

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DA RECUPERAÇÃO DA PIRITA NA MINERAÇÃO DE
CARVÃO EM SC.**

JÉSSICA WEILER

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

JÉSSICA WEILER

**BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DA RECUPERAÇÃO DA PIRITA NA MINERAÇÃO DE
CARVÃO EM SC.**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Prof. Dr. Jorge Dariano Gavronski

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

A minha mãe (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, proteção e força para todas as mudanças de cunho pessoal que me tornaram uma pessoa mais tranquila e paciente.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao LTM, pela infraestrutura e recursos disponibilizados.

A Carbonífera Metropolitana pelo fornecimento das amostras e ao Eng. André Taboada Escobar pelas contribuições e sugestões.

Ao meu orientador Ivo André Homrich Schneider pela orientação, pelo tempo disponível, dedicação, confiança e principalmente pelas muitas palavras de incentivo que me ajudaram em muitos momentos.

Ao Juarez Ramos do Amaral Filho, pela co-orientação na vida científica como chefe, colega, amigo e conselheiro.

A bolsista Amanda Samhoul Borba pelo apoio técnico e tempo disponibilizado.

A minha família: a minha mãe (in memoriam), pelo amor que transcende o tempo e o espaço; ao meu pai, pelas sábias palavras e apoio em todas as minhas decisões; e a minha irmã, Aline, pelo companheirismo e convivência.

A todos os amigos, amigas e as pessoas especiais que cruzam o meu caminho, pois fazem tudo valer a pena e dão sentido a minha vida.

Aos meus cachorros Teffi, Bob e Loop, pelo carinho e momentos de descontração.

RESUMO

Os depósitos de carvão no Brasil possuem conteúdos relativamente baixos de matéria orgânica. Aproximadamente 65% do carvão ROM (Run-of-min) extraído de minas subterrâneas na região carbonífera de Santa Catarina são descartados como resíduo em depósitos de rejeitos. Esse rejeito contém minerais sulfetados, principalmente a pirita, que oxida e pode gerar drenagem ácida de minas, com diversos impactos ambientais e custos econômicos. Entretanto, com o processamento do rejeito de carvão para concentração da pirita, esta pode-se tornar matéria prima para diversos produtos, entre eles o ácido sulfúrico (insumo deficitário no país, utilizado em grandes quantidades na indústria de fertilizantes). O objetivo deste trabalho foi caracterizar o rejeito de carvão para concentração da pirita proveniente da camada Bonito, no estado de Santa Catarina, avaliando-se o seu potencial uso na produção de ácido sulfúrico e os ganhos ambientais com a dessulfurização do material remanescente. Para isso, foram construídas as curvas de separabilidade densimétrica de uma amostra de rejeito grosso e de uma amostra de rejeito fino. Definiram-se densidades de cortes, de forma a recuperar um material carbonoso remanescente ($d < 2,2$), um material dessulfurizado ($2,2 < d < 2,7$) e um concentrado de pirita ($d > 2,7$). Efetuou-se a caracterização das frações densimétricas através de imagens fotográficas e análises de cinzas, enxofre, umidade, poder calorífico, difração de raio-x (DRX), fluorescência de raio-x (FRX) e análise termogravimétrica. As análises ambientais realizadas foram: classificação de resíduos conforme NBR 10.004 e teste estático de predição de acidez pelo método de contabilização de ácidos e bases. Estimou-se a produção de ácido sulfúrico a partir do concentrado piritoso obtido com o processamento do rejeito de carvão das camadas Barro Branco e Bonito e avaliaram-se os ganhos ambientais. Os resultados demonstraram que o rejeito proveniente do circuito de grossos (87,2% do material descartado) possui teor de enxofre de 7,8% e 79,9% de cinzas, já os finos (12,8% do material) tem um teor de enxofre de 4,9% e 70,8% de cinzas. Com a separação densimétrica do rejeito em 2,2 e 2,7, obteve-se uma fração $d < 2,2$ g/cm³ com recuperação mássica de 20,7% para os grossos e 45,2% para os finos que só possui aproveitamento energético em termoelétricas se misturado com carvão de baixo enxofre. O material dessulfurizado ($2,2 < d < 2,7$ g/cm³) corresponde a 66% em massa do rejeito para os grossos, possui 3,8% de enxofre e potencial de geração de acidez 60% inferior ao rejeito original. Já a fração piritica ($d > 2,7$ g/cm³) possui recuperação mássica de 13% para os grossos e teor de enxofre de 33,1%. Quando comparada com a camada Barro Branco, a camada Bonito apresenta níveis superiores de S na fração intermediária, com maior potencial de geração de acidez. De qualquer forma, os rejeitos de carvão grossos, tanto da Camada Barro Branco como Bonito, são passíveis de beneficiamento por processos gravimétricos para obtenção de concentrados com no mínimo 30% de enxofre. Caso houvesse um planejamento global de aproveitamento da pirita na região carbonífera de Santa Catarina para produção de ácido sulfúrico, um acréscimo de 14% da demanda brasileira deste insumo poderia ser realizado com os atuais níveis de produção de carvão, reduzindo em até 75% o enxofre disposto no ambiente e trazendo benefícios econômicos e ambientais à região carbonífera de Santa Catarina.

Palavras-chave: rejeito de carvão, pirita, ácido sulfurico, meio ambiente.

ABSTRACT

The grade of coal deposits in Brazil is relatively low, and approximately 65% of the run-of-mine (ROM) coal extracted from underground mines in the carboniferous region of Santa Catarina is discarded as waste in dump deposits. These waste discards contain sulfide minerals, particularly pyrite, which oxidize and give rise to acid rock drainage (ARD) with recognized environmental impacts and economic costs. However, the coal waste could be gravimetrically processed to produce a pyrite concentrate to be used as a raw material for sulfuric acid production (an income with deficient production in the country, largely used in fertilizer industry). The aim of this work was to study the coal waste from the Bonito seam in the state of Santa Catarina, Brazil, evaluating its use for the production of sulfuric acid and the environmental implications of remaining material after the desulfurizing step. Washability curves of coarse and fine waste material from a coal preparation plant working with the Bonito seam was performed. Three different density fractions were separated: a carbonaceous material ($d < 2.2 \text{ g/cm}^3$), a desulfurized material (2.2 and 2.7 g/cm^3), and a pyrite concentrate ($d > 2.7 \text{ g/cm}^3$). Characterization studies were carried out by photographic images and ash, sulfur, moisture, calorific value, *X-ray diffraction (XRD)*, *X-ray fluorescence (XRF)*, and thermogravimetric analysis (TGA). Environmental classification of the waste was conducted in terms of NBR 10.004 and static acid prediction test by the acid-base accounting method. It was also estimated the production of sulfuric acid from Barro Branco and Bonito seams as well the environmental benefits of such desulfurization procedures. The results showed that the coarse fraction of coal tailing from Bonito seam (87.2% of the discarded mass) presents 7.8% sulfur and 79.9% ash. The fine waste fraction from the spirals circuit (12.8% of the discarded mass) showed 4.9% sulfur and 70.8% ash. Both materials were subjected to density separation. The fraction $d < 2.2 \text{ g/cm}^3$, with a mass recovery of 20.7% for the coarse fraction and 45.2% for the fine fraction, could be only used for energy production if a moisture with low sulfur coal was provided. The intermediate density material ($2.2 < d < 2.7 \text{ g/cm}^3$), which corresponds to a 66% of the mass coarse mass fraction and presents 3.8% sulfur, have a 60% lower acid generation material than the raw waste. The pyrite concentrate ($d > 2.7$) reached a 13% mass recovery with 33.1% sulfur. Comparing the Barro Branco and Bonito seams, the Bonito seam showed superior levels of sulfur in the $2.2 < d < 2.7 \text{ g/cm}^3$ fraction, with a higher an acid generation potential. Nevertheless, the coarse fraction of both seams can be processed for pyrite concentration, reaching the minimum of 30% sulfur necessary for sulfuric acid production by roasting. Considering the levels of coal production in the carboniferous region of Santa Catarina, an input of 14% in the national demand of sulfuric acid would be supplied. This procedure will also reduce in 75% the pyrite disposed in landfills, bringing economic and environmental benefits to the local coal chain production.

Keywords: coal waste, pyrite, sulfuric acid, environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vista superior das camadas de rejeitos de um módulo da Carbonífera Criciúma e rios da região contaminados pela DAM. Fonte: Arquivo do Professor Oswaldo Sevá, UNICAMP – SP / Imagens de problemas ambientais no sul de Santa Catarina (UNESC/CASAN/FATMA).....	18
Figura 2: Principais distritos Carboníferos do sul do Brasil. (Adaptado de Kalkreuth, 2006). .	22
Figura 3: Perfil litológico de Santa Catarina e as principais camadas de carvão da formação Rio Bonito. (Adaptado de Suffert et al., 1977).	23
Figura 4: Produção de carvão ROM e de rejeitos na Região Carbonífera de SC nos anos de 1190 a 2014 conforme dados fornecidos por SIECESC (2014).	26
Figura 5: Vista superior de um módulo de rejeitos da região carbonífera de Santa Catarina.	27
Figura 6: Drenagem ácida de minas típica da região carbonífera de Santa Catarina.	28
Figura 7: Ilustração esquemática dos fatores que influenciam a formação da DAM e na oxidação de sulfetos em depósitos de rejeitos, bem como suas interações com o meio. Fonte: INAP, 2009.	29
Figura 8: Curvas de separabilidade para determinado material em relação ao teor de cinzas. Fonte: Tavares e Sampaio, 2005.	33
Figura 9: Principais formas cristalinas da pirita: cúbica, piritoedro e octaedra.	34
Figura 10: Localização da ICC, no centro da cidade de Imbituba, e a área de disposição dos resíduos.	36
Figura 11: Notícia publicada pela Folha de São Paulo em 1994 divulgando o encerramento das atividades da ICC.	38
Figura 12: Atual situação da área, construções, tanques deteriorados e resíduos do processo abandonados (Fonte: www.blogpenadigital.com).	39
Figura 13: Localização dos depósitos de enxofre (EN) e das plantas de ácido sulfúrico (AS) no Brasil (adaptado de DNPM, 2009).	42
Figura 14: Evolução da demanda por fertilizante nacional e importado. (modificado de MBAgro, 2007).	44
Figura 15: Fluxograma simplificado de processamento de resíduo piritoso para produção de ácido sulfúrico.	47

Figura 16: Mecanismos de decomposição da pirita. Fonte: Hansen et al. (2003).	49
Figura 17: Fluxograma do desenvolvimento da pesquisa.	52
Figura 18: Fluxograma do beneficiamento de carvão da camada Bonito.....	54
Figura 19: Procedimento utilizado no ensaio de afunda-flutua.....	57
Figura 20: Distribuição de tamanho de partícula da amostra de rejeito de carvão proveniente do circuito de grossos e finos.	63
Figura 21: Curvas de separabilidade densimétrica dos rejeitos provenientes do processo de jigagem da camada Bonito: Near Gravity Material (NGM) e curva densimétrica; curva dos afundados e dos flutuados para o teor de cinzas; e curva dos afundados e dos flutuados. ...	66
Figura 22: Curvas de separabilidade densimétrica dos rejeitos provenientes do processo de espirais da camada Bonito: Near Gravity Material (NGM) e curva densimétrica; curva dos afundados e dos flutuados para o teor de cinzas; e curva dos afundados e dos flutuado.....	67
Figura 23: Porcentagem em massa de cada fração densimétrica após os ensaios de separação gravimétrica por meio denso do rejeito bruto proveniente das camadas Barro Branco e Bonito.	68
Figura 24: Imagens da fração energética ($d < 2,2$) obtida nos ensaios densimétricos.	69
Figura 25: Imagens da fração intermediária ($2,2 < d < 2,7$) obtida nos ensaios densimétricos. .	71
Figura 26: Difratoograma de raios X da fração com densidade intermediária dos grossos.	72
Figura 27: Resultados da análise semi-qualitativa de difração de raios-X da fração com densidade intermediária dos grossos.....	72
Figura 28: Comparação entre os resultados de FRX para o rejeito bruto dos grossos da camada bonito e a fração após a remoção dos sulfetos.	73
Figura 29: Imagens da fração rica em pirita ($d > 2,7$) obtida nos ensaios densimétricos.....	74
Figura 30: Difratoograma de raios X da fração com densidade intermediária dos grossos.	75
Figura 31: Resultados da análise semi-qualitativa de difração de raios-X da fração com densidade intermediária dos grossos.....	75
Figura 32: curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) do concentrado pirítico obtido com o rejeito dos grossos.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de controle segundo Kontopoulos (1998).	30
Tabela 2: Aplicabilidade de processos de separação densimétrica.	34
Tabela 3: Características de alguns concentrados de pirita produzidos em escala industrial em SC e Paraná.	39
Tabela 4: Faixa de valores dos principais elementos de um concentrado piritoso utilizado para produção de ácido sulfúrico (ESA, 2000).	40
Tabela 5: principais tipos de ocorrência de enxofre e sua formação. Fonte: adaptado de Peter Van Straaten (2007).	40
Tabela 6: processos utilizados para concentração da pirita e características do concentrado obtido a partir do rejeito de carvão de Santa Catarina.	46
Tabela 7: Equipamentos empregados no estudo experimental.	55
Tabela 8: Reagentes empregados no estudo experimental.	55
Tabela 9: Análises de cinzas e enxofre total por faixa densimétrica de rejeitos grossos da camada Bonito.	66
Tabela 10: Análises de cinzas e enxofre total por faixa densimétrica de rejeitos finos da camada Bonito.	67
Tabela 11: teores de cinza e enxofre total do rejeito bruto e das frações densimétricas obtidas com o corte nas densidade 2,2 e 2,7 g/cm ³	69
Tabela 12: Poder calorífico medido para a fração energética e rejeito bruto proveniente do circuito de grossos e finos de rejeito de carvão.	70
Tabela 13: resultados do ensaio estático de predição de DAM pelo método ABA (Acid Base Accounting - Contabilização de ácidos e bases) para o rejeito bruto e fração intermediária dos grossos.	74
Tabela 14: Resultados da fração mássica, teor de cinzas e formas de enxofre de cada densidade relativa obtida após o corte nas densidades 2,2 e 2,7 e do rejeito bruto das camadas Barro Branco e Bonito.	77
Tabela 15: Informações ambientais e tecnológicas das três frações resultantes da separação gravimétrica de rejeitos grossos de carvão das camadas Barro Branco e Bonito.	78

Tabela 16: Teor e recuperação metalúrgica de enxofre total e pirítico dos grossos da camada Barro Branco e Bonito em $d > 2,7$	79
Tabela 17: dados para estimativa da produção de ácido sulfúrico na região carbonífera de Santa Catarina com base no concentrado piritoso obtido na camada Barro Branco e Bonito.	81
Tabela 18: Remoção de S do rejeito produzido pelas camadas Barro Branco, Bonito e ambas, considerando dois cenários.	83

LISTA DE SIGLAS

ABA: Contabilização de Ácidos e Bases
ABCM: Associação Brasileira de Carvão Mineral
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AP: Potencial de Acidez
ASTM: American Society for Testing and Materials
CSN: Companhia Siderúrgica Nacional
CETEM: Centro de Tecnologia Mineral
DAM: Drenagem Ácida de Minas
DAP: Diamônio Fosfato
DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral
DTG: Termogravimétrica Derivada
EPA: Environmental Protection Agency
FGV: Fundação Getúlio Vargas
ICC: Indústria Carboquímica Catarinense
ISO: International Organization for Standardization
LACAPETRO: Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo
LTM: Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental
MAP: Monoamônio Fosfato
MME: Ministério de Minas e Energia
MP: MINISTÉRIO PÚBLICO
N/D: não detectado
NBR: Norma Brasileira Registrada
NNP: Potencial de Neutralização Líquido
NP: Potencial de neutralização
PCS: Poder Calorífico Superior
pH: Potencial Hidrogeniônico
ROM: Rom-of-Mine
SIECESC: Sindicato da Indústria da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
SOTELCA: Sociedade Termelétrica de Capivari
SSF: Superfosfato Simples

STF: Super Fosfato Triplo

TGA: Análise Termogravimétrica

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. CARVÃO MINERAL E SUA PRODUÇÃO EM SANTA CATARINA	21
2.2. PANORAMA DOS REJEITOS DE CARVÃO.....	25
2.3. DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS E MEIO AMBIENTE	27
2.4. FRACIONAMENTO DENSIMÉTRICO DO REJEITO DE CARVÃO POR MEIO DE ENSAIO AFUNDA-FLUTUA	31
2.4. PIRITA: CARACTERÍSTICAS E OCORRÊNCIA.....	34
2.5. USO INDUSTRIAL DA PIRITA / HISTÓRICO NA REGIÃO DE SC.....	35
2.6. CENÁRIO ATUAL DE PRODUÇÃO DE ENXOFRE E ÁCIDO SULFÚRICO NO BRASIL	40
2.7. EQUIPAMENTOS PARA CONCENTRAÇÃO DA PIRITA PRESENTE NOS REJEITOS DE CARVÃO..	44
2.8. PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DO CONCENTRADO DE PIRITA	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1. MATERIAIS	53
3.1.1. Amostra de Rejeito de Carvão.....	53
3.1.2. Equipamentos.....	55
3.1.3. Água e Reagentes	55
3.2. MÉTODOS	56
3.2.1. Separação granulométrica.....	56
3.2.2. Curvas de Separação Densimétrica	56
3.2.2. Preparação das amostras	58
3.2.3. Análises.....	58
3.3. DADOS E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE CARVÃO MINERAL, ENXOFRE E ÁCIDO SULFÚRICO.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E DENSIMÉTRICA DO REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BONITO	63
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DENSIMÉTRICAS DO REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BONITO	68
4.2.1. Caracterização e Aplicação da Fração Energética	69
4.2.2. Caracterização da Fração Intermediária	71
4.2.3. Caracterização da Fração Pirítica	74
4.3. COMPARATIVO ENTRE O REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO E BONITO	77
4.4. Concentração da Fração Pirítica.....	79
4.5. ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	80
4.6. ASPECTOS AMBIENTAIS.....	81

5. CONCLUSÕES	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS	88
ANEXO 1: Laudo de classificação do rejeito bruto da camada Bonito, conforme NBR 10.004	95
ANEXO 2: Laudo de classificação da fração intermediária da camada Bonito, conforme NBR 10.004	101

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é uma rocha sedimentar formada pelo confinamento de vegetais que foram soterrados, na ausência de oxigênio, e que sofreram diversas transformações físicas, químicas e geológicas ao longo de milhares de anos. Devido à sua composição, possui alto poder calorífico e pode ser utilizado a partir da combustão para geração de energia em termoelétricas, ou da gaseificação (produção de gases combustíveis) e pirólise (formação de produtos voláteis e resíduos sólidos como o coque, com uso siderúrgico). É considerado um combustível fóssil abundante e possui grande importância para a economia mundial, sendo responsável por 40% da energia elétrica mundial (IEA, 2014)

No Brasil, as reservas estão localizadas nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Conforme dados da Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM), em 2011, estes Estados foram responsáveis, respectivamente, por 60%, 38% e 2% da produção de carvão energético no Brasil.

As camadas exploradas nesses estados estão associadas às litologias da Formação Rio Bonito, de idade permiana, recebendo diferentes denominações a cada jazida explorada. Em Santa Catarina são conhecidas a Camada Barro Branco, Camada Bonito e Camada Irapuá (Kalkreuth, 2010), sendo a Camada Barro Branco e a Bonito, respectivamente, as mais exploradas. A extração do carvão mineral nestas camadas de carvão é feita predominantemente por mineração subterrânea, e devido as suas pequenas espessuras, intercalação com rochas sedimentares (folhelhos, siltitos e arenitos) e a presença de nódulos de pirita (sulfeto de ferro – FeS_2), o carvão ROM (“Run-of-Mine”) precisa ser beneficiado para atingir aos padrões de combustão das termoelétricas locais.

No processo de beneficiamento em SC, aproximadamente 65% do carvão ROM é descartado como resíduo sólido em depósitos de rejeitos, contendo teores aproximados de 12% de pirita e 6% de enxofre, além de uma quantidade significativa de carvão energético residual (Amaral Filho, 2014). Atualmente, o setor de carvão no Brasil não considera técnicas que visam à recuperação dos produtos contidos no rejeito, deixando de agregar valor e tornando-o potencialmente poluidor ao meio ambiente.

De acordo com Kopezinski (2000), os principais problemas ambientais dos rejeitos são a ocupação de grandes áreas para sua disposição e a alteração da qualidade das águas subterrâneas e superficiais, em função da geração da Drenagem Ácida de Minas (DAM). A DAM é um efluente formado pela oxidação de sulfetos metálicos, como a pirita (FeS_2), quando estes entram em contato com a água e o oxigênio. Possui uma elevada acidez e alta concentração de ferro e sulfatos. Devido ao seu baixo pH, esta drenagem acarreta na mobilização e solubilização de outros metais presentes no material geológico, como alumínio, manganês e zinco.

Além da falta de preocupação com a recuperação dos produtos secundários que poderiam ser obtidos com os minerais presentes nos rejeitos de carvão mineral, durante muitos anos, eles foram dispostos de forma imprópria, contaminando solos e corpos hídricos superficiais e subterrâneos da região carbonífera de SC. Em 1980, com o Decreto Federal nº 85.206/80, a região sul de Santa Catarina foi enquadrada como a 14ª Área Crítica Nacional para efeito do “Plano Nacional para Controle da Poluição Ambiental”. Segundo estudos realizados, foram gerados aproximadamente 6.503 hectares e 20.209,5 km em corpos hídricos pertencentes às bacias hidrográficas dos Rios Araranguá, Urussanga e Tubarão (MP-GTA, 2013).

Assim, a atual gestão dos resíduos na mineração de carvão além de impossibilitar a comercialização de produtos presentes nos rejeitos, potencializa diversos impactos decorrentes da geração de DAM com altas cargas poluidoras. O aproveitamento da pirita para produção de enxofre ou ácido sulfúrico, por exemplo, evitaria grande parte desses impactos, sendo uma oportunidade sustentável para agregação de valor à cadeia produtiva de carvão mineral.

O Brasil consome grande quantidade de enxofre, principalmente na forma de ácido sulfúrico para utilização na indústria de produtos químicos, siderurgia e agricultura (aproximadamente 55% do ácido sulfúrico são empregados como insumo na produção de fertilizantes). Conhecido mundialmente por sua produção agrícola, o país necessita grandes quantidades de enxofre para abastecer o setor. Entretanto, segundo J. Mendo Consultoria (2009), o país importa cerca de 80% do enxofre que consome sem aproveitar o potencial mineral em relação aos sulfetos associados à mineração de carvão.

Na Figura 1 observa-se um módulo de rejeitos localizado no Município de Forquilha, SC, onde já foram depositados cerca de 14.000.000 de toneladas de rejeitos (com 812.000 toneladas de enxofre), e corpos hídricos da região afetados pela DAM. Algumas características das águas poluídas são o baixo pH ($\text{pH} \sim 2$), e alta concentração de metais, entre eles o ferro, que lhes conferem coloração amarelo/avermelhada, bem como alumínio, zinco e manganês. Ainda, os cursos d'água apresentam uma alta carga de sulfatos, acidez e meio biótico escasso.



Figura 1: Vista superior das camadas de rejeitos de um módulo da Carbonífera Criciúma e rios da região contaminados pela DAM. Fonte: Arquivo do Professor Oswaldo Sevá, UNICAMP – SP / Imagens de problemas ambientais no sul de Santa Catarina (UNESC/CASAN/FATMA).

Atualmente, para evitar danos ambientais causados pela DAM, muitas empresas de mineração tratam o efluente gerado por sistemas ativos de neutralização/precipitação, uma técnica considerada “fim-de-tubo”, uma vez que não utiliza técnicas para reduzir sua geração ao longo da cadeia produtiva do carvão mineral (Silveira et al., 2009).

Entretanto, métodos preventivos podem ser utilizados na mineração de carvão, minimizando a geração de resíduos com aproveitamento dos materiais e energia. O isolamento de sulfetos, por exemplo, consiste em separar a pirita do restante do material através da separação densimétrica ou flotação, evitando a geração da DAM.

Conforme Amaral Filho (2009 e 2014), estudos conduzidos com rejeitos de carvão de SC da camada Barro Branco, pelo método de isolamento de sulfetos, pode-se obter três

produtos: (i) uma fração com significativo teor de carbono, a qual poderia ser utilizada para geração de energia; (ii) uma fração com maior teor de matéria mineral e menor teor de enxofre com reduzido potencial de geração de acidez; e (iii) uma fração rica em pirita que poderia ser utilizada, por exemplo, para a produção de ácido sulfúrico.

A produção de ácido sulfúrico pode ser realizada pela ustulação da pirita. O processo consiste em submeter os concentrados de pirita a um ambiente oxidante (adição de ar) em temperaturas de 600-1000°C, transformando os mesmos em óxidos sólidos e dióxido de enxofre gasoso. Após, o dióxido de enxofre é processado para gerar o ácido sulfúrico. Esta é uma tecnologia estabelecida e largamente utilizada em âmbito mundial (Runkel e Sturm, 2009).

Na região carbonífera de Santa Catarina, entre os anos de 1970 e 1990 a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC) processava rejeitos piritosos para produção de ácido sulfúrico. Infelizmente, por motivos políticos e econômicos, a empresa encerrou suas atividades, prejudicando o aproveitamento da pirita. As dificuldades envolvidas na concentração da pirita, estocagem e o transporte para unidades produtoras de ácido sulfúrico situadas em outros estados brasileiros inibiu a iniciativa, de forma que somente uma empresa de SC manteve a prática até um passado recente.

Contudo, o interesse se mantém bem o como contexto da mineração se modifica. Em décadas passadas, o predomínio da mineração ocorria na camada Barro Branco. Atualmente, a maior parte da produção ocorre na camada Bonito. Estudos de caracterização rejeitos frescos, ou em passivos, e de aproveitamento do material da camada Barro Branco foram conduzidos por Amaral Filho (2009 e 2014), Schneider e Costa (2011) e Weiler (2014).

Assim, com base no histórico e nas possibilidades já apresentadas para a camada Barro Branco, o presente estudo teve como objetivo geral estudar o rejeito de carvão oriundo de uma unidade de beneficiamento que processa o carvão da camada Bonito. O foco foi na concentração da pirita para uso na produção de ácido sulfúrico e na consequente dessulfurização do material remanescente. As informações obtidas foram comparadas com dados já obtidos para a camada Barro Branco e os ganhos ambientais quantificados.

Os objetivos específicos foram:

- realizar a caracterização granulométrica e densimétrica do material do rejeito de carvão oriundo do circuito de grossos (jigagem e meio denso) e do circuito de finos

(espirais);

- separar diferentes frações densimétricas (energético, material rochoso dessulfurizado e fração pirítica) e avaliar as possibilidades de aplicação;
- comparar as características dos produtos obtidos neste trabalho com a camada Bonito com os de trabalhos prévios realizados com a camada Barro Branco;
- estimar a produção de ácido sulfúrico a partir do concentrado de pirita, tendo como base o atual cenário de processamento de carvão na região de Santa Catarina;
- avaliar os benefícios ambientais caso tal prática fosse adotada na região.

Salienta-se que a parte experimental desta pesquisa está limitada à região carbonífera de Santa Catarina, com base no rejeito de carvão produzido no processamento de carvão do Lavador Esperança da Carbonífera Metropolitana no ano de 2015. Assim, os resultados do estudo tem validade para este material e na contextualização tecnológica atual, sendo necessárias avaliações de aplicabilidade para o emprego destes em diferentes locais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARVÃO MINERAL E SUA PRODUÇÃO EM SANTA CATARINA

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, proveniente da fossilização da biomassa, como troncos, raízes, galhos e folhas de vegetais de épocas passadas. Para formação do carvão, esses vegetais foram soterrados e sofreram inúmeras transformações físico-químicas em função dos fenômenos geológicos, como a ausência de ar, ação de bactérias, temperatura (entre 100 e 600°C) e pressão (até 1500atm). O acúmulo e soterramento gradativo da matéria orgânica promovem o processo de carbonificação, com a expulsão do hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) e consequente concentração de carbono, principal constituinte do carvão mineral (Pitt & Millward 1979). Esse processo caracteriza o carvão por um composto de materiais orgânicos, associados à matéria mineral (tais como quartzo, calcita, dolomita, minerais argilosos e sulfetos de ferro – como a Pirita: FeS₂).

As características e possíveis aplicações do carvão variam de acordo com o ambiente em que foi encontrado, da matéria vegetal que lhe deu origem, do clima, da evolução geológica do local, entre outros. O carvão mineral é formado basicamente pelos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, sendo que elevados teores de carbono, entre 50% e 95%, lhe confere o poder de queima (Monteiro, 2004).

Fundamental para a economia mundial, o carvão é amplamente empregado na geração de energia. Segundo a IEA (2014), entre as fontes de geração de energia, o carvão é responsável por 40,4% da geração de energia mundial, seguido de gás natural (22,5%) e a hidráulica (16,2%). Mesmo caracterizando-se como uma rocha combustível não renovável, possui importância mundial por ser um combustível fóssil abundante e econômico e, se utilizado de maneira sustentável, gera menores impactos ao meio ambiente.

No Brasil, as reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Paraná (PR) e se caracterizam por grande quantidade de cinzas (compostas por silicatos e quartzos), de enxofre e ferro (que se apresentam principalmente na forma de pirita – FeS₂) (Kalkreuth, 2006). Esta composição faz com que o carvão brasileiro tenha um baixo poder calorífico e, conseqüentemente, seja considerado de má qualidade para queima. A Figura 2 apresenta os principais distritos carboníferos do sul do País.

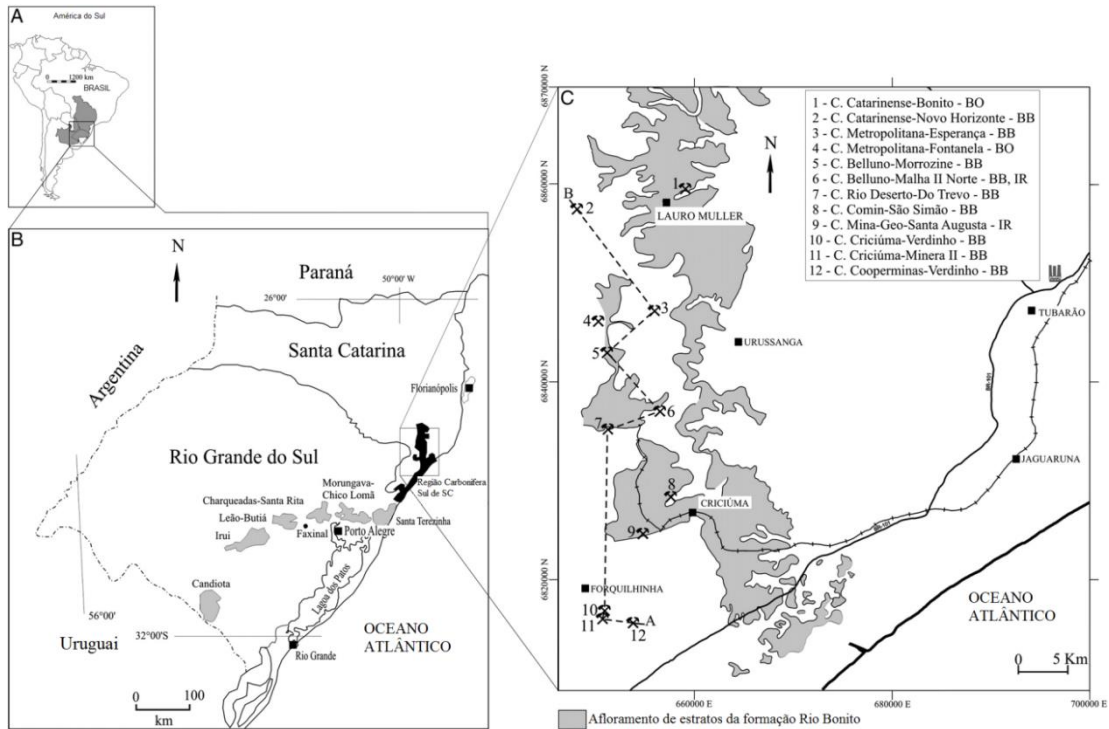


Figura 2: Principais distritos Carboníferos do sul do Brasil. (Adaptado de Kalkreuth, 2006).

Em Santa Catarina, especificamente, a lavra de carvão teve início no final do século XIX e foi favorecida com a crise de petróleo de 1973 (Soares, 2008). Atualmente, a produção de carvão é obtida em operações mecanizadas de lavra em minas subterrâneas, onde o método empregado é o de câmaras e pilares, e o desmonte realizado por explosivos ou mineradores contínuos.

As camadas mais exploradas no sul do país estão associadas às litologias da Formação Rio Bonito, de idade permiana (de 299 a 251 milhões de anos atrás) que se encontra na profundidade de aproximadamente 240m. Em Santa Catarina são conhecidas a Camada Barro Branco, Camada Bonito e Camada Irapuá, sendo a Camada Barro Branco e a Bonito as mais exploradas e usadas na usina Termoelétrica Jorge Lacerda – Tubarão, SC. A camada Barro Branco apresenta propriedades, sendo utilizada no setor metalúrgico. Essas camadas de carvão são intercaladas por folhelhos carbonosos, folhelhos, siltitos e tem em média entre 50 e 65% de cinzas, o que acarreta em um carvão de baixo poder calorífico (Kalkreuth et al., 2010).

A Figura 3 apresenta um corte no perfil litológico de Santa Catarina com os seguintes itens: formação, membros e espessura média da formação Rio Bonito. Destacam-se no perfil as camadas de carvão presentes nessa formação.

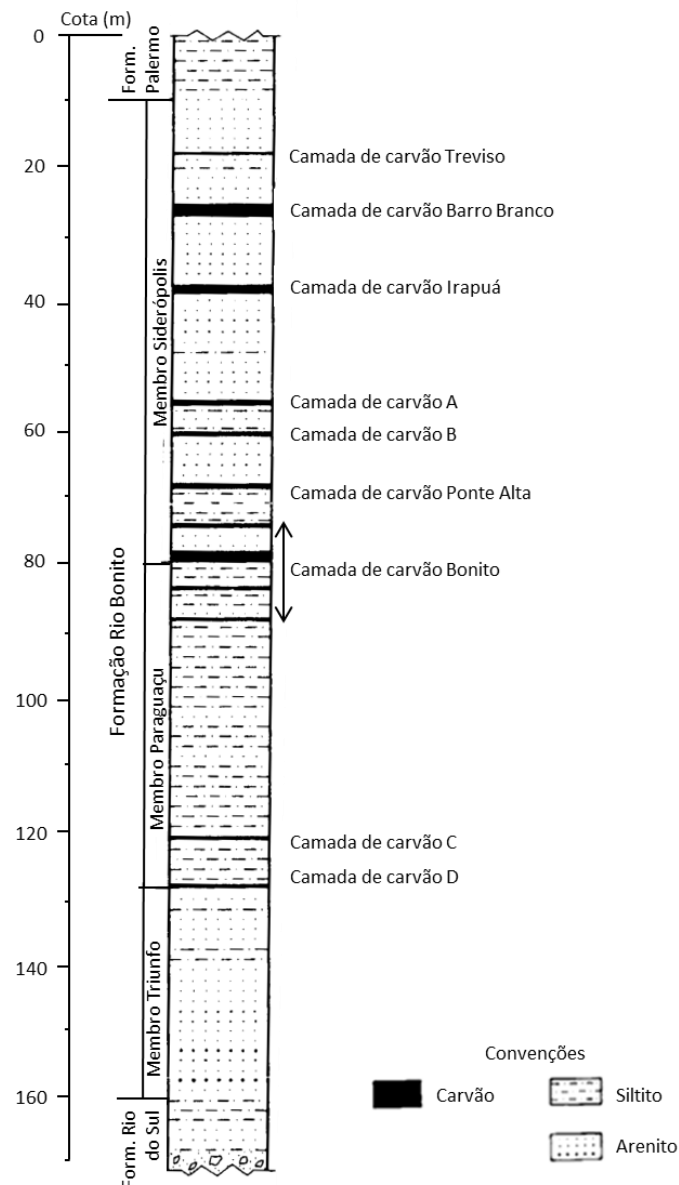


Figura 3: Perfil litológico de Santa Catarina e as principais camadas de carvão da formação Rio Bonito.

(Adaptado de Suffert et al., 1977).

De acordo com Feil (2011), a camada Barro Branco possui espessuras médias de 1,60 m, com carvão classificado como “Betuminoso Alto Volátil A”. A camada Barro Branco contém teores expressivos de macerais do grupo da exinita, com capacidade de coqueificação. Já a camada Bonito é mais espessa, mas tanto a sua distribuição regional quanto a sua composição são mais irregulares que a camada Barro Branco. O carvão dessa camada apresenta-se intercalado com estratos de siltito, caracterizando-o com difícil lavabilidade. Em relação à classificação, pode ser considerado um carvão de rank “Betuminoso Alto Volátil B”, com abundante presença do maceral inertinita (Simão, 2012). A

camada Bonito ocorre em quatro pontos principais: Lauro Muller – Treviso, com espessura superior a 3 m, Rio América (1,2 m), Içara (1,2 m) e Rio dos Porcos – litoral (2,2 m).

A camada Barro Branco, por conter carvão de maior “rank”, foi historicamente mais minerada na região. Entretanto, com seus recursos em vias de exaustão, o interesse de exploração volta-se para a camada Bonito. Os recursos estimados para as camadas são de 1.045 Mt para a Barro Branco e de 1601 Mt para a Bonito (SIECESC, 2008).

Alguns fatos históricos importantes sobre o carvão catarinense foram publicados por Belloli et al. (2012) e serão brevemente apresentados. Na década de 1940 o Estado de SC liderava a produção de carvão mineral no Brasil, sendo o único Estado que fornecia carvão coqueificável¹ a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Neste período, a compra do carvão nacional era obrigatória pelas siderúrgicas, com uso de no mínimo 40% do mesmo nos seus processos, sendo o restante importado.

Entretanto, o carvão a vapor (utilizado em termoelétricas para geração de energia) não era absorvido pelo mercado na mesma proporção, e acabava ficando estocado nos pátios das mineradoras por falta de compradores. A crescente substituição do carvão por derivados de petróleo no transporte hidroviário e ferroviário, o preço defasado para as empresas mineradoras nacionais em relação às estrangeiras, entre diversos outros fatores deram origem à crise do carvão. Ainda, ocorreram sucessivas intervenções governamentais decorrentes de planos nacionais. Um exemplo foi a intervenção siderúrgica que acabou com a obrigatoriedade do uso de carvão metalúrgico nacional, uma vez que o importado era mais barato.

No início dos anos 50, o modelo de produção teve que passar por algumas mudanças tecnológicas a fim de resistir à crise. Uma delas foi o aproveitamento integral do carvão, com três produtos de grande relevância industrial: carvão metalúrgico para uso na siderurgia, carvão energético para geração de energia elétrica e a pirita para uso em outros segmentos comerciais.

¹O coque é matéria prima essencial para fabricação de aço em siderúrgicas e serve como agente redutor e combustível em altos-fornos. Somente cerca 15% das reservas mundiais de carvão possuem as propriedades requeridas para a utilização na siderurgia (produção de coque), o que aumenta muito seu valor comercial.

Ao passar dos anos e com a crise mundial do petróleo nos anos 70, o carvão aparece novamente com grande importância no cenário nacional, aumentando a produção do carvão metalúrgico novamente, e estimulando também o uso de carvão a vapor (para termelétricidade). Também, em 1965, a SOTELCA (Sociedade Termelétrica de Capivari) iniciou suas atividades, inspirada na necessidade de absorver os estoques de carvão das mineradoras desde a crise dos anos 50.

Enfim, a termelétrica conseguiu solucionar este problema e após muitas reformas se transformou na maior termelétrica da América Latina: o Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, com 857 MW de potência instalada. Atualmente, por diversas razões, o carvão catarinense tem uso limitado e é utilizado principalmente para geração de energia elétrica.

É importante destacar que a mineração do carvão sempre exerceu um papel dominante para a região sul do estado de Santa Catarina. Segundo a Fundação Getúlio Vargas - FGV, a participação do carvão na economia da região atingiu 30% do PIB na década de 70 e 33% nos anos 80; nos anos 90, mesmo com o declínio da produção, a contribuição ao PIB ainda foi alta (25,6%). Nos municípios onde não há diversificação da economia, como Lauro Müller e Siderópolis, o carvão chega a contribuir com 85% da produção industrial. Ainda assim, as reservas de carvão catarinense não são vistas com grande importância pela economia nacional (contribuindo com apenas 1,2% da matriz energética) e só ganhou a cota nos momentos de crise, quando foi fundamental para substituir outras fontes de energia.

2.2. PANORAMA DOS REJEITOS DE CARVÃO

Para possibilitar a queima de carvão em termoelétricas, o carvão passa pelo processo chamado de beneficiamento. Este método objetiva a concentração do mineral, ou seja, a separação do carvão do material inerte incombustível, de forma que o material esteja dentro das especificações de uso.

O processo de beneficiamento do carvão que dá origem aos rejeitos ocorre em etapas. Primeiramente é realizada uma preparação do carvão, com a cominuição (através de britagem) e classificação granulométrica (com o uso de peneira ou ciclones), facilitando a liberação dos compostos orgânicos de carvão mineral para etapa seguinte de concentração. A concentração do carvão se dá principalmente devido a diferença de densidade entre os

materiais que compõe o minério e é um dos principais pontos a serem considerados para a separação dos materiais. Contudo, propriedades físicas também podem ser exploradas em processos como a flotação.

De acordo com Tavares e Sampaio (2005), a densidade das partículas varia de acordo com a concentração relativa dos seus constituintes orgânicos e inorgânicos. Assim, quanto maior a concentração da matéria carbonosa no material, menor será sua densidade. Nesse tipo de separação são empregados equipamentos como jigues, espirais, hidrociclones e mesas concentradoras.

Os rejeitos da região carbonífera de Santa Catarina correspondem, em média, a 65% da massa de material retirado da mina, e são dispostos em pilhas de rejeitos em superfície. Conforme SIECESC, 2014, estima-se que já se produziu cerca de 320 milhões de toneladas de rejeitos de carvão em Santa Catarina. A Figura 4 apresenta os dados de produção de carvão ROM entre os anos de 1990 e 2014 e a quantidade de rejeitos gerados na etapa de beneficiamento.

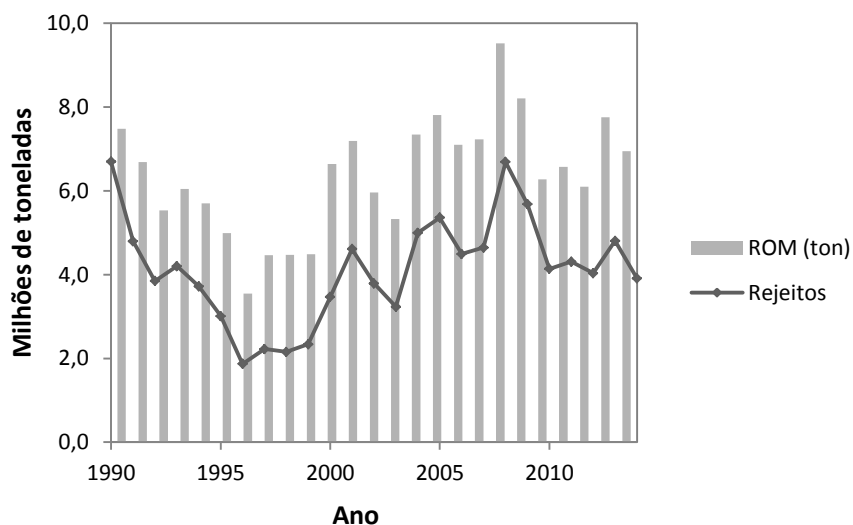


Figura 4: Produção de carvão ROM e de rejeitos na Região Carbonífera de SC nos anos de 1990 a 2014 conforme dados fornecidos por SIECESC (2014).

Amaral Filho (2009) caracterizou um módulo de rejeitos de carvão da região carbonífera de SC que recebe os rejeitos de jigagem (grossos) e os rejeitos do beneficiamento por espirais, flotação e operações de deslamagem (finos e ultrafinos). Somente neste módulo, desde o início da disposição de rejeitos em 1985, já foram

depositados 14 milhões de toneladas de rejeitos com teor médio de enxofre de 5,8%, cinzas de 77,5% e atualmente ocupa uma área de 625.660 m² (ilustrado na Figura 5).

Assim, grandes áreas são ocupadas por um material potencialmente poluidor que poderia ser previamente processado para recuperação dos produtos contidos no rejeito, tais como carvão energético residual e concentrado de pirita para produção de ácido sulfúrico. A pirita, sulfeto de ferro com fórmula química FeS₂, é considerada a principal responsável pela geração da Drenagem Ácida de Minas (DAM). Caso a geração deste efluente não seja controlada, os impactos no meio ambiente podem ser muito graves. As principais características da DAM e suas implicações ao meio ambiente serão abordadas a seguir.



Figura 5: Vista superior de um módulo de rejeitos da região carbonífera de Santa Catarina.

2.3. DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS E MEIO AMBIENTE

O processo de degradação do meio ambiente na região de sul de Santa Catarina teve início com as atividades de mineração de carvão no final do século XX. Como o incentivo à mineração de carvão no estado foi alternado em períodos de maior e menor interesse, não houve apoio político nem planos contínuos relacionados à exploração deste mineral. Muitas vezes, a exploração era feita sem levar em consideração os rejeitos que seriam produzidos. Por exemplo, se houvesse uma demanda por carvão metalúrgico, produzia-se o mesmo sem

pensar em como seria utilizado o carvão energético ou como seriam dispostos os rejeitos piritosos provenientes do beneficiamento.

Assim, ao longo dos anos um conjunto de ações, tais como o descaso das mineradoras, poucas e ineficientes iniciativas das autoridades governamentais e a falta de cuidado com o meio ambiente levaram a um quadro sério de degradação ambiental na região sul de SC (Cassemiro, 2004).

A DAM é resultado da exposição de minerais sulfetados a intempéries, sendo provocada por uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, ao passo que outras resultam na dissolução e mobilização de metais (Kontopoulos, 1998). Na Figura 6 pode-se observar o aspecto geral de uma DAM, como a coloração amarelo/avermelhada devido a presença de ferro trivalente.



Figura 6: Drenagem ácida de minas típica da região carbonífera de Santa Catarina.

A DAM é considerada o principal impacto ambiental relacionado à atividade de mineração em geral (Farfán, 2004). Na região carbonífera de Santa Catarina, é a principal causa de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, com prejuízos a fauna, flora, e solos (devido ao extravasamento dos corpos hídricos contaminados em períodos de cheias).

A ocorrência da DAM nos módulos de rejeito se dá devido à exposição do material ao meio ambiente sem a devida contenção, permitindo a entrada de ar e água, e consequentemente a oxidação dos sulfetos (sendo a pirita considerada a maior fonte de geração deste efluente ácido). Os processos de difusão do oxigênio e da percolação da água,

juntamente com as características variáveis dos materiais que compõe os módulos tornam o fenômeno de geração da DAM complexo (Kontopoulos, 1998). Diversos processos físicos e químicos influenciam no processo de geração da DAM, entre eles: natureza e reatividade dos sulfetos e dos minerais neutralizantes presentes nos depósitos, granulometria, compactação, condutividade hidráulica e condição climática (Erguler and Kalyoncu Erguler, 2015).

A percolação desse efluente, infiltração no solo e escoamento superficial possibilita que o mesmo atinja corpos hídricos superficiais e subterrâneos, causando grandes impactos à região, que não se restringem apenas à área minerada. Além disso, é um efluente de difícil controle e pode ocorrer por dezenas e até mesmo centenas de anos após esgotamento do depósito mineral, devido às reações químicas envolvidas (Kontopoulos, 1998). A Figura 7 ilustra os principais fenômenos que ocorrem em um depósito de rejeitos para a geração de DAM, bem como sua influência com o meio.

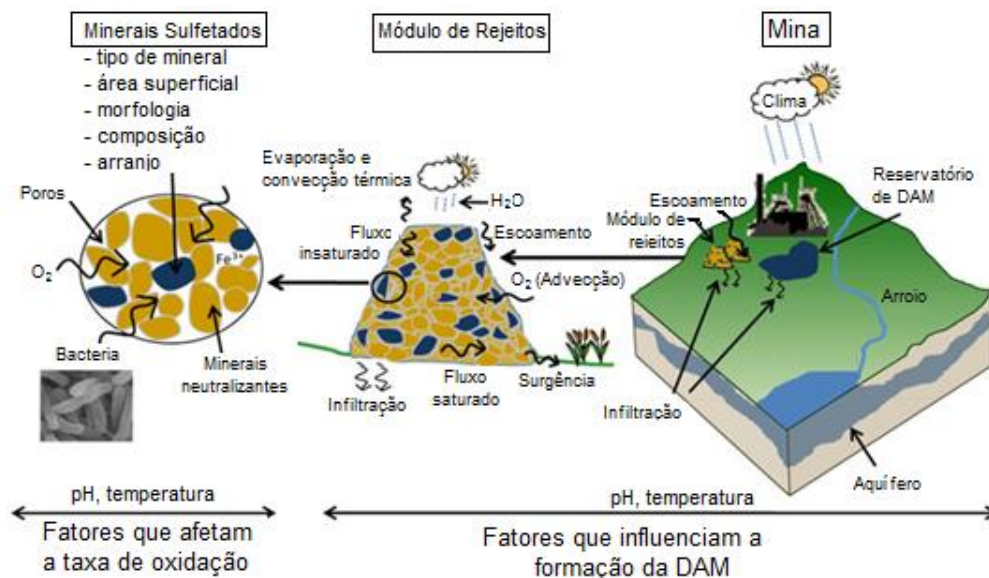
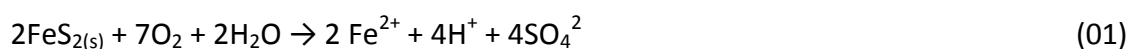


Figura 7: Ilustração esquemática dos fatores que influenciam a formação da DAM e na oxidação de sulfetos em depósitos de rejeitos, bem como suas interações com o meio. Fonte: INAP, 2009.

As reações pelas quais a pirita é submetida quando exposta ao oxigênio e à água são mostradas a seguir:

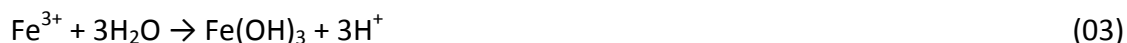


A reação 01 produz acidez e, se o potencial for mantido, ocorrerá a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , consumindo parte da acidez pelos íons Fe^{2+} :

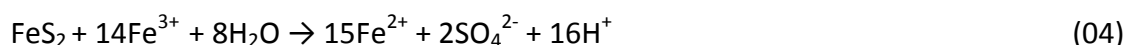


Essa reação ocorre em valores de pH mais elevados (acima de 4,5). Em valores de pH menores que 3,5, a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus*, que catalisam a reação 02 e aceleram a mesma em até 10^6 vezes.

Se o pH da solução for maior do que 3, o Fe^{3+} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme equação 03:



Se o Fe^{3+} gerado na reação 02 estiver dissolvido, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação indireta:



O Fe^{2+} resultante da reação 04 será oxidado para Fe^{3+} pela reação 02 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando em um ciclo crescente, conhecido como “autocatálise”. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes da reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilidade de outros metais existentes no meio. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a DAM apresenta valores significativos de alumínio, manganês e zinco; pode também apresentar traços de cobre, níquel, chumbo e outros metais, dependendo da região e gênese do carvão.

Existem diversos métodos para o controle da DAM, que podem ser divididos em três grupos: métodos preventivos, métodos de contenção e métodos de remediação (Kontopoulos, 1998). A Tabela 1 apresenta os métodos de controle mais conhecidos.

Tabela 1: Métodos de controle segundo Kontopoulos (1998).

CONTROLE DA DAM		
Métodos Preventivos	Métodos de Contenção	Métodos de Remediação
✓ Remoção/isolamento de sulfetos	✓ Prevenção do fluxo de água	✓ Neutralização e precipitação
✓ Exclusão de oxigênio por cobertura de água	✓ Paredes reativas porosas	✓ Filtros de calcário
✓ Exclusão de oxigênio por cobertura seca	✓ Disposição em estruturas de contenção	✓ Drenos anóxicos de calcário
✓ Aditivos alcalinos		✓ Banhados Construídos
✓ Bactericidas		

Atualmente, a técnica mais utilizada é o tratamento ativo da DAM, através da neutralização do efluente e precipitação dos metais (método de remediação). Para isso, o

efluente ácido é captado e enviado até um reator onde ocorre o tratamento químico. Este tratamento consiste basicamente em uma dosagem de reagentes capazes de elevar o pH do efluente a um valor que seja capaz de precipitar os metais presentes na DAM. Devido a formação de lodo, torna-se necessário efetuar uma etapa de separação sólido-líquido, que pode ser feita em decantadores, flotadores ou bacias de sedimentação. A secagem do lodo é realizada em leitos de secagem e o efluente tratado é descartado ou reutilizado na própria mina.

O pH ideal para a precipitação dos metais varia. Para o Fe^{3+} a precipitação ocorre em pH acima de 3,5, para o Fe^{2+} o valor é acima de 8,5, para o Al^{3+} entre 4,5 e 9 e o Mn^{2+} precipita com pH acima de 8,5 (Barbosa et al., 2002). Em vista disso, considera-se que o valor de elevação ideal de pH para o tratamento de um efluente com características de DAM fica entre 8,5 e 8,7. Contudo, para elevar o pH característico da DAM, próximo de 2, até essa faixa, são utilizadas grandes quantidades de reagente básico, como NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tornando o tratamento caro.

A gestão dos resíduos na mineração de carvão no modelo fim-de-tubo, além de impossibilitar a comercialização de produtos presentes nos rejeitos, torna o processo de tratamento necessário por muitos anos, podendo se prolongar por décadas e até séculos, muito além do tempo previsto no empreendimento mineiro. Assim, técnicas preventivas podem trazer benefícios econômicos e ambientais às empresas mineradoras.

O aproveitamento da pirita para produção de enxofre ou ácido sulfúrico, por exemplo, evita grande parte dos impactos causados pelos rejeitos de carvão e pode ser uma oportunidade sustentável para agregação de valor à cadeia produtiva de carvão mineral, além de ser extremamente importante à indústria brasileira. Uma maneira de prever os potenciais usos dos rejeitos de carvão, é a partir da caracterização das frações obtidas em ensaios de separação densimétrica. Esse procedimento será descrito a seguir.

2.4. FRACIONAMENTO DENSIMÉTRICO DO REJEITO DE CARVÃO POR MEIO DE ENSAIO AFUNDA-FLUTUA

O rejeito de carvão é constituído por diversos minerais de distintas densidades, sendo o material piritoso bastante denso ($d=5,2$) quando comparado com o carvão energético residual ($d=1,2-1,3$) (Laskowski, 2001). Como esses minerais encontram-se associados uns

aos outros, não existe uma densidade de corte perfeita para se obter apenas carvão ou apenas pirita. Ao em vez disso, utiliza-se uma densidade na qual é possível obter a concentração considerada ideal para determinado uso. Concentrados de pirita com 32% de enxofre, por exemplo, são suficientes para fabricação de ácido sulfúrico em plantas de ustulação deste sulfeto (como é o caso da Planta de Queiroz, da AngloGold, em Minas Gerais). Logo, a densidade de corte será a densidade na qual é possível obter um concentrado com até 38% de enxofre, reduzindo custos com processamento. De acordo com Weiler (2014), com a separação densimétrica de rejeito de carvão (camada Barro Branco – Santa Catarina) na densidade $d > 2,7$, é possível obter um material com 38% de S_{total} , 32,5% $S_{pirítico}$ e 60,8% em massa de pirita.

A avaliação do material quanto à densidade de melhor separação/concentração do material desejado pode ser feita a partir do ensaio afunda-flutua. Essa é uma técnica de laboratório, utilizada na separação de uma amostra em frações densimétricas distintas, utilizando líquidos densos. O procedimento para o carvão mineral é normalizado pela ASTM D-4371 (Standard Test Method for Determining the Washability Characteristics of Coal) e consiste em introduzir uma amostra previamente pesada em um recipiente contendo líquido com densidade conhecida, que pode ser obtido pela mistura de líquidos orgânicos densos, separando as fases afundada (com densidade superior a do líquido) e flutuada (com densidade inferior a do líquido). Essa imersão é feita repetidas vezes, alterando-se a densidade do líquido, obtendo-se múltiplos estágios de separação gravimétrica (ou cortes). Cada fração obtida é lavada com um solvente para remoção do líquido denso aderido à camada externa da amostra, seca e pesada para realização da distribuição mássica do material (Tavares e Sampaio, 2005).

Os resultados do ensaio afunda-flutua permitem a construção de curvas de separabilidade densimétrica, utilizadas para previsão de resultados teóricos de separação (Rubio, 1988; Tavares e Sampaio, 2005). A curva de flutuados e afundados, por exemplo, é construída a partir dos teores acumulados de determinado atributo de interesse (teor de um composto, poder calorífico, cinzas, entre outros), em função da massa acumulada de flutuados e afundados para cada intervalo de densidade do ensaio. Assim, é possível prever a porcentagem de massa e teores de produtos de determinado material em qualquer

densidade de corte, ou prever qual é a densidade de corte necessária para que o produto atinja determinado teor.

A Figura 8 apresenta uma curva de afundados e flutuados em relação ao teor de cinzas. Essa figura mostra que, para se obter um teor de cinzas de 20%, a densidade relativa de corte deve ser de 2,1 g/m³, com recuperação mássica de 80% (quantidade de flutuados) e o produto obtido nesse corte terá no máximo 60,5% de cinzas.

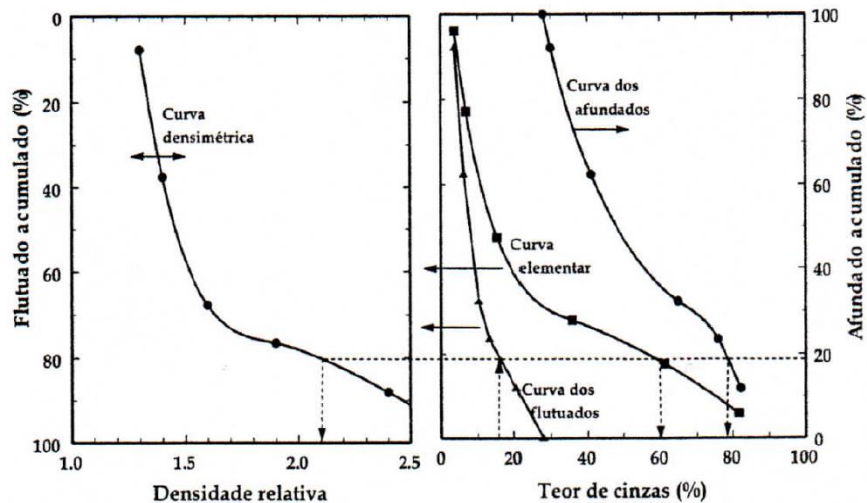


Figura 8: Curvas de separabilidade para determinado material em relação ao teor de cinzas. Fonte: Tavares e Sampaio, 2005.

O ensaio de separabilidade densimétrica permite, ainda, construir uma curva de tolerância chamada de “Near Gravity Material” (NGM). Essa curva é construída a partir da variação da proporção mássica de partículas com densidades próximas à densidade de separação (normalmente a massa corresponde ao intervalo de $\pm 0,1$ g/cm³ em relação à densidade de corte). Tais curvas proporcionam dados sobre a dificuldade da separação gravimétrica dos materiais, pois partículas com densidades muito próximas à densidade de separação apresentam maior probabilidade de serem carregadas ao produto impróprio, causando contaminação do produto flutuado por partículas densas e vice-versa.

Assim, a separação em uma densidade em que os valores de NGM são baixos produz bons resultados mesmo em aparelhos com baixa precisão. Por outro lado, quando os valores de NGM são altos é necessário empregar equipamentos com alta precisão (Tavares e Sampaio, 2005). A Tabela 2 indica o tipo de equipamento gravimétrico que pode ser usado no beneficiamento de carvão de acordo com a escala de valores de NGM.

Tabela 2: Aplicabilidade de processos de separação densimétrica.

NGM (%) (distribuição com escala de 0,1 g/cm ³)	Grau de dificuldade esperado	Processo gravimétrico recomendado	Tipo
0-7	Simples	Quase qualquer processo a altas taxas de alimentação	Separação em meio denso, jiges, calhas, cones, mesas, espirais
7-10	Relativamente simples	Processo eficiente a altas taxas de alimentação	
10-15	Moderadamente difícil	Processo eficiente	
15-25	Difícil	Processos de meio denso	Separação em meio denso
> 25	Extremamente difícil	Processos de meio denso com estrito controle da densidade do meio	Separação em meio denso com controle estrito da densidade do meio

Fonte: Tavares e Sampaio (2005)

2.4. PIRITA: CARACTERÍSTICAS E OCORRÊNCIA.

A pirita (do grego, pyr = fogo) é o sulfeto mineral mais comum, sendo encontrado em várias formações geológicas: rochas sedimentares, metamórficas e vulcânicas, como um mineral acessório em rochas ígneas, em veios hidrotermais e depósitos de metamorfismo de contato (Hurlbut e Klein, 1985). A cristalização se dá na forma de cristais cúbicos, dodecaedros (chamados de piritodros) e octaedros, possui brilho metálico e cor amarelada (Figura 9).



Figura 9: Principais formas cristalinas da pirita: cúbica, piritodro e octaedra.

A pirita é composta por 53,4% de enxofre e 46,6% de ferro, podendo conter pequenas quantidades de Ni e Co e impurezas microscópicas de Au e Cu. A Forma FeS_2 ocorre em dois polimorfos, pirita e marcassita. Distingue-se da calcopirita por sua cor mais

pálida e maior dureza, de ouro por sua fragilidade e dureza, e de marcassita pela sua cor e forma cristalina. Este sulfeto é facilmente alterado para óxido de ferro, por isso rochas que contém pirita são instáveis e se desintegram facilmente. Sua oxidação é exotérmica, podendo levar à combustão espontânea se a pirita estiver exposta ao meio com oxigênio.

Grandes depósitos muito desenvolvidos ocorrem no sudoeste da Península Ibérica, que abrange parte de Portugal e das províncias de Huelva e Sevilha na Espanha, em uma faixa chama Iberian Pyrite Belt (Faixa Pirítica Ibérica). Essa é uma das mais famosas regiões de mineração de minerais sulfetados do mundo possui reservas originais na ordem de 1700 milhões de toneladas de minérios, sendo minerado desde os primeiros povoados humanos, há mais de 5000 anos (Nieto et al., 2007). Importantes depósitos de pirita também são encontrados nos Estados Unidos, Perú e China.

As principais características da pirita são resumidas a seguir:

- Grupo: sulfetos
- Sistema cristalino: cúbico ou isométrico
- Forma dos cristais: cúbico, dodecaédrico, octaédrico ou uma combinação deles
- Fórmula Química: FeS_2
- Dureza: 6,5
- Densidade: 5 g/cm^3
- Clivagem: inexistente
- Fratura: conchoidal (em forma de concha)
- Cor: amarela
- Cor do traço: preta, preto-esverdeada
- Brilho: metálico
- Fluorescência: ausente
- Transparência: Opaca

2.5. USO INDUSTRIAL DA PIRITA / HISTÓRICO NA REGIÃO DE SC

A recuperação de enxofre a partir da pirita presente nos rejeitos de carvão teve início nos anos 50, decorrente da substancial quantidade de enxofre no material extraído das minas de carvão de Santa Catarina. Em 1951 a Comissão de Enxofre para melhor

aproveitamento do carvão catarinense contratou a empresa American Cyanamid Co para estes estudos. Já em 1952 foi instalada a empresa “Sociedade Enxofre Nacional Ltda.”, que obteve sucesso com suas experiências. Entretanto, pela situação econômica e política, a empresa que poderia se tornar a maior usina de enxofre da América Latina não foi expandida.

A ideia era que a produção de enxofre elementar e outros produtos a partir de rejeito piritoso proporcionassem ao país matéria prima essencial às indústrias sem a necessidade de importação. Em 1968, estudos em escala semi-industrial, realizados pela empresa de fertilizantes, posteriormente transformada em Indústria Carboquímica Catarinense S/A, mostrou que seria possível recuperar 80% do enxofre a partir da pirita. Também já se salientava a importância da produção de ácido sulfúrico necessário à fabricação de fertilizantes.

Além do exposto em relação ao aproveitamento integral do carvão, nos anos 50 houve um aumento na demanda de enxofre no mundo, principalmente para fins agrícolas. Nesse contexto, funda-se a Indústria Carboquímica Catarinense ou ICC, com operação na cidade de Imbituba, próximo ao porto da cidade (Figura 10).



Figura 10: Localização da ICC, no centro da cidade de Imbituba, e a área de disposição dos resíduos.

A planta da ICC tinha como principal objetivo beneficiar a pirita presente nos rejeitos de carvão, transformando em ácido sulfúrico. Para isso, utilizava um Jigue Batac, que

produzia cerca de 76 ton/h de concentrado de pirita com aproximadamente 50% de enxofre. O concentrado de pirita era então aquecido a 900°C, para extração do enxofre na forma de dióxido de enxofre (SO₂), para então ser convertido em ácido sulfúrico (H₂SO₄). O resíduo desse processo era basicamente um pó de óxido de ferro (como a hematita) com teores de enxofre menores que 3% (Oliveira et al., 2012).

A empresa se instalou em Imbituba por diversos motivos: o porto ali localizado e uma malha ferroviária que interligava a cidade à região carbonífera, facilitavam o transporte dos rejeitos. Ainda, uma cidade chamada Anitápolis, distante 80 km de Imbituba, possuía reservas de rocha fosfática para produzir ácido fosfórico, outro insumo utilizado para a fabricação de fertilizantes. O projeto da planta foi apresentado à população baseado em promessas de geração de emprego e melhorias na infra-estrutura da cidade (Souza, 2007).

A ICC era uma empresa estatal que operou entre os anos de 1979 a 1993 e gerou diversas transformações na cidade de Imbituba durante seu período de funcionamento. A indústria teve expressiva importância à economia regional, e era um elo importante para o setor carbonífero. Estima-se que durante toda a sua operação consumiu cerca de 2,3 milhões de toneladas de pirita, chegando a fornecer 15% da demanda brasileira de ácido sulfúrico entre 1985 e 1988 (Goularti e Moraes, 2009).

Em teoria, o seu processo produtivo não deveria causar poluição. Pelo contrário, deveria ter sido a solução para os rejeitos de carvão, que eram acumulados em pilhas imensas a céu aberto próximo as mineradoras, gerando diversos problemas ambientais já citados (seção 2.4.). O resíduo dessa produção, rico em hematita, também não deveria ser um problema, uma vez que poderiam ser usados como um minério de ferro nas indústrias de aço, tijolos, tintas e cimento (Pérez-López et al., 2009). No entanto, eram expostos ao meio ambiente de maneira inadequada, e devido às concentrações significativas de elementos potencialmente poluentes (por exemplo, Cu, S, Zn, Pb e As), acabou se tornando um risco ambiental e social grave.

Assim, devido à má gestão da produção e da geração de resíduos, que incluía equipamentos obsoletos, falta de chaminé e filtros para absorção dos gases gerados, a ICC foi popularmente conhecida como “maldição da fumaça vermelha” e vista como vilã pela comunidade local. A fuligem grossa de pó vermelho, que caracteriza o óxido de ferro, resultante do processo de beneficiamento da pirita na empresa, não era adequadamente

tratada e espalhava-se com frequência por toda a região central da cidade. Além da fumaça, os estoques de óxido de ferro e gesso (resultante do processamento da rocha fosfatada) eram acumulados próximos à empresa pela falta de empresas siderúrgicas capazes de utilizar essa matéria-prima, causando incômodo aos moradores e contaminação dos solos (Souza, 2007).

Infelizmente, a empresa, que era uma solução ambiental e econômica para os rejeitos da mineração, acabou se tornando outro problema ambiental e social. Em 17 de Janeiro de 1994, através da Resolução nº 109, o Comitê Executivo do Programa Nacional de Desestatização aprovou o encerramento da ICC. A Figura 11 apresenta uma notícia publicada pela Folha de São Paulo em 1994, divulgando o encerramento das atividades da empresa.

A empresa proprietária do complexo industrial, que já havia declarado falência com o fim das atividades, abandonou a área subitamente. Atualmente (19 anos depois) ainda permanecem no local os prédios da empresa, tonéis de produtos químicos enferrujados, máquinas antigas e resíduos do processo não identificados, sendo que o município possui poucas informações sobre a contaminação da área (Oliveira et al., 2012). A Figura 12 retrata a atual situação da área e os resíduos armazenados próximos dessa.

Petrofértil demite e manda fechar ICC

Da Agência **Folha**, em Florianópolis

Por determinação do governo federal, a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), da Petrofértil, encerrou as atividades e demitiu 276 funcionários em Imbituba (95 km de Florianópolis, SC). A liquidação surpreendeu o governo do Estado, que tentava negociar a manutenção dos empregos.

Ao entrar na lista das privatizações, a empresa praticamente paralisou suas atividades em novembro de 1992, sem ser privatizada de imediato. Segundo os administradores, com isso o governo inviabilizou a ICC. "Infelizmente, o governo federal agiu na surdina e não comunicou o Estado da decisão final", disse o secretário da Casa Civil, Leodegar Tiscoski.

Folha de S. Paulo, 02/02/1994.

Figura 11: Notícia publicada pela Folha de São Paulo em 1994 divulgando o encerramento das atividades da ICC.



Figura 12: Atual situação da área, construções, tanques deteriorados e resíduos do processo abandonados
(Fonte: www.blogpenadigital.com).

Mesmo com fechamento da ICC, o desejo de concentração da pirita permaneceu na região. Uma etapa para a concentração da pirita foi instalada nas plantas de beneficiamento de algumas mineradoras, que procuraram outros mercados. Contudo, a falta de mercado consumidor restringiu a iniciativa. As características de alguns concentrados de pirita produzidos mais recentemente em SC estão listados na Tabela 3, sendo que a Carbonífera Metropolitana é a que produz concentrados com volumes mais expressivo de (cerca de 1.500 ton/mês). A Tabela 3 traz também dados do concentrado de pirita produzido pela Carbonífera do Cambuí, no Paraná.

Tabela 3: Características de alguns concentrados de pirita produzidos em escala industrial em SC e Paraná.

Empresa	Camada	Método de concentração	Teor de enxofre	Referência
Carbonífera Metropolitana S/A	Bonito	Jigagem	40%	http://www.carbonifera-metropolitana.com.br/
Carbonífera Criciúma	Barro Branco	Jigagem	37%	Colling, 2014
Carbonífera do Cambuí	Figueira	Jigagem	40%	Vigânico, 2014

Esses valores correspondem a são aceitáveis de acordo com a publicação da European Sulphuric Acid Association ESA (2000), que enquadra alguns valores médios dos

principais elementos que compõe concentrados piritosos para produção de ácido sulfúrico (Tabela 4).

Tabela 4: Faixa de valores dos principais elementos de um concentrado piritoso utilizado para produção de ácido sulfúrico (ESA, 2000).

Elemento	Faixa de valores (%)
Enxofre	30-52
Ferro	26-46
Cobre	até 2,7
Zinco	até 3,0
Arsênio	até 10,0
Água	5-9

2.6. CENÁRIO ATUAL DE PRODUÇÃO DE ENXOFRE E ÁCIDO SULFÚRICO NO BRASIL

O enxofre pode ocorrer em sua forma elementar (S) ou na forma de composto, como sulfatos (SO_4^{-2}) e sulfetos (S^{-2}). Na forma elementar, o enxofre possui dureza que varia de 1,5 a 2,5, densidade de 2,07, cores amarela, cinza, vermelho e verde, brilho resinoso, sendo ausente de clivagem. Pode ser encontrado em depósitos de origem vulcânica, bacias de evaporitos (rochas sedimentares com camadas de minerais salinos, depositados em condições de forte evaporação e precipitação) e domos salinos (colunas de sais que afloram em camadas de sedimentos sobrejacentes). Na forma de composto ocorre como sulfatos (anidrita, barita, gipsita) e sulfetos (pirita, calcopirita, pirrotita, galena, entre outros). Ainda, pode estar associado ao carvão (na forma de pirita), folhelho pirobetuminoso, petróleo e gás natural (DNPM, 2009). A Tabela 5 apresenta as principais formas de ocorrência do enxofre e sua formação.

Tabela 5: principais tipos de ocorrência de enxofre e sua formação. Fonte: adaptado de Peter Van Straaten (2007).

Tipo	Formação	Fórmula Química	% de Enxofre
Enxofre elementar	Precipitação em áreas vulcânicas, domos salinos e bacias evaporíticas	S^0	100% S
Sulfetos	Formado em condições anaeróbicas	S^{-2}	Pirita (FeS): 53% S Pirrotita (FeS): 38,5% Calcopirita (CuFeS_2): 35% S
Sulfatos	Formado em condições aeróbicas	SO_4^{-2}	Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 18,6% S Anidrita (CaSO_4): 23,5% S

A produção de enxofre era originalmente realizada a partir de enxofre elementar (também chamado de enxofre nativo) proveniente de depósitos de origem vulcânica. Posteriormente passou a ser recuperado a partir de sulfetos (pirita) e atualmente a maior produção é através do enxofre recuperado, proveniente do refino de petróleo, gás natural e metalurgia. A prática de recuperação de enxofre nos gases industriais surgiu principalmente para o cumprimento de níveis previstos em legislações ambientais, que restringem as emissões atmosféricas de enxofre.

Segundo o DNPM (2009), o Brasil detém apenas 1,2% das reservas mundiais de enxofre e as principais formas de obtenção são a partir de:

1. Petróleo e Gás Natural, sendo o enxofre recuperado no refino, realizado pela Petrobrás.
2. Enxofre associado aos folhelhos pirobetuminosos, localizados no estado do Paraná.
3. Enxofre associado ao carvão no sul do país, principalmente no estado de Santa Catarina, com extensos depósitos de pirita (FeS_2).
4. Enxofre como subproduto de sulfetos, como sulfetos de zinco em Minas Gerais, sulfetos associados a mina de ouro em Cuiabá (com a planta de ácido sulfúrico Queiroz, no município de Nova Lima), e sulfetos de cobre na Bahia.
5. Enxofre nativo, uma reserva de enxofre elementar encontrada no município de Siriri, Sergipe, com um teor médio de 7,1%, mas sua distribuição irregular (ocorrência descontínuas em camadas sedimentares) torna sua extração economicamente inviável.

Na Figura 13 é apresentado um mapa com a localização dos depósitos de enxofre (EN) e das plantas de ácido sulfúrico (AS) no Brasil, conforme informações do DNPM, 2009.

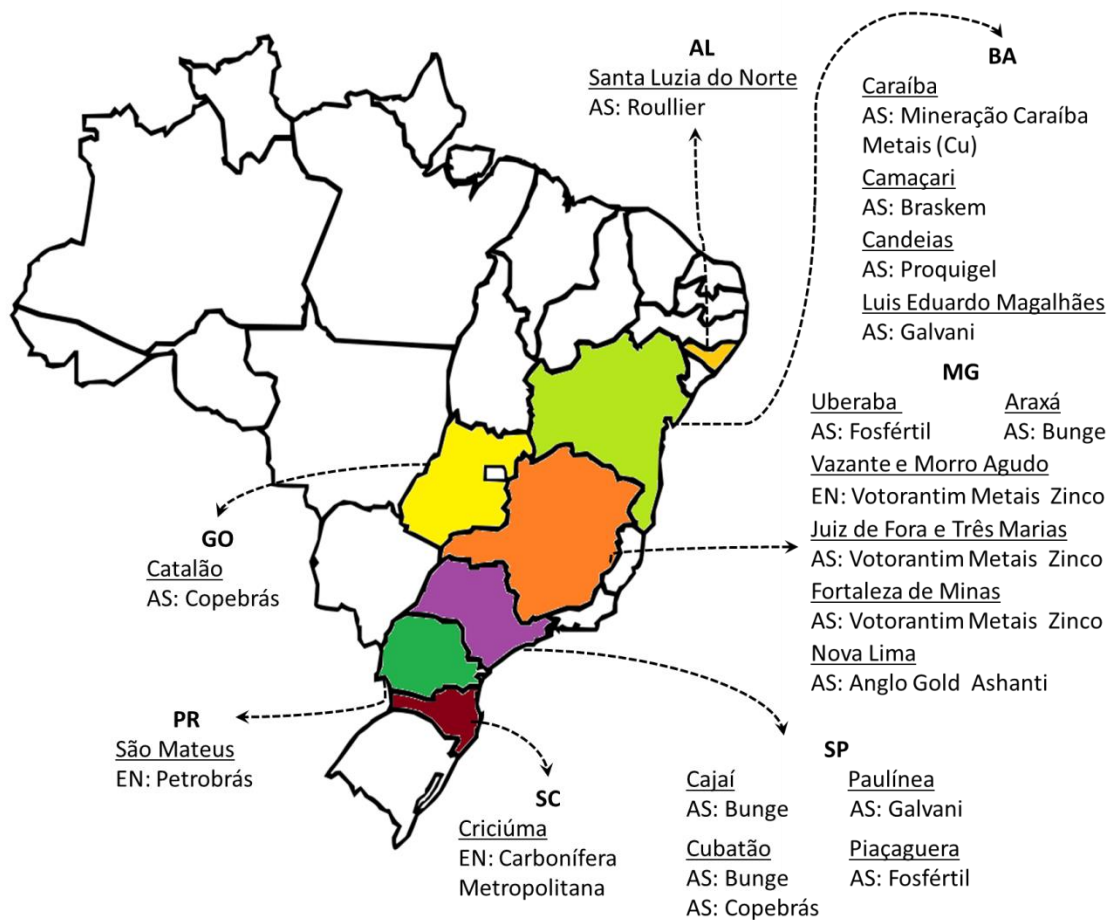


Figura 13: Localização dos depósitos de enxofre (EN) e das plantas de ácido sulfúrico (AS) no Brasil (adaptado de DNPM, 2009).

O enxofre e seus derivados possuem diversas aplicações na indústria: metalúrgicas, de pigmentação, celulose, do petróleo, assim como baterias, detergentes, fungicidas, cosméticos, explosivos, no tratamento de água, entre outros. É importante ressaltar que o Brasil consome grande quantidade de enxofre, principalmente na forma de ácido sulfúrico para utilização na indústria de fertilizantes. Aproximadamente 65% do enxofre consumido no país é utilizado como insumo na produção de ácido sulfúrico.

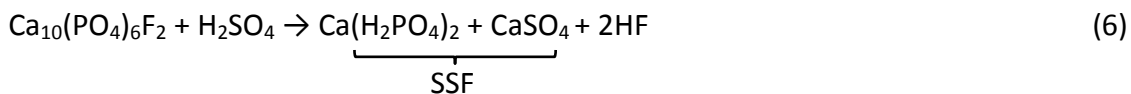
O ácido sulfúrico, além de ser usado para corrigir o pH de solos alcalinos, é uma matéria prima intermediária para produção de fertilizantes, tais como o sulfato de amônio e os fosfatados (UNIDO, 1979). A produção de sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ se baseia na reação do ácido sulfúrico com a amônia, de acordo com a equação 5:



Já a produção de fertilizantes fosfatados é baseada no ataque ácido de rocha fosfatada (rica em fluorapatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). A reação pode ser realizada com ácido sulfúrico

(H₂SO₄) e fosfórico (H₃PO₄). As principais reações são conhecidas por produzirem os fertilizantes Super Fosfato Simples (SSF) – reação da apatita com H₂SO₄ (Eq. 6); Super Fosfato Triplo (STF) – reação da apatita com H₃PO₄ (Eq. 7); e fosfatos de amônio (Eq. 8 e 9).

- Superfosfato Simples (SSF):



Concentração: 17% de P₂O₅ (O pentóxido de fósforo é utilizado como medida de concentração de fósforo nos fertilizantes fosfatados);

- Super Fosfato Triplo (STF):



Concentração: 41% de P₂O₅

De acordo com a Eq. 6, a reação da fluorapatita com ácido sulfúrico resulta numa mistura de ácido fosfórico e gesso. Essa mistura é então filtrada para remoção do gesso e obtenção do ácido fosfórico, que pode então reagir novamente de acordo com a Eq. 7. O gesso (sulfato de cálcio) removido por filtração também pode ser utilizado na agricultura como condicionador de subsolo, fornecendo cálcio e diminuindo a saturação de alumínio tóxico às plantas (Machado, 2004; Lopes, A.S. et al., 2004).

Ainda, o ácido fosfórico pode reagir com a amônia e formar fosfatos de amônio. As equações 8 e 9 apresentam, respectivamente, reações conhecidas por produzirem monoamônio fosfato (MAP) e diamônio Fosfato (DAP).

- Monoamônio fosfato (MAP):



Concentração: 44% de P₂O₅

- Diamônio fosfato (DAP):



Concentração: 40% de P₂O₅

De acordo com o exposto acima, o ácido sulfúrico é uma matéria prima básica para produção de fertilizantes para abastecer o setor agrícola. No Brasil, país conhecido mundialmente por sua produção agrícola, há uma demanda crescente por fertilizantes (Figura 14), implicando em grande consumo de ácido sulfúrico. A média do consumo per

capita de enxofre no país, entre 2004 e 2006, foi 15 kg/hab, sendo o consumo mundial atual de 10 kg/hab (Gildo et al., 2005). Entretanto, dados publicados no Sumário Mineral 2014 (DNPM, 2015) indicam que o país importa cerca de 80% do enxofre que consome. Em 2013, a produção total de enxofre (incluindo o ácido sulfúrico) foi de apenas 560.000 ton, sendo o consumo aparente de 2.761.500 ton.

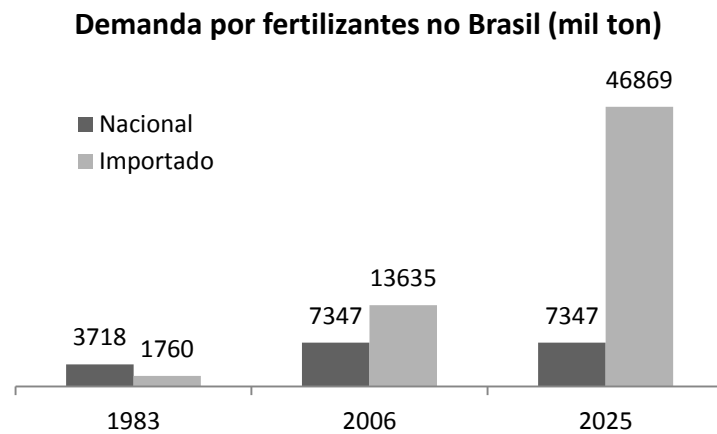


Figura 14: Evolução da demanda por fertilizante nacional e importado. (modificado de MBAgro, 2007).

Assim, estudos que objetivam a recuperação do enxofre e redução da dependência de importação são muito importantes para o país. A produção de ácido sulfúrico (matéria prima para produção de fertilizantes) é de extrema relevância no quadro econômico brasileiro tendo em vista a crescente demanda por este insumo na agricultura.

Entre 1979 e 1993 a Indústria Carboquímica Catarinense – ICC (seção 2.5.) produzia cerca de 100.000 ton/ano de enxofre (na forma de composto ácido sulfúrico). As reservas brasileiras de carvão somam cerca de 30 bilhões de toneladas e os rejeitos de carvão (estimados em 300 milhões de toneladas) contêm grandes quantidades de pirita, sendo essa uma potencial fonte de enxofre para fabricação de ácido sulfúrico.

2.7. EQUIPAMENTOS PARA CONCENTRAÇÃO DA PIRITA PRESENTE NOS REJEITOS DE CARVÃO

São considerados métodos de concentração uma série de operações unitárias responsáveis por concentrar (ou separar) os minerais de valor do restante do material extraído. Os processos de beneficiamento podem ser divididos em: (a) processos baseados em diferenças de gravidade (meio denso, jigagem, espirais, mesas, ciclonação); (b) processos baseados em fenômenos superficiais (flotação, aglomeração oleosa); e (c)

processos magnéticos baseados no comportamento das partículas minerais sob a ação de um campo magnético (Peres et al., 2007).

O beneficiamento pode ser utilizado para se obter um concentrado de pirita a partir de rejeitos de carvão, considerando principalmente os processos gravimétricos (que permitem a separação devido a diferença de densidade entre a pirita e os compostos orgânicos e minerais presentes nos rejeitos) ou físico-químicos (Rubio, 1998; Tavares e Sampaio, 2005). Diversos equipamentos podem ser utilizados para concentração da pirita, dependendo da granulometria do rejeito.

Para os rejeitos grossos (granulometria maior que 2 mm), jiges e meio densos são os equipamentos mais utilizados e se baseiam nos métodos gravimétricos de separação. Como já referido neste trabalho, em escala industrial os equipamentos empregados são os jiges. Contudo, a concentração em meio denso de ferro-silício também já foi efetuada em escala de laboratório (Amaral Filho, 2014).

Para as partículas finas (granulometria inferior a 2 mm), o uso de espirais tem sido considerado. Contudo, as atuais espirais empregadas nos circuitos de beneficiamento de carvão na região de Santa Catarina não permitem obter um concentrado de pirita dentro das especificações (Ronconi, J.R. 2015). Contudo, a elutriação aparece como sendo um método gravimétrico com grande potencial de concentração da pirita. Trabalhos realizados com rejeitos de carvão da camada Barro Branco demonstraram que, por meio de elutriação, é possível se obter concentrados com até 90% de pirita (Englert e Rubio, 2011 e Pompeo et al., 2013).

As frações ultrafinas de rejeitos de carvão, que devido a sua baixa granulometria (<0,5 mm) não podem ser beneficiadas gravimetricamente com os equipamentos conhecidos, conceitualmente pode ser utilizado a flotação. Contudo, as tentativas de concentração da pirita presente nos rejeitos de carvão por flotação ainda resultaram infrutíferas.

Na Tabela 6 são descritos alguns trabalhos recentes que apresentaram diferentes técnicas para concentração da pirita utilizando o rejeito de carvão de Santa Catarina e as características do concentrado obtido.

Tabela 6: processos utilizados para concentração da pirita e características do concentrado obtido a partir do rejeito de carvão de Santa Catarina.

Trabalho	Técnica	Características do concentrado	Referência
Beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutriação aquosa.	Elutriação aquosa	Enxofre total (%): 46 e 51 Teor de pirita (%): 86 a 96	Englert e Rubio, 2011
Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil.	Meio denso de Ferrosilício	Enxofre total (%): 37,6 Teor de pirita (%): 62 Carbono Fixo (%): 6,9 Cinzas (%): 64,8	Amaral Filho, 2014 e Weiler, 2014.
Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão.	Jigagem	Enxofre total (%): 40,5 Teor de pirita (%): 65 Carbono Fixo (%): 8,1 Cinzas (%): 37,4	Menezes, 2009.

2.8. PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DO CONCENTRADO DE PIRITA

A produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4) consiste em duas etapas básicas:

- Obtenção do dióxido de enxofre;
- Conversão de SO_2 a SO_3 ; e
- Absorção do SO_3 ;

Diversas são as formas de se obter o dióxido de enxofre que inicia a etapa de fabricação do ácido sulfúrico, estas são: queima de enxofre elementar, ustulação da pirita, ustulação e fundição de sulfetos metálicos, regeneração de ácido sulfúrico, combustão de H_2S ou outros gases contendo enxofre. A eficiência do processo depende fortemente da qualidade da matéria prima que fornecerá o dióxido de enxofre (ESA/EFMA, 2000).

A tecnologia de ustulação da pirita está bem estabelecida e é largamente utilizada em âmbito mundial (Runkel e Sturm, 2009). Na Figura 15 é apresentado um fluxograma simplificado de processamento de resíduo piritoso para produção de ácido sulfúrico.

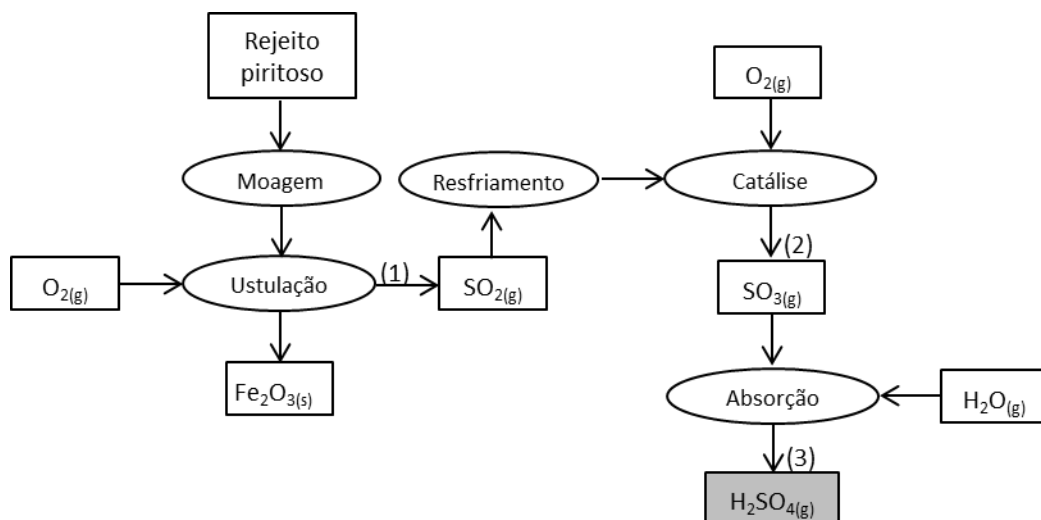


Figura 15: Fluxograma simplificado de processamento de resíduo piritoso para produção de ácido sulfúrico.

Após ser moído (aumentando a superfície de contato para reação da pirita), o rejeito piritoso é submetido à reação com o oxigênio para que ocorra a reação de oxidação da pirita em atmosfera isenta de H_2O e temperaturas de até 900°C (Reação 10). Esse processo é conhecido como ustulação e gera $\text{SO}_2(\text{g})$ e hematita (Fe_2O_3).



A ustulação da pirita é realizada preferencialmente em equipamentos de leito fluidizado, pois são muito superiores a outros tipos de equipamentos em termos de taxa de rendimento e economia. Em média, para cada tonelada de ácido é preciso 0,5 toneladas de pirita. O teor de $\text{SO}_2(\text{g})$ gerado nos gases varia entre 6 e 14% em função da qualidade da matéria-prima (pirita). Os gases resultantes da etapa de ustulação devem ser tratados em 3 ou 4 passos de limpeza usando ciclones, filtros de mangas, lavadores e precipitadores eletrostáticos de alta eficiência. O gás limpo é então diluído com ar a 6-10% e seco antes de entrar no processo de conversão a $\text{SO}_3(\text{g})$.

O $\text{SO}_2(\text{g})$ formado na oxidação direta da pirita segue para o processo de produção do ácido sulfúrico conhecido como processo de contato, onde ocorrem as reações de oxidação do $\text{SO}_2(\text{g})$ gerando $\text{SO}_3(\text{g})$ (Reação 11), seguida da reação de $\text{SO}_3(\text{g})$ com água para formação de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (Reação 12).



A conversão de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ em $\text{SO}_{3(\text{g})}$ (Reação 11) ocorre em meio oxidante e com auxílio de catalisador. A última reação do processo (Reação 12) envolve a absorção do $\text{SO}_{3(\text{g})}$ formado na reação de oxidação catalítica do $\text{SO}_{2(\text{g})}$. Para isso, um agente absorvente e o $\text{SO}_{3(\text{g})}$ são postos em contato para reagir numa torre em contra-corrente. A água de diluição presente no agente absorvente reage com $\text{SO}_{3(\text{g})}$ para formar ácido sulfúrico (Mb consultores, 1999).

EFA/EFMA (2000) destaca que o controle dos parâmetros de processo ao longo da produção do ácido sulfúrico é fundamental, uma vez que se pode maximizar a velocidade das reações apresentadas acima. Por exemplo, a formação de $\text{SO}_3(\text{aq})$ é favorecida pela remoção do calor do meio da reação (uma vez que este é um processo exotérmico), pelo aumento da concentração de oxigênio, remoção de SO_3 em excesso, aumento da pressão do sistema e do tempo de reação.

Já para aumentar a eficiência da absorção de SO_3 e gerar o ácido sulfúrico, os fatores que mais influenciam o processo são: a concentração de H_2SO_4 do líquido absorvente (98,5-99,5%), a amplitude de temperatura do líquido (normalmente 70°C-120 °C), a umidade, temperatura e fluxo do gás que passa na torre de absorção, entre outros.

Em relação ao desempenho ambiental do processo, deve-se salientar que diversos poluentes são emitidos e que deve haver controle rigoroso para que os mesmos sejam coletados e tratados adequadamente, pois podem trazer riscos ambientais graves. Os principais poluentes resultantes da fabricação de ácido sulfúrico são:

- $\text{SO}_{2(\text{g})}$ resultante da oxidação incompleta;
- $\text{SO}_{3(\text{g})}$ resultante da absorção incompleta;
- gotas de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ resultantes da absorção;
- vapor de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{g})}$ resultante da limpeza de equipamentos;
- NO_x e metais pesados (como chumbo e mercúrio) em menores quantidades, dependendo do rejeito piritoso que está sendo processado.

O processo de oxidação da pirita é um processo complexo, que ocorre em atmosfera oxidante e é influenciado por diversas condições de reação: composição química, tamanho de partículas, superfície específica, concentração de oxigênio, condições de fluxo e temperatura (Evangelou, 1995). Resultam desse processo uma série de produtos, tais como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), sulfato de ferro (férico ou ferroso) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4) e dióxido de enxofre (SO_2).

O estudo da reação de oxidação da pirita é muito importante no controle do processo de fabricação de ácido sulfúrico, além disso, devido à natureza da reação ser exotérmica, depósitos de rejeitos piritosos expostos ao meio ambiente podem levar à combustão espontânea da pirita. A combustão da pirita, além de trazer perigo aos trabalhadores locais por gerar gases altamente tóxicos, polui o ar e leva à formação de chuva ácida.

Em atmosfera oxidante a pirita se transforma em produtos de acordo com a temperatura e a atmosfera que está submetida (relação O_2 e SO_2 , gases que participam da reação de oxidação). A Figura 16 apresenta possíveis mecanismos de reação da pirita em função da concentração de oxigênio na atmosfera de reação, sugerido por Hansen et al. (2003). Na ausência de oxigênio ocorre a formação de partícula sólida de FeS extremamente porosa e transformação em $S_{2(g)}$ em temperaturas de $500^\circ C$. Já a presença de O_2 acelera a conversão da pirita: a molécula de oxigênio penetra na camada porosa, reage com o núcleo partícula e formando SO_2 a temperaturas acima de $375^\circ C$. Contudo, o aumento da concentração de oxigênio acima de 20% provoca uma redução na conversão da pirita devido à formação de uma camada menos porosa, dificultando a difusão do oxigênio.

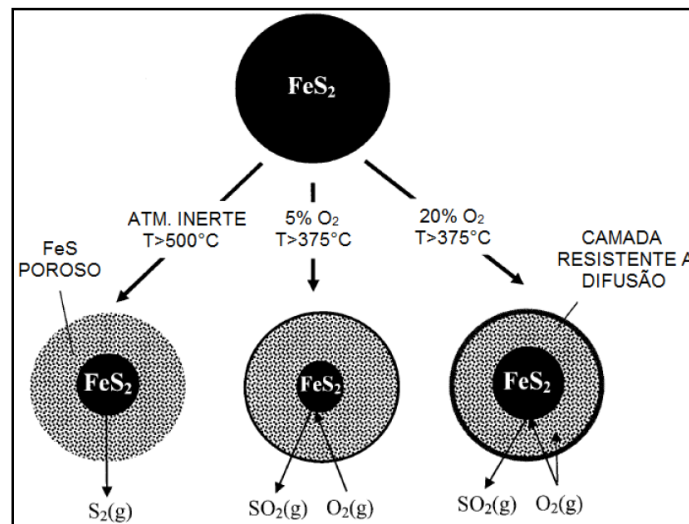


Figura 16: Mecanismos de decomposição da pirita. Fonte: Hansen et al. (2003).

Assim, os produtos finais e intermediários formados quando a pirita é exposta a ambientes oxidantes são dependentes dos mecanismos escolhidos para esse processo. A pirita pode ser oxidada diretamente, com formação e decomposição de sulfatos e em duas etapas: a primeira corresponde à decomposição térmica da pirita e segue o modelo proposto para atmosfera inerte; a seguir, a oxidação da pirrotita formada na primeira etapa se dá num

processo exotérmico, provocando um aumento da temperatura na partícula. Hu et al. (2006) apresentam um resumo das reações globais para a oxidação direta (a) e indireta da pirita (b), representados pelas equações abaixo.

a) Oxidação direta:

- Oxidação da pirita

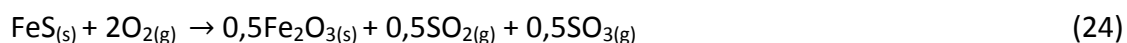
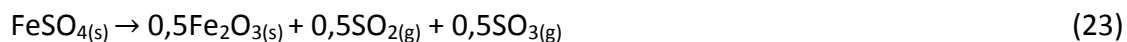
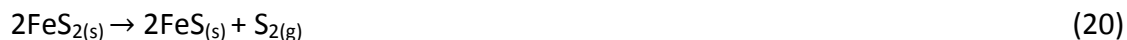


- formação e decomposição de sulfatos



b) Decomposição térmica da pirita em pirrotita e posterior oxidação:

- decomposição térmica da pirita e oxidação do enxofre e da pirrotita.



Peterson (2008) ressalta que a reação (20) ocorre a 460°C, a reação (21) e (22) a 490°C e a formação de sulfatos a aproximadamente 550°C, sendo que a reação de oxidação de sulfetos é um processo característico exotérmico.

Os efeitos da temperatura no comportamento da pirita podem ser observados a partir de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG). Na termogravimetria, a massa da amostra, temperatura e o tempo são continuamente registrados em equipamento provido com termobalança. Como resultado, obtém-se uma curva TG da massa (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), ou seja, $M = f(T \text{ ou } t)$.

Os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra. Já na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de

massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$.

Assim, com a DTG são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG, nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. As curvas DTG são muito importantes na avaliação da TGA, pois indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Além disso, os picos permitem distinguir uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG (Ionashiro, 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental focou na caracterização de uma amostra de rejeito de carvão de uma empresa que minera a Camada Bonito em Santa Catarina. Posteriormente foi realizada que uma análise sobre o potencial aproveitamento da pirita para a produção de ácido sulfúrico e ganhos ambientais decorrentes, que a seguir serão detalhados. O fluxograma apresentado na Figura 17 resume os procedimentos realizados para obtenção dos resultados deste trabalho.

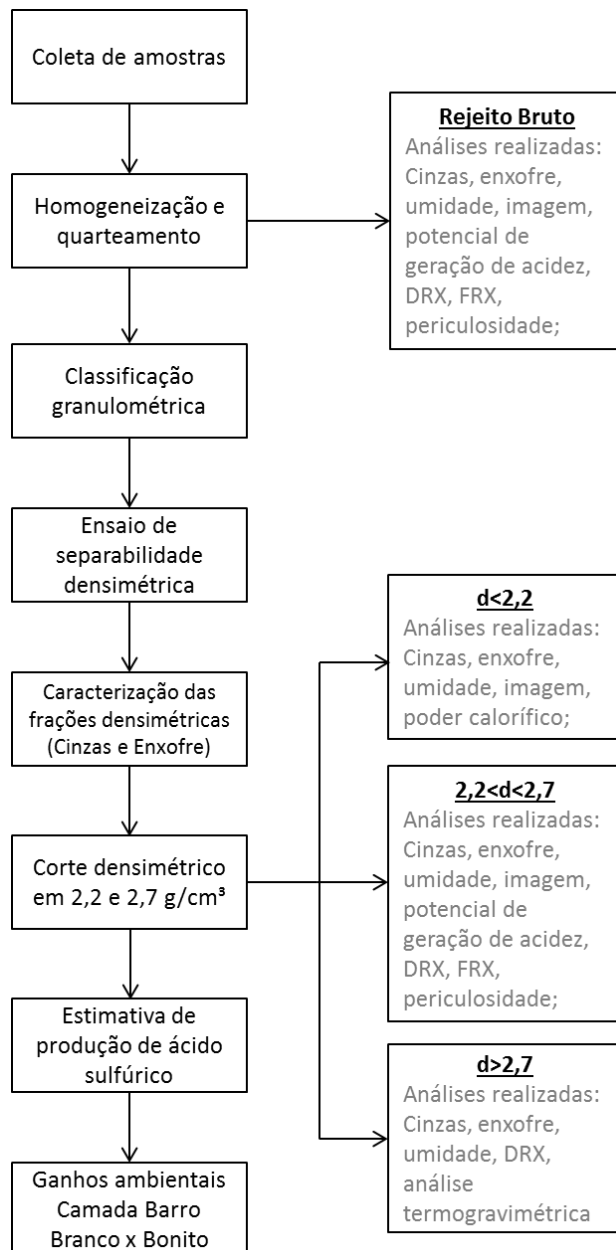


Figura 17: Fluxograma do desenvolvimento da pesquisa.

3.1. MATERIAIS

As amostras de rejeitos de carvão, equipamentos e reagentes empregados na presente pesquisa estão a seguir descritos.

3.1.1. Amostra de Rejeito de Carvão

As amostras de rejeito de carvão utilizadas neste estudo foram cedidas por uma empresa que realiza a extração e beneficiamento de carvão da camada Bonito – Carbonífera Metropolitana S/A. A amostra de grossos é composta pelos rejeitos R1, R2, R3 e R4 e amostra de finos foi proveniente do circuito de espirais. A coleta de amostra foi conduzida pela empresa da forma mais representativa possível e seguiu procedimentos da NBR 10007 (ABNT, 2004d). O fluxograma do circuito de beneficiamento é apresentado na Figura 18.

Essa empresa possui sistema de britagem, jigge, ciclones de meio denso e no circuito de finos utiliza hidrociclones, espirais de Humphrey e peneiras circulares. A alimentação da usina varia de 400 t/h a 650 t/h, dependendo do sistema que utiliza, e apresenta uma recuperação da ordem de 40% (concentrado com teores de cinzas de 43%). Assim, são geradas aproximadamente 55.000 toneladas de rejeito por mês. Esse rejeito é disposto em um depósito controlado que possui uma área total de 600.000 m².

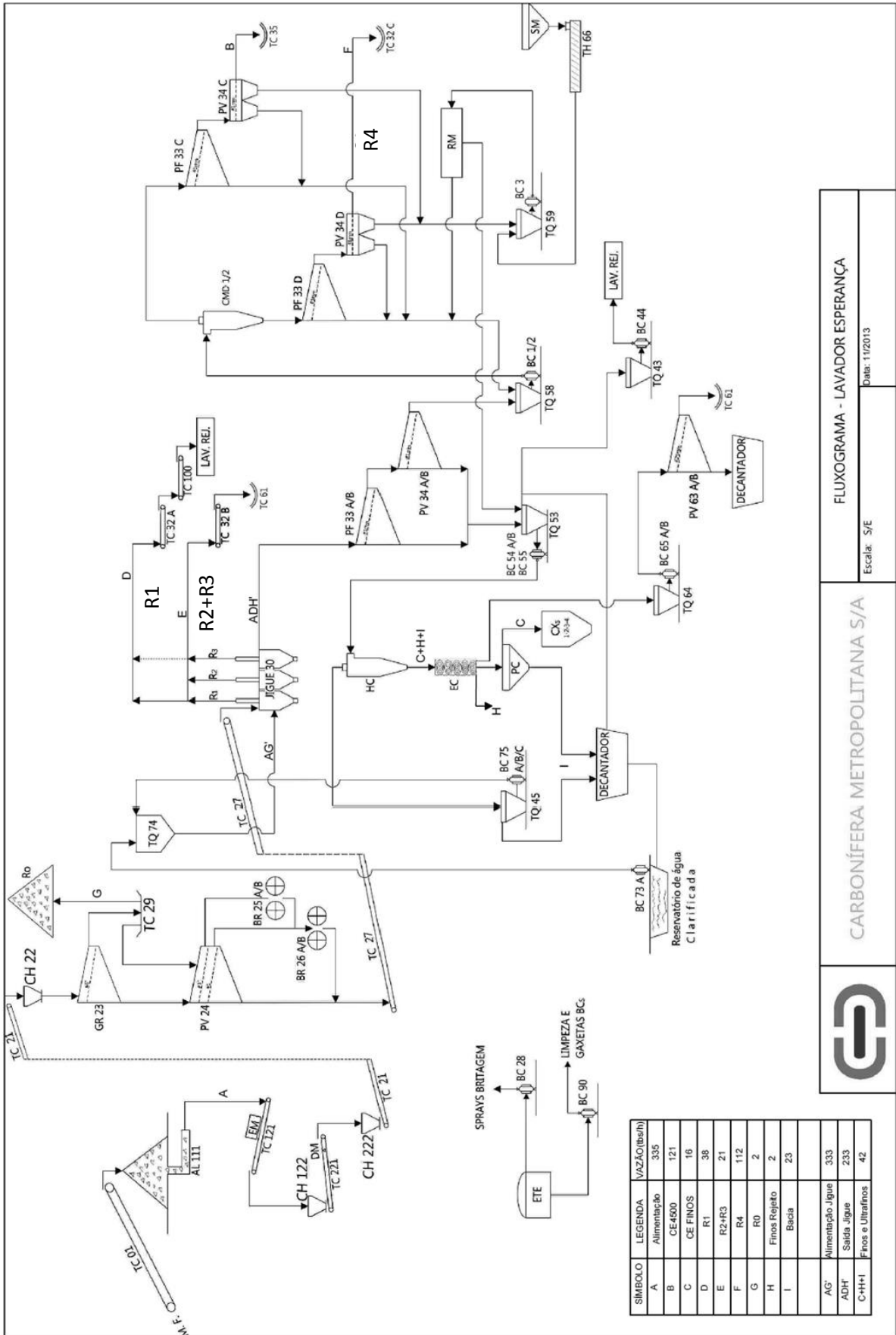


Figura 18: Fluxograma do beneficiamento de carvão da camada Bonito.

3.1.2. Equipamentos

Os equipamentos empregados no presente trabalho estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Equipamentos empregados no estudo experimental.

Equipamento	Marca	Modelo
Moinho de recipiente vibratório (pulverizador)	Astecma	-
Quarteador	Hebro	-
Bomba Calorimétrica	IKA	C2000
Analizador de Enxofre	Leco	S-144DR
pH-metro	PHTEK	PHS-3E
Balança analítica	Bioscale	FA2204
Chapa de aquecimento	Jung	CV300
Forno-Mufla	EDG	3000
Estufa	DeLeo	-
Difratômetro de raios X	Siemens	D5000
Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X	Panalytical	Minipal 4
Balança termogravimétrica	Nestzsch	STA 409
Câmera digital	Sony	Nex-3

3.1.3. Água e Reagentes

A água empregada no presente trabalho foi oriunda do abastecimento público de Porto Alegre, sendo ainda, destilada e deionizada. Os reagentes empregados no presente trabalho foram de grau analítico e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Reagentes empregados no estudo experimental.

Reagente	Marca
Tetracloroetileno	Synth
Bromofórmio	Synth
Peróxido de hidrogênio	Dinâmica
Ácido sulfúrico	Dinâmica
Ácido clorídrico	Anidrol
Ácido nítrico	Anidrol
Dicromato de potássio	Merk
Difenilaminosulfonato de sódio	Reagen
Cloreto estanoso	Reagen
Cloreto de mercúrio	Qhemis
Clorato de sódio	Dinâmica
Hidróxido de amônia	Nuclear
Cloreto de bário	Dinâmica
Água de bromo	Anidrol
Alaranjado de metila	Dinâmica

3.2. MÉTODOS

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados neste estudo para a realização da separação granulométrica e densimétrica, preparação das amostras, análises diversas (imagens macroscópicas, cinzas, enxofre, umidade, potencial de geração de acidez, DRX, FRX, análise termogravimétrica, periculosidade conforme NBR 10.004 e poder calorífico), estimativa de produção de ácido sulfúrico e comparação dos benefícios ambientais das camadas Bonito e Barro Branco.

3.2.1. Separação granulométrica

Para a realização da classificação granulométrica do material foram utilizadas peneiras e um “agitador mecânico de peneiras”. As amostras de rejeito foram peneiradas em peneiras com as aberturas variando entre 0,149 mm e 50 mm para os grossos e entre 0,0053mm e 1,68mm para os finos, seguido de pesagem do material retido nas mesmas.

3.2.2. Curvas de Separação Densimétrica

Após o quarteamento das amostras de grossos e finos, realizaram-se ensaios de separação por meios densos (afunda-flutua), conforme ASTM - D4371– Determining the Washability Characteristics of Coal, nas densidades de 1,7, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6 e 2,7 g/cm³ para os grossos e finos da camada Bonito.

O preparo dos meios densos foi realizado a partir da mistura de líquidos densos orgânicos tribromometano (CHBr₃), também denominado bromofórmio, com densidade de 2,81 g/cm³ e o tetracloroetileno (C₂Cl₄) ou percloroetileno, com densidade 1,62 g/cm³. Os líquidos foram misturados até a densidade desejada, medida com auxílio de densímetros.

Os materiais utilizados durante o ensaio foram: béquer, papel filtro, funil, escumadeira, bastão de vidro e balança. Inicialmente, a massa total da amostra foi imersa no béquer contendo o meio denso de maior densidade relativa (2,7 g/cm³), utilizando um bastão de vidro para auxiliar na separação e liberar as partículas aderidas na parede do recipiente. A fração flutuada foi retirada com o auxílio de uma escumadeira da superfície do líquido e então colocada em um funil com papel filtro para o meio denso escorrer e poder ser reutilizado. A parcela afundada foi despejada em outro funil até escorrer todo o líquido, e

então deixada de lado para secar a temperatura ambiente. A fração flutuada na densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$ seguiu novamente o procedimento, sendo mais uma vez imersa no líquido denso, agora com densidade imediatamente inferior ($2,6 \text{ g/cm}^3$) gerando outra fase flutuada e afundada. O procedimento foi repetido nas demais densidades até atingir a densidade relativa mínima do ensaio de $1,7 \text{ g/cm}^3$. O esquema da Figura 19 representa o procedimento utilizado no ensaio de afunda-flutua.

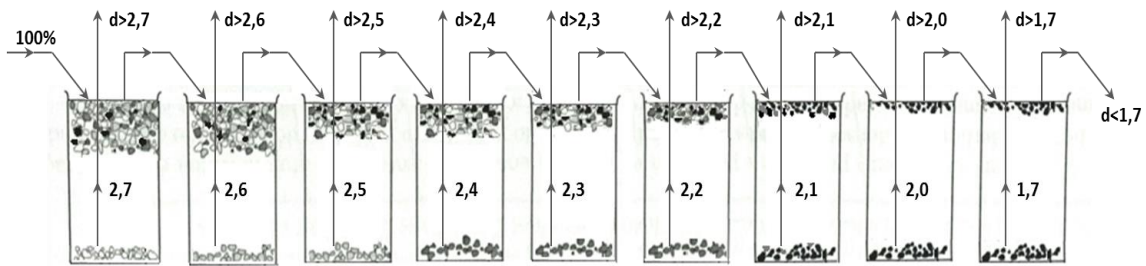


Figura 19: Procedimento utilizado no ensaio de afunda-flutua.

Após secas, as frações afundadas nas densidades relativas de $1,7$ a $2,7 \text{ g/cm}^3$, juntamente com a porção flutuada em $1,7 \text{ g/cm}^3$, foram pesadas para o cálculo da participação de cada fração na massa total e parte de cada amostra foi preparada as análises de cinzas, enxofre total e umidade. Esses resultados foram transcritos para planilha eletrônica para os devidos cálculos e construção dos gráficos de separabilidade densimétrica, também chamadas de “curvas de lavabilidade”. As curvas de separabilidade densimétrica (curva dos flutuados, curva dos afundados, curva densimétrica e curva NGM) foram construídas em função do teor de cinzas e de enxofre total.

As análises das curvas de separabilidade densimétrica permitiram a divisão dos “grossos” e dos “finos” em três frações densimétricas distintas: fração com densidade inferior a $2,2 \text{ g/cm}^3$ (material energético, $d < 2,2$); fração com densidade intermediária entre $2,2$ e $2,7 \text{ g/cm}^3$ (material com reduzido enxofre, $2,2 < d < 2,7$) e fração com densidade superior a $2,7 \text{ g/cm}^3$ (concentrado piritoso, $d > 2,7$). As três frações densimétricas foram preparadas pela mistura proporcional de cada densidade obtida no ensaio de afunda flutua (%m = porcentagem mássica), da seguinte forma:

$$m_{d < 2,2} = \%m_{d < 1,7} + \%m_{1,7 < d < 2,0} + \%m_{2,0 < d < 2,1} + \%m_{2,1 < d < 2,2};$$

$$m_{2,2 < d < 2,7} = \%m_{2,2 < d < 2,3} + \%m_{2,3 < d < 2,4} + \%m_{2,4 < d < 2,5} + \%m_{2,5 < d < 2,6} + \%m_{2,6 < d < 2,7};$$

$$m_{d>2,7} = \%m_{d>2,7}$$

A relação das análises que o rejeito bruto e cada fração foi submetida está listada a seguir:

Rejeito bruto - cinzas, enxofre, umidade, imagem, potencial de geração de acidez, DRX, FRX, periculosidade conforme NBR 10.004.

$d < 2,2$ - cinzas, enxofre, umidade, imagem, poder calorífico.

$2,2 < d < 2,7$ - cinzas, enxofre, umidade, imagem, potencial de geração de acidez, DRX, FRX, periculosidade conforme NBR 10.004.

$d > 2,7$ - cinzas, enxofre, umidade, DRX, análise termogravimétrica.

3.2.2. Preparação das amostras

As análises de cinzas, enxofre, umidade, potencial de geração de acidez, DRX, FRX, poder calorífico e termogravimetria foram realizadas nas amostras cominuídas no moinho pulverizador da marca ASTECMA para um diâmetro máximo de 0,25 mm (Tyler #60).

As imagens foram realizadas nas amostras no seu tamanho original proveniente dos ensaios de afunda flutua.

A análise de periculosidade foi realizada em laboratório terceirizado, sendo que as amostras foram enviadas na sua granulometria original.

3.2.3. Análises

Os procedimentos das análises efetuadas estão a seguir descritos. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.2.3.1. Cinzas

O teor de cinzas é a massa residual do mineral resultante da combustão dos compostos orgânicos. Foi realizada conforme procedimento ASTM-D3174 de 2012. Essa análise é importante, pois a partir dela é possível obter a quantidade de matéria orgânica (carvão) presente na amostra. A análise foi feita a partir da queima de 1,0 grama de amostra

à 800°C, por aproximadamente 1h, ou até que toda a matéria orgânica já tenha entrado em combustão.

3.2.3.2. Teor de enxofre

O teor de enxofre é utilizado para avaliar a quantidade de pirita presente em cada fração. Quanto maior a quantidade de enxofre, maior é a concentração da pirita na fração. O teor de enxofre total foi determinado via instrumental, pelo equipamento Leco SC 457. As formas de enxofre (S_{total} , $S_{pirítico}$, $S_{sulfático}$ e $S_{orgânico}$) foram medidas através de procedimentos titulométricos (ASTM, 2007), sendo o enxofre orgânico obtido pela subtração do enxofre total pelas demais formas, de acordo com a Eq. 25:

$$S_{orgânico} = S_{total} - (S_{pirítico} + S_{sulfático}) \quad (25)$$

3.2.3.3. Poder calorífico

A análise de Poder Calorífico Superior (PCS) foi realizada para verificar a quantidade de carvão energético recuperado na fração com menor densidade após o processamento do rejeito bruto por meio denso. Essa análise foi feita no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo (LACAPETRO) – UFRGS. O poder calorífico foi medido em uma Bomba Calorimétrica da marca IKA modelo C2000 (ASTM D 2015, 2004).

3.2.3.4. Umidade

A análise de umidade, conforme ASTM D3173 de 2011, foi realizada a partir da secagem de 1,0 grama de amostra a 110°C em estufa. O resultado é utilizado para converter os valores de cinzas para base seca.

3.2.3.5. Ensaio de contabilização de ácidos e bases (ABA)

O potencial de geração de acidez foi realizado pelo método de contabilização de ácidos e bases tradicional e modificado descritos em Sobek et al (1978) e EPA (1994). A determinação do potencial de acidez (AP) pelo método ABA tradicional foi realizada a partir da análise de enxofre total e pelo método ABA modificado foi realizada pela análise de enxofre pirítico, via úmida. O AP é calculado de acordo com a Eq 26 (um mol de CaCO_3 é requerido por mol de S).

$$AP \text{ (kg CaCO}_3\text{/t)} = (1000/32).\%S \quad (26)$$

A determinação do potencial de neutralização (NP) pelo método ABA tradicional foi realizada pelo ataque da amostra com ácido clorídrico aquecido a 90°C, por 1 hora, para consumir os minerais neutralizantes, seguido de titulação com NaOH até pH 7,0. A medida do NP pelo método ABA modificado foi realizada pelo ataque da amostra com ácido clorídrico, a temperatura ambiente, por 24 horas, seguido de titulação com NaOH até pH 8,3. O cálculo do NP foi realizado pelas equações apresentadas a seguir (Eq. 27, 28 e 29).

$$C = \frac{\text{mL NaOH}}{\text{mL HCl}} \quad (27)$$

$$\text{Eq. ácido consumido} = (\text{mL ácido adicionado}) - (\text{mL base adicionado}) \cdot C \quad (28)$$

$$\text{NP} = (\text{Eq ácido cons}) \cdot 25 \cdot (\text{N ácido}) \quad (29)$$

Onde: C = constante; N = normalidade

De acordo com o método, o valor do NNP permite enquadrar o material nas seguintes situações:

- valores de NNP menores que - 20 indicam que haverá a formação de ácido;
- valores de NNP maiores que + 20 indicam que não haverá a formação de ácido;
- valores de NNP entre -20 e +20 indicam que é difícil prever a formação ou não de ácido.

3.2.3.6. Análise mineralógica por DRX

A composição mineralógica foi conduzida por difração de raios-x (DRX) para verificar a presença de pirita nas mesmas. O método permite identificar, de maneira qualitativa, os minerais constituintes nas amostras. Os seguintes constituintes mineralógicos foram determinados qualitativamente: carbonatos, sulfetos, quartzo e argilo-minerais. Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um difratômetro de raios X marca Siemens, modelo D5000 (com valor de radiação Cuka ($\lambda=1,406 \text{ \AA}$), utilizando uma voltagem de 40kV e corrente de 30 mA).

3.2.3.7. Análise elementar por fluorescência de raios-x (FRX)

Esta técnica é utilizada para análise multielementar, sendo os raios-X característicos emitidos pela amostra são difratados por cristais analisadores, sendo a radiação difratada

captada por detectores de raios-X. O equipamento utilizado no ensaio foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (EDS), modelo Minipal 4, da marca Panalytical.

3.2.3.8. Periculosidade – NBR 10.004

Com o objetivo de classificar os rejeitos de carvão bruto e a fração com densidade intermediária quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública foi realizada a caracterização e classificação conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004a). Nesse sentido, avaliaram-se a composição química do resíduo, a corrosividade, a reatividade, a inflamabilidade, a patogenicidade, a toxicidade bem como foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização conforme as NBR's 10.005 (ABNT, 2004b) e 10.006 (ABNT, 2004c), respectivamente. Essas análises foram realizadas em laboratório terceirizado.

3.2.3.9. Análise termogravimétrica

Para avaliar o comportamento térmico do concentrado piritoso foi realizada análise termogravimétrica (TGA), na qual se mediram as variações mássicas durante o aquecimento de uma amostra da fração com densidade superior a $2,7 \text{ g/cm}^3$. Além disso, para auxiliar na interpretação, foi obtida curva termogravimétrica derivada (DTG) cujos valores correspondem à derivada primeira da curva TG.

Esse teste foi realizado em termobalança Nestzsch Modelo STA 409. As condições adotadas foram:

- Atmosfera: ar sintético;
- Taxa de aquecimento: $30^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Massa de amostra: 40,6mg;
- Vazão de ar: 150mL/min.

3.2.3.10. Análise de Imagens

As imagens foram analisadas macroscopicamente e obtidas através de uma câmera digital da marca Sony, modelo Nex-3. Buscou-se observar principalmente os macerais que compõe o carvão mineral, a aparência fosca dos minerais inorgânicos e os nódulos de pirita.

3.3. DADOS E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE CARVÃO MINERAL, ENXOFRE E ÁCIDO SULFÚRICO

Para estimar a produção de ácido sulfúrico a partir da pirita, utilizaram-se:

- dados de produção de carvão e geração de rejeitos em Santa Catarina, fornecidos pelo SIECESC (2014);

- dados da produção/consumo de S no Brasil, publicados no Sumário Mineral 2014 (DNPM, 2015);

- relações molares das reações de ustulação da pirita para formação do ácido sulfúrico;

- dados reais de empresas que fazem ustulação da pirita, inclusive da ICC que produzia ácido sulfúrico com o mesmo material do estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, incluindo a caracterização de amostras de rejeitos finos e grossos da camada Bonito de Santa Catarina e uma avaliação dos benefícios da concentração da pirita.

4.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E DENSIMÉTRICA DO REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BONITO

As distribuições do tamanho de partícula para os grossos e finos são apresentadas na Figura 20. Em relação aos grossos, o material apresenta um tamanho máximo de 50 mm, 90% do material tem granulometria superior a 2,0 mm e o D_{50} da amostra é de 12,5mm. Já os finos apresentam granulometria inferior a 2,0 mm, 90% da amostra analisada é inferior a 1,0 mm e o D_{50} é de 0,26 mm.

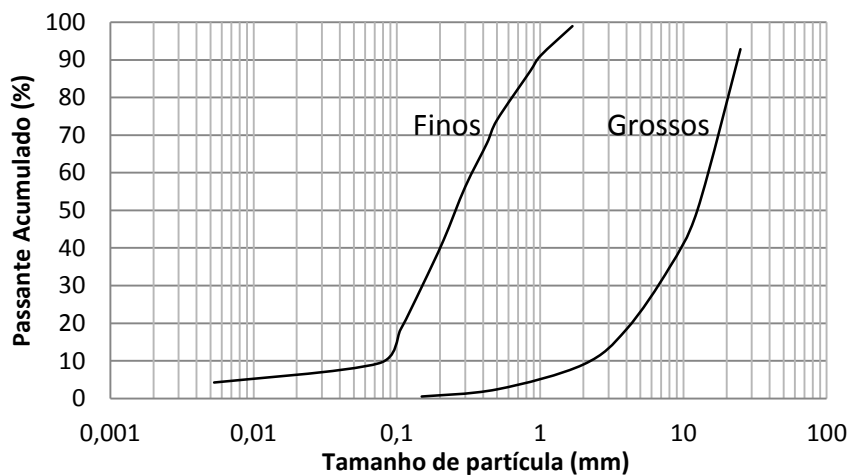


Figura 20: Distribuição de tamanho de partícula da amostra de rejeito de carvão proveniente do circuito de grossos e finos.

Analisando-se o fluxograma da usina de beneficiamento de onde foram obtidas as amostras (Figura 18), a produção de rejeitos grossos (R1+R2+R3+R4) é de 171 ton/h, a dos finos das espirais é de 2 ton/h e dos finos depositados na bacia de decantação é de 23 ton/h. Assim, o rejeito grosso compõe 87,2% e os rejeitos finos 12,8% do material descartado.

As curvas de separação gravimétrica foram realizadas no rejeito de carvão gerado no circuito de grossos e no circuito de finos. A Tabela 9 e a Figura 21 apresentam os dados para o material grosso e a Tabela 10 e a Figura 22 os resultados para os finos. Esses dados

permitem uma análise teórica, considerando uma eficiência de 100% na operação do beneficiamento gravimétrico.

Pode-se verificar que o material grosso apresenta 79,9% de cinzas e 7,8% de S e o material fino 70,8% de cinzas e 4,9% de S. Percebe-se também que o teor de S é bastante alto nas frações intermediárias, variando de 2 a 5%, tanto nos finos como nos grossos.

De acordo com as análises de cinzas e enxofre total por faixa densimétrica, definiram-se as densidades de cortes em 2,2 e 2,7 g/cm³ priorizando a obtenção de um concentrado piritoso (e conseqüentemente a dessulfurização do material), a recuperação de uma fração carbonosa ainda presente nos rejeitos de carvão e considerando o grau de dificuldade de separação de acordo com os valores do NGM. Analisando a curva NGM, os cortes nas densidades 2,2 e 2,7 g/cm³ teriam um valor de 18,7 e 8,5 para os grossos e de 21,8 e 20,2 para os finos, o que corresponde a um difícil grau de separação, com exceção do corte em 2,7 g/cm³ nos grossos que é relativamente simples (Tabela 2, Cap. 2.4). Assim, sugere-se o uso de equipamentos precisos em termos de separação densimétrica, tal como ciclone de meio denso. O corte nas demais densidades (2,3 a 2,6 g/cm³) seria extremamente difícil, inviabilizando a separação.

Para tal escolha, foram levados em consideração valores de enxofre de concentrados piritosos utilizados em plantas de ustulação de pirita para produção de ácido sulfúrico (Tabela 4, Cap. 2.5.) a fim de estabelecer a densidade de corte superior. Definiu-se o corte densimétrico em 2,7 g/cm³ para obtenção de um concentrado piritoso (afundado nessa densidade). O teor de enxofre obtido foi de 33,1% com uma recuperação mássica de 13% de grossos. Para os finos, nesta densidade de corte, o teor foi 15,7% de enxofre e a recuperação mássica de apenas 6%. Misturando ambos, na proporção de sua geração, seria possível uma recuperação de 12,1% em massa com teor de enxofre de 30,8%.

O corte na densidade inferior foi feito em 2,2 g/cm³ de forma a se fazer uma análise comparativa com trabalhos prévios realizados por Amaral Filho (2014) e Weiler (2014). Esses autores conduziram estudos densimétricos em bancada, tanto com líquidos orgânicos como em meio denso de ferro-silício, com rejeito de carvão da Camada Barro Branco. Conseguiram atender as especificações de termoelétricas projetadas a receber carvão com altos teores de cinzas (cuja exigência é um teor máximo de 67,0% de cinzas e uma concentração máxima de

3,2% de enxofre) ou de termoelétricas convencionais (teor máximo de 42,0% de cinzas e uma concentração de 2,3% de enxofre) através da mistura com carvões de melhor qualidade.

Nesta densidade de corte, no rejeito de carvão da camada Bonito, o valor teórico obtido foi de 64,0% de cinzas, com recuperação mássica de 20,7% para os grossos e de 55,8% de cinzas para os finos, com recuperação mássica de 45,1%. Misturando ambos, na proporção de sua geração, seria possível uma recuperação de 23,8% em massa com teor de cinzas de 62,9%. Ressalta-se que o teor de enxofre mantém-se alto (de 3 a 4%) mesmo em densidades menores que $2,2 \text{ g/cm}^3$, e um corte em densidade inferior a essa reduziria muito a recuperação mássica.

Tabela 9: Análises de cinzas e enxofre total por faixa densimétrica de rejeitos grossos da camada Bonito.

Grossos						
Densidade relativa	Massa (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Massa acumulada (%)	Teor de cinzas acumulada (%)	Teor de enxofre acumulado (%)
d<1,7	0,2	31,7	2,2	0,2	31,7	2,2
1,7<d<2,0	2,6	56,8	3,2	2,8	55,1	3,1
2,0<d<2,1	9,5	63,2	4,4	12,2	61,4	4,1
2,1<d<2,2	8,5	67,7	5,0	20,7	64,0	4,4
2,2<d<2,3	8,2	73,8	4,8	28,9	66,7	4,5
2,3<d<2,4	10,0	78,3	4,1	38,9	69,7	4,4
2,4<d<2,5	39,6	92,7	3,1	78,5	81,3	3,7
2,5<d<2,6	6,2	86,8	4,7	84,6	81,7	3,8
2,6<d<2,7	2,2	77,9	10,5	86,8	81,6	4,0
d>2,7	13,2	68,8	33,1	100,0	79,9	7,8

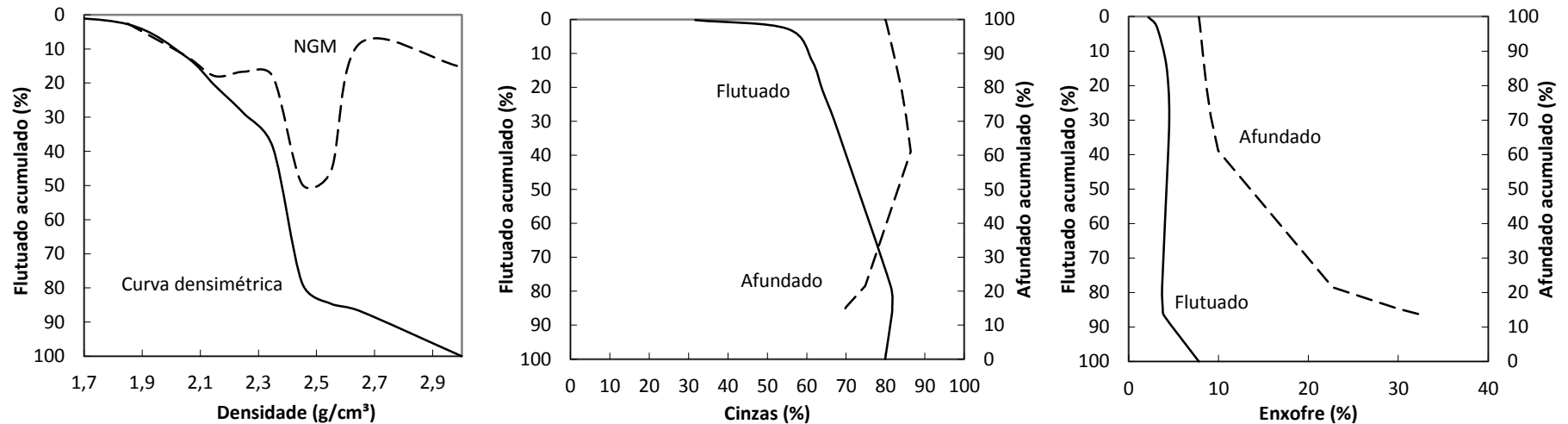


Figura 21: Curvas de separabilidade densimétrica dos rejeitos provenientes do processo de jigagem da camada Bonito: Near Gravity Material (NGM) e curva densimétrica; curva dos afundados e dos flutuados para o teor de cinzas; e curva dos afundados e dos flutuados.

Tabela 10: Análises de cinzas e enxofre total por faixa densimétrica de rejeitos finos da camada Bonito.

Finos						
Densidade relativa	Massa (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	Massa acumulada (%)	Teor de cinzas acumulada (%)	Teor de enxofre acumulado (%)
d<1,7	7,5	34,7	2,1	7,5	34,7	2,1
1,7<d<2,0	15,9	45,8	2,2	23,4	42,3	2,2
2,0<d<2,1	8,5	64,4	3,0	31,9	48,2	2,4
2,1<d<2,2	13,2	74,4	4,7	45,1	55,8	3,1
2,2<d<2,3	8,7	79,2	5,2	53,8	59,6	3,4
2,3<d<2,4	11,3	83,7	4,3	65,2	63,8	3,6
2,4<d<2,5	8,4	86,8	2,7	73,5	66,4	3,5
2,5<d<2,6	11,0	84,5	4,9	84,5	68,8	3,6
2,6<d<2,7	9,2	83,1	9,3	93,7	70,2	4,2
d>2,7	6,3	80,6	15,7	100,0	70,8	4,9

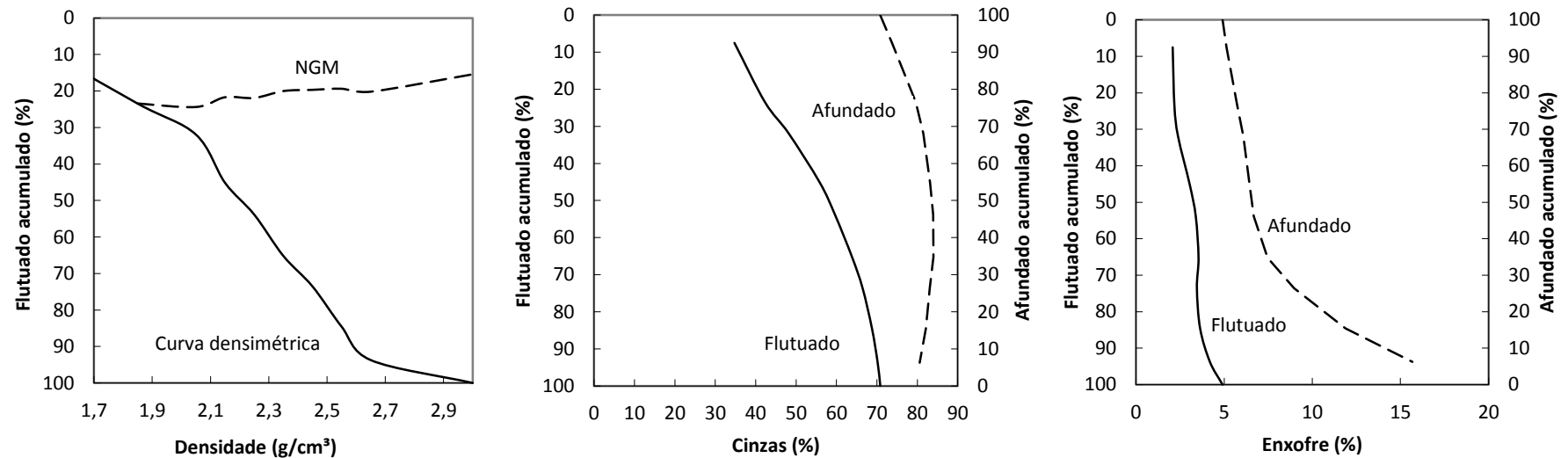


Figura 22: Curvas de separabilidade densimétrica dos rejeitos provenientes do processo de espirais da camada Bonito: Near Gravity Material (NGM) e curva densimétrica; curva dos afundados e dos flutuados para o teor de cinzas; e curva dos afundados e dos flutuado.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DENSIMÉTRICAS DO REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BONITO

O balanço mássico resultante dessa separação do rejeito de carvão da camada Bonito nas frações inferior a 2,2 ($d < 2,2$), entre 2,2 e 2,7 ($2,2 < d < 2,7$) e superior a 2,7 ($d > 2,7$) é apresentado na Figura 23.

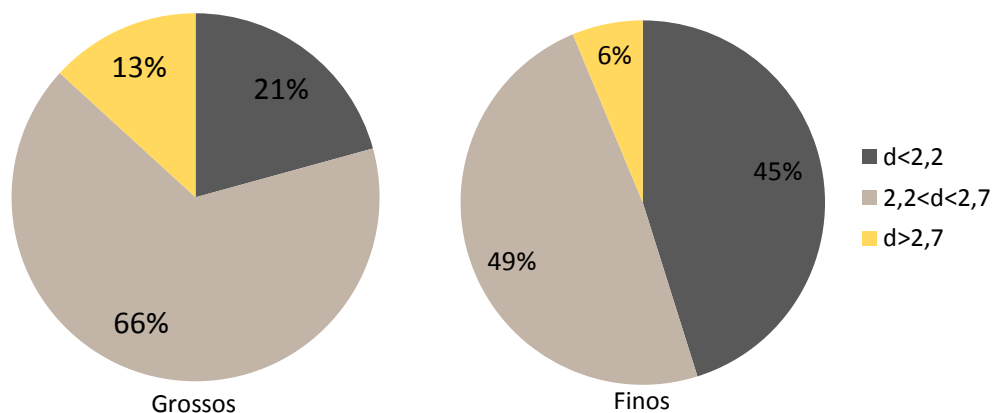


Figura 23: Porcentagem em massa de cada fração densimétrica após os ensaios de separação gravimétrica por meio denso do rejeito bruto proveniente das camadas Barro Branco e Bonito.

Observam-se algumas diferenças na distribuição mássica entre os grossos e os finos. A fração grossa apresenta uma maior quantidade de material com $d > 2,7$ (pirítico), uma massa maior da fração com $2,2 < d < 2,7$ (intermediária) e uma massa menor da fração $d < 2,2$ (mais leve) quando comparada aos finos. Nos grossos, 21% correspondem a fração $d < 2,2$, 66% a fração $2,2 < d < 2,7$ e 13% a fração $d > 2,7$. Nos finos, 45% corresponde a fração $d < 2,2$, 49% a fração $2,2 < d < 2,7$ e 6% a fração $d > 2,7$. Na Tabela 11 estão apresentados os teores de enxofre e cinzas de cada fração obtida após o corte nas densidades 2,2 e 2,7 g/cm^3 . É possível observar que o rejeito proveniente do circuito de finos, quando submetido a uma separação na densidade de corte de 2,7 g/cm^3 , diferente dos grossos, não chega a níveis próximos de 30% de enxofre. Contudo, quando submetido ao corte densimétrico de 2,2 g/cm^3 , a situação é contrária, dá origem a um produto com maior a quantidade de matéria orgânica (menor quantidade de cinzas). O teor de cinzas da fração $d < 2,2$ dos finos foi de 55,8%, enquanto que nos grossos o valor foi 64,0%. Na fração intermediária, $2,2 < d < 2,7$, o teor de cinzas foi similar, de 83,5% e 84,2% para os finos e grossos, respectivamente.

Tabela 11: teores de cinza e enxofre total do rejeito bruto e das frações densimétricas obtidas com o corte nas densidade 2,2 e 2,7 g/cm³.

	Rejeito Bruto	Grossos			Rejeito Bruto	Finos		
		d<2,2	2,2<d<2,7	d>2,7		d<2,2	2,2<d<2,7	d>2,7
Massa (%)	100,0	20,7	66,1	13,2	100,0	45,2	48,6	6,3
Cinzas (%)	78,0	64,0	84,2	68,8	70,9	55,8	83,5	80,6
S _{total} (%)	7,8	4,4	3,8	33,1	4,9	3,1	5,3	15,7

4.2.1. Caracterização e Aplicação da Fração Energética

A Figura 24 apresenta imagens obtidas da amostra de fração com densidade inferior a 2,2 g/cm³. Observa-se que nessa faixa o material apresenta uma coloração mais escura devido à presença de matéria orgânica que se apresenta disseminada no material.



Figura 24: Imagens da fração energética (d<2,2) obtida nos ensaios densimétricos.

O poder calorífico medido, comparado com o do rejeito bruto é apresentado na Tabela 12. A partir desses resultados é possível perceber que, como esperado, a fração d<2,2 possui um poder calorífico superior ao rejeito bruto. Além disso, o rejeito com granulometria fina apresenta o dobro do poder calorífico do rejeito grosseiro. A explicação para tal fato pode ser dada em função dos equipamentos empregados na usina de beneficiamento. No

circuito de grossos, empregam-se etapas de concentração por jigagem e por ciclones de meio denso (este último um equipamento de alto desempenho), permitindo uma boa eficiência de separação e um menor conteúdo de material deslocado (no caso, carvão no rejeito). Já no circuito de finos empregam-se espirais, equipamentos que não apresentam um desempenho tão preciso, havendo uma significativa perda de material energético no rejeito. Assim, em relação à geração de energia, há maior potencial de aproveitamento no rejeito com granulometria fina (maior recuperação mássica, menor teor de cinzas e maior poder calorífico).

Tabela 12: Poder calorífico medido para a fração energética e rejeito bruto proveniente do circuito de grossos e finos de rejeito de carvão.

	Grossos	Finos
Rejeito bruto	$5,2 \cdot 10^6$ J/kg	$11,7 \cdot 10^6$ J/kg
Fração energética ($d < 2,2$)	$8,3 \cdot 10^6$ J/kg	$13,3 \cdot 10^6$ J/kg

O uso desta fração densimétrica poderia ser feito de diversas maneiras, de acordo com a literatura:

- em plantas de leito fluidizado circulante, que é uma tecnologia largamente conhecida e utilizada mundialmente para a queima de carvões e/ou outros materiais carbonosos com altos teores de cinzas e enxofre (KRISHNAN et al, 1991; MILLER, 2005);

- através da co-combustão de rejeitos de carvão com carvões de melhor qualidade ou outros rejeitos contendo consideráveis teores de carbono, onde é possível obter energia e ainda reduzir a quantidade de resíduos sólidos gerados em outras atividades industriais (Li et al., 2006; Barbosa et al., 2009; Muthuraman et al., 2010; Li, et al., 2011).

Com base nisso, e de acordo com os dados obtidos para a fração com maior teor de carvão residual, esse material poderia ser utilizado em termoelétricas que aceitem carvões com alto teor de cinza (cuja especificação é de no máximo 67% de cinzas e 3,2% de enxofre) ou em termoelétricas convencionais (cuja especificação é de no máximo 42% de cinzas e 2,3% de enxofre) a partir da mistura com carvões de melhor qualidade.

4.2.2. Caracterização da Fração Intermediária

A fração intermediária corresponde a maior parte do rejeito após o beneficiamento, e pode ser chamado de rejeito dessulfurizado, uma vez que a maior parte do enxofre foi retirada na fração pirítica. A Figura 25 mostra o aspecto do material afundado em 2,2 e flutuado em 2,7 g/cm³ ($2,2 < d < 2,7$). Sua coloração é acinzentada, com aparência fosca, e grande presença de componentes inorgânicos. Ainda, o material mostra-se bastante quebradiço.



Figura 25: Imagens da fração intermediária ($2,2 < d < 2,7$) obtida nos ensaios densimétricos.

O difratograma de raio-x da fração intermediária dos grossos é apresentado na Figura 26. A distribuição relativa dos compostos cristalinos, pela análise gráfica dos picos, é apresentada na Figura 27. Observa-se a presença de quartzo (SiO_2) como composto cristalino majoritário. Como compostos secundários são identificados a caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), o plagioclásio ($(\text{Ca},\text{Na})\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$ ou $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$), a pirita (FeS_2) e calcita (CaCO_3). A presença da pirita indica que a dessulfurização não foi totalmente eficiente para separá-la do material intermediário.

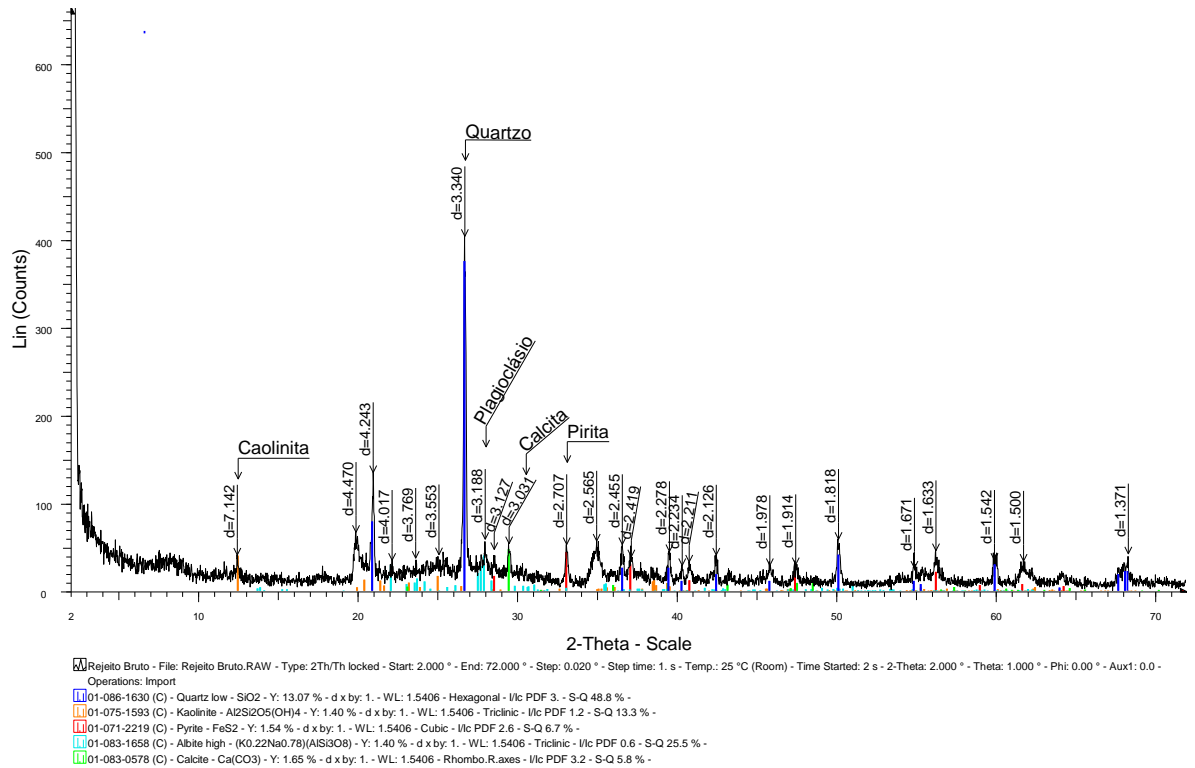


Figura 26: Difratoograma de raios X da fração com densidade intermediária dos grossos.

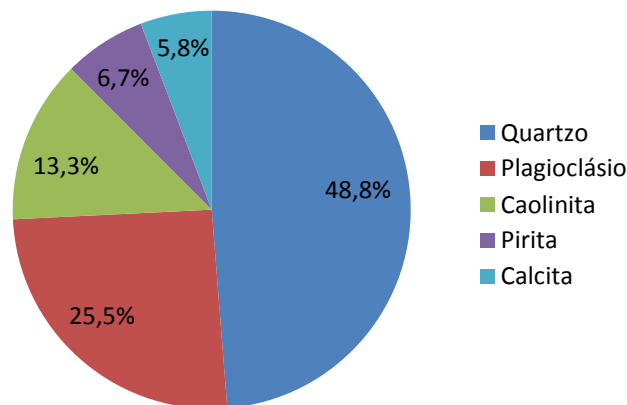


Figura 27: Resultados da análise semi-qualitativa de difração de raios-X da fração com densidade intermediária dos grossos.

A análise elementar por FRX foi realizada para comparação dos principais elementos presentes nas amostras de rejeito bruto dos grossos e após sua dessulfurização, confirmando os dados obtidos no DRX para a fração intermediária. Conforme apresentado na Figura 28, o silício e o alumínio são os elementos majoritários. Ainda, observa-se a redução dos valores de Fe e S (elementos constituintes da pirita) bem como de perda ao fogo da fração $2,2 < d < 2,7$ quando comparada ao rejeito bruto.

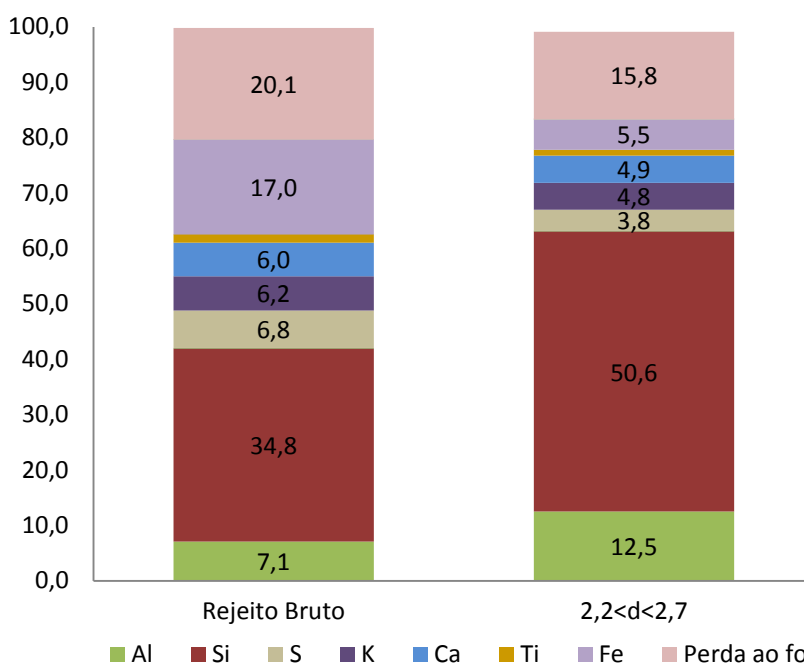


Figura 28: Comparação entre os resultados de FRX para o rejeito bruto dos grossos da camada bonito e a fração após a remoção dos sulfetos.

Os resultados obtidos para o ensaio estático de predição de DAM através do método ABA tradicional e modificado (Acid Base Accounting - Contabilização de ácidos e bases) são mostrados na Tabela 13. Para o rejeito bruto proveniente do circuito de grossos, o valor do potencial de neutralização líquido (NNP) foi de -219,8 kg CaCO₃/ton pelo método ABA tradicional e de -170,7 kg CaCO₃/ton pelo método ABA modificado. Já para a fração com densidade intermediária, o valor de NNP foi de -80,3 kg CaCO₃/ton pelo método ABA tradicional e de -45,8 kg CaCO₃/ton pelo método ABA modificado. De acordo com os resultados, tanto o rejeito bruto quanto o dessulfurizado (2,2<d<2,7) apresentaram potencial de geração de acidez. Entretanto, o material processado, com densidade relativa entre 2,2 e 2,7, apresenta um potencial de geração de acidez líquido de 63% ou 73% menor quando comparado ao rejeito bruto, pelos métodos ABA tradicional e ABA modificado, respectivamente.

Quando ocorrem valores elevados de geração de acidez, supondo que o material seja disposto em módulos de rejeitos, aumentam-se os riscos de contaminação ao meio ambiente e elevam-se os custos das estações de tratamento, que precisam de maior quantidade de neutralizantes para tratar a DAM. Assim, verifica-se um ganho econômico no sentido de

redução nos custos com tratamento com a remoção da fração pirítica do rejeito bruto, mas ainda assim esse material possui riscos ambientais devido a provável geração de acidez.

Tabela 13: resultados do ensaio estático de predição de DAM pelo método ABA (Acid Base Accounting - Contabilização de ácidos e bases) para o rejeito bruto e fração intermediária dos grossos.

	ABA tradicional		ABA modificado	
	Rejeito Bruto	2,2<d<2,7	Rejeito Bruto	2,2<d<2,7
AP (kg CaCO₃/ton)	244,0	119,4	200,0	87,5
NP (kg CaCO₃/ton)	24,1	39,1	29,3	41,7
NNP (kg CaCO₃/ton)	-219,8	-80,3	-170,7	-45,8

Os resultados da classificação de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004a) demonstraram que tanto o rejeito bruto quanto a fração intermediária são classificados como Resíduo Não Perigoso Classe II A – Não Inerte. O laudo de classificação de resíduos é apresentado no Anexo 1 para o rejeito bruto e Anexo 2 para fração intermediária.

4.2.3. Caracterização da Fração Pirítica

A fração pirítica se caracteriza por conter altos teores de pirita, que pode ser observada macroscopicamente na Figura 29. São observados nódulos de pirita cristalizados e disseminados.

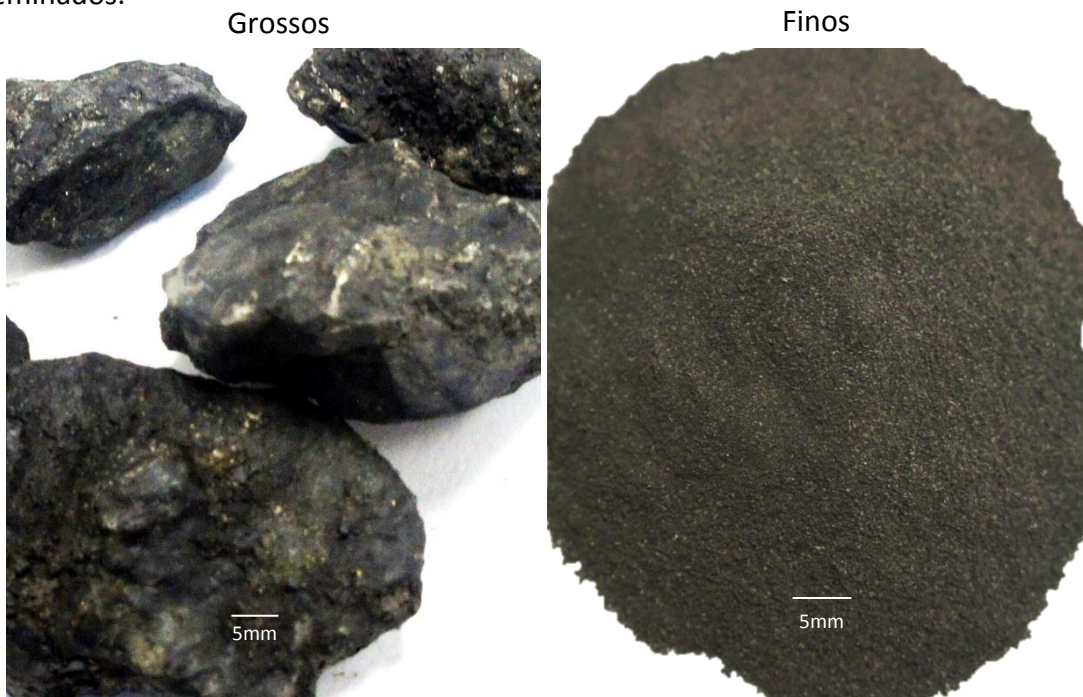


Figura 29: Imagens da fração rica em pirita ($d > 2,7$) obtida nos ensaios densimétricos.

O difratograma de raio-x obtido para a fração pirítica dos grossos é apresentado na Figura 30 e a distribuição relativa dos compostos cristalinos na Figura 31. Como esperado, a pirita (FeS_2) é o composto majoritário, seguido do quartzo (SiO_2), da caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), e da calcita (CaCO_3).

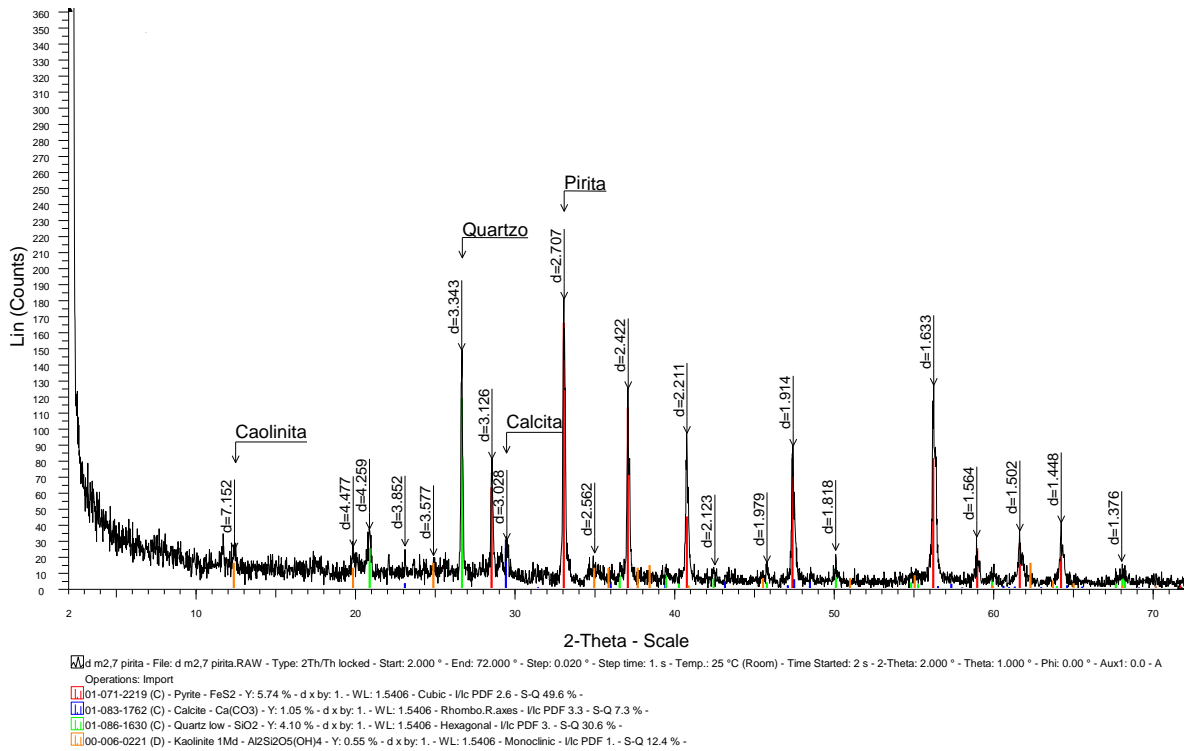


Figura 30: Difratograma de raios X da fração com densidade intermediária dos grossos.

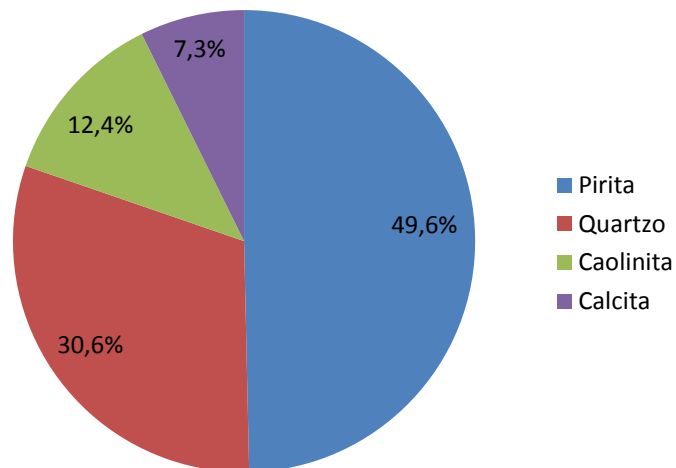


Figura 31: Resultados da análise semi-qualitativa de difração de raios-X da fração com densidade intermediária dos grossos.

A transformação térmica do concentrado piritoso obtido com o rejeito dos grossos de carvão em atmosfera oxidante pode ser visualizada nas curvas da Figura 32, que apresenta a análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG).

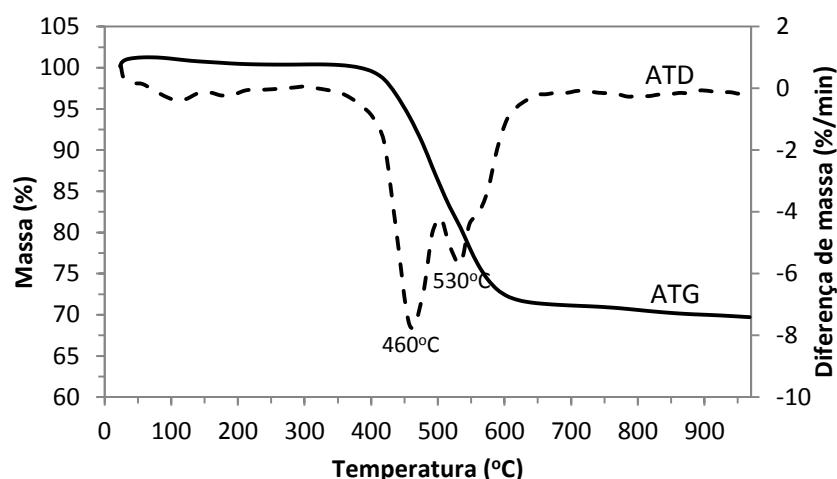


Figura 32: curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) do concentrado pirítico obtido com o rejeito dos grossos.

A análise do gráfico TG mostra uma perda de massa de 30 % na faixa de temperatura entre 400 e 600°C. A reação de oxidação de sulfeto (Eq. 30) mostra que, pela estequiometria, a perda de massa teórica é de 33,6%. Entretanto, considerando que a amostra é um concentrado piritoso e contém diversas impurezas, com diversas reações ocorrendo paralelamente, há uma boa coerência entre o resultado da TG com o teórico.



Ainda, observa-se pela curva DTG que a perda de massa não foi constante, pois esta apresenta dois mínimos, ou seja, ocorre maior variação mássica com o tempo (dm/dt) nas temperaturas de 460°C e 530°C.

De acordo com esses resultados e com dados obtidos na literatura (Hu et al., 2006; Peterson, 2008), é provável que na temperatura de 400°C tenha iniciado a decomposição da pirita em pirrotita (FeS) e então sua oxidação em 460°C. Este processo se caracteriza por ser fortemente exotérmico.

Além da produção de ácido sulfúrico, é importante destacar que a pirita pode ser comercializada para diversos fins. De acordo com Colling et al (2011), a pirita pode ser utilizada na fabricação de sulfato férrico, um produto químico muito usado como coagulante

em operações de tratamentos de água para abastecimento público e no tratamento de efluentes industriais e sanitários. Outras possibilidades de aproveitamento são na produção de sulfato ferroso (Vigânico et al, 2011) e pigmentos à base de óxidos de ferro como a magnetita (preto), hematita (vermelho) e goetita (amarelo) (Silva et al, 2012).

4.3. COMPARATIVO ENTRE O REJEITO DE CARVÃO DA CAMADA BARRO BRANCO E BONITO

As camadas de carvão Barro Branco e Bonito, mesmo que localizadas na mesma região, estão dispostas em profundidades e de formas diferentes. A camada Barro Branco se apresenta em uma camada mais estreita e homogênea, já a Bonito é mais espessa e altamente estratificada, intercalando-se com siltito e arenito (Kalkreuth, 2010; Simão, 2012). Os resultados apresentados a seguir fazem um paralelo entre as características das duas camadas.

Os dados da Camada Barro Branco foram obtidos de Weiler (2014) e Amaral Filho (2014) e as informações da Camada Bonito da parte experimental deste trabalho. As informações são apenas referentes ao rejeito com granulometria grosseira, pois constitui a maior parte dos rejeitos gerados. A Tabela 14 apresenta uma análise comparativa dos resultados referentes à fração mássica, teor de cinzas e as forma de S do rejeito bruto e das três frações densimétricas estudadas da camada Barro Branco e Bonito.

Tabela 14: Resultados da fração mássica, teor de cinzas e formas de enxofre de cada densidade relativa obtida após o corte nas densidades 2,2 e 2,7 e do rejeito bruto das camadas Barro Branco e Bonito.

	Camada Barro Branco				Camada Bonito			
	Rejeito Bruto	d<2,2	2,2<d<2,7	d>2,7	Rejeito Bruto	d<2,2	2,2<d<2,7	d>2,7
Massa (%)	100	16,2	68,8	15	100	20,7	66,1	13,2
Cinzas (%)	84,2	58,5	92,7	73,1	78,6	64	84,2	68,8
S _{total} (%)	6,7	1,8	1,1	37,6	7,8	4,4	3,8	33,1
S _{pirítico} (%)	5,6	1,3	0,7	32,5	6,4	3,1	2,8	29,6
S _{sulfático} (%)	0,2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,6
S _{orgânico} (%)	1,0	0,3	0,3	4,8	1,2	1,1	0,9	2,9

Pode-se observar que a amostra do rejeito bruto da camada Barro Branco apresenta um maior teor de cinzas (84,2%) do que a camada Bonito (78,6%). Contudo o teor de S_{total} é menor, sendo 6,7% para camada Barro Branco e 7,8% paraa camada Bonito. É possível observar que as proporções mássicas de cada fração são semelhantes para as duas camadas.

Porém, as características dos materiais separados densimetricamente são melhores na camada Barro Branco:

- (a) menor teor de cinzas e de enxofre na fração energética $d < 2,2$;
- (b) maior teor de cinzas e menor teor de enxofre na fração intermediária $2,2 < d < 2,7$;
- (c) maior teor de enxofre na fração pirítica $d > 2,7$.

Assim, de maneira simplista, pode-se afirmar que os materiais – matéria carbonosa, silicatos e pirita – encontram-se mais “separados” na rejeito da Camada Barro Branco, enquanto que este componentes encontram-se mais “associados” na camada Bonito. Por exemplo, na fração dessulfurizada da camada Barro Branco, os índice de 1,1% de S permite cogitar o aproveitamento deste material como agregado na construção civil (Santos et al., 2013) e na fabricação de solos para recuperação de áreas degradadas (Firpo et al., 2013). Já os índices de 3,8% de S na fração intermediária da camada Bonito inviabilizam essas aplicações. O enxofre orgânico e sulfático apresentam teores muito baixos, por isso levaram-se em consideração apenas os valores do S_{total} nas análises de dessulfurização dos materiais.

A Tabela 15 apresenta outras análises importantes para diferenciar as frações densimétricas obtidas com o beneficiamento das camadas Barro Branco e Bonito.

Tabela 15: Informações ambientais e tecnológicas das três frações resultantes da separação gravimétrica de rejeitos grossos de carvão das camadas Barro Branco e Bonito.

		Camada Barro Branco	Camada Bonito
Fração energética ($d < 2,2$)	Fração mássica (%)	16	21
	Poder calorífico (kcal/kg)	1.100	1980
Fração intermediária ($2,2 < d < 2,7$)	Fração mássica (%)	69	66
	NNP (kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$)	-34,4	-80,3
	Periculosidade	Inerte	Não inerte
	Teor de S_{total} (%)	1,1	3,8
	Componentes cristalinos	Quartzo, Feldspato,	Quartzo, Plagioclásio,
Fração pirítica ($d > 2,7$)	Fração mássica (%)	15	13
	Teor de enxofre (%)	37,6	33,1
	Componentes cristalinos	Pirita, Quartzo, Gipsita	Pirita, Quartzo,

Em relação à fração energética, o poder calorífico obtido para camada Bonito é superior ao da camada Barro Branco. Na fração intermediária, o teor de enxofre superior da camada Bonito resultou em um valor maior do NNP. Também acarretou diferenças na classificação desse material quanto a periculosidade conforme a NBR 10.004: enquanto para

camada Barro Branco é possível a inertização do material, para camada Bonito o mesmo é classificado como não inerte. Por fim, a fração pirítica possui menor teor de enxofre para camada Bonito, o que fica evidente pela maior quantidade desse elemento na fração intermediária, mostrando a menor eficiência na dessulfurização da mesma.

Em termos do foco deste trabalho, concentração da fração pirítica e os ganhos ambientais associados, o comportamento entre as camadas difere. Esses aspectos serão a seguir analisados em separado.

4.4. Concentração da Fração Pirítica

A camada Bonito produz um rejeito de carvão com concentração de enxofre total superior à camada Barro Branco (7,8% e 6,7% de S_{total} , respectivamente), sendo que o beneficiamento dos rejeitos das duas camadas reduz bastante a quantidade de enxofre presente na frações intermediárias (3,8% para Bonito e 1,1% de S_{total} para Barro Branco). Já para a fração pirítica a concentração de enxofre é inferior na camada Bonito (33,1% e 37,6% S_{total} para Barro Branco), mostrando que a dessulfurização (separação do enxofre do material da fração intermediária) foi inferior para essa camada quando comparada com a Barro Branco. A Tabela 16 mostra um resumo em termos de teor e recuperação metalúrgica para ambas as camadas.

Tabela 16: Teor e recuperação metalúrgica de enxofre total e pirítico dos grossos da camada Barro Branco e Bonito em $d > 2,7$.

		Camada Barro Branco	Camada Bonito
Teor (%)	S total	37,6	33,1
	S pirítico	32,5	29,6
	Pirita	60,8	55,4
Recuperação (%)	S total	84,2	56
	S pirítico	87,6	61,1

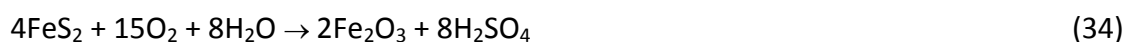
De acordo com esses dados, a recuperação de enxofre total a partir da separação densimétrica do rejeito é de 84,2% para camada Barro Branco e de 56,0% para camada Bonito. Em relação ao enxofre pirítico, a recuperação para essas camadas é de 87,6% e 61,1%, respectivamente. Esse resultado confirma a maior facilidade de concentração do enxofre no rejeito proveniente da camada Barro Branco quando comparada a Bonito.

4.5. ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

O tratamento térmico da pirita (FeS_2) na presença de corrente de ar produz óxido férrico (Fe_2O_3) e dióxido de enxofre (SO_2). O dióxido de enxofre é oxidado a anidrido sulfúrico (SO_3), também pela reação com oxigênio, que por hidrólise se transforma em ácido sulfúrico. Para calcular a relação mássica de pirita necessária para produzir ácido sulfúrico, empregaram-se as seguintes reações:



Somando as reações para gerar a equação global, temos:



Assim, sabendo as massas molares da pirita ($\text{FeS}_2 = 120 \text{ g/mol}$) e do ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$), e que para cada 4 mols de pirita (480 g de FeS_2) produz-se 8 mols de ácido (784 g de H_2SO_4), estima-se que para cada 1 kg de pirita se produz 1,6 kg de ácido sulfúrico. Entretanto, essa relação considera que o material utilizado contém 100% de pirita e não considera as perdas do processo.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a produção de um concentrado piritoso com cerca 33% de enxofre total para a camada Bonito. Dados apresentados por Weiler (2014) e Amaral Filho (2014) indicam a possibilidade de concentração do enxofre na fração pirítica em 38%. Esses valores são aceitáveis de acordo com os valores teóricos para concentrados piritosos (Tabela 4, Cap. 2.5.).

De acordo Gomes (2016)¹ a produção atual de carvão na região carbonífera de SC em 2015 foi 35% proveniente da camada Bonito e 42% proveniente da camada Barro Branco. O restante foi oriunda de outros produtos como rebeneficiamento de rejeitos, reproveitamento de finos e carvão gaúcho. Dessa forma, a proporção de uso entre as camadas é de 45% para camada Bonito e 55% para camada Barro Branco.

A Tabela 17 resume as informações necessárias para obter a estimativa da produção

¹Gomes, Cleber. Informação sobre a Produção Camada Barro Branco e Bonito [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <cleberjbg@gmail.com> em 18 fevereiro de 2016.

de ácido sulfúrico na região carbonífera de Santa Catarina. Considerando que o concentrado piritoso utilizado para produção de ácido sulfúrico na região fosse proveniente das duas camadas (na proporção da sua utilização), esse concentrado possuiria um teor de enxofre de aproximadamente 36%, que equivaleria a 67% de pirita. Assim, considerando que 1 kg de pirita pura produz 1,6 kg de ácido sulfúrico, 1 kg de concentrado piritoso (67% de pirita) proveniente das duas camadas de carvão apresentadas, produziria 1,07 kg de ácido sulfúrico. Também foi considerada a taxa média anual de produção de rejeitos de carvão da região de Santa Catarina dos últimos 15 anos de 6,4 milhões de toneladas (Figura 4, Cap. 2.2.). Com isso, chega-se a uma produção anual de concentrado piritoso (aproximadamente 14% do rejeito) de 902.400 toneladas. Isso representa matéria prima para uma produção de ácido sulfúrico de 967.370 ton/ano na região.

Tabela 17: dados para estimativa da produção de ácido sulfúrico na região carbonífera de Santa Catarina com base no concentrado piritoso obtido na camada Barro Branco e Bonito.

	Região carbonífera de Santa Catarina
Produção média de rejeitos – 2000 a 2014 (ton/ano)	6.400.000
Produção estimada de concentrado piritoso (ton/ano)	902.400
% FeS ₂ no concentrado piritoso	67
Relação mássica - concentrado piritoso: H ₂ SO ₄	1:1,07
Produção estimada de H ₂ SO ₄ (ton/ano)	967.370

O Brasil tenha uma capacidade instalada de produção de 8.110.000 toneladas/ano de ácido sulfúrico e em 2014 produziu 6.870.000 ton deste ácido (GALVANI, 2015). Com os valores apresentados neste trabalho e sem levar em consideração as perdas nos processos industriais, a produção estimada de ácido sulfúrico utilizando concentrados piritosos de rejeitos de carvão seria de até 14% da demanda brasileira. A produção de ácido sulfúrico (matéria prima para produção de fertilizantes) é de extrema relevância no quadro econômico brasileiro tendo em vista a crescente demanda por este insumo na agricultura (Item 2.6., Figura 14).

4.6. ASPECTOS AMBIENTAIS

Outro aspecto a ser observado é que o rejeito bruto da camada Barro Branco, com 6,7% de enxofre, após ser beneficiado, reduz para 1,1% na fração com densidade entre 2,2 e

2,7. Já para camada Bonito essa redução é inferior, de 7,8% para 3,8% de enxofre do rejeito bruto para a fração intermediária.

Comparando os valores de NNP das frações intermediárias das duas camadas, pode-se perceber que as duas amostras apresentaram potencial de geração de acidez, mas a amostra correspondente à camada Barro Branco possui um potencial quase 60% inferior a da camada Bonito. Isso ocorre devido a maior quantidade de pirita presente na fração intermediária da camada Bonito (o que se confirma com o resultado do teor de enxofre e a presença da mesma na análise dos compostos cristalinos).

O elevado potencial de geração de acidez implica em maiores prejuízos do ponto de vista ambiental e econômico no uso da camada Bonito. Quando ocorrem valores elevados de geração de acidez, supondo que este material seja disposto em módulos de rejeitos, aumentam-se os riscos de contaminação ao meio ambiente e elevam-se os custos das estações de tratamento, que precisam de maior quantidade de neutralizantes para tratar a DAM.

Para melhor exemplificar os ganhos ambientais da remoção do enxofre dos rejeitos de carvão, que são atualmente dispostos em depósitos, dois cenários foram considerados: um com o uso da fração energética ($d < 2,2$) e da fração pirítica ($d > 2,7$), sendo a fração com densidade entre 2,2 e 2,7 g/cm³ disposta como rejeito em depósitos; e outro não considerando o uso da fração energética, sendo removida do rejeito apenas a fração com densidade superior a 2,7 (fração pirítica). Na tabela 18 são apresentados dados de massa de rejeito e de enxofre dispostos no ambiente no atual cenário (rejeito bruto) e nos dois cenários propostos (com e sem o uso da fração $d < 2,2$), avaliando ainda a redução de enxofre que seria possível em cada um deles para as camadas Barro Branco, Bonito e ambas (região carbonífera de SC). Consideraram-se os valores médios de geração de rejeito por tonelada de ROM (65% para camada Barro Branco e de 60% para camada Bonito) e a proporção de produção atual de cada camada na região (55% Barro Branco e 45% Bonito).

A partir dos dados é possível perceber uma redução expressiva de enxofre que seria disposto no ambiente caso os dois cenários propostos fossem efetuados. Para a camada Barro Branco, a redução de enxofre seria de quase 90% no cenário 1 e 86% no cenário 2. Já para a camada Bonito teríamos uma redução de cerca de 70% e 62%, respectivamente. Com

o uso de ambas, a região carbonífera reduziria a sua disposição de enxofre em 68% no cenário 1 e 62% no cenário 2.

Tabela 18: Remoção de S do rejeito produzido pelas camadas Barro Branco, Bonito e ambas, considerando dois cenários.

		Camada Barro Branco	Camada Bonito	Região carbonífera de SC
Cenário original: Rejeito Bruto	$M_{\text{rejeito}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	650,0	600,0	627,5
	$M_{\text{enxofre}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	43,6	46,8	45,0
Cenário 1: Fração $2,2 < d < 2,7$	$M_{\text{rejeito}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	448,5	396,0	424,9
	$M_{\text{enxofre}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	4,9	15,0	9,4
	Remoção de S (%)	88,7	67,8	79,0
Cenário 2: Fração $d < 2,7$	$M_{\text{rejeito}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	552,5	522,0	538,8
	$M_{\text{enxofre}} \text{ (kg)/ton}_{\text{ROM}}$	6,1	17,7	11,3
	Remoção de S (%)	86,0	62,1	74,9

Assim, fica evidente que há uma grande diferença na dessulfurização do rejeito bruto entre as camadas de carvão Barro Branco e Bonito. A característica de estratificação das mesmas influencia muito na liberação orgânico-inorgânico do beneficiamento gravimétrico e consequentemente no processo de concentração da pirita. Isso se confirma nos resultados de separação densimétrica, que apresentam grande diferença na concentração de enxofre das frações com densidade intermediária de uma camada para outra. A camada Bonito apresenta concentração de enxofre um pouco inferior à camada Barro Branco na fração pirítica (33,1% e 37,6% de S_{total} , respectivamente), entretanto, na fração intermediária, sua concentração é quase quatro vezes maior (3,8% a 1,1%). Ou seja, a dessulfurização (separação do enxofre do material da fração intermediária) foi muito inferior para essa camada quando comparada com a Barro Branco, aumentando a concentração da pirita na fração com densidade intermediária e consequentemente os riscos ambientais da mesma.

Por fim, considerando a produção da região carbonífera de SC, a média anual de produção de rejeito (6.400.000 ton) e o teor de enxofre no material dessulfurizado, seria possível evitar a disposição anual de 342.380 ton de enxofre caso fosse feito o corte em 2,7 g/cm³. Isso equivale a uma economia em termos de CaCO₃ para neutralização do potencial de geração de acidez de 1.070.000 ton de CaCO₃ ou R\$ 53.500.000,00 por ano (considerando o preço do CaCO₃ R\$50,00/ton).

5. CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização de amostras de rejeito de carvão da camada Bonito indicaram que o rejeito proveniente do circuito de grossos apresenta granulometria entre 0,1 e 50 mm e representa 87,2% do material descartado. O teor de enxofre é de 7,8% e o de cinzas 79,9%. Já o rejeito proveniente das espirais (finos) possui granulometria que varia entre 0,001 e 1 mm, e compõe 12% do rejeito total com 4,9% de enxofre e 70,8% de cinzas.

As curvas de separação densimétrica, nos grossos e finos, mostraram que é possível fazer a separação de uma fração energética, uma fração rica em minerais silicatados e uma fração pirítica. As densidades de corte sugeridas são 2,2 e 2,7 g/cm³. Os valores de NGM nestas densidades de corte são de 18,7 e 8,5 para os grossos e de 21,8 e 20,2 para os finos, indicando um difícil grau de separação e necessidade de uso de equipamentos precisos na separação. Uma maior facilidade foi (NGM 8,5) foi encontrada para a separação da fração pirítica na fração grossa.

Através da separação densimétrica do rejeito de carvão é possível obter três frações densimétricas - inferior a 2,2 g/cm³ ($d < 2,2$), entre 2,2 e 2,7 g/cm³ ($2,2 < d < 2,7$) e superior a 2,7g/cm³ ($d > 2,7$) tanto nos rejeitos grossos como finos:

- A fração gravimétrica com $d < 2,2$, nos grossos, apresenta uma recuperação mássica 20,7%, um teor de cinzas de 64% e enxofre de 4,4%. Nos finos, a recuperação mássica é de 45,2%, com 55,8% de cinzas e 3,1% de enxofre. Devido ao alto teor de enxofre, este material poderia ser utilizado para aproveitamento energético em termoelétricas locais se misturado com carvão de baixo enxofre (como os carvões gaúchos).
- A fração gravimétrica com $2,2 < d < 2,7$ apresenta recuperação mássica de 66,1%, teor de cinzas de 84% e teor de enxofre de 3,8%. Nos finos, a recuperação mássica é de 48,6%, com 83,5% de cinzas e 5,3% de enxofre. Mesmo com a redução no teor de enxofre e do potencial de geração de acidez (60% menor que o rejeito bruto), esse material continua sendo classificado como gerador de acidez. Os níveis de enxofre acima de 3% impedem o emprego como material para construção civil ou na recuperação de áreas degradadas.

- A fração gravimétrica com $d > 2,7$ representa 13% em massa do rejeito grosso com teor de cinzas de 68,8% e 33,1% de enxofre. Já para os finos a recuperação mássica é de 6,3% e os teores de cinzas e enxofre são de 80,6% e 15,7%, respectivamente. Devido a maior quantidade de enxofre na fração obtida dos grossos, essa pode ser considerada um concentrado pirítico com potencial uso para produção de ácido sulfúrico. O rejeito proveniente do circuito de finos não apresenta teor suficiente para tal fim, podendo ser, no máximo, misturado ao rejeito grosso.

Comparando-se os rejeitos de carvão das camadas Bonito e Barro Branco foi possível perceber características distintas dentro da proposta estudada. O rejeito de carvão da camada Bonito possui maiores riscos do ponto de vista ambiental, pois há maior dificuldade na separação do enxofre. A fração com densidade $2,2 < d < 2,7$ da camada Bonito apresenta um teor de enxofre de 3,8% enquanto que a mesma fração obtida na camada Barro Branco apresenta um teor de enxofre 1,1%. Assim, esta fração na camada Bonito apresenta um NNP de $-80,3 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ e o material é classificado quanto a periculosidade como Resíduo Não Perigoso Classe II-A (não-inerte) enquanto que esta mesma fração obtida da Camada Barro Branco apresenta um NNP de $-34,4 \text{ kg CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ e é classificado como Resíduos Não Perigoso Classe II-B (inerte) conforme a NBR 10.004.

No ano de 2015, 55% do minério ROM na região carbonífera de Santa Catarina foi oriundo da camada Barro Branco e 45% da camada Bonito. Contudo, algumas das minas que operam com a Camada Barro estão se esgotando, de forma que a perspectiva é que em um futuro recente exploração da Camada Bonito prevaleça. Assim, a tendência é que a problemática ambiental na região se acentue caso não sejam tomadas as devidas precauções.

Rejeitos de carvão grossos, tanto da Camada Barro Branco como Bonito, são passíveis de beneficiamento por processos gravimétricos para obtenção de concentrados com no mínimo 30% de enxofre. Caso houvesse um planejamento global de aproveitamento da pirita na região carbonífera de Santa Catarina para produção de ácido sulfúrico, um acréscimo de 14% da demanda brasileira deste insumo poderia ser realizado com os atuais níveis de produção de carvão.

A concentração da pirita reduziria em até 75% o enxofre disposto no ambiente. Nos níveis de produção atual, pode-se traduzir o ganho em uma redução de 1.070.000 toneladas de CaCO_3 (R\$ 53.500.000,00) por ano necessários para neutralizar o potencial de geração de acidez descartado na região .

O aproveitamento da pirita dos rejeitos de carvão pode trazer benefícios econômicos e ambientais à região carbonífera de Santa Catarina. Entretanto, cabe ressaltar que a aplicação efetiva necessita superar barreiras para se tornar viável, passando necessariamente por mudanças tecnológicas, gerenciais, estruturais e culturais de todas as partes interessadas – sociedade, empresas e poder público.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de técnicas de concentração da pirita para as frações finas do rejeito de carvão de forma a possibilitar o uso do concentrado pirítico em plantas de ácido sulfúrico.
- Estudo de combustão espontânea para garantir a segurança em depósitos de rejeitos e pilhas de estocagem de concentrado pirítico.
- Avaliação econômica para produção de ácido sulfúrico na região carbonífera de Santa Catarina, incluindo custos com beneficiamento do rejeito e construção de plantas de ácido sulfúrico.

REFERÊNCIAS

AMARAL FILHO, J.R. Avaliação Ambiental e do Potencial de Aproveitamento de um Módulo de Rejeitos de Carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90 p., 2009.

AMARAL FILHO, J.R. Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 161 p., 2014.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Resíduos Sólidos – Classificação. NBR 10.004. Rio de Janeiro, 77p., 2004a.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Lixiviação de resíduos – procedimento. NBR 10005. Rio de Janeiro, 16p., 2004b.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –Solubilização de resíduos – procedimento. NBR 10006. Rio de Janeiro, 3p., 2004c.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – Amostragem de resíduos sólidos. NBR 10.007. Rio de Janeiro, 25p., 2004d.

ANDA. Anuário estatístico do setor de fertilizantes. Associação Nacional para Difusão do Adubo. São Paulo, 2010.

BARBOSA, L.A.D.; SOBRAL, L.G.S.; ALCOVER-NETO, A.; DA SILVA, P.F.R. Caracterização tecnológica de rejeitos da indústria carbonífera visando seu aproveitamento sustentado. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, Pernambuco, 2002.

BELLOLI, M.; QUADROS, J.; GHIDI, A. História do carvão de Santa Catarina. Criciúma: Imprensa Oficial SC. 287 p., 2002.

CASSEMIRO, Eliane; ROSA, Luciano; CASTRO NETO, José Luís de. O passivo ambiental da região carbonífera do sul de santa catarina, 2004. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2004_Enegep1004_0433.pdf>. Acesso em: 18/10/2014.

COLLING, A.V. Biolixiviação para o aproveitamento de pirita presente em rejeitos de carvão mineral. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 190 p., 2014.

COLLING, A.V.; MENEZES, J.C.S.S.; SCHNEIDER, I.A.H. Bioprocessing of pyrite concentrate from coal tailings for the production of the coagulant ferric sulphate. *Minerals Engineering*, v.24, p.1185-1187, 2011.

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

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutriação aquosa. In: III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2011, Gramado. III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2011.

ERGULER, Z.A., KALYONCU ERGULER, G.. The effect of particle size on acid mine drainage generation: Kinetic column tests. *Miner. Eng.* 76, p.154–167, 2015.

ESA-EFMA, European Sulphuric acid Association and European Fertilizer Manufacturer Association: *Best Available Techniques Production of Sulphuric Acid*, 2000.

EVANGELOU, V.P. *Pyrite oxidation and its control*. New York, CRC Press. 293p, 1995.

FARFÁN, J.R.J. Zumarán. Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral/ J.R.J. Zumarán Farfán; O. Barbosa Filho; V.P. de Souza. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

FEIL, N. F. Estudo tecnológico para beneficiamento do carvão da camada Bonito, SC. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2011.

FIRPO, B.A., SCHNEIDER I. A. H. & MENEZES, J. C. S. S. Fabricated Soil Using Coal Mine Waste. Em: Annual International Mine Water Association Conference - Reliable Mine Water Technology, Golden - Colorado. *Reliable Mine Water Technology. Proceeding*. Denver: Publication Printers, v. 2, p.977-983, 2013.

GALVANI. Mercado Nacional de Ácido Sulfúrico. 2015. Disponível em: <http://www.h2so4.com.br/downloads/COBRAS-2015/COBRAS-2015-Galvani-MercadodeAcidoSulfurico.pdf>. Acesso em: 06/01/2016.

GOULARTI F^o, A., e MORAES, F.F. Formação, expansão e desmonte parcial do complexo carbonífero catarinense. In: *História & Perspectivas*. N^o 40 – jan/jun. Uberlândia/MG –

Universidade Federal de Uberlândia. Revista do Instituto de História. 319 p., p. 251-267, 2009.

GILDO, A. S. C. A., AZAMBUJA, R. S. L., LINS, F. A. F. Agrominerais/Enxofre. In: A. B. LUZ & F. F. LINS (Eds.): Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM, p. 125-141, 2005.

HANSEN, J.P., JENSEN, L.S. WEDEL, S., JOHANSEN, K.D. Decomposition and oxidation of pyrite in a fixed bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 19, p. 4290-4295, 2003.

HURLBUT, C. S.; KLEIN, C. Manual de Mineralogia, 20th ed., John Wiley and Sons, New York, p. 285-286, 1985.

HU, G., JOHANSEN, K.D., WEDEL, S., HANSEN, J.P. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, p. 295-314, 2006.

IEA. Key World Energy Statistics. International Energy Agency. Paris, 2014. Disponível em <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2014.html>. Acesso em: 05/08/2015.

IONASHIRO, M. G.: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 82p., 2004.

J. MENDO CONSULTORIA – Relatório Técnico 27: Perfil do Enxofre - Contrato Nº 48000.003155/2007-17: Desenvolvimento de estudos para elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia (MME), 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P29_RT54_Perfil_do_Enxofre.pdf/762d9992-f5f8-477e-af85-0ca6d7b1cbb9. Acesso em: 18/02/2016.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; KERN, M.; MACHADO, G.; MEXIAS, A.; SILVA, M.; WILLETT, J.; FINKELMANN, R.; BURGER, H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal geology*, v.68, p.79–116, 2006.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v.84, p.213-236, 2010.

KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: CASTRO, S.H. et alii. (Eds.). Effluent Treatment in the Mining Industry Chile: University of Concepción, p.57-118, 1998.

KOPEZINSKI, I. Mineração x Meio Ambiente: Considerações Legais, Principais Impactos Ambientais e seus Processos Modificadores, Porto Alegre: Ed. Universidade/ UFRGS, 103 p., 2000.

LASKOWSKI, J. Coal Flotation and Fine Coal Utilization. Elsevier Science, 384 p., 2001.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, R. Guia de Fertilidade do Solo. Versão Multimídia 3.0. Piracicaba, SP, 504p., 2004.

MACHADO, L. O. Adubação fosfatada. Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Monitor%20Leonardo%20-%20Apostila%20Adub.%20Fosfatada%2001.pdf>. Acesso em: 11/12/2015.

MBAgro. Demanda e oferta de fertilizantes no Brasil: Uma Avaliação da dependência externa da agricultura brasileira. 2007. Disponível em: http://www.abmr.com.br/marketing/insumos/fertilizantes/oferta_demanda_fertilizantes_mbagro.pdf. Acesso em: 06/01/2016.

MP-GTA. Sétimo relatório de monitoramento dos indicadores ambientais: monitoramento da cobertura do solo. Ministério Público Federal De Santa Catarina. Criciúma: MP-GTA, 2013. 1v. Disponível em: https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA/GTA_6_2012_7_Cobertura_do_Solo.htm

MENEZES, J.C.S.S. Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009.

MONTEIRO, K. V.; ORTIZ, L.; MARCUZZO, S. F.; FONSECA, J.; BARCELLOS, C.; SANTOS, T.; BACKES, P. Carvão: o combustível de ontem. Porto Alegre: Núcleo amigos da Terra Brasil, 2004. Disponível em: www.natbrasil.org.br/Docs/carvao_combustiveldeontem.pdf. Acesso em: 02/12/14.

MB CONSULTORES LTDA. “Processos de Fabricação de Ácido Sulfúrico”, 27/09/1999. Disponível em: <http://www.h2so4.com.br/h2so4/download/arquivos/manualdeacidosulfurico%20.pdf>. Acesso em: 12/01/2016

- NIETO. J.M.; SARMIENTO. A. M.; OLIAS. M.; CASANOVA. C.R.; RIBA. I.; KALMAN. J.; DELVALLS. T.A. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary Environment International 33, p.445-455, 2007.
- OLIVEIRA, M. L. S., WARD, C. R., IZQUIERDO, M., SAMPAIO, C., DEBRUM, I. A. S., KAUTZMANN, R. M. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci Total Environ*, v. 430, p. 34–47, 2012.
- PÉREZ-LÓPEZ, R., SÁEZ, R., ÁLVARES-VALERO. A.M., NIETO. J.M., PACE. G. Combination of sequential chemical extraction and modelling of dam-break wave propagation to aid assessment of risk related to the possible collapse of a roasted sulphide tailings dam. *Sci Total Environ* 2009;407:5761–71.
- PERES, A. E. C., SALUM, M. J. G., VALADÃO G. E. S. & ARAUJO, A. C. Métodos de Concentração. Em: Valadão GES & Araújo AC (org.) *Introdução ao tratamento de minérios*. Belo Horizonte: editora UFMG, cap.6, p.105-140, 2007.
- PETERSON, M. Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável.. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 127 p., 2008.
- PITT, G.J. AND MILLWARD, G.R. *Coal and Modern Coal Processing and Introduction*. Academic Press, London, UK. 210p., 1979.
- POMPEO A.A., PAIVA, M. P. & RUBIO, J. Depiritização de rejeitos da jigagem de carvão mineral (SC) por elutriação aquosa e flotação com microbolhas. Em: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia, 2013.
- RONCONI, J. R. Beneficiamento de carvão utilizando espirais: funcionamento, limitações e aspectos ambientais. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 61 p., 2014.
- RUBIO, J. *Carvão Mineral: Caracterização e Beneficiamento*. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988.

- RUNKEL, M., STURM, P. Pyrite roasting, an alternative to sulphur burning. The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, v. 109, p.491-496, 2009.
- SANTOS, C. R., AMARAL FILHO, J. R., TUBINO, R. M. C. & SCHNEIDER, I. A. H. Use of Coal Waste as Fine Aggregates in Concrete Paving Blocks. Geomaterials, 03:54-59, 2013.
- SCHNEIDER, C. L. & COSTA, L. S. N. Caracterização dos rejeitos de jigagem da camada barro branco da CCSA. Artigo em congresso (trabalho completo). 3º CBCM - Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Gramado, 2011, 10p.
- SIECESC - Sindicato Das Indústrias Extratoras de Carvão do Estado de Santa Catarina. Relatório setorial 2008. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/>. Criciúma, 2008.
- SIECESC – Sindicato Das Indústrias Extratoras de Carvão do Estado de Santa Catarina (2013) Dados estatísticos. Disponível em: <http://www.satc.edu.br/siecesc/estatistica.asp>. Acesso em: 02/12/2014.
- SILVEIRA, A.N.; SILVA, R.D.R.; RUBIO, J. Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil. Comparative active processes and water reuse. International Journal of Mineral Processing, v.93, n.2, p.103-109, 2009.
- SIMÃO, G. O Carvão da camada Bonito, jazida Sul Catarinense: uma contribuição para a caracterização petrográfica, química e tecnológica. Trabalho de Conclusão de Curso de Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2012.
- SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. (Comp.). Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 243-272, 2008.
- SOBEK, A. A., SCHULLER, W. A., FREEMAN, J. R., SMITH, R. M. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minessoils, EPA 600/2-78-054. 203 p, 1978.
- SOUZA, M. L.. A indústria carboquímica catarinense em Imbituba: uma breve história encoberta pela fumaça vermelha. Santa Catarina em História, vol. 1, n.1, p. 99-107, 2007.
- SUFFERT, TELMO; CAYE, BRÁULIO R.; DAEMON, ROBERTO F. Projeto Carvão Bonito Gaseificável: Relatório Final. Volume I: textos e tabelas. Porto Alegre, DNPM/CRPM, 1977.
- TAVARES, L.M .M.; SAMPAIO, C.H. Beneficiamento Gravimétrico. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2005.
- UNIDO, IFDC. Fertilizer Manual. 1ª Ed. Canada, 615p., 1979.

VIGÂNICO, E. M. Protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir de concentrado de pirita de mineração de carvão. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 121 p., 2014.

VIGÂNICO, E.M.; COLLING, A.V.; SILVA, R.A.; SCHNEIDER, I.A.H. Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. *Minerals Engineering*, v. 24, p. 1146-1148, 2011.

WEILER, J. Tecnologias Mais Limpas na Mineração de Carvão: Minimização da Geração de Drenagem Ácida de Minas pelo Método de Isolamento de Sulfetos. (Trabalho de Conclusão de Curso), Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

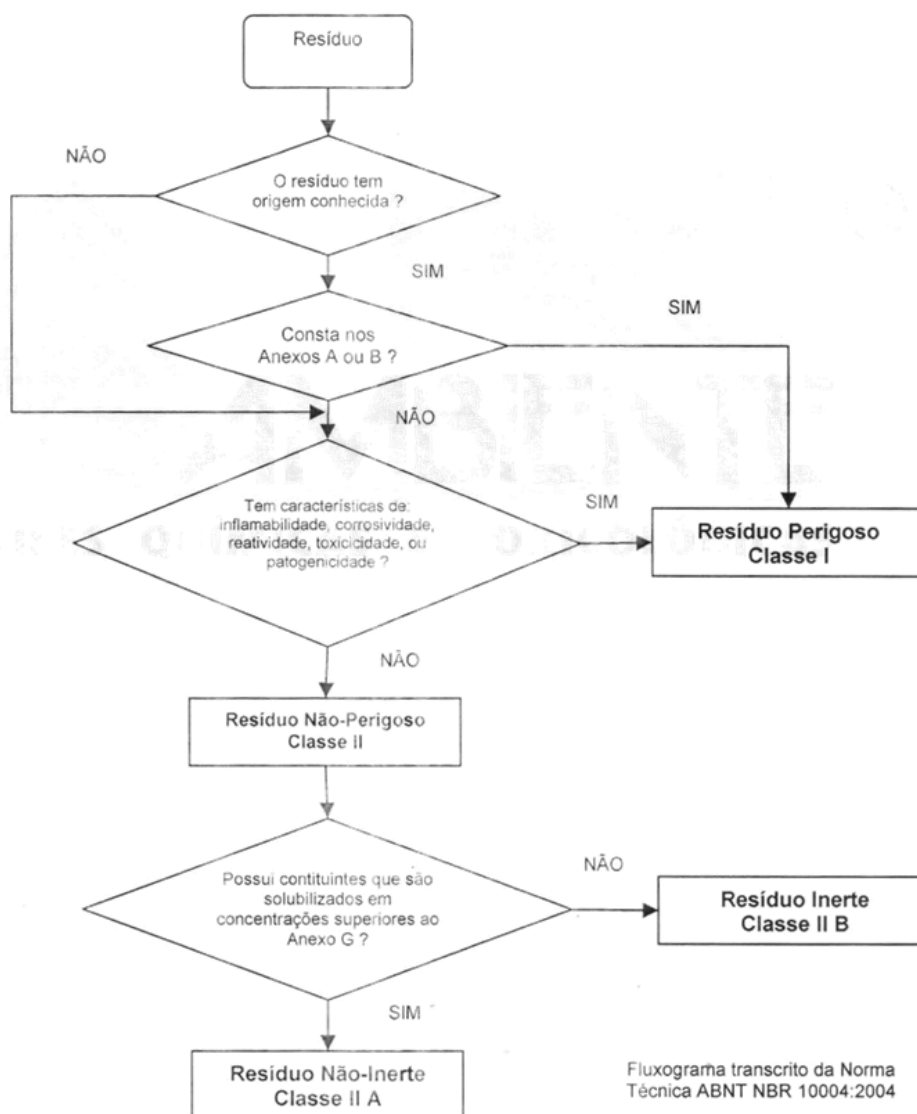
ANEXO 1 – Laudo de classificação do rejeito bruto da camada Bonito, conforme NBR 10.004.

LAUDO TÉCNICO DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO

1 Objetivo

Classificar resíduo sólido quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente, aplicando para tal a Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

2 Metodologia de Caracterização e Classificação de Resíduos



MA

LCR 22924 (página 2 de 5)

3 Informações sobre o Resíduo

3.1 Empresa Geradora e Dados Cadastrais

Razão Social: **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**
C.N.P.J. : **74.704.008/0001-75**
Endereço: **Av. Bento Gonçalves, nº 9500**
Município / Estado: **Porto Alegre / RS**

3.2 Denominação do Resíduo

REJEITO BRUTO DE CARVÃO

3.3 Processo Gerador, Matérias-Primas e Insumos Envolvidos

Resíduo oriundo da jigagem.

4 Enquadramento como Resíduo Perigoso de Fontes Específicas e Não-Específicas

De acordo com a natureza e a origem do resíduo, o mesmo não é enquadrável como Resíduo Perigoso pelos Anexos A e B da Norma Técnica ABNT NBR 10.004:2004.

5 Amostragem

5.1 Data da Coleta: Não informada pelo cliente.

5.2 Data do Registro da Amostra no Laboratório: 11.01.2016 (Registro 22924)

5.3 Segregação, Forma de Acondicionamento e Armazenamento do Resíduo no Gerador

Armazenado em sacos plásticos.

5.4 Aspecto da Amostra

Sólido, fragmentado, seco, predominantemente cinza escuro, com leve odor característico.

5.5 Procedimento de Amostragem

Coletada e preparada amostra composta conforme ABNT NBR 10007:2004.

5.6 Responsável Técnico pela Amostragem

Eng^o Ambiental Juarez Amaral Filho.



6 Análises de Composição Química do Resíduo

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra
pH (mistura 1:1 em água)	-	4,7
Umidade	(%)	4,5
Matéria Orgânica	(%)	21,0
Cinzas	(%)	74,5
Óleos e Graxas Totais (base seca)	(%)	0,21
Hidrocarbonetos Totais Voláteis (base seca)	(mg/kg)	17,1
Sulfeto (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Cianeto (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Cromo Total (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Níquel (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Cádmio Total (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Chumbo (base seca)	(mg/kg)	44,8
Benzeno (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Tolueno (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Xilenos (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Etilbenzeno (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>
Estireno (base seca)	(mg/kg)	<i>Não Detectado</i>

7 Avaliação de Corrosividade

A mistura da amostra de resíduo com água, na proporção de 1:1 em peso, apresentou pH igual a 4,7, caracterizando caráter ácido típico. O pH não se insere na faixa ácida que indica corrosividade (pH inferior a 2,0), conforme o item 4.2.1.2 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

8 Avaliação de Reatividade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem reatividade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.3 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

9 Avaliação de Inflamabilidade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem inflamabilidade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.1 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

10 Avaliação de Patogenicidade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem patogenicidade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.5 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.



11 Avaliação de Toxicidade

11.1 Presença de Substâncias que Conferem Periculosidade ao Resíduo

A amostra do resíduo não apresentou concentrações significativas de elementos ou substâncias listadas no Anexo C da Norma Técnica ABNT NBR 1004:2004 (elementos ou substâncias que conferem periculosidade a resíduos).

11.2 Presença de Substâncias Tóxicas e Agudamente Tóxicas

A amostra do resíduo não é constituída por restos de embalagens, nem por materiais resultantes de derramamentos, nem por produtos fora de especificação ou de validade. Assim, não é enquadrável como resíduo que contém substâncias agudamente tóxicas (Anexo D da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004) ou substâncias tóxicas (Anexo E da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004).

11.3 Resultados do Ensaio de Lixiviação (conforme a NBR 10.005:2004)

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra	Limites Máximos (NBR-10.004)
Inorgânicos			
Arsênio	(mg/L)	ND*	1,0
Bário	(mg/L)	ND*	70,0
Cádmio	(mg/L)	ND*	0,5
Chumbo	(mg/L)	ND*	1,0
Cromo Total	(mg/L)	ND*	5,0
Mercúrio	(mg/L)	ND*	0,1
Fluoreto	(mg/L)	0,8	150,0
Prata	(mg/L)	ND*	5,0
Selênio	(mg/L)	ND*	1,0

ND* = Não Detectado



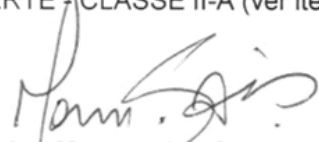
12 Resultados do Ensaio de Solubilização (conforme a NBR 10.006:2004)

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra	Limites Máximos (NBR-10.004)
Fenóis Totais	(mg/L)	1,6	0,001
Mercúrio	(mg/L)	ND*	0,001
Arsênio	(mg/L)	ND*	0,01
Bário	(mg/L)	ND*	0,7
Cádmio	(mg/L)	ND*	0,005
Chumbo	(mg/L)	ND*	0,01
Cromo Total	(mg/L)	ND*	0,05
Alumínio	(mg/L)	22,5	0,2
Ferro	(mg/L)	186,0	0,3
Manganês	(mg/L)	20,1	0,1
Sódio	(mg/L)	23,3	200,0
Zinco	(mg/L)	8,1	5,0
Cobre	(mg/L)	0,1	2,0
Prata	(mg/L)	ND*	0,05
Selênio	(mg/L)	ND*	0,01
Cianeto	(mg/L)	ND*	0,07
Fluoreto	(mg/L)	0,8	1,5
Nitrato	(mg/L)	ND*	10,0
Cloreto	(mg/L)	ND*	250,0
Sulfato	(mg/L)	1.849,0	250,0
Surfactantes	(mg/L)	ND*	0,5

ND* = Não Detectado

13 Parecer Final de Classificação

De acordo com as prescrições da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004, o resíduo objeto deste Laudo Técnico é classificado como RESÍDUO NÃO-INERTE - CLASSE II-A (ver item 12).


Eng. Químico **Marcos dos Santos Aidos**
CREA RS 81632
CRQ 5ª Região 132091850

P.S.: O presente laudo é válido enquanto persistirem a origem, a natureza e a composição química do resíduo. Caso ocorram quaisquer alterações tecnológicas no processo de geração e/ou mudanças nas matérias-primas e insumos envolvidos no processo gerador, a classificação deverá ser repetida, de forma a garantir a sua confiabilidade técnica.

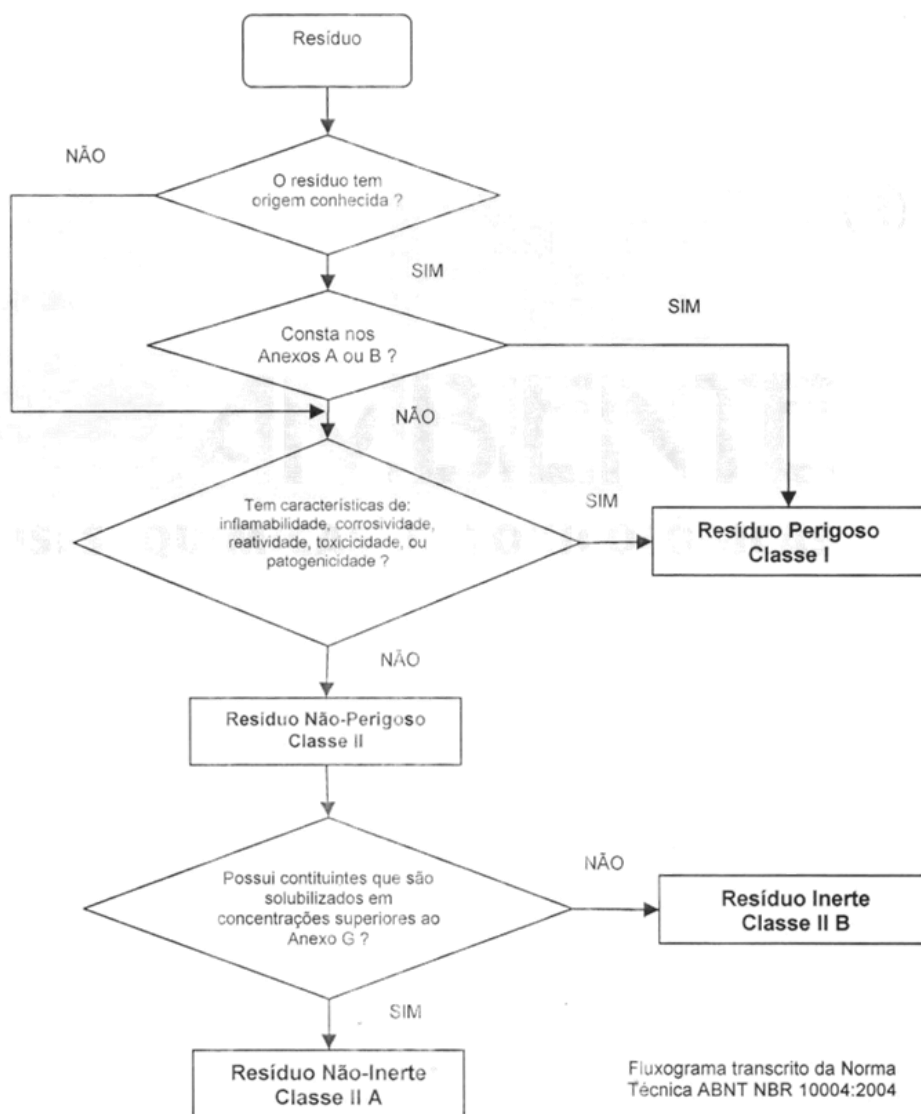
ANEXO 2 – Laudo de classificação da fração intermediária da camada Bonito, conforme NBR 10.004.

LAUDO TÉCNICO DE CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO

1 Objetivo

Classificar resíduo sólido quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente, aplicando para tal a Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

2 Metodologia de Caracterização e Classificação de Resíduos



MA

LCR 22927 (página 2 de 5)

3 Informações sobre o Resíduo

3.1 Empresa Geradora e Dados Cadastrais

Razão Social: **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**
C.N.P.J. : **74.704.008/0001-75**
Endereço: **Av. Bento Gonçalves, nº 9500**
Município / Estado: **Porto Alegre / RS**

3.2 Denominação do Resíduo

REJEITO INTERMEDIÁRIO DE CARVÃO

3.3 Processo Gerador, Matérias-Primas e Insumos Envolvidos

Resíduo oriundo da separação por meio denso.

4 Enquadramento como Resíduo Perigoso de Fontes Específicas e Não-Específicas

De acordo com a natureza e a origem do resíduo, o mesmo não é enquadrável como Resíduo Perigoso pelos Anexos A e B da Norma Técnica ABNT NBR 10.004:2004.

5 Amostragem

5.1 *Data da Coleta:* Não informada pelo cliente.

5.2 *Data do Registro da Amostra no Laboratório:* 11.01.2016 (Registro 22927)

5.3 *Segregação, Forma de Acondicionamento e Armazenamento do Resíduo no Gerador*
Armazenado em sacos plásticos.

5.4 *Aspecto da Amostra*

Sólido, fragmentado, seco, predominantemente cinza escuro, com leve odor característico.

5.5 *Procedimento de Amostragem*

Coletada e preparada amostra composta conforme ABNT NBR 10007:2004.

5.6 *Responsável Técnico pela Amostragem*

Engº Ambiental Juarez Amaral Filho.



LCR 22927 (página 3 de 5)

6 Análises de Composição Química do Resíduo

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra
pH (mistura 1:1 em água)	-	6,9
Umidade	(%)	1,6
Matéria Orgânica	(%)	14,8
Cinzas	(%)	83,7
Óleos e Graxas Totais (base seca)	(%)	0,26
Hidrocarbonetos Totais Voláteis (base seca)	(mg/kg)	5,8
Sulfeto (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Cianeto (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Cromo Total (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Níquel (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Cádmio Total (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Chumbo (base seca)	(mg/kg)	34,2
Benzeno (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Tolueno (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Xilenos (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Etilbenzeno (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado
Estireno (base seca)	(mg/kg)	Não Detectado

7 Avaliação de Corrosividade

A mistura da amostra de resíduo com água, na proporção de 1:1 em peso, apresentou pH igual a 6,9, caracterizando caráter ácido discreto. O pH não se insere na faixa ácida que indica corrosividade (pH inferior a 2,0), conforme o item 4.2.1.2 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

8 Avaliação de Reatividade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem reatividade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.3 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

9 Avaliação de Inflamabilidade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem inflamabilidade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.1 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

10 Avaliação de Patogenicidade

A amostra do resíduo não apresentou nenhuma das propriedades que conferem patogenicidade ao mesmo, conforme o item 4.2.1.5 da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004.

MA

11 Avaliação de Toxicidade

11.1 Presença de Substâncias que Conferem Periculosidade ao Resíduo

A amostra do resíduo não apresentou concentrações significativas de elementos ou substâncias listadas no Anexo C da Norma Técnica ABNT NBR 1004:2004 (elementos ou substâncias que conferem periculosidade a resíduos).

11.2 Presença de Substâncias Tóxicas e Agudamente Tóxicas

A amostra do resíduo não é constituída por restos de embalagens, nem por materiais resultantes de derramamentos, nem por produtos fora de especificação ou de validade. Assim, não é enquadrável como resíduo que contém substâncias agudamente tóxicas (Anexo D da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004) ou substâncias tóxicas (Anexo E da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004).

11.3 Resultados do Ensaio de Lixiviação (conforme a NBR 10.005:2004)

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra	Limites Máximos (NBR-10.004)
<i>Inorgânicos</i>			
Arsênio	(mg/L)	ND*	1,0
Bário	(mg/L)	ND*	70,0
Cádmio	(mg/L)	ND*	0,5
Chumbo	(mg/L)	ND*	1,0
Cromo Total	(mg/L)	ND*	5,0
Mercúrio	(mg/L)	ND*	0,1
Fluoreto	(mg/L)	0,9	150,0
Prata	(mg/L)	ND*	5,0
Selênio	(mg/L)	ND*	1,0

ND* = Não Detectado

MA

12 Resultados do Ensaio de Solubilização (conforme a NBR 10.006:2004)

Parâmetros	Unidades	Resultados da Amostra	Limites Máximos (NBR-10.004)
Fenóis Totais	(mg/L)	ND*	0,001
Mercúrio	(mg/L)	ND*	0,001
Arsênio	(mg/L)	ND*	0,01
Bário	(mg/L)	ND*	0,7
Cádmio	(mg/L)	ND*	0,005
Chumbo	(mg/L)	ND*	0,01
Cromo Total	(mg/L)	ND*	0,05
Alumínio	(mg/L)	ND*	0,2
Ferro	(mg/L)	0,1	0,3
Manganês	(mg/L)	5,2	0,1
Sódio	(mg/L)	65,5	200,0
Zinco	(mg/L)	ND*	5,0
Cobre	(mg/L)	ND*	2,0
Prata	(mg/L)	ND*	0,05
Selênio	(mg/L)	ND*	0,01
Cianeto	(mg/L)	ND*	0,07
Fluoreto	(mg/L)	0,7	1,5
Nitrato	(mg/L)	ND*	10,0
Cloreto	(mg/L)	9,9	250,0
Sulfato	(mg/L)	2.306,0	250,0
Surfactantes	(mg/L)	0,2	0,5

ND* = Não Detectado

13 Parecer Final de Classificação

De acordo com as prescrições da Norma Técnica ABNT NBR 10004:2004, o resíduo objeto deste Laudo Técnico é classificado como RESÍDUO NÃO-INERTE - CLASSE II-A (ver item 12).


Eng. Químico Marcos dos Santos Aidos

CREA RS 81632
CRQ 5ª Região 132091850

P.S.: O presente laudo é válido enquanto persistirem a origem, a natureza e a composição química do resíduo. Caso ocorram quaisquer alterações tecnológicas no processo de geração e/ou mudanças nas matérias-primas e insumos envolvidos no processo gerador, a classificação deverá ser repetida, de forma a garantir a sua confiabilidade técnica.