

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO - CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS - EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA - PPGENQ**

JOÃO VITOR VIEIRA RONCONI

**ESTUDO DA CALCINAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE
CARVÃO PARA APLICAÇÃO COMO POZOLANA**

**FLORIANÓPOLIS
2017**

JOÃO VITOR VIEIRA RONCONI

**ESTUDO DA CALCINAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE
CARVÃO PARA APLICAÇÃO COMO POZOLANA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**FLORIANÓPOLIS
2017**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Ronconi, João Vitor Vieira

Estudo da Calcinação de Rejeito de Mineração de Carvão para Aplicação como Pozolana / João Vitor Vieira Ronconi ; Orientador, Humberto Jorge José ; Coorientador, Michael Peterson. – Florianópolis, SC, 2017.

64 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. carvão mineral. 3. valorização de rejeito. 4. termogravimetria. 5. leito fluidizado. I. José, Humberto Jorge. II. Peterson, Michael. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Estudo da calcinação de rejeito de mineração de carvão para
aplicação como pozolana**

Por

João Vitor Vieira Ronconi

Esta dissertação foi julgada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientador

Prof^ª. Dr^ª. Cíntia Soares.
Coordenadora

Banca examinadora:

Prof. Dr. Agenor de Noni Jr.

Prof^ª. Dr^ª. Débora de Oliveira

Dr^ª. Suélen Maria de Amorim

Florianópolis, 14 de Dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Pai Celestial, o Grande Arquiteto Do Universo que iluminou meu caminho ao longo deste trabalho e de toda a vida.

Ao meu orientador, o professor Dr. Humberto Jorge José, pela atenção e disponibilidade ao me acolher como orientando. Obrigado pelos valiosos conhecimentos passados ao longo deste trabalho e do curso, e pelo constante incentivo ao desenvolvimento desta dissertação.

Ao solícito professor, coorientador e amigo Dr. Michael Peterson pelas fundamentais contribuições ao trabalho e pela infinita paciência para ensinar.

A toda a equipe do Laboratório de Valorização de Rejeitos, em especial ao amigo MSc. Fábio Elyseu, pelo auxílio e execução de inúmeras análises.

Ao Instituto de Engenharia e Tecnologia do Iparque e também a Universidade do Extremo Sul Catarinense, pela infraestrutura disponibilizada. À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por me acolher como aluno.

“O mistério gera curiosidade e a curiosidade é a base do desejo humano de compreender.”

Neil Armstrong

RESUMO

A valorização de rejeitos consiste na aplicação de conhecimentos de engenharia para agregação de valor a subprodutos industriais que, de outra maneira, seriam descartados. O rejeito gerado no beneficiamento de carvão causa elevado impacto ambiental e, neste trabalho, foi estudada a transformação do mesmo em pozolana. O rejeito foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas e químicas. A análise termogravimétrica foi realizada visando compreender o comportamento térmico durante o processo de oxidação. Ensaio em combustor de leito fluidizado em escala de bancada foram efetuados para avaliar a dinâmica de combustão deste material, bem como determinar a performance da calcinação em regime de fluidização. O rejeito, após calcinação, apresentou resultados de índice de atividade pozolânica de 6%, para um concreto com 25% de substituição, indicando grande aplicabilidade desta pozolana como insumo para a indústria do cimento. O poder calorífico medido para o rejeito foi de 756 kcal/kg.

Palavras-chave: carvão mineral; valorização de rejeito; termogravimetria; leito fluidizado; pozolana.

ABSTRACT

Waste valorization means applying engineering knowledge for enhancing the value of industrial by-products that, otherwise, would have been discarded. The ROM coal processing waste causes high environmental impact and, in this work, its transformation into pozzolan was studied. The waste had its physical and chemical properties characterized. The thermogravimetric analysis was performed aiming to better understand the thermal behaviour during the oxidation process. Bench scale fluidized bed combustor essays were conducted for combustion dynamics evaluation of this material, as well as determining its fluidized calcination performance. The waste, after calcination, presented pozzolanic activity index results of 6%, for a concrete with 25% substitution, pointing out this pozzolan's great applicability as a cement industry input. The calorific power for the residue was measured at 756 kcal/kg.

Keywords: coal; waste value addition; thermogravimetry; fluidized bed; pozzolan.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Carvão mineral da camada Barro Branco.....	25
Figura 2 - Produção de carvão para os anos de 1990 a 2016.....	26
Figura 3 - Rejeito de beneficiamento de carvão sul catarinense.	29
Figura 4 - Depósito de rejeito piritoso de carvão em Treviso - SC	30
Figura 5 - Representação de uma fornalha de leito fluidizado para queima de carvão mineral.	35
Figura 6 - Sistema de análise térmica e espectrofotômetro de infravermelho.....	39
Figura 7 - Forno de leito fluidizado de bancada (FFL) utilizado.	40
Figura 8 - Sistema de alimentação do FFL.....	41
Figura 9 - Esquema do forno de leito fluidizado de bancada.	43
Figura 10 - Difratoograma do rejeito.	47
Figura 11 - Difratoograma para a pozolana.....	48
Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	49
Figura 14 - Curva termogravimétrica para o rejeito.	50
Figura 15 - Curva termogravimétrica para a pozolana obtida.	51
Figura 16 - Curvas obtidas pela técnica de DSC, para o rejeito.	51
Figura 13 - Espectro tridimensional de infravermelho dos gases gerados durante combustão.....	53
Figura 17 - Temperaturas do forno longo do experimento.....	54
Figura 18 - Corpos de prova rompidos, após teste.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição petrológica de rejeito de carvão mineral.....	27
Tabela 2 - Massas para moldagem dos corpos de prova.	44
Tabela 3 - Composição e características físico-químicas obtidas para o rejeito avaliado, antes e após calcinação.	45
Tabela 4 - Identificação das bandas de absorção observadas para o espectro de FT-IR obtido.....	53
Tabela 5 - Balanço de massa e energia para o experimento em leito fluidizado.....	55
Tabela 6 - Resultados de resistência à compressão aos 7 e aos 21 dias	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCM	Associação Brasileira do Carvão Mineral
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CP-II-F32	Cimento Portland composto com filler
DRX	Difração de raios-x
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential thermal analysis
FFL	Forno de leito fluidizado de bancada
FRX	Fluorescência de raios-x
FT-IR	Ínfra Vermelho com transformada de Fourier
IAP	Índice de atividade pozolânica
ICC	Indústria Carboquímica Catarinense
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia da UNESC
IHM	Interface humano-máquina
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NBR	Norma brasileira
P/P0	Pressão relativa
PCS	Poder calorífico superior
pH	Potencial hidrogeniônico
ROM	Run-of-mine
SOx	Óxidos de enxofre
TG	Termogravimetria
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivo Geral	24
1.2 Objetivos específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Carvão Mineral	25
2.2 O rejeito gerado no beneficiamento de carvão mineral	27
2.3 Materiais pozolânicos e a utilização de rejeitos de carvão mineral na construção civil	31
2.4 Análises térmicas e de espectroscopia de infravermelho	33
2.5 Cinética do núcleo não-reagido	34
2.6 Combustores e calcinadores de leito fluidizado	34
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
3.1 Coleta e origem das amostras	37
3.2 Composição química por fluorescência de raios x	37
3.3 Análise imediata	37
3.4 Medidas de poder calorífico superior (PCS)	38
3.5 Análise cristalográfica por difração de raios x	38
3.6 Análise de área superficial e volume de poros pelo método B.E.T.	38
3.7 Análise elementar	38
3.8 Análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia de infravermelho e análise de DSC	39
3.9 Ensaio em forno de leito fluidizado em escala de bancada	40
3.10 Testes de resistência à compressão	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Composição e características físico-químicas	45
4.2 Cristalografia por difração de raios-x	46
O difratograma ilustrado na figura 10 ilustra a intensidade para os principais picos observados para o rejeito. As letras Q, K, I e P indicam os picos característicos das fases quartzo, caulinita, illita e pirita, respectivamente:	46
4.3 Área superficial e volume de poros	48
4.4 Estudos térmicos	50
4.5 Composição dos gases por infravermelho	52
4.6 Calcinação em leito fluidizado em escala de bancada	54
4.7 Resistência à compressão	56
5. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

A atividade de mineração de carvão proporciona geração de empregos e renda para região onde está instalada. Além de incremento na arrecadação de impostos, na disponibilidade de serviços e bens, também ocorre relativa melhora na qualidade de vida local. No entanto, se não observadas práticas corretas de manejo de rejeitos, as ações deste segmento da indústria podem ocasionar consideráveis alterações ambientais. Isso ocorreu extensivamente na região da cidade de Criciúma, no estado de Santa Catarina (SC) (COSTA, 2000; ZILLI, 2002). Estes rejeitos, gerados durante o beneficiamento do carvão, são o objeto de estudo deste trabalho.

Considerando o grande volume de rejeitos gerado pela exploração do carvão mineral, a observância de boas práticas no manejo de rejeitos é requisito para que seja possível a manutenção e ampliação de mercado deste segmento, que atualmente encontra-se estagnado. A diversificação de produtos obtida por meio da valorização de rejeitos, além de gerar fluxo de caixa, viabiliza projetos de elevado impacto ambiental.

Para o carvão, a valorização de rejeitos agrega valor à materiais residuais que, de outra maneira, seriam descartados e ampliariam o já exagerado passivo ambiental existente na região (COSTA, 2000). Diante desta situação, o Projeto Pozolana, desenvolvido pela Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) em conjunto com a empresa Maracajá Mineração S.A. e financiado pelo Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social, objetivou o desenvolvimento de uma tecnologia de beneficiamento térmico destes rejeitos, para aplicação como material pozolânico. O referido processamento consiste na moagem e calcinação do material em forno leito fluidizado.

O desenvolvimento desta tecnologia de processamento de rejeito é de considerável interesse econômico, visto o enorme passivo ambiental gerado pela atividade de mineração de carvão, presente até hoje por toda a região sul-catarinense (COSTA, 2000). É proposta aqui uma alternativa com vantagens econômicas, aliando a mitigação de impacto ambiental à obtenção de lucros sociais e econômicos.

Este rejeito, após calcinado, adquire caráter pozolânico, apresentando características típicas de pozolanas, que são materiais que podem ser aplicados como substitutos parciais ao clínquer, aprimorando a qualidade do concreto obtido e reduzindo custos. Adicionalmente, existe matéria carbonosa residual encrustada neste rejeito, conferindo poder calorífico ao mesmo (ZILLI, 2002). Portanto, além do interesse do emprego deste rejeito como material pozolânico para cimentos, concretos

e correlatos, existe também a perspectiva de economia de energia em processo, aproveitando o residual energético presente no material. Para tal, um forno de leito fluidizado foi escolhido como combustor/calcinador do rejeito, em virtude da elevada tolerância e eficiência destes aparelhos, especialmente para combustíveis de baixo poder calorífico.

Para avaliar o desempenho do processamento mineral desenvolvido, da pozolana obtida a partir rejeito processado e para viabilizar estudos para operações de maior porte, faz-se necessário o estudo do processo de combustão/calцинаção em escala de bancada e avaliação do desempenho pozolânico, medida através da resistência à compressão observada para corpos de prova preparados com adição de pozolana.

1.1 Objetivo Geral

Obter pozolana a partir de rejeito do processo de beneficiamento do carvão mineral, por meio de combustão em leito fluidizado.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar, por diferentes métodos, a composição e características físico-químicas do rejeito estudado;
- Determinar, por meio de calorimetria de varredura diferencial, os eventos energéticos envolvidos no processo;
- Determinar a composição dos gases gerados na combustão, a partir da análise termogravimétrica acoplada ao espectrofotômetro de infra vermelho;
- Realizar ensaios de calcinação do rejeito de carvão mineral em forno de leito fluidizado;
- Avaliar o desempenho pozolânico do material obtido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São revisados neste capítulo o carvão mineral e sua exploração no estado de Santa Catarina. Está presente também um resumo do uso de materiais pozolânicos em aprimoramento de cimentos e concretos, bem como técnicas de caracterização empregadas no estudo e aspectos gerais sobre combustores de leito fluidizado.

2.1 Carvão Mineral

O carvão mineral (Figura 1) é uma rocha sedimentar combustível, originária de matéria orgânica vegetal, depositada em bacias sedimentares. A ausência de contato com ar atmosférico, aliada à pressão, temperatura e longos intervalos de tempo aos quais estes sedimentos são submetidos, concentra carbono nos restos vegetais por meio da perda de hidrogênio e nitrogênio das matrizes orgânicas. A este processo denomina-se carbonificação.

Respeitados determinados limites, quanto maior o tempo, pressão e temperatura destes processos, maior o *rank*, ou grau de carbonificação. Em ordem crescente deste grau, as formas que o carvão mineral está presente na natureza são: turfa, linhito, hulha e antracito. Apesar de ter em seu nome a palavra “mineral”, não é constituído exclusivamente de matéria inorgânica e não possui predominância de estruturas cristalinas em sua composição não sendo, portanto, um mineral no sentido técnico (WILLIAMS, 2000). Além desta fração carbonosa, o carvão também apresenta em sua composição frações inertes, comumente chamadas de cinzas. O *rank* de um carvão, seu percentual de cinzas residuais e sua composição orgânica determinam o uso final mais adequado para o combustível (WILLIAMS, 2000). O carvão *run-of-mine*, ou ROM (como é chamada a mistura mineral que sai da mina para o lavador) da camada Barro Branco possui 59,6% de cinzas, 3,8% de enxofre, 16,5% de material volátil e apenas 23,9% de carbono fixo, caracterizando-se como um carvão não indicado para fins energéticos (CUTRONEO *et al.*, 2014).

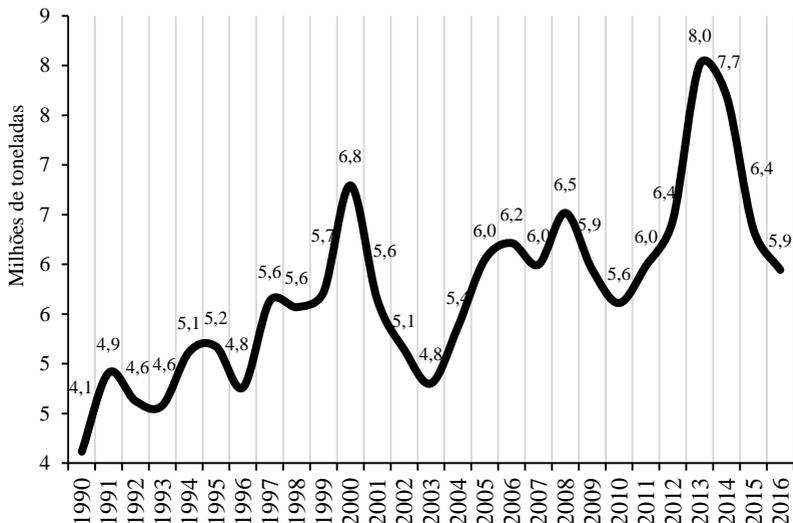
Figura 1 - Carvão mineral da camada Barro Branco.



Fonte: Fotografado pelo autor.

Atualmente, a produção nacional de carvão mineral é ditada pela necessidade energética do país e contratos de fornecimento para as termoeletricas. Historicamente, nos anos de ocorrência de fortes estiagens e abaixamento dos níveis dos reservatórios das hidroelétricas, a demanda de energia termoeletrica aumenta significativamente. O gráfico abaixo (Figura 2) ilustra a quantidade de carvão mineral produzida no Brasil nas últimas décadas, de acordo com a Associação Brasileira do Carvão Mineral, a ABCM:

Figura 2 - Produção de carvão para os anos de 1990 a 2016.



Fonte: Construído pelo autor a partir de dados divulgados pela ABCM (ABCM, 2017).

Segundo a Associação, os picos de produção em 2000 e 2013 são explicados por uma grande demanda de energia termoeletrica nestes anos, em função principalmente de abaixamentos nos níveis dos reservatórios das hidroelétricas, resultado de secas atípicas nas respectivas regiões, ocorridos nestes períodos (ABCM, 2017).

Para o carvão energético, o principal projeto futuro é a construção da Usina Termoeletrica de Santa Catarina. Dimensionada para gerar 300 MW de energia elétrica, a proposta da usina é queimar o carvão diretamente da mina e também rejeitos de atividades mineradoras anteriores, sem nenhum tipo de beneficiamento, fazendo uso de fornalhas próprias para tal (ABCM, 2017).

2.2 O rejeito gerado no beneficiamento de carvão mineral

As origens geológicas do carvão mineral em Santa Catarina datam de 450 milhões de anos atrás, quando iniciou a deposição de sedimentos durante o período carbonífero, se intensificando ao longo do período ordoviciano, que se situa entre 320 e 270 milhões de anos atrás. Florestas na forma de pantanais cobriam grandes planícies em forma de depressões na crosta terrestre. Alternavam-se períodos de ocupação por organismos orgânicos e períodos de morte e sedimentação dos mesmos, sendo encobertos por minerais, por submersão em água marítima. Estas camadas minerais, além de estarem presentes acima e abaixo do carvão, estão também na própria camada carbonífera, por intrusão e sedimentação alternada às deposições orgânicas.

O carvão bruto é beneficiado para separação destes minerais da fração rica em carbono fixo (SOARES, 2008), sendo predominantemente produzido na região sul catarinense o carvão energético com 4500 kcal/kg para o mercado termoelétrico. A composição deste material consiste de aluminossilicatos na forma de argilas litificadas, óxidos diversos e pirita (COSTA *et al.*, 2014). Estudos petrológicos anteriores (CUTRONEO *et al.*, 2014), elaborados com uma mistura de rejeitos de diversas plantas de beneficiamento sul-catarinenses, indicaram uma composição complexa, ilustrada na Tabela 1 :

Tabela 1: Composição petrológica de rejeito de carvão mineral.

Maceral/Mineral	Composição mássica(%)
Telinita	0,6
Collotelinita	4,8
Vitrodetrinita	3,0
Vitrinita total	8,4
Fusinita	1,0
Semifusinita	0,6
Inertinita total	1,6
Sporinita	0,8
Cutininita	0,2
Liptinita total	1,0
Silicato	62,0
Sulfeto	8,4
Quartzo	16,2
Minerais totais	87,2
Coque natural	1,8

Fonte: (CUTRONEO *et al.*, 2014).

Nos primórdios da atividade, ainda em época de Brasil-Império, a atividade mineradora era baseada no trabalho braçal, seguida de escolha manual do minério, esta última realizada majoritariamente por mulheres. O grau de mecanização foi aumentando gradativamente ao longo do século XX, assim como os volumes de carvão e rejeito produzidos (BELLOLI *et al.*, 2002). Hoje, a lavra de carvão é feita com o uso principalmente de mineradores contínuos, somente no subsolo, por ser um método de menor impacto ambiental, frente à mineração aberta.

Existe variação entre os processamentos de cada mina, principalmente por conta da natureza do minério: sua moabilidade, frações inertes presentes e percentuais de carbono fixo e pirita definem as condições de beneficiamento. Na bacia carbonífera sul-catarinense existem dez camadas geológicas de carvão. Destacam-se as duas de maior importância econômica: camada Barro Branco e camada Bonito. Os rejeitos originados destas camadas possuem características mineralógicas distintas, pois, como têm origens geológicas diferentes, demandam adequações próprias a cada um durante o beneficiamento (SOARES, 2008). Foi analisado neste trabalho o rejeito proveniente da camada Barro Branco.

Até 1990 o ROM era beneficiado no Lavador Central de Capivari de Baixo, de propriedade da Companhia Siderúrgica Nacional. Em maio do mesmo ano, com a desobrigação do uso de carvão nacional na siderurgia, a unidade foi desativada. O carvão pré-lavado deixou de ser beneficiado em Capivari de Baixo e entraram em cena os lavadores de boca de mina, operados pelas próprias mineradoras, para atender principalmente o mercado de carvão energético (ZILLI, 2002).

O minério oriundo da mina é beneficiado para enriquecimento da fração carbonosa na mistura mineral e conseqüente aumento do poder calorífico, tornando-o adequado para aplicação como combustível. O material residual resultante desta separação é uma mistura de diversas frações argilosas, nódulos de pirita, cristais de quartzo e intrusões de rochas magmáticas, além de carvão mineral residual, em menor quantidade (SOARES, 2008).

Por conta da formação geológica do minério na região, o rejeito compõe a maior parte do ROM extraído do subsolo. Daí a origem dos enormes e inúmeros depósitos hoje presentes próximos às minas antigas e em operação, muitos dos quais não foram corretamente construídos, o que piora a já delicada situação ambiental das áreas afetadas pela atividade (COSTA, 2000).

Os minerais incrustados constituem a maior parte tanto dos rejeitos do beneficiamento do mineral como das cinzas das fornalhas operadas com o mesmo. Em Santa Catarina, empregam-se estas cinzas leves (ou *fly ash*, coletadas em precipitadores eletrostáticos) e pesadas (*bottom ash*, que possuem certo teor de carvão incombusto) na indústria cimenteira e do concreto. São matérias primas que reduzem custo e melhoram o desempenho estrutural e mecânico de produtos baseados em concreto (CHERIAF *et al.*, 1999). Já estão postas no mercado diversas empresas neste segmento, que comercializam desde a própria cinza como diversos outros produtos com adição da mesma.

Apesar de existir mercado já consolidado para as cinzas de fornalhas, ainda não há aplicação adequada para os rejeitos resultantes do beneficiamento do carvão (Figura 3), que acabam formando os imensos depósitos hoje existentes nas regiões onde o mineral foi explorado, muitos dos quais ainda em operação.

Figura 3 - Rejeito de beneficiamento de carvão sul catarinense.



Fonte: Fotografado pelo autor. Rejeito originado no beneficiamento de minério oriundo da camada carbonífera “Barro Branco”.

Desta forma, o principal passivo ambiental gerado durante toda a história de exploração do carvão mineral foram montanhas de rejeitos (Figura 4) de lavagem e beneficiamento do carvão ROM. O carvão energético é separado da fração mineral incrustada ao mesmo, e esta é

descartada. Muitos dos depósitos deste material residual foram concebidos de maneira inadequada, afetando a hidrografia da região, principalmente em função da drenagem ácida formada durante as chuvas. A água lava os rejeitos ricos em enxofre, tem seu pH reduzido, e acaba por lixiviar todo tipo de contaminantes e levá-los para as vias hídricas. Cerca de dois terços da hidrografia da região sul de Santa Catarina está comprometido por conta destas práticas (SANTOS, 2008).

A unidade da ICC (Indústria Carboquímica Catarinense) de Criciúma, enquanto esteve em operação, fez uso parcial destes rejeitos. O material era lavado e a fração rica em enxofre era concentrada e enviada a Imbituba onde era processada para produção de fertilizantes. No entanto, para o material restante deste processamento não havia destino adequado, e acabou por ser acumulado em um depósito na divisa entre Criciúma e Forquilha, aos fundos da unidade. Apesar disso, em 1982, neste mesmo complexo da ICC foram realizados estudos preliminares para aproveitamento deste rejeito carbonoso, por meio de queima em forno de leito fixo, para obtenção de material pozolânico. Porém, em função das altas concentrações de gases nocivos na exaustão do equipamento e principalmente pelo desinteresse da empresa na pesquisa, o projeto foi abandonado (ZILLI, 2002).

Figura 4 - Depósito de rejeito piritoso de carvão em Treviso - SC



Fonte: Fotografado pelo autor.

2.3 Materiais pozolânicos e a utilização de rejeitos de carvão mineral na construção civil

O uso de rejeitos minerais termicamente modificados na construção civil é prática muito antiga. Indícios do uso de cinza de vulcões como aditivos estruturais datam de 3500 anos atrás, praticado particularmente pela civilização minoica, da ilha de Creta. A prática foi adotada pelos gregos e, posteriormente, pelos romanos, que a disseminaram por todo o mundo antigo em seus aquedutos e grandes edificações monolíticas (THEODORIDOU *et al.*, 2013). Com a invenção do cimento Portland, o uso de cimentos baseados nesta pozolana natural declinou gradualmente, sendo hoje o mercado dominado pela cinza de queimadores de carvão e pela escória de alto forno, sendo que esta última pode representar até 80% em massa da mistura cimentícia de alguns tipos de cimentos (SNELLINGS, 2012).

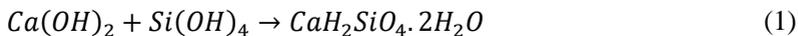
Além da construção civil, as cinzas resultantes da queima de carvão mineral para geração de energia já tem mercado para aplicação em geopolímeros, vidro, cerâmica e como insumo agrícola (BLISSETT e ROWSON, 2012). Existem também estudos para aplicações mais nobres, como zeólitas para tratamento de água (CARDOSO *et al.*, 2015).

Para fins de cimento e concreto para aplicação residencial e industrial, já existe uma cadeia produtiva e mercado bem consolidados para a cinza da queima de carvão mineral em Santa Catarina, fazendo uso tanto da *fly-ash* como da *bottom-ash*. Empresas de pré-moldados, telhas e outros segmentos similares incorporam este material como matéria prima em conjunto com cimento e aditivos.

Como a origem mineralógica desta cinza e do rejeito de carvão é a mesma, sugere-se que seu uso como pozolana é possível, visto a aplicação de *fly-ash* como tal. Estudos neste sentido concentram-se principalmente na China, que faz uso extensivo do carvão mineral como fonte de energia elétrica, sendo este a sua principal matriz energética. A aplicação em construção civil da ganga de carvão já é prática comum para os chineses, que fazem inclusive o aproveitamento da energia térmica resultante do processo de calcinação. (YUANYUAN *et al.*, 2015)

No Brasil, existem estudos sobre enriquecimento de pirita a partir do rejeito, para obtenção de sulfato ferroso (OLIVEIRA *et al.*, 2016) e sobre os impactos ambientais resultantes das práticas incorretas de manuseio deste rejeito (CIVEIRA *et al.*, 2016). No entanto, mesmo com extensa literatura publicada tratando sobre a análoga *fly ash* na construção civil, não existem trabalhos publicados avaliando a aplicação do rejeito de carvão sul-catarinense cimento e concreto.

Um material pozolânico é um material que reage com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) por meio de reação pozolânica, que ocorre em cimentos Portland quando da adição destes compostos na produção de concreto e demais subprodutos cimentícios. Em linhas gerais, um precursor inorgânico rico em sílica e alumina é convertido a um silicato ou aluminato de cálcio, que possui as propriedades cimentícias adequadas para aplicações estruturais. A atividade pozolânica é a medida da taxa de reação entre o composto pozolânico e hidróxido de cálcio, também conhecida como portlandita. A reação pozolânica, que ocorre dentro da matriz básica (pH 12) cimentícia, pode ser representada por meio da equação 1 (SNELLINGS, 2012):



O produto da reação é, portanto, o silicato cálcico hidratado. Havendo íons aluminato presentes na matriz pozolânica, uma reação análoga ocorre com os mesmos, formando aluminato cálcico hidratado como produto. O hidróxido de cálcio pode representar até 25% da mistura cimentícia, e o mesmo não contribui de forma alguma para a força e durabilidade do concreto. O consumo desse composto e geração dos subprodutos aluminato e silicato cálcico no concreto aumentam a resistência, densidade e diminuem (ou mesmo extinguem) a taxa de reação álcali-agregado, responsável por fissurações e perda das propriedades mecânicas das estruturas construídas (SNELLINGS, 2012). Portanto, um composto contendo caulinita em sua composição pode ser calcinado para amorfização desta fase e obtenção de metacaulinita, que tem atividade pozolânica (LIU *et al.*, 2017). A área superficial também tem influência no caráter pozolânico de um material, sendo que para um material pozolânico ela deve ser elevada, o que aumenta sua reatividade e caráter pozolânico (PAIVA *et al.*, 2017).

Pozolanas são compostos que podem tanto ser substitutos parciais do clínquer como também adições às misturas de concreto, sem que haja necessariamente uma remoção equivalente de cimento. Esta prática reduz a razão de água/cimento, o que também aprimora o desempenho do concreto obtido, além de reduzir custos. A ASTM descreve pozolanas como “materiais silicosos ou aluminosos, que por si apresentam pouco ou nenhum valor cimentício porém irão, finamente divididos e em presença de umidade, reagir quimicamente com hidróxido de cálcio em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentícias” (ASTM, 2017).

2.4 Análises térmicas e de espectroscopia de infravermelho

Sendo o beneficiamento de um produto feito por meio de processo térmico, sempre será necessária a elucidação dos principais processos de transformação química ocorridos durante sua combustão para o correto dimensionamento industrial. Para tal, a termogravimetria oferece a razão mássica em função da temperatura, à determinada velocidade de aquecimento. Fazendo uso de diferentes atmosferas, é possível ampliar a gama de resultados de uma mesma amostra, analisando a decomposição térmica em função do percentual de comburente disponível. A partir dos dados obtidos destas análises, é possível quantificar as diferentes espécies presentes no composto de interesse, usando análise diferencial dos dados (YUANYUAN *et al.*, 2015).

Dado que exista energia em forma de matéria combustível residual em determinado composto, a análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de infravermelho pode ser de grande valia para a avaliação do desempenho térmico do dito material, bem como para identificação dos compostos formados durante a queima (POLETTI *et al.*, 2012). Esta prática é adotada também estudos de cogeração a partir de lixo e rejeitos sanitários (FAN *et al.*, 2016). Estudos com rejeitos de carvão chinês elucidaram as propriedades de combustão deste material por meio desta técnica, identificando tanto compostos voláteis como gases gerados durante a combustão em atmosfera oxidante (DENG *et al.*, 2017).

A técnica de varredura diferencial de calorimetria ou *differential scanning calorimetry* (DSC) em inglês, é uma termoanálise baseada nas medidas de fluxo de calor entre uma amostra de interesse e um material de referência, sendo realizada por um calorímetro diferencial. É uma técnica usada principalmente para detecção e estudo de eventos energéticos endotérmicos ou exotérmicos, oriundos de diferentes transições físicas, de fase ou mesmo reações químicas onde exista transferência de energia (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Já existem estudos anteriores descrevendo o uso desta técnica para a avaliação de rejeito de carvão por pesquisadores chineses. No referido estudo, fazendo uso da técnica, os autores determinaram a temperatura de transição de caulinita para metacaulinita (que é de interesse pozolânico) como aproximadamente 500 °C, fazendo também o estudo cristalográfico por difração de raios x, de maneira complementar à técnica. Foi determinada também uma transição para mulita, uma fase cristalina sem qualquer atividade pozolânica, em 1000 °C. O estudo determinou também as perdas mássicas envolvidas na decomposição utilizando atmosferas distintas, diferenciando perdas por combustão (quando utilizado ar

sintético como atmosfera) em 11,4% e perdas por desidroxilação (medidas em atmosfera inerte) em 15,2% (CAO *et al.*, 2016).

É possível também validar métodos de medição de poder calorífico por meio de DSC, tendo sido realizado em estudos com carvão de baixa qualidade (LI *et al.*, 2016) e em atmosferas com baixo oxigênio (QI *et al.*, 2017).

2.5 Cinética do núcleo não-reagido

Um material poroso, que reage com uma componente gasosa, por vezes tem sua dinâmica de transformação química ditada pela cinética do núcleo não-reagido. Para a queima de carvão, ou mesmo de seus rejeitos, este modelo de reação descreve de maneira adequada os fenômenos de adsorção, difusão e reação envolvidos no processamento destes materiais (MAZUMDER, 2012).

No início da combustão a reação é rápida, pois a difusão não tem peso sobre a velocidade da reação. Ao longo da combustão do rejeito, uma camada de material calcinado forma-se no entorno do núcleo, que passa a ter sua velocidade de reação cada vez mais afetada por fatores difusivos, reduzindo a taxa de reação. Ao contrário da combustão de carvão, onde a camada de cinzas vai sendo removida ao longo da queima, para o rejeito o teor de cinzas é maior, e estas, em sua maioria, não são removidas por correntes gasosas, o que compromete a velocidade de reação (FOGLER, 2006).

2.6 Combustores e calcinadores de leito fluidizado

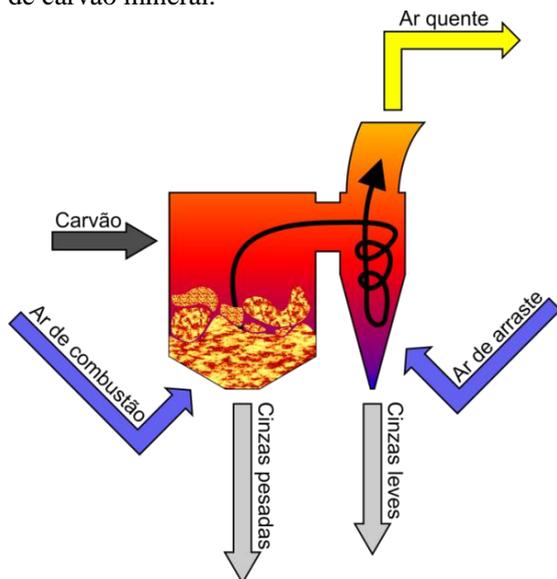
Este tipo de combustor funciona baseado na suspensão e combustão de combustíveis sólidos por fluxos gasosos provenientes da base. Algumas vantagens desta frente à tecnologias mais antigas são: a mistura turbulenta dos gases e dos sólidos, que permite que as reações químicas de combustão ocorram rapidamente; boa taxa de transferência de calor, em função da alta turbulência no interior do equipamento e a possibilidade de queima de materiais de difícil ignição, como coque de petróleo, biomassa, carvão antracito, carvão com alto teor de cinzas, rejeitos de mineração ou mesmo misturas entre estes (SAMANIEGO, 2011). Como neste trabalho foi escolhido um rejeito com relativo baixo poder calorífico, justifica-se a escolha desta tecnologia de combustão.

Para carvão mineral, a temperatura de queima destes equipamentos vai de 800 até 950 °C, o que garante geração reduzida de óxidos de nitrogênio, quando comparado com queimadores de carvão pulverizado,

que operam sempre acima de 1000 °C. O uso de calcário como componente do material de leito reduz as emissões de gases do tipo SOx, pela formação de sulfatos (MORAES, 2011).

Conforme ilustrado na Figura 5, as cinzas pesadas são removidas na parte de baixo do combustor, zona que apresenta formato cônico especialmente para este fim. O insuflamento de ar de combustão é feito também nesta região, por meio de diversos orifícios. A maior parte dos leitos fluidizados que queimam carvão mineral possui um par de ciclones logo após a saída dos gases de combustão. O intuito destes é separar as cinzas leves transportadas pneumaticamente pela corrente gasosa da fornalha. O ar de combustão, fornecido por um compressor centrífugo, provê oxigênio e fluidiza o leito. O modelo cinético do núcleo não reagido descreve de maneira adequada a maior parte dos processos de combustão realizados nestes aparelhos, incluso o descrito neste trabalho.

Figura 5 - Representação de uma fornalha de leito fluidizado para queima de carvão mineral.



Fonte: Elaborado pelo autor. Legenda: A seta preta indica o percurso dos gases no equipamento.

O interior destes equipamentos é revestido com material refratário, para redução de perdas térmicas nas paredes externas, garantindo o melhor desempenho térmico possível, com redução da irradiação de calor para o ambiente (SAMANIEGO, 2011).

Esta tipologia de combustor foi escolhida para este estudo e também para o projeto do qual ele deriva principalmente por existirem na região diversos fornecedores consolidados destes equipamentos, além de possibilitar o *retrofit* em equipamentos existentes, quando do *up-scale* para nível industrial. Não existem estudos publicados acerca da calcinação de rejeito de mineração de carvão sul-catarinense em leito fluidizado.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

São descritos aqui os detalhes técnicos, equipamentos e condições experimentais das diversas metodologias empregadas neste estudo. Os ensaios de difração de raios x, área superficial B.E.T., análise elementar, análises térmica e de infravermelho foram realizados nas dependências do IDT, pertencente à UNESC.

3.1 Coleta e origem das amostras

O rejeito, originado da camada geológica Barro Branco, foi obtido junto à empresa Rio Deserto, sendo coletado no beneficiamento de ROM da Mina 101, localizada em Içara - SC, às margens da BR-101. A amostra formou uma pilha de cerca de três metros de diâmetro e um metro e meio de altura. Para obter amostras representativas, uma metodologia de coleta em quarteamento foi adotada, dividindo grandes massas em pilhas menores, homogeneizando a cada redução, conforme preconizado na NBR 10007 (ABNT, 2004).

3.2 Composição química por fluorescência de raios x

O rejeito teve sua composição química avaliada por fluorescência de raios x (FRX) utilizando um espectrômetro Axios FAST SST-maX, da PANalytical. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, nas dependências da unidade do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial de Criciúma.

As amostras foram secas em estufa a 150 °C até massa constante. Após, foi efetuada moagem em moinho anelar e retorno à estufa para nova secagem. Após resfriamento em dessecador a amostra foi misturada com um composto fundente e fundida para conformação em formato de disco de vidro, para então ser analisada.

3.3 Análise imediata

Para todos os procedimentos descritos nesta seção, a amostra foi previamente moída até que fosse 100% passante em malha 60 *mesh*.

O percentual de cinzas determinado efetuando a combustão da amostra em mufla laboratorial, à 775 °C. A massa remanescente ao final do procedimento se traduziu no percentual de cinzas referente à amostra em questão. Os ensaios foram realizados no laboratório da mineradora Indústria Carbonífera Rio Deserto, localizado na cidade de Urussanga.

Para medição do percentual de compostos voláteis, a amostra foi aquecida a 950 °C, em ausência de oxigênio. A diferença percentual entre a massa inicial e remanescente ao fim do experimento é o índice de voláteis. O teor de carbono fixo foi determinado então matematicamente, de posse destes percentuais de voláteis e da quantidade de cinzas.

3.4 Medidas de poder calorífico superior (PCS)

O PCS foi determinado por meio da combustão da amostra previamente pesada em bomba calorimétrica da Labcontrol, modelo C-200, com oxigênio, em condições controladas e isoladas de temperatura, conforme descrito na norma ASTM D240 – 17. O calor de combustão foi calculado a partir da temperatura observada antes, durante e depois da reação de combustão, fazendo as devidas correções termoquímicas e de transferência de calor (ASTM, 2017).

3.5 Análise cristalográfica por difração de raios x

O rejeito foi analisado por DRX em um XRD-6000, da Shimadzu, usando cobre como fonte de radiação, em comprimento de onda de 1,54056 Å, operando a 25 kV de voltagem e 25 mA de corrente. O intervalo de inclinação analisado foi de 3° a 65°, com velocidade de 2° por minuto e resolução de 0,02°. Os resultados obtidos foram comparados a difratogramas padrão.

3.6 Análise de área superficial e volume de poros pelo método B.E.T.

O rejeito foi previamente moído até estar 100% passante em malha 200 *mesh* (0,075 mm). Uma alíquota de 100 mg foi colocada em célula de ensaio, para passar por um processo de desgasificação, à 200 °C sob vácuo de 0,1 mmHg. Após, a amostra foi posicionada na estação de análise e mergulhada em nitrogênio líquido durante todo o experimento, para fins de estabilidade térmica. A área e volume de poros foram medidos por meio da absorção/dessorção de gás nitrogênio. O equipamento utilizado foi um NOVA 1200e da Quantachrome.

3.7 Análise elementar

A quantificação dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi realizada em um analisador elementar modelo CHNS/O 2400, fabricado pela PerkinElmer, que faz uso de cromatografia gasosa frontal

para aferição dos teores de cada elemento analisado. Como gás de arraste foi usado hélio e, como comburente, oxigênio. Foi analisada uma alíquota de aproximadamente 2 mg do rejeito, acondicionada em cadinho de estanho.

3.8 Análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia de infravermelho e análise de DSC

O estudo térmico (TG) e espectroscópico do rejeito foi efetuado em um sistema combinado de equipamentos, sendo uma termobalança modelo STA 449 Jupiter, fabricada pela Netzsch com um espectrofotômetro de Infra vermelho modelo Tensor II, da Bruker conectado à exaustão de gases do analisador térmico mencionado, fotografado na figura 6. Desta forma, os dados térmicos foram obtidos simultaneamente à detecção de espécies formadas durante a combustão. A vazão de ar sintético foi fixada em 40 mL/min.

Figura 6 - Sistema de análise térmica e espectrofotômetro de infravermelho.



Fonte: Fotografado pelo autor.

A amostra foi previamente cominuída até que estivesse 100% passante em malha 200 *mesh*. Foi pesado 40 mg do rejeito em cadinho de alumina para os ensaios de DTA/TGA. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de Índio, Estanho, Bismuto, Zinco, Alumínio e Ouro. Após, foram geradas as curvas de correção para cada uma das cinco taxas de aquecimento. As curvas de correção serviram de base para a execução do ensaio nas condições pré-determinadas ao estudo. Os ensaios de TG e DTA foram feitos simultaneamente.

A atmosfera utilizada foi de ar sintético 5.0, com razão mássica de 80% nitrogênio e 20% de oxigênio, operando com fluxo contínuo de 40 mL/min, até a temperatura de 1100 °C.

Para o ensaio de DSC, a amostra a ser analisada foi previamente cominuída até que fosse 100% passante em malha 200 *mesh*. Ensaios de calibração de sensibilidade foram efetuados anteriormente à execução da análise. Após, uma alíquota de 25,7 mg foi adicionado a um cadinho, posicionado no interior do forno do analisador, ao lado do cadinho de referência, que permaneceu vazio. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 850 °C, à velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

O equipamento foi o mesmo utilizado para as análises de termogravimetria, modelo STA 449 Jupiter, fabricado pela Netzsch, alterando apenas a haste para uma apropriada para análise DSC. A vazão de ar sintético foi fixada em 40 mL/min.

3.9 Ensaios em forno de leito fluidizado em escala de bancada

Para fins de comparação com o processo de combustão e calcinação fluidizada em escala industrial, experimentos em escala laboratorial foram desenvolvidos nas dependências do Laboratório de Valoração de Rejeitos, ligado ao IDT da UNESC. Foram realizados quarenta e cinco experimentos, ao longo dos anos de 2015 e 2016. Será tratado e discutido neste trabalho o experimento de número 30.

O equipamento utilizado, de modelo FEV – 1600/V (Figura 7), foi construído sob medida para estes experimentos, pela empresa ForteLab Indústria de Fornos Elétricos LTDA, no ano de 2014. Trata-se de um forno de leito fluidizado, aquecido por meio de resistências elétricas ao longo de sua carcaça e também em sistemas de pré aquecimento de ar.

Figura 7 - Forno de leito fluidizado de bancada (FFL) utilizado.



Fonte: Fotografado pelo autor.

O material entrava no leito por meio de um alimentador rotativo (Figura 8), que foi previamente calibrado para determinação do valor e confiabilidade de sua vazão mássica. Após serem dosadas, as partículas de rejeito eram levadas ao forno por uma tubulação, por meio de transporte pneumático, com uma corrente de ar de arraste. O duto levava o material até o centro do leito fluidizado.

Figura 8 - Sistema de alimentação do FFL



Fonte: Fotografado pelo autor.

O restante do ar de fluidização entrava pela parte inferior do equipamento, por meio de difusores, semelhantes aos encontrados no fundo de aparelhos análogos em escala industrial. O material calcinado foi recolhido por uma tubulação posicionada ao centro do leito, em uma altura de 40 cm. Os gases de exaustão saíam do equipamento e passavam por um ciclone, recolhendo parte do material particulado arrastado.

Foram monitorados diversos pontos de temperatura e vazão de ar, tendo seus valores computados a cada 30 segundos e organizados em planilha eletrônica, em computador conectado ao forno. As correntes

gasosas de entrada tinham suas vazões volumétricas ajustadas eletronicamente, por controladores ajustáveis via painel interface humano-máquina (IHM). Todos os componentes por onde ocorria passagem do rejeito foram construídos em aço inox 310, em função da elevada temperatura, corrosão e abrasividade envolvida na operação.

Anterior à operação, o material foi moído até 100% passante em malha 16 *mesh*, sendo separado dos finos, por peneiramento e recolhimento do retido em malha 100 *mesh*, tendo a mistura uma distribuição entre 1,2 e 0,15 mm. O leito foi carregado com uma massa inicial de 2,5 kg de rejeito pré-calcinado em forno mufla. O rejeito foi acondicionado em recipiente com tampa, em função de sua relativa tendência de adsorção de umidade. A densidade do rejeito foi medida como 2,68 g/cm³.

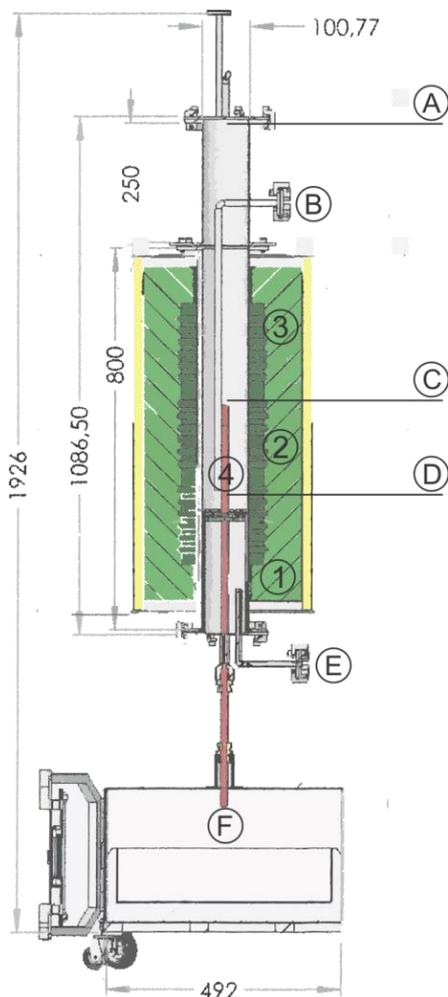
A vazão mássica de rejeito foi calibrada para 4,6 kg/h. A vazão do ar de arraste foi fixada em 35 L/min (25 °C), sendo pré-aquecido para 95 °C. A corrente de fluidização foi ajustada para 85 L/min (25 °C), pré-aquecido em 312 °C. A velocidade de fluidização foi de 0,75 m/s.

Apesar de não haver acompanhamento visual direto da fluidização, foi utilizado um estetoscópio para acompanhamento auditivo do processo. As temperaturas indicadas pelo IHM foram confirmadas com o uso de termopar móvel, efetuando medidas equivalentes.

As resistências de aquecimento das paredes do forno foram ajustadas em 800 °C, para uma operação estável a cerca de 850 °C, fazendo uso do calor gerado na queima de matéria carbonosa residual presente no rejeito. Esta temperatura foi escolhida por estar à uma distância segura do ponto de multização da metacaulinita, que ocorre à 950 °C, porém mantendo uma temperatura alta para reduzir ao máximo o teor de incombusto, otimizando, desta forma, o produto calcinado final obtido. O tempo de residência espacial do rejeito no interior da câmara de combustão foi de 25 minutos.

O material calcinado era coletado em um recipiente construído em aço inox, localizado em uma câmara abaixo do leito, conectada ao mesmo pelo duto de transbordo (Figura 9). O material fino, separado pneumáticamente, foi coletado no ciclone conectado à exaustão do forno. Como auxílio à identificação das várias partes de interesse do aparelho, um esquema foi preparado para ilustração das características principais do forno, na Figura 9:

Figura 9 - Esquema do forno de leito fluidizado de bancada.



Fonte: Elaborado pelo autor. A região com hachura é isolada termicamente. Legenda: **A**: Exaustão, **B**: Entrada de rejeito proveniente do alimentador, **C**: Ponto de saída de rejeito calcinado por transbordo, **D**: Ponto de alimentação de rejeito no interior do equipamento e também região de medida de temperatura, **E**: Entrada do ar de fluidização, **F**: Coletor de rejeito calcinado. As cotas estão em milímetros. **1, 2, 3 e 4** representam: termopar da base do leito, termopar do meio do leito, termopar do topo e termopar interno, respectivamente.

3.10 Testes de resistência à compressão

O cimento utilizado foi o do tipo CP II-F-32, conforme preconizado na NBR 11578, sendo utilizado no preparo dos corpos de prova de referência, junto com areia normal (NBR 7214) e água. Os corpos de prova contendo pozolana foram preparados com 25% de material pozolânico, em substituição ao mesmo cimento, areia normal e água. As dimensões eram de 50x100mm (largura/altura), em formato cilíndrico.

As misturas foram elaboradas conforme descrito na tabela 2:

Tabela 2 - Massas para moldagem dos corpos de prova.

Material	Massa (g)	
	Referência	Com pozolana
Cimento CP II-F-32	624	468
Pozolana	-	156
Areia normal	1872	1872
Água	300	300

Fonte: adaptado da ABNT NBR 5752:2014.

A pozolana foi previamente moída para 100% passante em malha 200 *mesh*, utilizando moinho gira-jarros em rotação de 300 rpm por seis horas. Demais condições específicas de mistura, moldagem, condições de cura, determinação da carga de ruptura e procedimentos foram rigorosamente executados conforme preconizado na NBR 7215 e NBR 5738. O modelo da prensa hidráulica utilizada nos testes de compressão era PC200S, fabricada pela EMIC. Para execução dos testes de resistência à compressão, a norma NBR 5739 foi observada. Os corpos de prova foram testados após 7 e 28 dias da moldagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São ilustrados e discutidos nesta seção os resultados obtidos por meio das metodologias previamente descritas, bem como a discussão dos mesmos.

4.1 Composição e características físico-químicas

Os resultados de composição química, cinzas, carbono fixo, voláteis, percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, bem como o poder calorífico medido para o rejeito e para a pozolana obtida estão condensados na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição e características físico-químicas obtidas para o rejeito avaliado, antes e após calcinação.

Composto	Composição mássica (%)	
	Rejeito	Pozolana
Al ₂ O ₃	24,82	25,8
SiO ₂	55,04	59,1
CaO	0,28	1,52
Fe ₂ O ₃	2,83	3,06
K ₂ O	2,54	3,58
MgO	0,51	0,71
TiO ₂	1,13	1,18
Outros	0,43	0,79
Perda ao fogo	12,42	1,26
Cinzas	88,02	97,12
Carbono fixo	3,5	1,00
Voláteis	8,3	1,88
Carbono	8,23	0,42
Hidrogênio	1,22	0,30
Nitrogênio	0,22	0,00
Enxofre	2,27	0,11
PCS medido	756 kcal/kg	
PCS calculado	1143 kcal/kg	

Fonte: Elaborado pelo autor

O alto teor de alumina observado indica grande aplicabilidade do material como insumo pozolânico, uma vez que esta medida indica, neste

caso, considerável teor da fase caulinita, que possui excelente pozolanicidade quando calcinada para metacaulinita (LIU *et al.*, 2017).

A perda ao fogo observada contempla toda a matéria orgânica e carbonosa, além dos organosulfurados, óxidos de enxofre e compostos orgânicos voláteis presentes, bem como a umidade residual e de desidroxilação. O elevado percentual de cinzas é esperado, uma vez que este rejeito é originado de uma planta de enriquecimento de fração carbonosa a partir de carvão ROM.

O teor de ferro, apesar de identificado como Fe_2O_3 , está também intimamente ligado ao conteúdo pirítico do material. Sendo a pirita uma substância formada também por ferro, espera-se maiores teores do metal em um rejeito que apresente elevado teor de enxofre, como observado.

A partir dos resultados de composição elementar, foi possível estimar o poder calorífico teórico como 1143 kcal/kg. Esse valor difere-se do valor medido principalmente por não levar em consideração eventos endotérmicos, ocorridos devido à mudanças de fases dos minerais, que ocorrem durante a combustão e acabam por consumir energia, reduzindo o saldo energético ao fim da reação. Existe também influência da cinética de núcleo não-reagido neste quesito, que implica na redução da taxa de reação ao longo da combustão deste material, o que reduz o poder calorífico efetivo observado (Fogler, 2006).

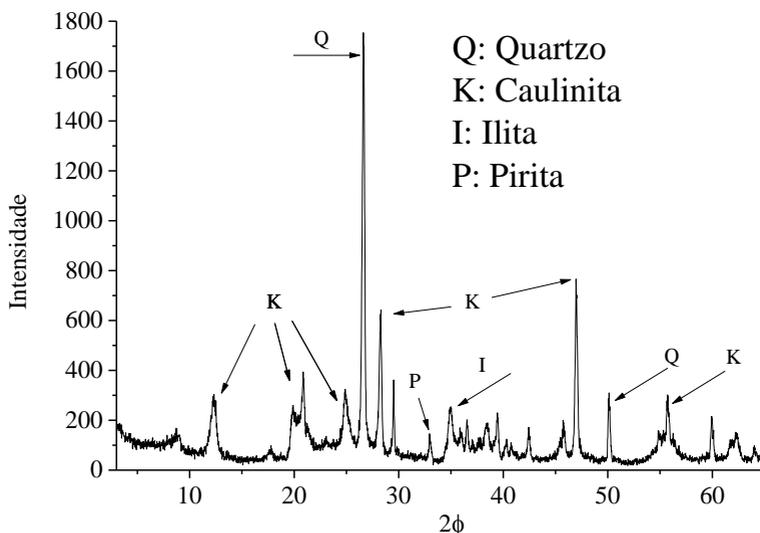
Nesta mesma análise, foi observado menor teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, indicando que os mesmos foram removidos ao longo da combustão, como esperado. O teor medido de carbono elementar para a pozolana obtida é um indicativo do baixo teor de incombusto neste material, atestando eficiência na queima. A presença de enxofre, com teor relativamente alto para o rejeito, implica na necessidade de um sistema de tratamento de gases para o *up-scale* do processo para escala industrial.

O poder calorífico superior medido, ainda que tenha valor expressivo para um rejeito carbonáceo, não atende as necessidades térmicas de sua calcinação por completo. É necessário um complemento energético para a adequada combustão deste material.

4.2 Cristalografia por difração de raios-x

O difratograma ilustrado na figura 10 ilustra a intensidade para os principais picos observados para o rejeito. As letras Q, K, I e P indicam os picos característicos das fases quartzo, caulinita, ilita e pirita, respectivamente:

Figura 10 - Difratoograma do rejeito.



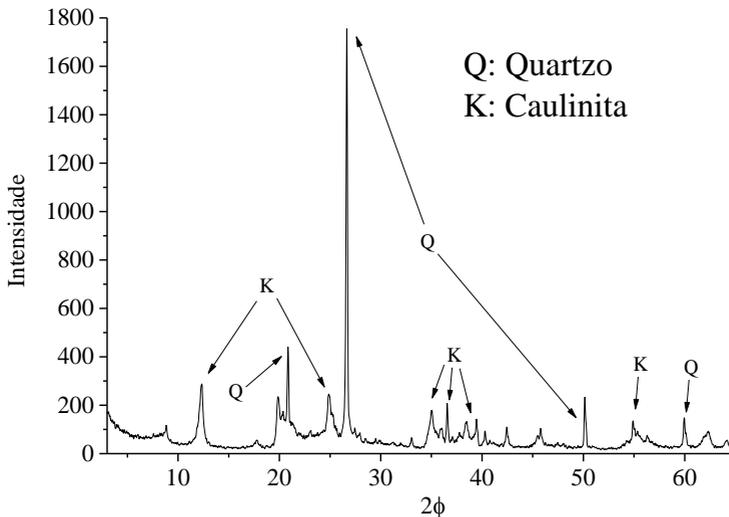
Fonte: Elaborado pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Destacam-se na figura os picos característicos das fases quartzo, caulinita, illita e pirita, respectivamente, confirmando o resultado obtido via técnica de FRX, mostrado na Tabela 3.

Os dados para identificação dos picos foram obtidos na biblioteca do próprio difratômetro, sendo utilizados os *cards* de número 46-1045, 29-1488, 29-1496 e 42-1340 para quartzo, caulinita, illita e pirita, respectivamente. Os dois picos principais relacionados à caulinita não calcinada estão em $12,32^\circ$ e $24,92^\circ$. Estudos anteriores atestam a equivalência destes resultados com dados já publicados (CAO *et al.*, 2016). Existe uma pequena depressão medida nas inclinações de menor grau, atribuída às fases amorfas já existentes no rejeito, como a fração carbonosa residual do beneficiamento de ROM.

Na Figura 11 é apresentado o difratograma para a pozolana obtida. As letras Q e K indicam os picos característicos das fases quartzo e caulinita, respectivamente:

Figura 11 - Difratoograma para a pozolana.



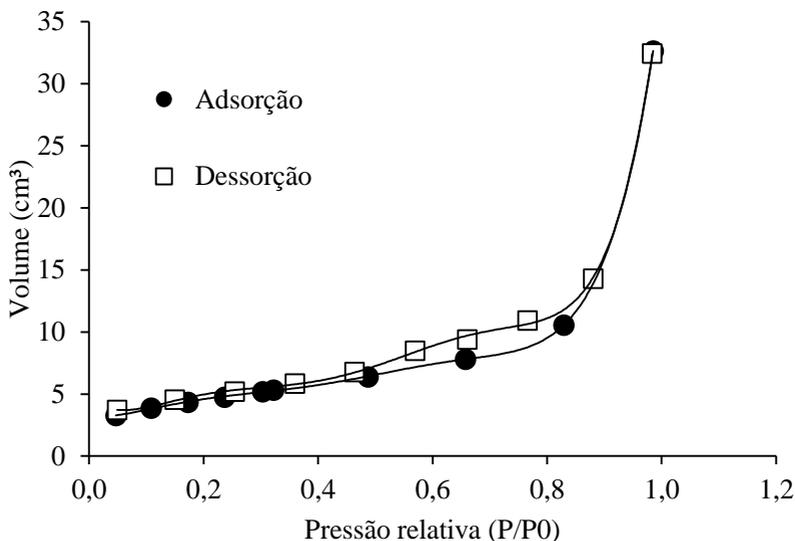
Fonte: Elaborado pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Estão ausentes do difratograma as fases pirita e ilita. Na pozolana estão presentes de maneira significativa apenas as fases quartzo e caulinita. Como trata-se de um material calcinado, os picos típicos da caulinita em 12,32° e 24,92° reduzem de intensidade. O quartzo presente na amostra é cristalino, conforme picos típicos em 26,60° e 20,86° e é de baixo interesse pozolânico, dada sua inércia reativa. A ausência do pico observado em 33° no gráfico da Figura 10 indica a ausência da fase pirita, que foi removida durante a calcinação (CAO *et al.*, 2016). Não existe pico referente à fase pozolânica, uma vez que trata-se de um composto amorfizado, não sendo visível na faixa de inclinação estudada.

4.3 Área superficial e volume de poros

Os resultados das medições de adsorção de N₂ para obtenção de isotermas, e posterior cálculo de área superficial B.E.T. e volume de poros estão condensados no gráfico ilustrado na figura 12, construído a partir das medições de pressão relativa ao longo do experimento:

Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂.



Fonte: Elaborado pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

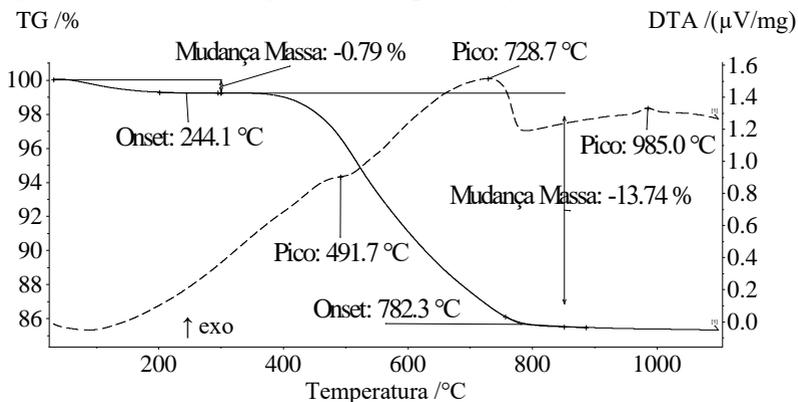
O perfil das isotermas de adsorção e dessorção indicam que o rejeito tem estrutura e condensação capilar heterogêneos. Adsorções observadas em pressões baixas indicam presença de uma pequena quantidade de microporos. A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, de acordo com a IUPAC, é classificada como do tipo IVa. Este tipo de isoterma corresponde à materiais com adsorção mono e multicamadas. As altas pressões finais são resultado de condensação de capilares nos mesoporos. O ligeiro perfil de histerese é característico de mesoporos irregulares. O volume de poros foi de $2,55 \times 10^{-2}$ cm³/g (CARDOSO *et al.*, 2015).

A área superficial foi calculada pelo método B.E.T. O valor calculado foram de 8,16 m²/g. Trata-se de uma área relativamente baixa, frente a outros materiais de interesse pozzolânico, como metacaulim, que em geral apresenta área superficial sempre acima de 16 m²/g. Comparativamente, foi medida uma amostra de fly-ash, que é também um material pozzolânico, e obteve-se uma área de 5,57 m²/g, inferior ao valor encontrado para a pozzolana obtida no presente estudo. A área superficial é fator determinante na atividade pozzolânica: quanto maior a área, mais reativa a pozzolana (CHERIAF *et al.*, 1999).

4.4 Estudos térmicos

A Figura 14 mostra a curva termogravimétrica obtida para o rejeito. A linha pontilhada representa os dados de DTA, e a linha contínua os dados de TG:

Figura 13 - Curva termogravimétrica para o rejeito.

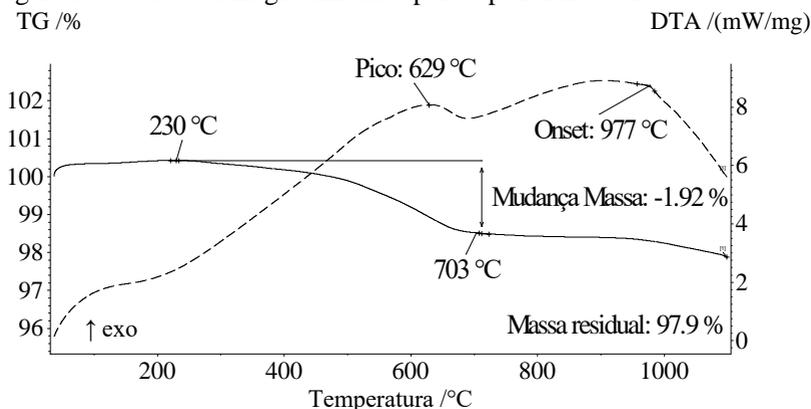


Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Eventos exotérmicos são voltados para cima. A perda mássica difere muito pouco do observado nas análises químicas e de DSC, sendo esta diferença atribuída a pequenas oscilações no conteúdo de umidade da amostra e resíduos não calcinados.

Com início em 244 °C e fim em 728,7 °C, os eventos térmicos ocorrem quase que simultaneamente, quando analisada apenas a TG. O DTA indica um evento em 491,7 °C, atribuído a desidroxilação. O pico em 728,7 °C demarca o máximo de energia, proveniente da combustão dos compostos voláteis e carbonáceos. A primeira etapa, de 25 até 491,7 °C foi onde ocorreram a dessorção de gases e evaporação de água. Entre 491,7 °C e 728,7 °C ocorreram as reações de decomposição da caulinita e queima da fração combustível, seguido da fase residual, com um pico na curva de DTA em 985 °C, relacionado à multitização ou cristalização irreversível da metacaulinita, que não deve ocorrer durante o processo de calcinação. O pico endotérmico em 100 °C é atribuído à água presente na amostra. O rejeito foi novamente analisado por DTA-TG após sua calcinação, gerando o gráfico ilustrado na Figura 15, onde TG é a linha contínua e DTA é a linha pontilhada:

Figura 14 - Curva termogravimétrica para a pozolana obtida.

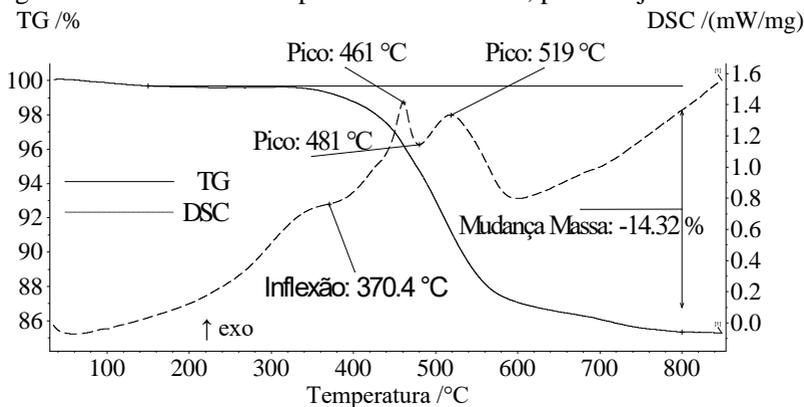


Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

A perda de massa observada no intervalo de 230 $^{\circ}\text{C}$ até 703 $^{\circ}\text{C}$ é representada em sua maior parte por incombusto. O pico em 629 $^{\circ}\text{C}$ na curva de DTA é atribuído à queima de material carbonoso. O pico em 977 $^{\circ}\text{C}$, típico de multitização, indicando que a mesma não ocorreu durante a calcinação, garantindo o caráter pozolânico ao material.

A Figura 16 ilustra os dados calorimétricos obtidos pela técnica de DSC. Em pontilhado, destaca-se a curva de dados calorimétricos, obtidos por DSC. Eventos exotérmicos apontam para cima, neste gráfico. A curva de TG está representada na linha contínua:

Figura 15 - Curvas obtidas pela técnica de DSC, para o rejeito.



Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

O evento endotérmico em 481 °C é atribuído à desidroxilação da caulinita, um evento que demanda energia. Os picos de 461 e 519 °C adjacentes indicam a região de queima de compostos voláteis e carbonosos, que ocorreu simultaneamente à desidroxilação. Estima-se que o maior teor de voláteis e relativo baixo rank do carvão residual encontrado no rejeito estudado explicam a baixa temperatura de queima, quando comparado à estudos anteriores empregando a mesma técnica (CAO *et al.*, 2016).

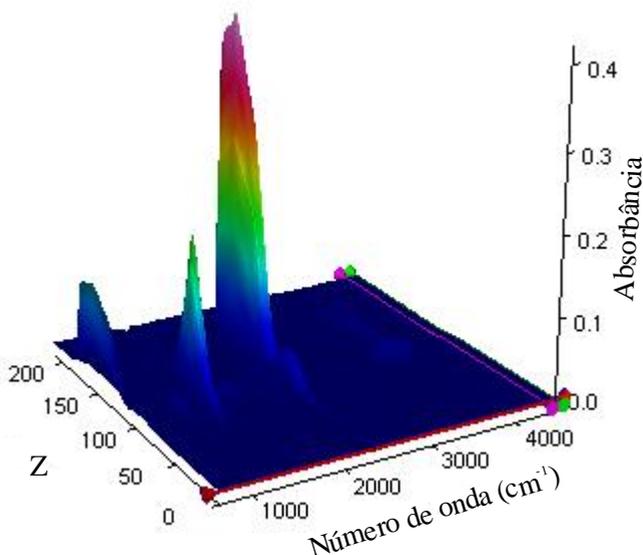
A perda mássica total está de acordo com os ensaios anteriores de análise química, confirmando a técnica. No entanto, ela representa o percentual cumulativo da combustão de voláteis/carbonosos e da desidroxilação, então não é possível discernir a contribuição individual de cada um deles, uma vez que ocorrem em temperaturas relativamente próximas e acabam por ficarem sobrepostos, confirmado pela técnica de FT-IR já discutida, que indicou que ocorre também no mesmo intervalo a queima de composto de enxofre.

O pico endotérmico em 481 °C é resultado da desidroxilação da caulinita para formação de metacaulinita, que é uma fase amorfa e possui propriedades pozolânicas de interesse (CAO *et al.*, 2016). O pico em 519 °C, atribuído à queima dos compostos voláteis e carbonáceos, indica que é necessária uma temperatura maior para remoção destes do que para a amorfização da caulinita, justificando a temperatura de operação escolhida para a calcinação em leito fluidizado, de 850 °C, seguramente afastada da região de multitização (CAO, 2016). Integrando a área da curva de DSC pelo tempo e subtraindo da área da curva normalizada matematicamente, foi possível calcular o poder calorífico inferior como 645 kcal/kg, condizente com o poder calorífico superior, apresentado anteriormente.

4.5 Composição dos gases por infravermelho

Os resultados de espectrofotometria de infravermelho realizados simultaneamente às análises térmicas estão ilustrados na Figura 13, onde Z representa o tempo em minutos. Os comprimentos de onda nos quais foram observadas bandas de absorção estão descritos na Tabela 4.

Figura 16 - Espectro tridimensional de infravermelho dos gases gerados durante combustão



Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Tabela 4 - Identificação das bandas de absorção observadas para o espectro de FT-IR obtido.

Número de onda (cm^{-1})	Ligação química	Função química
1000	Estiramento S=O	Sulfonas e sulfóxidos
1200	O=S=O	Sulfona
Entre 2000 e 2200	C=O	óxidos de carbono
Entre 3200 e 3700	O-H	Água (cristalização)

Biblioteca de espectros do software utilizado.

Próximo do número de onda de valor 1000 cm^{-1} está a banda típica de estiramento S=O, presente em sulfonas e sulfóxidos. Sua presença é resultado da queima de compostos sulfurados presentes no rejeito, especialmente pirita. A banda próxima ao número de onda de 1200 cm^{-1} indica presença de SO_2 (sulfona), sendo observada entre 400 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Z=80$ e 100 , respectivamente). Os compostos sulfurados são de interesse para o dimensionamento correto dos sistemas de tratamento de gases, que para escala industrial deste processo é indispensável.

Os picos de baixa intensidade observados entre 3200 e 3700 cm^{-1} são atribuídos à água desprendida do rejeito durante a calcinação,

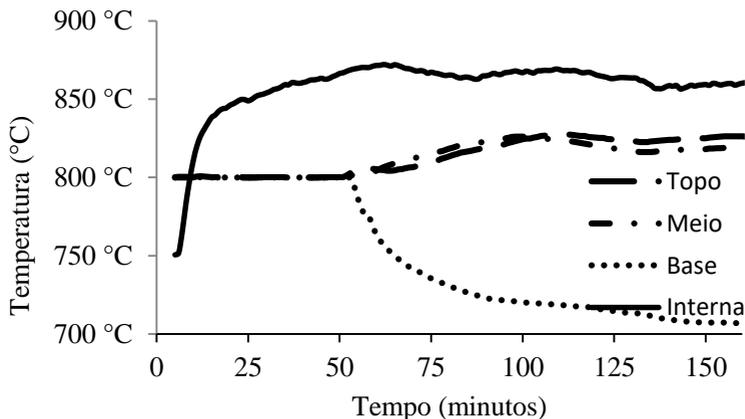
resultado do processo de desidroxilação das fases caulinita e ilita, ocorrendo ao mesmo tempo que a eliminação de enxofre (LIU, 2017 #57).

A maior banda, observada entre 2000 e 2200 cm^{-1} é típica de CO_2 e CO , provenientes da queima da matéria carbonosa dos compostos. O pico, resultante do estiramento $\text{C}=\text{O}$ é muito intenso no intervalo de temperaturas de 500-700 $^{\circ}\text{C}$ ($Z=100$ e 140 , respectivamente), indicando uma alta geração de gás neste estágio da análise, em conjunto com a decomposição da caulinita. Estas áreas são condizentes com os intervalos de maior taxa de combustão, observados nas curvas termogravimétricas e no estudo calorimétrico. O primeiro e menor pico deste número de onda é atribuído à queima inicial de compostos voláteis, em temperaturas mais baixas. Por ser uma banda de grande intensidade, acaba por provocar um efeito de escala nos outros picos de absorbância, dificultando a identificação destes. Os resultados obtidos aqui estão condizentes com estudos análogos já publicados (LIU *et al.*, 2017).

4.6 Calcinação em leito fluidizado em escala de bancada

A Figura 17 ilustra o monitoramento de temperaturas do aparelho ao longo do experimento:

Figura 17 - Temperaturas do forno longo do experimento



Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Delimitam-se do tempo zero até 50 min a etapa de partida, de 50 a 100 min período transiente e deste ponto em diante o regime estacionário.

A linha pontilhada representa a temperatura das resistências na base do aparelho, próximas à admissão de ar e entrada de rejeito. A linha

composta de traços e pontos representa a seção do meio que, junto com a linha tracejada que representa a seção de topo, apresentou variação positiva e relativamente constante ao longo do experimento. A linha contínua é a temperatura do leito, aferida por um termopar posicionado ao centro do equipamento, “mergulhado” no leito fluidizado.

A partir da entrada de rejeito ao sistema, a temperatura de base diminuiu, por conta principalmente do calor sensível sendo transferido ao rejeito e ao ar de fluidização e arraste. Já as regiões superiores do forno permaneceram com as resistências desligadas até o fim do experimento, visto que seu set-point era de 800 °C.

O balanço mássico energético, calculado a partir das condições de operação e medidas experimentais está condensado na Tabela 5:

Tabela 5 - Balanço de massa e energia para o experimento em leito fluidizado.

Corrente	Vazão (kg/h)	Temperatura	Energia (kcal/h)	Obs.
Entrada de rejeito	5,92	25 °C	4476	PCS: 756 kcal/kg
Entrada de ar de fluidização	6,04	300 °C	430	
Entrada de ar de arraste de alimentação	2,49	115 °C	56	
Saída de rejeito calcinado	4,47	850 °C	-735	75% da vazão de entrada
Saída de rejeito fino em ciclone e exaustão	0,65	380 °C	-46	
Saída dos gases de combustão e perdas	9,35	380 °C	4181	Obtida matematicamente

Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

O forno operou, durante o período estável de operação, com temperatura de leito variando entre 860 °C e 870 °C. Ao total, 8 kg de rejeito foram alimentados, por um período de pouco mais de uma hora e meia de operação estável. 6 kg de material calcinado foram obtidos ao fim do experimento. Para os cálculos energéticos envolvendo calor sensível do rejeito, foi considerado um valor de C_p de $837 \frac{J}{kg \cdot ^\circ C}$.

Apesar do rejeito contribuir com uma quantidade expressiva de energia, dado seu poder calorífico reduzido e a considerável perda térmica do aparelho não foi possível operar sem o pré-aquecimento das correntes de fluidização e de arraste de rejeito para o interior do aparelho.

A energia transferida ao sistema pelo conjunto de resistências da base do equipamento, pelos sistemas de aquecimento de ar de fluidização e arraste de material e pelo próprio rejeito. Não foi possível manter o forno em operação somente com a energia proveniente do rejeito, sendo necessário operar com ao menos uma região do forno com aquecimento via resistência elétrica, para compensar as perdas térmicas.

4.7 Resistência à compressão

Os resultados dos ensaios de ruptura aos 7 e 28 dias estão reunidos na Tabela 6:

Tabela 6 - Resultados de resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias

	Corpos de prova					M	IAP	Período
	1	2	3	4	5			
CPIIF32	24,93	24,29	23,93	25,92	23,47	24,5	-	7 dias
Pozolana	25,64	25,43	26,39	26,14	25,89	25,9	106%	
CPIIF32	30,39	31,17	36,84	33,49	36,92	33,80	-	28 dias
Pozolana	37,66	33,10	41,16	33,38	43,12	37,7	112%	

Fonte: Construído pelo autor, a partir dos dados experimentais obtidos.

Sendo que a relação de água/cimento foi menor quando usada a pozolana de rejeito de carvão, sendo 0,48 usando apenas CPIIF32 e 0,43 usando 25% de adição de pozolana. M é a média da resistência à compressão para os cinco corpos de prova analisados e IAP o índice de atividade pozolânica, que é a razão entre as médias de resistência dos corpos de prova com adição de pozolana *versus* os corpos de prova moldados apenas com cimento CII-F32.

Observa-se um ganho de 6% em atividade pozolânica aos 7 dias, já indicando aplicabilidade do rejeito de carvão calcinado como insumo pozolânico para a indústria do concreto. Para 28 dias, o IAP fica em 112%, indicando que o material teve uma melhoria na resistência mecânica maior do que o concreto livre de pozolana.

Além de representar um ganho em qualidade estrutural de edificações, esta pozolana pode ser usada como um insumo de economia em custos, uma vez que a substituição em questão foi da ordem de 25%.

Estima-se que seja possível aumentar a substituição de pozolana, para atingir níveis de até 95% de IAP, que são aceitáveis por norma, maximizando o ganho econômico. A Figura 18 mostra dois dos vinte corpos de prova testados. À esquerda, com coloração cinzenta, trata-se de um corpo de prova feito sem adição de pozolana. À direita, com coloração avermelhada, um corpo de prova elaborado com 25% de adição de material pozzolânico.

Figura 18 - Corpos de prova rompidos, após teste.



Fonte: Fotografado pelo autor.

5. CONCLUSÕES

As análises química, imediata, elementar e de difração de raios-x indicaram que o rejeito possui elevado teor de sílica, alumina. Foi observado também um poder calorífico superior de 756 kcal/kg, e as fases quartzo, caulinita, illita e pirita em sua composição. O poder calorífico não foi suficiente para a correta combustão/calцинаção do rejeito. A diferença do mesmo em relação ao poder calorífico teórico esperado foi explicada pela cinética do núcleo não-reagido, que rege a combustão deste material.

Por meio de espectrofotometria de infravermelho acoplada à analisador térmico, foram identificadas as espécies monóxido e dióxido de carbono, bem como óxidos de enxofre e água nos gases gerados durante a oxidação do rejeito. O teor de enxofre presente na corrente de exaustão demanda um sistema de tratamento de gases, para redução da emissão de compostos sulfurados nocivos à atmosfera.

Os resultados de DSC para o rejeito mostraram que, para a faixa de temperatura avaliada, de 25 a 850 °C, a desidroxilação e combustão de material carbonoso ocorrem ao mesmo tempo. Por tratar-se de um evento endotérmico, a desidroxilação consumiu parte da energia despreendida durante a combustão da matéria carbonosa do rejeito, contribuindo negativamente para o poder calorífico superior medido. Foi calculado, a partir dos dados obtidos pela técnica, o poder calorífico inferior como sendo 645 kcal/kg.

Os resultados de TG para a pozolana, obtidos na faixa de temperatura de 25 a 1100 °C, indicaram que não houve multização da metacaulinita durante a calcinação.

Durante a calcinação em leito fluidizado foi identificado déficit energético do processo, sendo o mesmo suprimido por energia elétrica. Sugere-se, à nível industrial, complementar o poder calorífico do rejeito com rejeitos de maior conteúdo energético.

O material calcinado apresentou comportamento pozolânico, com um índice de atividade pozolânica de 106%. Os resultados indicaram aumento da resistência mecânica do concreto obtido em mistura com o material pozolânico, comparado a uma mistura sem adição de pozolana. Assim, a pozolana obtida pode substituir o cimento em misturas de concreto, em até 25%.

Desta forma, este trabalho aponta uma solução para o rejeito de beneficiamento de carvão mineral, tanto do ponto de vista ambiental, bem como do ponto de vista técnico e financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM. **Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2016**: Associação Brasileira do Carvão Mineral: 10 p. 2017.

ABNT, A. B. D. N. T. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**. ABNT, 2004. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=2kpUkgEACAAJ> >.

ASTM, A. S. F. T. A. M. **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter**. West Conshohocken, PA, USA. D240: 10 p. 2017.

BELLOLI, M.; QUADROS, J.; GUIDI, A. **História do Carvão de Santa Catarina**. Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002. 300.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1-23, 7// 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112002335> >.

CAO, Z. et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue. **International Journal of Mineral Processing**, v. 146, n. Supplement C, p. 23-28, 2016/01/10/ 2016. ISSN 0301-7516. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030175161530048X> >.

CARDOSO, A. M. et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59-67, 1/1/ 2015. ISSN 0016-2361. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114007856> >.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; PÉRA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1387-1391, 9// 1999. ISSN 0008-8846. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699000988> >.

CIVEIRA, M. S. et al. The properties of the nano-minerals and hazardous elements: Potential environmental impacts of Brazilian coal waste fire. **Science of The Total Environment**, v. 544, p. 892-900, 2016/02/15/ 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715311839> >.

COSTA, J. B. et al. A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 132, p. 51-59, 2014/10/01/ 2014. ISSN 0166-5162. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516214001657> >.

COSTA, S. D. S. **Atividade Carbonífera No Sul De Santa Catarina E Suas Conseqüências Sociais E Ambientais, Abordadas Através De Análises Estatísticas Multivariadas**. 2000. 195 (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CUTRUNEO, C. M. N. L. et al. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. **International Journal of Coal Geology**, v. 130, n. Supplement C, p. 33-52, 2014/08/15/ 2014. ISSN 0166-5162. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016651621400113X> >.

DENG, J. et al. Combustion properties of coal gangue using thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Thermal Engineering**, v. 116, n. Supplement C, p. 244-252, 2017/04/01/ 2017. ISSN 1359-4311. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116321214> >.

FAN, Y. et al. Investigation on the co-combustion of oil shale and municipal solid waste by using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 117, p. 367-374, 2016/06/01/ 2016. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416301820> >.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 2006. ISBN 0130473944 9780130473943 0131278398 9780131278394.

LI, Z. et al. Insight into the intrinsic reaction of brown coal oxidation at low temperature: Differential scanning calorimetry study. **Fuel Processing Technology**, v. 147, n. Supplement C, p. 64-70, 2016/06/15/ 2016. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015301077> >.

LIU, Y. et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, n. Supplement C, p. 159-167, 2017/07/01/ 2017. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717301485> >.

MAZUMDER, B. 8 - Utilization of coal wastes. In: (Ed.). **Coal Science and Engineering**: Woodhead Publishing India, 2012. p.406-451. ISBN 978-0-85709-813-9.

MORAES, A. A. U. D. **Modelagem e simulação da combustão em leito fluidizado de carvão mineral com alto teor de cinzas com dessulfuração por calcário**. 2011. 255 (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

OLIVEIRA, C. M. et al. Beneficiation of pyrite from coal mining. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 821-827, 2016/12/15/ 2016. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616312793> >.

PAIVA, H. et al. Microstructure and hardened state properties on pozzolan-containing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 140, n. Supplement C, p. 374-384, 2017/06/01/ 2017. ISSN 0950-0618. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817303173> >.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, n. Supplement C, p. 7-12, 2012/12/01/ 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412013284> >.

QI, X. et al. Thermodynamic characteristics of coal reaction under low oxygen concentration conditions. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 4, p. 544-555, 2017/08/01/ 2017. ISSN 1743-9671. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967116300204> >.

RAMACHANDRAN, V. S. et al. 1 - Thermoanalytical Techniques. In: (Ed.). **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2002. p.1-34. ISBN 978-0-8155-1487-9.

SAMANIEGO, J. E. L. **Um estudo da combustão de carvão mineral CE4500 em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2011. 173 (Doutorado). Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

SANTOS, J. V. **UM OLHAR SÓCIO-AMBIENTAL DA HISTÓRIA: A trajetória do movimento ambientalista e seus conflitos com a atividade carbonífera no sul de Santa Catarina (1980-2008)**. 2008. 205 Dissertação

de Mestrado (Mestrado). Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SNELLINGS, G. M. J. E. R. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 1, n. 74, 24 de Maio de 2012 2012.

SOARES, P. S. M. S., MARIA DIONÍSIA COSTA DOS; POSSA, MARIO VALENTE. **Carvão brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 300 ISBN 85-61121-18-1.

THEODORIDOU, M.; IOANNOU, I.; PHILOKYPROU, M. New evidence of early use of artificial pozzolanic material in mortars. **Journal of Archaeological Science**, v. 40, n. 8, p. 3263-3269, 8// 2013. ISSN 0305-4403. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305440313001222> >.

WILLIAMS, A. **Combustion and gasification of coal**. Taylor & Francis, 2000. viii, 263 p. ISBN 1560325496. Disponível em: <
<http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA48143000> >.

YUANYUAN, Z. et al. Investigation of combustion characteristics and kinetics of coal gangue with different feedstock properties by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 137-148, 8/20/ 2015. ISSN 0040-6031. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603115002567> >.

ZILLI, C. B. **Considerações Sobre O Aproveitamento Dos Rejeitos De Produção Do Carvão Catarinense**. 2002. 109 Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.