

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**VICTOR ANTONIO COSTA DAMBROS**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DA OXIDAÇÃO HIDROTÉRMICA  
DA PIRITA PRESENTE NO CARVÃO MINERAL PROVENIENTE DA JAZIDA DE  
CANDIOTA-RS**

**Bagé  
2023**

**VICTOR ANTONIO COSTA DAMBROS**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DA OXIDAÇÃO HIDROTÉRMICA  
DA PIRITA PRESENTE NO CARVÃO MINERAL PROVENIENTE DA JAZIDA 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.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rosa Costa Muniz

Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

**Bagé  
2023**

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) .

D156p Dambros, Victor Antonio Costa

Produção de ácido sulfúrico a partir da oxidação hidrotérmica da pirita presente no carvão mineral proveniente da jazida de Candiota-RS / Victor Antonio Costa Dambros.

69 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)--  
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA,  
2023.

"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Dessulfurização. 2. Pirita. 3. Enxofre. 4.  
Ácido sulfúrico. 5. Carvão mineral. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**VICTOR ANTONIO COSTA DAMBROS**

**PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DA OXIDAÇÃO HIDROTÉRMICA DA PIRITA  
PRESENTE NO CARVÃO MINERAL PROVENIENTE DA JAZIDA 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.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 06 de fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz  
Orientadora  
(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
Coorientador

(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. Gabriel Henrique Justi

(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **GABRIEL HENRIQUE JUSTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/02/2023, às 20:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/02/2023, às 08:58, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 13:41, 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](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1043872** e o código CRC **59043B98**.

Referência: Processo nº 23100.002091/2023-90 SEI nº 1043872

*Dedico esse trabalho aos meus pais Delonir Dambros e Andréia Costa, que sempre me incentivaram e me apoiaram nesta jornada e a minha irmã Rafaela Dambros, que sempre esteve presente nesses momentos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Pampa, pela estrutura proporcionada e pela formação profissional.

Aos meus pais, (Andreia e Delonir), pelo apoio diário e por serem meus exemplos de vida e superação, a minha irmã (Rafaela), pelo apoio.

À minha namorada (Jullya), que jamais me negou apoio ou incentivo nessa árdua caminhada e na elaboração deste trabalho.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Rosa Costa Muniz, pelo entusiasmo, paciência e pelos ensinamentos compartilhados.

Ao meu coorientador Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida, pelo incentivo, pelos ensinamentos compartilhados, paciência e sábios conselhos.

Aos professores do curso de Engenharia Química da Unipampa, pelo conhecimento proporcionado e pelos sábios ensinamentos.

Ao grupo FAICaO (Andrielly, Gabriel, Larah e Luana), que sempre estiveram presentes ao longo desta caminhada e em diversas ocasiões nos laboratórios da Unipampa.

Aos meus amigos que estiveram presentes nessa caminhada e de alguma forma todos contribuíram para realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original. ”

(Albert Einstein)

## RESUMO

Atualmente devido ao aumento dos preços do petróleo bruto e gás, e também da escassez desses recursos, as indústrias de produção de energia de todo o mundo buscam acelerar o desenvolvimento da indústria do carvão mineral, cuja a aplicação é reduzida a geração de energia por meio de sua combustão direta. Com isso, existe a preocupação com a emissão de poluentes liberados neste processo térmico, como os compostos sulfurados, principalmente dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), provenientes do enxofre pirítico contido no carvão, além de compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ) e gases do efeito estufa. O carvão mineral de baixo teor de enxofre tem se extinguido, e com isso vem sendo desenvolvidas tecnologias para dessulfurizar o carvão de médio ou de alto teor de enxofre, removendo enxofre pirítico e orgânico para sua utilização industrial na produção de outros produtos de alto valor agregado, como por exemplo o ácido sulfúrico. Baseando-se nessas prerrogativas o presente trabalho tem por finalidade a produção de ácido sulfúrico por meio da tecnologia de oxidação hidrotérmica sob pressão da pirita presente no carvão mineral. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC), do campus Bagé, utilizando carvão mineral proveniente da jazida de Candiota-RS. Inicialmente o carvão mineral foi submetido à caracterização por análise imediata, para determinar o teor de cinzas, voláteis, umidade e carbono fixo, ensaio granulométrico, espectroscopia de FT-IR, para determinar a presença de minerais e substâncias presentes, e espectroscopia de absorção atômica, para obter a quantidade de enxofre de maneira indireta pela quantificação do ferro presente no carvão mineral. Com isso o carvão foi adicionado ao reator Parr, juntamente com água e oxigênio, realizando a oxidação hidrotérmica da pirita presente no carvão mineral, formando após 4 horas um piche que foi filtrado e separado em uma fase líquida que foi submetida a titrimetria de neutralização com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 0,025 M, para quantificar a quantidade de ácido sulfúrico presente e espectroscopia de absorção atômica em modo chama para determinar a quantidade de enxofre pirítico no produto líquido da reação. Já a fase sólida (torta de carvão mineral), foi encaminhada para digestão ácida com ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e análise de espectroscopia de absorção atômica em modo chama para quantificar o enxofre piritoso remanescente na torta. O carvão mineral apresentou teor de umidade, cinzas,

voláteis e carbono fixo, respectivamente de 10%, 53,11%, 19,68% e 27,21%. Possuindo diâmetro médio 330  $\mu\text{m}$  e pico de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) na faixa de  $420\text{ cm}^{-1}$ , a espectroscopia de absorção atômica quantificou 1,82 % (m/m) de enxofre piritico no carvão inicial ao processo. A eficiência de recuperação de enxofre foi de 38 %, 49,77%, 70% e 86% para as 4 condições operacionais estudadas neste trabalho. Para o rendimento de produção de ácido sulfúrico de maneira análoga foram de 18%, 36%, 54% e 64,9%. Com isso conclui-se que foi possível recuperar enxofre piritico e produzir ácido sulfúrico por meio da oxidação hidrotérmica do carvão mineral de maneira satisfatória em um reator parr de alta pressão.

Palavras-chave: Pirita. Enxofre. Dessulfurização. Espectroscopia. Titrimetria.

## ABSTRACT

Currently due to the increase in crude oil and gas prices, and also the scarcity of these resources, energy production industries around the world seek to accelerate the development of the mineral coal industry, whose application is reduced to energy generation through of its direct combustion. With this, there is concern about the emission of pollutants released in this thermal process, such as sulfur compounds, mainly sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) and sulfur trioxide ( $\text{SO}_3$ ), from the pyritic sulfur contained in coal, in addition to nitrogen compounds ( $\text{NO}_x$ ) and greenhouse gases. Mineral coal with low sulfur content has been extinguished, and as a result, technologies have been developed to desulphurize coal with medium or high sulfur content, removing pyritic and organic sulfur for its industrial use in the production of other products, such as sulfuric acid, as a way to add value to the material. In this sense, the aim of this work is the production of sulfuric acid through hydrothermal oxidation technology under pressure of pyrite present in mineral coal. The experiments were carried out at the Energy and Carbochemical Laboratory (LEC), located at Federal University of Pampa, Bagé/RS, using mineral coal from the deposit located at the city of Candiota-RS. Initially, the mineral coal was submitted to characterization by immediate analysis, to determine the ash, volatile, moisture and fixed carbon content, granulometric assay, FT-IR spectroscopy, to determine the presence of minerals and substances present on the surface of the material, and atomic absorption spectroscopy, used to obtain the amount of sulfur indirectly by quantifying the iron present in coal. Then, a solution containing the coal, deionized water and oxygen was added to a Parr reactor, where the reaction of hydrothermal oxidation of the pyrite present in the mineral coal occurred. After 4 h, a pitch was formed and then filtered and separated into a liquid phase, which neutralized with sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) 0,025 M, to quantify the amount of sulfuric acid present. The flame mode atomic absorption spectroscopy was used to determine the amount of pyritic sulfur in the reaction liquid product. The solid phase (mineral coal cake) was submitted to acid digestion with concentrated nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and analyzed through flame mode atomic absorption spectroscopy analysis to quantify the remaining pyrite sulfur in the cake. Mineral coal presented moisture content, ash, volatiles and fixed carbon of 10%, 53.11%, 19.68% and 27.21%, respectively. Presenting an average diameter of 330  $\mu\text{m}$  and a pyrite peak ( $\text{FeS}_2$ ) in

the range of  $420\text{ cm}^{-1}$ , the atomic absorption spectroscopy quantified 1.82 % (m/m) of pyritic sulfur in the initial carbon for the process. The sulfur recovery efficiency was 38%, 49.77%, 70% and 86% for the 4 operational conditions studied in this work. The yield of sulfuric acid production using the same conditions was 18%, 36%, 54% and 64.9%. With this, it is concluded that it was possible to recover the pyritic sulfur and produce sulfuric acid through the hydrothermal provision of mineral coal in a satisfactory way in a high-pressure parr reactor.

Keywords: Pyrite. Sulfur. Desulfurization. Spectroscopy. Titrimetry

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Minerais de sulfeto: A) Pirita; B) Pirrotita; C) Calcopirita .....	26
Figura 2 - Minerais de sulfato: A) Gipsita; B) Anidrita; C) Barita.....	26
Figura 3 - Esquema da produção de fertilizantes a partir do enxofre .....	29
Figura 4 - Produção e importação brasileira de fertilizantes.....	30
Figura 5 - Carvão mineral proveniente de Candiota - RS.....	31
Figura 6 - Formas do enxofre no carvão mineral.....	34
Figura 7 - Teor de enxofre em função da densidade para o estrato superior.....	37
Figura 8 - Teor de enxofre em função da densidade para o estrato inferior.....	37
Figura 9 - Principais operações unitárias no beneficiamento de minérios.....	38
Figura 10 - Fluxograma das etapas metodológicas.....	44
Figura 11 - Verificação da quantidade de voláteis: A) Antes do aquecimento; B) após aquecimento.....	45
Figura 12 - Verificação da quantidade de cinzas: A) Antes do aquecimento; B) Depois do aquecimento.....	46
Figura 13 - Ensaio de moagem e granulométrico: A) Moinho de martelos; B) Jogos de peneira; C) Carvão mineral pulverizado .....	47
Figura 14 - Espectroscopia de absorção atômica: A) Carvão digerido; B) Padrões analíticos de ferro reduzido de 1 a 5 ppm; C) Equipamento Pinaacle 900H em funcionamento.....	48
Figura 15 - Etapas da análise: A) Moagem e homogeneização; B) Fabricação da pastilha; C) Equipamento IRPrestige-21 em funcionamento .....	48
Figura 16 - Deionizador LUCADEMA .....	49
Figura 17 – Reator (lixiviador) multifuncional .....	50
Figura 18 – Influência das variáveis independentes na produção de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	53
Figura 19 - Análise granulométrica do carvão mineral .....	56
Figura 20 - Espectroscopia de FT-IR do carvão mineral .....	57

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Formas e ocorrências do enxofre.....	25
Quadro 2 - Aplicações do enxofre ao longo da história.....	27
Quadro 3 - Principais fontes de produção de enxofre no Brasil .....	28
Quadro 4 - Características dos tipos de carvões.....	33
Quadro 5 - Ocorrências comuns do enxofre no carvão mineral .....	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do enxofre .....	25
Tabela 2 - Classificação do carvão pelo rank.....	32
Tabela 3 - Análises imediata e elementar do carvão mineral .....	35
Tabela 4 - Propriedades do carvão no estrato de fundo e de topo.....	36
Tabela 5 - Tecnologias atuais de remoção de enxofre do carvão .....	40
Tabela 6 - Análise imediata do carvão mineral.....	55
Tabela 7 - Eficiência de recuperação de enxofre .....	58
Tabela 8 - Rendimento de produção de ácido sulfúrico .....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

B.S. - Base seca

CRM - Companhia Riograndense de Mineração

DNPM - Departamento Nacional de Produção Minera

ETAAS - Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite

FAAS - Espectroscopia de absorção com chama

FT-IR -Infravermelho por transformada de Fourier

GLP - Gás liquefeito de petróleo

LEC - Laboratório de Energia e Carboquímica

MG - Minas Gerais

Mohs - Escala de quantificação de dureza de minerais

PR - Paraná

RJ - Rio de Janeiro

ROM - *Run-of-mine*

RS - Rio Grande do Sul

SC - Santa Catarina

SP - São Paulo

UNIPAMPA- Universidade Federal do Pampa

Ppm - Partes por milhão

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Variável</b>	<b>Dimensão</b>
P	Pressão	[M.L <sup>2</sup> ]
m	Massa	[M]
ppm	Concentração em partes por milhão	[M.L <sup>3</sup> ]
R	Rendimento	-
T	Temperatura	[θ]
t	Tempo	[T]
V	Volume	[L <sup>3</sup> ]
η	Eficiência	-

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	20
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1 ENXOFRE.....	24
3.1.1 <i>Definição</i> .....	24
3.1.2 <i>Formas e ocorrências do enxofre</i> .....	25
3.1.3 <i>História do enxofre</i> .....	26
3.1.4 <i>Enxofre no Brasil</i> .....	28
3.2 CARVÃO MINERAL .....	30
3.2.1 <i>Definição de carvão mineral</i> .....	30
3.2.2 <i>Classificação do carvão mineral</i> .....	31
3.2.3 <i>Distribuição mundial de carvão mineral</i> .....	33
3.2.4 <i>Enxofre no carvão mineral</i> .....	34
3.2.5 <i>Carvão mineral nacional da jazida do município de Candiota-RS</i> .....	35
3.2.6 <i>Ganga de mineração do carvão</i> .....	38
3.3 PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO POR LIXIVIAÇÃO HIDROTÉRMICA DA PIRITA .....	39
3.3.1 <i>Tecnologias de remoção de enxofre</i> .....	39
3.3.2 <i>Lixiviação oxidativa hidrotérmica da pirita do carvão mineral</i> .....	41
3.4 MÉTODOS DE ANÁLISE DE ENXOFRE.....	42
3.4.1 <i>Espectroscopia de FT-IR</i> .....	42
3.4.2 <i>Espectroscopia de absorção atômica (AAS)</i> .....	43
3.4.3 <i>Titulometria de neutralização</i> .....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO MINERAL .....	44
4.1.1 <i>Análise imediata do carvão mineral</i> .....	44
4.1.2 <i>Análise granulométrica do carvão mineral</i> .....	46
4.1.3 <i>Espectroscopia de absorção atômica</i> .....	47
4.1.4 <i>Espectroscopia de FT-IR</i> .....	48
4.2 PREPARO DA LAMA DE CARVÃO MINERAL .....	49
4.3 OXIDAÇÃO HIDROTÉRMICA DA PIRITA DO CARVÃO MINERAL.....	50
4.4 FILTRAÇÃO .....	51
4.5 ANÁLISES DA FASE SÓLIDA (TORTA DE CARVÃO MINERAL) .....	51
4.5.1 <i>Espectroscopia de absorção atômica (AAS)</i> .....	51
4.6 ANÁLISES DA FASE LÍQUIDA (SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO) .....	51
4.6.1 <i>Titulometria de neutralização</i> .....	51
4.6.2 <i>Espectroscopia de absorção atômica</i> .....	52
4.7 CÁLCULO DA RECUPERAÇÃO DO ENXOFRE NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO .....	52
4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55

<b>5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO CARVÃO MINERAL .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.1 <i>Análise imediata</i> .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1.2 <i>Análise granulométrica</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.3 <i>Espectroscopia de absorção atômica</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.4 <i>Espectroscopia de FT-IR</i> .....</b>	<b>57</b>
<b>5.2 RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE PIRÍTICO E PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO .....</b>	<b>58</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>60</b>
<b>7 PROPOSTAS FUTURAS .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é uma rocha sedimentar formada por meio do soterramento de vegetais na ausência de oxigênio, e que ao longo de milhões de anos sofreram transformações físicas, químicas e geológicas. Sua composição é majoritariamente composta por carbono, mas também enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. O teor de carbono determina o *rank* do carvão mineral, ou seja, o grau de sua carbonificação, embora ainda existam outras classificações para este material, sendo elas pelo teor de enxofre, grau de matéria orgânica e poder calorífico (FALLAVENA et al., 2013).

Devido ao seu teor de carbono, o carvão mineral possui um poder calorífico relativamente alto, e por isso é utilizado principalmente na geração de energia em termoelétricas através do processo de combustão e também utilizado em processos de gaseificação e pirólise (IEA, 2014).

Atualmente o carvão mineral é responsável por um terço da energia gerada no mundo e conta com 1.070 bilhões de toneladas em todo o mundo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020). No Brasil está localizado principalmente no estado do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. De acordo com a associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM) em 2011, os estados citados foram responsáveis, respectivamente, com 60%, 38% e 2% da produção de carvão energético no Brasil.

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. No entanto, a maior fração do enxofre apresenta-se na forma inorgânica, através de um mineral denominado de pirita, cuja fórmula química é  $\text{FeS}_2$  (POPIEL; KOMRAUS; STANCZYK, 1990; CHOU, 2012).

A pirita é um mineral importante na produção de diversos produtos industriais por meio do enxofre existente na sua composição, logo, é de grande potencial na produção de fertilizantes, pois pode ser utilizada na produção de ácido sulfúrico, sulfato de amônio, sulfato de potássio e ácido fosfórico e com isso diminuir o *déficit* brasileiro em relação a produção de fertilizantes (PETERSON, 2008).

O carvão mineral proveniente da região sul do país apresenta majoritariamente enxofre na forma pirítica e também elevado teor de cinzas, fazendo com que tenha características diferentes dos demais (MME, 2006).

Em função da grande importância do carvão como combustível, este material contribui diretamente com o desenvolvimento humano há décadas. No entanto, devido ao seu uso elevado, as reservas de carvão de baixo teor de enxofre estão diminuindo de maneira que carvões com alto ou médio teor de enxofre estão sendo cada vez mais utilizados, e com isso cria-se a necessidade de realizar a dessulfurização deste material antes de seu uso industrial (SHEN *et al.*, 2021).

A combustão do carvão mineral com alto ou médio teor de enxofre implicam diretamente em impactos ambientais graves, pois a combustão gera  $\text{SO}_2$ , que é tóxico e corrosivo, sendo posteriormente convertido a  $\text{SO}_3$ , que quando em contato com a água, forma ácidos que na atmosfera precipitam a chuva ácida. O carvão intemperizado ainda infiltra o solo causando sua acidificação, fenômeno conhecido como drenagem ácida da mina (BRAGA, 2005).

A remoção do enxofre do carvão mineral pode ser realizada por métodos físicos ou químicos. Dentre os métodos físicos os mais utilizados são a flotação de espuma e aglomeração de óleo, que são baseados na diferença de densidade entre os componentes presentes no carvão mineral. Já os métodos químicos mais utilizados são a extração por solvente, lixiviação e ultrassonificação. Os métodos químicos removem o enxofre inorgânico e orgânico, enquanto métodos físicos só removem enxofre inorgânico (AYHAN, 2009).

Em função do enxofre estar fortemente ligado ao carbono no carvão, por meio de uma ligação covalente, a lixiviação é amplamente indicada, pois rompe ligações fortes entre o enxofre e a matriz do carvão. Sendo assim, esta tecnologia tende a dessulfurizar de maneira eficiente e com alto desempenho o carvão, principalmente removendo enxofre pirítico (MKETO; NOMNGONGO; NGILA, 2017).

A lixiviação hidrotérmica mostra-se promissora a medida que remove cerca de 70% do enxofre total da matriz do carvão. Além disso, essa tecnologia tem efeitos positivos no carvão, sem causar alterações significativas no poder calorífico, logo, este carvão pode ser utilizado posteriormente em outros processos industriais (WANG *et al.*, 2008; MURSITO; HIRAJIMA; SASAKI, 2011; SHI *et al.*, 2017).

Nesse trabalho, a tecnologia proposta é a lixiviação oxidativa hidrotérmica sob pressão da pirita presente no carvão, método estudado por Usto *et al.* (2021). Os autores reportaram que, quando o dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) entra em contato com a água e oxigênio, a reação ocorre espontaneamente, podendo ser da forma direta ou indireta, sendo que os produtos principais da reação direta são hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o

ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). De maneira indireta, ocorrem diversas reações concorrentes e seus produtos principais são sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que estão diretamente relacionadas as condições do meio reacional como pH, pressão e temperatura (CHIRITĂ; SCHLEGEL, 2017).

Os produtos da reação foram submetidos a técnicas qualitativas e quantitativas, de modo a medir a eficiência desta tecnologia para a recuperação de enxofre e consequente rendimento em ácido sulfúrico. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) com transformada de Fourier, espectroscopia de absorção atômica em modo chama (FAAS) e titulometria. A técnica de (FAAS) foi utilizada na fase sólida (torta de carvão mineral), para quantificação indireta do enxofre proveniente da pirita do carvão por meio da determinação do ferro, após a etapa de lixiviação hidrotérmica. Na fase líquida da reação (solução de ácido sulfúrico), foram realizadas as análises de espectroscopia de absorção atômica (FAAS), para quantificar o enxofre presente nesta fase da reação, juntamente com a titulação de neutralização com NaOH, para quantificar o ácido sulfúrico produzido.

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 os mais específicos. A seção 4, apresenta a metodologia que foi utilizada na execução da parte experimental, cujos resultados são mostrados e discutidos na seção 5. Na seção 6 são reportadas as considerações finais e, a seção 7 são apresentadas as propostas para trabalhos futuros. Ao final na seção 8 estão as referências bibliográficas utilizadas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Produzir ácido sulfúrico, a partir da pirita presente no carvão mineral proveniente da jazida de Candiota–RS.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar física e quimicamente o carvão mineral;
- Determinar o teor de enxofre pirítico antes e após oxidação hidrotérmica através de análises de espectroscopia de absorção atômica;
- Determinar a eficiência de recuperação de enxofre piritoso e a de produção de ácido sulfúrico por meio de espectroscopia de absorção atômica e titulometria de neutralização, respectivamente;
- Tornar o processo mais limpo por meio da remoção do enxofre do carvão mineral e sua utilização na produção de  $H_2SO_4$ .

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O enxofre está presente em diversas formas nos materiais e, no carvão mineral, a maior porção do enxofre está na forma piritosa. Isso implica diretamente na tecnologia utilizada para sua recuperação. Nessa seção será abordado o enxofre, de forma geral, e sua presença no carvão mineral, assim como as tecnologias para recuperar e utilizar o enxofre pirítico na produção de ácido sulfúrico.

#### 3.1 Enxofre

##### 3.1.1 Definição

O enxofre é um elemento químico ametal, do grupo dos calcogênios, que se apresenta na forma sólida à temperatura ambiente. Possui coloração amarela pálida em sua forma elementar, insolúvel em água, inodoro, sem sabor, mau condutor de eletricidade. Possui massa atômica de 32,065 unidades de matéria, sendo ele o nono elemento mais abundante do universo, constituindo cerca de 0,03% da crosta terrestre (PEIXOTO, 2002).

O enxofre pode ser encontrado em diversos tipos de minerais que contêm sulfitos e sulfatos, e em depósitos vulcânicos ou sedimentares. O elemento químico enxofre, do latim *sulphur*, é representado pelo símbolo S, possuindo diversas formas alotrópicas (alfa, beta e gama), sendo elas a ortorrômbica, monoclínica e amorfa, respectivamente, e é encontrado em diversos materiais tais como, carvões, petróleo, rejeitos de mineração, gás natural (PEIXOTO, 2002; PEDROLO, 2014; FERREIRA, 2019).

Todas as formas de enxofre presentes na Tabela 1, possuem a fórmula molecular S<sub>8</sub>. Suas durezas variam de 1,5 a 2,5 Mohs (escala de quantificação de dureza de minerais). As investigações por raio-x sugerem que sua estrutura é composta por anéis de oito átomos, sendo eles entrelaçados entre si, quando na sua forma cristalina. O enxofre na sua forma amorfa indica possuir uma estrutura helicoidal, com oito átomos em espiral (ALBUQUERQUE; AZAMBUJA; LINS, 2005). A Tabela 1 relaciona as propriedades do enxofre com suas formas alotrópicas.

Tabela 1 - Propriedades do enxofre

<b>Forma</b>	<b>Alfa</b>	<b>Beta</b>	<b>Gama</b>
<b>Cor</b>	Amarela	Amarela pálida	Amarela pálida
<b>Cristalização</b>	Ortorrômbica	Monoclínica	Amorfa
<b>Densidade relativa (20°C)</b>	2,07	1,96	1,92
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	112,8	118,75-199,3	120
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	444,6	444,6	444,6

Fonte: Albuquerque, Azambuja e Lins (2005).

### 3.1.2 Formas e ocorrências do enxofre

De acordo com DNPM (2009), o enxofre pode ser encontrado na sua forma elementar (S) ou formando compostos, sendo facilmente encontrado em sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ). O enxofre nativo está associado a conformações vulcânicas. Quando na forma de sulfatos, está presente em minerais como a anidrita, barita, gipsita, entre outros. Na forma de sulfetos é encontrado em minerais como a pirita, presente no carvão, e também em calcopirita, pirrotina, galena, entre outros. Ainda, pode estar associado ao folhelho pirobotuminoso, petróleo e gás natural. O Quadro 1 apresenta as principais formas de ocorrência do enxofre em minerais e suas formações e as Figuras 1 e 2 as formações minerais relacionadas.

Quadro 1 - Formas e ocorrências do enxofre

(continua)

<b>Tipo</b>	<b>Formação</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>% de Enxofre</b>
<b>Enxofre Elementar</b>	Precipitação em áreas vulcânicas, domos salinos e bacias evaporítica	$\text{S}^0$	100% S
<b>Sulfetos</b>	Formado em condições anaeróbicas	$\text{S}^{2-}$	Pirita ( $\text{FeS}_2$ ): 53% S Pirrotita ( $\text{FeS}$ ): 38,5% S Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ): 35% S

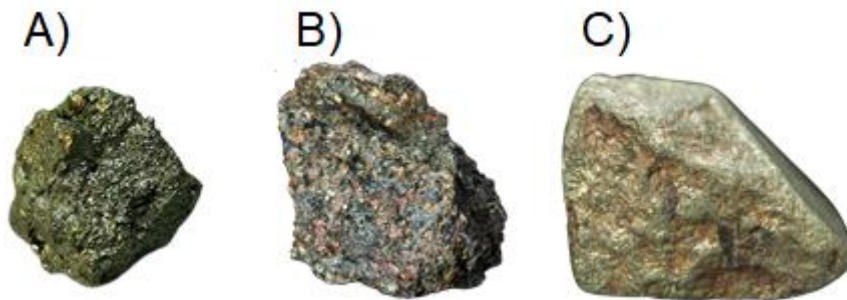
Quadro 1 - Formas e ocorrências do enxofre

(conclusão)

<b>Sulfatos</b>	Formado em condições aeróbicas	$\text{SO}_4^{2-}$	Gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 18,6% S Anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ): 23,5% S Barita ( $\text{BaSO}_4$ ): 23% S
-----------------	--------------------------------	--------------------	--

Fonte: Adaptado de Peter Van Straaten (2007); Gondim *et al.*, (2008); Peixoto; Ferreira; Mattos (2016).

Figura 1 - Minerais de sulfeto: A) Pirita; B) Pirrotita; C) Calcopirita



Fonte: UFRGS (2017)

Figura 2 - Minerais de sulfato: A) Gipsita; B) Anidrita; C) Barita



Fonte: UFRGS (2017)

### 3.1.3 História do enxofre

O enxofre esteve presente em diversos momentos da história, desde a antiguidade até os dias atuais, como pode ser visto na Quadro 2. O seu uso já foi registrado no período pré-histórico quando foi utilizado como pigmento de pintura em cavernas, assim como, em rituais religiosos onde o enxofre era queimado, ou até mesmo para branqueamento de algodão e linho, há relatos do uso do enxofre queimado para fumigação (PEIXOTO, 2002).

Quadro 2 - Aplicações do enxofre ao longo da história

<b>Período</b>	<b>Aplicação</b>
<b>4000 a.C – 476 d.C</b>	Pigmento para pinturas, medicamentos, rituais religiosos, fumigação, clareamento de algodão e pólvora.
<b>500 d.C – 79 d.C</b>	Uso em guerras no preparo do “fogo grego”.
<b>1305-1838</b>	Utilizado em canhões que usavam pólvora como propelente.
<b>1838 - 1850</b>	Fabricação de pólvora, elaboração de branqueadores, manufatura de medicamentos e vulcanização de borracha.
<b>1850 - Atualmente</b>	Principalmente na <b>produção de ácido sulfúrico</b> , presente em bactericidas, antibióticos, <b>adubos</b> , conservante em sucos e vinhos.

Fonte: Peixoto (2002), Azambuja; Albuquerque; Lins (2005).

Atualmente, o enxofre ainda vem sendo utilizado em vários setores industriais na forma de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e sulfureto de hidrogênio ( $H_2S$ ). O enxofre e seus derivados possuem as mais diversas aplicações, como nas indústrias metalúrgicas, de pigmentação, celulose, do petróleo, assim como em baterias, detergentes, fungicidas, cosméticos, explosivos, no tratamento da água, entre outros. No entanto, o principal uso do enxofre é sua aplicação na indústria de fertilizantes, o ácido sulfúrico, matéria-prima para obtenção do sulfato de amônia, sulfato de potássio, ácido fosfórico, superfosfatos e uma ampla gama de opções (FONSECA; BACIC, 2012).

### 3.1.4 Enxofre no Brasil

De acordo com Fonseca e Bacic (2012), o Brasil possui apenas 1,2% das reservas mundiais de enxofre, contabilizando 48,5 milhões de toneladas. A produção brasileira de enxofre limita-se principalmente as fontes presentes no Quadro 3.

Quadro 3 - Principais fontes de produção de enxofre no Brasil

<b>Fontes</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Matéria-Prima</b>	Folhelho Pirobetuminoso	Petróleo e Gás Natural	Sulfetos-metálicos	Rejeitos piritosos
<b>Produtos</b>	Enxofre, GLP, Nafta, Gás combustível	Enxofre pecuário, ventilado e industrial	Subproduto (Enxofre)	Enxofre
<b>Localidades</b>	São Mateus (PR)	São Paulo (SP), Rio de Janeiro (RJ) e São Matheus (PR)	Paracatu e Fortaleza de Minas (MG)	Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC)
<b>% De Produção anual</b>	5	28	67	Não computada

Fonte: Adaptado de Fonseca; Bacic (2012)

Legenda:

1) Folhelho pirobetuminoso (xisto pirobetuminoso) da tecnologia denominada PETROSIX, realizada pela PETROBRÁS. Essa tecnologia é própria e autossustentável para processamento de folhelhos (PETROBRAS, 2017);

2) Por meio do refino do petróleo e do gás natural obtido nas refinarias da PETROBRAS existentes no país, em destaque a REPLAN e REVAP em São Paulo, REDUC no Rio de Janeiro e a refinaria SIX no Paraná;

3) Mediante da ustulação de sulfetos metálicos, como ouro, zinco, cobre e chumbo, o enxofre é obtido como subproduto que é explorado pela Votorantim Metais, os sulfetos são encaminhados para a Votorantim de Três coroas para produção de ácido sulfúrico;

4) Através de extensos rejeitos de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), provindos do beneficiamento do carvão do RS e SC, podendo conter 75% de enxofre na sua composição, que não são explorados, não sendo então computado devido ao seu baixo volume de produção.

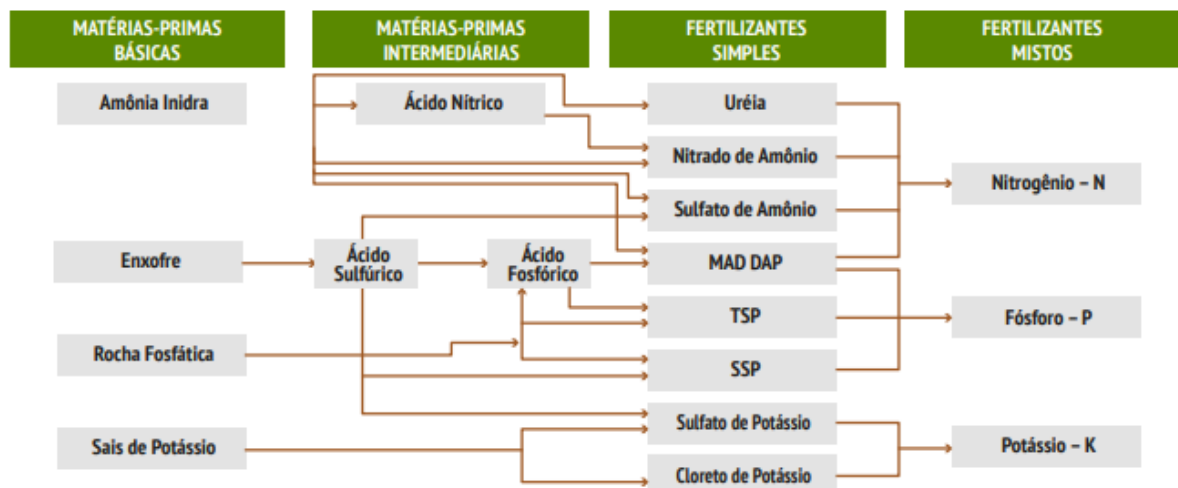
Na região carbonífera de Santa Catarina, entre os anos de 1970 e 1990 a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC) produzia ácido sulfúrico pelo

processamento de rejeitos pirotosos. No entanto devido a diversos problemas políticos, econômicos e de transporte, a empresa parou suas produções, diminuindo o processo de reaproveitamento da pirita. Atualmente a maior produção é através do enxofre recuperado, proveniente do refino de petróleo, gás natural e metalurgia (WEILER, 2016).

De acordo com Amaral Filho (2013), estima-se que existam aproximadamente 300 milhões de toneladas de rejeito de carvão localizadas na região Sul do país, e que apresentam uma grande quantidade de enxofre, devido ao seu alto teor de impurezas (pirita e minerais de rochas sedimentares), sendo necessário o beneficiamento desse carvão para seu uso em termoelétricas.

O Brasil é um grande consumidor de enxofre, principalmente na forma de ácido sulfúrico, que possui suas principais aplicações na correção de pH de solos e é um intermediário importante na produção de fertilizantes. Fertilizantes são definidos conforme a lei 6.894 (BRASIL, 1980, p. 1), como "substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes vegetais". (WEILER, 2016; UNIDO, 1979). A Figura 3 mostra as diferentes rotas de produção de fertilizantes em função da matéria prima, principalmente por meio do enxofre na produção do ácido sulfúrico e uma ampla gama de fertilizantes simples.

Figura 3 - Esquema da produção de fertilizantes a partir do enxofre

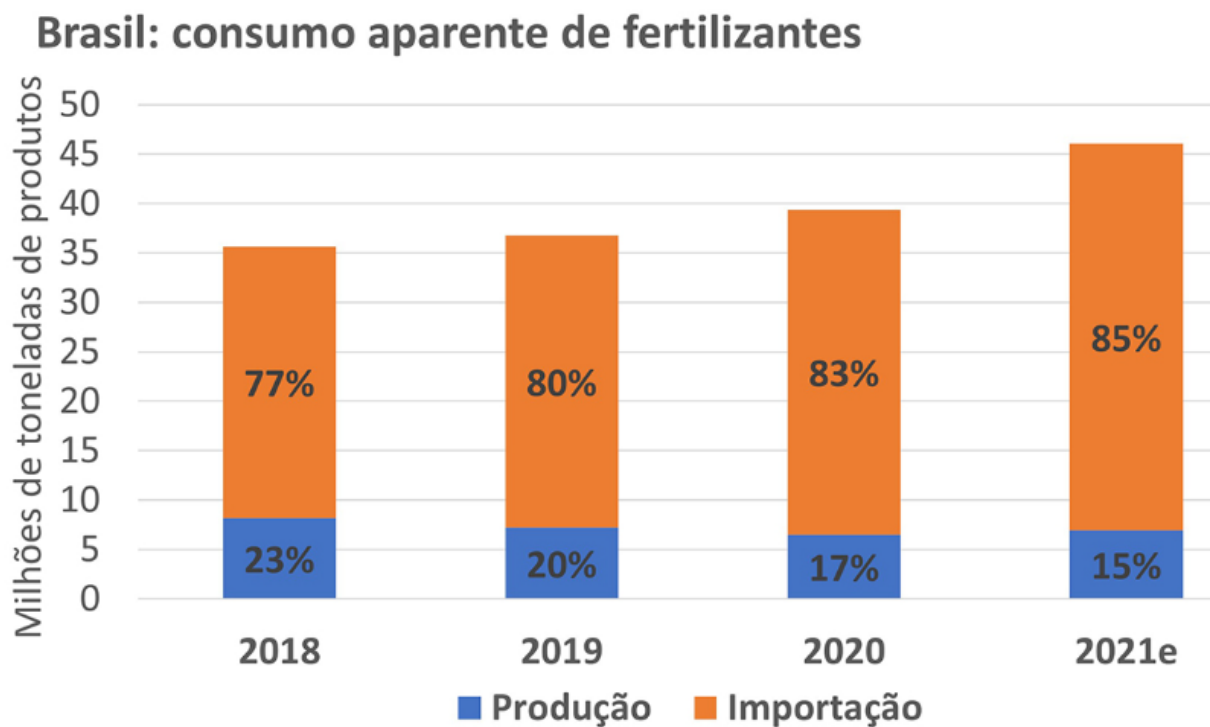


Fonte: Associação Nacional para Difusão de Adubos (2019)

Atualmente, o país é responsável por aproximadamente 8% do consumo global de fertilizantes, estando em quarto lugar, atrás apenas de países como China, Índia e Estados Unidos. Devido a taxa elevada de crescimento da demanda brasileira,

superando a taxa de crescimento mundial, é necessário que seja importado grande parte dos fertilizantes utilizados, fazendo então do Brasil um dos maiores importadores, mesmo possuindo riqueza em reservas de matérias-primas essenciais como rochas fosfáticas e potássicas, gás natural e micronutrientes de alto padrão. Entre os anos de 1992 e 2020 o país deixou de exportar fertilizantes e passou a ser um grande importador, visto que mais de 80% dos fertilizantes utilizados são de origem estrangeira (SAE-PR, 2020). A Figura 4 mostra o déficit brasileiro frente ao consumo e a produção de fertilizantes, evidenciado pelo crescimento da importação em relação a produção interna.

Figura 4 - Produção e importação brasileira de fertilizantes



Fonte: Elaboração Insper Agro Global (2022)

## 3.2 Carvão mineral

### 3.2.1 Definição de carvão mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar escura, e combustível. Como mostrado na Figura 5. Sua composição é constituída de uma diversa mistura de componentes orgânicos, sendo que, dentro da sua composição química, o principal elemento encontrado é o carbono, embora sejam encontradas outras substâncias como enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio (CANO, 2010).

Figura 5 - Carvão mineral proveniente de Candiota - RS



Fonte: Companhia Riograndense de mineração (2015)

O carvão mineral através da sua importância em termos de recurso energético, tem contribuído para o desenvolvimento social e crescimento econômico há décadas. Em função do uso excessivo de carvões de alta qualidade, como combustível, a quantidade disponível de carvões de baixa qualidade, como os que possuem alto teor de enxofre e cinzas, vem aumentando e, conseqüentemente, crescendo a necessidade de melhorias dos processos de dessulfurização, visando maior eficiência do carvão mineral, durante sua conversão, para utilização na indústria (SHEN *et al.*, 2021).

### **3.2.2 Classificação do carvão mineral**

A classificação do carvão é geralmente ampla, devido a sua complexidade nas suas propriedades físicas e químicas, com isso foram desenvolvidas normas de classificação, como a norma norte americana (ASTM) (BUSTIN *et al.*, 1983).

A ASTM é uma instituição reconhecida que realiza a normatização e padronização de testes e análises de uma gama de materiais, inclusive do carvão mineral, em busca de proporcionar a classificação mais adequada (FERNANDES *et al.*, 2002).

O carvão mineral ainda pode ser classificado de acordo com o teor de enxofre presente, variando de 0,5% a 5% de enxofre total. O carvão com menos de 1% de enxofre é classificado como carvão de baixo teor de enxofre. Carvão com 1% a 3% de enxofre é denominado como carvão de médio teor de enxofre e carvão com mais de 3% de enxofre são classificados como de alto teor de enxofre (CHOU, 2012).

Segundo Müller *et al.* (1987), os carvões de Santa Catarina e Rio Grande do Sul têm teor médio de enxofre total de 0,5% a 8%, variando de acordo com sua homogeneidade.

De acordo com Ferreira (1976) e Suffert (1997), o carvão da jazida de Candiota-RS é classificado como betuminoso de alto volátil C, baseando-se no poder calorífico, teor de carbono e no teor voláteis de acordo com a norma (ASTM). Além disso é um carvão não aglomerante, não coqueificável e seu uso atual é exclusivo para geração de energia em termoelétricas, sendo denominado de carvão vapor. Já para Silva e Kalkreuth (2005) e Levandowski (2013), este mesmo carvão é classificado como sub-betuminoso (ou carvão de baixo *rank* A). Por apresentar teor de cinzas médio de aproximadamente 52%, teor de enxofre de aproximadamente 2% e poder calorífico superior em base seca próximo a 3.300 kcal/kg, não é indicado para a queima direta, pois apresenta baixo poder calorífico.

O carvão pode ser classificado também pelo seu *rank* ou *grade*. Do ponto de vista da sua composição o *rank* é caracterizado pelo teor de carbono presente no material, podendo ser dividido em classes como: turfa, linhito, hulha (betuminoso e sub-betuminoso) e antracito. Quanto mais intensa as condições de formação em relação a temperatura, pressão e maior o tempo de carbonificação, maior será a quantidade de carbono fixo presente no carvão, com isso maior o seu *rank* (STACH *et al.*, 1982). A classificação pelo *grade*, é descrita pela relação entre matéria orgânica e inorgânica do carvão mineral (BRANCO, 2014). Os carvões do tipo sub-betuminoso e betuminoso são os mais apropriados para liquefação direta, pois são mais estáveis (CLIFFORD; SONG, 2011). O *rank* do carvão mineral está diretamente relacionado ao seu poder calorífico, como pode-se observar na Tabela 2. Quanto maior o percentual de carbono fixo, maior a liberação de energia por unidade de massa de carvão.

Tabela 2 - Classificação do carvão pelo *rank*

<b>Mineral</b>	<b>Turfa</b>	<b>Linhito</b>	<b>Hulha</b>	<b>Antracito</b>
<b>% Carbono</b>	55 a 65	67 a 80	80 a 93	93 a 98
<b>Poder calorífico (kcal/kg)</b>	1.500 a 2.000	2.000 a 7.000	7.000 a 8.500	8.500 a 9.000

Fonte: Adaptado de Walter Schumann, (1985) e Cano (2009).

O carvão mineral é o resultado da decomposição de florestas depois de milhões de anos, acompanhados de condições geológicas na qual o planeta passou durante o período de sua existência, e essas condições influenciam diretamente em suas características (SILVA, 2016). O Quadro 4 relaciona algumas características e particularidades, por tipo de carvão.

Quadro 4 - Características dos tipos de carvões

<b>Tipo de carvão</b>	<b>Características</b>	<b>Referência</b>
<b>Turfa</b>	É um composto de baixo grau de carbonificação, estando em um estágio inicial do carvão mineral.	CROSSETTI (2006)
<b>Linhito</b>	Localizado geralmente logo abaixo da superfície. Sendo utilizado para geração de eletricidade.	CANO (2006)
<b>Hulha</b>	É uma variedade de carvão mineral que contém betume, conhecido também como carvão betuminoso, seus usos são: carvão energético usado em termoelétricas e carvão metalúrgico. É o carvão mais utilizado e puro.	BRANCO (2013); KAWA (2014)
<b>Antracito</b>	Está associado a atividades domésticas por possuir lenta combustão, é o carvão que possui maior porcentagem de carbono. Sendo utilizado no tratamento de água.	LEGNER (2012); CANO (2016)

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

### 3.2.3 Distribuição mundial de carvão mineral

Considerando o ritmo de consumo e as disponibilidades dos recursos, a exaustão das reservas de carvão mineral ocorrerá em 133 anos, enquanto as reservas de petróleo e gás natural ocorrerão por volta de 42 e 60 anos, respectivamente. Isso faz do carvão mineral um recurso de grande valia para os próximos anos. Ademais o carvão mineral possui uma distribuição equilibrada em relação ao seu *rank*, com exceções a África do Sul e Índia, que contam com carvões de alto *rank*, superior a 90% do total do país. Na Rússia, 70% da disponibilidade de carvão é de baixo *rank*.

Por sua vez, metade das reservas mundiais de carvão são da classificação betuminoso e antracito, sendo as demais linhito e sub-betuminoso. (CANO, 2010).

Os carvões presentes no Rio Grande do Sul apresentam *rank* e *grade* de pobre a medianos, produzindo grandes volumes de resíduos de combustão, como a cinza (DANIELI, 2008). O Brasil possui grandes reservas de linhito, turfa e hulha. Existem cerca de 32 bilhões de toneladas de carvão do tipo hulha, sobretudo no Rio Grande do Sul, que detém 89,25% deste total, sendo seguido pelo estado de Santa Catarina com 10,41%. Ainda, 38% do carvão nacional está presente na maior jazida de carvão mineral do Brasil, no município de Candiota-RS (BRANCO, 2014).

### 3.2.4 Enxofre no carvão mineral

O carvão apesar de ser majoritariamente constituído de carbono, em sua composição existem ainda enxofre na forma pirítica, orgânica e sulfática, como mostrado na Figura 6. Carvões oriundos de minas brasileiras, possuem teor médio a alto de enxofre e, quando submetido a processos de combustão há liberação de óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) para atmosfera, 90% na forma de dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e 10% trióxido de enxofre ( $SO_3$ ). Esses compostos possuem alto potencial poluidor e são responsáveis pela formação da chuva ácida (JUNIOR; LACAVA, 2003).

Figura 6 - Formas do enxofre no carvão mineral



Fonte: Alvarenga *et al.* (1988).

Segundo Chou (2012), o enxofre pode estar presente no carvão mineral em diferentes formas, como em minerais de sulfeto, enxofre orgânico e minerais de sulfato, descrito no Quadro 5. Embora a forma pirítica seja a mais preponderante no carvão, ainda existe a forma de enxofre elementar na forma cristalina em pequenas quantidades.

Quadro 5 - Ocorrências comuns do enxofre no carvão mineral

<b>Tipos</b>	<b>Ocorrências comuns</b>
<b>Minerais de sulfeto</b>	(FeS <sub>2</sub> ), em sua forma cúbica (pirita) e na sua forma ortorrômbica (marcassita), Pirrotita (FeS), Esfarelita (ZnS), Galena (PbS) e Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> ).
<b>Minerais de sulfato</b>	Gesso (CaSO <sub>4</sub> ), Barita (BaSO <sub>4</sub> ), entre outros.
<b>Compostos orgânicos</b>	Tióis (C <sub>x</sub> SH), Sulfetos (C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> S), Dissulfetos (C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> S <sub>2</sub> ) e Tiofenos (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S).

Fonte: Adaptado de Chou (2012) e de UFRGS (2017).

### 3.2.5 Carvão mineral nacional da jazida do município de Candiota-RS

Do posto de vista técnico o carvão bruto (ROM) de Candiota possui teor de cinzas de 50% na camada superior e 52% na camada inferior, e seu teor de enxofre total é por volta de 2% (PACHECO, 2008). Com isso o carvão brasileiro difere-se dos demais carvões pelo mundo por apresentar características diferenciadas, contendo elevado teor de cinzas e enxofre na sua composição (FALLAVENA *et al.*, 2013). A Tabela 3 expressa esses valores por meio de análises imediata e elementar para o carvão da jazida de Candiota-RS.

Tabela 3 - Análises imediata e elementar do carvão mineral

(continua)

<b>Carvão Mineral</b>	
<b>Análise Imediata (% , b.s.)</b>	
<b>Umidade total</b>	8,46
<b>Cinzas</b>	41,19
<b>Matéria Volátil</b>	19,17
<b>Carbono fixo</b>	39,64
<b>Análise elementar (% , b.s.)</b>	
<b>Carbono total</b>	49,47
<b>Hidrogênio</b>	3,12
<b>Nitrogênio</b>	0,85
<b>(Oxigênio + Halogênios)</b>	5,37

Tabela 3 – Análises imediata e elementar do carvão mineral (conclusão)

<b>Enxofre total</b>	1,62
<b>Formas de Enxofre (% b.s.)</b>	
<b>Enxofre piritoso</b>	0,82
<b>Enxofre sulfático</b>	0,31
<b>Enxofre orgânico</b>	0,49
<b>Poder calorífico superior</b>	
(kcal/kg, b.s.)	4.674,93

Fonte: Fallavena *et al.* (2013)

Legenda: Valores em base seca (b.s.)

O carvão mineral, proveniente da jazida de Candiota, no sul do Brasil, é subdividido em dois estratos separados por material inorgânico, o estrato superior (topo) e o estrato inferior (fundo) (SAMPAIO *et al.*, 2008). A análise química de carvão mineral moído na granulometria <50 mm e peneirado está descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades do carvão no estrato de fundo e de topo

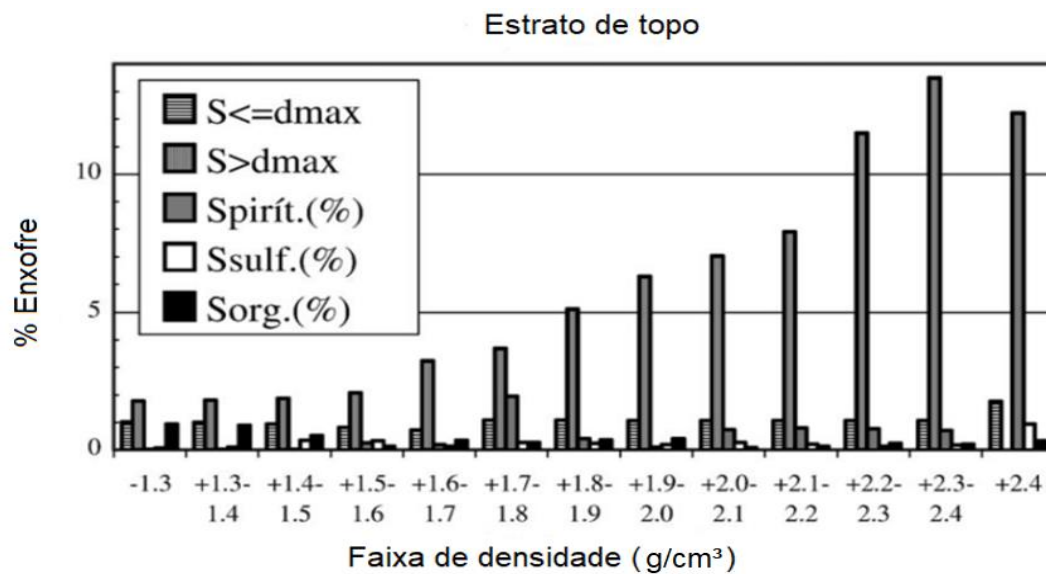
Fração de tamanho (mm)	Cinzas (%)		Enxofre total (%)		Poder calorífico (kcal/kg)	
	Fundo	Topo	Fundo	Topo	Fundo	Topo
-						
<b>-50,8 + 25,4</b>	51,50	53,60	1,19	0,70	2.873	2.425
<b>-25,4 + 19,1</b>	53,80	56,60	1,59	1,95	2.464	2.251
<b>-19,1 + 12,7</b>	51,10	52,00	1,95	1,98	2.865	2.576
<b>-12,7 + 2,0</b>	53,30	51,00	2,91	2,62	2.513	2.789
<b>-2,0 + 1,0</b>	41,90	51,80	1,48	1,45	2.828	2.879
<b>-1,0 + 0,10</b>	45,80	43,80	1,00	1,14	3.066	3.227
<b>-0,10</b>	64,90	64,90	0,61	0,59	2.025	2.032
<b>Total</b>	51,82	52,32	1,79	1,57	2.697	2.662

Fonte: Adaptado de Sampaio *et al.*, (2008)

Segundo Sampaio (2008), ambos os estratos possuem teor de cinzas semelhantes, com poucas exceções. Já os teores de enxofre total são mais significativos em frações médias, com até 2,91% no estrato inferior e 2,62% no superior. Ainda é possível observar a influência negativa do maior teor de cinzas e do enxofre sobre o poder calorífico do carvão. Testes de análise das formas de enxofre no carvão em função da densidade entre (1,3 a 2,4 g/cm<sup>3</sup>), são mostrados nas Figuras 7 e 8.

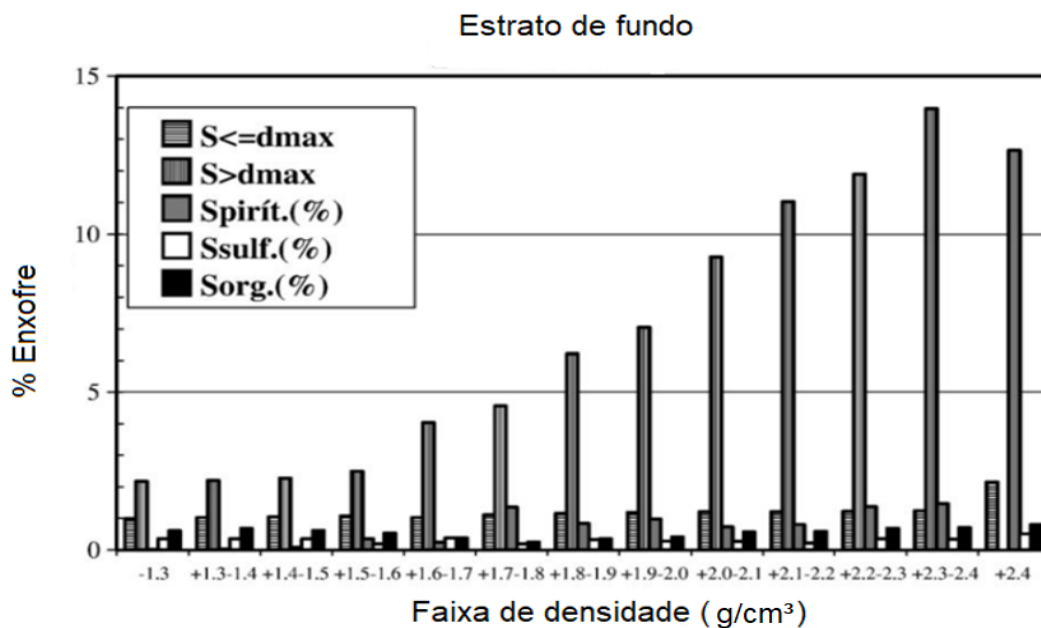
É possível distinguir as três formas de enxofre presentes no carvão (pirítico, sulfático, orgânico), sendo eles (Spirít, Ssulf, Sorg), respectivamente, ainda os valores de  $S \leq d_{max}$  e  $S > d_{max}$ , sendo a soma das faixas acima e abaixo da granulometria de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. Como pode ser notado, o enxofre pirítico é o mais abundante em ambos os estratos, principalmente em densidades próximas a  $2,4 \text{ g/cm}^3$  (SAMPAIO *et al.*, 2008).

Figura 7 - Teor de enxofre em função da densidade para o estrato superior



Fonte: Sampaio *et al.*, (2018)

Figura 8 - Teor de enxofre em função da densidade para o estrato inferior

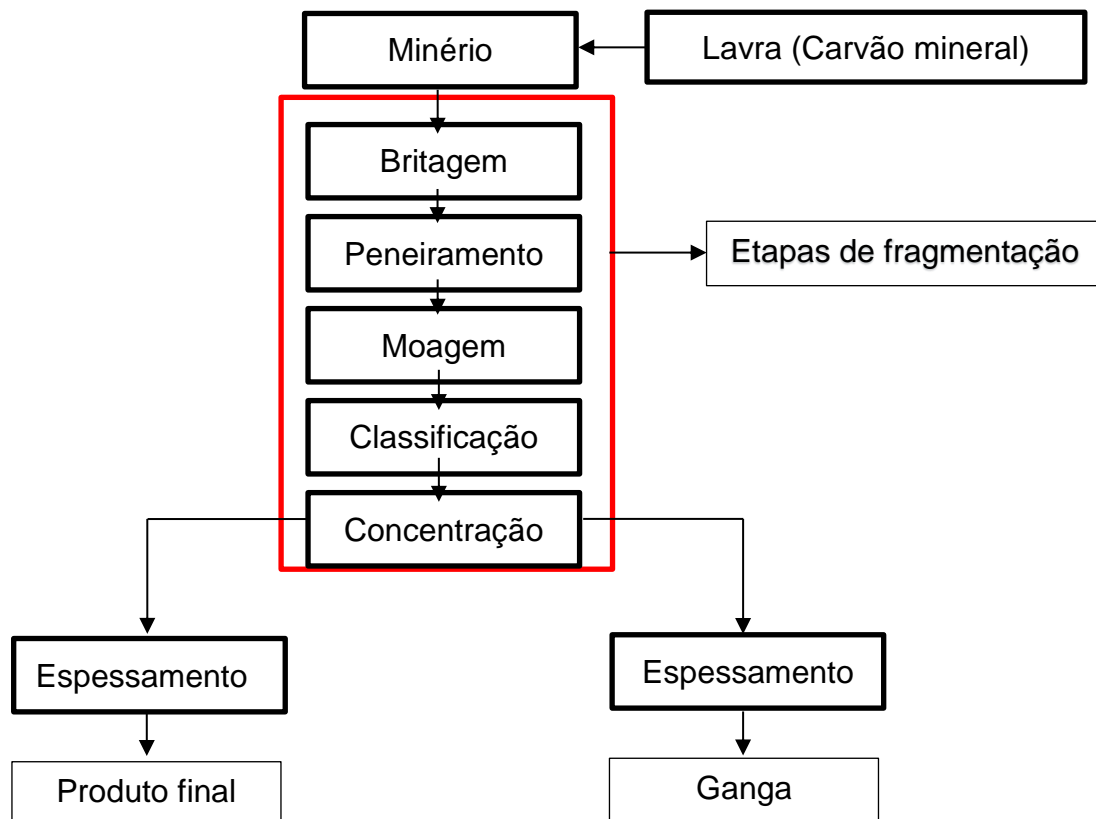


Fonte: Sampaio *et al.*, (2008)

### 3.2.6 Ganga de mineração do carvão

Segundo Luz (2010), toda formação rochosa é constituída de um ou mais minérios, que podem ter alto valor econômico ou não. Os minerais que são aproveitados economicamente são chamados de minerais-minério, já o mineral ou conjuntos de minerais não aproveitados, são chamados de ganga. Sendo assim, para carvões de alto grade ou baixo *rank*, é necessário realizar o seu beneficiamento. A Figura 9 ilustra as operações unitárias envolvidas no beneficiamento de minério.

Figura 9 - Principais operações unitárias no beneficiamento de minérios



Fonte: Adaptado de Luz (2010)

Dentre as operações unitárias da Figura 8, existe a etapa de fragmentação, que é um agrupado de operações que visa diminuir o tamanho dos fragmentos. A concentração é o processo posterior onde é gerada a ganga. Quando a propriedade diferenciadora é a densidade, os métodos são chamados de métodos gravíticos. (BURT, 1984; SAMPAIO e TAVARES, 2005).

O beneficiamento do carvão mineral independentemente do método empregado gera uma grande quantidade de rejeitos que são cumulativos e são

depositados em pilhas ou barragens nas proximidades da mineradora. (NASCIMENTO *et al.*, 2002).

A ganga é um resíduo sólido proveniente do beneficiamento do carvão mineral, que na maioria dos casos é lançado em grandes áreas de deposição. Suas emissões são responsáveis por aproximadamente 10% a 15% da produção de carvão (ZHOU *et al.*, 2014). Através do desenvolvimento de métodos de beneficiamento do carvão e sua crescente utilização, a ganga tornou-se o principal resíduo industrial (QUEROL *et al.*, 2008). Este material possui uma variedade de metais pesados como Cd, Cr, Hg, Mn, Pb e Zn que causam danos ao meio ambiente e à saúde (CAI *et al.*, 2008). Juntamente com uma variedade de minerais como quartzo, ilita, pirita e compostos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , com traços de Fe, S, Ca (GONG, 2007; CUTRUNEO, 2014; CAO, 2016). Segundo Zhou (2019), a utilização da ganga torna-se cada vez mais importante no campo da mineração. Um dos principais minerais presente na ganga é a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), que é um dos semicondutores mais abundantes e não tóxicos encontrados na crosta terrestre (LIU *et al.*, 2013).

### **3.3 Produção de ácido sulfúrico por lixiviação hidrotérmica da pirita**

#### **3.3.1 Tecnologias de remoção de enxofre**

Os carvões de alto teor de enxofre estão presentes em todas as partes do mundo, com exceção da Austrália. Esses carvões apresentam o enxofre em três formas distintas, sendo elas enxofre pirítico, orgânico e sulfático, em sua forma elementar é desprezado quimicamente devido ao baixo percentual. O enxofre pode ser transferido para fase gasosa, líquida ou sólida, podendo causar danos ambientais (BARUAH; KHARE, 2007; SHEN *et al.*, 2021). O enxofre sulfático está relacionado a compostos inorgânicos, cujo átomo de enxofre está ligado ao íon sulfato. Já na forma orgânica, o enxofre está ligado como heteroátomo na matriz e pode ser classificado como tiois, tiofenóis, sulfetos, entre outros (SHEN *et al.*, 2012). Geralmente os carvões de alto teor de enxofre possuem majoritariamente compostos heterocíclicos em sua estrutura (LIN; KHANG; KEENER, 1997).

Atualmente, muitos métodos de dessulfurização do carvão por meios de processos físicos, químicos e biológicos têm sido aplicados. Os métodos físicos removem somente o enxofre inorgânico, já métodos químicos removem inorgânico e

orgânico, em condições bem específicas e, os métodos biológicos ainda estão sendo testados. No entanto a associação de diferentes métodos é uma proposta para aumentar a eficiência da remoção de enxofre (ZHANG *et al.*, 2017). As tecnologias físicas e químicas mais utilizadas atualmente para remoção de enxofre são mostradas na Tabela 5. O método de lixiviação mostra-se com maior rendimento em relação a remoção de enxofre pirítico do carvão mineral.

Tabela 5 - Tecnologias atuais de remoção de enxofre do carvão

<b>Tipo de processo</b>	<b>Métodos</b>	<b>% Remoção de enxofre total</b>	<b>% Remoção de enxofre pirítico</b>
<b>Processos físicos</b>	Separação magnética	52 – 59,17	72
	Separação por gravidade	40,69	70
	Aglomeração de óleo	57,60 – 60,51	58,7
	Flotação de espuma	75,4	66,86
<b>Processos químicos</b>	*Lixiviação	42 - 58	>99
	Extração por solvente	54,33 - 69	86,59
	Ultrassonificação	29,7 – 72,01	19,54

Fonte: Adaptado de SHEIN *et al.*, (2021)

Legenda: \*Método que será utilizado de forma adaptada

A dessulfurização do carvão antes da sua utilização é uma tecnologia importante para evitar danos ao meio ambiente e para o reaproveitamento de compostos como o enxofre. A ligação entre o carbono e o enxofre é covalente (CS), com isso, esta ligação dificilmente é quebrada por processos físicos, portanto requer processos químicos, como a lixiviação para remoção do enxofre e minerais que se ligam fortemente ao carvão (USTO *et al.*, 2021).

O processo de lixiviação, devido à quebra das ligações (CS), tende a minimizar o enxofre ou até mesmo dessulfurizar completamente a matriz do carvão (SAMIT; MUKHERJEE; BORTHAKUR, 2003). Os estudos de Mursito; Hirajima; Sasaki, (2011), relacionados à remoção de enxofre, por métodos de lixiviação sob pressão (hidrotérmico) de carvão com alto teor de enxofre, mostram-se promissores retirando até cerca de 70% do enxofre total, principalmente o enxofre proveniente da pirita. Além disso, obtém-se a eliminação parcial de grupos carboxila, carbonila, pontes de éter e sulfetos, sem a adição de oxidantes químicos alcalinos ou ácidos.

Para Wang *et al.* (2008) e Shi *et al.* (2017) o tratamento hidrotérmico mostra-se positivo a medida que rompe ligações covalentes como as de éter e éster, ademais, ocorre uma diminuição de oxigênio na matéria orgânica, ambos autores reportam que, após tratamento hidrotérmico, o carvão apresentou melhor desempenho de aglomeração e coqueificação, em função da retirada de minerais de granulometria muito fina existentes nos poros do material.

Durante a oxidação do enxofre orgânico os compostos presentes no carvão produzem sulfóxidos, sulfonas, ácido sulfônico e ácido sulfênico, embora a ligação S=O seja comum nos produtos oxidados, já os tióis presentes são facilmente convertidos a dissulfetos (LIU *et al.*, 2008).

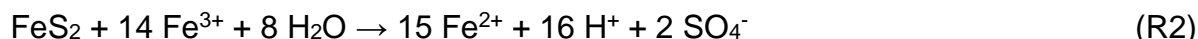
### 3.3.2 Lixiviação oxidativa hidrotérmica da pirita do carvão mineral

A pirita oxida-se naturalmente na presença água e oxigênio. Essa reação é controlada pela taxa de difusão de oxigênio, temperatura, pH, pressão, granulometria e agitação, além disso, é exotérmica, podendo causar combustão espontânea da pirita, quando em depósitos a céu aberto, poluindo o ar e levando a chuva ácida (HURLBUT, 1985). Sua oxidação pode ser da forma direta dada na reação (1), que gera substâncias com baixo pH e altas concentrações de ferro na forma ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), sulfatos e ácido sulfúrico (KONTOPOULOS, 1998; CHIRITĂ; SCHLEGEL, 2017).

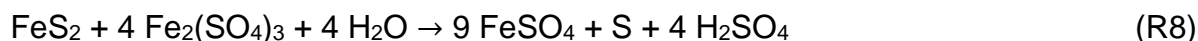
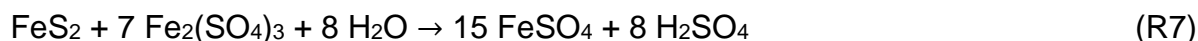
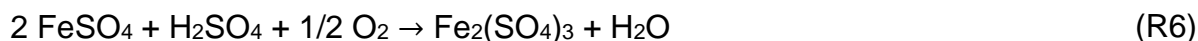


A reação, da forma direta, ocorre principalmente nos estágios iniciais da oxidação do  $\text{FeS}_2$  presente no carvão mineral, e os produtos da reação são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), formando um precipitado, e o ácido sulfúrico aquoso ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (USTO *et al.*, 2021). As concentrações dos produtos da reação são dependentes das condições, sendo favorecida a formação de ácido sulfúrico em temperaturas mais altas e acidez moderada, com pH por volta de 4,5 (TAI; GRAVES; WHEELLOCK, 1977; NORDSTROM, 1979).

Existem mecanismos indiretos de oxidação da pirita que ocorrem em estágios mais avançados da reação (R1). Essas etapas são as reações (R2) e (R3) (KONTOPOULOS, 1998; CHIRITĂ; SCHLEGEL, 2017). A reação (R3) acontece lentamente convertendo os íons ferrosos em íons férricos (BAILEY; PETERS, 1976).



Ainda existem algumas reações concorrentes que ocorrem simultaneamente na oxidação da pirita sob pressão, sendo mostradas nas reações (R4) e (R5). A medida que a temperatura se eleva a reação (R4) torna-se predominante, e o ferro (II) é oxidado a ferro (III), gerando a reação (R6), (R7) e (R8). O sulfato férrico foi relatado pelos autores, como um forte oxidante da pirita (TOZAWA; SASAKI, 1986; CHENG; DEMOPOULOS, 2004).



A oxidação da pirita em meio aquoso é amplamente estudada, pois é um mecanismo complexo a nível molecular, nesta oxidação forma-se sulfato e ácido sulfúrico, porém o mecanismo envolve uma série de etapas elementares, e pelo caráter semicondutor os elétrons podem se mover ao longo da superfície da pirita, criando regiões anódicas e catódicas (SANTOS, 2015).

Para Joshi (1983), a reação da pirita se dá por uma reação química intrínseca entre o oxigênio dissolvido e a pirita, com energia de ativação de 12,2 kcal/mol (TAI; GRAVES; WHEELLOCK, 1977), e ainda observou, que quanto menor a granulometria da pirita, mais rapidamente ocorre a reação de oxidação. Dentro desse contexto, a pirita é uma importante fonte para geração de produtos de alto valor agregado, tais como enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes por rota do ácido sulfúrico e sulfatos ferrosos (PETERSON, 2008).

### 3.4 Métodos de análise de enxofre

#### 3.4.1 Espectroscopia de FT-IR

A análise de FT-IR é imprescindível para a identificação da composição química das amostras. O método é baseado na vibração dos átomos de uma molécula ao

receber uma radiação. O espectro de infravermelho é obtido pela passagem da radiação, na faixa de comprimento de onda IV, compreendida entre 700 a 50.000 nm, através da amostra e pela quantificação da radiação incidente absorvida em uma dada energia. A energia de cada pico em um espectro de absorção é correspondente à frequência de vibração de parte da molécula da amostra, e com isso, é possível identificar sua estrutura molecular (NAKAMOTO, 1997; SALA, 1995).

### **3.4.2 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)**

A espectroscopia de absorção atômica baseia-se na medida de absorção da intensidade de radiação eletromagnética, oriunda de uma fonte de radiação primária, por átomos no seu estado fundamental. Esta técnica instrumental é utilizada para determinação quantitativa de metais, semi-metais e ametais e uma ampla gama de materiais. Pode ser dividida de acordo com o tipo de atomizador. Quando o atomizador é uma chama, a técnica é conhecida como espectroscopia de absorção com chama (FAAS), podendo quantificar em níveis de mg/L, enquanto que, se o atomizador é um forno de grafite, a espectroscopia de absorção atômica é chamada de (ETAAS) e quantifica em níveis de  $\mu\text{g/L}$  (KRUG; NÓBREGA; DE OLIVEIRA, 2004).

### **3.4.3 Titulometria de neutralização**

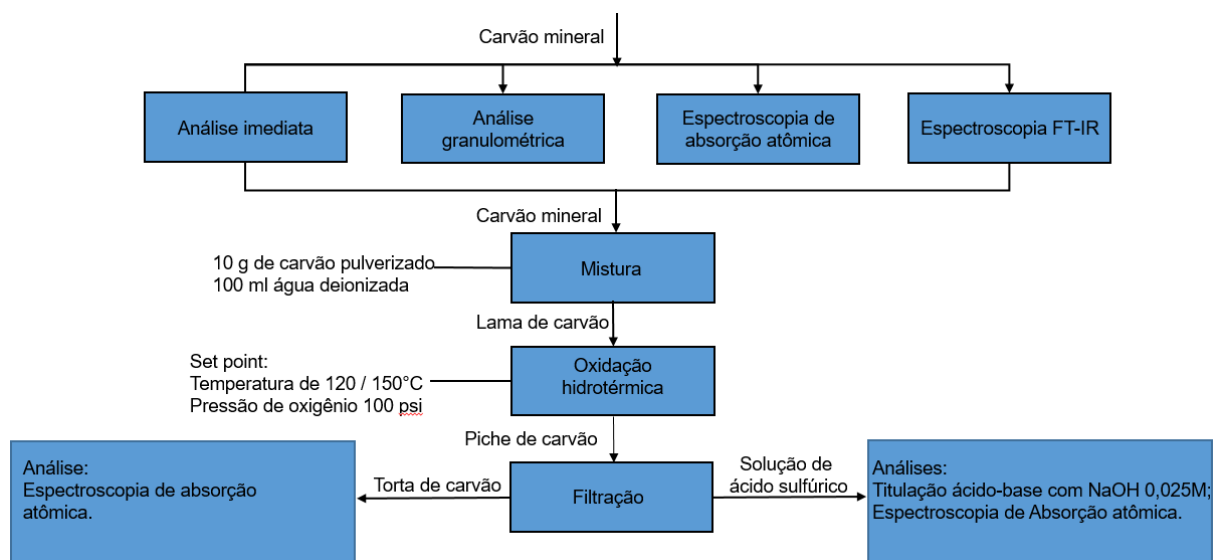
O método de titulação de neutralização é fundamentado na determinação do volume de uma solução conhecida denominada titulante, necessário para reagir quantitativamente com uma solução de concentração desconhecida, denominada como titulado. A concentração molar de um ácido em solução aquosa é determinada pelo gotejamento de uma solução básica de concentração conhecida na solução contendo o ácido (RUSSELL, 1994).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão mineral foi proveniente da jazida de Candiota-RS. Todos equipamentos necessários para realização desse trabalho estão localizados nos laboratórios de Engenharia Química, Física e Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC). Os reagentes, que foram utilizados padrões primários estão disponíveis na Unipampa, *campus* de Bagé.

A Figura 10 mostra os fluxos de reagentes e produtos e as operações propostas para execução deste trabalho e que são descritas nos itens que se seguem.

Figura 10 - Fluxograma das etapas metodológicas



Fonte: Autor (2023)

### 4.1 Caracterização do carvão mineral

#### 4.1.1 Análise imediata do carvão mineral

Baseando na metodologia utilizada por Fallavena *et al.* (2013), o carvão mineral foi submetido a moagem e a fração com granulometria < 250  $\mu\text{m}$ , foi inicialmente submetido ao seguinte ensaio de caracterização: análise imediata, para determinação da umidade total, teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo por diferença, seguindo as normas NBR 8293/1983, NBR 8289 DEZ/1983, NBR 8290 DEZ/1983 respectivamente.

A análise de umidade foi realizada em triplicata, em estufa, promovendo a evaporação da água presente no carvão mineral, até o mesmo atingir a massa constante. Foi adicionado 1g de carvão mineral em cada cadinho, alocados com uma camada inferior a 20 mm de altura e submetidos a estufa a 105°C por 24 horas.

A análise do teor de material volátil, baseia-se na determinação dos destilados voláteis do carvão mineral, que são liberados durante o aquecimento sob a ausência de oxigênio. O ensaio foi realizado em forno-mufla a 950°C, onde foram adicionados três cadinhos tampados, contendo 1g de carvão mineral, durante 7 minutos, sendo 2 minutos na entrada da mufla e 5 minutos no seu interior, com isso verificou-se a coloração escura do carvão mineral devido a atmosfera com ausência de oxigênio. Conforme observa-se na Figura 11.

Figura 11 - Verificação da quantidade de voláteis: A) Antes do aquecimento; B) após aquecimento

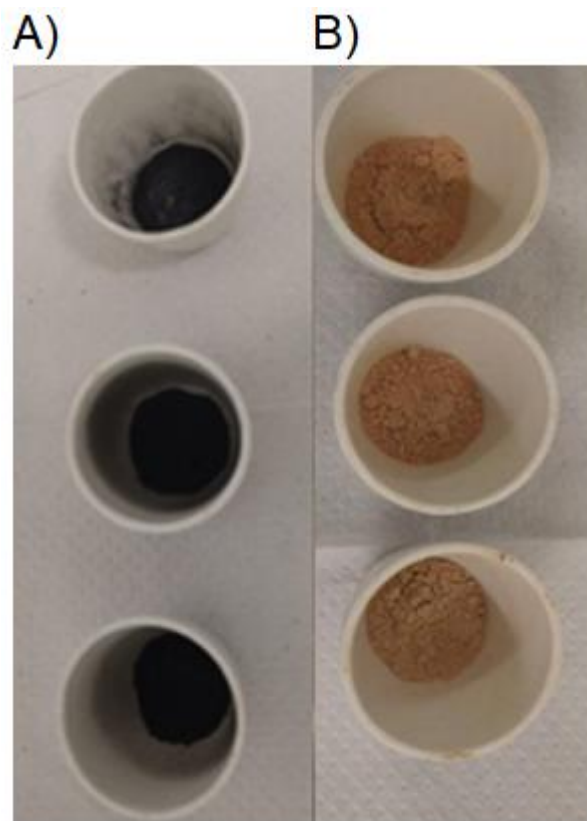


Fonte: Autor (2022)

A análise do teor de cinzas, baseia-se na determinação da massa do resíduo mineral, resultando da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos

inorgânicos da amostra em forno-mufla. Foram adicionados três cadinhos sem tampa contendo 1g de carvão mineral na mufla a 750°C durante 60 minutos, após esse período foi verificado a inexistência de queima incompleta, que é caracterizada por pontos pretos no carvão após a queima, demonstrado na Figura 12.

Figura 12 - Verificação da quantidade de cinzas: A) Antes do aquecimento; B) Depois do aquecimento



Fonte: Autor (2022)

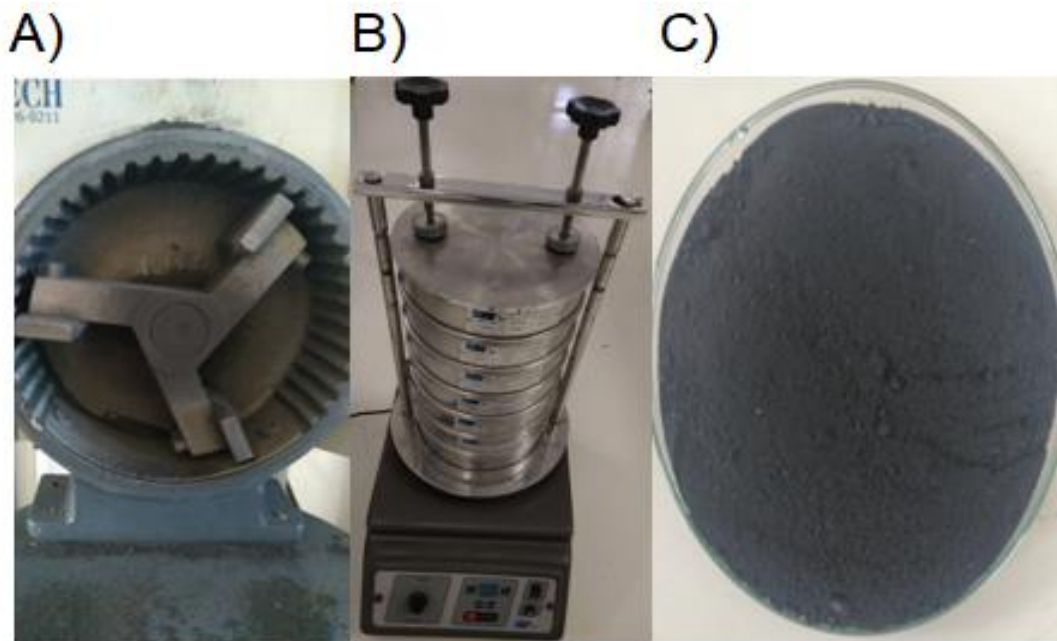
O percentual de carbono fixo foi determinado conforme recomenda a norma NBR 8299/1983, por diferença, a partir dos teores de cinza, material volátil e umidade.

#### 4.1.2 Análise granulométrica do carvão mineral

O carvão mineral bruto com granulometria > 50mm foi submetido à moagem a seco em moinho de martelos, conforme procedimento normatizado (NBR 8292 /1983), promovendo a diminuição das partículas e armazenado em recipiente fechado ao

abrigo da luz. Ademais, ensaio granulométrico por meio de peneiramento a seco, de acordo com o método utilizado por Morais *et al.* (2021). Como mostra-se na Figura 13.

Figura 13 - Ensaio de moagem e granulométrico: A) Moinho de martelos; B) Jogos de peneira; C) Carvão mineral pulverizado



Fonte: Autor (2022)

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorção atômica

A análise por absorção atômica foi usada na determinação do enxofre proveniente da pirita, de maneira indireta, a partir da determinação do ferro presente no carvão mineral (FALLAVENA *et al.*, 2013). Para isso, é necessária a realização da digestão da amostra, que seguiu a metodologia utilizada por Oliz *et al.* (2016), sendo assim, foi adicionado 50 mg de carvão mineral com granulometria  $< 250 \mu\text{m}$ , ao tubo digestor e adicionado 10 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% (m/m), sendo aquecido a  $145^\circ\text{C}$  e após 45 minutos, foram adicionado 2,5 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), totalizando 1 hora de digestão com sistema aberto. A curva de calibração foi feita com os padrões analíticos de ferro correspondentes a concentração de 1 a 5 ppm que foram preparados de maneira análoga com ferro reduzido em pó e ácido nítrico. As amostras e os padrões foram lidos no equipamento Pinaacle 900H. As etapas estão mostradas na Figura 14.

Figura 14 - Espectroscopia de absorção atômica: A) Carvão digerido; B) Padrões analíticos de ferro reduzido de 1 a 5 ppm; C) Equipamento Pinaacle 900H em funcionamento



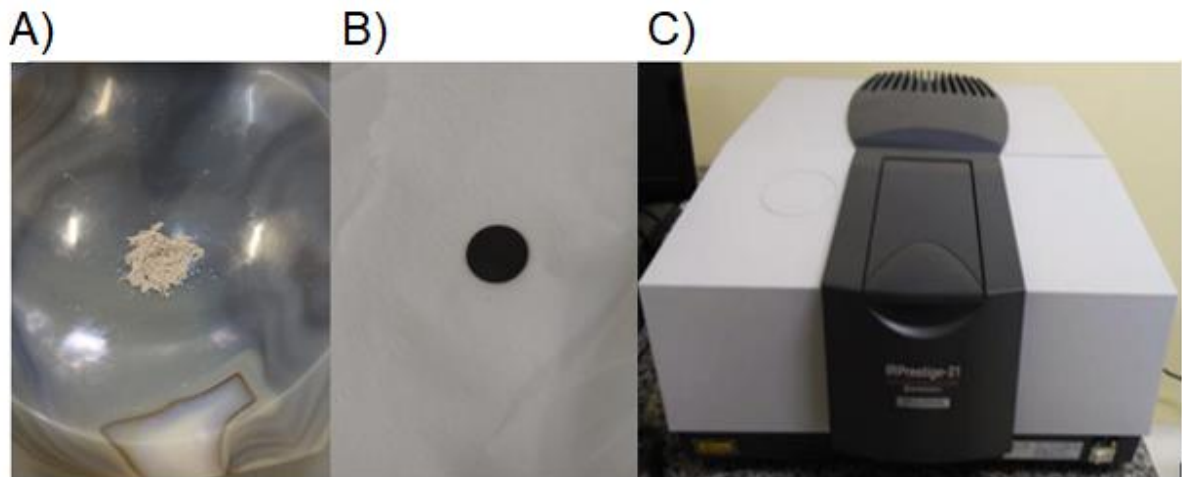
Fonte: Autor (2022)

#### 4.1.4 Espectroscopia de FT-IR

A análise de espectroscopia de FT-IR foi utilizada para detectar as diferentes formas de enxofre no carvão mineral, de acordo com Massaneiro (2019), a técnica possui melhores resultados para amostras sólidas. O equipamento utilizado foi do modelo IRPrestige-21, da marca Shimadzu, em modo transmissão (pastilha de KBr). A aquisição de dados foi tomada com 45 scans e  $1,0\text{ cm}^{-1}$  de resolução, permitindo a detecção de infravermelho na faixa espectral de operação de  $150\text{ cm}^{-1}$  a  $4600\text{ cm}^{-1}$ .

A pastilha foi fabricada com KBr P.A na proporção de 1% em massa. Com isso foram pesados 200 mg de KBr e 2 mg de carvão mineral pulverizado em uma balança analítica e macerado até a homogeneização em pistilo com o almofariz. Ainda o sólido foi introduzido dentro do conjunto de peças para fabricação da pastilha e submetido a uma pressão de 80 kN. Com isso, analisada no espectrômetro FT-IR. As etapas são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Etapas da análise: A) Moagem e homogeneização; B) Fabricação da pastilha; C) Equipamento IRPrestige-21 em funcionamento



Fonte: Autor (2022)

## 4.2 Preparo da lama de carvão mineral

A granulometria do carvão mineral foi baseada nos estudos de Anwar *et al.* (2020), relatando que ao diminuir a granulometria a reação de oxidação da pirita era favorecida e com isso a produção de  $H_2SO_4$  também. Com isso, foram testadas 2 granulometrias, sendo elas 330  $\mu m$  ou 89  $\mu m$ , sendo assim, 10 g de carvão mineral pulverizado, foram misturados à 100 mL água deionizada proveniente do deionizador mostrado na Figura 16. A lama de carvão formada foi introduzida ao reator (lixiviador), para oxidação hidrotérmica em alta pressão, detalhado o item 4.3. As quantidades de carvão mineral e água foram definidas com base na metodologia utilizada por Usto *et al.* (2021).

Figura 16 - Deionizador LUCADEMA



Fonte: Autor (2022)

### 4.3 Oxidação hidrotérmica da pirita do carvão mineral

A oxidação da pirita foi conduzida em um reator multifuncional de alta pressão e temperatura de aço inox da marca Parr série 4575/4576 HP/HT. Contando com vaso cilíndrico de capacidade 250 mL, podendo operar em condições máximas de temperatura e pressão de 450°C e 5.000 psi, respectivamente, onde foi adicionada a lama de carvão da etapa de mistura, podendo ser operado em batelada ou semi-batelada. O lixiviador, mostrado na Figura 17, é composto por (1) forno basculante, (2) uma manta isolante térmica de fibra de vidro, (3) um manômetro para altas pressões. Localizado no topo do reator (4) estão as válvulas de entrada de gás, de coleta de líquido, de alívio de pressão, o disco de ruptura, a entrada e saída de água para resfriamento, o poço de termopar, o acoplador do eixo de agitação ao motor, o sensor digital de pressão e a tubulação de saída do vaso. Uma tubulação flexível (5) existe para injeção do gás, um vaso de armazenamento de líquidos condensados (6), uma válvula de coleta de condensados (7), um trocador de calor por tubo (8), uma válvula de coleta de gases (9) e um controlador da marca Parr modelo 4848 *Reactor Controller* (10).

Figura 17 – Reator (lixiviador) multifuncional



Fonte: Autor (2022)

Os parâmetros de operação da oxidação hidrotérmica da pirita foram baseados no estudo de Usto *et al.* (2021), sendo assim, a reação foi realizada em duas temperaturas diferentes, sendo elas de 120°C ou 150°C, contando com uma agitação de 500 rpm e o tempo de reação de 4 horas, sendo operando no modo batelada, com alimentação inicial de oxigênio pressurizado de 100 psi.

#### **4.4 Filtração**

O piche de carvão mineral oriundo da etapa de lixiviação hidrotérmica oxidativa é filtrado com o objetivo de separar a fase sólida (torta de carvão) da fase líquida (solução de ácido sulfúrico). A torta de carvão, retida no papel filtro grau 1 é seca por 24 horas ao ar livre e ainda em estufa a 110°C por 24 horas. Já a fase líquida é direcionada para às análises descritas no item 4.6 (USTO *et al.*, 2021).

#### **4.5 Análises da fase sólida (torta de carvão mineral)**

##### **4.5.1 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)**

A torta de carvão mineral é digerida seguindo a metodologia de Oliz *et al.* (2016), descrita na sub-seção 4.1.3, de modo a quantificar o enxofre restante na fase sólida do processo por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica em modo chama.

#### **4.6 Análises da fase líquida (solução de ácido sulfúrico)**

##### **4.6.1 Titulometria de neutralização**

A titrimetria de neutralização foi realizada de acordo com o método descrito por Russell (1994), a partir do gotejamento de uma solução de NaOH 0,025M padronizada, na solução de ácido sulfúrico, na presença do indicador fenolftaleína. O ponto final da técnica é determinado pela mudança de cor da solução de incolor para rósea, e por meio de cálculos estequiométricos, foi realizada a quantificação de ácido sulfúrico presente. Essa é descrita na reação (9).



#### 4.6.2 Espectroscopia de absorção atômica

A fase líquida obtida após a filtração do piche do carvão foi submetida a espectroscopia de absorção atômica em modo chama (FAAS), para quantificação indireta de enxofre por meio da determinação do ferro, proveniente do dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) presente em solução, a curva de calibração do Fe, deve obedecer à lei de Lambert-Beer, isto é, na faixa de 1 a 5 ppm, onde a concentração de ferro varia linearmente com a sua absorbância (FALLAVAENA *et al.*, 2013).

#### 4.7 Cálculo da recuperação do enxofre na produção de ácido sulfúrico

Por meio da análise química quantitativa do enxofre, a eficiência da recuperação de enxofre foi determinada por meio da quantificação do enxofre presente na solução (fase líquida) e no carvão antes do processo de oxidação hidrotérmica, utilizando a Equação 1.

$$\eta (\%) = \left( \frac{E_{sol}}{E_{tot}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Na equação 1,  $\eta$  é o percentual de recuperação de enxofre,  $E_{sol}$  é a quantidade de enxofre pirítico presente na solução em (g) e  $E_{tot}$  a quantidade de enxofre pirítico total inicial em (g).

O rendimento do ácido sulfúrico foi calculado a partir da razão entre a massa de ácido sulfúrico produzida e a massa de pirita presente no carvão mineral utilizado, utilizando a equação 2.

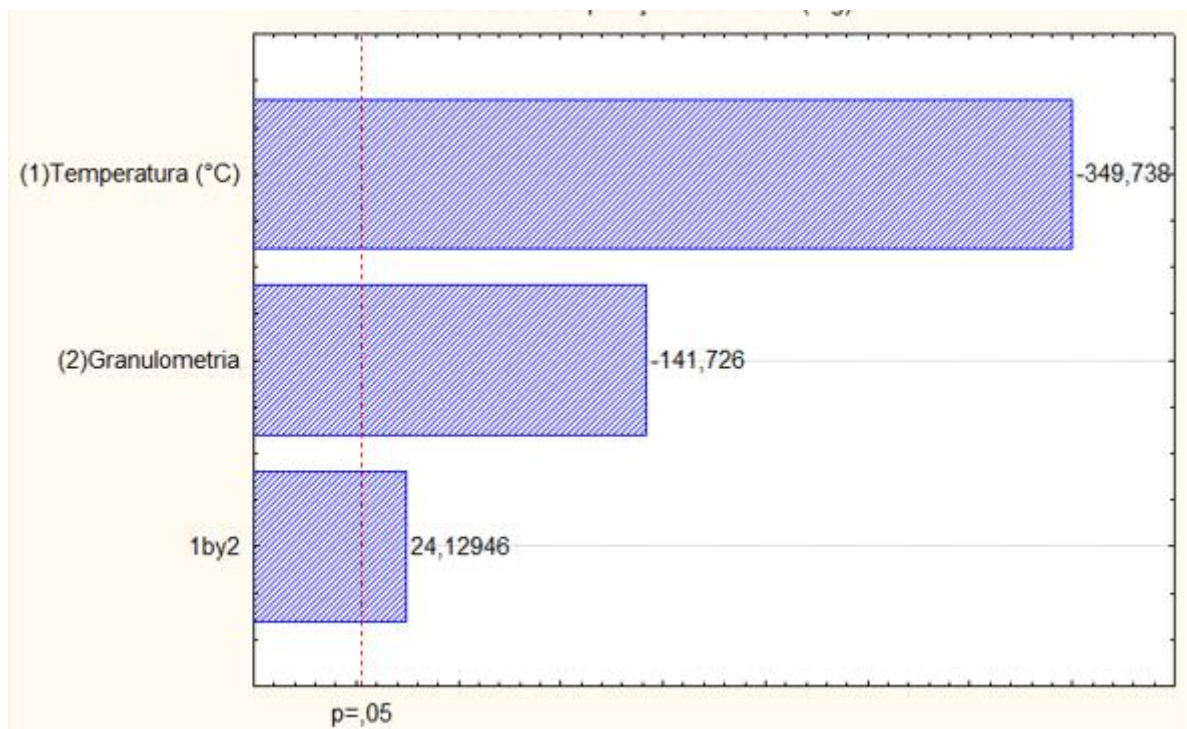
$$R (\%) = \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{FeS}_2}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Na equação 2,  $R$  é o rendimento percentual de produção de ácido sulfúrico,  $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  e  $m_{\text{FeS}_2}$ , são as massas de ácido sulfúrico produzido e a de pirita presente no carvão mineral utilizados em (g), respectivamente.

#### 4.8 Planejamento experimental

Partindo de um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com duplicata da medida, foram realizados os experimentos em função de 2 fatores, sendo eles a temperatura e granulometria, juntamente com 2 níveis, para temperatura de  $120^\circ\text{C}$  para nível inferior e  $150^\circ\text{C}$  para nível superior, assim como, para granulometria diâmetro médio de  $89\ \mu\text{m}$  para nível inferior e de  $330\ \mu\text{m}$  para nível superior, tendo como resposta a a produção de ácido sulfúrico. Com base no estudo destes fatores e níveis elaborou-se um diagrama de Pareto que se observa na Figura 18.

Figura 18 – Influência das variáveis independentes na produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Fonte: Autor (2023)

Com base na Figura 18 nota-se que adotando o grau de significância estatística de 5%, a temperatura foi a variável de maior significância, ou seja, maior influência sobre o processo e conseqüentemente à resposta, no entanto de maneira negativa em relação a produção de ácido sulfúrico. Sendo assim ao aumentar a temperatura do nível inferior ( $120^\circ\text{C}$ ) para o nível superior ( $150^\circ\text{C}$ ), resultando numa menor produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

De maneira análoga a granulometria apresentou significância em relação à resposta, à medida que aumenta a granulometria do nível inferior (89  $\mu\text{m}$ ) para o nível superior (330  $\mu\text{m}$ ), a produção de ácido sulfúrico é afetada negativamente.

A interação dos fatores temperatura e granulometria mostra-se significativa e favorável à produção de ácido sulfúrico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização física e química do carvão mineral

#### 5.1.1 Análise imediata

Os resultados desta análise podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise imediata do carvão mineral

	<b>Autor</b>	<b>Literatura</b>
<b>Teor de umidade (%)</b>	10	16
<b>Teor de cinza (%)</b>	53,11	52,7
<b>Teor de voláteis (%)</b>	19,68	21,2
<b>Teor de carbono fixo (%)</b>	27,21	26,1

Fonte: Autor (2022); Companhia Riograndense de mineração (2015)

Legenda: Valores em base seca (b.s.)

Os valores obtidos na Tabela 6 são característicos de carvões brasileiros, com alto teor de cinzas (53,11%) e baixo teor de carbono fixo (27,21%), sendo uma propriedade de carvões de baixo *rank*, estando de acordo com o grau de carbonificação do material estudado (KOEPSEL, 2001, KALKREUTH *et al.*, 2009).

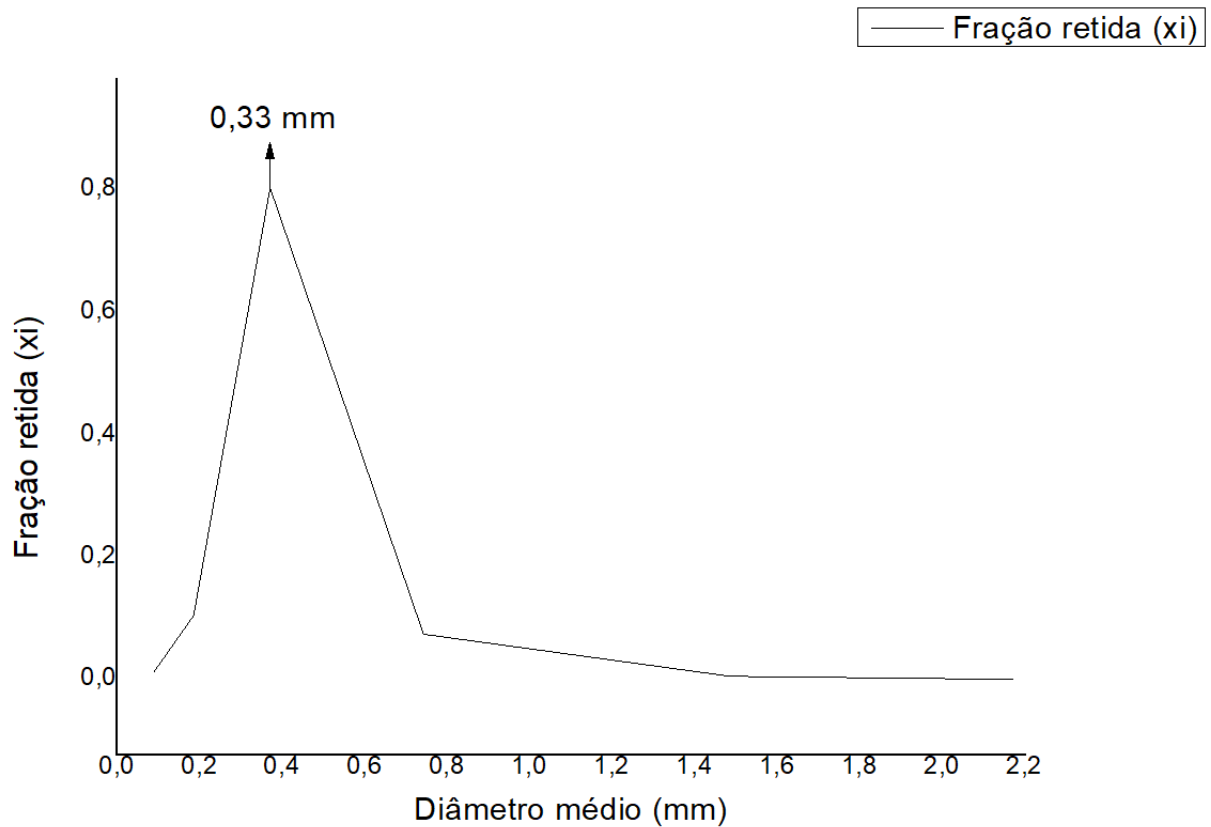
O teor de umidade de (10%) é um valor importante na classificação do carvão mineral, visto que, influencia no seu *rank* e no seu valor comercial, está água associa-se tanto a fase orgânica, quanto a inorgânica do carvão mineral (SÁNCHEZ *et al.*, 2002).

De acordo com Fallavena *et al.* (2013), o teor de voláteis está intimamente relacionada ao grau de carbonificação, e é um parâmetro importante para embasar os processos que este carvão será submetido, o teor de carbono fixo é uma das principais características de interesse em carvões que serão destinados a queima para geração de energia em termoelétricas. Sendo assim o carvão mineral com (27,21%) de carbono fixo não é favorável à combustão direta.

### 5.1.2 Análise granulométrica

O diâmetro predominante do carvão mineral pulverizado está na Figura 19.

Figura 19 - Análise granulométrica do carvão mineral



Fonte: Autor (2022)

O carvão mineral em sua grande maioria, após a operação de moagem está representado no diâmetro médio de 330  $\mu\text{m}$ , e por meio de um jogo de peneiras, classificou-se este carvão em 330  $\mu\text{m}$  e 89  $\mu\text{m}$ , visto que segundo Anwar *et al.* (2020) a produção de ácido sulfúrico é favorecida à medida que a granulometria diminui, visto que, a conversão de pirita para ácido sulfúrico requer um tempo menor de reação.

### 5.1.3 Espectroscopia de absorção atômica

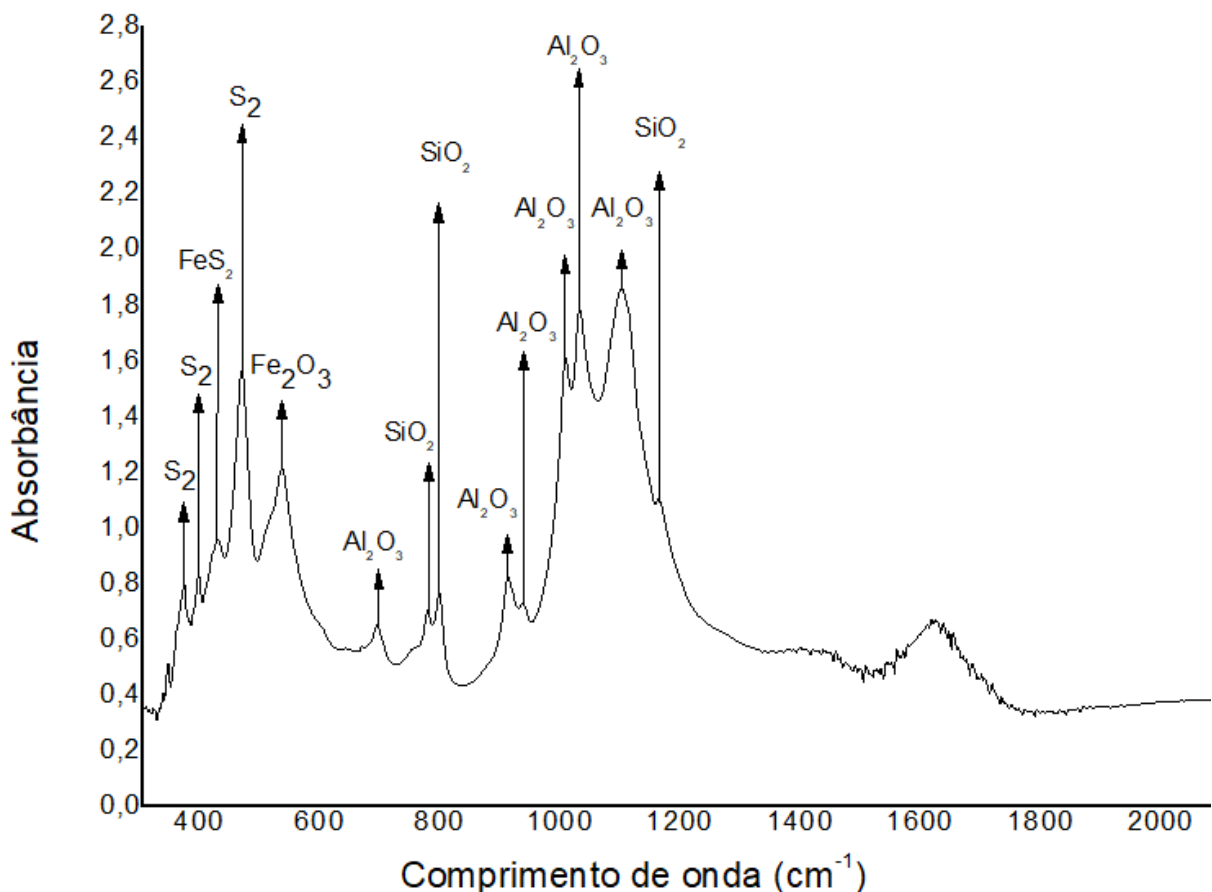
Os experimentos foram realizados em triplicata, obtendo em média o teor de 1,82 % de enxofre em 50 mg de carvão mineral, de acordo com Peuker e Fagundes (2006), o carvão das jazidas de Candiota – RS apresenta 1,5 % de enxofre em média,

porém esse valor varia para mais ou para menos, de acordo com o ponto de lavra da jazida. Conforme descreve Chou (2012), este carvão mineral possui classificação de médio teor de enxofre, por estar entre 1 e 2% e de alto teor de cinzas, não sendo indicado para queima direta para geração de energia.

#### 5.1.4 Espectroscopia de FT-IR

O carvão mineral antes do processo de oxidação hidrotérmica foi analisado por FT-IR para averiguar a presença de pirita, os resultados podem ser observados na Figura 20.

Figura 20 - Espectroscopia de FT-IR do carvão mineral



Fonte: Autor (2022)

Os picos de maior relevância para o estudo do carvão mineral foram apresentados entre 400  $\text{cm}^{-1}$  e 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos 373  $\text{cm}^{-1}$ , 400  $\text{cm}^{-1}$  e 466  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a alongamento S-S (MIDDYA *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2017).

Para os minerais presentes no carvão mineral destacam-se o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) com uma banda dupla entre 775-795  $\text{cm}^{-1}$  e 1160  $\text{cm}^{-1}$ , assim como, picos atribuídos

a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apresentados em  $690\text{ cm}^{-1}$ ,  $910\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ ,  $1005\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$ , para o dissulfeto de ferro, conhecido com pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o pico característico está presente em  $420\text{ cm}^{-1}$ , ainda existe um pico em  $533\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibração Si-O (HERNÁNDEZ-CALDERON, 1982; SAIKIA; BORUAH; GOGOI, 2007).

## 5.2 Recuperação de enxofre pirítico e produção de ácido sulfúrico

A partir dos dados obtidos nas análises das sub-seções 4.6.2 e 4.1.3, para quantificação de enxofre pirítico na solução de ácido sulfúrico e no carvão mineral, respectivamente e a equação 1 presente na seção 4.7, determinou-se a eficiência recuperação percentual de enxofre por meio da oxidação hidrotérmica ( $\eta$ ), conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Eficiência de recuperação de enxofre

Condições operacionais	Recuperação média de enxofre pirítico
150 °C / 330 $\mu\text{m}$	38 %
150 °C / 89 $\mu\text{m}$	49,77 %
120 °C / 330 $\mu\text{m}$	70 %
120 °C / 89 $\mu\text{m}$	86 %

Fonte: Autor (2023)

Os resultados de recuperação de enxofre pirítico por lixiviação hidrotérmica, de modo geral, mostra-se satisfatórios, alcançando teor percentual de recuperação de até 86% de enxofre pirítico nas condições operacionais estudadas. De acordo com Shein *et al.* (2021), a lixiviação possui rendimento de recuperação entre 42 - 58 % de enxofre total e superior a 99% do enxofre pirítico.

Segundo Wheelock (1981) e Ahmad *et al.* (2019), a menor dessulfurização em função do aumento da temperatura está relacionada a menor solubilidade do oxigênio na reação em altas temperaturas ( $>120\text{ °C}$ ), visto que, para Joshi (1983) a reação de oxidação da pirita à ácido sulfúrico é intrínseca ao contato entre o oxigênio da solução e a pirita presente no carvão mineral. Esta influência foi evidenciada neste trabalho pela grande variação negativa da recuperação de enxofre pirítico na temperatura de  $150\text{°C}$ , quando comparada a temperatura de  $120\text{°C}$ .

Segundo Joshi (1983), em seus estudos, foi observado que ao diminuir a granulometria o tempo de oxidação da pirita diminuía, devido ao maior contato entre a pirita e o oxigênio, assim como para Anwar *et al.* (2020), que ao lixiviar carvão mineral com hidróxido de sódio observou o mesmo fenômeno, concluindo que a taxa de reação era inversamente proporcional ao tamanho da partícula de carvão. Neste trabalho o comportamento foi análogo aos resultados obtidos pelos autores citados, com isso, o maior diâmetro de estudo de 330  $\mu\text{m}$  obteve menor recuperação de enxofre, quando comparado ao menor diâmetro de 89  $\mu\text{m}$ .

A quantificação do rendimento de produção de ácido sulfúrico (R), foi calculado por meio da quantificação de pirita existente no carvão mineral, por absorção atômica do ferro e da estequiometria da reação 1 (R1), quantificando a quantidade de pirita presente em 10 g de carvão mineral pulverizado alimentado como descreve a sub-seção 4.2, juntamente com a titrimetria de neutralização da fase líquida descrita na sub-seção 4.6.1, utilizando a equação 2 descrita na seção 4.7, os valores de rendimento estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Rendimento de produção de ácido sulfúrico

<b>Condições operacionais</b>	<b>Produção de ácido sulfúrico</b>
<b>150 °C / 330 <math>\mu\text{m}</math></b>	18 %
<b>150 °C / 89 <math>\mu\text{m}</math></b>	36%
<b>120 °C / 330 <math>\mu\text{m}</math></b>	54%
<b>120 °C / 89 <math>\mu\text{m}</math></b>	64,9 %

Fonte: Autor (2023)

Já para Usto *et al.* (2021), por meio estequiometria de reação o rendimento mássico (m/m) de produção de ácido sulfúrico por massa de pirita presente no carvão mineral adicionado é de aproximadamente 60%, por meio da oxidação hidrotérmica, em seus estudos e de colaboradores, é possível concluir que, esse rendimento é diretamente afetado pelo tempo de reação entre o oxigênio e a pirita, a pressão parcial de oxigênio da solução, velocidade de agitação e de maneira predominante pela temperatura de operação. A influência da temperatura e granulometria é amplamente discutida na literatura como fatores determinantes na oxidação da pirita à ácido sulfúrico.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização do trabalho presente, tanto os métodos qualitativos, quanto quantitativos de análises utilizados para sua elaboração, mostram um potencial positivo na recuperação de enxofre do carvão mineral por meio da oxidação hidrotérmica, visto que, existem diversas pesquisas acerca da melhor utilização do carvão mineral, sempre visando utilizar essa matéria prima em diferentes áreas e da melhor forma possível, gerando menos resíduos e gases do efeito estufa, que em boa parte são formados a partir do enxofre, como os gases  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e o  $\text{H}_2\text{S}$ .

Os carvões brasileiros possuem classificação de pobre a medianos quando em relação ao *rank*, esta característica foi evidenciada pela análise imediata do mesmo, no entanto devido às grandes reservas, mostra-se uma matéria prima promissora para os próximos anos, sendo assim, a técnica de oxidação hidrotérmica remove grandes quantidades de enxofre, principalmente de origem pirítica e mostra-se com grande potencial para o futuro.

Foi possível realizar a oxidação hidrotérmica de maneira satisfatória em um reator Parr de alta pressão e temperatura, gerando o piche, sendo ele o produto da reação do carvão mineral e água, neste produto quantificou-se de maneira separada o enxofre transferido a fase líquida e a fase sólida da reação, por meio da espectroscopia de absorção atômica em modo chama, e partindo desses dados, conclui-se que o procedimento realizado remove quantidades significativas do enxofre do carvão mineral, este enxofre podendo ser utilizado para produção de outros produtos de valor agregado.

Como conclusão do presente trabalho, mostrou-se o potencial de recuperação do enxofre pirítico existente no carvão mineral, gerando uma utilização mais limpa para o mesmo, ainda estão sendo desenvolvidas tecnologias remoção de enxofre de matrizes sólidas e a utilização de técnicas associadas evidencia-se positiva para os anos vindouros, aumentando a eficiência de recuperação do enxofre, ou seja, dando uma utilização mais limpa para o mesmo.

## 7 PROPOSTAS FUTURAS

Com base nos resultados obtidos revela-se uma fonte importante de enxofre pouco explorada, porém de grande potencial devido às grandes reservas de carvão mineral existentes no país. A partir disso uma das formas de otimizar a oxidação da pirita presente no carvão mineral à ácido sulfúrico, que é uma importante matéria-prima, seria a utilização do carvão mineral ROM, antes da etapa de separação gravimétrica, onde os grânulos de pirita são separados do carvão.

Existe a possibilidade da utilização da ganga, que é um resíduo proveniente do beneficiamento do carvão mineral, a ganga tornou-se o principal resíduo industrial e possui maior quantidade de enxofre que o carvão mineral beneficiado.

Outro fator relevante seria a realização de um planejamento experimental com maior número de fatores e níveis, possibilitando uma otimização, com intuito de investigar outras possíveis variáveis que influenciam de maneira significativa o processo.

Ademais a utilização de um reator pressurizado com injeção contínua de oxigênio facilitando o contato do oxigênio com a solução de carvão mineral e água, facilitando a oxidação da pirita à ácido sulfúrico.

## REFERÊNCIAS

Alvarenga, E. D.; Silva, L. G.; Silva, J. M.; Jardim, J. C.; O comportamento do enxofre dos carvões durante a coqueificação e as alternativas de dessulfuração. **II Seminário Interno de Redução - Açominas**, p. 11; 1988.

Análises, notícias e reportagens sobre o agronegócio. **Inspere Agro Global**, 2022. Disponível em: <https://www.insper.edu.br/wp-content/uploads/2022/03/newsletter-agroglobal-2ed.html>. Acesso em: 1 mai 2022.

ANWAR, Fraz *et al.* Desulfurization and optimization of low-grade local coal by sequential KOH and HCl treatment. **Journal of Sulfur Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 44-56, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17415993.2019.1662907>. Acesso em: 28 jun 2022.

AYHAN, F. D. Desulfurization and de-ashing of a mixture of subbituminous coal and gangue minerals by selective oil agglomeration. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 26, n. 4, p. 203-207, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03402539>. Acesso em: 13 jul 2022.

BAILEY, L. K.; PETERS, E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 15, n. 4, p. 333-344, 1976. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/000844376795050462>. Acesso em: 22 jun 2022.

BARUAH, BP; KHARÉ, Puja. Dessulfurização de carvões indianos oxidados com extração por solvente e tratamento alcalino. **Energia e Combustíveis**, v. 21, n. 4, pág. 2156-2164, 2007. Disponível em: <https://doi-org.ez96.periodicos.capes.gov.br/10.1021/ef070087a>. Acesso em: 12 jun 2022.

BRAGA JUNIOR, Benedito PF *et al.* Introdução à engenharia ambiental. In: **Introdução à engenharia ambiental**. 2005. p. xi, 305-xi, 305.

Branco da CCSA. Artigo em congresso (trabalho completo). 3º CBCM - **Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, Gramado, 2011, 10p.

BRANCO, Pércio. Carvão mineral. **Serviço Geológico do Brasil - CPRM**, 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em: 30 de mai. 2022.

BURT, R. O. **Gravity Concentration Technology**. Amsterdam:Elsevier, 1984.

BUSTIN, RM.; CAMERON, A.R.; GIREVE, D.A.; KALKREUTH, W.D 1983. **Coal petrology: its principles, methods, and applications**. Victoria, British Columbia: Geological Association of Canada, 3, 248p.

CAI, Feng *et al.* Estudo sobre oligoelementos em ganga na área de mineração de Huainan. **Mei T'an Hsueh Pao (Journal of China Coal Society)**, v. 33, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2008.08.010>. Acesso em 15 jul 2022.

Cano T.M. 2009. Mineração de Energia – Carvão Mineral. In: Rodrigues A.F.S. (coord.). **Economia Mineral do Brasil**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Brasília, p. 51-69. Disponível em: [http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/minerais-energeticos/#Cano\\_2009](http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/minerais-energeticos/#Cano_2009). Acesso em 10 jun 2022.

CANO, T. Carvão mineral ilustrado.pdf. **Governo Brasileiro**, p. 51–69, 2010. 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: 10 jul 2022. .

CAO, Zhao *et al.* Efeito da condição de calcinação na microestrutura e atividade pozolânica de ganga de carvão calcinado. **International Journal of Mineral Processing**, v. 146, p. 23-28, 2016. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.11.008>. Acesso em: 25 jul 2022.

CHENG, Terry C.; DEMOPOULOS, George P. Hydrolysis of ferric sulfate in the presence of zinc sulfate at 200 C: precipitation kinetics and product characterization. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 20, p. 6299-6308, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie030711g>. Acesso em: 4 ago 2022.

CHIRIȚĂ, Paul; SCHLEGEL, Michel L. Pyrite oxidation in air-equilibrated solutions: An electrochemical study. **Chemical Geology**, v. 470, p. 67-74, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.08.023>. Acesso em: 19 jun 2022.

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%3Di> hub. Acesso em: 25 abr. 2021.

CHUANG, K.-C. *et al.* Pyrite desulfurization by wet oxidation in alkaline solutions. **Chemical Engineering Communications**, v. 7, n. 1-3, p. 79-94, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986448008912550>. Acesso em: 28 jun 2022.

CLIFFORD, C. Burgess; 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: Direct liquefaction (DCL) processes and technology for coal and biomass conversion - ScienceDirect. Acesso em: 15 mai 2022.

CUTRUNEO, César MNL *et al.* Um estudo mineralógico e geoquímico de três rejeitos brasileiros de limpeza de carvão: demonstração de aplicações de feixe de elétrons. **International Journal of Coal Geology**, v. 130, p. 33-52, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.05.009>. Acesso em 20 jul 2022.

DANIELI, C. **Potencial Adsorptivo para Metais de Carvões Minerai s do Rio Grande do Sul**. 2008.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília – DF, p.577-590, 2009.

DO AMARAL FILHO, J. R. *et al.* Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347–353, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rem/a/YPwxxRNWKZ7YFYRXKwHZ8L/?lang=pt>. Acesso em: 15 jun 2022.

DOS SANTOS, Egon Campos. Mecanismo de oxidação da pirita: uma abordagem através de cálculos DFT. 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-A7EJAD>. Acesso em: 1 jul 2022.

FALLAVENA, Vera LV *et al.* Caracterização detalhada de material de referência certificado de carvão brasileiro. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 859-864, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000600020>. Acesso em: 2 jul 2022.

FERNANDES, I.D; MERGEL, N.M.D; e SÁNCHEZ, J.C. Amostragem e caracterização físico química. In: TEIXEIRA, Elba Calessio. **Meio Ambiente e Carvão, Impactos da Exploração e Utilização**; FEPA, Porto Alegre, 2002.

Ferreira, J.A.F., 1976. Estudo do grau de evolução dos carvões do Rio Grande do Sul. **Congresso Brasileiro de Geologia 29, Ouro Preto, MG, Anais**, vol. 2, pp. 273 – 282.

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. 2022.

FONSECA, D. S.; BACIC, I. R. **Enxofre (Relatório)**. n. 61, p. 577–590, 2012.

GILDO, A. S. C. A., AZAMBUJA, R. S. L., LINS, F. A. F. **Agrominerais/Enxofre**. In: A. B. LUZ & F. F. LINS (Eds.): Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM, p. 127-139, 2005. HANSEN.

GONDIM, P. C. A. *et al.* Caracterização da Barita para Uso em Massa Cerâmica de Blocos de Vedação. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 5, p. 35–38, 2008.

GONG, Chenchen *et al.* Atividade e estrutura da ganga de carvão calcinado. **Jornal da Universidade de Tecnologia de Wuhan-Mater. Sci. Ed.**, v. 22, n. 4, pág. 749-753, 2007. Disponível em: <https://link-springer-com.ez96.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11595-006-4749-8>. Acesso em: 20 jul 2022.

GuiaPPTtransparentes. **UFRGS**, 2017. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minimicro/GuiaPPTtransparentes.pdf>. Acesso em: 05 jun de 2022.

HERNÁNDEZ-CALDERON, ISAAC; GONZALÉS-HERNÁNDEZ, JESÚS; LUENGO, CARLOS A. Espectroscopia no infravermelho de carvões minerais naturais e tratados termicamente. **Revista Brasileira de Física**, v. 12, n. 1, p. 161-188, 1982. Disponível em: <https://www.sbfisica.org.br/bjp/download/v12/v12a11.pdf>. Acesso em: 20 jan 2023.

HURLBUT, Cornelius S.; Klein, Cornelis, 1985, **Manual de Mineralogia**, 20th ed., John Wiley and Sons, New York, p 285-286.

IEA. Key World Energy Statistics. **International Energy Agency**. Paris, 2014. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics2014.html>. Acesso em: 19 jul 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Coal**. 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>. Acesso em: 12 jul 2022.

JUNIOR J. A. C. & LACAVALA P. T.; **Emissões em Processos de Combustão**, São Paulo, Editora UNESP, 2003. Disponível em: [www.dominiopublico.gov.br](http://www.dominiopublico.gov.br). Acesso em: 25 abr 2022.

KALKREUTH, W; Levandowski, J. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology** v. 77, p. 269-281, 2009.

KOEPSEL, Jean. **Redução Direta do Monóxido de Nitrogênio com coque**. Florianópolis 2001 64p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

KONTOPOULOS, A. **Acid mine drainage control**. 1998.

KRUG, J. F.; NÓBREGA, J. A.; DE OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica. **Espectrometria de Absorção Atômica**, p. 40, 2004. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 3 jul 2022.

LEVANDOWSKI, Janaina Hugo. Características petrográficas e geoquímicas das camadas de carvão do poço CBM 001-CL-RS, jazida Chico Lomã, e sua relação com o coalbed methane associado. 2013. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/75653>. Acesso em: 5 mai 2022.

LIN, L.; KHANG, S. J.; KEENER, T. C. Coal desulfurization by mild pyrolysis in a dual-auger coal feeder. **Fuel Processing Technology**, v. 53, n. 1-2, p. 15-29, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00008-8). Acesso em: 22 jun 2022.

LIU, Kaicheng *et al.* Desulphurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 183-188, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.005>. Acesso em: 13 jun 2022.

LIU, S. *et al.* Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 213–217, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.061>. Acesso em 10 mai 2022.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; **Tratamento de Minérios** – 5ª Edição, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/476>. Acesso em: 10 jun 2022.

MARCOS NUNES COSMO, B. *et al.* Carvão mineral. Revista Agronomia Brasileira, v. 4, n. 1, p. 1–10, 2020. Disponível em: doi: 10.29372/rab202001. Acesso em: 1 jul 2022.

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.. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/riui/4623>. Acesso em: 2 jul 2022.

MIDDYA, Somnath *et al.* Synthesis of nanocrystalline FeS<sub>2</sub> with increased band gap for solar energy harvesting. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 8, p. 770-775, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.01.005>. Acesso em: 10 jan 2023.

MKETO, Nomvano; NOMNGONGO, Philiswa Nosizo; NGILA, Jane Catherine. Rapid total sulphur reduction in coal samples using various dilute alkaline leaching reagents under microwave heating: preventing sulphur emissions during coal processing. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19852-19858, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11356-017-9632-y.pdf>. Acesso em: 23 jul 2022.

MME - MINISTÉRIO MINAS ENERGIA. BRASIL. 2006. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 23 jul 2022.

MORAIS, Amanda Luiza. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. **Journal of Exact Sciences – JES**, Coronel Fabriciano, 10 de mar. de 2021. Disponível em: [https://www.mastereditora.com.br/periodico/20210311\\_094515.pdf](https://www.mastereditora.com.br/periodico/20210311_094515.pdf). Acesso em: 2 jul 2022.

MUKHERJEE, Samit; BORTHAKUR, Prakash Chandra. Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur☆. **Fuel**, v. 82, n. 7, p. 783-788, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00360-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00360-5). Acesso em: 21 jun 2022.

MULLER, A. A. *et al.* Perfil analítico do carvão. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. Porto Alegre. **Boletim**, v. 6, 1987.

MURRITO, Anggoro Tri; HIRAJIMA, Tsuyoshi; SASAKI, Keiko. Alkaline hydrothermal de-ashing and desulfurization of low quality coal and its application to hydrogen-rich gas generation. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 762-769, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.001>. Acesso em: 21 jun 2022.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. 5. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997. 387 p.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. **Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina**. CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2., 2002 – Belo Horizonte, **Anais**.

NBR 8292; Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Rio de Janeiro, 1983.

NBR 8293; Carvão Mineral Determinação de Umidade, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Rio de Janeiro, 1983.

NBR 8289; Carvão Mineral Determinação do Teor de Cinzas, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Rio de Janeiro, 1983

NBR 8290; Carvão Mineral Determinação do Teor de Matérias Voláteis, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Rio de Janeiro, 1983.

NORDSTROM; JENNE; BALL. Redox Equilibria of Iron in Acid Mine Waters. In: (Ed.). Chemical Modeling in Aqueous Systems: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v.93, 1979. cap. 3, p.51-79. (ACS Symposium Series).

NOWAK, MICHAEL A. *et al.* Decomposition of coal model compounds during simulated chemical coal cleaning with molten hydroxides. **Coal Preparation**, v. 7, n. 1-2, p. 29-36, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07349348908960539>. Acesso em: 13 jun 2022.

OLIZ, Camila M. *et al.* Determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica em amostras de carvão mineral e cinzas utilizando metodologia de superfície de resposta. **Química Nova**, v. 39, p. 936-943, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160120>. Acesso em: 18 out 2022.

PACHECO, E. T. **Estudo do beneficiamento a seco do carvão da Mina de Candiota-RS**. 2008. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2008.

PEDROLO, C. **Enxofre**. 2014. Disponível em: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/enxofre/>. Acesso em: 07 mai 2022.

PEIXOTO, A.; FERREIRA, D.; MATTOS, I. Catálogo de Minerais do Laboratório de Mineralogia. **Universidade Federal do Ceará**, p. 1–80, 2016.

PEIXOTO, E. M. A. **Elemento químico: enxofre. Química Nova na Escola**, n. 16, p. 51, 2002. Disponível em: [http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16\\_A12.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16_A12.pdf). Acesso em: 14 mai. 2022.

PETERSON, M. **Produção de sulfato Ferroso a Partir da pirita: Desenvolvimento Sustentável**. Tese de Doutorado, Florianópolis SC, Universidade Federal de Santa Catarina. 127p, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91664>. Acesso em: 21 jun 2022.

PETROBRAS. **Aspectos técnicos e econômicos**. 2017. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-e-audiencia-publica/2017/arquivos-consultas-e-audiencias-publicas-2017/cp-16-2017/petrobras-xisto\\_audiencia\\_anp.pdf/view](https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-e-audiencia-publica/2017/arquivos-consultas-e-audiencias-publicas-2017/cp-16-2017/petrobras-xisto_audiencia_anp.pdf/view). Acesso em: 2 mai 2022.

PINETOWN, Kaydy Lavern; WARD, Colin R.; VAN DER WESTHUIZEN, W. A. Quantitative evaluation of minerals in coal deposits in the Witbank and Highveld Coalfields, and the potential impact on acid mine drainage. **International Journal of Coal Geology**, v. 70, n. 1-3, p. 166-183, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.02.013>. Acesso em: 4 jul 2022.

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 mai 2022.

Principais indicadores do setor de fertilizantes. ANDA- **Associação Nacional para Difusão de Adubos**, 2019. Disponível em: [https://anda.org.br/wp-content/uploads/2020/05/Principais\\_Indicadores\\_2019-1.pdf](https://anda.org.br/wp-content/uploads/2020/05/Principais_Indicadores_2019-1.pdf). Acesso em: 10 jun 2022.

QUEROL, Xavier *et al.* Caracterização ambiental de bancos de ganga de carvão queimado em Yangquan, província de Shanxi, China. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, n. 2, pág. 93-104, 2008. Disponível em: [10.1016/j.coal.2008.04.003](https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.003). Acesso em: 15 abr 2022.

**RUSSEL, John B. Química geral.** Tradução: Márcia Guekezian e colaboradores, 1994.

SAE-PR. **Produção nacional de fertilizantes: Estudo estratégico.** p. 26, 2020. Disponível em: [https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae\\_publicacao\\_fertilizantes\\_v10.pdf](https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf). Acesso em: 3 jun 2022.

SAIKIA, Binoy K.; BORUAH, R. K<sup>†</sup>; GOGOI, P. K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. **Journal of Earth System Science**, v. 116, n. 6, p. 575-579, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12040-007-0052-0>. Acesso em: 10 jun 2022.

SAIKIA, Binoy K.; KHOOND, Kakoli; BARUAH, Bimala P. Extractive de-sulfurization and de-ashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids. **Energy conversion and management**, v. 81, p. 298-305, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.043>. Acesso em: 13 jun 2022.

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

Sampaio, C. H. e Tavares, L. M. M. (2005). **Beneficiamento Gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade**, UFRGS Editora, P. 603. Porto Alegre.

SAMPAIO, C. H. *et al.* Coal beneficiation of Candiota mine by dry jigging. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 198–202, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.004>. Acesso em: 5 jul 2022.

SÁNCHEZ, Josete C.D.; Fernandes, I.D. ; Mergel, N.M.D. **Meio Ambiente e Carvão – Impactos da exploração e utilização.** In: Capítulo 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, 2002. p.175-210.

SANTANA, E.R.R. **Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira.** Porto Alegre. 2002. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

SANTOS, Adrielle R. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MdHqr8MxycSDZx6qN5jccCx/?lang=pt>. Acesso em: 3 jun 2022.

Schumann, Walter. **Rochas e Minerais.** Tradução: Rui Franco Ribeiro e Mario Del Rey. Editora: Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro/RJ, 1985.

SHAHRAKI, S.; KARAMOOZIAN, M.; AZIZI, A. Desulfurization of coal by HNO<sub>3</sub> leaching: Optimization of influential factors using Box-Behnken design. **Journal of Mining and Environment**, v. 9, n. 3, p. 657-665, 2018.

SHEN, Shaobo *et al.* Effective removal of sulfur from high-sulfur coal prior to use by dry chlorination at low temperature. **Journal of hazardous materials**, v. 217, p. 116-122, 2012. Disponível em: [doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.001). Acesso em: 22 jun 2022.

SHEN, Y. *et al.* Speciation and thermal transformation of sulfur forms in high-sulfur coal and its utilization in coal-blending coking process: A review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 70–82, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.04.007>. Acesso em: 12 mai 2022.

SHI, Zhiwei *et al.* Effect of hydrothermal treatment on structure and liquefaction behavior of Baiyinhua

coal. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 648-654, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.017>. Acesso em: 21 jun 2022.

SILVA, GLR. **Utilização de moinha de biorredutor e pneu inservível na produção de coque metalúrgico**. 2016. 188 f. 2016. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-REDEMAT (Rede Temática em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

SILVA, M. B.; KALKREUTH, W. Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil - Implication for coal facies interpretations and coal rank. **International Journal of Coal Geology**, v. 64, n. 3–4, p. 217–238, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.04.003>. Acesso em: 15 mai 2022.

SOUZA, Rafael. **Espectromeria no UV-Vis**. 8 p. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012. Disponível em: <https://docplayer.com.br/7107899-Analitica-v-2s-2012-aula-4-10-12-12-espectroscopia-prof-rafael-sousa-notas-de-aula-www-ufjf-br-baccan.html>. Acesso em 2 jul 2022.

STACH, E.; TAYLOR, G. H.; MACKOWSKY, M. –TH.; CHANDRA, D.; TEICHMULLER, M.; TEICHMULLER, R. **textbook of coal petrology**. 3<sup>rd</sup> revised and enlarged edition. Berlin, Stuttgart: Gebruder Borntraeger. 535p, 1982.

STRAATEN, Peter van. **Agrogeology: the use of rocks for crops**. Ontario, CA: Enviroquest, 2007.

SUFFERT, T. Carvão Nos Estados Do Rio Grande Do Sul e Santa Catarina. **Informe de Recursos Minerais**, p. 40, 1997.

TAI, C. Y.; GRAVES, G. V.; WHEELLOCK, Thomas. Desulfurizing coal with alkaline solutions containing dissolved oxygen. 1977. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/7050657>. Acesso em: 22 jun 2022.

TOZAWA, K.; SASAKI, K. Effect of coexisting sulphates on precipitation of ferric oxide from ferric sulphate solutions at elevated temperatures. **Iron Control in Hydrometallurgy**, p. 454-476, 1986.

UNIDO, IFDC. **Fertilizer Manual**. 1<sup>a</sup> Ed. Canada, 615p., 1979.

USTO, Muhammad Azam *et al.* Desulfurization of thar lignite by oxidative alkali leaching under pressure. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, p. 1-21, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19392699.2021.1965589>. Acesso em: 21 jun 2022.

VIEIRA, Mariana Antunes *et al.* **Amostragem em suspensão de sedimentos, carvões e cinzas para a determinação de As e Sn por HG-GF AAS com retenção no tubo de grafite recoberto com modificador permanente**. 2003. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/85016>. Acesso em: 3 jul 2022.

WANG, Zhicai *et al.* Study on the hydrothermal treatment of Shenhua coal. **Fuel**, v. 87, n. 4-5, p. 527-533, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.017>. Acesso em: 21 jun 2022.

WEILER, J. Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC. p. 1–106, 2016.

ZHANG, Pengqi *et al.* Desulfurization of High Sulfur Coal Leached with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaOH by Microwave Irradiation. In: **Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies**. Springer, Cham, 2017. p. 259-269.

ZHOU, C. *et al.* Improving recovery efficiency for pyrite from high sulfur gangue by collaborating vibration energy in fluidized bed. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 55, n. 1, p. 70–81, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5277/ppmp18110>. Acesso em: 15 mai 2022.

ZHOU, C. *et al.* Thermochemical and trace element behavior of coal gangue, agricultural biomass and their blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 243–251, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.076>. Acesso em: 10 jul 2022.

ZHOU, Lei; LIU, Jing; DONG, Faqin. Spectroscopic study on biological mackinawite (FeS) synthesized by ferric reducing bacteria (FRB) and sulfate reducing bacteria (SRB): Implications for in-situ remediation of acid mine drainage. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 173, p. 544-548, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.053>. Acesso em: 5 jan 2022.