

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

THAMIRIS BIAVA UGGIONI

**OBTENÇÃO DE BISSULFITOS DE SÓDIO A PARTIR DO CONCENTRADO
PIRITOSO PROVENIENTE DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

CRICIÚMA

2016

THAMIRIS BIAVA UGGIONI

**OBTENÇÃO DE BISSULFITOS DE SÓDIO A PARTIR DO CONCENTRADO
PIRITOSO PROVENIENTE DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Engenheira Química no curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Prof. Esp. Luiz Rodeval Alexandre

CRICIÚMA
2016

THAMIRIS BIAVA UGGIONI

**OBTENÇÃO DE BISSULFITOS DE SÓDIO A PARTIR DO CONCENTRADO
PIRITOSO PROVENIENTE DO BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenharia Química, no Curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em Valoração de Resíduos.

Criciúma, 02 de dezembro de 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Luiz Rodeval Alexandre- Especialista - (UNESC) - Orientador

Prof. Maria Alice Prado Cechinel - Mestre - (UNESC)

Luiz Antônio Zim Alexandre – Eng. Químico – Carbonífera Metropolitana S.A.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me deu força e coragem para superar os desafios e alcançar esta realização.

Com muito amor e carinho, à minha família, em especial aos meus pais, que tanto me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com seu infinito amor e bondade está sempre ao meu lado, guiando e iluminando meu caminho.

Aos meus pais, Ulcinei e Adriana, por todo amor, carinho, incentivo e preocupação em me proporcionar o melhor para a realização deste sonho.

A todos da minha família, em especial meu irmão Marcelo e meus avós, que por meio de suas orações me deram força para superar os desafios e alcançar esta realização.

Ao meu namorado Luiz Fernando, por todo o companheirismo e auxílio durante esses anos de graduação.

À UNESC e seus educadores, que contribuíram para minha formação ética-profissional, em especial ao meu orientador e professor, Sr. Luiz Rodeval Alexandre, pela dedicação em fornecer uma ótima orientação.

À EPOSS, por abrir espaço na empresa para realização do estágio.

À Carbonífera Metropolitana S.A., em especial ao Eng. Luiz Antônio, por todas as informações, ideias e por disponibilizar a amostra de concentrado piritoso e oferecer o espaço físico do laboratório para a realização deste estudo.

À coordenação do IPAT-UNESC e às minhas colegas de trabalho, por todo apoio e auxílio durante esses meses.

Aos meus amigos, Ana Carolina, Janaina e Luiz Henrique, que me acompanharam durante toda trajetória acadêmica, proporcionando momentos de estudo, diversão e companheirismo.

A todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, para a concretização deste trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

A maior parte do enxofre associado ao carvão, que se encontra sob a forma de pirita (FeS_2), é segregada durante o processo de beneficiamento dos rejeitos, que por sua vez, são depositados em depósitos próximos às carboníferas. Os mesmos acabam ocupando grandes áreas e, conseqüentemente, alteram a qualidade do solo e corpos hídricos, em função da drenagem ácida de mina. A crescente preocupação com o meio ambiente na recuperação dos passivos ambientais e principalmente no estudo/inação que visam o reaproveitamento destes rejeitos estão atingindo o setor carbonífero. Frente a esse cenário, foi realizado um estudo de valoração do concentrado piritoso para a obtenção de sais de sódio a base de enxofre, com ênfase no bissulfito e metabissulfito de sódio. A avaliação, desenvolvida em escala de bancada, consistiu na ustulação da amostra de concentrado piritoso, CP40, e na absorção dos gases gerados em soluções alcalinas de hidróxido de sódio. No total, foram desenvolvidas seis rotas, sendo que destas, duas apresentaram um percentual de recuperação médio de 76% no balanço realizado para o elemento enxofre. As análises das amostras de precipitado e sobrenadante resultantes dos experimentos indicaram por meio da técnica de DRX e cromatografia iônica, a presença de sulfito de sódio, composto intermediário para a formação dos bissulfitos e de grande aplicabilidade no mercado.

Palavras-chave: Concentrado piritoso, dióxido de enxofre, soluções alcalinas, sais de sódio a base de enxofre.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição do carvão em Santa Catarina.....	20
Figura 2 – Circuito típico de beneficiamento nos lavadores de carvão de Santa Catarina.....	22
Figura 3 – Aplicações do enxofre nos setores econômicos.....	25
Figura 4 – Mecanismo de decomposição e oxidação da pirita.....	31
Figura 5 – Diagrama de blocos de uma planta de ustulação de pirita.....	32
Figura 6 – Ustuladores de pirita: (a) Tipo Dorr-Oliver; (b) tipo BASF.....	33
Figura 7 – Solubilidade do dióxido de enxofre em água.....	36
Figura 8 – Concentração do SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-} em função do pH.....	36
Figura 9 – Fluxograma do processo de produção de bissulfito de sódio.....	40
Figura 10 – Roadmap da valoração do concentrado piritoso desenvolvido em escala laboratorial.....	45
Figura 11 – Circuito típico de beneficiamento nos lavadores de carvão de Santa Catarina.....	46
Figura 12 – Aparato experimental utilizado para produção de NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e/ou Na_2SO_3 a partir da ustulação do concentrado piritoso.....	48
Figura 13 – Proporção da produção de ROM e geração de rejeitos na Região Carbonífera de SC.....	51
Figura 14 – Frações percentuais do ROM.....	52
Figura 15 – Solubilidade do NaHSO_3 em água (a) e em solução aquosa de 12,5% de NaOH (b).....	53
Figura 16 – Arrefecimento das soluções saturadas de NaHSO_3	54
Figura 17 – Experimento 5: Precipitados formados torre I (a), torre II (b) e torre III (c).	57
Figura 18 – Experimento 6: Precipitados formados torre I (a), torre II (b) e torre III (c).	58
Figura 19 – Difractometria de raios-X do resíduo de queima (Exp. 4).	59
Figura 20 – Difractometria de raios-X do sobrenadante (a) e precipitado (b) da solução de NaOH 17% torre I (Exp. 5).	60
Figura 21 – Difractometria de raios-X do sobrenadante (a), precipitado (b) na torre II (Exp. 5), sobrenadante (Exp. 6) e solução padrão (d).	61
Figura 22 – Cromatogramas das amostras de sobrenadante	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reserva de carvão mineral na Região Sul	18
Tabela 2 – Produção de carvão em Santa Catarina.....	19
Tabela 3 – Jazida Sul Catarinense.....	21
Tabela 4 – Reservas de enxofre no Brasil.	26
Tabela 5 – Etapas para gerar e implantar uma unidade química industrial.....	43
Tabela 6 – Condições de operação utilizadas em cada rota.	49
Tabela 7 – Planejamento de análises.	49
Tabela 8 – Resultados obtidos em cada rota.	55
Tabela 9 – Resumo das amostras selecionadas para caracterização.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CCC	<i>Canada Colors and Chemicals Limited</i>
CE4500	Carvão Energético 4500
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CHNS-O	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CP40	Concentrado Piritoso 40
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios-X
FeS ₂	Sulfeto de Ferro (Pirita)
FGD	<i>Flue Gas Desulfurization</i>
ICC	Indústria Carboquímica Catarinense
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE	Parque Científico e Tecnológico
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
MME	Ministério de Minas e Energias
NaHSO ₃	Bissulfito de Sódio
Na ₂ S ₂ O ₅	Metabissulfito de Sódio
Na ₂ SO ₃	Sulfito de Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
SIECESC	Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
ROM	<i>Run-of-mine</i>
SO ₂	Dióxido de Enxofre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 CARVÃO MINERAL	17
3.1.1 Carvão Mineral Catarinense	18
3.1.1.1 Ocorrências e características	20
3.1.1.2 Beneficiamento.....	21
3.1.2 Aspectos ambientais relacionados às atividades de mineração do carvão	23
3.2 ENXOFRE	24
3.2.1 O potencial da pirita como fonte de enxofre: Histórico na região de SC ..	26
3.2.1.1 Características e processos de transformação da pirita.....	28
3.2.1.1.1 <i>Tecnologia de leito fluidizado para ustulação da pirita</i>	31
3.2.2 Dióxido de enxofre	34
2.2.2.1 Absorção do SO ₂ em soluções de Hidróxido de Sódio.....	35
3.2.3 Bissulfito de sódio	37
3.2.3.1 Rotas de produção	38
3.2.4 Metabissulfito de sódio	40
3.2.4.1 Rotas de produção	41
3.2.5 Sulfito de sódio	42
3.3 CRISTALIZAÇÃO	42
3.4 ESCALABILIDADE DE PROCESSOS	43
4 METODOLOGIA	45
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1.1 Estimar a geração de rejeito piritoso em Santa Catarina	45
4.1.2 Caracterizar o concentrado piritoso gerado no processo de beneficiamento do carvão mineral	46
4.1.3 Desenvolver um processo, em escala de bancada, para a obtenção de sais de sódio a base de enxofre, preferencialmente bissulfito, metabissulfito e sulfito de sódio	47

4.1.3.1 Teste de solubilidade dos sais de sódio a base de enxofre	47
4.1.3.2 Rotas de obtenção	47
4.1.4 Caracterizar os produtos obtidos em escala de bancada	49
4.1.4.1 Difração de raios-X.....	50
4.1.4.2 Cromatografia iônica	50
5 RESULTADOS e discussão	51
5.1 ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE REJEITO PIRITOSO EM SANTA CATARINA	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO PIRITOSO GERADO NO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL	52
5.3 PROCESSO, EM ESCALA DE BANCADA, PARA PRODUÇÃO DE SAIS DE SÓDIO A BASE DE ENXOFRE PREFERENCIALMENTE BISSULFITO, METABISSULFITO E SULFITO DE SÓDIO.....	53
5.3.1 Teste de solubilidade dos sais de sódio a base de enxofre.....	53
5.3.2 Rotas de obtenção	54
5.3.2.1 Rota nº1	55
5.3.2.2 Rota nº 2	55
5.3.2.3 Rota nº 3	55
5.3.2.4 Rota nº 4	56
5.3.2.5 Rota nº 5	56
5.3.2.6 Rota nº 6	57
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS EM ESCALA DE BANCADA	58
5.4.1 Difração de raios-X.....	59
5.4.1.1 Resíduo de queima	59
5.4.1.2 Meio alcalino: Solução de NaOH 17%.....	60
5.4.1.3 Meio alcalino: Solução de Na ₂ SO ₃ 17%	60
5.4.2 Cromatografia iônica.....	62
6 CONCLUSÃO	65
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
8 REFERÊNCIAS.....	67
ANEXOS	71
ANEXO AI – Dados estatísticos SIECESC.....	72
ANEXO AII – Laudo técnico de caracterização do CP40 6x20.	73
ANEXO AIII – Laudo da análise de CHNS-O.	74

ANEXO AIV – Cromatograma dos padrões de (HSO ₃ ⁻) e (SO ₃ ²⁻).....	75
--	----

1 INTRODUÇÃO

Uma das primeiras fontes de energia utilizada em larga escala pelo homem, principalmente durante a era da Revolução Industrial (séculos XVII e XIX) foi o carvão mineral. Este é formado pela decomposição de vegetais que sofreram soterramento, compactação e exposição à temperatura e pressão elevadas, é composto por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, podendo ou não estar associados a outras rochas sedimentares (folhelhos, siltitos e arenitos) e nódulos de pirita.

No Brasil, as maiores reservas deste mineral situam-se na região Sul do país. Em Santa Catarina, o carvão está presente nos sedimentos da Bacia do Paraná, nas formações do Rio Bonito e Palermo. As principais minas, jazidas e depósitos ocorrem nas formações do Rio Bonito, mais precisamente nas camadas de Barro Branco e Bonito. O minério extraído nestas camadas contém altos teores de cinzas e de enxofre, devido à associação com outras rochas e minerais como a pirita. Sendo assim, o carvão bruto (*run-of-mine*) é conduzido ao beneficiamento com o propósito de atingir padrões energéticos exigidos pela principal termoelétrica da região.

No beneficiamento, o carvão bruto passa pelo circuito de britagem, jigagem e/ou meio denso, a fim de reduzir sua granulometria e separar o carvão energético de seus rejeitos (xisto, pirita e argila). As massas de rejeitos geradas, cerca de 60% da quantidade de carvão retirada do subsolo, são depositadas em locais próximos as carboníferas, modificando paisagens, ocupando grandes áreas, alterando a qualidade do solo e corpos hídricos superficiais e subterrâneos em função da Drenagem Ácida de Mina (DAM).

A DAM é decorrente da exposição do sulfeto de ferro (FeS_2)/pirita ao ar e à água. A oxidação do mineral sulfetado em ácido sulfúrico e íon ferroso promove, nos corpos hídricos, a redução do pH e a solubilidade de metais na forma iônica, modificando assim a qualidade da água e degradando seriamente o habitat natural.

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente atinge todos os setores industriais, inclusive o setor carbonífero, que está investindo no desenvolvimento de tecnologias limpas para produção e uso limpo do carvão mineral, na recuperação de passivos ambientais e, principalmente, no estudo/inovação que visem o reaproveitamento destes rejeitos.

Neste sentido, o trabalho proposto visa o reaproveitamento do rejeito piritoso, rico em enxofre, que apresenta um grande potencial para o estudo e desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, como fertilizantes, enxofre elementar, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, sulfatos ferrosos, bissulfito e metabissulfito de sódio.

O bissulfito de sódio pode ser obtido pela passagem de dióxido de enxofre em soluções de hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou sulfito de sódio, o produto em forma de suspensão na solução saturada, é separado da fase líquida, pelo processo de cristalização. O derivado desidratado deste composto é o metabissulfito de sódio, e o intermediário de reação entre o composto alcalino e os bissulfitos é o sulfito de sódio. Ambos os produtos possuem uma vasta aplicabilidade no mercado, como aditivos e conservantes nas indústrias de alimentos, agentes redutor de metais pesados em siderúrgicas, intermediários químicos, dentre outros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar rotas de obtenção de bissulfito e metabissulfito de sódio a partir do concentrado piritoso gerado na mineração de carvão em Santa Catarina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar a geração de rejeito piritoso, tendo como base os últimos 25 anos de processamento do carvão mineral em Santa Catarina;
- Caracterizar o concentrado piritoso gerado no processo de beneficiamento do carvão mineral;
- Desenvolver um processo, em escala de bancada, para a obtenção de sais de sódio a base de enxofre, preferencialmente bissulfito, metabissulfito e sulfito de sódio;
- Caracterizar os produtos obtidos em escala de bancada.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um recurso energético, não renovável, com maior disponibilidade no mundo. Definido como uma rocha sedimentar, é um combustível proveniente da decomposição de materiais vegetais soterrados e compactados em áreas pantanosas, que sofreram transformações geológicas e físico-químicas, em função dos movimentos tectônicos e aumento da temperatura e pressão, ao longo de milhares de anos (MÜLLER et al., 1987).

Formada por átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (CHNS-O) e traços de outros elementos, a matéria carbonosa que constitui o carvão mineral, normalmente encontra-se associada a rochas como arenito, diamictitos, folhetos e siltito e a alguns minerais como a pirita (MME, 2007). Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, decorrente do processo de carbonificação dos vegetais em ambiente anaeróbico, pode ser classificada em quatro categorias, que variam de acordo com a influência da temperatura e pressão ao longo dos anos e o estágio dos componentes orgânicos. No primeiro estágio do carvão mineral encontra-se a turfa, com teor de carbono fixo de 45%, em seguida o linhito, com 60 a 75%, o carvão betuminoso, mais utilizado como combustível, com 75 a 85% de carbono, e por último, o antracito, o mais puro dos carvões com 90% (ANEEL, 2005).

Segundo o Ministério de Minas e Energias (MME, 2007), o consumo mundial de carvão, concentra-se em dois tipos de minerais, o betuminoso/sub-betuminoso e o linhito, sendo o primeiro mais comercializado industrialmente. No Brasil, esses minerais podem ser encontrados em vários estados, como no Acre, Amazonas, Bahia, Minas Gerais, Maranhão, Pernambuco, Pará, Piauí, São Paulo e nas principais reservas localizadas na região sul do país. A Tabela 1 apresenta um panorama dos depósitos de carvão mineral localizados neste três estados.

Tabela 1 – Reserva de carvão mineral na Região Sul

Unidade da Federação	Quantidade (t)				Ano base do levantamento
	Medida	Indicada	Inferida	Lavrável	
Rio Grande do Sul	5.617.614.421	10.937.291.589	7.279.323.307	1.659.890.745	2014 ⁽¹⁾
Santa Catarina	1.229.472.837	516.340.160	168.533.923	878.568.742	2010 a 2013 ⁽²⁾
Paraná	4.600.006	-	-	-	2005 ⁽³⁾

Fonte: ⁽¹⁾ DNPM RS, 2016, p.10. ⁽²⁾ DNPM SC, 2016, p.12. ⁽³⁾ DNPM, 2005, p.258. Adaptado pelo Autor.

A região do Rio Grande Sul possui as maiores reservas e também a principal jazida brasileira, a de Candiota. Em seguida, está Santa Catarina e por último, o estado do Paraná, com reservas de menor expressão.

A extração de carvão no Brasil é uma atividade econômica de importância regional, seja por sua ocorrência restrita ou pela baixa qualidade do carvão brasileiro, que apresenta alto conteúdo de impurezas (teor de cinzas em torno de 55% e enxofre aproximadamente 5,5%) e um baixo poder calorífico entre 3.000 e 4.500 kcal/kg. Como reflexo dessas condições, o Brasil possui uma tímida participação no cômputo mundial, respondendo por apenas 0,1% das reservas de carvão mineral e 0,1% do total de produção global (LOPES et al., 2009).

De acordo com o levantamento realizado pelo DNPM (2016, p. 50), 80,3% do consumo por carvão mineral nacional se distribui aos setores elétricos, para a geração de energia termelétrica, 4,8% ao papel e celulose, cerâmicos (4,5%), alimentos (3,6%), cimento e petroquímica (2,4%), siderurgia e metalurgia, como matéria prima na produção de coque (1,7%) e outros setores (0,3%).

3.1.1 Carvão Mineral Catarinense

A mineração do carvão é parte fundamental da história e do desenvolvimento econômico da região sul do estado de Santa Catarina. Descoberto em 1822 pelos tropeiros que trilhavam a Serra do Rio do Rastro, na época conhecida como Serra do “12”, os primeiros trabalhos de exploração comercial do carvão catarinense foram desenvolvidos na região de Lauro Müller, por Visconde de Barbacena, em 1861 (CETEM, 2001).

Com o advento da 2ª Guerra Mundial, fundação da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e a criação do Plano Nacional do Carvão, que incluía o carvão brasileiro na matriz de recursos estratégicos, Santa Catarina esteve como a principal fornecedora de carvão metalúrgico. O setor carbonífero catarinense

apresentou uma grande expansão, centenas de pequenas e médias empresas foram sendo implantadas nas cidades que se estendiam de Criciúma à Lauro Müller (SORAES et al., 2008).

Durante o período de 1953 à 1970, os incentivos e investimentos do Governo Federal ampliaram o uso do carvão nacional na geração de energia elétrica e aproveitamento dos subprodutos provenientes do beneficiamento do carvão bruto para as mineradoras e indústrias carboquímicas. Isso resultou na implantação do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda e na criação da Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), empresa estatal que utilizava o rejeito piritoso do carvão mineral para a produção de ácido sulfúrico e fosfórico (CETEM, 2001).

A grande crise das atividades ligadas ao carvão de Santa Catarina, no início da década de 1990, acarretou no fim das atividades da ICC e das obrigações das siderúrgicas em comprar o carvão metalúrgico nacional (SORAES et al., 2008).

Atualmente, a maior parcela da produção de carvão catarinense é destinada às plantas termelétricas do Complexo de Jorge Lacerda, em Capivari de Baixo, em seguida ao setor cerâmico e uma pequena parcela ao setor metalúrgico, que despencou após a privatização da CSN (LOPES et al., 2009).

Nos últimos seis anos, segundo dados estatísticos de 2015 do SIECESC, apresentados na Tabela 2, a produção de carvão catarinense manteve-se estável em aproximadamente seis milhões de toneladas de carvão bruto, sendo em média dois milhões a produção de carvão vendável (carvão energético + finos) do estado.

Tabela 2 – Produção de carvão em Santa Catarina.

Ano	Produção de Carvão Bruto (t)	Produção de Carvão Vendável (t)	
		Carvão Energético	Finos
-	-		
2010	6.278.327	2.140.125	179.229
2011	6.570.292	2.260.062	96.564
2012	6.097.496	2.064.043	238.522
2013	7.756.568	2.950.816	496.848
2014	6.946.549	3.037.906	485.530
2015	6.507.617	2.158.011	99.361

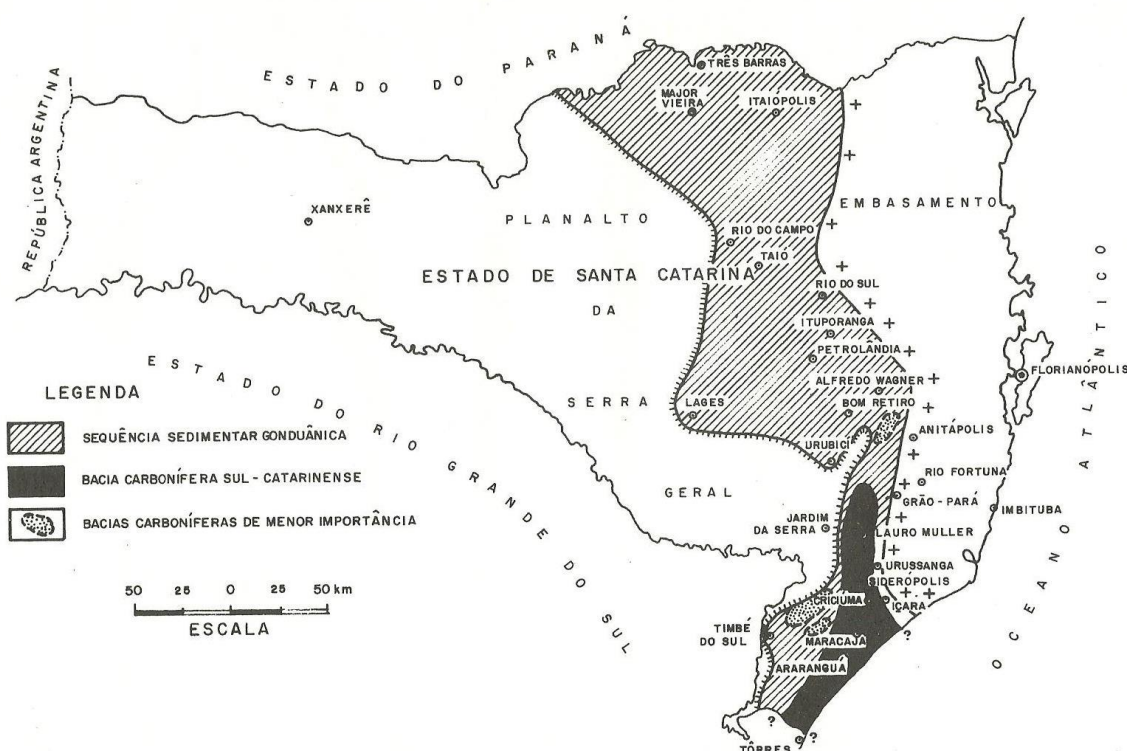
Fonte: SIECESC, 2015. Adaptado pelo Autor.

Em comparação com o ano de 2014, a produção em 2015 apresentou uma queda significativa, devido principalmente, a redução do consumo de carvão pelo setor elétrico do estado, que passou de 3.037.906 t em 2014 para 2.158.011 t em 2015 (SIECESC, 2015).

3.1.1.1 Ocorrências e características

Ao longo da região sudeste do território de Santa Catarina, encontra-se a Bacia Carbonífera Sul-Catarinense com as maiores reservas de carvão economicamente exploráveis do Estado. Com um comprimento de 95 km e uma largura média de 20 km, a bacia estende-se entre os municípios de Araranguá até a Região de Grão-Pará, conforme apresentado na Figura 1 (CETEM, 2001).

Figura 1 – Distribuição do carvão em Santa Catarina.



Fonte: MÜLLER et al., 1987, p.36.

Pertencentes aos sedimentos da Bacia do Paraná, nas formações do Rio Palermo e Rio Bonito, as camadas de carvões mais importantes da bacia Carbonífera estão associadas a arenitos e siltitos da formação do Rio Bonito, mais precisamente no membro de Siderópolis, onde se encontram as camadas de Bonito, Irapuá e Barro Branco (LOPES et al., 2009).

A camada de Carvão Barro Branco, em razão de sua ampla distribuição geográfica e qualidade superior do carvão apropriadas para uso em plantas siderúrgicas tradicionais, destacam-se economicamente em relação à camada bonito (MÜLLER et al., 1987).

O carvão catarinense encontrado nos principais depósitos, jazidas e minas, localizado nos municípios de Içara, Criciúma, Siderópolis, Treviso, Lauro Müller e Urussanga, contém em sua composição um alto teor de cinzas e enxofre, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Jazida Sul Catarinense.

Camada	Poder calorífico (kcal/kg)	Carbono (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)
Barro Branco	2.700	21,4	62,1	4,3
Bonito	2.800	26,5	58,3	4,7

Fonte: MME, 2007, p.19.

[...] o minério extraído, o qual é caracterizado pela incidência de sedimentos incobustos, tais como folhetos, siltitos e argilitos, além da própria pirita, todos intercalados a leitos de carvão, obriga o beneficiamento do minério bruto. Resultando numa série de produtos divididos entre o carvão comercializável, dos tipos energético e metalúrgico, e uma parcela conhecida como rejeitos, que é descartada (SORAES et al., 2008, p. 46).

3.1.1.2 Beneficiamento

O beneficiamento do carvão bruto extraído da mina, *run-of-mine* (ROM), têm por objetivo, promover a redução de impurezas associadas ao mineral, limitando o teor de cinzas e enxofre, aumentando o percentual de matéria carbonosa e consequentemente o poder calorífico, além da obtenção de granulometrias adequadas às especificações industriais. Visando no melhoramento da qualidade e do rendimento do produto extraído para atendimento as necessidades do mercado consumidor (MÜLLER et al., 1987)

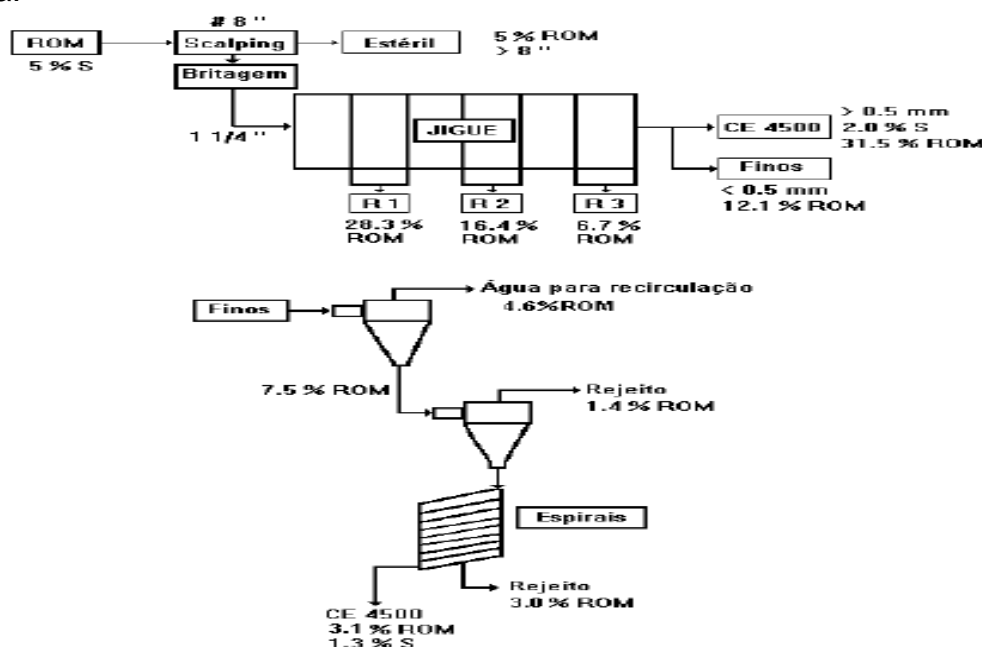
O processo de separação dos materiais agregados ao carvão ocorre mediante as propriedades físicas, baseadas em sua prevalência na diferença de densidade entre a matéria mineral e a matéria carbonosa e no estudo de lavabilidade do carvão (MÜLLER et al., 1987).

O sistema de beneficiamento para carvões de fácil lavabilidade/separação consiste no emprego de jiques e mesas vibratórias. Na condição de carvões com difícil lavabilidade, como são os que ocorrem na camada Bonito, é aconselhado a adição de sistemas de meio denso, cuja precisão de corte é ainda maior (MME, 2007).

A prática usual em Santa Catarina consiste em transportar por meio de correias o ROM até o circuito de britagem. Inicialmente, o minério é fracionado em

grelha de 203,2 mm, a fração retida na grelha é removida como estéril e a passante segue para classificação granulométrica em peneiras vibratórias e britadores, até a obtenção de uma granulometria abaixo de 32 – 24,5 mm para alimentação no jigue, e no caso de algumas carboníferas da região jigue e meio denso. No processo de jigagem, ar de alta pressão é soprado para a expansão, contração e separação dos materiais. O produto flutuado constitui o carvão energético e o material pesado os rejeitos, reservados em três compartimentos do jigue: R1 – Rejeito piritoso, correspondente a 28,3% do ROM, R2 – Rejeito xistoso (16,4%) e R3 – Rejeito argiloso próximo a 6,7%, conforme apresentado na Figura 2 (CETEM, 2001).

Figura 2 – Circuito típico de beneficiamento nos lavadores de carvão de Santa Catarina.



Fonte: CETEM, 2001, p.13.

O estéril e rejeitos são descartados do circuito e estocados em pilhas, e o carvão energético é desaguado em peneiras de 0,5 mm. O produto retido nas peneiras é o carvão CE4500 com granulometria entre 32 e 0,5 mm. A fração passante que constitui os finos do beneficiamento é concentrada em espirais e classificada em hidrociclones, o produto desta etapa, correspondente a 3,1% do ROM, é o carvão energético CE4500 com 42% de cinzas e 1,3% de enxofre. Os resíduos e a água dos hidrociclones são acomodados em bacias de decantação (CETEM, 2001).

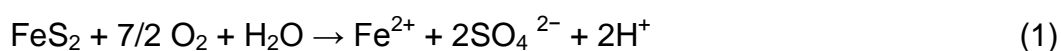
Em 2015, segundo dados do DNPM (2016, p. 49), a participação do Estado de Santa Catarina na produção bruta mais beneficiada do carvão mineral foi de 43,7%, Rio Grande do Sul aparece em primeiro lugar, com 54,9%, e Paraná com 1,4%.

3.1.2 Aspectos ambientais relacionados às atividades de mineração do carvão

Ao longo dos anos, um conjunto de ações resultantes de técnicas inapropriadas adotadas pelas carboníferas para a disposição dos rejeitos, resultou em grandes impactos ambientais que comprometeram a qualidade de recursos hídricos, solo e ar, além de alterarem a paisagem, fauna e flora local (CETEM, 2001).

Segundo Lopes et al. (2009, p. 54), a mineração e o processamento inadequado desta época foram reflexos da carência de planejamento, tecnologias e políticas ambientais. “A medida que as reservas eram exauridas as mineradoras se deslocavam para novos sítios de extração, deixando para trás pilhas de rejeitos e estéreis expostas ao meio ambiente”.

A ação do clima sobre estes depósitos gerou e ainda ocasiona uma vasta quantidade de efluentes ácidos decorrentes da dissolução e oxidação de minerais sulfetados, como a pirita (FeS_2). O processo de oxidação química e catálise bacteriana na formação da Drenagem Ácida de Mina (DAM) são apresentados de forma resumida, nas Equações 1 a 4 (LOPES et al., 2009).



De acordo com Silveira (2004), quando o dissulfeto de ferro (FeS_2) é exposto ao oxigênio atmosférico e a água, o mesmo é convertido por oxidação em ácido sulfúrico e íon ferroso. O ácido gerado baixa o valor do pH da água, que por sua vez promove a solubilidade de metais pesados na forma iônica. Deste modo, a DAM pode conter uma variedade de íons dissolvidos, incluindo principalmente o

ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e sulfatos (SO_4^{2-}), além de manganês (Mn^{2+}), alumínio (Al^{3+}), zinco (Zn^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cobre (Cu^{2+}), cromo (Cr^{3+}), cádmio (Cd^{2+}) e alguns elementos orgânicos.

A poluição em águas superficiais e subterrâneas é provavelmente o impacto mais significativo da DAM. Um dos maiores passivos ambientais situa-se no Sul de Santa Catarina, nas bacias dos rios Tubarão, Urussanga e Araranguá acidificadas pela lixiviação dos rejeitos, que provocaram alterações físicas, químicas e biológicas nos recursos hídricos (MME, 2011).

A extensa erosão e modificação da camada fértil do solo também são observadas na região. Em áreas degradadas pela mineração, notam-se grandes limitações de nutrientes, matéria orgânica e microrganismos no substrato, além de problemas relativos à drenagem ácida, contaminação por metais pesados e escassa vegetação (KLEIN, 2006).

Os impactos atmosféricos, são decorrentes da dispersão de materiais particulados durante o processo de lavra, beneficiamento e da variação da composição do ar, provocada pela geração de óxidos de enxofre (SO_x), a partir da combustão espontânea dos rejeitos piritosos depositados (CETEM, 2001).

Desde o ano 2000, por ação civil pública nº93.8000533-4, as mineradoras unem esforços para a recuperação deste grande passivo ambiental. (LOPES et al., 2009). Segundo a Justiça Federal de Santa Catarina (2013), são 6.503,75 hectares de áreas degradadas ao longo da Bacia Carbonífera Sul Catarinense. Deste total, aproximadamente 3.817,35 hectares estão em processo de revegetação, 193,75 são lagoas ácidas, 1.485,74 hectares são antigos depósitos de rejeitos ou áreas de minas a céu aberto e o restante, regiões urbanizadas ou com cobertura de argila.

A produção e o uso limpo do carvão mineral torna-se hoje o grande desafio das empresas carboníferas, que procuram desenvolver e investir em tecnologias limpas para a recuperação dos passivos ambientais e potencialização da cadeia produtiva, visando o aproveitamento dos rejeitos gerados (MME, 2011).

3.2 ENXOFRE

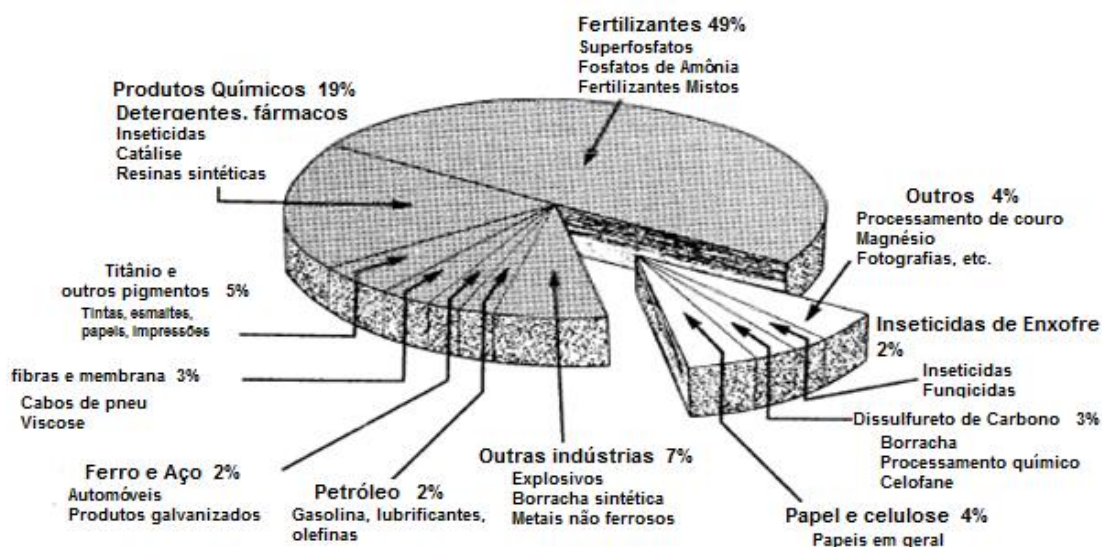
Composto sólido de coloração amarelada e odor característico à temperatura ambiente, o enxofre é um dos produtos de origem mineral de maior

importância no mercado, estando presente em inúmeros processos industriais como matéria-prima base.

De acordo com Kulaif (2009), diferentemente da maior parte das *commodities* minerais, o enxofre, tem como finalidade ser reagente e não fazer parte de um produto final. Para tanto, é convertido em produtos químicos intermediários, atuantes nas sínteses de vários compostos, como o ácido sulfúrico.

O uso preponderante do mineral é verificado nas indústrias de fertilizantes, para a produção de superfosfatos, misturas de fertilizantes, fosfato e sulfato de amônia. Em seguida, o setor químico, para fabricação de detergentes, produtos farmacêuticos, resinas sintéticas, SO_2 e uma ampla gama de produtos. Outras aplicações também são observadas nas indústrias de titânio e pigmentos, polpas e papel, ferro e aço, dentre outros setores econômicos, conforme apresentado na Figura 3 (MEYER, 1977).

Figura 3 – Aplicações do enxofre nos setores econômicos.



Fonte: MEYER, 1977, p.15, tradução do autor.

No Brasil, o maior setor demandante, o de fertilizantes, importa o enxofre para produzir o ácido sulfúrico e conseqüentemente seus produtos. Em 2014, foram importados quase dois milhões de toneladas do mineral. O fato é que o país possui reservas de enxofre não aproveitadas, como as contidas na gipsita da Chapada do Araripe e as piritas presentes no carvão de Santa Catarina, como mostra a Tabela 4 (DNPM, 2016)

Tabela 4 – Reservas de enxofre no Brasil.

UF	Reserva medida			Reserva indicada			Reserva inferida			Total (Contido da Medida + Indicada)
	Minério	Teor (%)	Contido	Minério	Teor (%)	Contido	Minério	Teor (%)	Contido	
MG	10.747.576		118.658	5.604.787		147.935	15.435.289		144.218	266.593
BA	39.016.150	1,59	621.895,00	2.761.100	2,15	59.428	5.118.831	2,81	143.620	681.323
SC	118.872.000	0,40	475.488	0	0	0	0	0	0	475.488
PR	3.018.104.102	1,56	47.082.424							47.082.424
Total	3.186.739.828	1,52	48.298.465	8.365.887	2,48	207.363	20.554.120	1,40	287.838	48.505.828

Fonte: CETEM, 2010, p.34.

Atualmente a produção do enxofre nacional está associada ao refino do petróleo e gás natural da Petrobrás, aos folhetos pirobetuminosos presentes nas bacias do Paraná e ao processo de ustulação de zinco, cobre e minérios sulfetados de ouro, cujo produto é o ácido sulfúrico. (DNPM, 2016) Apenas uma empresa catarinense realiza o aproveitamento do enxofre presente no rejeito piritoso agregado ao carvão, entretanto, devido ao seu baixo volume, a produção não se encontra computada. (CETEM, 2010).

3.2.1 O potencial da pirita como fonte de enxofre: Histórico na região de SC

A maior parte do enxofre associado ao carvão, que se encontra sob a forma de pirita (FeS_2), é segregada no processo de beneficiamento dos rejeitos, juntamente com outros constituintes julgados inconvenientes para a qualidade do produto energético (seção 3.1.1.2).

Os primeiros estudos sobre o aproveitamento do enxofre contido no rejeito piritoso catarinense foram desenvolvidos na década de 60, período de grandes dificuldades de importação do insumo e insuficiência de oferta nas indústrias nacionais de fertilizantes. Diante da necessidade da época de minimizar as dependências do País com o exterior, o governo brasileiro passou a investir na instalação da Indústria Carboquímica Catarinense, que tinha como objetivo principal a utilização da pirita carbonosa para a produção de ácido sulfúrico e dele o ácido fosfórico destinado a atender as indústrias de fertilizantes (MORAES, 2004).

O projeto da unidade de ácido sulfúrico, desenvolvido pela empresa Mitsubishi e implantado pela ICC, fundamentava-se na conversão do enxofre em dióxido de enxofre (SO_2), através da reação de oxidação da pirita com o oxigênio atmosférico. A massa gasosa gerada no processo de ustulação a 900°C era

resfriada em caldeira de recuperação de calor, enviada ao lavador de gases e precipitador eletrostático para a remoção de impurezas, alimentada no conversor de quatro leitos catalíticos para a transformação do SO_2 em SO_3 e, em seguida, a obtenção do ácido sulfúrico em outras etapas. Este era conduzido para uma segunda planta, onde em contato com a rocha fosfática produzia o ácido fosfórico.

As plantas industriais tinham capacidade de produção de 300.000 t/ano de ácido sulfúrico e 110.000 t/ano de ácido fosfórico. Todas as piratas que abasteciam a unidade industrial de Imbituba eram submetidas a um tratamento em jigues, para a obtenção de um concentrado com aproximadamente 44% de enxofre e 8% de carbono. A unidade de processamento da pirita, por questões de proximidade com o fornecimento de matéria-prima, era localizada no centro da região carbonífera, na cidade de Criciúma (MONTENEGRO, 1974).

Durante o tempo que esteve em operação, de 1979 a 1990, a ICC consumiu aproximadamente 0,8 t de pirita carbonosa para cada tonelada de ácido sulfúrico, reaproveitando em torno de 2,3 milhões de toneladas de pirita da região carbonífera de Santa Catarina. Contudo, as reações de ustulação da pirita e o ataque do mineral fosfatado produziram, respectivamente, alguns resíduos de óxido de ferro e gesso estocados até hoje no local (MORAES, 2004).

Atualmente apenas a Carbonífera Metropolitana realiza a concentração da pirita, para o fornecimento em algumas indústrias de ácido sulfúrico, fundições e industriais químicas em geral (CETEM, 2010) O rejeito piritoso (R1) do processo de beneficiamento do carvão (seção 3.1.1.2), é encaminhado ao lavador de rejeito para a alimentação em um jigue baum. O material estratificado e separado no primeiro compartimento é o concentrado piritoso, com aproximadamente 30% de enxofre (CP30), o reservado no segundo compartimento é o rejeito franco, e o passante é um carvão de baixo poder calorífico, chamado internamente de CE3600. A relavagem do CP30 no mesmo jigue resulta em um concentrado com cerca de 40% de enxofre (CP40), comercializado pela carbonífera.

Apesar de ser relegada à condição de rejeito ao invés de matéria-prima, a pirita pode ser precursora no desenvolvimento e síntese de produtos com maior valor agregado, como o enxofre, ácido sulfúrico, fertilizantes, sulfatos ferrosos, dentre outros (PETERSON, 2008).

3.2.1.1 Características e processos de transformação da pirita

A pirita é o mineral sulfetado mais frequente e disseminado na crosta terrestre. Sua formação é geralmente relacionada a fontes internas, como o enxofre inerente à matéria orgânica, ou a fontes externas, provenientes da associação de depósitos sedimentares com o ferro, sendo esta última habitualmente agregada ao carvão, linhito e outras rochas sedimentares (TORREZANI e OLIVEIRA, 2013).

Durante a solidificação e o assentamento do sedimento em ambiente anaeróbico e rico em matéria orgânica, o sulfato é reduzido a sulfeto, que por fim é ligado ao ferro, formando um complexo de sulfuretos de ferro de diferentes estruturas cristalinas (MEYER, 1977). “A pirita cristalina apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto que a pirita framboidal é composta por um aglomerado de cristais de pirita e apresenta maior área específica e, por este motivo, é a mais reativa” (CONCER, 2013, p.25).

A composição do minério (FeS_2) é estimada em 46,6% de ferro e 53,4% de enxofre, mas normalmente as piritas comportam uma série de oligoelementos combinados, tais como cádmio, cobalto, cromo, manganês, níquel, chumbo, titânio e zinco (YANG, 2009).

Seu processo de decomposição em óxidos, vapor de enxofre e/ou em outros minerais sulfetados como, por exemplo, a pirrotita, é influenciado por diversas condições de reação tais como: atmosfera, tamanho da partícula, condições de fluxo e temperatura (HU et al., 2006).

Em virtude de sua importância, muitas pesquisas sobre mecanismo, cinética e produtos da decomposição da pirita já foram realizadas, principalmente envolvendo o comportamento do material em atmosfera inerte e oxidante.

Segundo Hansen (2003), a transformação da pirita e formação de uma estrutura porosa de pirrotita (Fe_{1-x}S) e enxofre gasoso em uma atmosfera inerte, pode ser representada pela Equação 5.



Em condições de equilíbrio, a composição da estrutura porosa resultante é determinada pela temperatura e pressão total do gás de enxofre no sistema. A

existência de um gradiente de pressão na camada da pirrotita faz com que o gás se desvie do estado de equilíbrio causando a decomposição da pirrotita primária em troilita (FeS). A transformação é lenta até 600°C, acima de 700°C a velocidade de decomposição aumenta rapidamente (HU et al.,2006).

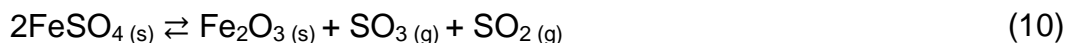
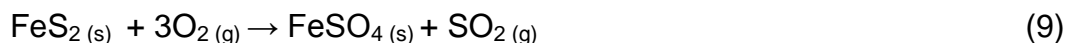
Em uma atmosfera contendo oxigênio, a decomposição da pirita pode ocorrer por diferentes mecanismos. Dependendo as condições de temperatura, concentração de oxigênio, fluxo e tamanho das partículas, é capaz de acontecer o processo de oxidação de forma direta, com formação e decomposição de sulfatos, ou em duas etapas, sendo a primeira a decomposição térmica da pirita, tal como em uma atmosfera inerte, e a segunda, a oxidação sucessiva da pirrotita formada. As reações globais, dos mecanismos de oxidação direta (a) e indireta da pirita (b) são representadas pelas Equações 6 à 23 (HU et al.,2006).

a) Oxidação direta

I. Oxidação da pirita

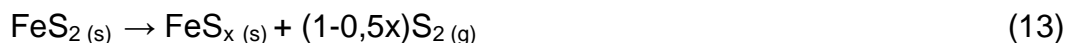


II. Formação e decomposição de sulfatos



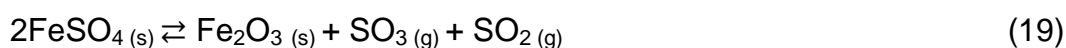
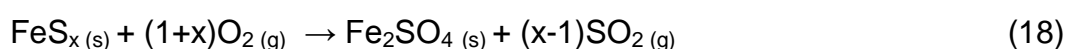
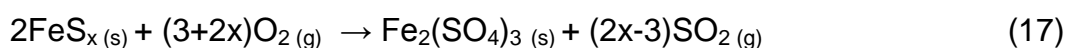
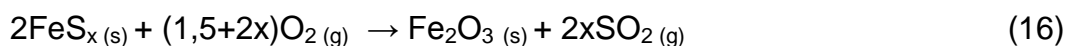
b) Oxidação indireta

III. Decomposição térmica da pirita e oxidação do gás de enxofre

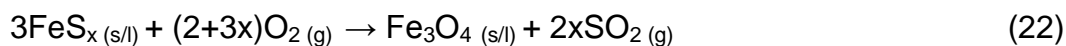




IV. Oxidação da pirrotita a aproximadamente 900-1000°C e possível formação e decomposição de sulfatos até 650°C



V. Oxidação da pirrotita a temperaturas maiores que 900-1000°C

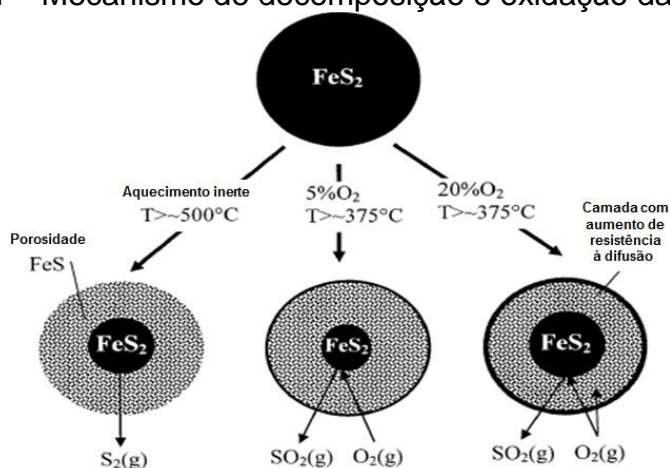


Os estudos realizados por Hul et al. (2006), constaram ainda, que em temperaturas mais baixas, cerca de 527 °C, e com maior concentração de oxigênio, a transformação da pirita ocorre diretamente e em condições opostas, o mecanismo de duas etapas é observado.

Hansen et al. (2003), também avaliaram a influência da concentração de oxigênio no processo de oxidação da pirita. Os autores verificaram que em atmosfera inerte, a maior conversão e formação de FeS ocorreram a 500°C, possivelmente devido ao aumento da pressão do enxofre na superfície da pirita. A presença de oxigênio acelera a conversão da pirita, uma vez que, em concentrações moderadas com cerca 5% de O₂, a oxidação do núcleo é bastante rápida devido a baixa resistência à difusão na camada porosa do minério. O aumento da concentração de O₂, próximo a 20%, provoca a oxidação da superfície da pirita e em consequência, a formação de uma camada menos porosa, resistente à difusão de

oxigênio até o núcleo, levando a menores conversões globais. O mecanismo sugerido neste estudo é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de decomposição e oxidação da pirita.



Fonte: HANSEN et al., 2003, p. 429, tradução do autor.

As reações de oxidação da pirita são de características exotérmicas e resultam em uma série de produtos, tais como: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (Fe_2SO_4) e dióxido de enxofre (SO_2). Muitos deles utilizados industrialmente na síntese de vários compostos, como é o caso do SO_2 .

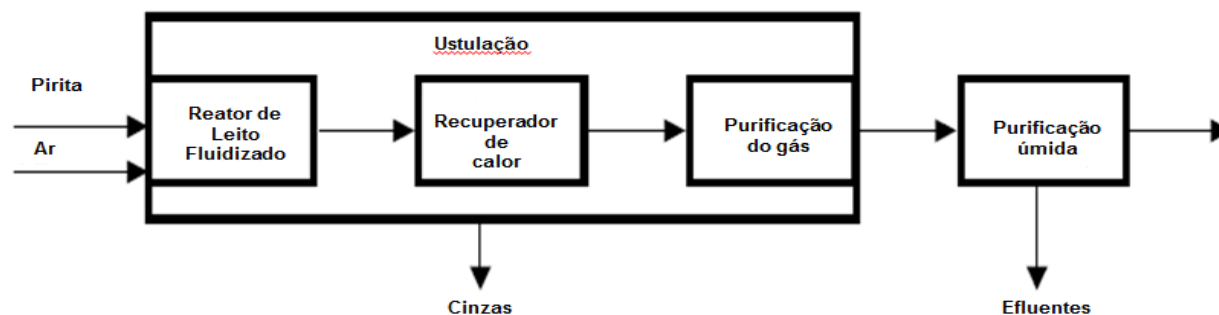
3.2.1.1.1 Tecnologia de leito fluidizado para ustulação da pirita

A ustulação de minerais de sulfeto concentrado é muitas vezes a primeira etapa na produção de metais ou produtos químicos. Independente da finalidade, uma planta de ustulação da pirita é formada basicamente por três seções: aquecimento do minério na presença de ar atmosférico, limpeza e arrefecimento dos gases e aproveitamento da massa gasosa formada (RUNKEL e STURM, 2009).

Durante a decomposição da pirita em atmosfera oxidante, uma série de transformações físico-químicas ocorre, resultando na formação de óxidos sólidos e dióxido de enxofre gasoso (seção 3.3). Após o arrefecimento numa caldeira de calor residual, os gases são encaminhados a um ciclone para a separação preliminar das partículas mais grosseiras. A maioria do pó remanescente é então removida num precipitador eletrostático. Depois da limpeza e do arrefecimento, o dióxido de

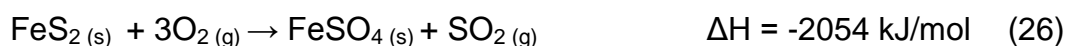
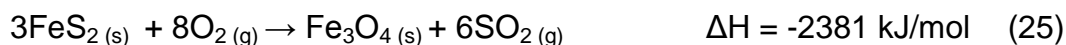
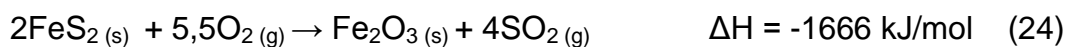
enxofre passa por um processo de limpeza a úmido, com o objetivo de ser processado como matéria-prima. Comumente, a tecnologia de leito fluidizado é associada ao processo de ustulação, conforme apresentado na Figura 5 (RUNKEL e STURM, 2009).

Figura 5 – Diagrama de blocos de uma planta de ustulação de pirita.



Fonte: RUNKEL e STURM, 2009, p. 105, tradução do autor.

O intervalo de temperatura mais adequado para o processo em leito fluidizado é por volta de 600 a 1000°C. À medida que o teor de enxofre da pirita é concentrado, as seguintes reações simplificadas, Equações 24 a 26, podem ser aplicadas ao sistema, dependendo da pressão parcial de oxigênio e da faixa de temperatura. Uma vez que as reações são exclusivamente exotérmicas, o excesso de calor desenvolvido no sistema é capaz de ser recuperado e utilizado no abastecimento de energia da planta (RUNKEL e STURM, 2009).

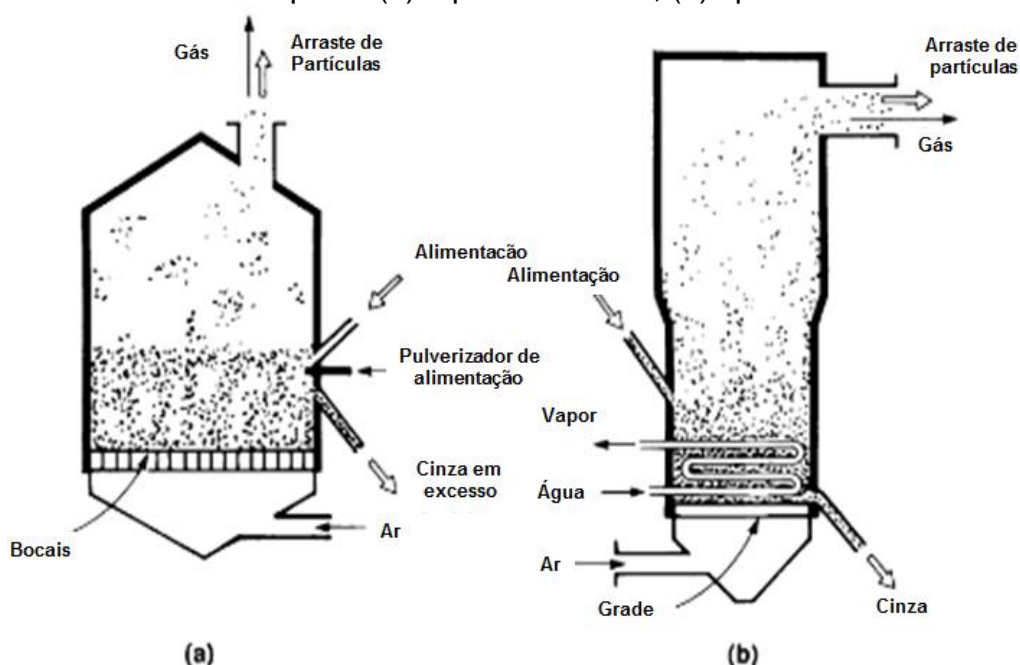


Devido à baixa característica exotérmica das reações, a aplicação de leito fluidizado de simples estágio, sem aquecimento externo e com resfriamento moderado já é satisfatória para o processo. Essa tecnologia tem maior capacidade de produção do que os projetos alternativos, uma vez que o reator consegue operar com menos excesso de ar, originando, assim, um gás efluente com melhor

concentração de SO_2 . A única desvantagem é a formação de curtos-circuitos de partículas sólidas devido à alta dispersão no leito (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Segundo Yates (1983), os reatores de leito fluidizado de simples estágio para a ustulação de minérios de sulfeto, como a pirita, vêm sendo utilizados desde o início da década de 50, quando a técnica foi desenvolvida de forma independente pela Dorr-Oliver, nos Estados Unidos da América, BASF na Alemanha e Sumitomo no Japão. A Figura 5 apresenta os modelos de reatores de leito fluidizado tipo Dorr-Oliver (a) e BASF (b), ambos utilizados nas indústrias de ácido sulfúrico.

Figura 6 – Ustuladores de pirita: (a) Tipo Dorr-Oliver; (b) tipo BASF.



Fonte: KUNII e LEVENSPIEL, 1991, p. 51, tradução do autor.

Um reator tipo Dorr-Oliver, Figura 5a, com 5 m de diâmetro interno, 7,6 m de altura, e cerca 1,2-1,5 m de altura de leito, pode apresentar as seguintes condições de operação, descritas por Kunni e Levenspiel (1991, p.51):

<i>Pressão:</i>	<i>1 atm</i>
<i>Temperatura:</i>	<i>650-700°C</i>
<i>Alimentação:</i>	<i>170-220 t/dia de pirita com granulometria de ~10 mesh</i>
<i>Velocidade de gás:</i>	<i>0,45-0,50 m/s</i>
<i>Enxofre residual:</i>	<i>0.5% em massa no overflow e 1,2% no material particulado</i>
<i>Produto:</i>	<i>12% SO_2 com 75-80% de cinzas</i>

O design BASF, Figura 5b, com 2,3-4,2 m de diâmetro, 8,4-10 m de altura, 0,6 m de leito, com velocidade de gás de 1,3-2,0 m/s, com queda de pressão de 13-15 kPa no leito, temperatura de 600-920 °C e alimentação de 80-150 t/dia de pirita (~60 mesh) apresenta em média, 97% de conversão do minério em óxido (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

3.2.2 Dióxido de enxofre

Gás incolor estável, não inflamável, tóxico e de cheiro pungente a temperatura ambiente, o dióxido de enxofre é comumente produzido pela ustulação de sulfetos metálicos ou pela queima de enxofre e obtido na recuperação de gases de refugo de outras reações químicas (SHREVE e BRINK, 1977).

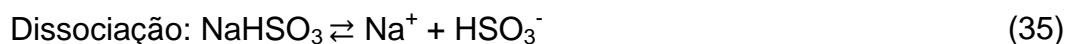
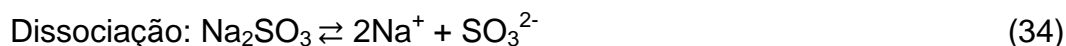
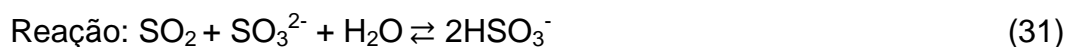
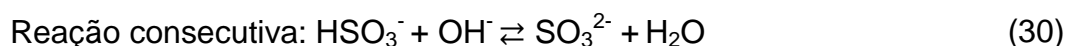
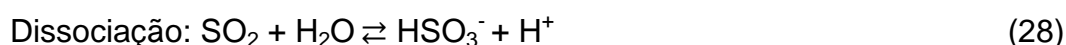
Seus usos são diversos e abrangem muitas indústrias diferentes. A reação do SO_2 com o oxigênio para formar trióxido de enxofre é industrialmente a mais significativa de todas as reações devido à sua relevância na produção de ácido sulfúrico. A absorção do gás em soluções alcalinas, tais como soluções de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, são também de grande interesse industrial, não somente pelo fato de reduzir as poluições atmosféricas e eliminar o teor de SO_2 nos gases, mas por proporcionar a produção de sais de sódio à base de enxofre de valor agregado (ASHAR, 2015).

Muitos produtores canadenses e norte-americanos estão envolvidos na fabricação de sais, como o sulfito de sódio (Na_2SO_3), bissulfito de sódio (NaHSO_3), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e de outros derivados de enxofre, que consomem o SO_2 . O motivo deste interesse é que o transporte e manuseio de dióxido de enxofre na forma líquida, aumenta o perigo para a utilização do produto e muito destes compostos são possíveis substitutos do SO_2 líquido nas indústrias têxteis e de alimentos como agente alvejante, no tratamento de água para a remoção de cloro residual, no branqueamento de polpa e papel, dentre outras aplicações (CHAIRMAN et al., 2005).

2.2.2.1 Absorção do SO₂ em soluções de Hidróxido de Sódio

Como um ácido de Lewis, o dióxido de enxofre interage fortemente em soluções alcalinas, formando uma série de reações que originam os íons bissulfito (HSO₃⁻), sulfitos (SO₃²⁻) e os sais de enxofre (MEYER, 1977).

Segundo Wang et al. (2015), quando o SO₂ é absorvido em uma solução alcalina de hidróxido de sódio, ocorre inicialmente a difusão das moléculas de SO₂ a partir da corrente de fase gasosa, a interface gás/líquido e a dissolução do gás no reagente de lavagem, com igualdade de potenciais químicos em ambas as fases (Equação 27). Em seguida, algumas moléculas de SO₂ dissolvidas são dissociadas conforme a Equação 28 e outras reagem diretamente com os íons hidróxido presentes na solução (Eq. 29) para formar os íons bissulfito. O bissulfito reage com o hidróxido adicional formando íon sulfito (Eq. 30), que eventualmente pode reagir com o dióxido de enxofre dissolvido de acordo com a Equação 31. Paralelamente a estas reações ocorrem à dissociação da água (Eq. 32), do hidróxido de sódio (Eq. 33) e dos produtos do processo (Equações 34, 35 e 36). O mecanismo proposto por Wang et al. (2015, p. 8671) é apresentado a seguir.

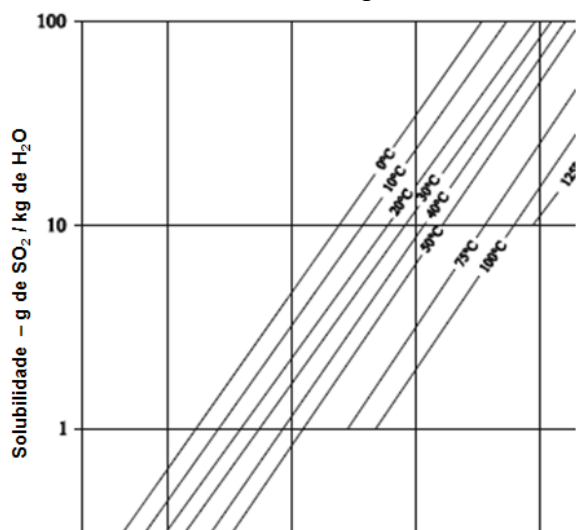


A solução de bissulfito de sódio formada no processo de absorção pode ser concentrada e vendida, ou então utilizada como reagente na produção de metabissulfito de sódio ou sulfito de sódio (MEYER, 1977).

Tal como em água, a solubilidade do dióxido de enxofre em soluções alcalinas, segue a Lei de Henry, aumenta proporcionalmente com a pressão parcial de SO_2 e com a redução da temperatura, conforme apresentado na Figura 7 (ASHAR, 2015).

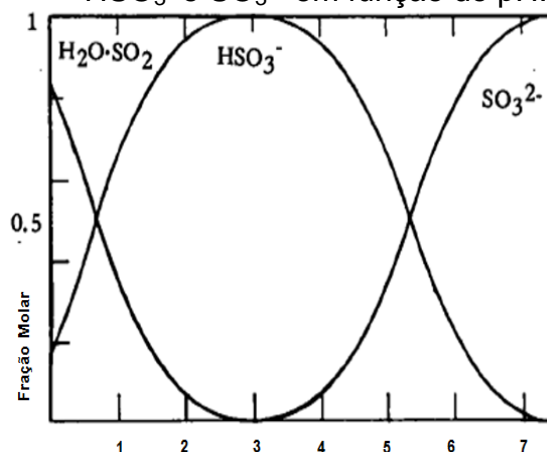
De acordo com MEYER (1977), a quantidade de SO_2 dissolvido num sistema aquoso está diretamente relacionada à quantidade de gás que foi quimicamente transformado em SO_3^{2-} ou que foi precipitada de metabissulfito de sódio a sulfito. Na Figura 8 é possível visualizar a relação entre a concentração molar de íons HSO_3^- e SO_3^{2-} e o pH da solução. Em meio ácido, com pH entre 2 a 5, a concentração de íons bissulfito prevalece, a medida que o pH vai aumentando a presença de íons sulfitos é observada. O autor ainda comenta que o sistema aquoso é apenas um meio para formar a espécie final, e a base não é um catalisador, mas sim um reagente cujas propriedades e concentração influenciam na quantidade final de dióxido de enxofre absorvido.

Figura 7 – Solubilidade do dióxido de enxofre em água.



Fonte: ASHAR, 2015, p. 12.

Figura 8 – Concentração do SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-} em função do pH.



Fonte: MEYER, 1977, p. 103.

A absorção de SO_2 em solução concentrada de hidróxido de sódio em uma torre de *spray* é controlada pela resistência imposta pela película de interface

gasosa e a reação é instantânea e irreversível. O aumento da área de contato gás-líquido e a diminuição da resistência da camada de gás favorecem a eficiência de absorção do dióxido de enxofre (WANG et al., 2015).

3.2.3 Bissulfito de sódio

O bissulfito de sódio ou hidrogeno sulfito de sódio é um composto químico de fórmula molecular NaHSO_3 utilizado industrialmente, seja em forma de solução ou na forma sólida.

Segundo Friedman (2008), embora soluções aquosas de NaHSO_3 possam ser obtidas através da passagem do dióxido de enxofre em soluções alcalinas de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio (seção 2.2.2.1), quando concentradas, cristalizadas e desidratadas, o composto sólido é constituído quase que integralmente pelo metabissulfito de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Sendo assim, uma solução saturada de bissulfito de sódio, contém na realidade uma fase sólida de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e uma fase aquosa com cerca de 40% em peso de dióxido de enxofre dissolvido na forma de íons HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ e alguns SO_3^{2-} (MEYER, 1977).

As soluções de bissulfito apresentam um aspecto amarelado claro a esverdeado, transparente, de odor pungente e pH ácido entre 3,5 a 5,0. São facilmente transportadas, estocadas e manipuladas em embalagens de aço inoxidável ou de cloreto de polivinila (SHREVE e BRINK, 1977).

O bissulfito de sódio é um grande substituto do dióxido de enxofre líquido, na remoção do excesso de cloro em estações de tratamento de água, na preservação de alimentos como agente antisséptico contra formação de bactérias, bolores e leveduras, além do processo de branqueamento de papel e celulose (CHAIRMAN et al., 2005).

Nas indústrias de mineração, o uso é indicado para a neutralização do íon cianeto (CN^-) e cromo hexavalente (Cr^{6+}), em petrolíferas é usado para o sequestro de gás oxigênio e de cloro, nas indústrias têxteis, como agente alvejante e como produto químico no processamento de couros (AMONEX, 2016). Outras aplicações também são observadas nas indústrias de materiais fotográficos, farmacêuticas, de produtos orgânicos e bebidas.

3.2.3.1 Rotas de produção

As rotas de produção do bissulfito de sódio fundamentam-se nos processos de dessulfurização alcalina do gás de enxofre em soluções contendo hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e/ou sulfito de sódio (Na₂SO₃). As principais reações que governam o processo são apresentadas nas Equações 37-38.



Segundo CCC Group (2016), inicialmente o sulfito de sódio (Na₂SO₃) é formado pela reação do dióxido de enxofre gasoso com o meio alcalino (Equação 37), a solução de Na₂SO₃ reage então com o SO₂ adicional produzindo o bissulfito de sódio (Eq. 38). Paralelo a este processo podem ocorrer reações indesejáveis (Eq. 39 e 40), que resultam na formação de sulfato de sódio.

Os sistemas Wellman-Lord de dessulfurização de gases, do inglês *flue gas desulfurization* (FGD), é um dos exemplos de depuração alcalinado gás de enxofre. O processo consiste na absorção do SO₂ por uma solução de sulfito de sódio e na recuperação desses compostos (ADAMS et al., 1981).

No ciclo de absorção, o dióxido de enxofre proveniente de gases de combustão ou gases de escape de processos químicos, reage com o sulfito de sódio formando bissulfito de sódio (Eq. 38) e traços de sulfato de sódio. Já no ciclo de recuperação, a solução rica em NaHSO₃ passa por uma unidade de evaporação-cristalização onde através da aplicação de calor decompõe-se em sulfito de sódio, dióxido de enxofre e água, conforme a Equação 41 (ADAMS et al., 1981)



O sistema de evaporação consiste em um evaporador a vácuo de circulação forçada. O aumento da temperatura e remoção do vapor provoca a decomposição do bisulfito em cristais de sulfito de sódio. A suspensão de cristais é retirada e dissolvida pelo condensado do evaporador, regenerando a solução absorvente de Na_2SO_3 . O SO_2 produzido é concentrado, comprimido e comercializado (FRIEDMAN, 2008)

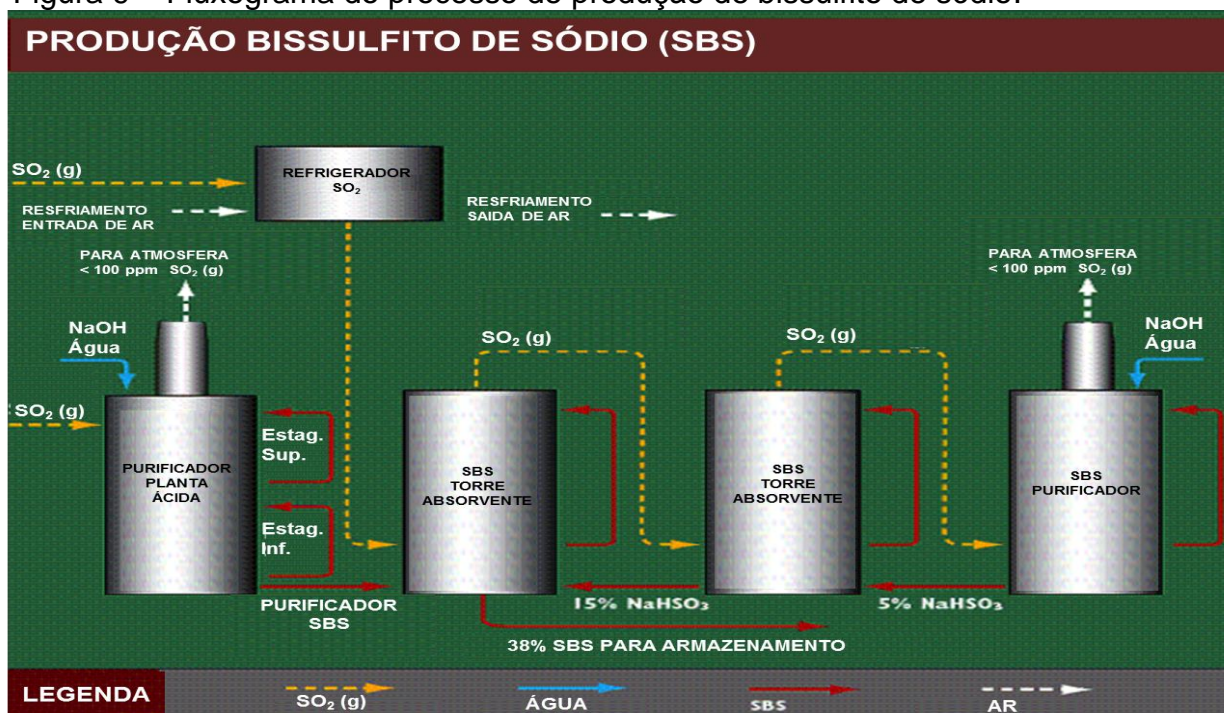
Os estudos desenvolvidos por Kisielewski e Robertson (2011), revelaram o processo de produção de bissulfito de sódio a partir da corrente de purga do cristalizador evaporativo de produção de sulfito de sódio. Segundo os autores, a corrente de purga necessária para remover as impurezas que possam acumular e contaminar o sulfito de sódio final compreende aproximadamente 22% em peso de Na_2SO_3 saturado em água. Dessa forma, representa uma perda ineficiente de material do sistema, que após arrefecimento e tratamento com dióxido de enxofre gasoso resultam em um novo produto comercialmente viável e rico em NaHSO_3 (Equação 38).

A solução de bissulfito de sódio formada no processo pode conter em média 25% do composto e 0,5% de Na_2SO_3 , apresentar um pH de 4,02 e densidade de $1,25 \text{ g/cm}^3$ (KISIELEWSKI e ROBERTSON, 2011)

Outras rotas para produção de NaHSO_3 estão associadas às indústrias de ácido sulfúrico, como é o caso da empresa canadense, *Canada Colors and Chemicals Limited (CCC Group)*, que utiliza correntes de SO_2 procedente da planta ácida para a produção do bissulfito.

O processo CCC apresentado na Figura 9, consiste na purificação do gás de enxofre residual das reações de formação do ácido sulfúrico em solução de NaOH . A corrente de produto passa por um sistema absorvente constituído por duas torres e um purificador adicional, que concentram a solução de NaHSO_3 para um percentual em peso de 38%. O gás de enxofre arrefecido a 400°C e adicionado ao sistema absorvente é proveniente de uma parcela do enxofre oxidado na fornalha da planta de ácido sulfúrico e reage com o Na_2SO_3 presente no processo.

Figura 9 – Fluxograma do processo de produção de bissulfito de sódio.



Fonte: CCC, 2016, tradução do autor.

3.2.4 Metabissulfito de sódio

O pirossulfito de sódio é um composto inorgânico de fórmula molecular Na₂S₂O₅, usualmente conhecido como metabissulfito de sódio. É um sólido granular branco derivado de duas moléculas de bissulfito de sódio desidratadas, conforme apresentado na Equação 42 (SHREVE e BRINK, 1977).



Quando em contato com água, o metabissulfito de sódio regenera-se em uma rica solução de bissulfito de sódio. Tal fato faz com que muitas de suas aplicações sejam equivalentes aos usos do bissulfito de sódio nas indústrias de alimentos, papel e celulose, têxteis, no tratamento de águas e efluentes e em muitos processos químicos (CHAIRMAN et al., 2005).

3.2.4.1 Rotas de produção

O metabissulfito de sódio é frequentemente produzido a partir da cristalização de uma solução de bissulfito de sódio. Segundo Zolotoochin et al. (1998), sob certas condições quando uma solução de NaHSO_3 é arrefecida, duas moléculas de bissulfito de sódio reagem entre si formando água e uma molécula de metabissulfito em forma de cristal (seção 3.2.4).

O processo desenvolvido por Bean et al. (1989), propõem a produção dos cristais de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a partir de uma solução de NaHSO_3 próximo à saturação. O sistema consiste basicamente na formação do licor de cristalização pelo contato da solução alcalina de carbonato de sódio com o dióxido de enxofre, em temperatura próxima a 60°C e pH entre 4,8 a 5,2. O licor livre de cristais e com 46,8% de bissulfito de sódio próximo à saturação é então bombeado para um cristalizador onde é arrefecido, formando o produto.

Segundo Bean et al. (1989), o cristalizador pode ser operado a qualquer temperatura, desde que seja provocada uma diferença razoável na solubilidade do bissulfito de sódio em comparação a solução que sai do reator. Geralmente o licor é arrefecido a 45°C e, o rápido gradiente de temperatura e conseqüentemente de solubilidade forçam a cristalização do metabissulfito de sódio. O licor que sai do cristalizador é reciclado para o reator enquanto o produto é seco por centrifugação.

Os estudos realizados por Zolotoochin et al. (1998), em escala piloto, sugerem o sulfito de sódio como meio absorvente para a preparação de uma solução com cerca de 45% de bissulfito de sódio próximo a saturação. O licor é aquecido até 77°C e o pH controlado entre 3,5 a 3,7 através do fluxo de enxofre em contra-corrente na torre de leito empacotado. Ao mesmo tempo em que a solução de NaHSO_3 é alimentada no cristalizador de arrefecimento a 35°C , uma corrente de hidróxido de sódio é acrescentada a solução para reagir com o dióxido de enxofre remanescente e formar bissulfito de sódio adicional. A pasta de metabissulfito de sódio formada no cristalizador passa por um processo de separação em centrífuga, os cristais formados são secos em um secador a gás de corrente contínua co-corrente para obtenção de um produto com 98% de pureza. Os licores do cristalizador e centrífuga com cerca de 40% de NaHSO_3 , são recuperados e reutilizados no processo.

De acordo com Zolotoochin et al. (1998), o arrefecimento da solução de cristalização resulta em um licor supersaturado com precipitados em suspensão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A adição de hidróxido de sódio além de formar NaHSO_3 adicional, aumenta o pH, altera o ponto de nucleação e modifica o aspecto do cristal.

3.2.5 Sulfito de sódio

O sulfito de sódio, Na_2SO_3 , é um pó branco, inodoro e moderadamente tóxico. Como apresentado nas seções anteriores, sua produção está relacionada à passagem do dióxido de enxofre por uma solução alcalina e na decomposição térmica do bissulfito de sódio/metabissulfito de sódio.

O composto é amplamente utilizado na indústria de alimentos como agente anti-oxidante e conservante, na preparação de reveladores fotográficos, em alvejantes de fibras na indústria têxtil e de papel e celulose, também como antisséptico e inibidores enzimáticos na indústria farmacêutica, além de ser matéria-prima na fabricação de outros produtos químicos (SHREVE e BRINK, 1977).

De acordo com Shreve e Brink (1977), parte da demanda de sulfito de sódio destina-se ao tratamento de água de caldeira, no qual é usado para remover o oxigênio em excesso, além de inibir a corrosão e formação de incrustações.

3.3 CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é um importante processo industrial de purificação, isolamento e finalização de produtos, comumente efetuada em soluções relativamente impuras para obtenção de uma substância sólida atrativa (PERRY, 1950).

Segundo Perry (1950), a formação de matéria cristalina a partir de uma solução homogênea, consiste na nucleação, ou seja, na formação de núcleos cristalinos sobre uma partícula inerte na solução e/ou sobre a própria solução, e no crescimento deste núcleo pela acreção do soluto. A força motriz comum a estes dois processos é a supersaturação, sendo assim, os cristais não se formam e nem crescem ao menos que a solução seja supersaturada.

A supersaturação da solução é relacionada ao aumento exorbitante da massa de soluto em uma quantidade fixa de solvente, ultrapassando o coeficiente solubilidade da solução. A supersaturação de uma solução pode ser impulsionada

pelo resfriamento, evaporação, adição de outra substância sólida ou solvente ao meio e/ou reações químicas de neutralização e precipitação (NÝVLT et al., 2001).

3.4 ESCALABILIDADE DE PROCESSOS

A maioria dos processos industriais nasce de ideias e pesquisas realizadas em laboratórios. À medida que os ensaios experimentais se concretizam, novos estudos são necessários a fim de ampliar o projeto até a escala industrial. As etapas presentes para a geração e desenvolvimento de uma tecnologia química até a sua implantação na indústria, são apresentadas na Tabela 5 (ZAKON e PESSOA, 2000)

Tabela 5 – Etapas para gerar e implantar uma unidade química industrial.

Escala	Quantidades envolvidas	Tipos de aparelhos/equipamentos		Objetivos
Ideia/objetivo e concepção inicial	-	-		Transformar matérias-primas em produtos
Desenvolvimento em unidade de bancada	Gramas, mililitros	Multipropósito convencional: cacinhos	Vidrarias,	Executar as reações químicas, analisar reagentes e produtos
Desenvolvimento em uma planta piloto	Quilogramas, litros	Reator, forno ou modelo protótipo		Simular uma planta, definir tratamentos de matérias-primas, produtos e rejeitos, otimizar processos, avaliar propriedades de desempenho dos reagente e produtos
Tecnologia Química – Escala industrial	Toneladas, metros cúbicos	Equipamentos ou de linha	projetados	Gerar instruções para execução do projeto e para operação das instalações. Produzir para vender. Controle de qualidade

Fonte: Zakon e Pessoa, 2000, p.5. Adaptado pelo Autor.

Segundo Gambetta (2011), “os estudos conduzidos em escala de bancada ou laboratorial, caracterizam-se pelos reduzidos volumes utilizados ao realizar os processos físico-químicos de transformação da matéria-prima em produto final”.

À proporção que os dados gerados em laboratórios se tornam limitados para o desenvolvimento do balanço de massa e energia, levantamento econômico, avaliação da dinâmica do processo e especificações de equipamentos que irão compor a planta industrial, as pesquisas em escala piloto passam ser a solução adotada pelos projetistas (GAMBETTA, 2011)

“O marco final de uma científica bem sucedida é exatamente quando essa nova tecnologia é adotada em uma planta industrial de forma que seja competitiva frente a outros processos e/ou produtos.” (GAMBETTA, 2011)

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho teve como base os estudos teóricos e/ou experimentais apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Roadmap da valoração do concentrado piritoso desenvolvido em escala laboratorial.

ETAPA	Identificação do problema	Estado da arte	Levantamento de dados	Experimentos	Avaliação
NECESSIDADE	* Cenário atual da geração de rejeitos e passivos existentes na Região Sul de Santa Catarina; * Questões ambientais ambientais (água, solo e atmosfera).	* Busca por tecnologias/ estudos de valoração da pirita; * Mecanismo de reação para produção de bissulfito e metabissulfito de sódio.	* Caracterização do concentrado piritoso; * Verificação da solubilidade e cristalização do bissulfito e metabissulfito de sódio.	* Obtenção do bissulfito e metabissulfito de sódio e/ou intermediários de reação como o sulfito de sódio a partir do concentrado piritoso.	* Caracterização qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos em bancada.
AÇÃO	Referencial teórico	Referencial teórico	Análises físico-químicas	Síntese em laboratório.	Análises dos produtos obtidos

Fonte: Autor, 2016.

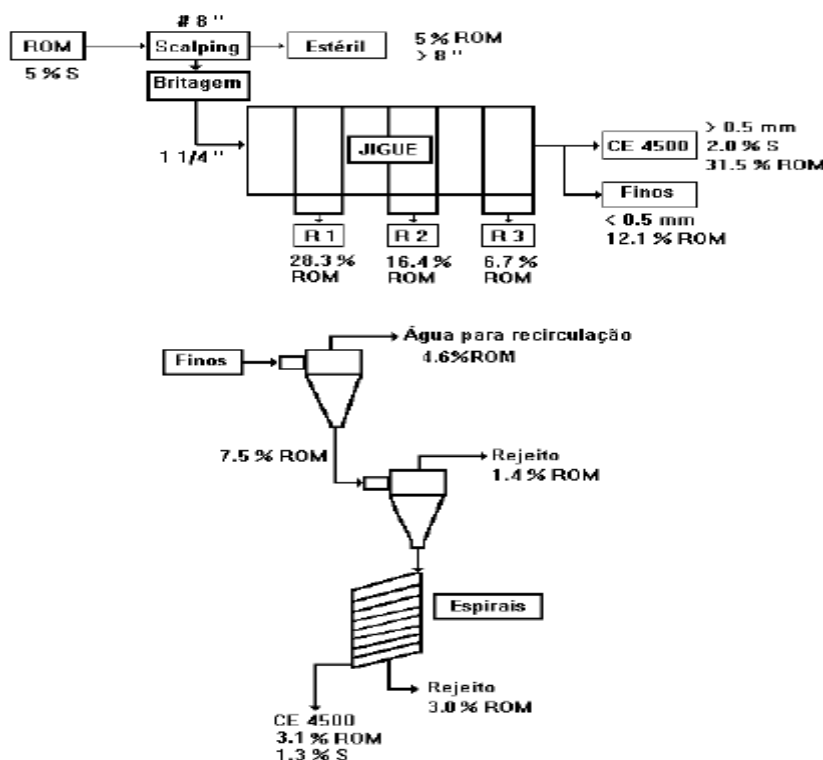
A maioria das atividades foi desenvolvida no Parque Científico e Tecnológico da UNESC (IPARQUE) e outras, na Carbonífera Metropolitana S.A. Os materiais, equipamentos e métodos utilizados são descritos a seguir.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Estimar a geração de rejeito piritoso em Santa Catarina

Para estimar a geração de rejeito piritoso na região carbonífera de Santa Catarina, utilizou-se os dados de produção de carvão, Anexo A I, fornecidos pelo SIECESC (2015) e as informações presentes no circuito típico de beneficiamento dos lavadores de carvão, disponibilizado pelo CETEM (2001) e apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Circuito típico de beneficiamento nos lavadores de carvão de Santa Catarina.



Fonte: CETEM, 2001, p.13.

Um gráfico do tipo área acumulada foi elaborado considerando o tempo de produção de 25 anos e os percentuais de rejeitos gerados no processo de beneficiamento do carvão.

4.1.2 Caracterizar o concentrado piritoso gerado no processo de beneficiamento do carvão mineral

A amostra de concentrado piritoso, CP40, utilizada neste estudo foi cedida pela Carbonífera Metropolitana S.A., que realiza a extração e o beneficiamento de carvão da Camada Bonito para a comercialização do carvão energético CE4500 e concentrado piritoso, CP40.

A coleta, preparação e caracterização físico-química da amostra foram realizadas pelo laboratório de controle de qualidade da empresa. O CP40 6x20 foi coletado na Unidade de Beneficiamento – Lavador de Rejeitos e preparado conforme procedimentos descritos na ABNT NBR 10007 e 8292. O teor de enxofre total foi determinado segundo ABNT NBR 8295.

Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presente na composição do CP40, foram determinados pelo analisador elementar CHNS-O, 2400, marca Perkinelmer. O ensaio foi realizado pelo Instituto de Engenharia e Tecnologia do Iparque.

4.1.3 Desenvolver um processo, em escala de bancada, para a obtenção de sais de sódio a base de enxofre, preferencialmente bissulfito, metabissulfito e sulfito de sódio

4.1.3.1 Teste de solubilidade dos sais de sódio a base de enxofre

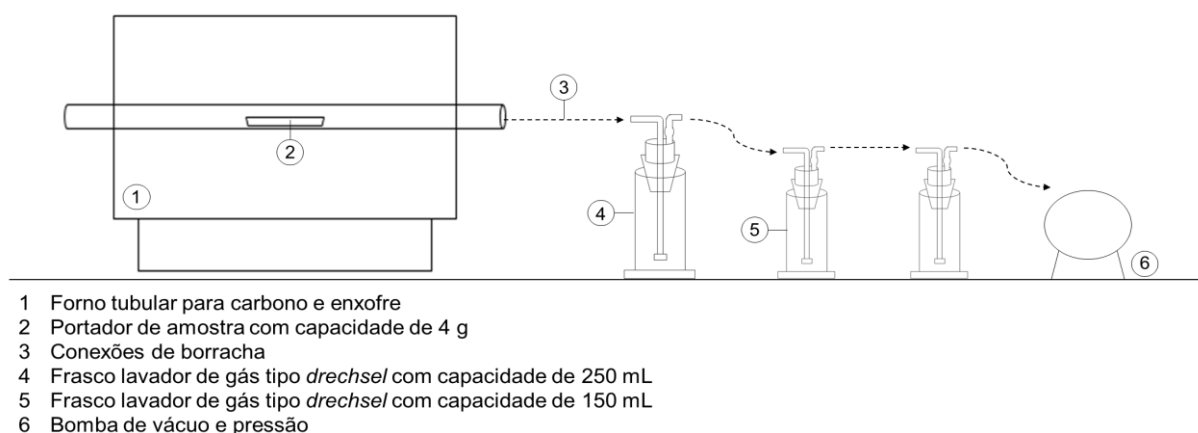
Para uma melhor orientação e estudo do processo, a solubilidade do bissulfito/metabissulfito de sódio foi avaliada antes da realização das reações em bancada. O comportamento do NaHSO_3 foi observado nas seguintes situações:

- I. Em 100 mL de água à temperatura ambiente;
- II. Em 100 mL de água à temperatura de 60°C seguido de um resfriamento em banho de gelo;
- III. Em 100 mL de água com 12,5% de NaOH à temperatura ambiente;
- IV. Em 100 mL de água com 12,5% de NaOH a 60°C seguido de um resfriamento em banho de gelo.

4.1.3.2 Rotas de obtenção

O processo desenvolvido em bancada para a obtenção dos sais de sódio a base de enxofre, constituiu no aquecimento do concentrado piritoso na presença de ar atmosférico em forno tubular, modelo Q320M, Quimis, e na absorção do gás de enxofre por soluções alcalinas em frascos lavadores de gás tipo *Drechsel*. Um esboço do experimento com seus principais componentes são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Aparato experimental utilizado para produção de NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e/ou Na_2SO_3 a partir da ustulação do concentrado piritoso.



Fonte: Autor, 2016.

A amostra de concentrado piritoso foi disposta no tubo do forno por meio de portadores cerâmicos, no qual permaneceu aquecendo na presença de ar atmosférico durante 15 a 30 minutos. A temperatura do sistema foi controlada por um termopar tipo S e os gases de combustão direcionados até os frascos lavadores onde soluções alcalinas de hidróxido de sódio, sulfito de sódio e/ou soluções saturadas de bissulfito de sódio com hidróxido de sódio estavam presentes. O fluxo de gás nos lavadores foi regulado por uma bomba de pressão e vácuo modelo Q355B Quimis.

Os reagentes utilizados durante os ensaios foram: concentrado piritoso CP40 6x20 – Metropolitana, preparado conforme ABNT NBR 8292, bissulfito de sódio P.A. (Synth), hidróxido de sódio (Moderna) e sulfito de sódio (Quimex).

As rotas foram desenvolvidas com base no estudo estequiométrico das reações químicas apresentadas nas Equações 42, 43 e 44.



No total, seis rotas de obtenção foram avaliadas em diferentes condições de operação, tais como: concentração, tipo e ordem das soluções absorventes,

tempo e temperatura do forno além do fluxo mássico de alimentação de concentrado piritoso. A Tabela 6 apresenta um resumo das condições operacionais utilizadas.

Tabela 6 – Condições de operação utilizadas em cada rota.

Experimento	Ustulação CP40				Absorção do SO _{2(g)}		
	Rotas	CP40 (g)	g / portador de amostra	Tempo de reação (min)	Temperatura do forno (°C)	Quantidade / Solução aquosa Torre I	Quantidade / Solução aquosa Torre II
1	25,90	3,00	25	1200	100 mL / 12,5% NaOH + 25,2% NaHSO ₃	100 mL / Água deionizada	-
2	5,11	2,50	25	1350	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada	100 mL / NaOH 45%	100 mL / NaOH 12,5%
3	Enxofre elementar 4,27	0,30	20	950	100 mL / Na ₂ SO ₃ 20%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 20%	-
4	10,95	0,40	20	950	150 mL / Na ₂ SO ₃ 27%	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada	100 mL / NaOH 17%
5	12,84	0,40	20	1020	100 mL / NaOH 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada
6	11,71	0,40	20	1020	100 mL / NaOH 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%

Fonte: Autor, 2016.

À medida que os ensaios iam sendo efetuados, as condições de operação dos experimentos seguintes eram refinadas. Os testes foram realizados no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas do Iparque (IPAT), com exceção do primeiro, este foi desenvolvido juntamente com o Laboratório da Carbonífera Metropolitana.

4.1.4 Caracterizar os produtos obtidos em escala de bancada

Na busca da identificação qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos nos meios reacionais, foram selecionadas as análises de difração de raios-X e cromatografia iônica. A Tabela 7 apresenta o planejamento das análises.

Tabela 7 – Planejamento de análises.

Composição	DRX	Cromatografia Iônica
	Fases cristalinas	Íons
Bissulfito (HSO ₃ ⁻)		x
Sulfitos (SO ₃ ⁻²)	x	x
Metabissulfito	x	

Fonte: Autor, 2016.

4.1.4.1 Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X (DRX), realizadas pelo IDT teve como objetivo identificar de forma qualitativa as fases cristalinas presente nas amostras. Para execução dos ensaios, as amostras foram previamente secas a 105°C em uma estufa durante três a quatro dias e posteriormente compactadas manualmente em um suporte metálico, de forma a permitir a leitura da superfície de interesse em um ângulo de varredura de 3 a 80° em 2θ , com velocidade de 0,6°/s. O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de Raios-X, XRD-6000, marca Shimadzu.

4.1.4.2 Cromatografia iônica

A avaliação dos íons, SO_3^{2-} e HSO_3^- , presentes nas amostras foi realizada por meio da técnica cromatográfica. Os ensaios ocorridos em um cromatógrafo de íons 883 Basic IC plus – Metrohm utilizou como método a determinação dos compostos por meio da detecção condutimétrica após supressão química.

O sistema cromatográfico montado tinha como eluente uma solução de 1,0 mmol/L de hidrogenocarbonato de sódio, 3,2 mmol/L de carbonato de sódio com 17% de acetona, como solução de supressão ácido sulfúrico 0,5 M, além de uma coluna de ânions modelo 6.1006.520 Metrosep A SUPP 5-150. As amostras foram diluídas em solução de NaOH 0,2 mmol/L.

Soluções padrões de 0,01 g/L de NaHSO_3 e 0,01 g/L de Na_2SO_3 foram utilizadas como referências para avaliação dos cromatogramas e determinação semi-quantitativa da concentração dos íons.

A metodologia foi desenvolvida juntamente com os Laboratórios do IPAT-UNESC.

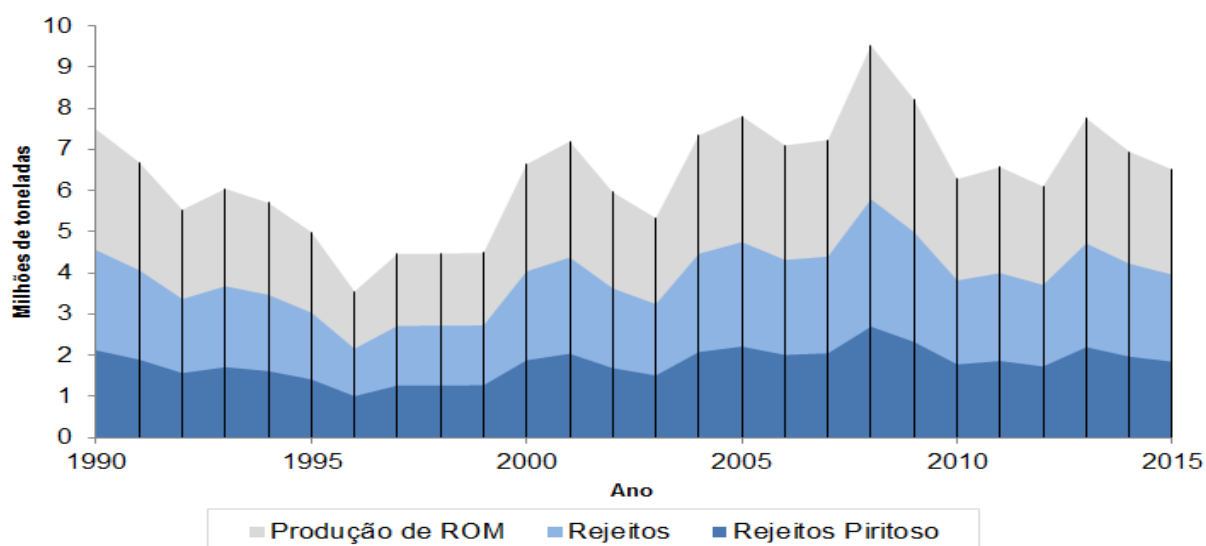
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e análise dos resultados obtidos no decorrer desta pesquisa, são dissertadas neste capítulo.

5.1 ESTIMATIVA DA GERAÇÃO DE REJEITO PIRITOSO EM SANTA CATARINA

Os dados estatísticos do SIECESC (2015) fornecem um levantamento geral sobre a produção de ROM na Região Carbonífera de Santa Catarina ao longo dos anos de 1990 a 2015. Tendo em vista que o carvão extraído nas camadas Bonito e Barro Branco são caracterizados pela incidência de rochas sedimentares e outros minerais associados a sua estrutura, cerca de 60% do material bruto é descartado como rejeito na etapa de beneficiamento, sendo de aproximadamente 28% a quantidade de rejeito piritoso. A Figura 13 apresenta o panorama e a proporção da produção de carvão e de rejeitos gerados nos últimos 25 anos.

Figura 13 – Proporção da produção de ROM e geração de rejeitos na Região Carbonífera de SC.

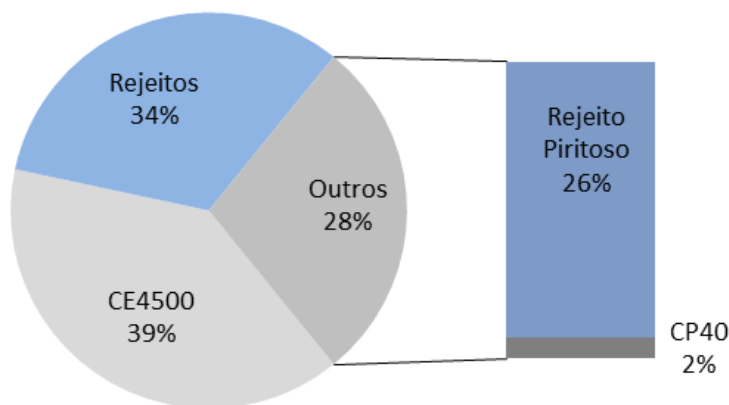


Fonte: Autor, 2016.

No total foram depositadas aproximadamente 46,95 milhões de toneladas de rejeito piritosos na Região Sul Catarinense, exceto a quantidade descartada nos anos anteriores a esta pesquisa que não foram contabilizadas. Se esta quantidade de rejeito piritoso fosse concentrada na forma de CP40, ou seja, 40% de enxofre

teríamos um aproveitamento do mesmo em 3,31 milhões de toneladas. A Figura 14 apresenta o percentual da distribuição ROM.

Figura 14 – Frações percentuais do ROM.



Fonte: Autor, 2016.

Considerando as frações percentuais de ROM e os dados do SIECESC do ano de 2015, foram produzidas e entregues a Tractebel 2,15 milhões de toneladas de CE4500. Estimando-se uma eficiência no processo de beneficiamento de 39,2%, 1,53 milhões de toneladas de rejeito piritoso foram geradas, dos quais 107,10 mil toneladas representam o CP40, correspondendo a um potencial de enxofre de 42,84 mil toneladas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO PIRITOSO GERADO NO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CARVÃO MINERAL

A amostra de concentrado piritoso, denominado CP40, utilizada como base para o desenvolvimento desta pesquisa, apresentou um teor de enxofre total de 42,76% pelo método descrito na ABNT NBR 8295, e 42,58% pela análise elementar de CHNS-O. Os respectivos laudos de análises e ensaios encontram-se no Anexo A II e A III.

Os valores encontrados para o elemento credenciam o CP40 como matéria-prima, para a realização dos experimentos de obtenção dos sais de sódio a base de enxofre proposto neste estudo.

A presença de oligoelementos combinados ao CP40, tais como: alumínio, chumbo, silício dentre outros, não pode ser descartada, uma vez que os resultados

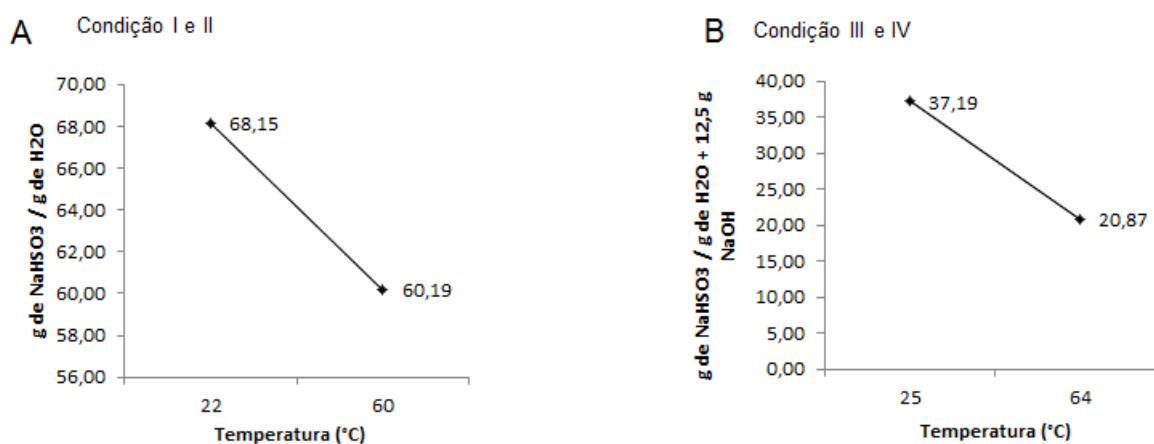
de CHON-S representaram um total de 50,51% da composição do material. Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre encontrados foram respectivamente 6,42; 0,74; 0,77 e 42,58 %.

5.3 PROCESSO, EM ESCALA DE BANCADA, PARA PRODUÇÃO DE SAIS DE SÓDIO A BASE DE ENXOFRE PREFERENCIALMENTE BISSULFITO, METABISSULFITO E SULFITO DE SÓDIO

5.3.1 Teste de solubilidade dos sais de sódio a base de enxofre

A Figura 15 apresenta os gráficos de solubilidade do bissulfito/metabissulfito em água pura (Figura 15a) e em solução aquosa contendo 12,5% de NaOH (Figura 15b).

Figura 15 – Solubilidade do NaHSO_3 em água (a) e em solução aquosa de 12,5% de NaOH (b).



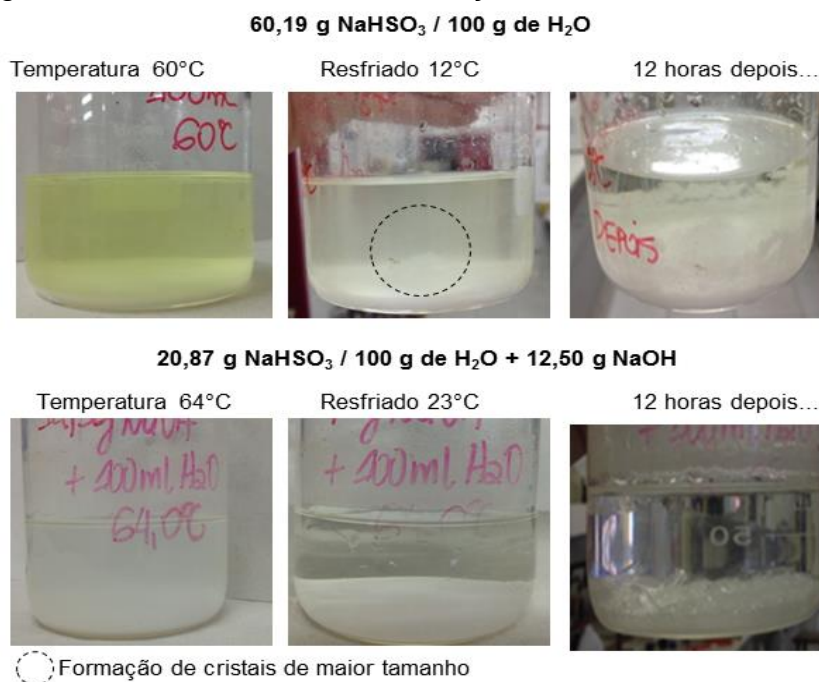
Fonte: Autor, 2016.

Em ambos os casos o comportamento da solubilidade do bissulfito de sódio diminuiu com o aumento da temperatura, sendo que na condição III e IV a presença do hidróxido de sódio na solução duplicou a saturação do meio, formando cristais de metabissulfito de sódio em um intervalo de temperatura de aproximadamente 38°C, em uma razão de 0,20 e 0,42 $\text{gNaHSO}_3/^\circ\text{C}$ respectivamente para as condições I e II; III e IV.

A diferença de solubilidade provocada pelo arrefecimento das soluções a 60°C em banho de gelo, também apresentou significativa influência no processo de

cristalização e saturação da solução. Em pouco tempo de resfriamento foi possível visualizar o aumento da massa de cristais nas duas soluções. A Figura 16 demonstra o comportamento das soluções saturadas de bissulfito de sódio frente ao arrefecimento.

Figura 16 – Arrefecimento das soluções saturadas de NaHSO_3 .



Fonte: Autor, 2016.

Como previsto por Nývlt et al. (2001), o resfriamento e a adição de hidróxido de sódio ao meio promoveram a saturação da solução e a formação de cristais. Os testes serviram como base para o entendimento e o desenvolvimento do processo realizado em bancada.

5.3.2 Rotas de obtenção

A Tabela 08 apresenta um resumo das condições operacionais e os resultados aferidos em cada rota de obtenção dos sais de sódio a base de enxofre.

Tabela 8 – Resultados obtidos em cada rota.

Experimento		Ustulação CP40			Absorção do SO _{2(g)}			Resultados				
Rotas	CP40 (g)	g / portador de amostra	Tempo de reação (min)	Temperatura do forno (°C)	Quantidade / Solução aquosa Torre I	Quantidade / Solução aquosa Torre II	Quantidade / Solução aquosa Torre III	Resíduo de queima	Formação de precipitado	Reagido (g)	Não reagido (g)	Recuperação (%)
1	25,90	3,00	25	1200	100 mL / 12,5% NaOH + 25,2% NaHSO ₃	100 mL / Água deionizada	-	Fundiu	-	1,47	29,06	6,66
2	5,11	2,50	25	1350	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada	100 mL / NaOH 45%	100 mL / NaOH 12,5%	Fundiu	-	-	-	-
3	Enxofre 4,27	0,30	20	950	100 mL / Na ₂ SO ₃ 20%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 20%	-	-	-	-	-	-
4	10,95	0,40	20	950	150 mL / Na ₂ SO ₃ 27%	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada	100 mL / NaOH 17%	Fe ₂ O ₃	Torre I	-	-	-
5	12,84	0,40	20	1020	100 mL / NaOH 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%	100 mL / 12,5% NaOH + 37% NaHSO ₃ saturada	Fe ₂ O ₃	Em todas as Torres	12,65	2,49	77,25
6	11,71	0,40	20	1020	100 mL / NaOH 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%	100 mL / Na ₂ SO ₃ 17%	Fe ₂ O ₃	Em todas as Torres	11,40	2,40	75,88

Fonte: Autor, 2016.

5.3.2.1 Rota nº 1

Nenhum precipitado foi observado na torre I, mas uma quantidade considerável de resíduo de queima fundiu-se junto aos portadores de amostra, devido à elevada temperatura. A massa total adicionada à primeira torre foi de 68,43 g, incluindo o oxigênio reagido na combustão do CP40 para formação de dióxidos de carbono, nitrogênio, enxofre e água, conforme percentuais determinados na análise CHNS-O. O não reagido, na torre I foi 29,06 g, representando uma massa de reagido de 1,47 g, e um percentual de recuperação de 6,68% no balanço realizado para o elemento enxofre.

5.3.2.2 Rota nº 2

O experimento não foi concluído conforme planejado, devido a um problema na sucção dos gases de combustão, que não estavam sendo direcionadas as torres. Uma regulagem do fluxo foi realizada de forma precipitada perdendo as soluções absorventes.

5.3.2.3 Rota nº 3

A terceira rota teve como intenção acelerar o processo de produção e cristalização dos bissulfitos de sódio. Para tanto, foi utilizado como fonte de enxofre

o próprio enxofre elementar (90-95% de enxofre) e como meio absorvente soluções de sulfito de sódio 20% nas torres I e II. Conforme indicado na literatura o Na_2SO_3 é o intermediário de reação entre o NaOH e a formação de NaHSO_3 .

O forno foi operado a 950°C e a quantidade de enxofre elementar utilizada (10,95 g), não foi o suficiente para visualmente observar a precipitação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5.3.2.4 Rota nº 4

A partir do experimento quatro, a quantidade de concentrado piritoso presente no portador de amostra e alimentada ao sistema, foi reduzida significativamente a fim de aumentar a superfície de contato entre o material e a atmosfera oxidante.

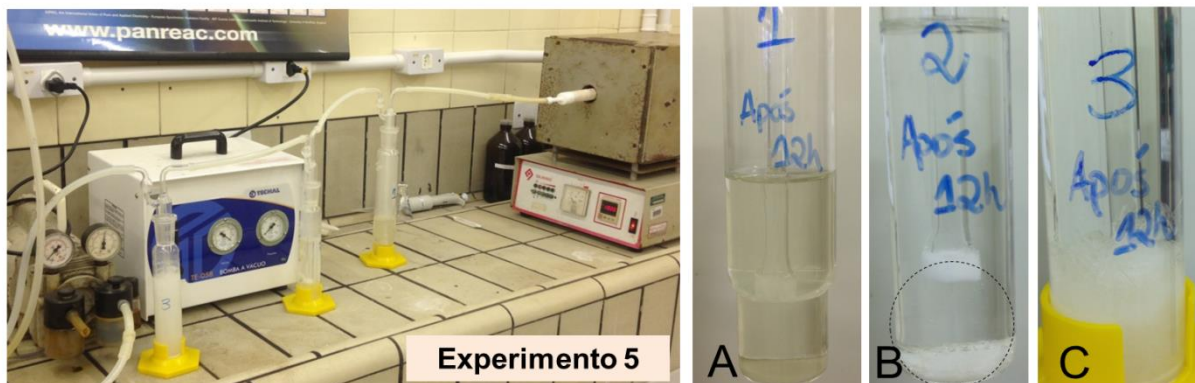
Ao final do primeiro dia de reprodução do experimento observou-se uma pequena formação de precipitado na torre I e na torre III, entretanto não foi possível quantificá-las, pois novamente o teste não foi concluído conforme planejado. A intenção era reagir maior quantidade de SO_2 com o meio, aumentando deste modo a quantidade de cristais formados. Porém no dia seguinte, constatou-se novamente o problema de sucção da bomba, que fez com que se perdessem as soluções absorventes.

5.3.2.5 Rota nº 5

No quinto experimento, o pH inicial e final das soluções absorventes foi verificado, com a intenção de avaliar a mudança de comportamento do meio alcalino frente a absorção de SO_2 . Os valores medidos inicialmente nas torres I, II e III, foram respectivamente 12,44, 9,35 e 7,16.

Durante a reação foi possível visualizar a formação de precipitados nas torres I e II, e o aparecimento de cristais de maior tamanho na torre III, conforme representado na Figura 17 a, b e c.

Figura 17 – Experimento 5: Precipitados formados torre I (a), torre II (b) e torre III (c).



Fonte: Autor, 2016.

A massa seca, a 105°C, dos precipitados foi, em ordem alfabética, 1,90 g, 4,31g e 19,23 g e o pH final das respectivas soluções 12,65, 7,82 e 7,28.

O aumento do pH observado nas torres I e III, segundo Meyer (1977), indica a absorção do SO_2 pela solução alcalina para formação dos íons sulfitos (SO_3^{2-}). Já o decréscimo de 1,53 do valor inicial, verificado na torre II, é proveniente da reação do sulfito com o gás de enxofre e conseqüentemente da dissociação dos íons sulfito SO_3^{2-} em bissulfitos HSO_3^- .

Ao adicionar 3,20 g de NaOH em 20 mL do sobrenadante da torre II, constatou-se a formação de mais 3,05 g de precipitado, ou seja, a base reagiu com o excesso de SO_2 dissolvido na solução, influenciando no processo de saturação da mesma e conseqüentemente promovendo a nucleação dos cristais de metabissulfito, conforme previsto por Zolotoochin et al. (1999).

O não reagido, na torre I foi 2,49 g, representando uma massa de reagido de 12,65 g, e um percentual de recuperação de 77,25% no balanço realizado para o elemento enxofre.

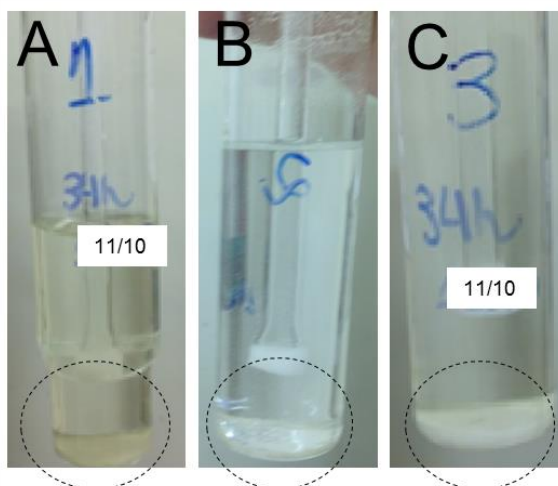
5.3.2.6 Rota nº 6

A rota de obtenção número seis teve as condições operacionais semelhantes a do experimento anterior, a única diferença foi a composição da terceira torre onde, utilizou-se NaOH 17% como forma de complementar a reação da soda presente na primeira torre.

Os valores iniciais de pH dos meios absorventes foram respectivamente 12,29, 9,24 e 12,32 e os valores após reação 12,39, 8,05 e 12,54.

Observou-se novamente o aumento do pH nas soluções de hidróxido de sódio, o decréscimo do valor nas soluções de sulfito de sódio, além da formação de 1,95 g de precipitados na torre I, 0,59 g na II e 0,78 g na III, conforme apresentado na Figura 18 a,b e c.

Figura 18 – Experimento 6: Precipitados formados torre I (a), torre II (b) e torre III (c).



Fonte: Autor, 2016.

A massa adicionada à primeira torre, incluindo o oxigênio para a oxidação do CP40, foi de 31,08 g. O não reagido foi 2,40 g e o total reagido na torre I foi 11,40 g. O sistema apresentou um percentual de recuperação 75,88%.

Considerando a variação dos valores de pH, os valores encontrados nas quantificações e nos balanços de massa efetuados, a rota número seis apresentou um desempenho inferior ao comparar os resultados obtidos com os da rota de número cinco.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS EM ESCALA DE BANCADA

A Tabela 9 apresenta um resumo das amostras obtidas nos testes de bancada, selecionadas para caracterização qualitativa e semi-quantitativa. A condição de avaliação das amostras, em base seca ou tal qual retirada do processo, também são indicadas na Tabela.

Tabela 9 – Resumo das amostras selecionadas para caracterização.

Experimento		Análises	
Rotas	DRX	Cromatografia Iônica	
4	Resíduo de queima ⁽¹⁾	-	
5 (10/10)	Torre I - Precipitado e Sobrenadante ⁽¹⁾	Torre I - Sobrenadante ⁽²⁾	
	Torre II - Precipitado e Sobrenadante ⁽¹⁾	Torre II - Sobrenadante ⁽²⁾	
6 (11/10)	Torre II - Sobrenadante ⁽¹⁾	Torre I - Sobrenadante ⁽²⁾	
		Torre II - Sobrenadante ⁽²⁾	
Padrões	Solução NaHSO ₃ + NaOH ⁽¹⁾	Solução Na ₂ SO ₃ 0,01 g/L ⁽²⁾	
		Solução Na ₂ SO ₃ 17% ⁽²⁾	
		Solução NaHSO ₃ 0,01 g/L ⁽²⁾	

⁽¹⁾ Amostra seca a 105°C durante três a quatro dias

⁽²⁾ Amostra tal qual

Fonte: Autor, 2016.

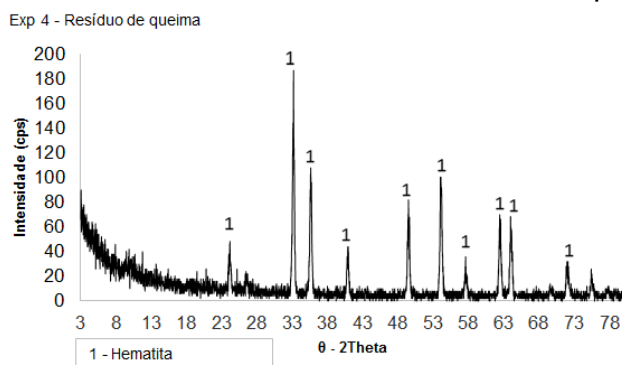
5.4.1 Difração de raios-X

Os difratogramas das amostras procedentes das soluções alcalinas de hidróxido de sódio ou sulfito de sódio, utilizadas como meio absorvente do dióxido de enxofre nas rotas de obtenção de sulfitos, e o difratograma do resíduo de queima do CP40 são apresentados nas seções a seguir.

5.4.1.1 Resíduo de queima

A Figura 19 apresenta o espectro obtido para o resíduo de queima gerado durante a ustulação do CP40 nas condições operacionais da rota n°4.

Figura 19 – Difractometria de raios-X do resíduo de queima (Exp. 4).



Fonte: Autor, 2016.

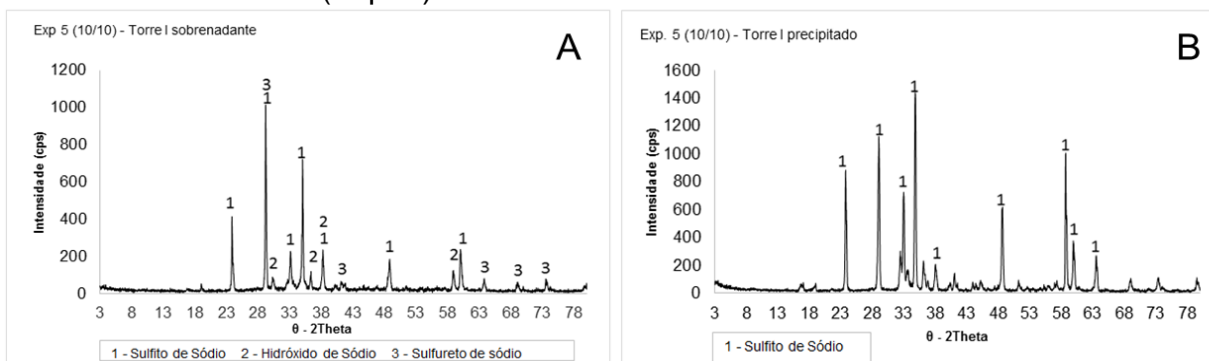
A presença de hematita (Fe₂O₃) foi identificada no difratograma da amostra de CP40 ustulada a 950°C. Segundo Hu et al. (2006), em temperaturas

maiores que 900°C a decomposição térmica do concentrado piritoso e a oxidação sucessiva da pirrotita possibilitaram a formação Fe_2O_3 .

5.4.1.2 Meio alcalino: Solução de NaOH 17%

A Figura 20, apresenta os resultados das análises de DRX realizadas no sobrenadante e no precipitado da solução alcalina de NaOH 17%, utilizada na primeira torre da rota n° 5.

Figura 20 – Difratometria de raios-X do sobrenadante (a) e precipitado (b) da solução de NaOH 17% torre I (Exp. 5).



Fonte: Autor, 2016.

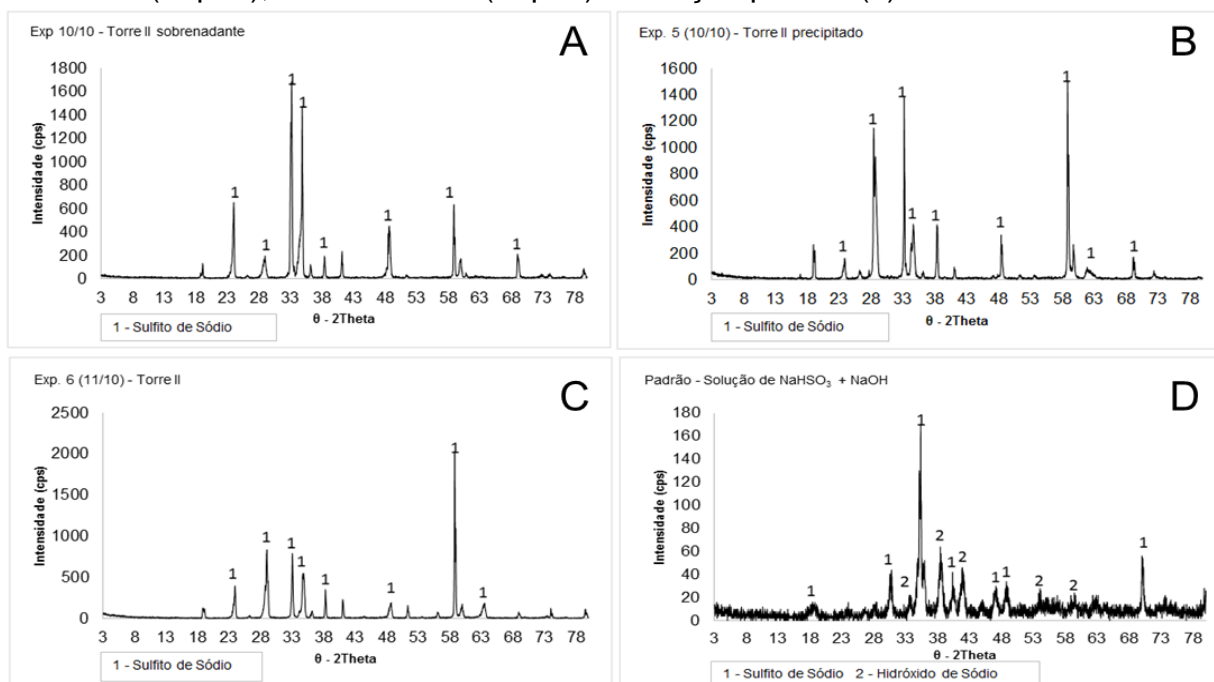
Os gráficos (a) e (b) mostram a presença dominante de sulfito de sódio nas duas amostras analisadas, sendo que a maior intensidade da fase cristalina do composto, superior a 1000 cps, foi identificada no precipitado da solução.

Os resultados apontam ainda que parte do hidróxido de sódio presente na solução inicial reagiu com o dióxido de enxofre, proveniente da ustulação do concentrado piritoso, formando um meio saturado de sulfito de sódio que proporcionou a precipitação dos cristais. Formou-se outra parte junto com o enxofre sulfureto de sódio e uma pequena intensidade, menor que 200 cps, não reagiram.

5.4.1.3 Meio alcalino: Solução de Na_2SO_3 17%

Os difratogramas das amostras provenientes da solução de Na_2SO_3 17% utilizada na torre II das rotas cinco e seis são apresentados na Figura 20.

Figura 21 – Difratometria de raios-X do sobrenadante (a), precipitado (b) na torre II (Exp. 5), sobrenadante (Exp. 6) e solução padrão (d).



Fonte: Autor, 2016.

Os espectros (a), (b) e (c), indicaram somente a presença de sulfito de sódio nas amostras. As intensidades observadas para o sobrenadante e precipitado do experimento cinco foram, entre 200 a 1600 cps, indicando uma possível igualdade de concentração do composto. Os picos obtidos para o sobrenadante da rota n°6 apresentaram uma faixa de intensidade maior, entre 500 a 2000 cps.

Tendo em vista que a concentração inicial de Na₂SO₃ nas soluções absorventes era igual a 17%, pode-se afirmar através das intensidades obtidas nos gráficos (a) e (c), e pelas massas de precipitados obtidas, que o meio absorvente presente na segunda torre do experimento n°5 apresentou uma maior interação com o SO₂ para a formação dos sais de sódio a base de enxofre.

O esperado, de acordo com o que foi observado durante o processo de bancada, após a formação de precipitados e a verificação do pH final da solução de Na₂SO₃, era a identificação de metabissulfito de sódio nas amostras de sobrenadante e precipitados.

A presença de Na₂SO₃ também foi qualificada juntamente com a fase cristalina de hidróxido de sódio no espectro da solução padrão de NaHSO₃ e NaOH (Figura 20d). A interferência do resultado encontrado para a amostra padrão pode

ter grande relação com a secagem do material, realizada a 105°C durante dois a três dias, antes da realização dos ensaios por DRX.

Segundo Adams et al. (1981) a aplicação de calor em uma solução rica em NaHSO₃, provoca a decomposição do bissulfito de sódio liberando dióxido de enxofre e água, formando cristais de sulfito de sódio, de acordo com a Equação 45.

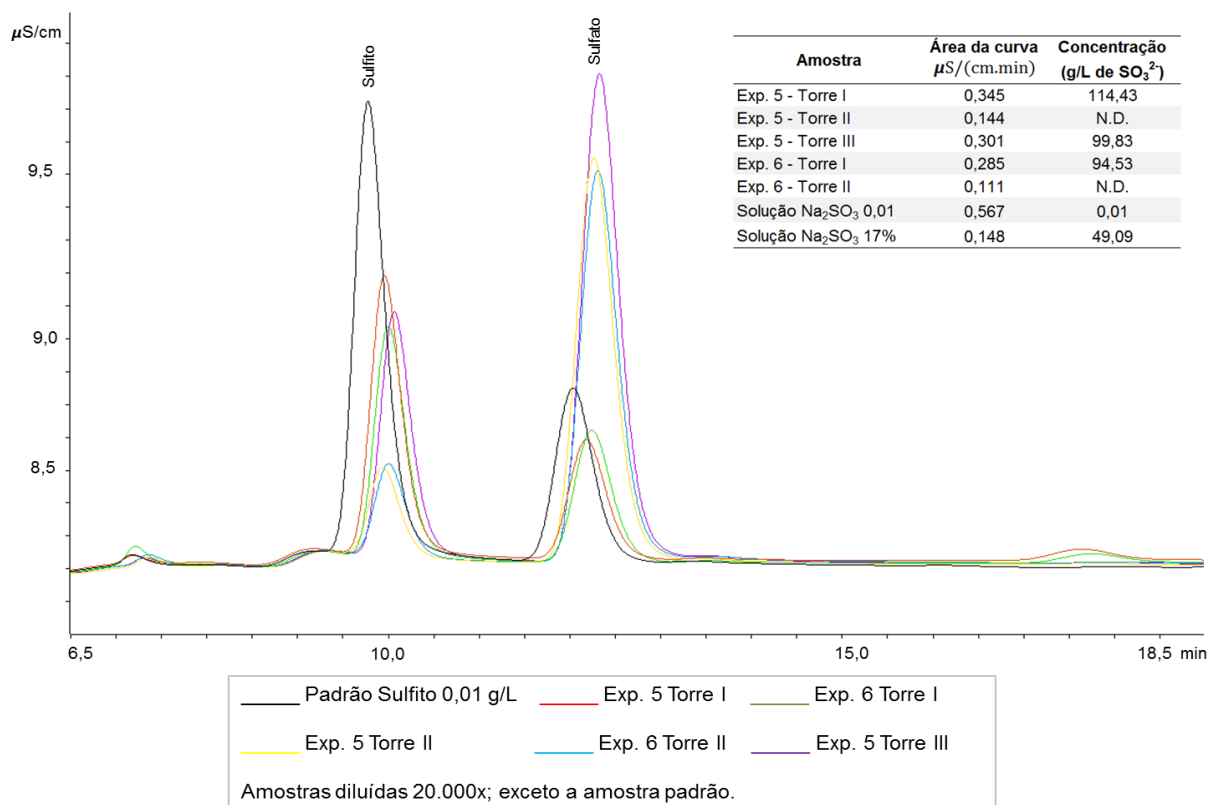


Tendo em vista que todas as amostras analisadas por DRX passaram pelo mesmo processo de preparação do padrão, a presença de metabissulfito de sódio nos precipitados, anterior à secagem, bem como a de bissulfito de sódio nos sobrenadantes das torres não pode ser descartada.

5.4.2 Cromatografia iônica

O cromatograma das amostras de sobrenadante, das torres I, II e III, obtidas nas rotas nº5 e 6, é apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Cromatogramas das amostras de sobrenadante



Fonte: Autor, 2016.

As curvas indicam a presença dos íons sulfitos (SO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}) nas amostras analisadas por cromatografia iônica. Os íons bissulfitos (HSO_3^-) não foram encontrados, uma vez que a solução padrão de bissulfito de sódio apresentou um espectro semelhante ao padrão de sulfito de sódio. O cromatograma dos padrões utilizados encontra-se no Anexo A IV.

A existência de sulfato de sódio nas amostras, segundo Adams et al. (1981), é decorrente da oxidação indesejada do Na_2SO_3 formado durante o processo de absorção dos gases de ustulação em soluções alcalinas de hidróxido de sódio.

Os comportamentos dos sobrenadantes das soluções de NaOH 17%, presentes na torre I dos experimentos 5 e 6, apresentaram uma intensidade condutimétrica e área da curva semelhante, resultando em uma concentração de íons SO_3^{2-} de 114,43 e 94,53 g/L, respectivamente. Os resultados confirmam a reação entre o hidróxido de sódio e dióxido de enxofre para a formação de sulfito de sódio, inicialmente qualificada pela análise de DRX.

Considerando que a curva característica da solução de Na_2SO_3 17%, utilizada na segunda torre das rotas n°5 e 6, apresentou uma área para os íons

sulfitos igual $0,148 \mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{min})$ superior ao encontrado para os sobrenadantes, a presença de íons SO_3^{2-} após a reação da solução com os gases de ustulação não foi detectada.

O sobrenadante da solução de 12,5% de NaOH e 37% de NaHSO_3 , torre III, experimento 5, apresentou uma concentração de sulfitos de 99,83 g/L.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os estudos e experimentos realizados, pode-se concluir que:

- Se toda a quantidade de rejeito piritoso, gerada ao longo dos últimos 25 anos de processamento do carvão mineral em Santa Catarina, fosse concentrada na forma de CP40, 3,31 milhões de toneladas de enxofre seriam reaproveitadas;
- Os percentuais de enxofre total, 42,76% e 42,58%, encontrados, respectivamente, pelos métodos da ABNT NBR 8295 e CHON-S, credenciam o CP40 como matéria-prima para obtenção de sulfitos de sódio, em processos de ustulação seguido da absorção alcalina dos gases oxidados;
- O pH alcalino, superior a 9,0, das soluções absorventes de NaOH 17%, influenciaram positivamente na formação e precipitação do sulfito de sódio;
- As rotas nº 5 e 6 apresentaram um bom desempenho para a formação de sais de sódio a base de enxofre, uma vez que o hidróxido de sódio presente na solução inicial foi convertido a sulfito de sódio, conforme indicado nas análises de DRX e cromatografia iônica;
- A conversão máxima em sais de sódio a base de enxofre foi observada na rota nº5, torre I, onde obteve-se uma massa de reagido de 12,65 g e um percentual de recuperação de 77,25%;
- Não foi possível identificar, com grau de assertividade, nos ensaios de DRX e cromatografia iônica, a presença de bissulfito e metabissulfito de sódio, fato este que provavelmente ocorreu devido aos procedimentos de preparação das amostras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade ao trabalho e sugerindo pesquisas futuras, recomenda-se:

- A utilização do dióxido de enxofre sintético, para aferir o desempenho das rotas estabelecidas e eliminar as variáveis de geração de SO_2 em equipamentos de combustão;
- A utilização do carbonato de sódio na solução absorvente do gás de enxofre;
- Acompanhamento da temperatura e mudança de pH durante o processo de reação;
- Cautela e controle nos procedimentos de preparação das amostras, em que a secagem do material é necessária para a realização dos ensaios qualitativos e quantitativos;
- Verificar o método de detecção do íon bissulfito em coluna de ânions do tipo 6.1006.1000 Metrosep Anion Dual 2.

8 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 8295. **Carvão Mineral**: determinação do enxofre total pelo processo de combustão hidróxido de sódio. Dez, 1983.

ABNT NBR 8292. **Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaio**. Dez, 1983.

ABNT NBR 10007. **Amostragem de resíduos sólidos**. 2004.

ADAMS, R. C.; MULLIGAN S.; SWANSON R.. **Demonstration of Wellman - Lord chemical FGD technology**: Final report and demonstration test second year results. Usa: EPA, 1981. 8 p.

ANEEL - BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2ª ed, 2005. 243 p.

AMONEX. **Bissulfito de sódio 35-45%**. Disponível em: <http://www.amonex.com.br/novosite/images/pdf/mais/Bissulfito_de_Sodio_35.pdf> . Acesso em: 08 set. 2016.

ASHAR, Navin G. **Advances in sulphonation techniques**: Liquid sulphur dioxide as a solvent of sulphur trioxide. USA: Springer, 2015.

DNPM - BRASIL.. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015** / Coord. Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2016. 135 p.

DNPM - BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro** / Coord. Vera Lúcia Aquino Barbosa et. al. Brasília: DNPM, 2005. 761 p.

DNPM - BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul** / Coord. Técnica de José Eduardo da Costa Duarte et. al.; Equipe Técnica por José Eduardo da Costa Duarte. Brasília: DNPM, 2016. 31 p.

DNPM - BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Estadual - Santa Catarina** / Coord. Técnica de José Eduardo da Costa Duarte et al. Equipe Técnica por Júlio César Recuero; César Veronez. Brasília: DNPM, 2016. 112 p.

CETEM. **Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense** / Coord. Juliano Peres Barbosa. Equipe Técnica Paulo Sérgio Moreira et al. Rio de Janeiro: CETEM/ SIECESC, 2001. 78 p.

CETEM. **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Editores, Francisco Rego Chaves Fernandes, et al., 2010. 303 p.

CHAIRMAN, Stephen Koplan et al. **Liquid Sulfur Dioxide From Canada**. Washington: United States International Trade Commission, 2005.

CONCER, P. H. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição e oxidação térmica da pirita**. 2013, 93p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, UFSC, 2013.

FRIEDMAN, Leonard J.; FRIEDMAN, Samantha J.. **The Single Absorption Scrubbing Sulfuric Acid Process**. Acid Engineering & Consulting, Inc.USA, p. 1-9, 2008.

GAMBETA, Rossano. **Plantas-piloto: o caminho entre a pesquisa na bancada e a produção industrial**. Jornal Dia de Campo. p.1, 2011. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=24024&secao=ArtigosEspeciais>>. Acesso em: 29 out. 2016.

GROUP, CCC. **Sodium bishulphite production (SBS)**. Disponível em: <[www.ccc-group.com/uploads/CCC Process Diagrams/Sodium Bisulphite is manufactured from a slip stream of sulphur dioxide gas from the sulphuric acid plant which is reacted with sodium hydroxide.pdf](http://www.ccc-group.com/uploads/CCC_Process_Diagrams/Sodium_Bisulphite_is_manufactured_from_a_slip_stream_of_sulphur_dioxide_gas_from_the_sulphuric_acid_plant_which_is_reacted_with_sodium_hydroxide.pdf)>. Acesso em: 08 set. 2016.

HANSEN, Jens Peter et al. **Decomposition and Oxidation of Pyrite in a Fixed-Bed Reactor**. Ind. Eng. Chem. Denmark, v. 42, n. 19, p. 4290-4295, 2003.

HU, Guilin et al. **Decomposition and oxidation of pyrite**. Progress In Energy And Combustion Science. Denmark, v. 32, n. 3, p. 295-314, 2006.

James Kisielewski; Don Robertson. **Process for production of sodium bisulfite**. US nº 7985396 B2, 11 jul. 2008, 26 jul. 2011. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US7985396>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

Justiça Federal - SANTA CATARINA. **7º Relatório de monitoramento dos indicadores ambientais**. 2013. Disponível em: <https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2013/7gta/GTA_7_2013_1_Sumario_Executivo.htm>. Acesso em: 28 ago. 2016.

KLEIN, Alecsandro Schardosim. **Áreas degradadas pela mineração de carvão no sul de Santa Catarina: vegetação versus substrato**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado) - Ciências Ambientais, Unesc, Criciúma, 2006.

KULAIIF, Yara. In: MILIOLI, Geraldo; SANTOS, Robson dos; CITADINI-ZANETTE, Vanilde. **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável**

no Sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar. Curitiba: Juruá, 2009. 51-70 p.

KUNII, Daizo; LEVENSPIEL, Octave. **Fluidization engineering.** 2. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991. xxvii, 491 p.

LOPES, Rosana P. et al. Mineração de carvão em Santa Catarina: **geologia, geoquímica e impactos ambientais.** In: MILIOLI, Geraldo; SANTOS, Robson dos; Citadini; ZANETTE, Vanilde. **Mineração de carvão, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no Sul de Santa Catarina: uma abordagem interdisciplinar.** Curitiba: Juruá, 2009. 51-70 p.

MEYER, Beat. **Sulfur, energy, and environment.** Amsterdam: Elsevier, 1977. 452 p.

MME - BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Plano nacional de mineração 2030: Geologia, Mineração e Transformação Mineral.** Brasília: MME, 2011. 180 p

MME - BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Energia 2030 /** Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME: EPE, 2007. 146 p.

MONTENEGRO, Danilo. **O enxofre do carvão sua recuperação e industrialização.** Imbituba: 1974. 19 p.

MORAES, Fábio Farias de. A indústria carboquímica catarinense (ICC): uma solução ou um problema?. In: GOULART FILHO, Alcides (org.) **Memória e cultura do carvão em Santa Catarina,** Florianópolis: Cidade futura, 2004.

MÜLLER, Alberto Antônio. **Perfil analítico do carvão.** 2. ed Porto Alegre: Departamento Nac. de Produção Mineral, 1987. 140 p.

NÝVLT, Jaroslav; HOSTOMSKÝ, Jirí; GIULIETTI, Marco. **Cristalização.** São Carlos, SP: UFSCar, 2001. 160 p.

PERRY, John Howard (Ed.). **Chemical engineers' handbook.** 3. ed New York, USA: McGraw-Hill Book Company, 1950. 1942 p.

PETERSON, Michael. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável.** 2008. 128 p. Dissertação (Doutorado) - Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2008.

RUNKEL, M; STURM, P. **Pyrite roasting, an alternative to sulphur burning.** The Southern African Institute Of Mining And Metallurgy: Sulphur and Sulphuric Acid Conference. Germany, p. 101-110, 2009.

Samuel L. Bean; Mark D. Dulik; Robert J. Wilson. **Process for the manufacture of sodium metabissulfite.** US nº 4844880 A, 27 dez. 1985, 4 jul. 1989. . Disponível em: < <https://www.google.com/patents/US4844880>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

SHREVE, R. Norris; BRINK JR., Joseph A. **Indústrias de processos químicos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997. 717 p.

SIECESC - SANTA CATARINA. **Carvão Mineral: Dados estatísticos**. 2015. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2015.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2016.

SILVEIRA, V. R. **Tratamento de efluentes de drenagem acida de mina de carvão por precipitação e sedimentação**. 2004. 249p. Dissertação (Doutorado) - Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SOARES, Paulo S, M. et al. **Carvão brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 300p.

TORREZANI, Nelissa Camargo; OLIVEIRA, Edson Fontes de. **Problemas ambientais decorrentes da exploração do carvão mineral e a aplicação da ecotoxicologia aquática como ferramenta de biomonitoramento**. Ecologia Australis. Londrina, v. 14, n 4, p. 509-521, 2013.

Vladimir M. Zolotoochin; Jim P. Metziner; David M. hANSEN. **Sodium metabisulfite process**. US nº 5753200 A, 7 out. 1996, 19 mai 1998. . Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US5753200> >. Acesso em: 15 ago. 2016.

WANG, Zhanke et al. **Absorption of Sulfur Dioxide with Sodium Hydroxide Solution in Spray Columns**. I&EC; Research,China, n. 54, p.8670-8677, 2015.

YANG, Chunxia et al. **Trace element transformations and partitioning during the roasting of pyrite ores in the sulfuric acid industry**. Journal Of Hazardous Materials. Pr China, p. 835-945, 2009.

YATES, J. G.. **Fundamentals of fluidized-bed chemical processes**. London: Butterworths, 1983. 221 p.

ZAKON, Abraham; PESSOA, Fernando Luiz Pellegrini. **As engenharias de processo, projeto e processos químicos industriais**. 2000. Disponível em: <<http://www.abenge.org.br/CobengeAnteriores/2000/artigos/068.PDF>>. Acesso em: 20 out. 2016.

ANEXOS

ANEXO AI – Dados estatísticos SIECESC.



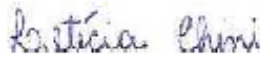


CARVÃO MINERAL – DADOS ESTATÍSTICOS – ANO : 2.015

1. Produção de ROM por Estado Produtor (toneladas)

Ano	Paraná	S. Catarina	R.G. do Sul	TOTAL
1990	219.880	7.484.098	3.808.556	11.512.534
1991	269.350	6.684.243	3.463.434	10.417.027
1992	255.697	5.531.404	3.483.014	9.270.115
1993	273.341	6.044.844	3.306.372	9.624.557
1994	304.659	5.699.942	3.748.101	9.752.702
1995	254.643	4.988.321	3.882.582	9.125.546
1996	262.414	3.547.697	3.937.857	7.747.968
1997	222.636	4.464.877	4.233.193	8.920.706
1998	95.083	4.468.689	4.056.307	8.620.079
1999	91.652	4.484.073	4.495.140	9.070.865
2000	142.615	6.639.019	4.733.406	11.515.040
2001	219.235	7.193.189	3.814.258	11.226.682
2002	252.093	5.959.933	3.822.283	10.034.309
2003	296.644	5.329.023	3.464.173	9.089.840
2004	346.666	7.342.993	3.688.441	11.378.100
2005	339.130	7.808.680	4.250.367	12.398.177
2006	314.370	7.097.804	4.298.862	11.711.036
2007	408.401	7.228.895	4.507.268	12.144.564
2008	415.227	9.522.597	4.881.637	14.819.462
2009	351.930	8.208.063	4.585.050	13.145.043
2010	293.329	6.278.327	5.010.779	11.582.435
2011	344.161	6.570.292	5.153.199	12.067.652
2012	315.131	6.097.496	5.134.217	11.546.844
2013	272.505	7.756.568	6.109.811	14.138.883
2014	267.505	6.946.549	6.335.163	13.549.217
2015	340.000	6.507.617	6.259.740	13.107.357

ANEXO AII – Laudo técnico de caracterização do CP40 6x20.

		CARBONÍFERA METROPOLITANA S/A Laboratório de Análises e Ensaios Mina Esperança e Fontanella BOLETIM DE ANÁLISES E ENSAIOS				
Processo						
Número	101.360 / 16					
Identificação da Amostra						
Amostra	CONCENTRADO PIRITOSO 40 - 6 X 20					
Local de Coleta	LAVADOR DE REJEITO					
Procedência	CARBONÍFERA METROPOLITANA					
Data da Coleta	06/09/2016					
Data da Análise	07/09/2016					
Representativa de	LOTE 0609166X20					
Resultado da Análise						
% Umidade		% Carbono Fixo		% Silica		
% Cinzas		FSI		% Carbono Vitreo		
% Enxofre	42,76	Peso Especifico		AFS		
% Matéria Volátil		Concentração		Teor de Finos		
PCS (Kcal/Kg)		% Ferro		Perda ao Rubro		
Ensaio Granulométrico						
Malha	(mm)	% Peso	% Cinzas	% Matéria Volátil	% Enxofre	PCS
>19,05		2,25				
19,05X 6,35		93,50				
<6,35		4,25				
Total		100,00				
Observações						
 _____ André Taboada Escobar Engº de Beneficiamento			 _____ Leticia Chini Controle de Qualidade			
Treviço (SC) , 6 de Outubro de 2016						

ANEXO AIII – Laudo da análise de CHNS-O.

Run Details	Results			
Run	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur
DF4CZL281000	0,27	0,26	1,42	0,46
AF3CV28800	51,83	3,28	1,36	1,09
AF4CV28800	48,74	3,07	1,23	1,85
DF3CZL281000	0,58	0,11	0,12	0,02
DF3CZC28945	0,13	0,12	0,15	0,06
DF3CZL281530	0,18	0,16	0,15	0,38
AF4CZL28800	0,19	0,16	0,14	0,44
AF3CZL28800	0,21	0,17	0,18	0,42
DF4CZL281540	0,21	0,2	0,27	0,91
DF4CZL281000	0,03	0,18	0,44	0,08
DF3CZC281000	0,71	0,3	0,49	0,43
CP40 6X20 L ALE	6,42	0,74	0,77	42,58
AF3CZC28800	0,49	0,13	0,16	0,24
DF4CZC28950	0,9	0,24	0,27	0,72

ANEXO AIV – Cromatograma dos padrões de (HSO_3^-) e (SO_3^{2-}) 