

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RAFAEL HENRIQUE SILVA DOS SANTOS

**ESTUDO DE POSSIBILIDADE DE APROVEITAMENTO DE PASSIVO AMBIENTAL
ORIUNDO DE PROCESSOS DE DESSULFURIÇÃO**

**Bagé
2021**

RAFAEL HENRIQUE SILVA DOS SANTOS

**ESTUDO DE POSSIBILIDADE DE APROVEITAMENTO DE PASSIVO AMBIENTAL
ORIUNDO DE PROCESSOS DE DESSULFURIÇÃO**

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

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

**Bagé
2021**

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

S237e Santos, Rafael Henrique Silva dos
Estudo de possibilidade de aproveitamento de passivo
ambiental oriundo de processos de dessulfuração / Rafael
Henrique Silva dos Santos.
37 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.

"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz ".

1. Sulfeto de Cálcio. 2. Enxofre elementar. 3.
Fertilizante. 4. Resíduo. I. Título.

RAFAEL HENRIQUE SILVA DOS SANTOS**ESTUDO DE POSSIBILIDADE DE APROVEITAMENTO DE PASSIVO AMBIENTAL ORIUNDO DE PROCESSOS DE DESSULFURIÇÃO**

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

Dissertação defendida e aprovada em: 08 de outubro de 2021.

Banca examinadora:

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

Prof^º. Dr^º. Alexandre Denes Arruda
UNIPAMPA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Alejandra Liendo
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/10/2021, às 15:25, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/10/2021, às 15:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as



normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARIA ALEJANDRA LIENDO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/10/2021, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0637358** e o código CRC **0E237930**.

RESUMO

A demanda por alimentos vem crescendo de forma elevada após o final do século XX e para se manter a oferta de alimentos se faz necessário o uso de fertilizantes com a finalidade de se produzir mais alimento por metro quadro de terra, contudo a produção de fertilizantes envolve explorações de recursos naturais limitados, dentre eles o enxofre elementar. Atualmente o Brasil não possui fontes confiáveis de fertilizantes, uma vez que quase todo o mercado nacional é atendido pelo mercado exterior e está sujeito a variações de demanda externas, isto acaba gerando uma grande fragilidade na economia brasileira, uma vez que seu maior nicho econômico está atrelado ao agronegócio. Uma forma de se minimizar o impacto gerado por essa fragilidade é o investimento em tecnologia para a produção de insumos utilizados nas indústrias de fertilizantes. Propõe uma rota interessante de produção de enxofre elementar a partir de gesso, na rota proposta primeiro se converte o gesso (CaSO_4) em sulfato de cálcio (CaS), após a conversão se utiliza o sulfeto de cálcio para se gerar enxofre elementar. No presente estudo foi buscado a comprovação da proposta se utilizando resíduos oriundos de termelétricas da região para a formação de sulfeto de cálcio. Se buscou os resíduos gerados por termoelétricas, pois a região possui boa disponibilidade do passivo ambiental. Com o decorrer do estudo foi possível a comprovação da reação de redução, porém com valores de conversão baixos (4,53% no material de controle, 3,23% para o material oriundo da usina A e 3,79% para o material oriundo da usina B) se comparado com a referência que mostra valores próximos a 95% de conversão, a baixa conversão tem origem em algumas limitações no ambiente reacional, como por exemplo a temperatura de operação do reator e o tempo disponível para reação. O atual estudo sugere como continuação a melhoria do ambiente reacional e a continuação da proposta que visa a utilização de sulfeto de cálcio na rota cíclica para produção de enxofre elementar.

Palavras Chaves: Sulfeto de Cálcio; Enxofre elementar; Fertilizante; Resíduo.

ABSTRACT

The demand for food has been growing at a high rate after the end of the 20th century and to maintain the food supply it is necessary to use fertilizers with a product to produce more food per square meter of land, however the production of fertilizers involves natural resource explorations included, among them elemental sulfur. Currently, Brazil does not have sources of fertilizers, since almost the entire national market is served by the foreign market and is subject to variations in external requirements, this ends up generating a great weakness in the Brazilian economy, since its largest economic niche is linked to agribusiness. One way to minimize the impact generated by this fragility is to invest in technology for the production of inputs used in the fertilizer industries. It proposes an interesting route for the production of elemental sulfur from gypsum, in the proposed route first converting gypsum (CaSO_4) into calcium sulfide (CaS), after conversion using calcium sulfide to generate elemental sulfur. In the present study, we sought to prove the proposal using residues from thermoelectric plants in the region for the formation of calcium sulfide. Waste generated by thermoelectric plants was sought, as the region has good availability of environmental liabilities. During the study, it was possible to prove the reduction reaction, but with low conversion values (4.53% without control material, 3.23% for material from plant A and 3.79% for material from of plant B) if compared to the reference that shows values close to 95% of conversion, the low conversion originates from some limitations in the reaction environment, such as the reactor operating temperature and the time available for reaction. The current study aims as a continuation of the improvement of the reaction environment and the continuation of the proposal that aims to use calcium sulfide in the cyclic route for the production of elemental sulfur.

Key Words: Calcium Sulfide; Elemental sulfur; Fertilizer; Residue..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Minerais de sulfeto.....	15
Figura 2 - Processo de dessulfurização <i>CFB/FGD</i>	17
Figura 3 - Dessulfurizador e conjuntos de eletrofiltros	18
Figura 4 - Curvas cinéticas para diferentes temperaturas com pressão de H ₂ em 86,1 kPa.....	20
Figura 5 - Cinética para diferentes concentrações de hidrogênio.....	20
Figura 6 - Produção de fertilizantes e suas respectivas matérias primas.....	21
Figura 7 - Preço e produção de enxofre de 1900 - 2015.....	22
Figura 8 - Aparato do sistema reacional.....	27
Figura 9 - Reator PFR.....	28
Figura 10 - Aspecto visual dos produtos	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações no processo de dessulfurização	19
Tabela 2 - Rotas para produção de Sulfeto de cálcio.	19
Tabela 3 - Teores médios de SO ₃ nas matérias-primas	30
Tabela 4 - Grau de conversão por material.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivo Específicos.....	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 O Carvão mineral nacional	14
3.2 Processo de geração de gases sulfurosos em termelétricas a carvão	15
3.3 Processo de dessulfurização do gás de queima	16
3.4 Aplicações do resíduo do processo de dessulfurização	19
3.4.1 Rotas de produção de enxofre elementar a partir do sulfeto de cálcio	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Quantificação de trióxido de enxofre (SO_3) nas matérias primas (gesso).....	24
4.2 Pré-tratamento das matérias-primas.	25
4.3 Reação de redução com H_2 em reator tubular de leito fixo	26
4.4 Estimativa de Grau de conversão reacional.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 Teores de SO_3 nas matérias-primas	30
5.2 Análises qualitativa do produto reacional	31
5.3 Grau de conversão dos produtos.....	32
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por alimento tem alcançado patamares sem precedentes históricos. Esse aumento se manteve nas duas últimas décadas do século XX, porém não gerou grande impacto no preço dos alimentos, uma vez que nesse período ocorreram diversas melhorias na produção de alimentos (fertilizantes e controle de pragas). Contudo, em 2004, os preços da maioria dos insumos básicos para a produção de alimentos começaram a subir. Tal elevação pode ser explicada pelo aumento da população mundial, em uma taxa maior do que a de produção de alimentos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2019; SAATH e FACHINELLO, 2018)

A procura nacional por fertilizantes tem aumentado de forma notável desde o final do século XX. Esse aumento é explicado pela elevada demanda por alimentos no mundo, uma vez que o Brasil é um grande exportador de insumos agrícolas. Em 2007, o Brasil consumiu cerca de 29,77 milhões de toneladas de fertilizantes, tornando-se o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo. No entanto, a produção brasileira de fertilizantes não passou de 10 milhões de toneladas (BELLUZZO, FRISCHTAK e LAPLANE, 2014; SAAB e PAULA, 2017).

No início do século XXI, a produção da indústria química brasileira não se equiparou à demanda em setores estratégicos. Um desses setores é a indústria de intermediários para produção de fertilizantes, o qual ocasionou em 2018 um déficit de 29,1 bilhões de dólares (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2018). O desequilíbrio na importação e na produção da indústria química em 2011 chegou na ordem de 30 bilhões de dólares, ou seja, importou-se 30 bilhões de dólares a mais do que se exportou. Tal fato criou uma fragilidade do setor de intermediários para produção de fertilizante e como consequência acabou afetando setores derivados, como o agronegócio (COSTA e SILVA, 2012).

O enxofre é usado em diversas indústrias, o que torna quase impossível listar todas as suas aplicações. Entretanto, estima-se que cerca de 95% do enxofre é utilizado na produção de ácido sulfúrico que por sua vez é utilizado na produção de fertilizantes. Atualmente, a produção mundial de enxofre é cerca de 79,2 milhões de toneladas por ano e, estima-se que a China, os Estados Unidos, o Canadá e a Rússia juntos produzem cerca de 50% do enxofre mundial (STATISTA, 2018; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS, 2002).

O Brasil é dependente de importações no setor de produção de fertilizantes, visto que não possui matéria-prima nem tecnologia para a produção. Vale destacar que cerca de um terço do

volume de importações em 2017 foi desse setor, o que equivale a 2,78 bilhões de dólares e que, desse montante, cerca de US\$ 213 milhões é a parcela importada de enxofre. (ALVES, 2018) (AGROLINK, 2009).

A produção de enxofre em solo brasileiro em 2008 foi de apenas 490 mil toneladas, sendo grande parte produzida pela Petróleo Brasileiro S.A (Petrobras) e por indústrias de extração de minério como a Nexa recursos minerais S.A (NEXA). Essa produção é suficiente apenas para atender a demanda nacional, em 18%, sendo o restante oriundo de importações (KULAIF, 2009).

No Brasil, devido a insuficiência de produtores de enxofre para atender a demanda nacional, é importante o desenvolvimento de tecnologias para amenizar a dependência externa do setor. Dentro desse contexto é situado esse trabalho de conclusão de curso, em que se propõe o uso de tecnologias novas usando como insumo o sulfeto de cálcio, resíduo proveniente de termelétrica a carvão mineral da região da Campanha, do sul do país. O carvão mineral, do município de Candiota, é uma fonte promissora de enxofre, pois possui teor de enxofre cerca de 1,30 a 2,00 % em massa em sua composição (COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO, 2019; KULAIF, 2009).

O tratamento para controle de emissão de dióxido de enxofre (SO_2) adotado pelas termoelétricas, doadoras das matérias-primas para esse trabalho, o sulfato de cálcio, é o processo de dessulfuração semi-seco com leito fluidizado de cal hidratada e o processo seco com adição de cal virgem diretamente na caldeira.

Considerando o exposto, o presente trabalho está dividido nas seguintes seções. A seção 2 aborda os objetivos que norteiam a pesquisa, a seção 3 inclui o referencial teórico, o qual busca fundamentar o tema deste estudo, partindo do carvão mineral nacional, o qual é a origem do passivo ambiental, e se estendendo às rotas de aplicações após sua conversão em sulfeto. Na seção 4 é mostrada a metodologia utilizada no estudo, na seção 5 são abordados os resultados da pesquisa e por fim é apresentado, na seção 6, as considerações finais do estudo juntamente com algumas propostas de continuação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo a conversão do sulfato de cálcio presente nos resíduos de dessulfurização para sulfeto de cálcio.

2.2 Objetivo Específicos

- Quantificar o teor de sulfato de cálcio contido no resíduo de dessulfurização, por metodologia via úmida.
- Realizar uma reação de redução, utilizando-se gás hidrogênio, para converter sulfato de cálcio, presente no passivo ambiental, para sulfeto de cálcio.
- Estimar a eficiência do processo de conversão de sulfato de cálcio para sulfeto de cálcio por diferença de concentração da matéria prima (passivo ambiental) e produto de reação.
- Propor o uso de uma matéria-prima não explorada de produção de enxofre elementar, via sulfeto de cálcio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção será abordado conceitos sobre o carvão mineral da região da campanha gaúcha, o qual é a fonte primária do enxofre, seguido da geração e tratamento dos gases sulfurados e, por fim, as principais rotas de produção de enxofre elementar a partir do sulfeto de cálcio.

3.1 O Carvão mineral nacional

Dentre todos os combustíveis de origem não renovável o carvão mineral é o que possui maior reserva mundial comprovada e extraível, cerca de um trilhão de toneladas, sendo suficiente para atender a atual demanda mundial por mais de duzentos anos (WORLD COAL ASSOCIATION, 2019). Das reservas encontradas e comprovadas se estima que cerca de 1,2% estejam em solo brasileiro, sendo o suficiente para atender a atual demanda nacional por aproximadamente quinhentos anos (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2010). A reserva nacional é composta por dois tipos de carvão mineral, o linhito e o tipo sub-betuminoso. A maior parte dessa reserva se encontra nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, sendo que o Rio Grande do Sul possui aproximadamente 90% dessas reservas e, somente a cidade de Candiota (RS), tem entorno de 40% do carvão mineral nacional. (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2007) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2007).

Segundo o site World Coal Association (2019), o carvão mineral pode ser classificado em quatro tipos, são eles: turfa, linhito, hulha e antracita. A qualidade do carvão formado é definida por alguns fatores como por exemplo a vegetação que deu origem ao carvão, a profundidade, temperatura, pressão e o tempo de permanência do carvão no depósito (WORLD COAL ASSOCIATION, 2019).

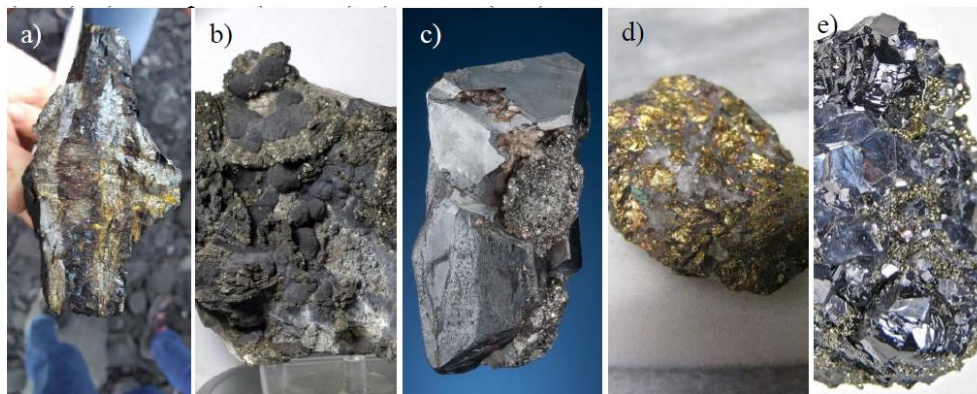
De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (2010) a classificação do carvão mineral é atrelada ao teor de carbono fixo em sua composição, sendo o carvão turfa o com o teor de carbono fixo mais baixo (até 60%) e o antracito com o teor mais alto (96%) (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2010).

O carvão nacional apresenta algumas particularidades se comparado a carvões estrangeiros, em média possui elevado teor de cinzas (>50%), elevados teores de enxofre (1,5-3%) e poder calorífico na ordem de 3000 kcal/g. Tais características acabam classificando o carvão como sendo

de baixo rank, sendo assim, limitado à queima direta, não tendo aplicações nas indústrias metalúrgicas (FALLAVENA, 2011).

De acordo com Sánchez et.al (2002), o conteúdo de enxofre presente no carvão mineral está associado a três fases no carvão: sulfatos, sulfetos minerais (em grande maioria pirita, FeS_2) e matriz orgânica (SÁNCHEZ, CARRILLO e PEDROZA., 2009). A Figura 1 mostra alguns minerais associados ao enxofre.

Figura 1 - Minerais de sulfeto



Fonte: Massaneiro, 2019.

- a) Pirita (FeS_2);
- b) Pirrotita ($\text{Fe}(x-1)\text{S}_x$);
- c) Alambadite (MnS);
- d) Calcopirita (CuFeS_2);
- e) Galena (PbS)

3.2 Processo de geração de gases sulfurosos em termelétricas a carvão

A usina de Candiota é do tipo térmica com geração de vapor. Basicamente, nesse tipo de usina ocorre a queima de combustível para a geração de vapor, que por sua vez movimenta turbinas. O combustível empregado no complexo termoeletrico de Candiota é o carvão mineral sub-betuminoso (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2017).

Segundo a Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica – GTEE (2018), o processo de geração de energia a partir do carvão mineral segue cinco etapas e são elas:

1. Extração e transporte do carvão;
2. Preparação e queima do carvão;

3. Produção de vapor;
4. Transformação do calor em energia mecânica;
5. Transformação da energia mecânica em energia elétrica.

O carvão inicialmente é fragmentado por detonações e posteriormente passa por uma operação de britagem. Seguido a extração, vem o preparo para a queima do combustível no complexo termoelétrico, consistindo na armazenagem do carvão em silos e posterior operação de moagem até a redução dos fragmentos em pó. Em seguida, o pó é injetado, com auxílio de ventiladores, na fornalha das caldeiras para a queima em suspensão, e nessa etapa ocorre a geração de gás.

Na etapa de geração de energia elétrica, ocorre a transferência de calor, gerado na queima do combustível, para a água que circula nos tubos das caldeiras e, o vapor d'água gerado, é injetado nas turbinas a 540 °C, temperatura ideal para que as turbinas não sejam danificadas pelo contato com água, uma vez que nessa temperatura e à pressão atmosférica, a água é convertida em vapor superaquecido.

A transformação do calor em energia mecânica é devido ao deslocamento do vapor até as turbinas, já a conversão de energia mecânica para elétrica é devido a rotação das turbinas que possuem seus eixos acoplados a um gerador elétrico (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA , 2006).

No processo descrito acima ocorre a geração do gás de queima, este é rico em diversos poluentes, como cinzas leves e óxidos de enxofre. De acordo com IEMA – Instituto de Energia e Meio Ambiente, para cada um normal metro cúbico de emissões atmosféricas, é liberado cerca de 200 mg de óxidos de enxofre, 200 mg de óxidos de nitrogênio e 20 mg de material particulado (IEMA - INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE, 2016).

3.3 Processo de dessulfurização do gás de queima

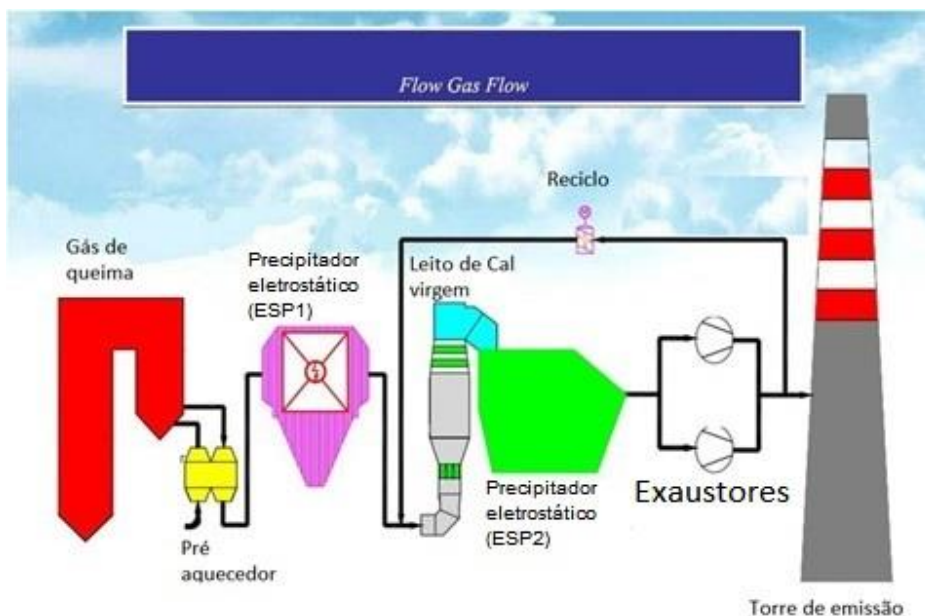
O processo de dessulfurização é basicamente a remoção de enxofre, que está na forma de dióxido de enxofre (SO₂) ou trióxido de enxofre (SO₃), pelo mecanismo de absorção. Geralmente, para tratamento de gases se usa leitos preenchidos com cal hidratada (Ca(OH)₂) ou calcário (CaCO₃). Existem diversos processos de dessulfurização, porém, nesse trabalho será dado ênfase

àquele usado na usina de Candiota, que é o processo de dessulfurização semi-seco em leito fluidizado de cal virgem (IEMA - INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE, 2016).

Na Figura 2 é mostrado um esquema simplificado do processo de dessulfurização usado na usina A. O gás de queima, gerado nas fornalhas, passa por um pré aquecedor com a finalidade de evitar condensação de vapor no precipitador eletroestático 1 (EPS1), após a remoção de grande parte dos particulados a corrente gasosa segue para o leito de cal virgem para remoção do dióxido de enxofre (SO_2), na sequência a corrente gasosa passa por outro precipitador eletroestático 2 (ESP2) e por fim é direcionada a uma torre de emissão com o auxílio de exaustores.

O processo semi-seco de dessulfurização conhecido também por *Circulating Fluidized Bed Flue Gas (CFB-FGD)* tem eficiência maior que 80%, o que garante que os níveis de SO_2 emitidos sejam menores do que 1700 mg/Nm^3 (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2017). Este limite é estabelecido pelo licenciamento ambiental definido pelo órgão regulamentador prevalecendo o limite mais restritivo, no caso do Rio Grande do Sul, os limites são estabelecidos pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM). (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2017).

Figura 2 - Processo de dessulfurização *CFB/FGD*



Fonte: Adaptado de Marques, 2012.

Na Figura 3 é mostrada uma foto dos equipamentos descritos na Figura 2, nela é mostrado dessulfurizador semi-seco comumente utilizado em termoeletricas.

Figura 3 - Dessulfurizador e conjuntos de eletrofiltros



Fonte: Marques (2012)

Segundo o Instituto de Energia e Meio Ambiente (2016), existem dois processos de dessulfurização usuais para usinas termoeletricas movidas a carvão. São eles:

- Processo via semi-seco ou CFB/FGD:
No processo via semi-seco, basicamente ocorre a aspersão de água com uma baixa concentração de hidróxido de cálcio em contracorrente com o fluxo de gases. Após as turbinas geradoras, este processo tem eficiência de aproximadamente 90-98% de remoção de óxidos sulfurados.
- Processo via seco:
No processo via seco o agente de dessulfurização é injetado diretamente na caldeira de queima, via transporte pneumático. Este caso possui eficiência reduzida, se comparado ao processo via úmida, mas é o processo mais econômico, pois não necessita de uma instalação para o leito e se aproveita a alimentação de ar atmosférico para se inserir o agente na caldeira.

Na Tabela 1 estão listadas algumas reações do processo de dessulfurização. Através das reações R₁ à R₃, é possível afirmar que o resíduo enxofrado gerado é o sulfato de cálcio (CaSO₄). Porém, este resíduo não é puro, contendo cinzas e outros materiais inertes (MARQUES, 2012; CRANFOS SOLUÇÕES AMBIENTAIS, 2016).

Tabela 1 - Principais reações no processo de dessulfurização

Reação	Produto	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2$	$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	R ₁
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_3$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	R ₂
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	R ₃

Fonte Marques, 2012.

3.4 Aplicações do resíduo do processo de dessulfurização

O principal componente presente no resíduo do processo de dessulfurização é o sulfato de cálcio (CaSO₄). Ele pode ser utilizado na remediação de solos alcalinos (ARAÚJO, SEVERO, *et al.*, 2015), na produção de gesso ou então na produção de sulfeto de cálcio (CaS) (BEER, MAREE, *et al.*, 2014; KIM e SOHN, 2002; MA, NIU, *et al.*, 2011). Dentre os três meios de uso para o resíduo, a produção de CaS se destaca, uma vez que a partir desse composto é possível a recuperação de enxofre elementar.

Na Tabela 2 estão dispostas algumas rotas de produção de sulfeto de cálcio, partindo de sulfato de cálcio.

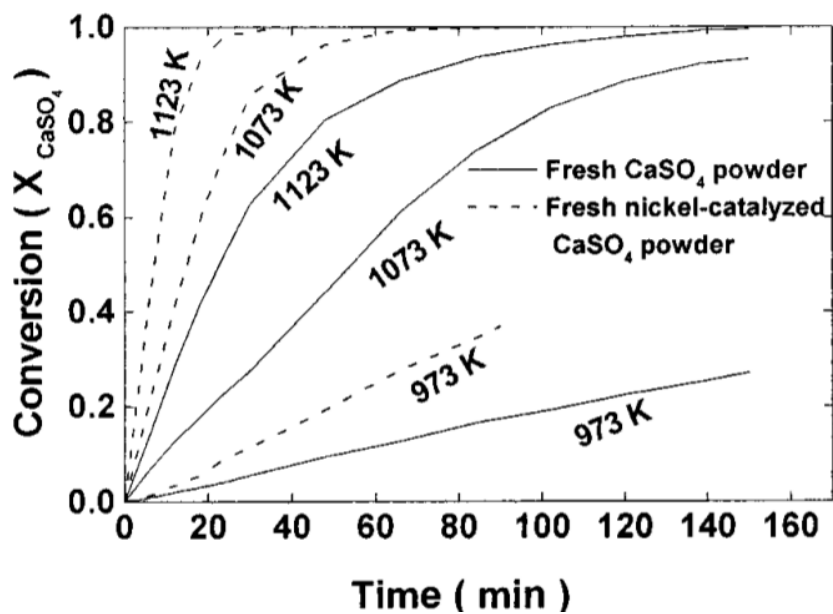
Tabela 2 - Rotas para produção de Sulfeto de cálcio.

Rotas	Catalisadores	Referências	
$\text{CaSO}_{4(s)} + 2 \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{CaS}_{(s)} + 2\text{CO}_2$	-	(BEER, MAREE, <i>et al.</i> , 2014)	R ₄
$\text{CaSO}_{4(s)} + 4 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CaS}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Níquel metálico	(KIM e SOHN, 2002)	R ₅

Fonte: Autor, 2019.

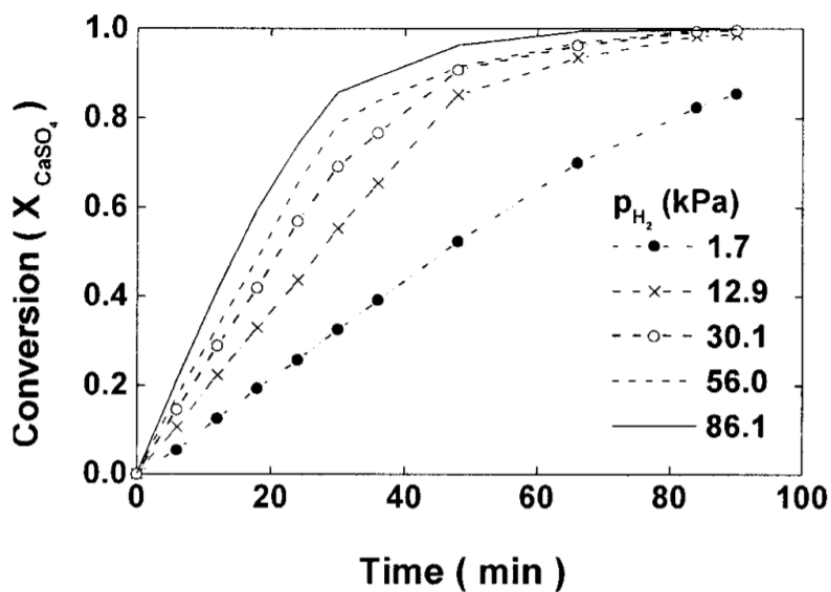
Nas Figuras 4 e 5 é apresentada as curvas cinéticas obtidas por Kim e Sohn (2002), as mesmas mostram o potencial reacional da rota, tal rota é a escolhida para o desenvolvimento do presente estudo.

Figura 4 - Curvas cinéticas para diferentes temperaturas com pressão de H_2 em 86,1 kPa



Fonte: Kim e Sohn (2002).

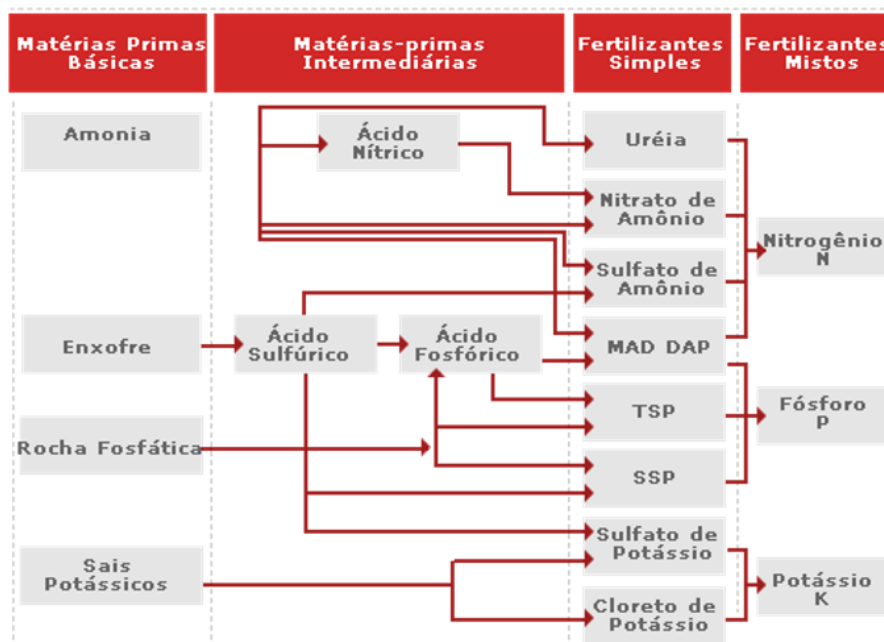
Figura 5 - Cinética para diferentes concentrações de hidrogênio



Fonte: Kim e Sohn (2002).

O enxofre elementar é um importante minério utilizado em diversos segmentos industriais. Quando puro, pode ser utilizado na fabricação de ácido sulfúrico, que é importante matéria-prima para a fabricação de fertilizantes, de acordo com a Figura 6. Atualmente, a forma mais comum de encontrar este minério é na forma combinada com outros metais (Figura 1) (STATISTA, 2018; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS, 2016).

Figura 6 - Produção de fertilizantes e suas respectivas matérias primas

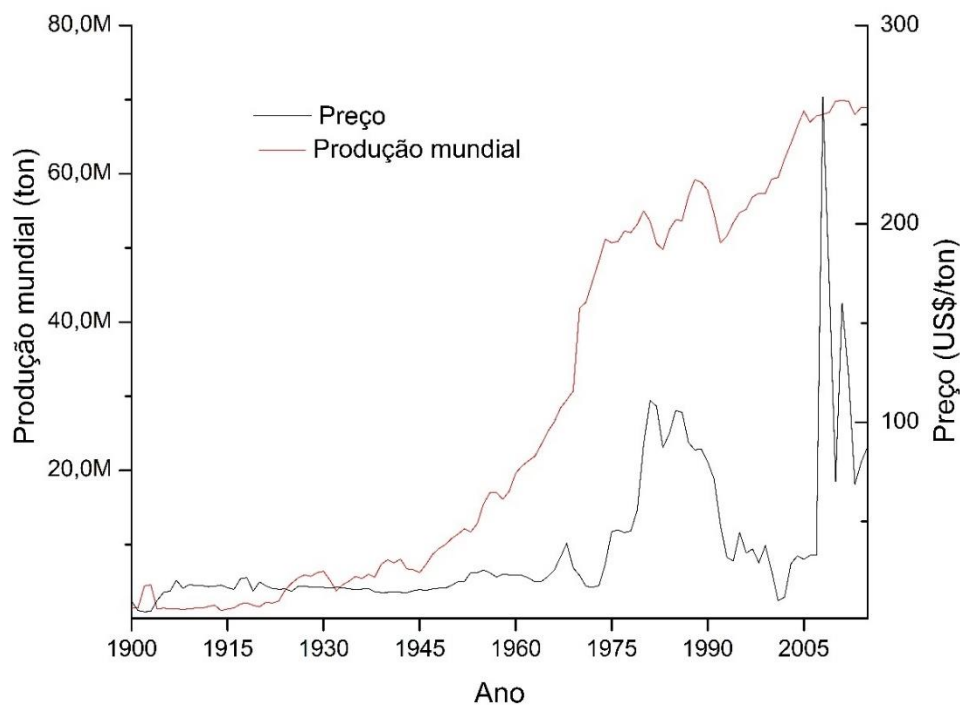


Fonte: Fertilizantes Heringer (2019)

O preço do enxofre desde 1900 se elevou muito até 2008 chegando na máxima histórica no valor de US\$ 260,00 por tonelada, após esse ano a variação na cotação ficou fluando entre US\$ 80,00 e US\$ 100,00. Na Figura 7 é possível observar a produção mundial e a oscilação de preço do enxofre desde 1900 até 2015, tal oscilação dos preços do minério se deve aos grandes volumes de produção de enxofre nesse intervalo fazendo que se tenha maior oferta que demanda e com isso o preço tende a se reduzir, contudo em 2015 a produção mundial de enxofre começou a se estabilizar, este fato com o tempo pode gerar uma elevação no preço do minério, uma vez que a demanda tem tendências de continuar a crescer, logo sem a descoberta de novas fontes de enxofre o cenário mundial pode enfrentar uma elevação nos preços de produtos que possuem como base

enxofre, como por exemplo fertilizantes. (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS, 2016; ANDRADE, PAN, *et al.*, 1995; KULAIF, 2009).

Figura 7 - Preço e produção de enxofre de 1900 - 2015

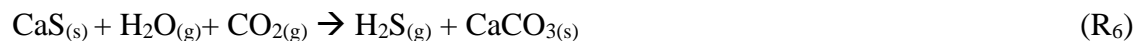


Fonte: Adaptado de UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS, 2016.

3.4.1 Rotas de produção de enxofre elementar a partir do sulfeto de cálcio

Na literatura são relatadas duas rotas para a produção de enxofre elementar a partir do sulfeto de cálcio, a primeira pelo processo de Claus (BEER, MAREE, *et al.*, 2014) e a segunda de forma cíclica, se aproveitando do dióxido de enxofre (KIM e SOHN, 2002).

A rota pelo processo de Claus basicamente consiste na conversão do sulfeto de cálcio em sulfeto de hidrogênio (R₆) e, após isso, o sulfeto de hidrogênio passa pelo processo de Claus para a recuperação do enxofre elementar.



Já a rota de aproveitamento do dióxido de enxofre (R₇), proposta por Kim e Sohn (2002), propõe que a cal virgem, utilizada no processo de dessulfurização, seja substituída pelo sulfeto de cálcio e com essa substituição, é possível a recuperação de enxofre elementar e geração de sulfato de cálcio. O enxofre elementar é removido do processo e o sulfato de cálcio volta para o processo de geração de sulfeto de cálcio (R₅), formando assim um ciclo entre as reações 5 e 7.



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será abordada a metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho para a fabricação de sulfeto de cálcio. Foram utilizados três tipos de matérias-primas de origens diferentes: a primeira, denominada de gesso comercial, é o gesso vendido em lojas de materiais de construção, e foi escolhida por ser a que mais se aproxima de sulfato de cálcio puro; as outras duas matérias primas são de origem do processo de dessulfurização, porém de usinas diferentes. Para fins de anonimato, as usinas serão citadas como “A” e “B”. A usina A utiliza o processo de dessulfurização via semi-seco em leito, já a usina B, utiliza o processo de dessulfurização via seco inserido diretamente na caldeira. Ambas as usinas utilizam o óxido de cálcio como agente de dessulfurização, porém, com a diferença no procedimento de dessulfurização. Enquanto uma injeta o agente dentro da caldeira, a outra tem um leito de cal hidratado por onde o gás passa. A metodologia foi dividida em 4 etapas sendo elas:

- Quantificação de trióxido de enxofre (SO_3) nas matérias-primas (gesso);
- Pré-tratamento das matérias-primas;
- Reação de redução com H_2 em reator tubular de leito fixo.
- Estimativa de Grau de conversão reacional

4.1 Quantificação de trióxido de enxofre (SO_3) nas matérias primas (gesso)

A quantificação de SO_3 , presente nas matérias-primas, foi medida por análise via úmida seguindo a metodologia utilizada na norma técnica ABNT NBR 16:2012 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012).

Primeiramente foi pesado 1 grama de amostra e transferido para um béquer de 250 mL na sequência se adicionou 25 mL de água destilada. A mistura formada foi agitada vagorosamente com o auxílio de um bastão de vidro, após agitação se adicionou de forma instantânea 5 mL de ácido clorídrico P.A da marca Merck. Após a acidificação do meio foi necessário o aquecimento da mistura a uma temperatura de aproximadamente 70°C para se ocorra total diluição da amostra, após o aquecimento se diluiu a mistura em aproximadamente 50 mL de água destilada aquecida a aproximadamente 90°C , cobriu-se o béquer que cotem a mistura com vidro relógio e o levou para aquecimento em chapa aquecedora por aproximadamente 15 minutos, tendo o cuidado para a

mistura não entrar em ebulição. Se transferiu a mistura para outro béquer de volume maior (500 mL), na sequência se realiza uma filtração com papel filtro de 6 micra de abertura, após a filtração se diluiu o filtrado a um volume de 250 mL e novamente se levou a solução a aquecimento a até 100°C, após a solução atingir a temperatura se desligou o aquecimento e se adicionou cerca de 10 mL de solução de cloreto de bário a 10% m/m aquecida previamente a temperatura de 50°C. A solução foi levada novamente a aquecimento por mais 30 minutos, se mantendo a temperatura da solução a 100°C, após o tempo de aquecimento se deixou a solução em repouso por 24 horas a temperatura ambiente. No dia seguinte foi realizado uma filtração com papel filtro de 6 micras de abertura, desta vez se conservou o papel filtro com o precipitado, após a filtração o papel filtro foi levado a mufla a uma temperatura de 1100°C no interior de um cadinho previamente pesado por aproximadamente 3 horas, após as 3 horas o cadinho foi mantido em dessecador e pesado novamente para estimativa da massa de precipitado. Se utilizou a equação 1 para a estimativa do teor de trióxido de enxofre presente na amostra.

$$[SO_3] = \frac{(m_2 - m_1)}{m_3} \times 34,3 \quad (1)$$

Onde:

m_2 , é a massa do cadinho somada com a massa do precipitado de $BaSO_4$ após mufla;

m_1 , é a massa do cadinho tarado, em gramas;

m_3 , é a massa de amostra, em gramas;

34,3, é a relação molar entre SO_3 e $BaSO_4$ multiplicada por 100.

4.2 Pré-tratamento das matérias-primas.

O procedimento de preparação das matérias-primas foi adaptado de (KIM e SOHN, 2002). A adaptação consistiu em adicionar areia de quartzo 40/50 como material inerte ao leito fixo do reator, com o propósito de homogeneizar a temperatura do leito do “gesso catalisado”, cominuído em moinho do tipo anel da marca Herzog modelo HSM100. Para o procedimento de catalise via úmida foi preparado previamente 1,5 litros de solução de nitrato de níquel II hexa hidratado a 5% m/m de posse da solução se seguiu o mesmo procedimento para as 3 amostras (A, B e controle).

A catalise via úmida foi feita em um béquer de 500 mL, neste béquer foi adicionado 25 gramas de amostra previamente seca a 105°C, na sequência se adicionou 500 mL da solução de nitrato de níquel II, e se manteu em agitação vigorosa por 24 horas com o auxílio de um agitador magnético (Marca IntLab, modelo HX100). Após as 24 horas de agitação se levou o béquer contendo a mistura (amostra e solução de níquel), para um forno (Marca Avanco, modelo F2500) a 350°C por aproximadamente 3 horas ou até que todo o conteúdo do béquer esteja na cor cinza/preta. Após a secagem se aguarda a mistura se resfriar em dissecador e na sequência de pesa 30 gramas da mistura juntamente com 30 grama de areia de quartzo 40/50 mesh, em seguida se realiza a moagem da mistura com a areia no moinho de anéis.

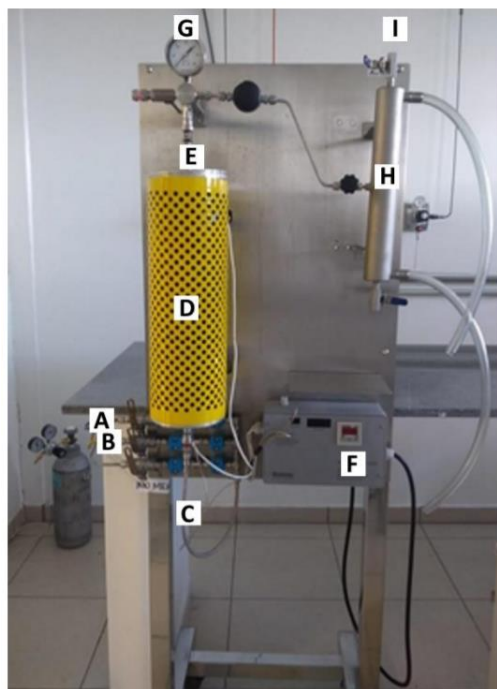
4.3 Reação de redução com H₂ em reator tubular de leito fixo

Para a reação de redução do gesso foi utilizado um reator do tipo *Plug Flow Reactor* (PFR). O sistema reacional é mostrado na Figura 8. A Figura 9 mostra o reator e seus componentes internos, usados na montagem do leito, bem como sistema de encaixe do reator no forno, e localização do termopar.

O reator tem dimensões internas de 370 mm de comprimento e diâmetro de 9 mm é confeccionado de aço inox 316 sem costura (Figura 9 A), e o aquecimento é realizado por um forno de quartzo com temperatura máxima de operação de 550°C (Figura 9 E). O gás hidrogênio utilizado na reação foi de pureza 99,9%.

A montagem do leito foi realizada com o auxílio de o-ringes de cobre e duas telas de vedação (Figura 9 B), a ordem de acoplamento foi: Primeiro um o-ring de cobre em seguida a tela de vedação mais fina, na sequência a tela grossa e por fim o último o-ring. O procedimento se repetiu nas duas pontas do reator (Figura 9 A), o leito de partículas se acomodou no meio do reator. Após o procedimento de vedação do reator é montado o sistema conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Aparato do sistema reacional



Fonte: Miller (2021).

Onde:

A – Alimentação de CO₂;

B – Alimentação de H₂;

C – Alimentação de reagentes para o interior do leito catalítico;

D – Estrutura metálica para proteção do forno;

E – Tubo de aço inoxidável 316 de ¼

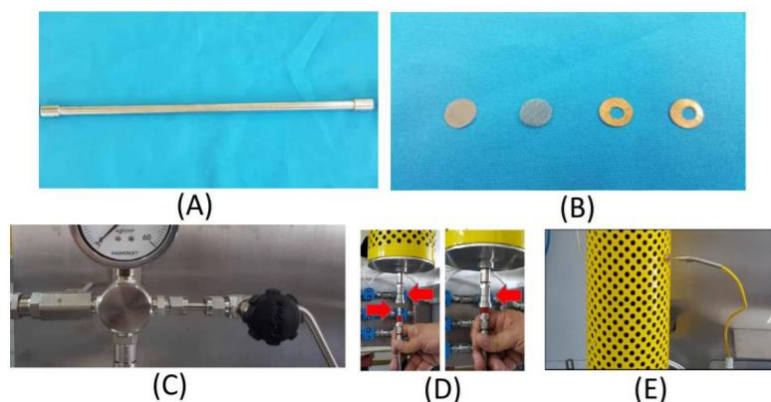
F – Controlador de temperatura on/off com resfriamento natural;

G – Manômetro;

H – Condensador;

I – Válvula de saída de gás;

Figura 9 - Reator PFR



Fonte: Miller (2021).

A – Tubo de aço inoxidável 316 de $\frac{1}{4}$;

B – Conjunto de vedação do leito;

C – Manômetro e válvula do tipo agulha;

D – Engate de entrada de gases no reator;

E – Sistema de aquecimento e termopar de controle de temperatura do leito;

Para a realização do processo reacional, primeiramente se acomodou no reator (Figura 9A), com o auxílio do conjunto de vedação (Figura 9B) aproximadamente 10 gramas de amostra previamente preparada conforme descrito no item 4.2, após o fechamento do reator dos dois lados com o auxílio do conjunto de vedação se inseriu o mesmo no interior do forno de quartzo (Figura 8 D), se realizou o teste de estanqueidade no reator com gás nitrogênio e foi comprovado a estanqueidade, após iniciou-se a passagem do gás hidrogênio a uma pressão da linha de 86,1 kPa e se constou o fluxo com o auxílio de um fluxímetro de bolhas, constado o fluxo constante de hidrogênio, foi iniciado o aquecimento a uma velocidade de 50°C a cada 10 minutos a até 550°C, se manteve a temperatura do leito em 550°C e a passagem de hidrogênio por 80 minutos, após os 80 minutos se desligou o sistema de aquecimento e se manteve o fluxo de hidrogênio a até que a temperatura atingisse 50°C, isto levou aproximadamente 2 horas e 30 minutos, na sequencia se interrompeu o fluxo de hidrogênio e se abriu o reator para remoção do leito.

4.4 Estimativa de Grau de conversão reacional

A quantificação de SO_3 no produto foi feita da mesma forma descrita no item 4.1, a única diferença é que antes de serem aplicados os procedimentos para a determinação de sulfato anídrico,

a amostra foi lavada diversas vezes até o odor característico de sulfeto de hidrogênio desaparecer com solução de ácido clorídrico a 10% v/v com a finalidade de se remover todo o sulfeto de cálcio formado. Na equação 2 é mostrado o cálculo para a determinação do Grau de conversão da reação de redução.

$$\text{Rendimento} = \frac{[SO_3]_I - [SO_3]_F}{[SO_3]_I} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$[SO_3]_F$, é a concentração mássica de SO_3 encontrada no produto;

$[SO_3]_I$, é a concentração mássica de SO_3 encontrada na matéria prima.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados obtidos pelo estudo e discutidos comparando com a literatura. Dentre os resultados de interesse estão os teores disponíveis de sulfato contidos nas matérias-primas, validação qualitativa do produto reacional e estimativa do Grau de conversão global da reação.

5.1 Teores de SO_3 nas matérias-primas

No presente estudo foi abordado três tipos de matérias primas, uma com caráter de controle com o maior teor de sulfato, e outras duas, originárias de resíduos industriais. Para a determinação dos teores de sulfatos em cada matéria prima se seguiu os procedimentos listados na seção 4.1. Na Tabela 3 é mostrada a concentração de sulfato, em percentual mássico e em base seca, de cada um dos materiais.

Tabela 3 - Teores médios de SO_3 nas matérias-primas

Matérias-primas	SO_3 (% b.s.)
Controle (Gesso comercial)	50,32 ± 0,51
A (Processo Semi-Seco)	10,44 ± 0,23
B (Processo Seco)	26,31 ± 0,17

Fonte: Autor, 2021.

Observando-se os teores encontrados em cada matéria-prima pode-se constatar que, apesar do processo de dessulfurização semi-seco ser mais eficiente que o processo seco, o teor de sulfatos, no resíduo, não refletiu essa eficiência. Este fato pode estar atrelado a uma escolha na operação a qual se prioriza a eficiência do processo, pois quanto maior for o teor de sulfato absorvido pelo agente de dessulfurização menor será a eficiência do leito remanescente por conta da saturação do leito (VASCONCELLOS, 2019). Logo pode-se inferir que a termoeletrica A tem limites de sulfatos para troca do leito menores do que B, isto pode gerar um custo adicional a longo prazo, uma vez que é possível se elevar o teor absorvido de sulfato no agente de dessulfurização. (CAMÕES, CARDOSO, *et al.*, 2012) Isso concorda com a literatura, que reporta que o teor de sulfatos em

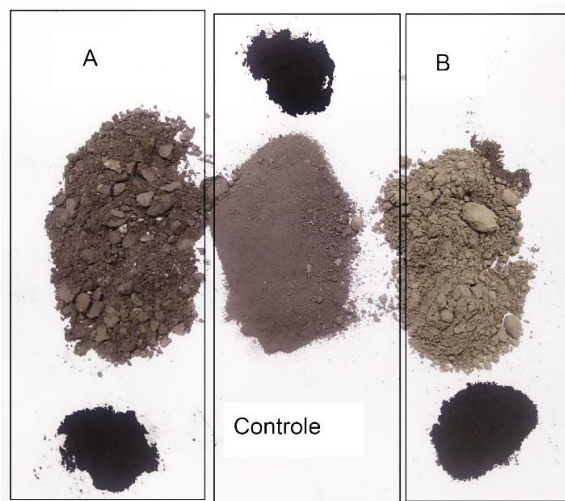
resíduos oriundos de processos de dessulfurização pode variar muito, pois a saturação do leito é um parâmetro operacional, registrando uma variação de 5% a 50%, em quilograma de sulfato por quilograma de resíduo seco, sendo que o limite teórico máximo é de 58% de sulfato, formado a partir de óxido de cálcio (BARBOSA, FERRAZ e SANTOS, 2014).

5.2 Análises qualitativa do produto reacional

Após o procedimento reacional, descrito na seção 4.3, foram avaliados os produtos formados a partir das matérias-primas utilizadas. A primeira avaliação se deu de forma qualitativa, a qual se limitou na observação de alteração de coloração e odor do material quando exposto a ácido clorídrico. De acordo com Vogel (1981), o odor característico de “ovos podres” é algo comum a maioria dos sulfetos quando exposto a soluções ácidas. Isto ocorre, pois o hidrogênio ionizado reage com o sulfeto presente na amostra formando sulfeto de hidrogênio, que por sua vez é o composto responsável pelo odor característico.

Pode-se observar o odor característico em todos os produtos gerados, porém com maior intensidade no material de controle (Gesso Comercial). Isso é explicado pela origem do material, que tem mais elevado teor de sulfato anídrico quando comparado aos resíduos A e B. No caso destes, não se notou diferença quanto a intensidade do odor característico. No aspecto de coloração dos leitos, todos apresentaram a mesma coloração ao final da reação. A Figura 8 mostra o aspecto inicial e final dos produtos.

Figura 10 - Aspecto visual dos produtos



Fonte: Acervo pessoal (2021).

5.3 Grau de conversão dos produtos

Para se quantificar a reação de hidrogenação, foram seguidos os procedimentos listados na seção 4.4. O grau de conversão de sulfato em sulfeto, x , foi realizada medindo o teor de sulfato antes e após a reação. Na Tabela 4 é mostrado o percentual convertido para cada uma das matérias primas.

Tabela 4 - Grau de conversão por material

Materiais primas	x (%)
Controle (Gesso comercial)	4,53 ± 0,25
A (Processo Semi-Secos)	3,23 ± 0,13
B (Processo Seco)	3,79 ± 0,07

Fonte: Autor, 2021.

O Grau de conversão da reação foi baixo se comparado com o artigo de Kim e Sohn (2002) que obteve valores superiores a 95%. Este fato pode ser explicado devido a limitação de temperatura, pois o sistema reacional tem a temperatura máxima de 550°C, sendo que a reação feita por Kim e Sohn foi na temperatura de 849,85°C e, segundo a Lei de Arrhenius a velocidade da reação varia exponencialmente com a temperatura, logo um tempo maior de reação poderia gerar mais conversão. Na Figura 4 é mostrada a curva da cinética da reação em diversas temperaturas fixando-se a pressão de hidrogênio em 86,1 kPa e na Figura 5 é apresentada a cinética a uma temperatura constante se variando as pressões de hidrogênio. Contudo para melhores resultados se faz necessário melhoria do modulo PFR do Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) do campus Bagé, uma vez que não foi possível a exploração nas mesmas condições proposta (temperatura reacional), tal limitação limitou muito a taxa de conversão dos compostos, uma vez que o maior valor encontrado foi no produto de controle (4,53%).

Observando-se as curvas apresentadas por Kim e Sohn (2002), pode-se perceber que a conversão sofre maior influência da temperatura (Figura 4) do que com a concentração de hidrogênio (Figura 5). Portanto, pode-se afirmar que o Grau de conversão reacional foi afetado diretamente por essa condição.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A quantificação de sulfatos disponível nas matérias primas por metodologia via úmida foi realizada e possibilitou a estimativa de grau de conversão. A reação de redução foi realizada com algumas adaptações conforme descrito na seção 4.3. A estimativa do grau de conversão foi realizada conforme a seção 4.4. Após a quantificação reacional do produto formado pela reação de redução com hidrogênio, pode-se inferir que, apesar do baixo valor de conversão de sulfato para sulfeto com valores de 4,53%, 3,23% e 3,79% respectivamente para as amostras de Controle, A e B, é sim possível a conversão de sulfatos para sulfetos por meio da metodologia proposta por Kim e Sohn (2002).

Outra conclusão que se pode inferir com o estudo é que atualmente a usina “A”, pelo resultado apresentado na quantificação de sulfato anídrico presente na matéria prima “A”, não está se aproximando da saturação do leito se comparado com a usina “B”, tal fato pode gerar gastos a mais na operação de dessulfurização, uma vez que não se aproveitou um percentual maior do leito.

Como proposta de continuidade se recomenda:

- Realizar a reação de hidrogenação em temperaturas mais elevadas, visando aumentar a conversão de sulfatos.
- Testar o leito de sulfato de cálcio como agente dessulfurizador, com a finalidade de se extrair enxofre elementar diretamente da fonte emissora seguindo a rota proposta por Kim e Song (2002) R₅ e R₇.
- Testar a hipótese proposta por Kim e Sohn (2002) do processo cíclico do enxofre a partir do produto sulfato de cálcio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. Brasília, p. 119-126. 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da Energia Elétrica no Brasil, 3ªEd.** Agência Nacional de Energia Elétrica. Brasília. 2007.
- AGROLINK. Preços dos fertilizantes fosfatados caíram nesse começo de ano. **Agrolink**, 2009. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/noticias/precos-dos-fertilizantes-fosfatados-cairam-nesse-comeco-de-ano_83333.html>. Acesso em: 18 Nov. 2019.
- ALVES, F. Mesmo com novos projetos dependência externa persiste. **Brasil Mineral**, Brasília, v. 378, p. 6-8, Jan. 2018. Disponível em: <<https://www.brasilmineral.com.br/revista/378/>>.
- ANDRADE, J. E. P. D. et al. **A INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES**. BNDES - O banco nacional do desenvolvimento. Brasília, p. 16. 1995.
- ARAUJO, J. L. et al. Enxofre elementar ou sulfato de cálcio. **Pesquisa Agropecuária**, Goiânia, v. 45, n. 4, p. 388-396, Dez. 2015. ISSN e-ISSN 1983-4063. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pat/v45n4/1517-6398-pat-45-04-0388.pdf>>. Acesso em: 25 Nov. 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **O Desempenho da Indústria Química Brasileira**. ABIQUIM- Associação Brasileira da Indústria Química. São Paulo, p. 20. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 16:2012: Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico**. Rio de Janeiro. 2012.
- BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, p. 501-508, Dezembro 2014. ISSN ISSN: 1678-4553.
- BEER, M. D. et al. Conversion of calcium sulphide to calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2373-2381, Nov. 2014.
- BELLUZZO, L. G. D. M.; FRISCHTAK, C. R.; LAPLANE, M. **Produção de Commodities e Desenvolvimento Econômico**. UNICAMP. Instituto de Economia. Campinas, p. 126. 2014. (ISBN/ISSN: 978-85-86215-78-0).
- CAMÕES, A. et al. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS À BASE DE GESSO FGD. **Mecânica experimental**, Lisboa, v. 20, p. 79-88, 2012. ISSN ISSN 1646-7078.
- COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. JAZIDA DE CANDIOTA. **CRMRS- Companhia Riograndense de Mineração**, 2019. Disponível em: <http://www2.crm.rs.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php?secao=carvao>. Acesso em: 06 Outubro 2019.

COSTA, L. M. D.; SILVA, M. F. D. O. E. **A indústria química e o setor de fertilizantes**. BNDES- O banco nacional do desenvolvimento. Rio de Janeiro, p. 50. 2012.

CRANFOS SOLUÇÕES AMBIENTAIS. Equipamentos. **Cranfos Soluções Ambientais**, 2016. Disponível em: <<https://cranfos.com.br/equipamentos/dessulfurizacao/sistema-seco.html>>. Acesso em: 10 Nov. 2019.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília. 2010.

FALLAVENA, V. L. V. **DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL POR TRATAMENTO TÉRMICO E DOS TEORES DE FORMAS DE ENXOFRE POR PEROXIDAÇÃO DO CARVÃO BRASILEIRO**. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS. Porto Alegre. 2011.

FERTILIZANTES HERINGER. Mercado Brasileiro de Fertilizantes. **Fertilizantes Heringer**, 2019. Disponível em: <http://www.heringer.com.br/heringer/web/conteudo_pti.asp?idioma=0&tipo=29504&>. Acesso em: 25 nov. 2019.

IEMA - INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE. **GERAÇÃO TERMOELÉTRICA E EMISSÕES ATMOSFÉRICAS: POLUENTES E SISTEMAS DE CONTROLE**. São Paulo. 2016.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **CONDICIONANTES INSTITUCIONAIS À EXECUÇÃO DO INVESTIMENTO EM INFRAESTRUTURA NO BRASIL: CASO DA UTE CANDIOTA – FASE III**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Rio de Janeiro , p. 40. 2017.

KIM, B.-S.; SOHN, H. Y. A Novel Cyclic Reaction System Involving CaS and CaSO₄ for Converting Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur without Generating Secondary Pollutants. 3. Kinetics of the Hydrogen Reduction of the Calcium Sulfate Powder to Calcium Sulfide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 41, n. 13, p. 3092-3096, Maio 2002. Acesso em: 15 Nov. 2019.

KULAIF, Y. **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. Brasília , p. 44. 2009.

MA, L. et al. Reaction mechanism and influence factors analysis for calcium sulfide generation in the process of phosphogypsum decomposition. **Thermochimica Acta**, Washington, v. 526, n. 1-2, p. 163-168, Nov. 2011. Acesso em: 12 Out. 2019.

MARQUES, H. C. Eficiência Energética e Cuidados Ambientais em Empreendimentos a Carvão - a experiência da UTE CANDIOTA III - 350 MW. **Carvão Mineral**, 2012. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/arquivos/Hermes_Ceratti.pdf>. Acesso em: 17 Nov. 2019.

MASSANEIRO, J. **Remoção de compostos sulfurados a partir de syngas obtido por hidrogaseificação do carvão mineral**. Universidade Federal do Pampa. Bagé, p. 74. 2019.

MILLER, I. D. **SINTESE DO CATALISADOR DE Ni/Al₂O₃ PARA METANAÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA. Bagé. 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Energia 2030**. Ministério de Minas e Energia. Brasília. 2007.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia ; colaboração Empresa de Pesquisa Energética**. Ministério de Minas e Energia. Brasília, p. 146. 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. A ONU e a alimentação. **Nações Unidas Brasil**, 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/alimentacao/>>. Acesso em: 07 Outubro 2019.

SAAB, A. A.; PAULA, R. D. A. O mercado de fertilizantes no Brasil Diagnósticos e propostas de políticas. **Revista de Política Agrícola**, Brasília, v. 2, n. 17, p. 5-24, Junho 2017. Disponível em: <<https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/404/355>>. Acesso em: 14 Outubro 2019.

SAATH, K. C. D. O.; FACHINELLO, A. L. Crescimento da demanda mundial de alimentos e. **Revista de Economia e Sociologia Rural restrições do fator terra no Brasil**, Brasília, v. 56, n. 2, p. 195-212, Junho 2018. ISSN 0103-2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032018000200195&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 05 Outubro 2019.

SÁNCHEZ, A. D.; CARRILLO; PEDROZA., F. R. Coals Desulfurization in Oxidative Acid Media Using Hydrogen Peroxide and Ozone: A Kinetic and Statistical Approach. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3703-3710, Março 2009. ISSN DOI: 10.1021 / ef900253g.

STATISTA. Global sulfur production by country 2018. **Statista**, 2018. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1031181/sulfur-production-globally-by-country/>>. Acesso em: 17 Nov. 2019.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS. **MATERIALS FLOW OF SULFUR**. United States Geological Survey- USGS. Reston, p. 56. 2002.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY- USGS. Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States. **National Minerals Information Center**, 2016. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/historical-statistics-mineral-and-material-commodities-united-states#sulfur>>. Acesso em: 18 Nov. 2019.

VASCONCELLOS, I. F. D. **Análise da capacidade de dessulfuração de gusa líquido de misturas contendo resíduos do sistema de despoejamento proveniente da produção de alumínio primário (processo Hall-Heroult)**. ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Paulo. 2019.

VOLGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre, v. 5, 1981.

WORLD COAL ASSOCIATION. Where Coal Found. **World Coal Association**, 2019. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal-facts/what-is-coal-where-is-it-found/>>. Acesso em: 19 Setembro 2021.