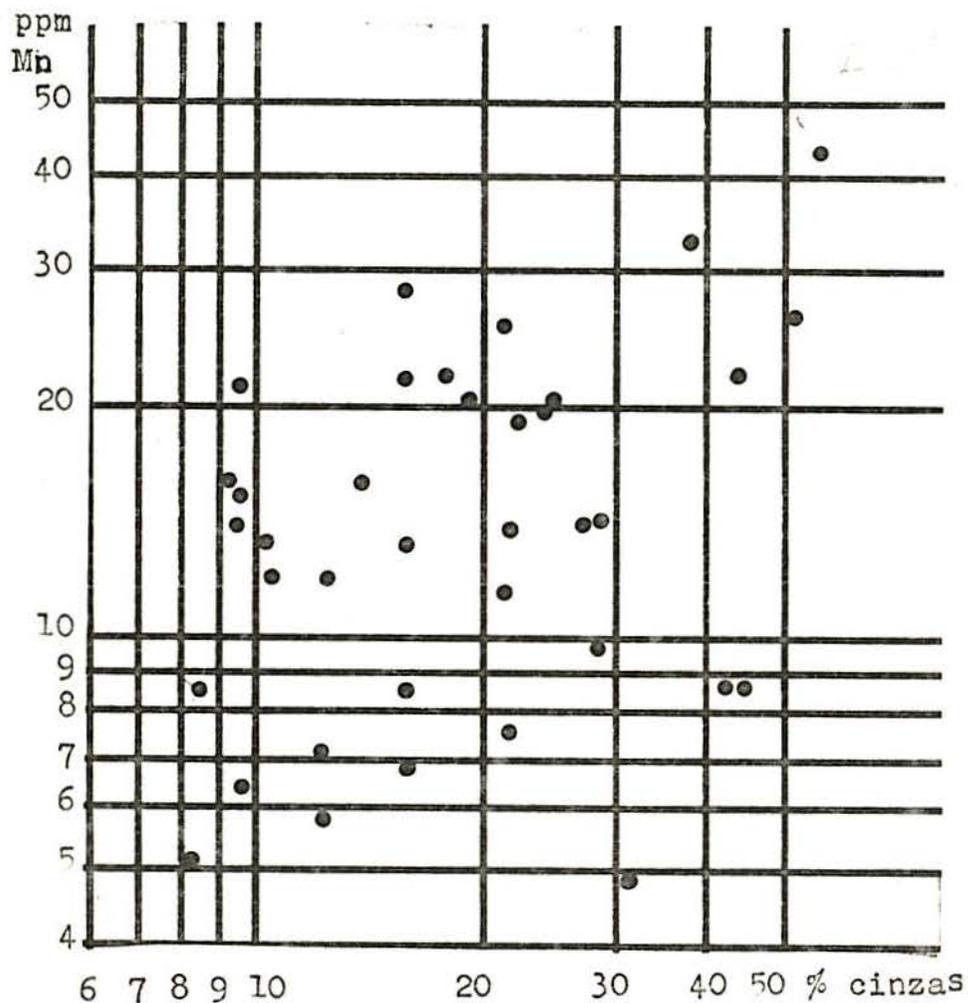


GRÁFICO 19 - CONCENTRAÇÃO DO MANGANÊS NAS CINZAS

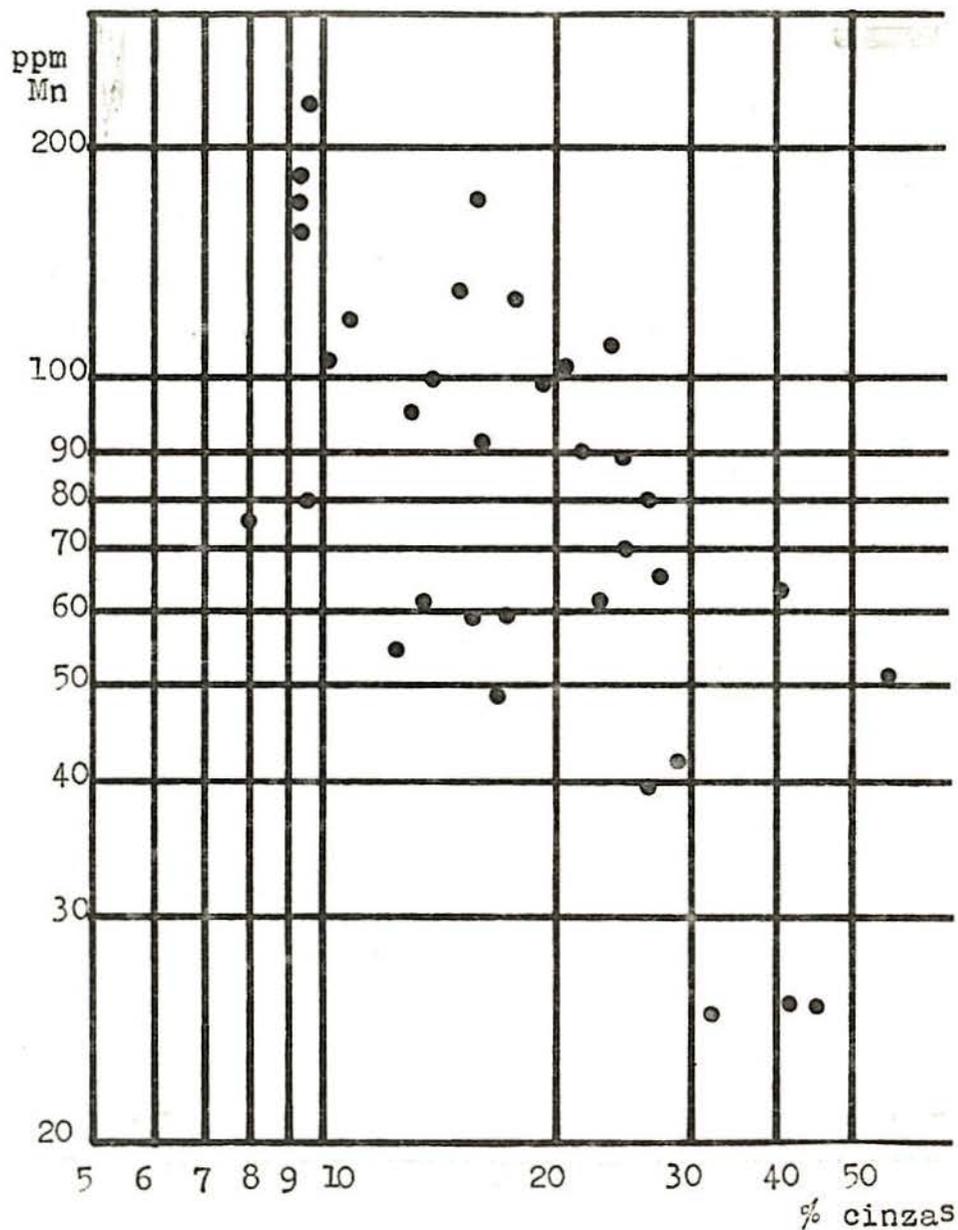


GRÁFICO 21 - CONCENTRAÇÃO DO CROMO NAS CINZAS

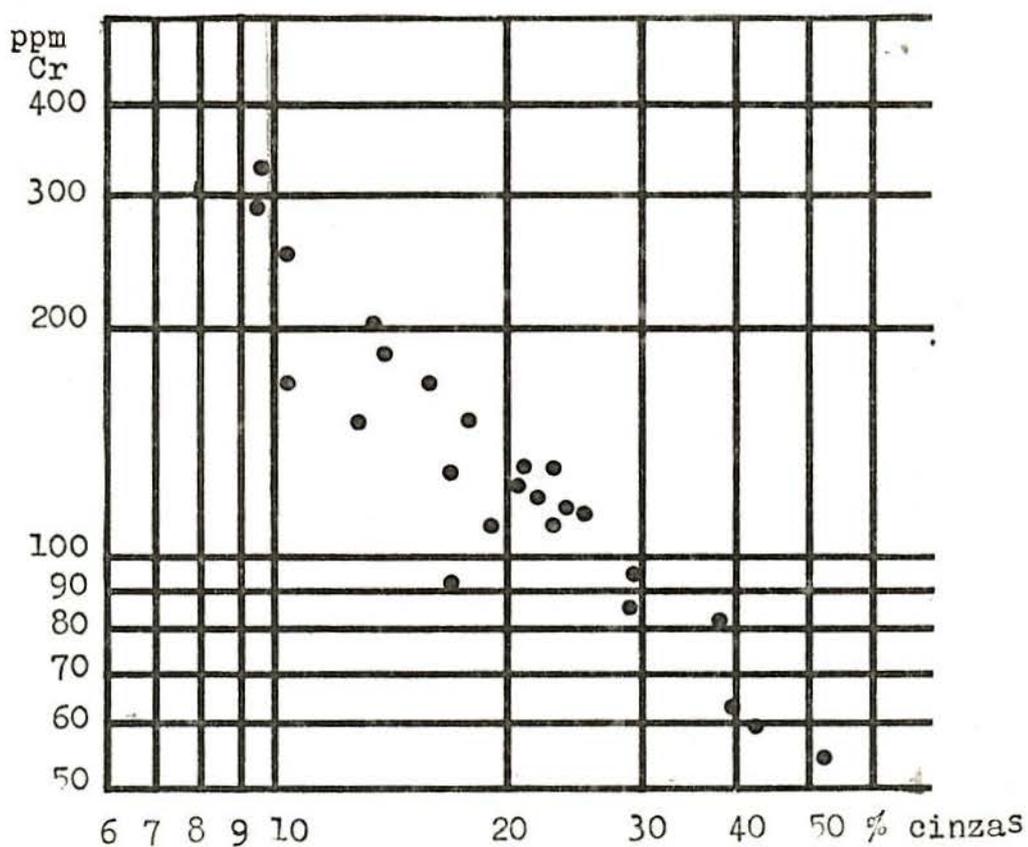


GRÁFICO 22 - CONCENTRAÇÃO DO CROMO NO CARVÃO

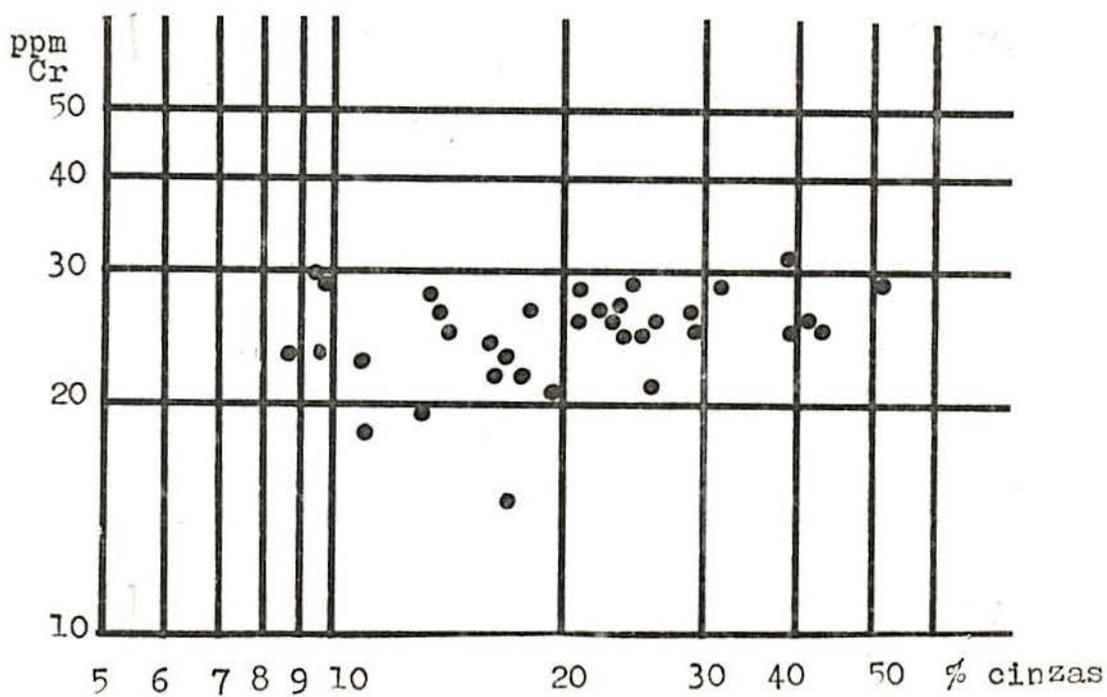


GRÁFICO 23 - CONCENTRAÇÃO DE VANÁDIO NAS CIZAS

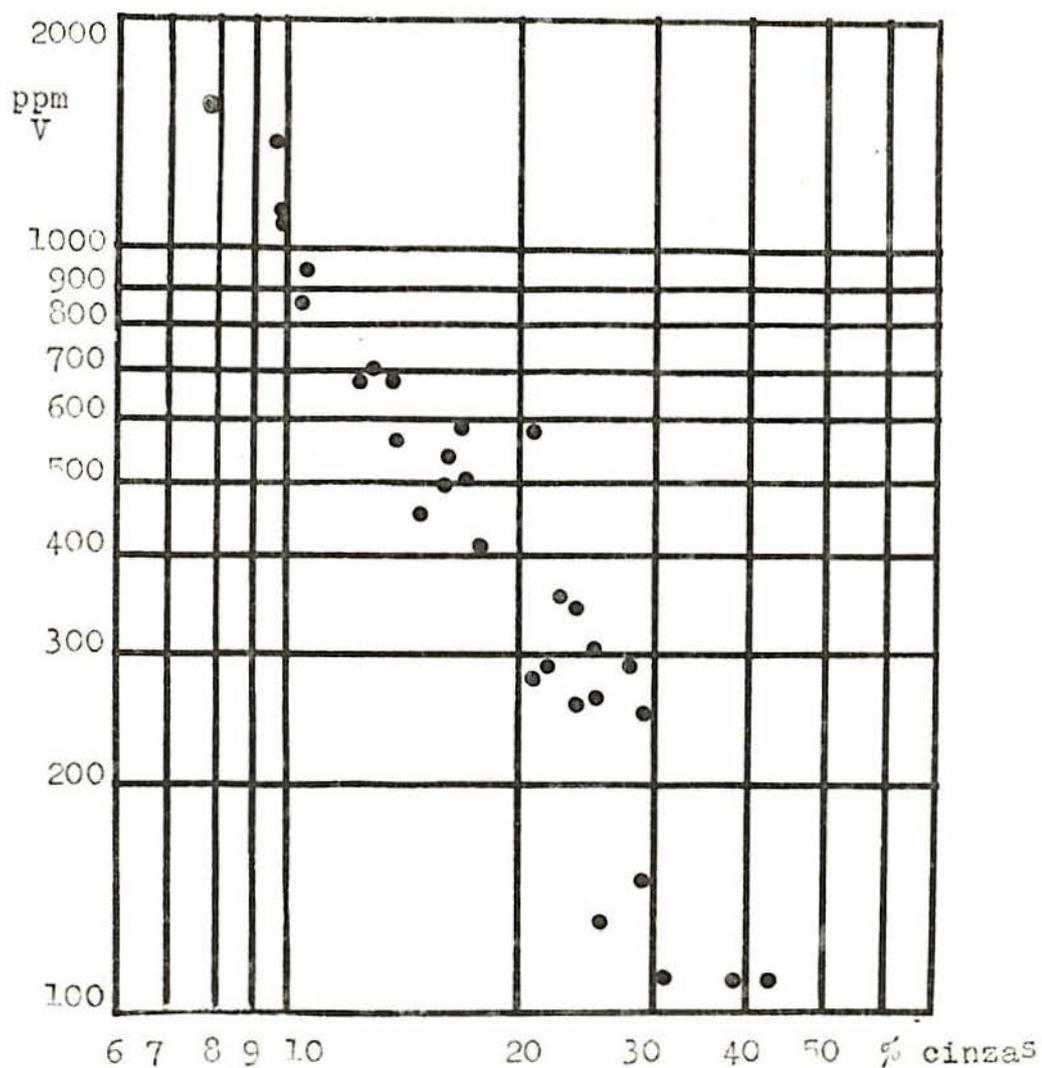
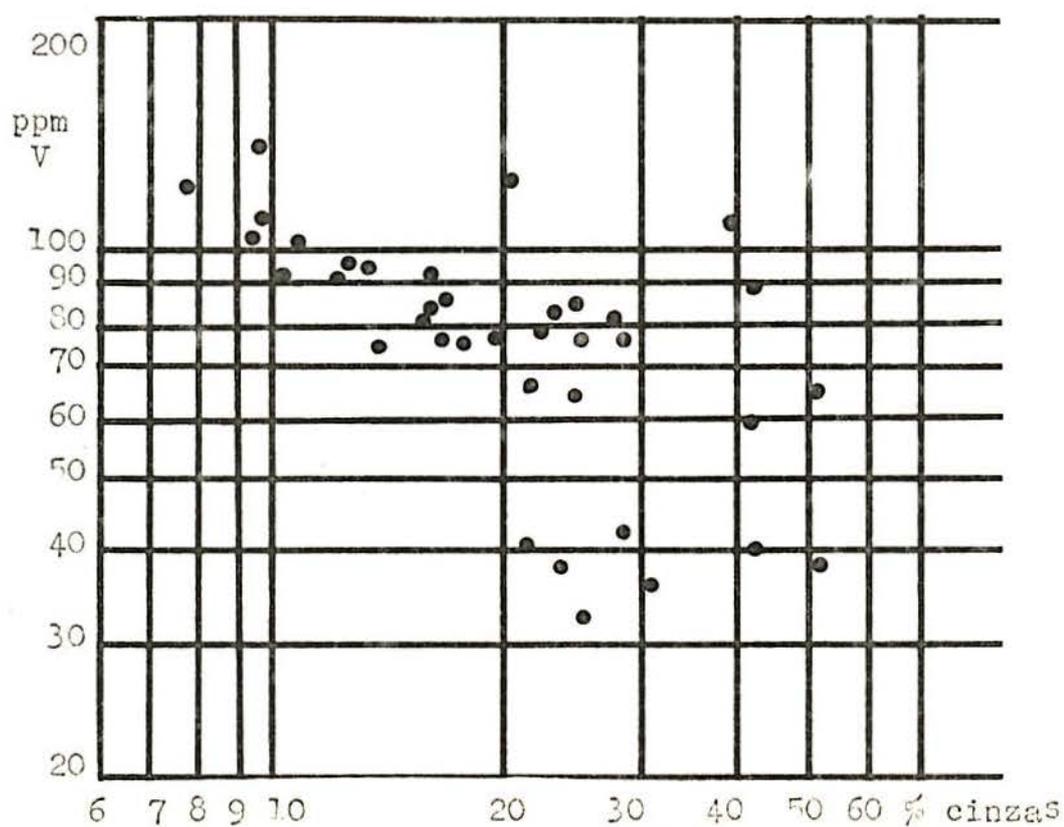


GRÁFICO 24 - CONCENTRAÇÃO DO VANÁDIO NO CARVÃO



5.11. - ANÁLISE PETROGRÁFICA

A Tabela 5.11, indica os resultados obtidos através da análise petrográfica em amostra de carvão, flutuada em densidade de 1,30; 1,35 e 1,40, em duas faixas granulométricas <1 mm e <1/2 mm, para verificação dos constituintes no concentrado de vitrinita.

TABELA 5.11 - ANÁLISE PETROGRÁFICA EM CONCENTRADO DE VITRINITA

	VITRINITA %	EXINITA %	INERTINITA %	MINERAIS %	PIRITAS %
Fl 1,30 < 1 mm	78,8	5,7	11,6	3,4	0,5
Fl 1,30 < 1/2 mm	70,1	7,3	20,0	2,5	0,1
Fl 1,35 < 1 mm	71,2	6,1	19,2	3,1	0,4
Fl 1,35 < 1/2 mm	68,5	4,5	23,8	2,8	0,4
Fl 1,40 < 1 mm	65,6	5,0	25,5	3,5	0,4
fl 1,40 < 1/2 mm	56,5	8,0	32,0	3,3	0,2

5.12. - ANÁLISE POR ESPECTROGRAFIA ÓTICA

Foram dosados por espectrografia ótica, os elementos boro, germânio, gálio, berílio, estanho, nióbio, ítrio, zircônio, e molibdênio, em amostras de carvão.

Os resultados constam na tabela 5.12.

TABELA 5.12. - ANÁLISE POR ESPECTROGRAFIA
ÓTICA

Amostra	Ge (ppm)	B (ppm)	Ga (ppm)	Be (ppm)	Sn (ppm)	Nb (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Mo (ppm)
M-I	14	150	61	25	n.d.	27	137	400	9
M-2	10	113	48	16	n.d.	28	70	365	tr
M-3	21	160	90	33	n.d.	20	85	340	5

n.d. - não detectado

tr - traços

6. - DISCUSSÃO

6.1. - COBRE

Os teores de cobre, encontrados na Mina do Leão, comparados com os demais carvões (americanos, europeus e australianos) são inferiores. O valor máximo de cobre obtido foi de 105ppm e o mínimo de 25ppm, a média é 54 ppm. O histograma indica que a maioria das amostras (cerca de 83%), apresenta teores compreendidos entre 35 e 65 ppm, estando a classe modal dominante entre 35 a 45 ppm.

O estudo realizado, indicou que não há uma variação sistemática dos teores de cobre com a profundidade. Reynolds (1948) encontrou valores de cobre elevados para o topo da camada (600ppm) e valores baixos na base (150 ppm), para o carvão de New Haden.

A geoquímica do cobre é caracterizada pelo seu acentuado caráter calcofílico, estando presente, altamente concentrado, em ambientes redutores de águas estagnadas, locais com alto teor de enxofre (Goldschmidt, 1954).

Na literatura há referências da presença de cobre em carvões, formando o mineral calcopirita (Swaine, 1962; Bethell, 1963; Nichols, 1968; Mackowsky, 1975).

Para muitos autores, o cobre presente nos carvões, teria sido precipitado pelos sulfetos provenientes da matéria orgânica (Krauskopf, 1954; Bienner e col. 1968).

A possibilidade do processo de sorção determinar a concentração de cobre nos carvões foi investigada por Krauskopf

(1954), Le Riche (1959), Bienner e col. (1968). Consoante esses autores, a matéria orgânica coloidal é um efetivo agente de adsorção para o cobre.

Dos resultados obtidos neste estudo, não é possível estabelecer uma relação entre os teores de cobre e enxofre. Pode-se observar que altos teores de cobre não correspondem a enxofre elevado.

No concentrado piritoso não foi evidenciada uma concentração elevada de cobre, como seria esperado, caso houvesse calcopirita, que se encontra no carvão associada a pirita.

Os valores obtidos para a fração de cobre solúvel em ácido, são relativamente elevados (cerca de 30% do total da concentração, aproximadamente, para a maioria das amostras).

A hipótese mais provável para a presença de cobre fracamente aderido ao carvão é a existência do processo de adsorção realizado pela matéria orgânica.

As relações entre as frações solúvel e insolúvel com os teores de enxofre e de ferro não são significativas.

A presença de cobre na Mina do Leão está muito relacionada à matéria orgânica, visto que os valores mais elevados de cobre foram obtidos no vitrênio e nas frações leves com baixo teor de cinzas.

Cobre altamente concentrado no vitrênio foi constatado para diversos carvões. Reynolds (1948), encontrou altos valores no vitrênio (800 ppm), em carvões ingleses. Otte (1953), Zubovic e col. (1961), observaram, respectivamente, o mesmo fenômeno em carvões alemães e estadunidenses.

O estudo da associação revelou o cobre relacionado inteiramente com a fração orgânica do carvão do Leão. O cobre apresentou um comportamento uniforme em toda a variação de teores de cinzas.

Nichols (1968), encontrou cobre duplamente associado no carvão de Svea Seam. Para altos teores de cinzas predominava a associação com a fração inorgânica e para inferiores a 2,5%, com a orgânica.

Goldschmidt (1954), Zubovic e col. (1961), postulam a presença de cobre associado à fração orgânica do carvão, formando compostos organo-metálicos.

Bethell (1963) concluiu que não é possível fazer-se uma generalização a respeito do comportamento deste elemento, podendo ocorrer extrínseca e intrinsecamente associado. O primeiro caso ocorreria para altos teores de cobre, onde seria possível constatar a presença de calcopirita.

Do estudo realizado, pode-se concluir que o principal processo envolvido na incorporação do cobre foi a sorção, compreendendo a adsorção realizada preferentemente pela matéria orgânica (responsável pela fração de cobre solúvel em ácido) e a absorção pelos minerais argilosos e a matéria orgânica (responsáveis pela alta fração insolúvel de cobre). A precipitação pelos sulfetos pode ter ocorrido nos primeiros estágios de formação do carvão, seguidos por posterior incorporação pela matéria orgânica, mas os dados colhidos neste estudo não permitem fazer-se tal extrapolação.

Não é possível prever a ocorrência de calcopi

rita no carvão do Leão e em que condições seria encontrada, pois, pequenas concentrações de calcopirita, bornita ou calcocita seriam difíceis de detectar.

6.2. - ZINCO

No presente estudo, a presença de zinco foi detectada, apresentando um valor mínimo de 20 ppm, máximo de 345 ppm, estando a média em 97 ppm. A observação do histograma indica que cerca de 42% das amostras apresentam valores entre 35 e 70 ppm, sendo esta a classe modal dominante. Cerca de 25% das amostras tem seus valores compreendidos entre 70 e 105 ppm, estando os restantes teores distribuídos de forma variada.

A geoquímica do zinco é determinada principalmente pela grande similaridade de raio existente entre o Zn^{2+} -0,83Å, Fe^{2+} -0,83Å, Co^{2+} -0,82Å, Mn^{2+} -0,91Å, evidenciado pela substituição, do Zn, Fe, Co e Mn, em compostos com oxigênio e enxofre (Goldschmidt, 1954).

Mackowsky (1975), constatou que o zinco em carvões geralmente está associado a pirita, formando o mineral esfalerita.

Nos carvões australianos de New South Wales, foi identificada esfalerita, ocorrendo como grãos isolados com mais de 100 microns de diâmetro, no carvão e em camadas de argila, como também preenchendo células da semifusinita (CSIRO, 1965).

O zinco, no carvão estudado, não se apresenta de modo uniforme como o cobre em relação a sua associação. Os resultados obtidos indicam que o zinco está predominantemente associado à fração orgânica do carvão, principalmente para baixos teores de cinzas. Contudo a associação com a matéria inorgânica também se verifica nas frações pesadas de alto teor

de cinzas, onde o comportamento do zinco é irregular, tornando-se difícil fazer qualquer generalização.

As conclusões obtidas na literatura a respeito da associação do zinco são bastante divergentes:

- Hawley (1954), estudando os carvões da Nova Escócia, encontrou zinco associado à matéria carbonosa, presente nas frações leves e concentrado no vitrênio.
- Nichols (1968), encontrou o zinco total e parcialmente associado à fração inorgânica em carvões ingleses, indicando como provável origem deste elemento a reação dos sulfetos e a água de circulação no período pós-deposicional.
- Bethell (1963), sugere que a presença do zinco no carvão seja de natureza extrínseca, ressalta porém a possibilidade de que a dupla associação pode ocorrer e, neste caso, o zinco estaria associado a matéria carbonosa para concentração de até 50 ppm, no carvão; mas valores mais altos são atribuídos à esfalerita.

No estudo realizado, a fração solúvel do zinco foi bastante elevada (superior a 50%), indicando que grande parte deste elemento foi adsorvido.

A presença de zinco está muito disseminada, pois não se pode detectar relações entre este elemento e o enxofre ou o ferro, seja com a porção insolúvel ou com a solúvel deste elemento.

	D21I	D30I	D41I	D49I	D54I	D51S ₂	D52S ₂	D53S ₂
Zn sol.ppm	30	18	18	70	25	50	69	60
Zn insol. ppm	26	8	17	21	34	57	37	62
Enxofre, %	0,128	0,094	0,104	0,270	0,336	0,588	0,520	0,280
S/Zn insol. $\times 10^4$	0,005	0,012	0,006	0,013	0,010	0,010	0,014	0,005

Os valores obtidos no concentrado piritoso são próximos ao valor médio deste elemento (98 ppm, 105 ppm), não sendo possível, portanto, qualquer afirmação a respeito de esfalerita no carvão do Leão.

No vitrênio, os valores encontrados para este elemento, são baixos (50 ppm).

Otte, (1953), não observou enriquecimento em zinco no vitrênio de carvões alemães.

Zubovic e col. (1961), concluíram que o zinco no carvão esteja formando compostos organometálicos, pois este elemento é considerado biogenético e portanto deve apresentar-se bastante concentrado em carvões.

Krauskopf (1950), considera que a presença de zinco nos carvões deve ser atribuída a processos orgânicos, em parte a adsorção e, em parte, à precipitação pelos sulfetos.

O estudo aqui realizado não permite prever a presença de esfalerita no carvão do Leão, visto que os valores de zinco encontrados são muito baixos, comparados aos carvões australianos e europeus, onde foi possível identificar esse mineral.

Os dados obtidos indicam que o zinco no carvão do Leão é o produto de uma série de processos, entre os quais a sorção, realizada principalmente pela matéria orgânica e pelo sulfeto de ferro coloidal, ocupa um papel significativo.

A precipitação pelos sulfetos evidentemente deve ter ocorrido numa das etapas de incorporação deste elemento; contudo, os resultados não permitem precisar a importância e a significação de cada um destes processos para a presença de zinco, no carvão do Leão.

6.3. - CHUMBO

O chumbo na Mina do Leão encontra-se em concentração semelhante ao dos carvões australianos, mas inferior aos europeus, tendo uma concentração média de 49 ppm, um valor máximo de 225 ppm e ,ínimo de 10 ppm. A análise dos histograma mostra que a classe modal dominante (cerca de 39% das amostras) está compreendida entre 25 e 50 ppm.

A geoquímica do chumbo é dominada pelas suas propriedades calcofílicas e litofílicas. O seu raio iônico ($Pb^{2+} - 1,32\text{\AA}$), permite a substituição deste elemento pelo potássio ($K^+ - 1,33\text{\AA}$) nos minerais (Goldschmidt, 1954).

Segundo afirmam Bienner e Col. (1968), o Pb, Zn e Cu, apresentam a característica comum de se concentrarem em meio redutor, de precipitar com o enxofre e de adsorver facilmente sob uma variedade de suportes (argilas, matéria orgânica e óxidos).

O chumbo não apresenta um comportamento tão regular como o cobre, apesar de estar predominantemente associado à fração orgânica do carvão, verifica-se que ocorre uma dispersão dos pontos no gráfico (Graf. 13-14), pois à medida que aumenta a percentagem de cinzas, a concentração não decresce, obedecendo uma rígida proporcionalidade. O chumbo encontra-se portanto predominantemente associado à fração orgânica do carvão, mas para altos teores de cinzas, parece haver também uma associação com a fração inorgânica.

Outro fato a destacar é que esse elemento, assim como o zinco não se encontra enriquecido em amostras de vitrênio.

Hawley (1955), encontrou chumbo associado às frações pesadas de carvão da Nova Escócia, onde se concentravam também os sulfetos. A presença de algum chumbo nas frações leves foi explicada como decorrência da absorção pelos argilominerais que, por sua vez, estaria subordinada à incorporação deste elemento pelos sulfetos.

Nichols (1968), cita a presença de chumbo no carvão do Crown Seam associado à fração inorgânica do carvão. Foi detectada a presença de galena, apresentando-se altos valores de Pb onde os teores de enxofre eram elevados. Enriquecimento pós-deposicional é considerado como o maior responsável pela incorporação de chumbo.

Mackowsky (1975), cita a presença de galena em carvões, associada à pirita. Comparativamente à calcopirita e à esfalerita, esse mineral é bem mais raro.

No presente estudo pode-se observar que a presença de chumbo está relacionada à pirita, visto que os valores mais elevados deste elemento foram encontrados no concentrado piritoso (365 ppm). De um modo geral, as amostras com alto teor de enxofre (D47I, D53I, D51S₂, D525₂, M3), apresentam correspondentemente valores mais elevados de chumbo.

A fração de chumbo solúvel em ácido é pequena, indicando que a maior parte do chumbo está concentrada na fração insolúvel em ácido.

A possibilidade de sorção do chumbo pelos argilominerais é muito provável que tenha ocorrido. Contudo, a proporção de chumbo assim incorporada não pode ser prevista a

partir dos dados aqui obtidos.

Os resultados alcançados neste estudo permitem afirmar que os principais processos envolvidos na incorporação do chumbo foi a precipitação pelos sulfetos em primeiro plano, seguido pela sorção pelos argilo-minerais e pela matéria orgânica.

Quanto à presença de chumbo, formando o mineral galena, nada se pode afirmar, visto que os teores deste elemento são muito baixos e a galena encontra-se geralmente em carvões ricos em chumbo e onde a concentração desse elemento é muito alta nas frações pesadas, o que não pode ser observado neste trabalho.

6.4. - NÍQUEL

O níquel no carvão do Leão, apresenta um valor máximo de 171 ppm e mínimo de 21 ppm, estando a sua concentração média em 65 ppm.

A observação dos histogramas indica que cerca de 33% das amostras apresentam teores entre 20 e 40 ppm de níquel e 31% entre 60 e 80 ppm, sendo estas as duas classes modais dominantes.

Não há uma regra geral para a variação da concentração de níquel com a profundidade, como se pode observar pelos dados obtidos.

Os gráficos construídos com as amostras da camada inferior (furos de sondagem), indicam que a variação da concentração de níquel com a profundidade é similar à do cobalto. Este fato já foi observado para carvões ingleses por Nichols (1968).

A análise dos dados obtidos permite afirmar que existe uma relação entre a concentração do níquel e a do cobalto, de 2/1. Zubovic e col. (1961), verificaram relações entre estes dois elementos em carvões que variam desde 1/1 a 1/10, também observado por Goldschmidt (1954).

O valor médio encontrado para o níquel, se comparado ao dos demais carvões, australianos e europeus, é bastante inferior.

Goldschmidt (1954), identificou limneita e milerita formando distintos cristais, em carvões. No carvão de New South Wales (Austrália), foi constatada a presença de milerita (CSIRO 1965).

A presença de níquel, concomitantemente com o cobalto, é explicada pela semelhança de raios atômicos destes elementos: Ni-1,23Å; Co-1,26Å e Fe-1,27Å.

Em relação ao ferro, os dados obtidos neste estudo, permitem afirmar que as altas concentrações de níquel correspondem a altas concentrações de ferro (amostras C2,M1, D-51S₂, D53S₂).

Semelhantemente, observa-se em relação ao enxofre. Uma alta concentração deste elemento está presente nos pontos de alta concentração de níquel (M1,M3,D51S₂,D53S₂,D52S₂).

Nos concentrados piritosos estudados neste trabalho foram obtidos resultados bastante elevados para o níquel (460 ppm), o que reforça a ideia de uma correlação entre o níquel e o sulfeto de ferro.

Nichols e Löbring (1962), encontraram Ni e Co concentrado em locais onde a matéria orgânica e o enxofre apareciam em altos teores.

Hawley (1955), encontrou níquel concentrado nas frações pesadas, mas não foi possível concluir nenhuma relação positiva com os sulfetos.

Bethell (1963), sugere a presença de níquel no carvão como estando associado à marcasita ou à pirita. Minguzzi e Talluri (1951), encontraram 380 ppm de níquel em piritas sedimentares, enquanto Mohr (1959) obteve 320 ppm. Entretanto, Reynolds (1948), estudando a distribuição de níquel em piritas, não detectou a presença deste elemento.

Comparando os valores de níquel obtidos com o

ataque total e com o ácido, pode-se observar que a maior parte deste elemento se encontra concentrada na fração insolúvel. A pequena porção de níquel solúvel em ácido foi adsorvida seja pela matéria orgânica ou pelo sulfeto de ferro coloidal.

Conforme Krauskopf (1955), o níquel é um elemento que se encontra frequentemente nos sedimentos orgânicos.

Pelos resultados obtidos, no estudo da associação, pode-se observar que o comportamento do níquel é bastante uniforme, variando regularmente a sua concentração com o teor de cinzas, encontrando-se associado à fração orgânica do carvão do Leão.

Otte (1953), mostrou que o níquel está inteiramente associado à matéria carbonosa em carvões alemães e que no vitrênio as concentrações deste elemento são bastante elevadas.

Reynolds (1948), determinou 2,36% de Ni em cinzas de certas amostras de vitrênio separadas à densidade de 1,35.

Jones e Miller (1939), examinando amostras de vitrênio do norte da Inglaterra com 0,1 a 0,2% de cinzas, encontraram cerca de 10% de NiO, enquanto que o carvão adjacente, de 2% de cinzas, continha somente traços de níquel.

No presente estudo, foi verificada a presença de elevada concentração de níquel no vitrênio (282ppm), o que reforça a idéia da associação de níquel com a matéria orgânica.

O comportamento do níquel em carvões é variável; Nichols (1968) relata que foram encontradas altas concentrações de níquel em carvões onde havia baixa concentração de

sulfetos, restando neste caso, somente a sorção pela matéria orgânica e pelos argilo-minerais ou então a co-precipitação em carbonato de ferro.

Os dados obtidos no presente estudo, no entanto, sugerem que a presença de níquel no carvão do Leão, tem as suas origens na precipitação com os sulfetos e na sorção, seja a simples adsorção pela matéria orgânica ou a absorção verificada também pela matéria orgânica e pelo sulfeto de ferro coloidal, estando os argilo-minerais em plano secundário.

6.5. - COBALTO

Dentre os elementos estudados no Leão, o cobalto é o que aparece em menor concentração, apresentando um valor máximo de 84 ppm e mínimo de 10 ppm, estando a média em 30ppm. As duas classe modais dominantes, abrangendo cada uma cerca de 33% das amostras, estão compreendidas entre 10 e 20 ppm e 30 e 40 ppm. De um modo geral, o cobalto se apresenta nos carvões em concentrações baixas (Albernethy e Gibson, 1963).

A respeito da similaridade de comportamento entre o cobalto e o níquel, esta já foi mencionada anteriormente.

Zubovic e col. (1961), consideram muito importante a existência de uma relação entre esses dois elementos, pois indica que a distribuição dos mesmos foi regida pelos mesmos fenômenos e provavelmente resultem da proximidade da fonte destes elementos, das regiões em que se depositou o carvão, tendo sido trazidos pelas águas de circulação. Afirmam que o cobalto e o níquel são biogénéticos e provavelmente formam complexos organo-metálicos bastante estáveis com as plantas.

A porção de cobalto solúvel em ácido é superior à do níquel, indicando que a adsorção no caso deste elemento é mais significativa que para o níquel. A fração insolúvel, no entanto, contém a maior parte do cobalto e apresenta relações com a matéria orgânica e os sulfetos.

A presença de cobalto associado aos sulfetos é bastante discutida.

Mohr (1955), encontrou 870ppm de cobalto em pirritas.

Por sua vez, Le Riche (1959), não encontrou substrato que confirmasse esta relação com os sulfetos, acreditando na existência de uma relação com a matéria orgânica.

A presença de cobalto relacionada à pirita, contudo, foi sugerida por muitos autores (Bethell, 1963 - Goldschmidt 1937 - Krauskopf, 1955).

No presente estudo foram encontrados 70 ppm de cobalto no concentrado piritoso.

O cobalto apresenta-se em altas concentrações nos locais com alto teor de enxofre (amostras D47I, D54I, M1).

Quanto à presença de cobalto no vitrênio, os valores obtidos não foram elevados, como seria esperado, devido à grande similaridade de comportamento do cobalto e do níquel, que se encontra enriquecido neste constituinte petrográfico.

Otte (1953) não encontrou enriquecimento de cobalto em amostras de vitrênio em carvões alemães e para o níquel obteve concentração elevada.

Quanto à associação do cobalto, os resultados obtidos (Goldschmidt 1954, Hawley 1955, Nichols 1968), são bastante divergentes.

Hawley (1955) obteve altas concentrações de cobalto nas frações pesadas.

Nichols (1968) encontrou o cobalto associado à fração inorgânica do carvão, tendo atribuído a sua presença à co-precipitação com o ferro pelos sulfetos.

No presente estudo foi observado que o cobalto

está associado à fração orgânica do carvão, estando altamente concentrado nas frações leves com baixo teor de cinzas.

A presença de cobalto nos pontos de alto teor de ferro e de enxofre, juntamente com a matéria orgânica, sugerem que a precipitação pelos sulfetos e a sorção pela matéria orgânica, são os principais processos envolvidos na incorporação de se elemento no carvão do Leão.

6.6. - MANGANÊS

O comportamento do manganês é bastante irregular no carvão do Leão. Apesar de apresentar uma predominância com a associação inorgânica, não é possível, a partir dos dados apurados, fazer qualquer generalização, pois os pontos obtidos nos gráficos (Graf. 19-20), apresentam-se com grande dispersão.

O valor máximo encontrado foi de 1300 ppm e o mínimo de 42 ppm. Verifica-se uma grande variação nos valores deste elemento, a concentração média é baixa, cerca de 142 ppm inferior aos carvões australianos e europeus.

A observação do histograma revela que a classe modal dominante abrange cerca de 28% das amostras, compreendida entre 80 e 120 ppm.

O manganês se encontra nos carvões principalmente associado aos carbonatos como a ankerita e a siderita, tendo a sua origem devido à reação dos carbonatos no período pós-deposicional (Nichols 1968).

Nos carvões australianos, foi identificado manganês associado à siderita (CSIRO 1965).

Não há referências quanto à associação do manganês com a fração carbonosa (Nichols e Löbring, 1962 - Hawley, 1955).

A presença de matéria orgânica, em vários estágios, seja de crescimento ou de degradação, afeta a geoquímica do manganês. Sob condições anaeróbicas, o manganês está sujeito a lixiviação. O pH das águas de circulação é de grande importância na geoquímica do manganês (Goldschmidt, 1954).

Não foi observado enriquecimento do manganês no vitrênio.

No concentrado piritoso, os teores de manganês são inferiores ao valor médio deste elemento, pois o manganês é pouco calcófilo.

Não foi evidenciada nenhuma relação entre o manganês e os sulfetos neste estudo, fato comprovado por Goldschmidt (op.cit.) Hawley (1955).

Os resultados obtidos indicam que altos teores de ferro correspondem a altos teores de manganês. Relações significativas com o cálcio e o magnésio não foram observadas.

O estudo realizado indicou que a presença do manganês está concentrada na fração solúvel em ácido.

Pelo exposto, conclue-se que a presença de manganês no carvão do Leão está intimamente relacionada com a reação dos carbonatos, principalmente o de ferro e que a adsorção, seja pela matéria orgânica ou pelo hidróxido de ferro, exerceram importância.

A hipótese de adsorção do manganês pelos argilo-minerais não pode ser desprezada. No entanto, pelos dados obtidos, é impossível prever a porção deste elemento assim adsorvido.

6.7. - CROMO

O cromo apresenta-se na Mina do Leão com um valor máximo de 118 ppm e mínimo de 42 ppm, tendo o valor médio de 54 ppm. A observação dos histogramas indica que a classe modal dominante abrange cerca de 25% das amostras e está compreendida entre 90 e 100 ppm.

Comparados com os carvões australianos, os valores são bastante semelhantes, mas em relação aos carvões europeus e americanos, são inferiores. O cromo apresenta-se distribuído semelhantemente ao vanádio na Mina do Leão. A relação existente entre as concentrações destes dois elementos é de 2:1, para Cr:V.

Não se verifica uma variação de cromo com a profundidade, analogamente ao vanádio.

A grande semelhança de raio iônico entre o Cr^{+3} -0,64Å o V^{+3} -0,65Å, o Al^{+3} -0,57Å e o Fe^{+3} -0,67Å, permite a substituição dos dois elementos em estudo nas estruturas dos argilo-minerais (Goldschmidt 1954).

Segundo Ataman e Lucas (1968), o cromo apresenta uma correlação positiva com os silicatos.

O estudo realizado mostrou que a porção de cromo solúvel em ácido, é bastante irregular, variando desde 20 a 40% do total da concentração, apresentando a adsorção pela matéria orgânica como o mais provável processo responsável por esta fração de cromo.

A fração insolúvel de cromo apresentou uma relação constante com o teor de alumínio presente nas amostras, indican

do que a presença de cromo está relacionada com os argilo-mine-
rais.

	D30-I	D41-I	D51S ₂	D53S ₂	D54I	C2
Cr solúvel (ppm)	20	17	26	8	16	24
Cr insol. (ppm)	47	49	43	34	43	40
Al (%)	13,32	13,95	11,32	11,00	14,01	10,53
Al/Cr insol. x 10 ⁴	0,28	0,28	0,26	0,32	0,33	0,26

Não há evidências de existir uma relação entre o enxofre e o cromo nas amostras estudadas.

Nas análises de concentrado piritoso não foi observado nenhum enriquecimento deste elemento (45 ppm, 65 ppm).

No vitrênio os resultados obtidos para o cromo foram bastante elevados (1200 ppm).

Reynolds (1948), estudando a distribuição de cromo em vitrênio de carvões britânicos, encontrou para as amostras flutuadas a 1,35 cerca de 3,01% de Cr e em amostras de vitrênio separadas a olho nú, cerca de 1,51% de cromo. Nas frações pesadas a presença deste elemento era desprezível.

Otte (1953), encontrou elevadas concentrações de cromo em vitrênio de carvões alemães.

Zubovic e col. (1961), reportam-se a presença de cromo em altas concentrações no vitrênio e afirmam que o cromo no carvão estaria formando compostos organo-metálicos.

O estudo da associação, revelou o cromo associado à fração orgânica do carvão, concentrado nas frações leves, de baixo teor de cinzas.

Hawley (1955), estudando os carvões da Nova Escócia encontrou cromo nas frações leves e médias e a ausência deste elemento nas frações pesadas.

Goldschmidt (1937), afirmou que o cromo estava presente no carvão associado à matéria carbonosa, formando compostos organo-metálicos estáveis.

Para Nichols (1968), a presença de cromo em carvões, está relacionada principalmente à sorção dos argilo-minerais verificada durante a fase posterior ao soterramento, na formação do carvão.

Dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o cromo presente no Leão tem a sua presença relacionada à matéria carbonosa e aos argilo-minerais. A sua acumulação deve ser consequência da sorção deste elemento pelos argilo-minerais e pela matéria orgânica, não tendo exercido importância a co-precipitação deste elemento com os sulfetos.

6.8. - VANÁDIO

Este elemento tem o seu valor máximo de 250 ppm, e mínimo de 85 ppm, com um valor médio de 156 ppm, o que confere ao vanádio em relação aos demais carvões, australianos e europeus, uma situação de igualdade de concentração.

O histograma indica que as duas classes modais dominantes, compreendendo cada uma delas, 16,7% das amostras, estão compreendidas entre 140 e 160 ppm e 180 e 200 ppm.

Como já foi observado para o cromo, a presença desses dois elementos está relacionada intimamente na Mina do Leão.

A fração solúvel do vanádio em ácido é pequena, estando este elemento concentrado na fração insolúvel. Cumpre ressaltar que em relação ao cromo, a adsorção do vanádio é inferior.

A fração insolúvel em ácido apresenta uma relação constante com a concentração de alumínio, indicando uma provável substituição do vanádio na estrutura dos argilo-minerais.

	D30I	D41I	D51S ₂	D53S ₂	D54I	C2
V solúvel (ppm)	15	17	30	8	24	26
V insol. (ppm)	117	116	110	77	95	109
Al (%)	13,32	13,95	11,32	11,00	14,01	10,95
Al/Vinsol. $\times 10^4$	0,11	0,12	0,10	0,14	0,15	0,10

De acordo com Goldschmidt, (1954), nas condições em que ocorreu a sedimentação o vanádio estaria presente, sob a forma de V^{+3} e V^{+4} , o aumento do pH ou Eh, aumentaria a proporção de V^{+4} . Condições redutoras permitem a precipitação de

vanádio sob a forma de compostos menos solúveis.

Para Tourtelot, (1964), o vanádio se encontra con centrado na fração orgânica, rica em matéria argilosa.

A presença de vanádio nos sedimentos orgânicos tem sido muito estudada (Krauskopf, 1955 - Albernethy e Gibson, 1963 - Breger, 1962).

Reynolds observou que as amostras flutuadas em 1,35 apresentavam cerca de 3,7% de vanádio e a porção que afundou a esta densidade, 0,17% de vanádio.

As amostras de vitrênio originais da mina apresen tavam 3,19% de vanádio, e as obtidas por flutuação 6,33%.

Otte (1953) detectou enriquecimento de vanádio em amostras de vitrênio de carvões alemães.

Os valores obtidos de vanádio na Mina do Leão foram bastante elevados, cerca de 6600 ppm, indicando a sua gran de afinidade pela matéria orgânica.

A associação do vanádio na Mina do Leão verifi cou-se ser totalmente orgânica, observando-se altos teores de vanádio onde a percentagem de cinzas era baixa.

Não foram encontradas neste estudo relações entre o vanádio e os sulfetos, pois os pontos de mais alto teor de va nádio não correspondem ao enxofre. Além disto, no concentrado piritoso, este elemento se encontra em quantidade desprezível, pois a sua presença não foi detectada.

Le Riche (1959) não encontrou vanádio em pirritas e Mohr (1959) detectou quantidades bastante reduzidas deste ele mento em pirritas.

Existem experiências feitas com a precipitação de vanádio por sulfetos, à semelhança das condições ambientais de pH e Eh, e os resultados obtidos são bastante variados (Krauskopf, 1955 - Birde Calcott, 1914). Para Bethell (1963), o vanádio está concentrado na substância carbonosa, especialmente em estruturas lenhosas de madeira, nos linhitos e no vitrênio de carvões.

Zubovic e col. (1962), cita que altas concentrações de vanádio, germânio e cromo em carvões, pode ser o resultado, ou da acumulação pelas plantas durante o seu crescimento, ou devido a um processo pós-deposicional secundário. Existe a possibilidade de que esses elementos foram retidos pela matéria orgânica, fortemente adsorvidos, formando compostos mais estáveis e menos solúveis. É possível que esses elementos foram introduzidos a partir das soluções das águas e incorporados durante a formação do carvão.

Os resultados obtidos neste estudo, permitem afirmar que o mecanismo principal para a incorporação de vanádio foi a sorção realizada pelos argilo-minerais presentes e pela matéria orgânica. O mais provável é que tenha havido uma combinação destes dois agentes, originando os altos teores de vanádio no Leão.

Os dados apurados conduzem à idéia de que a precipitação pelos sulfetos, assim como no caso do cromo, não apresenta papel significativo.

6.9. - ANÁLISE DE ELEMENTOS MENORES POR ESPECTROGRAFIA ÓTICA

Tendo em vista a impossibilidade de determinação por absorção atômica de diversos elementos menores, considerados importantes em cinzas de carvão, foram analisadas por espectrografia ótica as amostras M1, M2 e M3.

Foram determinados os elementos, molibdênio, germânio, boro, galio, estanho, nióbio, ítrio e zircônio.

Dentre esses, merecem importância o germânio e o boro.

GERMÂNIO:-

Dentre todos os elementos raros presentes em cinzas de carvão, o germânio foi o mais investigado (Goldschmidt, 1930 - Hawley, 1954 - Fortescue, 1954 - Martin Perez, 1966 - Nichols, 1968 - Albernethy e Gibson, 1963).

O grande interesse despertado pelo germânio está nas suas propriedades de semicondutor. Muitos foram os estudos feitos no sentido de extrair germânio nos carvões.

Conforme cita Martin Perez (1963) a concentração mínima de germânio em cinzas, com valor de recuperação, é de aproximadamente 0,05%.

Os resultados obtidos com as amostras do Leão indicam que o valor é muito baixo.

As conclusões a que chegaram os investigadores, é que o germânio, tendo uma associação eminentemente com a fração orgânica, está concentrado nos carvões com baixo teor de cinzas.

O carvão do Leão apresenta um teor de cinzas elevado sendo portanto esperado um teor de germânio baixo. Para se ter uma idéia, em Ohio, nos EUA, foi determinado cerca de 2000 ppm de Ge em carvões com reduzido teor de cinzas (Albernethy e Gibson, 1962).

A exploração econômica de Ge no carvão do Leão é inviável, devido a sua reduzida concentração.

BORO

A presença de boro em carvões tem sido muito estudada, não pelo interesse econômico na sua exploração mas pelo caráter geoquímico deste elemento. (Swaine, 1971 - Nichols, 1968).

Goldschmidt (1932), sugeriu que o boro poderia ser usado como indicador para distinguir sedimentos marinhos de não marinhos.

O boro é possivelmente o único elemento presente em cinzas de carvão que tem a sua origem atribuída unicamente às plantas a partir das quais formou o carvão (Albernethy e Gibson, 1962).

Nos estudos realizados com carvões australianos, o teor de boro encontrado nas amostras de carvão foi de 70 ppm.

Nas amostras do Leão, os valores encontrados são bem mais elevados, cerca de 150 ppm.

De acordo com CSIRO (1971), diz-se que um carvão que contenha cerca de 40 ppm de boro é influenciado por águas doces, de 40-120 ppm de boro indica influência de águas salobras e valores superiores a 120 ppm indicam carvões com influência marinha.

Não é aconselhável, contudo, tirar-se conclusões a respeito do teor de boro presente nas amostras estudadas e fazer qualquer generalização.

A utilização do boro como indicador de paleossalinidade é muito complexa: existem outros métodos que são usados, com esta finalidade, tais como a paleobotânica.

A partir dos resultados obtidos neste estudo não é possível tecer conclusões a respeito das origens do carvão do Leão, se este é ou não, de origem marinha.

7. - CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos neste estudo permite concluir que:

1. - Os elementos cobre, cobalto, níquel, cromo e vanádio encontram-se totalmente associados à fração orgânica do carvão.
2. - Os elementos chumbo e zinco encontram-se associados predominantemente à fração orgânica do carvão; contudo, para altos teores de cinzas, observa-se a presença também de associação com a fração inorgânica.
3. - O manganês, dentre os elementos estudados, é o que apresenta o comportamento mais irregular, sugerindo-se que a associação com a fração inorgânica é dominante.
4. - As condições físico-químicas locais de sedimentação exercem influência preponderante no grau de enriquecimento do carvão em elementos raros, estando a concentração dos mesmos diretamente relacionada a fatores específicos do meio, característicos para cada bacia carbonífera.
5. - A sorção, realizada pela matéria orgânica e pelos argilo-minerais, parece ser o mais importante processo, responsável pela incorporação dos elementos raros no carvão.
6. - A concentração biológica pelas plantas, a sorção pela matéria orgânica, ocorreram nos primeiros estágios do processo de formação do carvão, mas os teores atuais destes elementos foram influenciados por outros processos além dos citados, tais como reação de precipitação pelos sulfetos, reação com os carbonatos, reações provocadas pelo transporte

te dos mesmos pelas águas de circulação ocorridos em estágios posteriores.

7. - A distribuição preferencial de certos elementos (Cu, Cr, V, Ni e Co) no vitrênio, constituinte petrográfico com menor capacidade de sorção, indica que a incorporação destes elementos deve ter ocorrido quando o vitrênio encontrava-se a inda em estado de gelificação, possivelmente nos primeiros estágios do processo de formação do carvão.
8. - Dos resultados obtidos neste estudo verifica-se que não é possível pensar atualmente na exploração econômica destes elementos.

8. BIBLIOGRAFIA

- ABBEY, S., LEE, N. e BOUVIER, J.L. (1974) - Analysis of Rocks and Minerals Using an Atomic Absorption Spectrophotometer: Geol. Survey of Canadá, Paper 74-19, 1.26
- ALBERNETHY, R.F. e GIBSON, F.H. (1963) - Rare Elements in Coal: U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8163, 1-69
- ATAMAN, G. e LUCAS, L. (1968) - Relation entre la Répartition des Éléments dans les Minéraux Argileux et la Paléogéographie Triasique du Jura: Origin and Distribution of The Elements - Ahrens, 30; 1024-1037
- BETHELL, F.V. (1963) The Distribution and Origin of Minor Elements in Coal: Journal of the Institute of Fuel, 55; 478-491
- BIENNER, F.; JEKHOWSKY, B.; PELET, R. e TISSOT, B. (1968) Abundance et Répartition de Certains Éléments dans Les Formation Sédimentaires du Bassin de Paris: Origin and Distribution of the Elements, Ahrens, 30; 1039-1063.
- BIRD, R.M. e CALCOTT (1914) in NICHOLS, G.D. e LÖRING, D. H. (1962) - The Geochemistry of Some British Carboniferous Sediments: Geochim. et Cosmochim. Acta, 26; 181-223.
- BITTENCOURT, B.C. e NAHUYB, J. (1970), Metodologia para o Estudo e Análise de Carvão Brasileiro: Inst. Tecnológico do Rio Grande do Sul, 52; 1-99
- BOAR, P.L. e INGRAM, I.R. (1970) The Comprehensive Analysis of Coal Ash and Silicate Rocks by Atomic Absorption Spectrophotometry; Analyst, 95; 124-130.

- BREGER, I. (1958), *Geochemistry of Coal*: Econ. Geol., 53; 823-841.
- BRITO, D.C. (1955), in ALBERNETHY R.F. e GIBSON, F.H. *Rare Elements in Coal*: 1963 U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8163; 1-69.
- CSIRO (1965), *Minerals in Australian Coal*: Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, 25; 7-11.
- DEUL, M. e ANNEC C. S. (1956), in ALBERNETHY R.F. e GIBSON, F. H. *Rare Elements in Coal*: 1963 U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8163; 1-69.
- FORMOSO, M.L.L. e FIGUEIREDO F^o, P.M. (1967), *Estudo Sedimentológico e Petrológico do Grupo Guatá*. Publ. Esc. Geol. N^o-12, U.F.R.G.S.
- FORTESCUE, J.A.C. (1954), *Germanium and Other Trace Elements in Some Western Canadian Coals*: American Mineralogist, 39; 510-519.
- FUCHS, W. (1935), in ALBERNETHY R.F. e GIBSON, F.H. *Rare Elements in Coal*: 1963 U.S. Bureau of Mines Information Circular 8163; 1-69.
- GARRELS, R. M. (1954) *Mineral Species as Function of pH and Oxidation-reduction Potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits*: Geochim. et Cosmochim. Acta, 5; 153-168.
- GLASSTONE (1968), *Tratado de Química-Física*, Aguillar.

- GOLDSCHMIDT, V.M. (1930) Rare Elements in Coal Ashes: Indus. and Eng. Chem., 27; 1100-1103.
- (1937) The Principles of Distribution of Chemical Elements in Mineral and Rocks: Journal of Chem. Society, Pt. 1; 655-673.
- (1950) Occurrence of Rare Elements in Coal Ashes: Progress in Coal Science, Baugham, 238-247.
- GÖNI, J. e GUILLEMIN, C. (1968) L'importance Géochimique des Éléments Fissurax dans l'Étude du Bilan et de la Mobilité des Éléments en Traces: Origin and Distribution of the Éléments, Ahrens, 1093-1112.
- HAWLEY, J.E. (1955) Germanium Content of Some Nova Scotian Coals Econ. Geol. 50; 517-531.
- HEADLE, A.J. e HUNTER, R. G. (1953) Éléments in Coal Ash and Their Industrial Significance: Ind. and Eng. Chem. 45; 548-551.
- JONES, J.H. e MILLER, J.M. (1939), in BETHELL, F.V. (1963) Distribution and Origin of Minor Elements in Coal: Journal of the Institute of Fuel, 55; 478-491.
- KRAUSKOPF, K.B. (1955) Sedimentary Deposits of Rare Metals: Econ. Geol., 1; 411-462.
- LANGMYHR F. J. e PAUS, P.E. (1968) The Analysis of Inorganic Siliceous Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry and the Hydrofluoric Acid Decomposition Technique: Anal. Chim. Acta, 43; 397-408.

- LE RICHE, H.H. (1959) The Distribution of Certain Trace Elements in the Lower Lias of Southern England: *Geochim. et Cosmochim. Acta* 16; 101-122.
- LEUTWEIN, F. (1956) , in BETHELL, F.V. (1963) The Distribution and Origin of Minor Elements in Coal: *Journal of the Institute of Fuel*, 55; 478-491.
- LOPEZ DE ASCONA, J.M. e PUIG, A.C. (1948) Elementos Traza en las Cenizas de Carbones Asturianos: *Bol. Inst. Geol. y Min. de España*, 60; 393-399.
- MACHADO, E.R. e CASTANHO, O. (1956) Pesquisa de Carvão Mineral na Faixa Sedimentar do Rio Grande do Sul: *Boletim Departamento Autônomo de Carvão Mineral*.
- MACHADO (1961) Contribuição ao Estudo das Jazidas de Carvão do Rio Grande do Sul: *Publicação Especial nº 3, U.F.R.G.S.*
- (1970) Geologia do Carvão no Brasil: *Anais do 3º Simpósio de Carvão Nacional*, nº 11/12, 26-39.
- (1973) Gondwana Coal in Southern Brazil: *International Gondwana Symposium. 3., Canberra.*
- MACKOWSKY, T (1968) Mineral Matter in Coal - Coal and Coal Bearing Strata - Murchison, D. e Westoll, S.
- MOHR, P.A. (1959) in NICHOLS, G.D. e LÖRING, D.H. (1962), The Geochemistry of Some British Carboniferous Sediments: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 26; 181-223.
- NAHUYS, J. (1975) Étude Préliminaire sur le Charbon du Bassin Leão-Butiá: *7º Congrès Intern. de Stratigraphie et de Géologie Du Carbonifère*, 1971.

- NICHOLS, G. D. (1968) The Geochemistry of Coal Bearing Strata
Coal and Coal Bearing: Murchison, D. e Westoll, S. 270-307.
- NICHOLS, G.D. e L'ORING, D.H. (1962) The Geochemistry of Some
British Carboniferous Sediments: Geochim. et Cosmochim. Acta,
26; 181-223.
- OTTE, M.U. (1953), in KRAUSKOPF, K.B. (1955) Sedimentary Deposits
of Rare Metals: Econ. Geol., 1; 411-462.
- PEREZ, M. (1963), Contenido en Germanio de los Carbones Minerales
Españoles: Bol. Instituto Nacional del Carbon, 56; 12-27.
- (1966), Analisis por Activacion Neutronica de Arseni-
co, Galio, Germanio, Indio, Manganezo, Oro, Renio y Uranio
en Cenizas de Carbones: Ensaio e Investigaciones, 2; 8-28.
- PINTA, M. e OLLAT, C. (1961) Recherchès Physico-chimiques des E
lèments Traces dans les Sols Tropicaux-Étude de quelques
Sols du Dahomey. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, 25; 14-23.
- PRAHADAN, N. K. (1976) Coal and Petroleum Analysis by Atomic
Absorption Spectroscopy: Varian Techtron Public. 1-18.
- RATYNSKI, V.M. (1946) Origem do Germânio em Carvões. Chem. Abst
1953, 47; 7961-7962.
- (1960) Relação entre o Germânio e os Componentes
Petrográficos dos Carvões, Chem. Abst. 1962, 56; 6269, 1962.
- REYNOLDS, F.M. (1948) The Ocurrance of Vanadium, Chromium and O
ther unusal Elements in certaints Coals: Journal of Soc. Chem.
Ind., 67; 341-345.
- SCHNEIDER, A.W. (1975) Perspectivas dos Principais Recursos Mine-
rais do Rio Grande do Sul: Companhia Riograndense de Mine-
ração.

- SLAVIN, W. (1969) Recent Trends in Analytical Atomic Absorption Spectroscopy: Applied Spectroscopy, 23; 421-433.
- SOLEDADE, L. (1976) Reactivity of Coal Chars (tesis) Pennsylvania State University.
- STACH, E. ; MACKOWSKY, TH.; CHANDRA, D. e TEICHMÜLLER (1975), Coal Petrology Gebbrüder Bornstraeger - Berlin, Stuttgart.
- SWAINE, D.J. (1962), Trace Elements in New South Wales Coals: CSIRO, 17; 11-19.
- SWAINE, D.J. e DURIE, R.A. (1971), Inorganic Constituent in Coal CSIRO, 45; 9-14.
- THILO, E. (1934), in ALBERNETHY, R.F. e GIBSON, F.H. (1963) Rare Elements in Coal: U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8163, 1-69.
- TOURTELOT, H.A. (1964) Minor Elements Composition and Organic Carbon Content of Marine and Non-marine Shales of Late Cretaceous Age in the Western Interior of the United States: Geochim et Cosmochim. Acta, 28; 1579-1604.
- URDINEIA, J.S.A. e PINTAÚDE, D.A. (1972) Elementos Menores nos Carvões das Bacias Carboníferas de Butiá-Leão e Candiota: - Rev. Min. e Met. - 331.
- VOLKOV, K.Yu. (1958) As regularidades da distribuição do Germânio em Carvões dos Depósitos da Região de Moscou. Chem. Abst. 54; 24180.

- WARING, C. e TUGGER, W. (1954) Effect of Ashing Temperature on the Volatility of Germanic in Low Rank Coal Samples: Analytical Chem. 26; 1198-1199.
- WEAVER, C. (1967) The Determination Of Zinc in Coal: Fuel, 407-414.
- ZUBOVIC, P.; STADNICHENKO, T. e SHEFFLY, N. B. (1961) Geochemistry of Minor Elements in Coals of the Northern Great Plains Coal U. S. Geol. Surv. Bull., 111-A.