

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ROBERTO VÁGNER DA SILVA GONÇALVES

**PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA RECUPERAÇÃO DO ENXOFRE
ELEMENTAR DO CARVÃO DE CANDIOTA/RS**

Bagé

2021

ROBERTO VÁGNER DA SILVA GONÇALVES

**PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA RECUPERAÇÃO DO ENXOFRE
ELEMENTAR DO CARVÃO DE CANDIOTARS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Costa
Muniz

Bagé

2021

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

G635p Gonçalves, Roberto Vágner da Silva
PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA RECUPERAÇÃO DO
ENXOFRE ELEMENTAR DO CARVÃO DE CANDIOTA/RS / Roberto
Vágner da Silva Gonçalves.
66 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.
"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Absorção química. 2. Pirita. 3. Sulfeto. 4. Hidropirólise. I. Título.

ROBERTO VÁGNER DA SILVA GONÇALVES

**PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA RECUPERAÇÃO DO ENXOFRE
ELEMENTAR DO CARVÃO DE CANDIOTA/RS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Dissertação defendida e aprovada em: 8 de outubro de 2021.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Costa Muniz
Orientadora
UNIPAMPA

Prof^a. Dr^a. Maria Regina de Oliveira Casartelli
UNIPAMPA

Prof^a. Dr^a. Tânia Regina de Souza
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 11/10/2021, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARIA REGINA DE OLIVEIRA CASARTELLI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 11/10/2021, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 11/10/2021, às 21:09, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador **0636679** e o código CRC **01C9A6B9**.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa, pela estrutura proporcionada para a minha formação profissional.

Aos meus avós, Maria Zilá (in memoriam), Sadi, Tânia, Nelson, por toda paciência e dedicação.

Aos meus pais, Silvia e Roberto, por serem meu exemplo diário de perseverança e luta, as minhas irmãs Ynaie e Laura e família em geral.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Costa Muniz, pela confiança, paciência e ensinamentos compartilhados.

Aos professores do curso de Engenharia Química da Unipampa, pelos sábios ensinamentos.

Aos meus amigos inestimáveis, que estavam comigo sempre que precisei e me deram suporte para chegar até este momento.

RESUMO

Atualmente há uma vasta intensificação em torno da geração de energia de forma mais limpa, ocasionando um aumento por pesquisas sobre diferentes tipos de conversão do carvão mineral, dentre elas a hidropirólise. Esse processo ocorre por meio da conversão termoquímica do material orgânico e água, gerando produtos gasosos e hidrocarbonetos líquidos combustíveis, além de uma fração sólida denominada semicoque. O carvão atualmente representa uma alternativa disponível, especialmente no Rio Grande do Sul, porém pouco explorada no cenário nacional, sendo utilizado quase em sua totalidade para geração de energia elétrica, por meio de combustão. Contudo, nos últimos anos há uma crescente preocupação com as emissões de compostos sulfurados por meio desse processo, pois representa risco tanto ao meio ambiente, quanto à população, principalmente devido ao enxofre pirítico presente no carvão, o qual se converte em sulfeto de hidrogênio (H_2S) e enxofre sulfático (SO_4^{2-}). Com essas prerrogativas, o presente trabalho teve como objetivo a recuperação de enxofre, a partir dos compostos sulfurados da corrente gasosa, proveniente da hidropirólise do carvão mineral de Candiota, por meio de absorção química em solução de cloreto cúprico ($CuCl_2$). Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC), da UNIPAMPA no campus de Bagé, usando o carvão mineral da jazida de Candiota-RS. O gás gerado na hidropirólise foi submetido ao processo de absorção com reação química entre H_2S e $CuCl_2$ e o precipitado formado foi analisado por FT-IR e identificado como sulfeto de cobre (CuS). Em seguida, foi submetido a reação química, utilizando ácido nítrico concentrado (HNO_3), para obtenção de enxofre elementar, caracterizado por FT-IR. A eficiência de recuperação de enxofre foi de 21,95 % e 48,60%. Os resultados de FT-IR mostraram, para o gás de hidropirólise, a presença de H_2S na faixa acima 3600 cm^{-1} , para o precipitado formado durante a absorção, foi identificado o CuS na faixa de 989 cm^{-1} e, o enxofre elementar sintetizado, apresentou picos na banda de 426 cm^{-1} a 927 cm^{-1} .

Palavras-chave: Absorção química. Pirita. Sulfeto. Hidropirólise.

ABSTRACT

Currently, there is a vast intensification around the generation of energy in a cleaner way, causing an increase in research on different types of coal conversion, including hydrolysis. This process occurs through the thermochemical conversion of organic material and water, generating gaseous products, combustible liquid hydrocarbons and solid fraction. Coal currently represents an available alternative, especially in Rio Grande do Sul, but it is little explored in the national scenario, being used almost entirely for the generation of electricity, through combustion. However, in recent years there has been a growing concern with the emissions of sulfur compounds through this process, as it poses a risk to both the environment and the population, mainly due to the pyritic sulfur present in coal, which converts into hydrogen sulfide (H_2S) and sulphate sulfur (SO_4^{2-}). With these prerogatives, the present work had as objective the desulfurization of the gaseous stream, coming from the hydrolysis and containing H_2S , through chemical absorption in a solution of cupric chloride (CuCl_2). The experiments were carried out at the Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC), at UNIPAMPA on the campus Bagé, using mineral coal from the Candiota-RS. The gas generated in the hydrolysis was submitted to the absorption process with a chemical reaction between H_2S and CuCl_2 and the formed precipitate was analyzed by FT-IR and identified as copper sulfide (CuS). Then, it was subjected to chemical reaction, using concentrated nitric acid (HNO_3), to obtain sulfur, characterized by FT-IR. The sulfur recovery efficiency was 21,95% and 48,60%. The FT-IR results showed, for the hydrolysis gas, the presence of H_2S in the range above 3600 cm^{-1} , for the precipitate formed during absorption, CuS was identified in the range of 989 cm^{-1} and sulfur synthesized, showed peaks in the band from 426 cm^{-1} to 927 cm^{-1} .

Keywords: Chemical absorption. Pyrite. Sulfide. Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de carvão mineral pelo mundo.	22
Figura 2 - Processo de evolução do carvão mineral.	23
Figura 3 - Carvão da jazida de Candiota - RS.....	26
Figura 4 – Amostra de carvão com pirita presente na superfície.	31
Figura 5 - Fluxograma sobre as etapas metodológicas.....	39
Figura 6 - Reator de hidropirólise.....	40
Figura 7 – Solução resultante da absorção química	42
Figura 8 – Sistema de filtragem do precipitado de CuS	42
Figura 9 - Amostra de HNO ₃ e CuS	43
Figura 10 - Célula coletora de gases.....	45
Figura 11 - Espectroscopia FT-IR de hidropirólise	47
Figura 12 - Antes e após absorção química.....	48
Figura 13 - Precipitado de CuS após filtração	49
Figura 14 - Espectroscopia FT-IR de CuS	49
Figura 15 - Precipitado de enxofre	50
Figura 16 - Precipitação de enxofre e oxidação da solução	51
Figura 17 - Espectroscopia de FT-IR de enxofre.....	52
Figura 18 - Enxofre produzido a partir da solução CuCl ₂ 0,02M	53
Figura 19 - Enxofre produzido a partir da solução CuCl ₂ 0,05M	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características do carvão.....	24
Quadro 2 - Tipos de enxofre no carvão mineral	29
Quadro 3 – Métodos de absorção química para remoção de H ₂ S	34
Quadro 4 - Estados de oxidação do enxofre em compostos inorgânicos.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Volume de reservas no Brasil	22
Tabela 2 - Composição do carvão.....	27
Tabela 3 - Classificação do teor de enxofre no carvão	30
Tabela 4 - Efeitos do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos	32
Tabela 5 – Tipos de tecnologias para remoção de H ₂ S	33
Tabela 6 – Tabela de numerando amostras.....	43
Tabela 7 - Massa de precipitado de CuS formado	50
Tabela 8 - Bandas de FT-IR da amostra e da literatura	52
Tabela 9 - Massa dos precipitados de enxofre.....	53
Tabela 10 - Rendimento da análise química quantitativa.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*

ASC – Água supercrítica

B.S. – Base seca

CRM - Companhia Riograndense de Mineração

FT-IR - Infravermelho por transformada de Fourier

GEE - Gases de Efeito Estufa

HYPY – *Hydropyrolysis*

LDC – Liquefação direta do carvão

LEC - Laboratório de Energia e Carboquímica

RS – Rio Grande do Sul

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Variável	Dimensão
P	Pressão	[M.L ²]
M	Concentração em Molar	[M.L ³]
m	Massa	[M]
ppm	Concentração em partes por milhão	[M.L ³]
R	Rendimento	-
T	Temperatura	[θ]
t	Tempo	[T]
V	Volume	[L ³]
λ	Comprimento de onda	[L ¹]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	História do Carvão	21
3.1.1	Tipos de carvões	23
3.2	Técnicas de conversão de carvão	25
3.3	Enxofre	28
3.4	Métodos de remoção de enxofre de corrente gasosa	33
3.4.1	Absorção química	34
3.4.2	Precipitação de H ₂ S com CuCl ₂	35
3.4.3	Método para obtenção de enxofre elementar	37
3.5	Métodos de análise de compostos sulfurosos	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Preparo das amostras	39
4.2	Hidropirólise	40
4.3	Absorção química	41
4.4	Reação química	43
4.5	Análise dos produtos	44
4.5.1	FT-IR	44
4.5.2	Eficiência de recuperação de enxofre	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Adaptações no reator de hidropirólise visando produzir H ₂ S na corrente gasosa	46

5.2	Obtenção e análises de compostos sulfurosos	46
5.2.1	Compostos sulfurados no gás de hidropirólise	46
5.2.2	Sulfeto gerado no processo de absorção química.....	48
5.3	Produção e análise de enxofre elementar	50
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
7.	PROPOSTAS FUTURAS.....	56
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o carvão mineral corresponde à um terço da energia gerada no mundo e suas reservas mundiais somam 1070 bilhões de toneladas (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020; STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2019). Apesar do aumento das fontes renováveis na matriz energética mundial, por conta do esforço internacional na redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE), o carvão mineral ainda permanecerá como uma fonte importante e segura no provimento de energia, suficiente para atender a atual demanda mundial por mais 130 anos (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2008).

O Brasil detém aproximadamente 1% das reservas mundiais comprovadas de carvão mineral, que corresponde a cerca de 7 bilhões de toneladas e responde por apenas 0,1% do beneficiamento desse combustível (STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2017). Por ser o combustível que mais contribui para emissão dos GEE (45,9%), são cada vez maiores os investimentos em tecnologias que permitam maior eficiência e seu uso mais limpo (chamado *clean coal technologies*) (INVEST RS, 2020). Nos últimos anos, as crescentes preocupações com a redução dos impactos ambientais, resultaram em regulamentos restritos para a emissão de gases, entre eles os gases de enxofre, produzidos a partir de carvão. Estes são considerados como um dos principais elementos de poluição ambiental, juntamente com monóxido de carbono (CO) e compostos de nitrogênio (NO_x), pois no processo tradicional de combustão ou queima de carvão, o enxofre geralmente se transforma em SO_x e H₂S, resultando em poluição do ar atmosférico, chuva ácida, entre outros impactos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2021; JIANG *et al.*, 2016).

O enxofre no carvão está presente tanto na forma orgânica quanto inorgânica. O enxofre orgânico encontra-se principalmente como enxofre aromático, alifático, sulfóxido e sulfona. Entretanto, a maior parte do enxofre apresenta-se na forma inorgânica, através de um composto denominado de pirita, cuja fórmula química é FeS₂ (POPIEL; KOMRAUS; STANCZYK, 1990).

Para minimizar os efeitos causados pelos gases sulfurosos e atender às demandas ambientais cada vez mais rígidas, é necessário o desenvolvimento de

tecnologias que permitam melhorar a eficácia de tratamento dos gases contaminantes. Para tanto, não se deve pensar somente em comprar um purificador de boa qualidade ou mais barato, mas sobretudo, desenvolver e otimizar processos que venham a remover esses gases, em particular os compostos sulfurados, com maior eficiência, assim como propor modelos baseados na transferência de massa e na cinética da reação, para que se tenha um controle eficiente do processo (SILVA, 2013). Um desses processos é a absorção, no qual a corrente de efluente gasoso, contendo o poluente a ser removido, é colocada em contato com um líquido no qual se dissolverá. O processo de absorção química pode ocorrer apenas devido à solubilidade dos gases no líquido ou pela solubilidade seguida por reações químicas. A reação química tem por característica, aumentar a taxa de absorção e a eficiência de transferência de massa, devido ao incremento da solubilidade em função da reação que ocorre, ou seja, se o gás dissolvido interage quimicamente com o solvente, então a solubilidade pode ser aumentada (FREDDO, 2017).

Esse trabalho propõe uma tecnologia que combina a hidropirólise do carvão mineral, para a geração de gases sulfurosos, com a absorção química desses gases para recuperação de enxofre (dessulfurização). Na hidropirólise, o carvão mineral se decompõe em produtos gasosos, hidrocarbonetos líquidos e uma fração sólida denominada semicoque, baseado no princípio de que a propriedade de redução do hidrogênio em alta temperatura, atua nos compostos de enxofre inorgânico contidos no carvão, formando sulfetos nos três estados físicos. (POPIEL; KOMRAUS; STANCZYK, 1990). A absorção química da corrente gasosa foi conduzida em solução contendo íons cúpricos, obtidos a partir do sal de cloreto cúprico (CuCl_2), precipitando um produto resultante da reação dos íons de cobre com gás sulfídrico (H_2S), método reportado por Zhang e Tong (2006) e também obter enxofre elementar a partir desse precipitado, baseado no método proposto por Souza *et al.* (2010).

As análises dos produtos das reações envolvidas, buscaram resultados qualitativos e quantitativos, que permitiriam identificar e medir a eficiência da tecnologia de purificação proposta. Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier e análises químicas.

O presente trabalho está organizado em oito seções. Na seção 1, introduziu-se o tema e as principais motivações para sua escolha. A seção 2, apresenta o

objetivo geral e os objetivos específicos. A seção 3, registra a revisão bibliográfica que fundamenta o trabalho, a qual foi organizada estrategicamente para levar o leitor a compreender desde os aspectos gerais sobre o tema até aqueles técnicos, que envolvem os experimentos que foram realizados. A seção 4, apresenta a metodologia utilizada na execução da parte experimental, cujos resultados e discussões são abordados na seção 5. Por fim, na seção 6 são reportadas as considerações finais e 7 as propostas para trabalhos futuros. As referências bibliográficas utilizadas são expostas na seção 8.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Recuperação de enxofre, a partir dos compostos sulfurados da corrente gasosa, proveniente da hidropirólise do carvão mineral de Candiota.

2.2 Objetivos Específicos

- Propor adaptações no reator de hidropirólise visando produzir H_2S na corrente gasosa;
- Analisar compostos de enxofre gerados, tanto no gás de hidropirólise quanto no precipitado produzido na absorção, utilizando a técnica de FT-IR.
- Obter enxofre elementar, a partir do precipitado obtido por absorção, quantificar por análise química e medir a eficiência de recuperação.
- Tornar os processos de conversão termoquímicos (gaseificação e hidropirólise) de carvão mineral em uma tecnologia mais limpa, através de remoção de enxofre da corrente gasosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As características do carvão influenciam diretamente na qualidade dos produtos obtidos durante o seu processamento e por isso, nessa seção, será abordado um breve histórico do carvão, seguido dos vários tipos e classificação de carvões, principais métodos de processamento e seus contaminantes, com ênfase na hidropirólise e no enxofre, objetos deste trabalho.

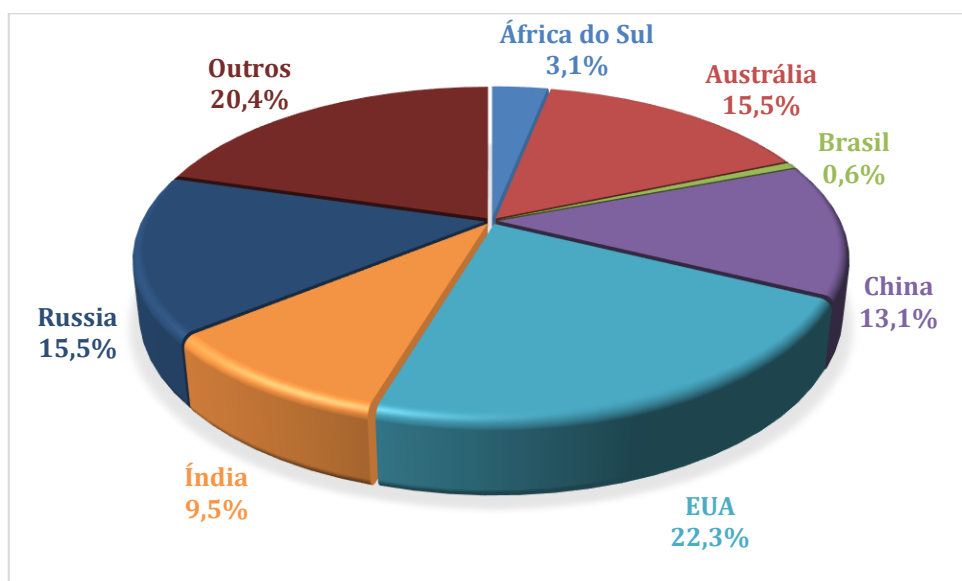
3.1 História do Carvão

O carvão mineral ou carvão de pedra, é uma rocha sedimentar de coloração escura (marrom ou preto), formada por uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos fossilizados ao longo de milhões de anos, sendo sua composição predominante de oxigênio, hidrogênio, enxofre, cinzas e em sua maior parte, carbono, característica dos combustíveis fósseis (COSMO *et al.*, 2020; *BRITANNICA ACADEMIC*, 2020).

O carvão foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem em larga escala. É usada desde a Primeira Revolução Industrial no século XVIII, na geração de vapor, para a movimentação das máquinas. No final do século XIX, o vapor também era destinado a produção de energia elétrica (ANEEL, 2016). Entre 1900 e 1950, em especial durante a Primeira e Segunda Guerra Mundial, o consumo do carvão mineral aumentou, embora, em 1930 tenha ocorrido uma queda no consumo, devido à crise de 1929 (Grande Depressão). Na década de 50, com a descoberta de grandes depósitos de petróleo e gás, o consumo de carvão caiu em nível global, entretanto, a crise do petróleo, gerada pela crise no Oriente Médio, levou a um novo aumento no seu consumo (ELETRICIDADE MODERNA, 2020; SIECESC, 2016). Atualmente, no Brasil, o único uso do carvão é na combustão direta para geração de eletricidade, por meio de usinas termoelétricas. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL, 2019)

O Brasil possui uma reserva de carvão mineral na ordem de 7 bilhões de toneladas, o que corresponde a menos de 1% da reserva mundial conforme a Figura 1, sendo predominantemente, de linhito e hulha sub-betuminosa, (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2008; WORLDOMETER; 2016).

Figura 1- Distribuição de carvão mineral pelo mundo.



Fonte: Worldometer (2016)

Do volume de reservas, estima-se que o Rio Grande do Sul corresponde por 89,25% de acordo com a Tabela 1, sendo 38% de todo o carvão nacional somente na Jazida de Candiota (RS) (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2006; COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO, 2007).

Tabela 1- Volume de reservas no Brasil

Estado	Quantidade (em milhões de tonelada)
Paraná	0,0224
Santa Catarina	0,7287
Rio Grande do Sul	6265

Fonte: Adaptado de Agência Nacional de Energia Elétrica (2006), Companhia Riograndense de Mineração (2018)

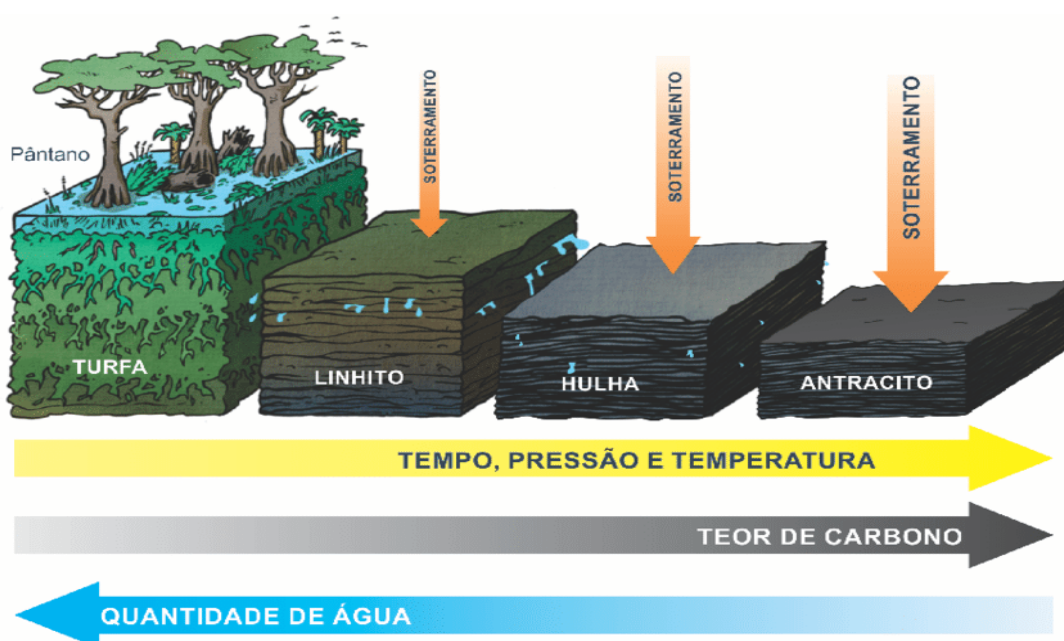
Portanto, o carvão mineral representa hoje uma das alternativas disponíveis para atender as necessidades energéticas do país e está destinado a ocupar espaço importante no Brasil (PELLEGRINO, 2006). Uma vez que em meio a uma forte crise hídrica no Brasil, aumentou-se o uso das usinas termelétricas, fazendo com que o país obtivesse um recorde no ano de 2021 na geração de energia por termelétricas. Nunca antes o país gerou tanta eletricidade a partir dessa fonte em sua história

(MACHADO, 2021; VENTURA, 2021). Porém, durante o processo de conversão do carvão para gerar energia elétrica, o enxofre e as cinzas que estão contidas no carvão são fontes de poluição do ar, necessitando ser removidos durante a queima (SINDICATO INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO CARVÃO ESTADO SC, 2016).

3.1.1 Tipos de carvões

Do ponto de vista químico, os carvões caracterizam-se pelo alto teor de carbono, normalmente 55% a 95%. De acordo com esse teor, têm-se, dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha (ou carvão betuminoso) e antracito. Esses tipos de carvão constituem a série dos carvões e traduzem o grau de evolução (*rank*) do processo de transformação da matéria vegetal, ou seja, o grau de carbonificação conforme pode-se analisar na Figura 2. (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 2014).

Figura 2 - Processo de evolução do carvão mineral.



Fonte: Kuchenbecker (2018)

Assim, com diferentes tipos de carbonificação do carvão, temos diferentes características apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características do carvão

Turfa	A turfa é o estágio inicial do carvão mineral, sendo um composto de baixo conteúdo carbonífero, que será convertida em linhito, ambos considerados de baixa maturidade orgânica (CROSSETTI, 2006).
Linhito	Encontrado geralmente próximo à superfície, por sofrer uma menor pressão, o que facilita a sua extração a qual é relativamente simples e pouco onerosa. São designados para geração de eletricidade por sofrerem rápida deterioração, têm baixo poder calorífico e podem abrasar espontaneamente. Trata-se do único tipo de carvão estritamente biológico e fóssil, formado por matéria orgânica vegetal (CANO, 2016).
Hulha	A hulha ou carvão betuminoso é uma variedade de carvão mineral que apresenta altas taxas de teor de carbono e contém betume em sua formação. Tendo dois usos principais os quais são: Carvão-energético, usado em fornos de usinas termoelétricas. Carvão metalúrgico, o mais nobre, sendo suscetível para ser transformado em coque. Em resumo, a hulha é o carvão mineral mais utilizado e o mais puro (BRANCO, 2013; KAWA, 2014).
Antracito	Por possuir poucas impurezas, é o carvão com a maior porcentagem de carbono, sendo recomendado no tratamento de água, agindo como se fosse uma peneira, filtrando a sujeira, onde sua vida útil é de aproximadamente três anos. Também por possuir uma lenta combustão, está vinculado ao uso doméstico, sendo utilizado em sistemas de aquecimentos por fornos. (LEGNER, 2012; CANO, 2016; BRADY, 2019).

Fonte: Adaptado de Cosmo *et al.* (2020)

3.2 Técnicas de conversão de carvão

Combustão – Foi a primeira técnica utilizando carvão mineral, que consistia na oxidação completa da matéria orgânica com a finalidade de gerar calor, dióxido de carbono (CO₂) e água. Essa técnica foi inicialmente utilizada para o aquecimento de ambiente (século XV) e posteriormente utilizadas através da máquina de vapor para fornecer força motriz (WATT, 1769), chegando até a produção de termoelétricas a partir do primeiro gerador, no final do século XIX (CENCIG, 1989).

Pirólise – Apesar da combustão ser a principal fonte de conversão térmica, paralelamente, houve uma busca por um combustível “limpo”, com baixo impacto ambiental por apresentar baixas emissões de compostos nitrogenados (NO_x), como também de facilidade na remoção de compostos sulfurosos (SO_x), de mais fácil manuseio e de melhor aproveitamento de matérias primas químicas provenientes do tratamento térmico do carvão. Essa técnica é conhecida como carbonização, coqueificação ou também como pirólise (CENCIG, 1989). Esse processo de degradação termoquímica ocorre quando se aplica calor a uma substância ou material, em ausência de oxidante, ou seja, a pirólise é um processo endotérmico que precisa de fonte externa de energia (calor) (MILTON, 2012; LORA *et al.*, 2012).

Hidropirólise

A hidropirólise é um processo pelo qual o carvão é convertido a óleo com pequenos compostos moleculares e gás, por meio de decomposição térmica sob uma temperatura adequada, solvente, catalisador e pressão de hidrogênio. O processo também pode ser considerado liquefação direta de carvão (LDC), pois a mesma utiliza-se de processos pirolíticos (pirólise e hidropirólise) para a transformação do carvão (RIBEIRO *et al.*, 2017). A descoberta do processo de Liquefação Direta do Carvão (LDC), é comumente atribuída à Friedrich Bergius em 1914 (MITCHELL, 2008), sendo uma abordagem promissora para a produção de combustíveis líquidos e produtos químicos valiosos (CHEN *et al.*, 2020).

Durante a hidropirólise (*hypy* – do inglês *hydropyrolysis*), as partículas sólidas de carvão e resíduos não são apenas reagentes, mas também portadores de

catalisadores (LIANG *et al.*, 2021). Essa tecnologia está em desenvolvimento a mais de um século e existem muitas maneiras de melhorar o rendimento de óleo e conversão de carvão, incluindo a seleção de carvões adequados, o uso de catalisadores eficientes, reciclo de solventes, otimização dos parâmetros do processo, como temperatura e pressão (SHEN *et al.*, 2021). ZHANG *et al.* (2013) conduziram uma série de experimentos sobre a pirólise de carvão, utilizando água supercrítica (ASC), e compararam com apenas a atmosfera inerte de N₂. Os autores reportaram que a pirólise de carvão em água supercrítica é uma reação com uma conversão de carbono mais alta e maior rendimento de produtos leves, sugerindo que a água supercrítica permitiu que o carvão se dividisse em moléculas menores. Eles também investigaram os efeitos dos parâmetros de operação sobre a pirólise do carvão em ASC e concluiu-se que a temperatura era o fator mais importante, quando comparado com pressão e tempo de residência, ficando na faixa de 415°C a 480°C, pois com o aumento da temperatura, o rendimento do gás aumentou.

As propriedades do carvão são fundamentais para determinar o rendimento tanto do óleo, como do gás. Um carvão adequado para hidropirólise tem alto teor de matéria volátil e de razão para hidrogênio/carbono (H/C), enquanto tem baixa proporção de oxigênio para carbono (O/C). Essas propriedades de carvão garantem não apenas um alto rendimento de óleo, mas também baixo consumo de hidrogênio, menor quantidade de catalisador e de resíduo (SHEN *et al.*, 2021).

Stüffert (1997) classificou o carvão de Candiota, mostrado na Figura 3, como betuminoso de alto volátil conforme a Tabela 2, observando também que é um carvão não coqueificável.

Figura 3 - Carvão da jazida de Candiota - RS



Fonte: Conexão mineral (2017)

Tabela 2 - Composição do carvão

Características do carvão	Teores Médios do Carvão (%)
Umidade total	16,00
Cinzas (b.s.)	52,70
Material volátil (b.s.)	21,20
Carbono Fixo (b.s.)	26,10
Enxofre total (s.s)	1,30
Enxofre pirítico (s.s)	1,15
Poder Calorífico Superior	3262 kcal/kg

Fonte: Companhia Riograndense de Mineração (2015); Santana (1971)

Legenda: Valores em base seca (b.s.); Massa de sólidos secos (s.s)

A classificação de carvão influencia a qualidade dos produtos. Os tipos antracitos apresentam dificuldades na liquefação, e por serem carvões com alto poder calorífico e baixos teores de enxofre, não apresentam um motivo econômico para a liquefação. Os linhitos, por apresentarem teores altos de voláteis e umidade, se decompõem rapidamente em condições mais brandas de operação e podem ser liquefeitos mais facilmente, porém, formam muitos gases e o rendimento de destilados condensáveis é baixo. Ademais, os carvões sub-betuminosos e betuminosos são os mais adequados para a liquefação direta pois são mais estáveis à temperatura e ao solvente (CLIFFORD; SONG, 2011).

A contribuição da produção de hidrogênio para os custos operacionais dos processos de hidropirólise de carvão é significativa e foi citado em até 30% dos custos totais (DOUGHTY *et al.*, 1989). A hidrogenação é realizada principalmente por meio de duas vias, do hidrogênio em fase gasosa (H₂), utilizando um catalisador ou por meio de solvente, como doadores de hidrogênio (H). O primeiro requer um valor alto de pressão para H₂, geralmente superior a 15 MPa para compensar a baixa atividade de catalisadores de ferro e, portanto, é o principal fator que contribui para a chamada "operação de alta gravidade", enquanto a segunda requer uma pressão menor de H₂. Idealmente, um processo de hidropirólise de baixa gravidade

depende de um carvão adequado e um solvente eficaz, e é operado a uma baixa pressão sem um catalisador (SHEN *et al.*, 2021). Dessa forma, o solvente sob pressão controlada, auxilia no craqueamento térmico das macromoléculas do carvão, aumentando a produção de gases e líquidos de baixo peso molecular (PERRY, 2008; REYES *et al.*, 2012). O solvente mais comum é a água, entretanto, podem-se empregar meios orgânicos, como, por exemplo, óleo creosoto (que é uma fração do bio-óleo), óleo antracênico, etileno glicol ou tetralina (tetrahidroxi-naftaleno), um excelente doador de hidrogênio. O mecanismo de transferência de hidrogênio é necessário para melhorar o rendimento de hidrogenação e a taxa de liquefação do carvão no processo (WANG *et al.*, 2020).

A hidropirólise do carvão ocorre mesmo na ausência do catalisador. Por outro lado, o uso de catalisadores é considerado para aumentar o rendimento de óleo no processo e tem sido destaque em muitos estudos. Os materiais catalíticos mais convencionais são a base de ferro, em vários tipos (FeOOH, Fe₂O₃, FeS₂, FeSO₄, entre outros). Os catalisadores têm sido empregados com sucesso para hidrogenação direta durante a liquefação de carvão em escala comercial e hoje em dia, eles são preferidos por serem simples de usar e por razões econômicas. (KABE *et al.*, 2004).

Estudos sobre o efeito de água na hidropirólise de carvão sem catalisador, indicaram que a pirita, presente no carvão, agiu como o catalisador na hidrogenação do carvão e realizando um papel importante no efeito sinérgico entre hidrogênio e água sobre a conversão do carvão, ou seja, durante a hidropirólise do carvão, a decomposição da pirita é influenciada por vários fatores, como outras formas de enxofre, classificação do carvão e condições de reação (YONEYAMA *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2015)

3.3 Enxofre

O enxofre é um sólido amarelo classificado na tabela periódica como um não metal e representa cerca de 3% da massa terrestre. Em temperatura ambiente, o enxofre é um sólido de coloração amarela, leve, quebradiço e inodoro. É encontrado em minerais que contêm sulfitos e sulfatos, sendo reconhecido facilmente na forma

de cristais amarelos. Uma das principais aplicações do enxofre é como reagente na produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4), um dos produtos mais utilizados pelas indústrias no mundo. Além disso, possui aplicação na vulcanização de borrachas naturais e na produção de fertilizantes, papéis, pólvora, detergentes etc. O enxofre também aparece na composição da gasolina, com uma concentração de 50 mg/kg (50 ppm, partes por milhão), o que faz com que seja liberado óxido de enxofre na atmosfera como um dos produtos da queima de combustíveis. Esses óxidos são responsáveis pela formação da chuva ácida (FERREIRA, 2019; DIAS, 2016; PEDROLO, 2014).

No carvão mineral, existem traços de enxofre que se formam pela decomposição de matéria orgânica ou pela presença de vulcões nas proximidades. O teor de enxofre no carvão varia consideravelmente, mas é mais comumente na faixa de 0,5% a 5% de enxofre total (CHOU, 2012; MASSANEIRO, 2019). O Quadro 2 e a Tabela 3, mostram os tipos ou as formas em que o enxofre é encontrado no carvão e a classificação do enxofre, conforme o teor presente, respectivamente.

Quadro 2 - Tipos de enxofre no carvão mineral

(continua)

Tipos	Ocorrências comuns no carvão mineral
Minerais de sulfeto	Pirita (FeS_2), marcassita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{(x-1)}S_x$), esfalerita ou blenda (ZnS), galena (PbS) e calcopirita ($CuFeS_2$). Em alguns casos raros, também getchellita ($AsSbS_3$) e alabandite (MnS).
Minerais de sulfato	Gesso ($CaSO_4$), barita ($BaSO_4$), szomolnokita ($FeSO_4 \cdot H_2O$), melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), coquimbite ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), roemerita ($FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$), jarosita ((Na,K). $Fe_3(SO_4)_4 \cdot (OH)_6$), halotrichita ($FeAl_2(SO_4)_4$).

Quadro 2 - Tipos de enxofre no carvão mineral

(conclusão)

Compostos orgânicos	Tióis (C_xSH), sulfetos (C_xH_xS) e dissulfetos ($C_xH_xS_2$), e tiofenos (C_4H_4S).
----------------------------	--

Fonte: Massaneiro, 2019.

Tabela 3 - Classificação do teor de enxofre no carvão

Percentual de enxofre	Classificação de teor de enxofre
<1%	Baixo
1% a 3%	Médio
≥3%	Alto

Fonte: Adaptado de Chou (2012)

Obs.: Os carvões com alto teor de enxofre orgânico são uma classe especial de carvão que é extremamente enriquecido em enxofre orgânico, geralmente na faixa de 4% a 11%.

Esse enxofre contido no carvão, encontra-se majoritariamente em forma de pirita (FeS_2), que é o sulfeto mineral mais abundante na crosta terrestre (SANTOS, 2015).

A hidropirólise é um processo essencial na fabricação de coque e tem sido investigada para remoção de enxofre a fim de melhorar a qualidade do coque. Durante a pirólise, uma porção de enxofre inorgânico e enxofre orgânico volátil passam para as formas de alcatrão ou gás. Os compostos de enxofre que permanecem no coque são principalmente enxofre orgânico estável e produtos de enxofre inorgânico. A porção inorgânica de enxofre é convertida na faixa de 250°C a 450°C e a porção orgânica na faixa de 450°C a 600°C.

O FeS_2 pode ser transformado em sulfeto ferroso (FeS) e em enxofre muito ativo acima de 350°C durante a pirólise. O enxofre ativo pode ser capturado, por grupos funcionais na matriz de carvão, para formar sulfeto de hidrogênio (H_2S), dissulfeto de carbono (CS_2) e dióxido de enxofre (SO_2), ou para converter em novas

espécies de enxofre orgânico deixados no carvão ou alcatrão (ZHANG *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2015).

A pirita (FeS_2), representada pela Figura 4 em meio ao carvão, era colocada em condição de rejeito e não de matéria prima, porém, este mineral também é conhecido como “ouro de tolos” por possuir várias possibilidades de utilização para produção de produtos com maior valor agregado. Os principais produtos que a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico, fertilizantes (PETERSON, 2008). Além disso, o principal enxofre gasoso nos produtos, durante a hidropirólise do carvão, é representado como H_2S e SO_x , resultando em poluição do ar, chuva ácida e assim por diante, como acidificação do ambiente, reduzindo o diâmetro das gotas que espelham mais intensamente os raios solares causando o efeito estufa. (YPERMAN *et al.*, 1995; SAIKIA *et al.*, 2015; SZARBLEWSKI; SCHNEIDER; MACHADO, 2012)

Figura 4 – Amostra de carvão com pirita presente na superfície.



Fonte: iStock (2014)

O comportamento da pirita durante a conversão do carvão e especialmente durante a hidropirólise tem sido o assunto de vários estudos. Foi demonstrado que a pirita (FeS_2) ou sua forma reduzida, pirrotita, tem um efeito catalítico durante a hidrogenação de carbonos (FURFARI; RENÉ, 1983). Concorde-se que, em uma atmosfera inerte, a pirita sofre decomposição térmica:



Na presença de hidrogênio, a pirita se decompõe em duas etapas:



Com o processo de hidropirólise, gera-se emissão de gases sulfurados, dentre eles o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar, que pode ser oxidado a SO_x por oxigênio atômico (O), oxigênio (O_2) e ozônio (O_3) e em contato com água se precipita e forma a chuva ácida. Sua toxicidade é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos (MAINIER; VIOLA, 2005; VALENTE, 1983) como podemos ver na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeitos do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

Concentração de H_2S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 – 5	1 min	Deteção do odor característico
10 – 30	6 – 8h	Irritação dos olhos
50 – 100	30 min – 1h	Conjuntivite, dificuldade de respiração
150 – 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 – 350	2 – 15 min	Irritação dos olhos
350 – 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 – 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 – 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: MAINIER; VIOLA (2005)

Existem muitas tecnologias disponíveis para remoção de sulfeto de hidrogênio como mostrado na Tabela 5 e, para a seleção da tecnologia adequada, deve-se levar em conta as condições de concentração, vazão e temperatura em que o gás residual é emitido. A definição da capacidade de tratamento requerida, no entanto, é difícil, pois deve ser uma forma barata e com suficiente eficácia na remoção, relacionando as questões financeiras entre método e os custos de instalação e operação (MARTIN, 2008; ROCHA, 2007).

Tabela 5 – Tipos de tecnologias para remoção de H₂S

Princípios	Tipos de plantas
Físico	Adsorção: com o uso de adsorventes.
	Lavadores com água pura.
	Separação criogênica.
Químico	Absorção com substâncias químicas.
	Oxidação térmica.
	Oxidação catalítica.
	Ozonização.
Biológico	Biofiltro.
	Biopercolador.
	Biolavador.
	Tratamento com lodo ativado.

Fonte: Adaptado de Szarblewski; Schneider; Machado (2012)

3.4 Métodos de remoção de enxofre de corrente gasosa

Nessa seção serão abordados alguns métodos de remoção de enxofre de correntes gasosas, dando ênfase a absorção química e a precipitação com solução de CuCl₂, que foram utilizados neste trabalho.

3.4.1 Absorção química

É um processo de purificação do gás que envolve a transferência de um componente presente na fase gasosa (absorbato) para a fase líquida (absorvente), através de uma fase de fronteira (SILVA, 2013). O Quadro 3 mostra algumas referências reportadas para absorção de enxofre e os principais resultados obtidos.

Quadro 3 – Métodos de absorção química para remoção de H₂S (continua)

CHEN <i>et al.</i> , 2001	Utilizaram soluções de hidróxido de sódio/hipoclorito de sódio em um purificador de gás empacotado. O hidróxido de sódio foi utilizado como reagente ativo e o hipoclorito de sódio para criar uma reação irreversível que evite o acúmulo do sulfeto de hidrogênio na solução e/ou que o mesmo seja liberado para a atmosfera. O processo obteve uma elevada eficiência removendo 99,2% de H ₂ S.
ZHANG; TONG, 2006	*Desenvolveram um sistema Fe/Cu para a oxidação do H ₂ S a enxofre, a baixa temperatura. A eficiência de remoção de H ₂ S chegou a cerca de 100% e a seletividade de enxofre por catalisador Fe/Cu foi excelente. Nenhuma matéria-prima foi consumida exceto o O ₂ (em gases de combustão ou ar) e o processo não apresentou poluição secundária, assim como nenhum problema de degradação. Os experimentos foram realizados em um processo de duas etapas, sendo a primeira a absorção em uma coluna de lavagem de 300 milímetros com quatro pratos onde ocorre absorção com reação química com solução de íons férrico e cúprico e a segunda num sistema de regeneração. A remoção de H ₂ S, a produção de enxofre elementar e a regeneração de íons de ferro e de cobre puderam ser executadas ao mesmo tempo.
ZHANG; TONG, 2006	*Desenvolveram uma nova tecnologia de remoção de H ₂ S utilizando solução de cloreto cúprico. Íons cúpricos removeram H ₂ S na forma de depósitos de CuS. O CuS produzido foi então oxidado pelo íon cúprico em excesso em outro reator, ao mesmo

Quadro 3 – Métodos de absorção química para remoção de H₂S (conclusão)

	<p>tempo íons cúprico que tinham sido consumidos foram recuperados por oxidação com CuCl₂ e o oxigênio do ar, reciclando a solução absorvente. A eficiência de remoção de H₂S ficou próximo de 100%. Comparadas com outros métodos de oxidação úmida, não há consumo de matéria-prima, exceto O₂ do ar, o processo não apresentou poluição secundária e nem problema de degradação e de escala, e o absorvente mostrou-se muito estável e confiável.</p>
<p>MAIA <i>et al.</i>, 2017</p>	<p>Desenvolveram experimentos para investigar a remoção de H₂S de correntes de biogás por meio de absorção e reação química com uma solução 0,4M de Fe⁺³/EDTA. O gás foi borbulhado através da solução catalítica de Fe/EDTA, resultando na formação de partículas de enxofre. Diversas relações de taxas de fluxo foram testadas, objetivando a mais eficiente remoção de sulfeto de hidrogênio a partir do biogás. Para relação L/G superior a 0,46 obtiveram a remoção completa do H₂S. A forma férrica, Fe⁺³/EDTA, oxidada foi regenerada a partir Fe⁺²/EDTA através da redução do oxigênio molecular O₂.</p>

Adaptado: Silva (2013)

*Métodos que serão utilizados de forma adaptada.

3.4.2 Precipitação de H₂S com CuCl₂

A reação de precipitação ocorre quando duas ou mais espécies solúveis são misturadas e formam um produto insolúvel, o qual é denominado precipitado. Considerando-se um sistema contendo íons metálicos e sulfeto, representados por Me²⁺ (neste caso Cu²⁺) e S²⁻ respectivamente e o equilíbrio químico envolvido na precipitação de sulfeto metálico pode ser expresso pelas seguintes equações (Lewis, 2010)





Na precipitação de íons metálicos com sulfeto, tanto se formam precipitados do tipo bissulfeto (HS^-), como do tipo sulfeto (S^{2-}), dependendo das condições do meio. Nas reações de precipitação com $HS_{(aq)}^-$ e $S_{(aq)}^{2-}$, as variáveis e os parâmetros envolvidos estão relacionados com a natureza do equilíbrio de precipitação. Diversos fatores influenciam a solubilidade de um determinado composto pouco solúvel e, esses fatores têm que ser levados em conta em cálculos realísticos. O efeito do íon comum, pH, concentração, temperatura, formação de complexos, adição de ácidos e força iônica da solução (SILVA, 2012). Algumas vantagens de precipitar o íon cobre (II) na forma de sulfeto se deve à baixa solubilidade em meio aquoso, uma vez que o seu produto de solubilidade (K_{ps}) é $1,00 \times 10^{-44}$ e a possibilidade de recuperar na forma de sulfato de cobre (II), que pode ser reaproveitado no mesmo processo de onde o resíduo foi gerado, formando um ciclo: geração-tratamento-recuperação-reaproveitamento (SOUZA *et al.* 2010).

De acordo com Lewis, 2010 forma-se um precipitado marrom, fino amorfo que permaneceu em suspensão e não pode ser removido por filtração facilmente. Patrick *et al.* (1997), afirmaram que a cor do precipitado depende da concentração do reagente, podendo variar de marrom ($< 5\mu m$) a verde musgo ($>50\mu m$). De acordo com SILVA (2012), o pH na faixa ácida indicou que há pouca influência sobre a precipitação do íon cobre, desde que seja em meio ácido.

Contudo ressalta-se que o enxofre exibe uma ampla faixa de estados de oxidação, variando de -2 a +6. Espécies de enxofre com estados de oxidação intermediários, muitos dos quais são termodinamicamente instáveis, incluindo a oxidação do sulfeto de hidrogênio e de sulfetos minerais e a redução do SO_4^{2-} em meio aquoso (BAIRD, 2002).

O Quadro 4 mostra os estados de oxidação comuns do enxofre em compostos inorgânicos, que abrange desde o estado altamente reduzido -2, que é encontrado no gás sulfeto de hidrogênio, H_2S , e em minerais insolúveis que contêm

o íon sulfeto, S^{2-} , até o estado altamente oxidado +6, que é encontrado no ácido sulfúrico e em sais que contêm o íon sulfato, SO_4^{2-} .

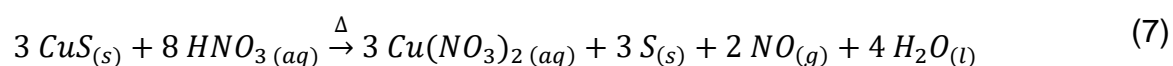
Quadro 4 - Estados de oxidação do enxofre em compostos inorgânicos

Estado de oxidação	Níveis crescentes de oxidação (→)				
	-2	-1	0	+4	+6
Soluções aquosas e sais	H_2S	-	-	H_2SO_3	H_2SO_4
	HS^-	-	-	HSO_3^-	HSO_4^-
	S_2^{2-}	S_2^{2-}	-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Fase gasosa	H_2S	-	-	SO_2	SO_3
Sólidos moleculares	-	-	S_8	-	-

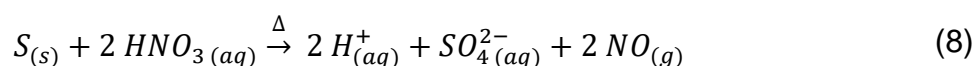
Fonte: Baird (2002)

3.4.3 Método para obtenção de enxofre elementar

De acordo com Souza *et al.* (2010) o precipitado pode ser solubilizado adicionando-se cerca de HNO_3 concentrado, ocorrendo a seguinte equação (7):



Formando um precipitado amarelo de enxofre. Entretanto com o aquecimento prolongado o precipitado amarelo de enxofre é oxidado a sulfato, conferindo uma coloração azulada, devido à formação de sulfato de cobre (II), como mostra a equação (8):



3.5 Métodos de análise de compostos sulfurosos

As análises quali-quantitativas para identificação de compostos sulfurados são várias. As análises que foram abordadas nesse estudo foram a espectroscopia FT-IR e análise química quantitativa.

Espectrometria FT-IR - A espectroscopia no infravermelho (IR) ocorre pela detecção da vibração das moléculas ao incidir energia sobre a amostra, ou seja, excita-se a amostra com radiação IR através de um laser e capta-se a vibração da molécula. Essa vibração se deve à variação do momento de dipolo da molécula, que acontece quando a amostra recebe a energia com frequência, semelhante à energia presente na amostra. Quanto maior a mudança de dipolo, maior é a banda do espectro. Isso gera um espectro IR que mostra exatamente as vibrações dos componentes da amostra, como uma impressão digital única do composto (MASSANEIRO, 2019).

As análises IR, no início de 1900, eram feitas por varredura, envolvendo grande dispêndio de tempo. Com o avanço da tecnologia, inseriu-se o uso dos instrumentos interferométricos com transformada de Fourier (FT), na década de 1960, sendo possível obter considerável região espectral de uma amostra de uma única vez, em um curto período de tempo (SALA, 1995).

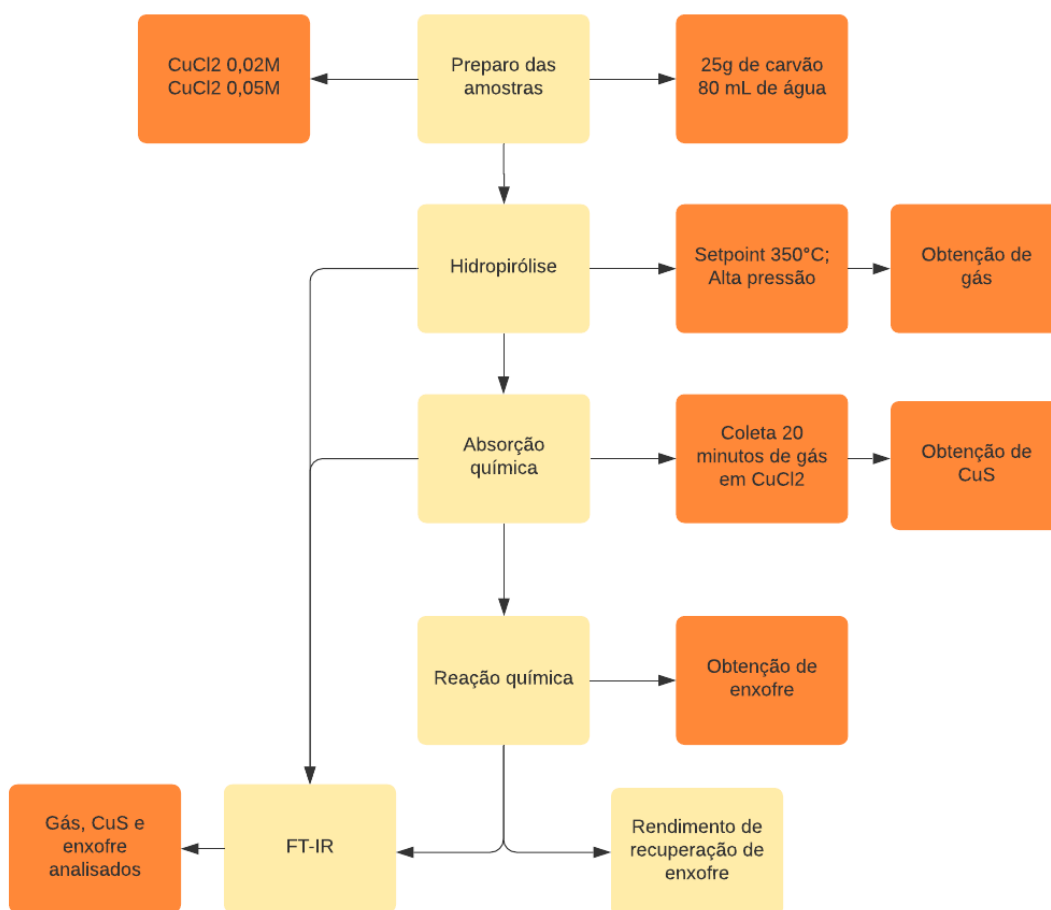
Análise química quantitativa - A química analítica quantitativa abrange a análise quantitativa que determina as quantidades das espécies presentes na amostra. As análises podem ser classificadas sob diversos aspectos: quanto ao material analisado, ao método empregado, à informação requerida, à quantidade da amostra. Os resultados de uma análise quantitativa podem ser computados a partir de duas séries de medidas: massa ou volume. Para análise de massa são utilizados os seguintes métodos: precipitação, volatilização, eletrodeposição. (VASCONCELLOS, 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão mineral foi proveniente da jazida de Candiota-RS, através de parceria com a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), os reagentes utilizados são todos padrão analítico e todos equipamentos estão presentes nos laboratórios de Engenharia Química, Física e Carboquímica da Unipampa, no campus de Bagé.

A Figura 5 mostra um fluxograma contendo as etapas metodológicas usadas nesse trabalho e cujas descrições seguem abaixo.

Figura 5 - Fluxograma sobre as etapas metodológicas.



Fonte: Autor (2021)

4.1 Preparo das amostras

As concentrações das soluções de cloreto cúprico (CuCl_2) foram definidas com base em trabalhos encontrados na literatura. Nesse presente trabalho foram

usadas duas concentrações, 0,02M e 0,05M. De acordo com a literatura, Silva (2012) recomenda-se 0,01M, porém, devido à baixa quantidade de precipitado produzido, optou-se por aumentar a concentração para 0,02M e 0,05M. Para o preparo da solução absorvente com concentração 0,02M, pesou-se 0,6722g de CuCl_2 e diluiu-se em 250 mL de água deionizada. Para a solução com concentração de 0,05M, pesou-se 3,3612g de CuCl_2 e diluiu-se em 500 mL de água deionizada.

4.2 Hidropirólise

Numa primeira etapa, foi utilizado reator de alta pressão e temperatura de aço inox, da marca Parr série 4575/4576 HP/HT *Pressure Reactors*, com capacidade de 250 mL, operando em batelada, com controle de temperatura e indicadores de pressão e agitação. Esse reator, que se encontra no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC), foi adaptado para produzir um gás de hidropirólise com compostos sulfurosos. A adaptação realizada foi a inserção da válvula (4) no sistema do reator, conforme se destaca na Figura 6.

Figura 6 - Reator de hidropirólise



Fonte: Autor (2021)

O sistema consiste em um forno de aquecimento (1), cuja temperatura é regulada pelo controlador (7) e ajustado para um *set point* de segurança de 1200°C. O leito reacional possui capacidade de 250 mL (2), é selado com graxa de silicone e parafusado com uma braçadeira de aço. A agitação é promovida por 4 pás curvas (3), e a temperatura é monitorada por dois termopares ajustados na parede e no topo do reator. O gás é resfriado no condensador (8) e é coletado através de uma válvula (6) para ser borbulhado na solução de CuCl_2 . A temperatura do leito (2), a agitação (3) e a pressão do leito são ajustados pelo controlador (7), delimitados por valores máximos de segurança.

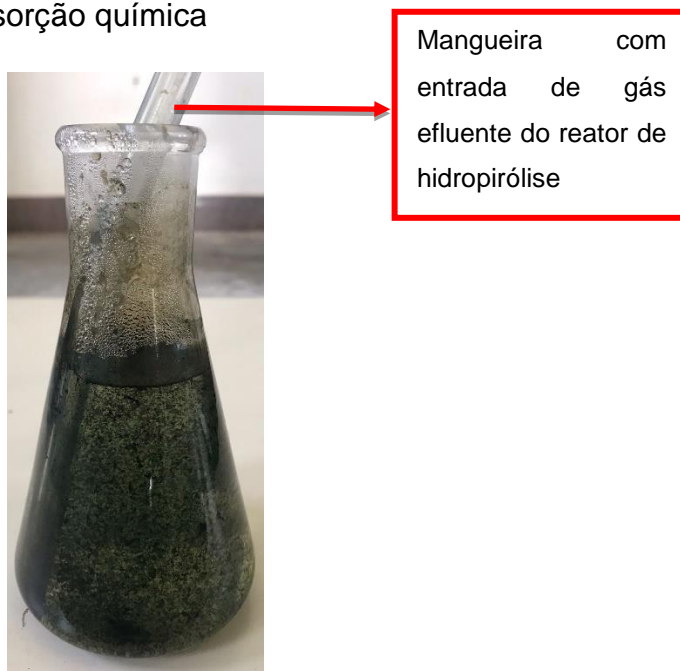
As condições de operação foram baseadas em trabalhos de hidropirólise realizados no Laboratório de Energia e Carboquímica (RIBEIRO, 2017; MASSANEIRO, 2019), levando em consideração a decomposição térmica dos compostos sulfurados. Os parâmetros definidos foram: temperatura do leito em 350°C, dado que a degradação da pirita ocorre em temperaturas acima de 280°C, alimentação do reator com 25 g de carvão pulverizado e 80 mL de água que atuou como agente gaseificante, sem pressão adicional e agitação de 350 rpm. Ao atingir 320 °C no leito, deixou-se a reação ocorrer por aproximadamente 15 minutos, com o intuito de que ocorresse mais interação entre o enxofre pirítico e o vapor d'água. A coleta de gás iniciou-se na temperatura entre 320°C e 330°C. Primeiro abriu-se a válvula (4) e simultaneamente a válvula (6), mostradas na Figura 6 e realizou-se o borbulhamento do gás na solução de cloreto cúprico. Foram realizadas 4 bateladas de hidropirólise, sendo uma para coleta de gás e três para absorção química. O tempo médio de hidropirólise foi de 2 horas.

4.3 Absorção química

Para a solução de cloreto cúprico na concentração de 0,02M, realizou-se apenas uma batelada para precipitação e para concentração de 0,05M, realizou-se em duplicata. Para ambas as concentrações utilizou-se pH ácido, pois conforme Silva (2012), o pH indica pouca influência sobre a precipitação de íon de cobre, desde que esteja nessa faixa de pH. As soluções, de 250 mL cada, foram

previamente aquecidas a uma temperatura entre 70°C e 75°C, em chapa de aquecimento, durante 30 minutos, antes de iniciar o borbulhamento. O borbulhamento do gás foi realizado de forma a promover o contato gás-líquido, ocorrendo durante 20 minutos para cada uma das amostras, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Solução resultante da absorção química



Fonte: Autor (2021)

Para a separação do precipitado formado na absorção, foi necessária a realização de uma filtragem a vácuo, utilizando um papel filtro com granulometria de 40µm, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Sistema de filtragem do precipitado de CuS



Fonte: Autor (2021)

Após a filtração, o papel filtro contendo os precipitados foram alocados em um dessecador, por 2 dias, para a secagem do precipitado. As amostras foram pesadas em uma balança analítica para fins de cálculo, que será abordado na sub-seção 5. A partir desse ponto, as amostras serão identificadas de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Tabela de numerando amostras

Amostra	Solução
1	Cloreto de cobre (II) 0,02 M
2	Cloreto de cobre (II) 0,05 M
3	Cloreto de cobre (II) 0,05 M duplicata

Fonte: Autor (2021)

4.4 Reação química

Após a pesagem das amostras realizou-se o procedimento da reação do precipitado da absorção. No qual foram adicionados 25 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), o qual destaca-se na Figura 9, e realizou-se o aquecimento, de forma que a coloração escura (marrom) do precipitado e verde musgo da solução, apresentasse coloração amarela, tonalidade característica do enxofre, conforme a sub-seção 3.4.3. Após a reação realizou-se a filtração a vácuo e pesagem em balança analítica para fins de cálculo, que será abordado na sub-seção 5.

Figura 9 - Amostra de HNO_3 e CuS



Fonte: Autor (2021)

4.5 Análise dos produtos

Os analitos resultantes, como gás de hidropirólise e precipitado de CuS, foram analisados qualitativamente pela técnica de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Para o analito resultante de enxofre, utilizou-se a técnica de gravimetria de precipitação química e FT-IR, para suas análises quantitativas e qualitativas, respectivamente.

4.5.1 FT-IR

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, em modo transmissão, utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr). A configuração desse espectrômetro permitiu a detecção de infravermelho na faixa espectral de 150 cm^{-1} a 4600 cm^{-1} .

Foi analisado no espectrômetro o precipitado (CuS) da amostra 3, em que a foi fabricada pastilha utilizando KBr p.a. Foram pesados 200 mg de KBr e 2 mg de precipitado em uma balança analítica, macerados e homogeneizados utilizando pistilo e almofariz.

Para as amostras 1 e 2, foram realizadas análises de FT-IR usando o precipitado após a reação química, para identificação de enxofre elementar. Pesou-se 2mg de amostra para 200mg de KBr. A aquisição de dados foi realizada a temperatura ambiente com 45 scans e 1,0 cm^{-1} de resolução.

No espectrômetro também foram analisados os gases provenientes da corrente gasosa de hidropirólise, através de uma célula coletora de gases, indicada na Figura 10.

Figura 10 - Célula coletora de gases



Fonte: Autor (2021)

4.5.2 Eficiência de recuperação de enxofre

Após realizar a análise química quantitativa, descrita na sub-seção 4.4, determinou-se o rendimento da recuperação de enxofre a partir dos precipitados de CuS e S, através da Equação 9.

$$R \% = \frac{massa_{(S)}}{massa_{(CuS)}} \quad (9)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Adaptações no reator de hidropirólise visando produzir H₂S na corrente gasosa

A partir da adaptação da válvula (4) no sistema do reator, o objetivo foi reter o vapor d'água gerado até a geração dos gases provenientes do carvão, principalmente do enxofre pirítico, com a finalidade de gerar maior quantidade de H₂S do que SO_x. Sem a válvula no sistema, o vapor d'água gerado era condensado e não promovia as interações necessárias para hidropirólise. A adaptação mostrou-se eficiente, visto que se manteve o sistema com vapor d'água e gases em interação.

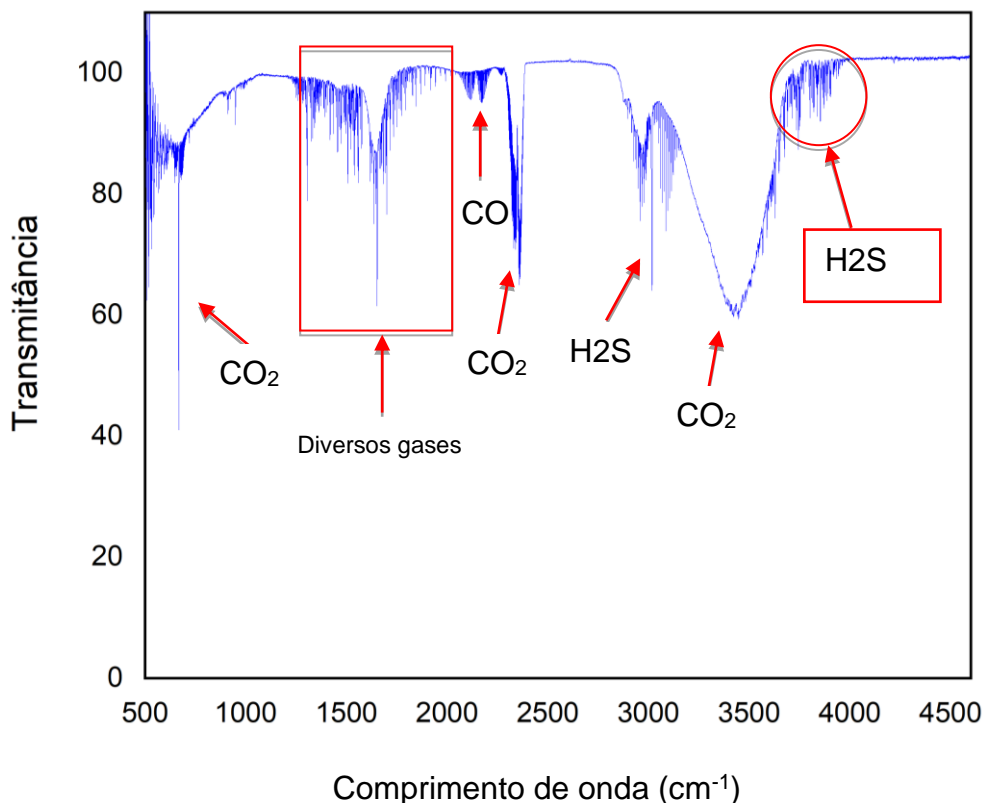
Contudo com o decorrer da hidropirólise, houve grande elevação da pressão em função da liberação dos gases gerados do carvão (voláteis), atingindo aproximadamente uma pressão de 2000 psig no leito e temperatura entre 320°C e 330°C. Ao abrir a válvula (4) e (6), mostrada na Figura 5, foi observada queda significativa na pressão, pois parte dos voláteis e água foram liberados, restando apenas pressão suficiente para borbulhar o gás nas soluções de cloreto de cobre (II) e promover o contato líquido-gás, fazendo com que houvesse reação de absorção química.

5.2 Obtenção e análises de compostos sulfurosos

5.2.1 Compostos sulfurados no gás de hidropirólise

O gás de hidropirólise foi coletado na célula após a temperatura atingir 320°C e analisado por FT-IR em um tempo de aproximadamente 5 minutos. Os resultados da análise podem ser visualizados na Figura 11.

Figura 11 - Espectroscopia FT-IR de hidropirólise



A amostra apresentou picos entre 500 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Onde de acordo com a literatura (COBLENTZ SOCIETY, 2018), o gás de sulfeto de hidrogênio apresenta picos a partir da região de 3600 cm^{-1} , o qual é concomitante com os picos evidenciados na Figura 11. Também observa-se que há pouca presença de SO_x , onde de acordo com a literatura (COBLENTZ SOCIETY, 2018), o gás de SO_2 apresenta picos a partir da região de 1000 a 1500 cm^{-1} , podendo estar inserido nos diversos gases, devido a sua baixa presença, o qual ocorre pelo fato de atmosfera inerte.

Outro fator que foi perceptível, quando abriu-se a válvula (4) e (6), apresentada na Figura 5, foi a detecção de odores dos gases liberados pelo processo, destacando os odores que podem ser descritos como compostos sulfurados, devido aos mesmo apresentarem cheiro de “ovo podre”.

5.2.2 Sulfeto gerado no processo de absorção química

No início do processo de absorção a solução apresentava coloração azulada, típica dos sais de cobre e ao entrar em contato com compostos sulfurados, mais especificamente H_2S , a solução começou a apresentar coloração de tonalidade verde musgo e sólidos em suspensão com coloração marrom, concordando com o descrito por Patrick (1997), conforme destaca-se na Figura 12.

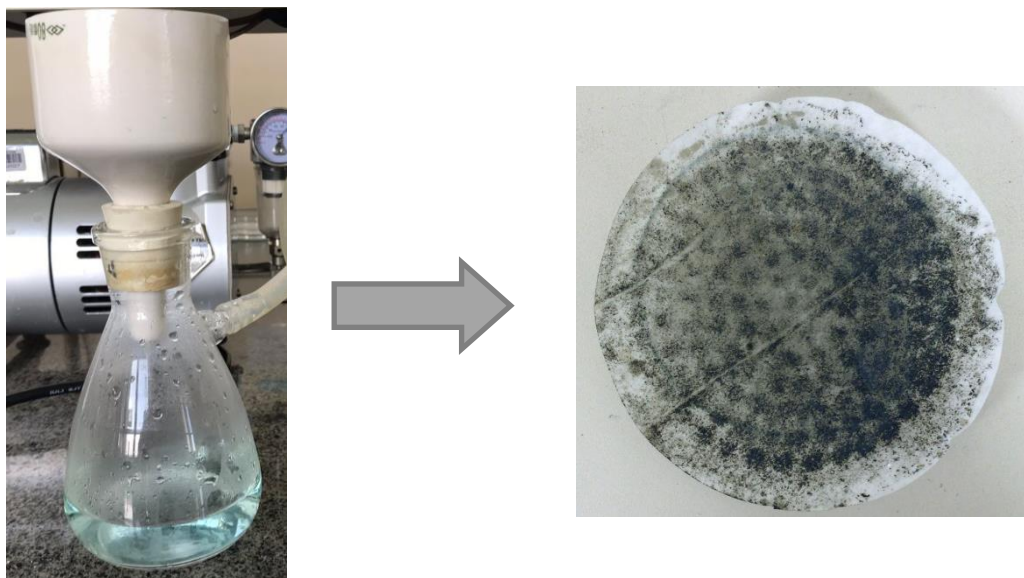
Figura 12 - Antes e após absorção química



Fonte: Autor (2021)

O precipitado após a filtração apresentou coloração escura, como já evidenciado, porém a solução aquosa apresentou, a tonalidade azulada, como pode-se observar na Figura 13.

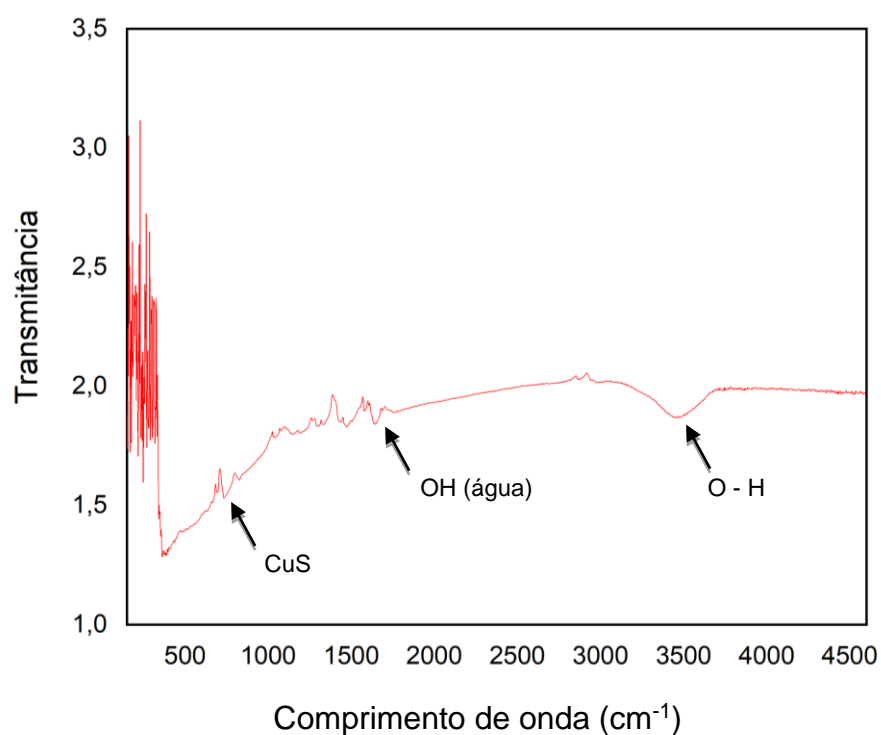
Figura 13 - Precipitado de CuS após filtração



Fonte: Autor (2021)

O precipitado de CuS foi analisado por FT-IR e mostrou os seguintes resultados para FT-IR e análise química quantitativa, conforme a Figura 14 e a Tabela 7.

Figura 14 - Espectroscopia FT-IR de CuS



Fonte: Autor (2021)

A amostra apresentou picos entre 400 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} . De acordo com Zhang (2016) a banda de absorção observada em 1112 cm^{-1} foi atribuída ao pico de absorção característico de CuS, onde o presente trabalho apresenta um pico semelhante o citado, porém na faixa de 989 cm^{-1} e com baixa intensidade

As massas encontradas para os precipitados, podem ser analisadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Massa de precipitado de CuS formado

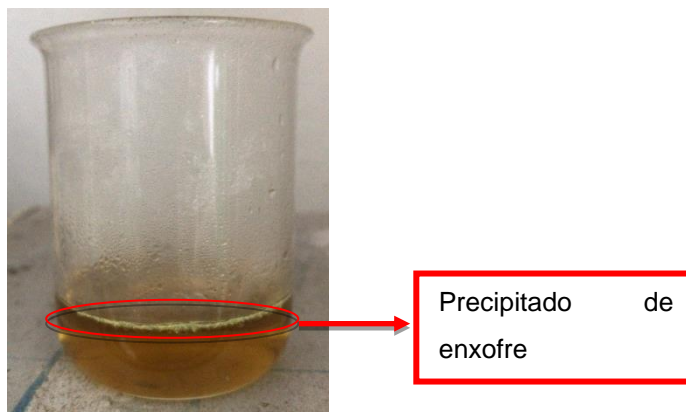
Solução	Massa de precipitado (CuS)
Cloreto de cobre (II) 0,02M	0,0205 g
Cloreto de cobre (II) 0,05M	0,0358 g

Fonte: Autor (2021)

5.3 Produção e análise de enxofre elementar

O enxofre foi sintetizado utilizando a reação química entre o precipitado de CuS e HNO_3 . Após 10 minutos da reação acontecer sob aquecimento, a colocação mudou para amarela, onde indicava formação de precipitado de enxofre em suspensão, conforme relatado por Souza (2010). Essa mudança de coloração pode ser visualizada na Figura 15 com o precipitado de enxofre destacado pelo círculo em vermelho.

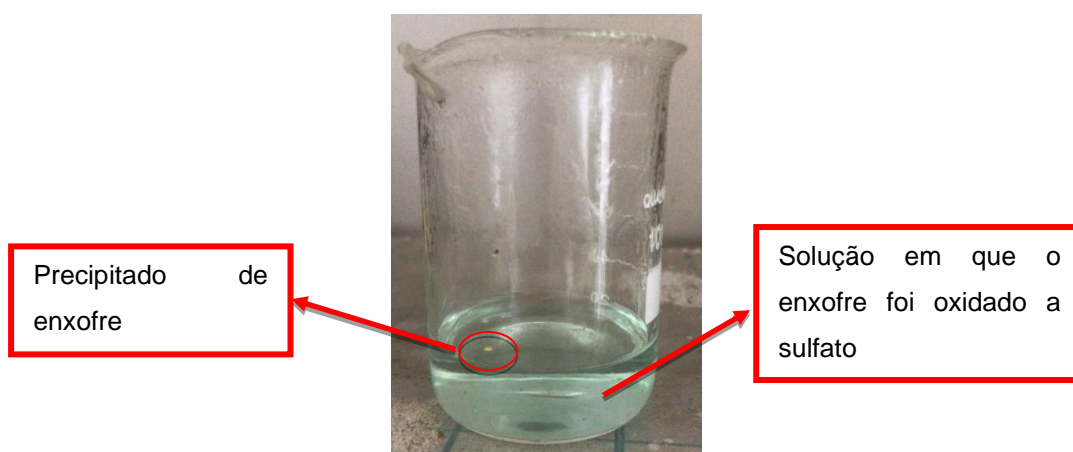
Figura 15 - Precipitado de enxofre



Fonte: Autor (2021)

Vale-se fazer uma observação, que para o precipitado que foi coletado a partir da solução inicial de CuCl_2 0,05M, realizou-se a reação até a colocação atingir a coloração amarela. Já para a solução inicial de CuCl_2 0,02M fez-se a reação até atingir a coloração azul, que de acordo com Souza (2010), o aquecimento prolongado, o precipitado amarelo de enxofre é oxidado a sulfato, conferindo uma coloração azulada, devido à formação de sulfato de cobre (II). O tempo de reação para atingir coloração azul foi de 20 minutos, mesmo o enxofre sendo oxidado, ainda apresentava precipitado, o qual está destacado na Figura 16.

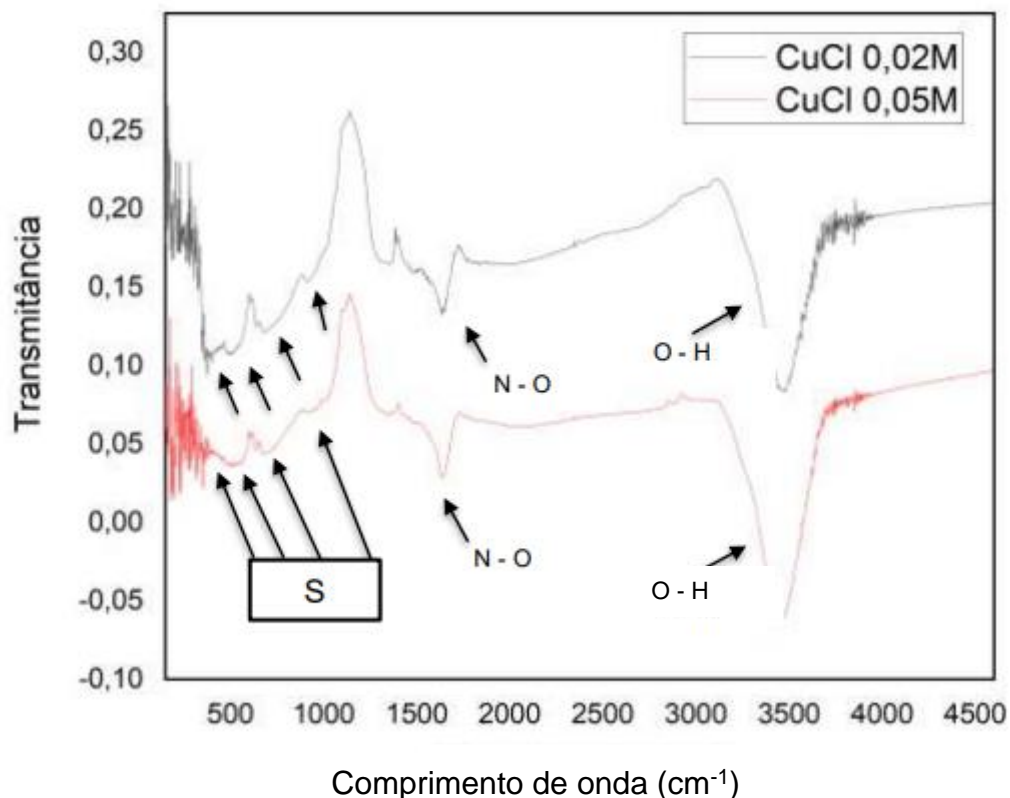
Figura 16 - Precipitação de enxofre e oxidação da solução



Fonte: Autor (2021)

Os precipitados foram filtrados, secos e pesados. Os resultados mostraram a formação de um precipitado amarelo que foi analisado por FT-IR, conforme a Figura 17.

Figura 17 - Espectroscopia de FT-IR de enxofre



Fonte: Autor (2021)

As amostras apresentaram pico na região de 150 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . O comportamento das duas amostras se mostrou similar. Na Tabela 8 são comparados picos das amostras com a literatura.

Tabela 8 - Bandas de FT-IR da amostra e da literatura

Enxofre (CuCl_2 0,02M)	Enxofre (CuCl_2 0,05M)	Literatura
426 cm^{-1}	435 cm^{-1}	463 cm^{-1}
551 cm^{-1}	561 cm^{-1}	644 cm^{-1}
713 cm^{-1}	702 cm^{-1}	894 cm^{-1}
927 cm^{-1}	925 cm^{-1}	916 cm^{-1}

Fonte: Autor (2021); Riyaz (2016); Zhang (2016).

As massas encontradas para os precipitados de enxofre, podem ser analisadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Massa dos precipitados de enxofre

Solução	Massa de enxofre
Cloreto de cobre (II) 0,02M	0,0045 g
Cloreto de cobre (II) 0,05M	0,0174 g

Fonte: Autor (2021)

A seguir, destacam-se as amostras dos precipitados de enxofre formados após a secagem, mostrados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Enxofre produzido a partir da solução CuCl_2 0,02M

Fonte: Autor (2021)

Figura 19 - Enxofre produzido a partir da solução CuCl_2 0,05M

Fonte: Autor (2021)

Desta forma, a partir das massas conhecidas de precipitado contendo CuS e enxofre e utilizando a equação 9, da sub-seção 4.5.2, determinou-se uma eficiência de recuperação, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - Rendimento da análise química quantitativa.

Solução	Rendimento de recuperação (m/m)
Cloreto de cobre (II) 0,02M	21,95%
Cloreto de cobre (II) 0,05M	48,60%

Fonte: Autor (2021)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o trabalho finalizado, tanto em métodos qualitativos, quanto quantitativos de análise das amostras obtidas por absorção química, considera-se que o método de remoção de composto sulfurados por absorção química apresenta um potencial positivo. Foi possível realizar a hidropirólise de maneira satisfatória em um reator Parr de alta pressão e temperatura, gerando compostos sulfurados entre as temperaturas adotadas no experimento. A reação de absorção foi realizada com sucesso, ocorrendo precipitação do íon de cobre (Cu^{2+}) na forma de sulfeto.

Quando se trata da recuperação de enxofre a partir da absorção química também apresenta um grande potencial, diante das análises feitas, mesmo apresentando um percentual de recuperação abaixo de 50%. Um dos fatores que se pode melhorar para recuperação de enxofre, é o controle mais eficiente de tempo e temperatura de aquecimento.

A amostra de CuS apresentou um resultado satisfatório pela análise FT-IR utilizando o equipamento do modelo IR Prestige-21, da marca Shimadzu, quando comparado a literatura, pois apresentou um pico de mesma semelhança. As amostras de enxofre também resultaram em resultados satisfatórios, quando comparados com a literatura.

Como conclusão do presente trabalho, mostrou-se um meio de transformar uma das formas de conversão termoquímica, a hidropirólise, em uma tecnologia mais limpa, removendo compostos sulfurados de sua corrente gasosa. Contudo, ainda há mais possibilidades de melhorias em trabalhos futuros, tais como aprimorar a metodologia utilizada, com a finalidade de aumentar o rendimento de recuperação de enxofre.

7. PROPOSTAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos, abre-se diversas possibilidades de aumento de rendimento na recuperação de enxofre. Uma das maneiras é otimizar o processo, permitindo o maior contato entre a fase líquida e o gás de hidropirólise, isso pode ser obtido em uma coluna de pratos, dimensionada de acordo com a vazão de gás.

Outro fator importante, seria uma metodologia estatística com o propósito de encontrar a melhor interação de proporção entre carvão e água, a temperatura e o tempo da batelada.

REFERÊNCIAS

ACIOLI, J. L. **Fontes de Energia**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1994.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da energia elétrica no Brasil**. 3. ed., Brasília, DF: ANEEL, 2007. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/cds/-/asset_publisher/ExPNzhLdPI3I/content/resolucao-normativa-414-2010-atualizada-ate-a-ren-499-2012-condicoes-gerais-de-fornecimento-de-energia-eletri-2/656835?inheritRedirect=false&redirect=http%3A%2F%2Fwww.aneel.gov.br%2Fcds%3Fp_p_id%3D101_INSTANCE_ExPNzhLdPI3I%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-2%26p_p_col_pos%3D6%26p_p_col_count%3D14. Acesso em: 28 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, DF: ANEEL, 2006. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/cds/-/asset_publisher/ExPNzhLdPI3I/content/resolucao-normativa-414-2010-atualizada-ate-a-ren-499-2012-condicoes-gerais-de-fornecimento-de-energia-eletri-2/656835?inheritRedirect=false&redirect=http%3A%2F%2Fwww.aneel.gov.br%2Fcds%3Fp_p_id%3D101_INSTANCE_ExPNzhLdPI3I%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-2%26p_p_col_pos%3D6%26p_p_col_count%3D14 link de acesso. Acesso em: 28 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Fontes não-renováveis, carvão mineral**. Brasília, DF: ANEEL, 2017. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf. Acesso em: 28 abr. 2021.

ANTUNES, G. A. **Desenvolvimento de método para determinação de ferro, cobre e zinco em microemulsão de biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150824?show=full>. Acesso em: 04 maio 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL **Carvão**. Criciúma: ABCM, 2019. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/carvao.php>. Acesso em: 28 abr. 2021.

AWWAD, A. M; ABDEEN, A O; SALEM, N. M. Noval Approach For Synthesis Sulfur (S-NPs) Nanoparticles Using Albizia Julibrissin Fruits Extract. **Advanced Materials Letters**. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/275894435_Noval_Approach_For_Synthesis_Sulfur_S-NPs_Nanoparticles_Using_Albizia_Julibrissin_Fruits_Extract. Acesso em: 10 out. 2021.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRADY, J. For **The Few Who Heat Homes With Coal, It's Still King**. 2019.

Disponível em: <https://www.npr.org/2019/03/03/699325560/for-the-few-who-heat-homes-with-coal-its-still-king>. Acesso em: 07 maio 2021.

BRITANNICA ACADEMIC. Coal. **Encyclopedia Britannica**, 13 nov.

2020. Disponível em: [academic-eb-](https://academic-eb-britannica.ez96.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/coal/110442)

[britannica.ez96.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/coal/110442](https://academic-eb-britannica.ez96.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/coal/110442). Acesso em: 28 abr. 2021.

CENCIG, M. O. **Hidropirólise rápida (HPR) do carvão mineral de Candiota**. 1989.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 1989. Disponível em:

<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249740>. Acesso em: 28 abr. 2021.

CHEN, Z. *et al.* Coking behavior and mechanism of direct coal liquefaction residue in coking of coal blending. **Fuel**, Amsterdam, v. 280, p. 118488, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120314848?via%3Dihub>. Acesso em: 2 abr. 2021.

CHOU, C. L. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 100, p. 1-13, 2012. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166516212001516?via%3Dihub>. Acesso em: 25 abr. 2021.

CLIFFORD, C. B.; SONG, C. Direct liquefaction (DCL) processes and technology for coal and biomass conversion. *In*: **Advances in clean hydrocarbon fuel processing**. Woodhead Publishing, 2011. p. 105-154. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845697273500044>. Acesso em: 17 mar. 2021.

COBLENTZ SOCIETY. Inc. **Hydrogen sulfide**. 2018. Disponível em:

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783064&Mask=80>. Acesso em: 01 out. 2021.

COBLENTZ SOCIETY. Inc. **Sulfur dioxide**. 2018. Disponível em:

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7446095&Index=0&Type=IR-SPEC>. Acesso em: 01 out. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do**

Ar. 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 07 maio 2021.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Carvão mineral**. Brasília, DF: Serviço Geológico do Brasil, 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Carvao-Mineral-2558.html#:~:text=As%20reservas%20mundiais%20de%20carv%C3%A3o,det%C3%AAm%2060%25%20do%20volume%20total>. Acessado em: 28 abr. 2021.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **CPRM contrata empresa para realizar estudos de viabilidade econômica do projeto carvão de Candiota**. Brasília, DF: Serviço Geológico do Brasil, 2017. Disponível em: <http://cprm.gov.br/publique/Noticias/CPRM-contrata-empresa-para-realizar-estudos-de-viabilidade-economica-do-projeto-carvao-de-Candiota-4864.html>. Acesso em: 28 abr. 2021.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Carvão**. Candiota: CRM, 2015. Disponível em: http://www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php. Acesso em: 28 abr. 2021.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Jazida de Candiota**. Candiota: CRM, 2018. Disponível em: www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php. Acesso em: 28 abr. 2021.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Minas**. Candiota: CRM, 2007. Disponível em: <https://www.crm.rs.gov.br/minas>. Acesso em: 28 abr. 2021.

COSMO, B. M. N. *et al.* Carvão mineral. **Revista Agronomia Brasileira**, Jaboticabal, v. 4, n. 1, p. 1-10, 2020. Disponível em: <https://www.fcav.unesp.br/#!/ensino/departamentos/ciencias-da-producao-agricola/laboratorios/labmato/rab/volume-4-2020/rab202001/>. Acesso em: 17 mar. 2021

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Carvão Mineral**. Brasília, DF: DNPM, 2008. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/2-2-carvao>. Acesso em: 22 abr. 21.

DIAS, D. L. **Enxofre**. 2016. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/enxofre.htm>. Acesso em: 07 maio 2021.

DOUGHTY, P. W.; HARRISON, G.; LAWSON, G. J. Hydroliquefaction of coal liquids with hydrogen and hydrogen/carbon monoxide mixture. **Fuel**, Amsterdam, v. 68, n. 3, p. 298-305, 1989. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016236189900914?via%3Dihub>. Acesso em: 2 abr. 2021.

Eletricidade moderna. **Na maior queda na demanda de energia em 70 anos, renováveis crescem**. 2020. Disponível em:

<https://www.arandanet.com.br/revista/em/noticia/404-Na-maior-queda-na-demanda-de-energia-em-70-anos,-renovaveis-crescem-.html>. Acesso em: 07 maio 2021.

FERREIRA, V. R. Enxofre. **Manual da Química**. Goiânia: Rede Omnia, 2019. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/enxofre.htm>. Acesso em: 25 abr. 2021.

FRANCO JÚNIOR, J. O. *et al.* Alternativas analíticas para determinação de ferro e titânio em cimento Portland. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 195-199, 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000200009&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 04 maio 2021.

FREDDO, A. **Estudo da remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio de biogás utilizando soluções absorvedoras**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2017. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2950/2/MD_PPGTAMB_M_Freddo%20Alessandra_2017.pdf. Acesso em: 25 abr. 2021.

FURFARI, S.; RENÉ, C. Hydropyrolysis of a high-sulphur, high-calcite Italian Sulcis coal: 3. Pyrite behaviour. **Fuel**, Amsterdam, v. 62, n. 5, p. 615-619, 1983. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016236183902387?via%3Dihub>. Acesso em: 3 abr. 2021.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Coal**. 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>. 08 maio 2021.

INVESTRS. **Carvão e Carboquímica**. 2020. Disponível em: <https://investrs.com.br/carvao-mineral-e-carboquimica>. Acesso: 08 maio 2021

JIANG, X. *et al.* Extracting coal liquids from direct coal liquefaction residue using subcritical water. **Energy and Fuels**, Whashington, DC, v. 30, n. 6, p. 4520-4528, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.6b00198>. Acesso em: 3 abr. 2021.

KABE, T. *et al.* **Coal and coal-related compounds**: structures, reactivity and catalytic reactions. Amsterdam: Elsevier, 2004.

KRUG, J. F.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica**. São Paulo: USP, 2004. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292094/mod_resource/content/1/Apostila_AAS-parte_1.pdf. Acesso em: 28 abr. 2021.

KUCHENBECKER, M. **Minerais energéticos**. Belo Horizonte: CODEMGE, 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/minerais-energeticos/>. Acesso em: 04 maio 2021.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 104, n. 2, p. 222-234, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X10001775>. Acesso em: 30 abr. 2021.

LIANG, S. *et al.* Residues characteristics and structural evolution of Naomaohu coal during a mild direct liquefaction process. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 215, p. 106753, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382021000321?via%3Dihub>. Acesso em: 2 abr. 2021.

LORA, E. S. *et al.* Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *In: Biocombustíveis*. 2012. p. 411-498. Disponível em: <https://nest.unifei.edu.br/portugues/pags/downloads/files/BiocombustiveisCap06.pdf>. Acesso em: 8 mar. 2021.

MACHADO, N. **Na contramão do mundo, Brasil tem propostas para estender subsídios ao carvão**. 2021. Disponível em: <https://epbr.com.br/na-contramao-do-mundo-brasil-tem-propostas-para-estender-subsidios-ao-carvao/>. Acesso em 30 set. 2021.

MAIA, D. C. *et al.* Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 109, p. 188-194, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148117302045>. Acesso em: 3 maio 2021.

MAINIER, F. B; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. *In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA*, 2., 2015, Resende. **Anais [...]**. Resende: AEDB, 2005, p. 612-618. Disponível em: https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261_H2S.pdf. Acesso em: 17 abr. 2021.

MARTIN, J. H. A new method to evaluate hydrogen sulfide removal from biogas.

Vasa, [S. l.], p. 68-70, 2008. Disponível em:
<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2021.

MASSANEIRO, J. **Remoção de compostos sulfurados a partir de Syngas obtido por hidrogaseificação do carvão mineral**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

MILTON, J. **Inaugurada planta de pesquisa da Cientec que torna mais limpa a conversão de carvão mineral**. 2012. Disponível em:
<https://estado.rs.gov.br/inaugurada-planta-de-pesquisa-da-cientec-que-torna-mais-limpa-a-conversao-de-carvao-mineral>. Acesso em: 04 maio 2021.

MITCHELL, G. D. Direct Coal Liquefaction. *In: Applied Coal Petrology*. 2008. p. 145-171. Disponível em: <https://pennstate.pure.elsevier.com/en/publications/direct-coal-liquefaction>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PATTRICK, R. A. D. The structure of amorphous copper sulfide precipitates: an X-ray absorption study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 61, n. 10, p. 2023-2036, 1997. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016703797000616>. Acesso em: 25 abr. 2021.

PEDROLO, C. **Enxofre**. 2014. Disponível em:
<https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/enxofre/>. Acesso em: 07 maio 2021.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Campinas, 2006. Disponível em:
http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/264140/1/Pellegrino_Roberto_M.pdf. Acesso em: 14 mar. 2021

PERRY, R. H.; BENSLOW, L. R.; BEIMESCH, W. E. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. New York: McGraw-Hill, 2008.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2008. Disponível em:
<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/91664/258457.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 3 abr. 2021.

POPIEL, E.S.; KOMRAUS, J.L.; STANCZY, K. Chemical transformations of iron compounds during the process of hard coal pyrolysis. **Hyperfine Interactions**, New York, v. 58, 2613-2616, 1990. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02398386>. Acesso em: 26 abr. 2021.

REYES, C. Y. **Hidropirólise de asfaltenos: estudo e caracterização através de fingerprint e biomarcadores**. Aplicação em asfaltos (tars), afloramentos e óleos degradados. 2012. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade Federal da Bahia. Programa de Pós-graduação em Geoquímica, Salvador, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/7195/1/DissertacaoCYR.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2021.

RIYAZ, S.; PARVEEN, A.; AZAM, A. Microstructural and Optical Properties of CuS Nanoparticles prepared by Sol Gel route, *Perspectives in Science* (2016). Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305043037_Microstructural_and_Optical_Properties_of_CuS_Nanoparticles_prepared_by_Sol_Gel_route. Acesso em: 01 out. 2021

RIBEIRO, R. B. *et al.* **Análise dos produtos gasosos da hidropirólise de carvão mineral por cromatografia gasosa**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 4, p. 3113-3118, 2017. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/26476>. Acesso em: 1 mar. 2021.

ROCHA, A. P. **Desempenho de filtro biológico na depuração e desodorização de emissões de sulfeto de hidrogênio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-18062007-111513/publico/ROCHAAP2007.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2021.

SAIKIA, J. *et al.* Ambient air quality and emission characteristics in and around a non-recovery type coke oven using high sulphur coal. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 530-531, p. 304-313, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969715301674?via%3Dihub>. Acesso em: 17 abr. 2021.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo, SP: UNESP, 1995. 223 p.

SANTANA, E. R. R. *et al.* Órgão da sociedade brasileira de geologia. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 41, Sociedade Brasileira de Geologia, 1971. Disponível em: <http://www.sbgeo.org.br/>. Acesso em: 18 abr. 2021.

SANTOS, E. C. **Mecanismo de oxidação da pirita: uma abordagem através de cálculos DFT**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, Belo Horizonte, 2015. Disponível em:

https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-A7EJAD/1/text_v5_mes_egon_2015_2had_final2.pdf. Acesso em: 3 abr. 2021.

SHEN, T. *et al.* A comparative study on direct liquefaction of two coals and hydrogen efficiency to the main products. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 217, p. 106822, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382021001016>. Acesso em: 2 abr. 2021.

SILVA FILHO, L. F. **Evaluation and modeling of the H₂S absorption process from natural gas in a fixed-bed column**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15926>. Acesso: 28 abr. 2021.

SILVA, P. M. O. **Estudo sistemático da precipitação seletiva de Cu(II), Zn(II), Ni(II) utilizando H₂S gerado na hidrólise da Tioacetamida para aplicação no tratamento de resíduos aquosos da indústria de galvanoplastia**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-graduação em Química, Fortaleza, 2012. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/14968/1/2012_dis_pmosilva.pdf. Acesso em: 28 abr. 2021.

SINDICATO DA INDUSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA. **História do carvão mineral**. Florianópolis: SIECESC, 2016. Disponível em: http://www.siecesc.com.br/pdf/livro_carvao/a_historia_do_carvao_de_santa_catarina.pdf. Acesso em: 28 abr. 2021.

SOUZA, T. M., *et al.* Remoção de íon cobre (ii) presente em resíduos pelo método de precipitação seletiva. **XIX Congresso de pós-graduação da UFLA**. 2010. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/lavras/resumos/1738.pdf>. Acesso 13 set. 21.

STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. **Coal**. 2020. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/coal.html>. Acesso: 08 maio 2021

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1997. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/1546/1/Carv%c3%a3o%20no%20RS%20e%20SC.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2021.

SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E. L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, n. 1, p. 62-74,

2012. Disponível em:

<https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/2865>. Acesso em: 26 abr. 2021.

VALENTE, J. P. S. **Determinação de traços de dióxido de enxofre e sulfeto inorgânico no meio ambiente por titulação biamperométrica**. 1983. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo. Instituto de Química, São Paulo, 1983. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-03072018-180923/publico/Jose_Pedro_Serra_Valente_Doutorado.pdf. Acesso em: 04 abr. 2021.

VASCONCELOS, N. M. S. Fundamentos de Química. **Analítica Quantitativa**. 2ª edição. Fortaleza: Ed UECE, 2019.

VENTURA, M. **Com crise hídrica, geração de energia por termelétricas bate recorde e pesa na conta de luz. 2021**. Disponível em:

<https://oglobo.globo.com/economia/com-crise-hidrica-geracao-de-energia-por-termelétricas-bate-recorde-pesa-na-conta-de-luz-25043013>. Acesso em: 30 set. 2021.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed., São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, X. B. *et al.* Further discussion on the mechanism of hydrogen transfer in direct coal liquefaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, september 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586120306866>. Acesso em: 15 abr. 2021.

WORLDOMETER. Coal Reserves by Country. 2016. Disponível em: <https://www.worldometers.info/coal/coal-reserves-by-country/>. Acesso em: 12 out. 2021.

YONEYAMA, Y. *et al.* Role of water in hydrogenation of coal without catalyst addition. **Energy Fuels**, Washington, DC, v. 16, n. 1, p. 48-53, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef010147r>. Acesso em: 28 abr. 2021.

YPERMAN, J. *et al.* Study of coal-derived pyrite and its conversion products using atmospheric pressure temperature-programmed reduction (AP-TPR). **Energy Fuels**, Washington, DC, v. 9, n. 6, p. 950-955, 1995. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef00054a002>. Acesso em: 28 abr. 2021.

ZHANG, G. *et al.* Desulfurization reaction model and experimental analysis of high sulfur coal under hydrogen atmosphere. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdam, v. 20, n. 2, p. 487-493, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X13002116?via%3Dihub>. Acesso em: 25 abr. 2021.

ZHANG, H; WEN, X. Photoelectrochemical Properties of CuSGeO₂-TiO₂ Composite Coating Electrode. **US Naval Research Laboratory**. 2016. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0152862>. Acesso em: 01 out, 2021

ZHANG, J. *et al.* The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study. **Fuel**, Amsterdam, v. 108, p. 682-690, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113000732?via%3Dihub>. Acesso em: 24 abr. 2021.

ZHANG, J.; TONG, Z. H₂S Removal with Cupric Chloride for Producing Sulfur, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Volume 14, Issue 6, 2006. PG 810-813, ISSN 1004-9541. Disponível em: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954107600172>). Acesso: 3 abr. 2021.

ZHANG, J.; TONG, Z. Study on Catalytic Wet Oxidation of H₂S into Sulfur on Fe/Cu Catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**. Volume 15, Issue 1. 2006. Pages 63-69. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995306600091>. Acesso em: 3 abr. 2021.

ZHAO, H. *et al.* Effect of coal particle size on distribution and thermal behavior of pyrite during pyrolysis. **Fuel**, Amsterdam, v. 148, p. 145-151, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236115001246?via%3Dihub>. Acesso em: 3 abr. 2021.