

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA:
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

Tese submetida à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química

MICHAEL PETERSON

Florianópolis, Maio de 2008.

PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

MICHAEL PETERSON

Especialidade: . Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella (Orientador)

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Adilson Oliveira

Prof. Dr. Elídio Angioletto

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação deste trabalho e correções realizadas.

Ao Prof. Dr. Adilson Oliveira pelas grandes discussões realizadas e também pelo auxílio no tratamento estatístico dos dados coletados.

Ao Sr. Alfredo Gazzola, diretor da Companhia Carbonífera Criciúma pelo aporte financeiro para a realização do projeto experimental.

Ao Acadêmico de Engenharia de Materiais Guilherme Colle Nascimento pelo auxílio no desenvolvimento experimental da tese e, também, pelas discussões realizadas.

À UNESC pela disponibilização de laboratórios para a realização deste doutorado.

Ao Prof. Msc. Fernando Pelisser pela discussão estatística dos resultados.

Ao SENAI CTCmat pela disponibilização dos equipamentos necessários para os ensaios realizados nesta tese.

*A minha esposa Rúbia Carminatti e aos meus pais,
Anildo Peterson e Traudi Peterson*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS	16
Objetivo Geral	16
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 Histórico	17
<i>O carvão e a história mundial</i>	17
<i>O carvão no Brasil</i>	17
<i>Os ciclos do carvão na região carbonífera de Santa Catarina</i>	18
<i>História e uso do carvão nos Estados Unidos da América</i>	19
<i>O carvão em Santa Catarina</i>	21
<i>Estatísticas sobre o carvão nacional</i>	24
<i>Estatística de produção de carvão mineral para o estado de Santa Catarina</i> ..	26
1.2 Extração de Carvão e o meio ambiente	28
1.3 Corpos hídricos da região e sua Contaminação	34
1.4 Redução do Impacto da geração da DAM	36
1.5 Química e reações do Dissulfeto de Ferro (FeS₂)	37
<i>Química estrutural</i>	37
<i>Mineral Marcasita – FeS₂</i>	38
<i>Sulfato Ferroso – FeSO₄</i>	39
<i>Decomposição térmica da pirita em atmosfera inerte</i>	40
<i>Estudo da Oxidação Térmica da Pirita</i>	43
<i>Premissas da reação de ustulação da pirita</i>	44
<i>Análise térmica da Pirita</i>	49
<i>Oxidação da Pirita por Bactérias Ferro Oxidantes</i>	50
<i>Processos hidrometalúrgicos para minerais sulfetados</i>	51
<i>Oxidação da pirita por peróxido de hidrogênio – H₂O₂ e ácido Fosfórico</i>	52
<i>Produção de sulfato ferroso a partir da pirita</i>	53
<i>Cinética de conversão da pirita em sulfato ferroso</i>	57
2 MATERIAIS E MÉTODOS	60
2.1 Materiais	60
2.2 Métodos / Equipamentos	60
<i>Forno tubular de cerâmica</i>	60
<i>Difratômetro de Raios-x</i>	61
<i>Fluorescência de raios-x</i>	61
<i>Análise elementar de enxofre</i>	62
<i>Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)</i>	62
<i>Espectrometria de infravermelho (FTIR)</i>	62
2.3 Procedimento Experimental	62
<i>Análise por imagem das partículas</i>	64
<i>Projeto Fatorial – Estatístico</i>	64
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	67

3.1	Ensaio de análise térmica diferencial e termogravimetria.....	67
	ATD/TG da amostra de sulfeto de ferro em atmosfera de argônio (inerte).....	67
	ATD/TG de amostra de sulfeto de ferro em atmosfera estática (sem fluxo de ar)	69
	
	ATD/TG em atmosfera dinâmica de Ar sintético.....	70
	ATD/TG de amostra de sulfeto de ferro em atmosfera de ar sintético com fluxo	
	de 60 cm ³ /min.....	71
3.2	Ensaio de difração de raios-x (DRX).....	72
	DRX da amostra de sulfato ferroso seca a 100 °C e com posterior hidratação	
	lenta a temperatura ambiente.....	73
3.3	Análise térmica diferencial e termogravimétrica do sulfato formado.....	73
3.4	Análise química da pirita estudada.....	74
3.5	Resultados dos Tratamentos Térmicos em Forno de Atmosfera	
	Controlada	75
	Difração de Raios – x da Amostra 1	76
	Difração de Raios x – Amostra 2	77
	Ensaio de Difração de raios-x da amostra 3.....	78
	Ensaio de difração de raios – x da amostra 4.....	78
	Ensaio de difração de raios-x da amostra 9.....	78
	Ensaio de Difração de raios-x – amostra 10.....	79
	Ensaio de Difração de raios –x – amostra 11.....	79
	Ensaio de Difração de raios-x da amostra 12.....	79
	Ensaio de difração de raios-x das amostras tratadas a 600°C.....	79
	Ensaio de Difração de Raios – x da Amostra 5	80
	Ensaio de difração de raios – x – amostra 6.....	81
	Ensaio de difração de raios – x – amostra 7.....	81
	Ensaio de difração de raios-x – amostra 8.....	81
	Ensaio de Difração de Raios – x da Amostra 13.....	82
	Ensaio de Difração de raios-x da amostra 14.....	82
	Ensaio de Difração de raios-x da amostra 15.....	82
	Ensaio de Difração de raios-x da amostra 16.....	83
3.6	Análises de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura e micro-	
	sonda EDS.	83
	Imagens de MEV da Amostra 1	83
	Imagens de MEV do sulfeto de ferro In-Natura.....	85
	Imagens de MEV e varredura de elementos químicos especificados: Chumbo,	
	oxigênio, ferro e enxofre por micro-sonda EDS.....	87
	Análises em diferentes regiões das amostras por EDS.....	91
3.7	Resultados do ensaio de FTIR das amostras tratadas termicamente e	
	ensaio do sulfato formado.....	94
	Espectrometria por Infravermelho (FTIR) – Amostras tratadas a 300 °C.....	96
	Espectrometria por Infravermelho (FTIR) – Amostras tratadas a 600 °C.....	98
3.8	Resultados das conversões a sulfato ferroso nos tratamentos térmicos.	
	100	
	Análise das conversões a sulfato ferroso.....	102
	Análise Estatística dos resultados de conversão.....	104
	Interação entre as variáveis tamanho de partícula, temperatura e tempo	107

	<i>Influência do tempo de reação.....</i>	<i>108</i>
	<i>Influência do tamanho de partícula na reação</i>	<i>109</i>
	<i>Influência da Temperatura na reação</i>	<i>110</i>
	<i>Influência da atmosfera do forno na reação.....</i>	<i>111</i>
4	CONCLUSÃO	115
5	SUGESTÕES	117
6	REFERÊNCIAS.....	118
	ANEXOS	125
	<i>ANEXO A – Publicações Técnico Científicas.....</i>	<i>126</i>
	<i>ANEXO B – Proposta do Processo para produção de sulfato ferroso a partir da pirita</i>	<i>127</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Corpo hídrico superficial com qualidade de água comprometida pela DAM (drenagem ácida de mina). (Fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)	34
Figura 2 - Vista aérea de uma instalação de beneficiamento de carvão e áreas adjacentes. (Fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)	35
Figura 3 - Vista do rio Sangão – lavador do rio Maina – Criciúma (fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)	36
Figura 4 - Esquema da passivação do mineral sulfetado por uma camada de TiO ₂ estudada pelos autores citados.	36
Figura 5 - Fotografia de um cristal de pirita encrustado em uma amostra de calcita (A) e de cristal de marcasita (B); Fonte: <www.webmineral.com>	38
Figura 6 - Velocidade de decomposição da pirita	41
Figura 7 - Taxa de conversão da reação de decomposição da pirita	42
Figura 8 - Linearização para o cálculo da energia de ativação.....	42
Figura 9 - Diagrama de fase ternário do sistema SO ₂ e O ₂	45
Figura 10 - Espectro de Infravermelho do carvão estudado pelos autores.....	48
Figura 11 - ATD da amostra de carvão.	49
Figura 12 - Imagem da frente de reação da transformação pirita / pirrotita. Fonte: Hu. G, et al (2006)	56
Figura 13 - Forno utilizado para os tratamentos térmicos.	61
Figura 14 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de argônio.....	68
Figura 15 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera estática.	69
Figura 16 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 20 cm ³ /min.	70
Figura 17 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 60 cm ³ /min.	71
Figura 18 - DRX após a solubilização/cristalização.....	72
Figura 19 - DRX do sulfato ferroso seco à 100 °C e com posterior hidratação lenta a temperatura ambiente.....	73
Figura 20 - ATD/TG do sulfato ferroso formado em laboratório.....	74
Figura 21 - Difratomias de raios-x para os tratamentos térmicos a 300°C.	76
Figura 22 - Difragramas das amostras submetidas a 600°C	80
Figura 23 - Imagem de MEV – aumento de 20x – amostra 1 (TP = 10 mm, SO ₂ / O ₂ = 50 %, tempo = 1 h e temperatura = 300 °C.....	84
Figura 24 - Imagem de MEV da amostra 1 – aumento de 50x da borda	84
Figura 25 - Imagem de MEV com aumento de 50 x – centro da amostra.....	85
Figura 26 - Imagem de MEV amostra In-Natura – vista geral com aumento de 20 x.....	85
Figura 27 - Imagem de MEV – amostra In-Natura – aumento de 50 x – centro da amostra.	86
Figura 28 - Imagem da amostra In-Natura – borda superior com aumento de 50 x.....	87
Figura 29 - Amostra In Natura (20x), esquerda; Amostra tratada termicamente (20x), direita. .	87
Figura 30 - MEV amostra 1 – 18x, esquerda; EDS amostra 1 – Oxigênio, direita.	88
Figura 31 - EDS – enxofre, esquerda; EDS – Ferro, direita.	88
Figura 32 - EDS – Chumbo.....	88
Figura 33 - MEV – In natura – 18x, esquerda; EDS – In Natura – Oxigênio, direita.	89
Figura 34 - EDS – In natura – enxofre, esquerda; EDS – In Natura – Ferro, direita.	89
Figura 35 - EDS – In Natura – Chumbo.	90
Figura 36 - EDS – tratada termicamente – Oxigênio, esquerda; EDS – In Natura – 18x – Oxigênio, direita.....	90
Figura 37 - MEV – área de EDS.	91
Figura 38 - Análise da imagem de MEV – ponto 1.....	91

Figura 39 - Análise de imagem de MEV ponto 2.....	92
Figura 40 - Análise de imagem de MEV – ponto 3.....	92
Figura 41 - MEV – amostra In natura com regiões de análise EDS.	93
Figura 42 - Análise de micro-sonda EDS – região borda inferior – 1.....	93
Figura 43 - Análise de EDS da região central – 2.	93
Figura 44 - Análise de EDS – borda superior – 3.....	94
Figura 45 - Comparativo entre amostras de pirita, sulfato ferroso padrão, sulfato cristalizado(da pirita natural) e sulfato cristalizado no processo térmico	95
Figura 46 - Comparativo entre os vários tratamentos térmicos a 300°C.....	97
Figura 47 - Comparativo entre os vários tratamentos térmicos a 300°C (Escala Ampliada). 97	
Figura 48 - Comparativo dos tratamentos térmicos a 600 °C.....	99
Figura 49 - Análise estatística entre variáveis temperatura e tamanho de partículas (DTP).....	106
Figura 50 - Comparativo entre variáveis temperatura, tempo e tamanho de partículas.....	107
Figura 51 - Influência da variável tempo segundo software estatística 6.....	108
Figura 52 - Gráfico do software estatística 6 relativo a influência do tamanho de partícula na reação.	109
Figura 53 - Influência da temperatura na reação química.	110
Figura 54 - Influência estatística da atmosfera do forno na conversão da reação.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Produção bruta de carvão nacional.	24
Tabela 2 - Produção de carvão beneficiada.....	25
Tabela 3 - Dados comercializados nacionalmente (bruto e beneficiado)	25
Tabela 4 - Dados do mercado consumidor do carvão mineral	26
Tabela 5 - Produção bruta de carvão catarinense (t)	26
Tabela 6 - Produção de carvão beneficiado Catarinense.....	27
Tabela 7 - Dados de comercialização do carvão (bruto e beneficiado)	27
Tabela 8 - Dados do mercado consumidor do carvão catarinense	27
Tabela 9 - Taxas de oxidação da pirita em vários estudos (JERTZ J.K. et al. (2003)).	31
Tabela 10 - Teor de enxofre e Poder calorífico de carvões dos EUA.....	33
Tabela 11 - Razão entre FeS ₂ /FeSO ₄ em massa de diferentes carvões	33
Tabela 12 - Propriedades Físicas da Pirita e da Marcasita	38
Tabela 13 - Variação da concentração de O ₂ com a taxa de perda de massa.....	55
Tabela 14 - Ordem das operações unitárias do procedimento experimental.....	63
Tabela 15 - Primeiro nível dos experimentos.....	65
Tabela 16 - Segundo nível dos experimentos.....	65
Tabela 17 - Experimentos do fatorial 2 ⁴	65
Tabela 18 - Análise química da pirita estudada.	75
Tabela 19 - Resultados das massas (em g) obtidas nos experimentos.	100
Tabela 20 - Análise de chumbo por EAA.	101
Tabela 21 - Análise por espectrofotometria de absorção atômica por chama.....	102
Tabela 22 - Conversões em massa e percentual a sulfato ferroso em relação à pirita inicial.	103
Tabela 23 - Resultados gerados no software statistica 6 – interações entre as variáveis. ...	104
Tabela 24 - Blocos de dados dos fatores tamanho de partículas e temperatura.....	105
Tabela 25 - Teste estatístico t para 1h e 5h.....	112
Tabela 26 - Teste estatístico t para 10mm e 0,075mm	113
Tabela 27 - Teste estatístico t para diferentes atmosferas.....	114

ABREVIATURAS

AMREC – Associação dos Municípios da Região Carbonífera;
ATD – Análise Térmica Diferencial ;
CANMET – Centro Canadense de Tecnologia Mineral e Energética;
CBCA – Companhia Brasileira Carbonífera Araranguá;
CCU – Companhia Carbonífera Urussanga;
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral;
CSN – Companhia Siderúrgica Nacional;
DAM – Drenagem Ácida de Mina;
DRX – Difração de Raios-X;
EDS – Fluorescência de raios α por dispersão de energia
FGV – Fundação Getúlio Vargas;
ICC – Indústria Carboquímica Catarinense;
IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas;
LAMAT – Laboratório de Engenharia de Materiais;
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
PIB – Produto Interno Bruto;
ROM – Run of Mine;
SATC – Associação Beneficiante da Indústria Carbonífera Catarinense
SENAIsc/Criciúma – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Unidade
Criciúma;
TAC – Termo de Ajustamento de Conduta;
TG – Termogravimetria;
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense.

RESUMO

Esta tese de doutorado objetivou o estudo da pirita contida nos rejeitos piritosos da região sul catarinense, considerados os grandes responsáveis pela profunda degradação ambiental nesta região. São abordados os temas sobre oxidação do dissulfeto de ferro (pirita) e principalmente a formação de sulfato ferroso mono e hepta hidratados. A metodologia adotada para a produção de sulfato ferroso a partir da pirita envolveu o estudo térmico em forno adequado com variação de temperatura, tempo, tamanho de partícula e atmosfera como variáveis independentes e conversão à sulfato ferroso como variável dependente. Os resultados demonstraram, a partir de análise fatorial 2^{k-p} , que as principais variáveis significantes para este processo foram a temperatura e o tamanho de partícula.

ABSTRACT

This doctorate thesis goal was the study of the pyrite inside pyrite wastes from the south of Catarina state (Brazil), these wastes are considered the great responsible for the environmental degradation in this place. Oxidation of the iron disulfide (pyrite) and the formation of iron mono and hepta hydrated sulfate. The methodology adopted for the production of iron sulfate from pyrite evolved the thermal study in a furnace with temperature, time, particle size and atmosphere being independent variables and the conversion in iron sulfate the dependent variable. The results demonstrated, with a factorial 2^{k-p} analysis, that the principal variables for this process were the temperature and the particle size.

INTRODUÇÃO

O carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável no país. As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas respectivamente (NASCIMENTO, 2002). O carvão produzido é dividido em dois tipos: energético e metalúrgico. O carvão energético é destinado às termelétricas e o metalúrgico destina-se principalmente à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos.

O seu beneficiamento (basicamente separação densitária e lavagem) gera um passivo ambiental considerável, principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão a agentes oxidantes. Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos (estéreis e rejeitos). Esses resíduos contêm minerais sulfetados que propiciam a formação de drenagens ácidas, disponibilizando metais bio-acumulativos, tornando as águas inadequadas para uso doméstico e agropecuário. Estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro (FeS_2) oxidam-se em presença do ar e da água, desencadeando o processo de acidificação de drenagens que pode ocorrer em minas abandonadas ou em operação (EVANGELOU, 1995).

O carvão extraído em minas a céu aberto e subterrâneas é enviado as usinas de beneficiamento sendo que, para cada tonelada lavrada, são gerados cerca de 60 % de resíduos sólidos (rejeitos grossos e finos) e aproximadamente $1,5 \text{ m}^3$ de efluentes ácidos. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos e estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas (NASCIMENTO, 2002). Tendo em vista o quadro mostrado acima, são necessários monitoramentos e investimentos constantes para minimizar os danos ambientais.

O sul catarinense, englobando os municípios da Associação dos Municípios da Região Carbonífera (AMREC), tem uma história muito presente da mineração do carvão. Estes municípios obtiveram desenvolvimento econômico e social devido à extração do carvão mineral. Esta atividade possibilitou o aparecimento de outros setores industriais na região como a indústria cerâmica, plástica e nos dias atuais a indústria química. Por outro lado, a região que inclui municípios como Criciúma, Urussanga, Forquilha, Lauro Muller, Morro da Fumaça, Siderópolis, Nova Veneza e outros, passou por uma profunda transformação

ambiental devido à extração de carvão mineral. Os locais em que houve esta atividade estão ambientalmente degradados; rios com pH baixo (acidez elevada) e ainda com presença de metais pesados, solos totalmente inférteis devido à presença do rejeito piritoso, atmosfera contaminada com níveis perigosos de enxofre.

O balanço entre o desenvolvimento econômico e a degradação ambiental não é favorável e por isso as empresas carboníferas passaram por reformulações advindas de um termo de ajustamento de conduta (TAC) assinado com o ministério público federal. A partir deste TAC estas empresas tiveram que investir em tecnologias de tratamento dos efluentes gerados na mineração, principalmente o controle de acidez do efluente ácido denominado drenagem ácida de mina (DAM) e ainda a correta disposição dos rejeitos sólidos; piritoso (R1) e estéril (R2) a fim de não ocorrer a interação destes rejeitos com o oxigênio do ar e a água, que são determinantes para a oxidação da pirita (FeS_2) e formação da DAM.

A extração do carvão mineral esteve sempre em evidência, tanto o carvão metalúrgico quanto o carvão energético; sendo a pirita relegada à condição de rejeito e não de matéria prima. Este mineral também conhecido como “ouro de tolos” possui várias possibilidades de utilização para produção de produtos com maior valor agregado. Os principais produtos que a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes (após formação de ácido sulfúrico), sulfatos ferrosos (várias hidratações).

Durante a década de 80 houve uma tentativa na região de ser produzido ácido sulfúrico a partir da pirita. A concentração do minério sulfetado era realizada na cidade de Criciúma, nas instalações em que hoje funciona o Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) antiga Indústria Carboquímica Catarinense (ICC). O mineral concentrado em pirita era encaminhado para a cidade de Imbituba onde era realizada a sua ustulação e posterior produção de ácido sulfúrico. O objetivo desta empresa com capital público era a produção de fertilizantes pelo ataque do ácido sulfúrico produzido ao minério fosfatado (fosfato de cálcio). Esta reação produzia o ácido fosfórico muito utilizado pela indústria de fertilizantes.

As reações de ustulação da pirita e ataque do mineral fosfatado produziam ainda, respectivamente, hematita e sulfato de cálcio (gesso). Estes dois rejeitos existem hoje em dia e alguns estudos estão em andamento para sua utilização. O gesso formado é utilizado para correção do pH de solos e a hematita

está sendo investigada para usos como pigmento.

Décadas de degradação ambiental na região sul catarinense podem ser consideradas força motriz para novos desenvolvimentos, não somente com a pirita mas também com novas tecnologias de utilização do carvão mineral. A pressão internacional pela não utilização de carvão mineral na matriz energética dos países também gera desenvolvimentos em linhas de pesquisa inovadoras. Países como a Alemanha que sempre tiveram a sua matriz energética tendo como base a queima do carvão mineral e, por conseguinte geração de gás carbônico, estão desenvolvendo alternativas de geração de energia mais limpas.

A cidade de Criciúma que é a propulsora da economia regional deve estar atenta a estes novos desenvolvimentos; deve acreditar que, em baixo do solo, está presente uma riqueza muito grande dos dois principais minerais: carvão e pirita.

Neste contexto, deve haver uma preocupação não somente com o produto carvão, mas também com o outro produto que é a pirita, ou seja, tratar este mineral como matéria prima para vários outros processos químicos. Esta tese de doutorado justifica-se, pois qualquer trabalho que seja realizado para utilização do rejeito piritoso da região sul catarinense pode servir de base para investigações futuras.

Pode haver extração do carvão mineral com desenvolvimento ambientalmente sustentável.

Neste contexto esta tese de doutorado objetivou a realização de uma revisão bibliográfica sobre as possibilidades de utilização do mineral sulfetado pirita.

A rota estudada é inovadora já que os artigos existentes não apontam a produção de sulfato ferroso a partir da pirita com o objetivo de produção industrial, mas sim, a dessulfurização ou ainda a sua lixívia para obtenção de minerais com maior valor agregado como ouro, por exemplo.

O processo de produção de sulfato ferroso em estudo nesta tese foi o térmico em forno com atmosfera controlada com lixívia e filtragem para posterior cristalização do sulfato ferroso.

Rotas alternativas de produção de sulfato ferroso foram relacionadas na revisão bibliográfica como: oxidação por bactérias *Ferroxidants*, processos hidrometalúrgicos por oxidação com ácido sulfúrico; oxidação piro-metalúrgica por tratamento ácido e térmico em seqüência e oxidação por peróxido de hidrogênio.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este projeto tem como objetivo principal o estudo de uma rota para produção de sulfato ferroso (mono ou hepta) hidratados utilizando como matéria prima o rejeito piritoso da região sul catarinense.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 *Histórico*

O carvão e a história mundial

Segundo documento histórico escrito em Criciúma, contando a história do carvão catarinense; os autores Beloli, Mário et al. (2002), o carvão confunde-se com a história do homem.

O fogo era visto, na pré-história, como sendo produzido pelos deuses. Isto durou até o momento em que houve o incêndio de florestas, aparecendo o carvão vegetal que foi identificado há época como um material inflamável e que poderia ser utilizado como fonte de calor como o objetivo de conforto térmico.

No período Neolítico as fogueiras foram investigadas e houve a descoberta da reação de redução do minério (rochas da fogueira) com o carvão da queima da madeira. A partir deste momento descobriu-se o metal e uma nova era teve início. O homem poderia produzir ferramentas para auxílio em várias atividades de caça e também de proteção.

Mais tarde o carvão passava a ser agente direto de uma grande revolução tecnológica humana. Em 1668 o engenheiro militar inglês Thomas Savery desenvolveu um motor para bombear água das minas de carvão.

Em 1709, Abraham Darby produzia o primeiro gusa a partir do coque de carvão mineral em Coalbrockdale (Inglaterra).

1765 foi o ano de James Watt e o Engenheiro Matthew Bouton que inventaram a máquina à vapor de duplo efeito. Deste momento em diante as forças de tração animal e hidráulicas foram substituídas pela força do vapor gerado pelo poder calorífico do carvão mineral. Esta foi a grande revolução naquele momento e que alterou o rumo da história da humanidade – revolução industrial.

O carvão no Brasil

Em 1808 a família real Portuguesa transfere-se para o Brasil e junto com a cômte profissionais de várias áreas do conhecimento chegam ao Brasil. A abertura dos portos também auxiliou no maior intercâmbio de informações entre o Brasil e as

demais nações. Uma destas nações foi a Inglaterra.

O naturalista Alemão Friederich Sellow foi convidado a vir ao Brasil para realizar os primeiros estudos sobre as jazidas de carvão. Isto aconteceu devido ao fato dos “tropeiros” que viajavam pela serra entre as regiões da atual cidade de Lages e o litoral Catarinense relatarem a ocorrência de um mineral diferente. Estes tropeiros montavam galpões para estadias mais longas. Nestes momentos de parada, havia a necessidade do fogo; este, entrando em contato com as rochas de cor preta (mais tarde descobrindo-se como carvão mineral), as queimava. Deste momento de estudos até a construção da ferrovia interligando Laguna à cidade de Lauro Muller, o Brasil passou por Revoluções e grandes transformações políticas que atrasaram o desenvolvimento da extração do carvão nacional.

Os ciclos do carvão na região carbonífera de Santa Catarina

Segundo Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense (CETEM/CANMET/SIECESC, 2001), em Santa Catarina, o início das atividades carboníferas aconteceu no final do Século XIX, realizadas por uma companhia britânica que construiu uma ferrovia e explorava as minas. Em 1885 foi inaugurado o primeiro trecho da ferrovia Dona Tereza Cristina, ligando Lauro Müller ao Porto de Laguna, chegando em 1919, a São José de Crescuma. Como o carvão catarinense era considerado de baixa qualidade, sua exploração não despertou muito interesse por parte dos ingleses. Diante desse quadro, o Governo Federal repassou a concessão para indústrias cariocas, destacando-se, inicialmente, Henrique Lage e, depois, Álvaro Catão e Sebastião Netto Campos.

Com a queda da compra do carvão importado, durante a Primeira Guerra Mundial, o produto catarinense assistiu seu primeiro surto de exploração, época em que foram ampliados os ramais ferroviários no Sul do estado e inauguradas novas empresas mineradoras. Em 1917 entra em operação a Companhia Brasileira Carbonífera Araranguá (CBCA) e, 1918, a Companhia Carbonífera Urussanga (CCU). Na década seguinte, em 1921, surgem a Companhia Carbonífera Próspera e a Companhia Carbonífera Ítalo-Brasileira e, em 1922, a Companhia Nacional Mineração Barro Branco.

O segundo surto veio no Governo Federal Getúlio Vargas, com decreto

determinando o consumo do carvão nacional e ainda com a construção da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). A obrigatoriedade da utilização do carvão nacional foi estabelecida em 10 % em 1931, houve o aumento desta cota para 20 % em 1940. A CSN foi construída em 1946.

Nos anos 40 e 50 várias minas operavam na região e pertenciam a pequenos proprietários locais, grandes empreendedores cariocas e uma estatal, a Companhia Próspera, subsidiária da CSN. Ao longo dos anos 60 ocorrem profundas mudanças no setor e, no início dos anos 70, estavam em atividades apenas 11 mineradoras, a maioria pertencente a empresários locais.

O último bom momento no setor foi com a crise do petróleo em 1973, com as atenções voltadas novamente para o uso do carvão nacional. No início da década de 90 o setor é desregulamentado por decreto do Governo Federal, mergulhando toda a região sul catarinense em profunda crise.

O início de uma nova fase de desenvolvimento da atividade carbonífera no Sul do estado se avizinha com a implantação de um parque térmico na região. Estudos técnicos vêm sendo realizados com base em tecnologias avançadas já desenvolvidas nos Estados Unidos. O trabalho tem envolvido as empresas mineradoras da região que, nos últimos cinco anos, priorizaram políticas de recuperação e proteção ambiental, de segurança e saúde do trabalhador e investimentos na qualificação tecnológica das minas.

História e uso do carvão nos Estados Unidos da América

Os índios norte-americanos usavam carvão muito antes dos primeiros colonizadores chegarem ao novo mundo. Índios Hopi (nome da tribo), que viviam onde hoje é o Arizona, usavam carvão para “queimar” as peças de cerâmica que eles faziam de barro (SDMA/Mitsubishi Corp/Chiyoda-Dames&Moore Cop. (1997))

Colonizadores europeus descobriram carvão no extremo norte da América do Norte, durante a primeira metade dos anos 1600. No final dos anos 1700, pequenas minas na Pensilvânia, Ohio, Kentucky e oeste da Virgínia forneciam carvão para ferreiros e fabricantes de ferro.

A Revolução Industrial representou o maior impulso na expansão do uso do carvão. Este período começou na última parte dos anos 1700, quando as pessoas começaram a desistir da agricultura para trabalhar nas fábricas.

A Revolução Industrial estendeu-se nos Estados Unidos durante a primeira metade dos anos 1800. Até então, o carvão havia sido usado não somente para a produção, mas também para o transporte. Navios a vapor e ferrovias se transformaram nos principais meios de transporte, usando grandes quantidades de carvão em suas caldeiras.

Na segunda metade dos anos 1800 o uso do carvão continuou a crescer. O carvão foi usado durante a guerra civil para a fabricação de produtos e armas de fogo. A indústria de coque (carvão é utilizado para fazer coque, o ingrediente básico para a fabricação do aço) começou durante este período. Em 1875, o coque substituiu o carvão vegetal como produto principal para as fornalhas. Nesta época, também o óleo e o gás usados para iluminação eram feitos de carvão. Mas, foi a partir de 1880 que geradores de vapor iniciaram a produção de eletricidade a partir da queima de carvão.

Durante os anos de 1900, e principalmente durante a Primeira e a Segunda Guerra Mundial, a demanda por carvão aumentou. No entanto, durante a Depressão de 1930, quando a economia não estava bem, a demanda caiu.

Após a Segunda Guerra Mundial, o uso do carvão caiu enquanto um grande suprimento de óleo e gás foi descoberto e utilizado nos Estados Unidos. Casas que usavam carvão para aquecimento passaram a usar óleo e gás natural. Trens também mudaram para diesel.

Em 1973, entretanto, o Embargo do Óleo, ou Crise do Petróleo, teve um impacto significativo no uso do carvão. Os Estados Unidos haviam se tornado muito dependentes do fornecimento de óleo estrangeiro. Com o embargo do óleo esses suprimentos foram cortados. O resultado foi um esforço nacional para reduzir a quantidade de óleo do exterior usado pelos americanos e depender mais das fontes de energia que poderiam ser encontradas nos Estados Unidos. A América outra vez voltou-se para o carvão, era uma das opções mais viáveis para fazer face a demanda energética, o United States Department of Energy (Departamento de Energia dos Estados Unidos), com o apoio do governo Norte-americano, desenvolveu novas tecnologias em busca de soluções limpas para a exploração energética do carvão. O programa envolveu investimentos em pesquisas na ordem de US\$ 5 bilhões nos últimos dez anos e foi denominado Clean Coal Technology Program (Programa de Tecnologias Limpas para o Carvão).

Em 1974, os EUA mineraram cerca de 600 milhões de toneladas de

carvão. Atualmente, mineram aproximadamente um bilhão de toneladas, sendo o carvão a sua maior fonte de energia. Usinas termoelétricas usam o carvão para gerar eletricidade; indústrias utilizam para aquecimento e na fabricação de produtos; a indústria do aço usa carvão para produzir o coque e outros países usam-no para suprir as suas necessidades de energia.

O carvão em Santa Catarina

A mineração de carvão começou no Brasil no final do século XIX e visava inicialmente suprir combustível para as estradas de ferro. Mais tarde passou também a abastecer as usinas termoelétricas nos estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul. Esses dois estados possuem conjuntamente 99 % das reservas conhecidas de carvão Brasileiro. Apesar de Santa Catarina possuir menos de 10 % das reservas totais conhecidas, a sua produção é quase a mesma do estado vizinho Rio Grande do Sul, graças a melhor facilidade de exploração de seus depósitos. (SDMA/Mitsubishi Corp/Chiyoda – Dames & Moore Cop. (1997). A Bacia Carbonífera de Santa Catarina, localizada a sudeste do estado, estende-se das proximidades de Morro dos Conventos – Arroio Silva, no litoral ao sul, até as cabeceiras do rio Hipólito, ao norte. No limite oeste, atinge Nova Veneza, e a leste, a linha natural de afloramento vai até Lauro Müller e Brusque do Sul. A Bacia possui um comprimento conhecido de 95 km e uma largura média de 20 km, compreendida na área delimitada pelas coordenadas 28° 11' a 29° 03' de latitude sul e 49° 10' a 49° 37' de longitude oeste.

A lavra e o beneficiamento do carvão mineral no sul de Santa Catarina apresentaram-se, desde os seus primórdios, como atividades econômicas fundamentais ao desenvolvimento de toda a região e, desde o início de sua exploração econômica, o carvão teve a sua comercialização atrelada a decisões governamentais.

O carvão catarinense foi descoberto em 1822 por tropeiros que desciam a serra do "12" (atualmente Serra do Rio do Rastro) em direção a Laguna. Os primeiros trabalhos de exploração em Santa Catarina ocorreram na região de Lauro Muller. Até 1884 predominavam as pequenas produções, com extração totalmente manual. O transporte do carvão vendável era feito por "carros de boi" até as margens do rio Tubarão, seguindo em canoas até Laguna. Neste ano, entrou em

operação um trecho viário ligando Lauro Müller a Imbituba, pertencente à Estrada de Ferro Dona Teresa Cristina. A lavra do carvão, entretanto, continuava manual e o beneficiamento, quando muito, utilizava as chamadas "escolhedeiras", mulheres que faziam a escolha entre o carvão e a pedra (estéril).

Durante a I Guerra Mundial, face ao impedimento da importação do carvão europeu para atender às empresas nacionais de iluminação, gás e ferrovias, a exploração do carvão brasileiro foi incentivada.

Nos anos de 1931 e 1940 foram elaboradas as primeiras leis que obrigavam o consumo, pelas indústrias, de (10 e 20) %, respectivamente, do carvão nacional em substituição ao importado. Tal fato, associado ao advento da II Guerra Mundial, proporcionou um significativo aumento da produção nacional do carvão (da ordem de 300 a 500 %, bem como de sua rentabilidade. Ocorreram, paralelamente, melhorias nos setores ferroviário e portuário.

Após a II Guerra Mundial, com a inauguração da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda-RJ, abre-se o mercado para o carvão metalúrgico nacional. Nessa mesma época entrou em operação o Lavador Central de Capivari, em Tubarão, cuja finalidade era produzir carvão metalúrgico para as coqueiras da CSN e carvão grosso para as locomotivas, navios e termoelétricas. Observa-se, dessa forma, que a produção de carvão sempre esteve ligada ao desenvolvimento de outros setores econômicos.

No período de 1953 a 1970, com maior apoio do governo, foram tomadas diversas iniciativas para ampliar o uso do carvão nacional na geração de energia elétrica, buscar novos mercados e usos para os subprodutos do beneficiamento e melhorar a economicidade da indústria carbonífera como um todo. Merecem destaque, além da implantação do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda que, em 1980, com uma capacidade instalada de 482 MW, transformou-se no maior complexo termoelétrico a carvão da América Latina, o projeto da Indústria Carboquímica Catarinense - ICC, para aproveitar os rejeitos piritosos oriundos do beneficiamento do carvão.

Nos anos 50, mais de 20 companhias de mineração estabeleceram-se em Santa Catarina.

Até 1960, a grande maioria das minas fazia a mineração seletiva do banco de carvão, cujo produto continha cerca de 34 % de cinzas e 8 % de enxofre e era chamado de "carvão lavador", o qual era enviado por via férrea ao Lavador de

Capivari. A partir de 1961, abandonada a mineração seletiva, o produto minerado continha de (60 a 65) % de estéril, tornando seu transporte antieconômico. Assim, foram instalados pré-lavadores nas bocas das minas para produzir o chamado "carvão pré-lavado", com (28 a 32) % de cinzas, o qual era enviado ao Lavador de Capivari. Os rejeitos xistoso e piritoso produzidos nos jigues dos pré-lavadores foram sendo depositados, durante décadas, próximos aos lavadores, causando grande impacto ambiental, principalmente devido à presença da pirita. Este passivo ambiental até hoje causa danos à região.

Para a Bacia Carbonífera a década de 70 e o início da de 80 marcaram a efetiva diversificação da economia regional, a partir da mecanização nos processos de lavra e de criação de subsídios. O mercado do carvão ampliou-se para além do siderúrgico e termelétrico com novos consumidores nos setores industriais da petroquímica, cimento, alimentação, papel, celulose, fumo, cerâmica e outros. Com as crises energéticas mundiais de 1973 e 1979, o Governo Federal aumentou ainda mais os incentivos à indústria carbonífera, através de subsídios ao transporte e ao consumo do carvão e de financiamentos facilitados às empresas, visando ao desenvolvimento de fontes alternativas de energia no País, em substituição aos derivados de petróleo. Com estas medidas, a produção e consumo do carvão brasileiro atingiram valores máximos, da ordem de 8 milhões de toneladas, em 1986, triplicando os valores de 1975, e conquistando novos mercados, com destaque para o cimenteiro.

Em 1988 foi suspenso qualquer tipo de subsídio ao carvão, delineando o início do seu declínio econômico. A crise maior do setor carbonífero deu-se na "era Collor de Mello", em setembro de 1990, com a assinatura da Portaria Federal nº 801, desregulamentando o setor.

Tal fato, indiretamente, acabou com o mercado do carvão metalúrgico no País, reduzindo abruptamente a produção de carvão em Santa Catarina. Milhares de trabalhadores viram-se, repentinamente, desempregados. A partir de 1990, a produção anual de carvão brasileiro praticamente estabilizou-se entre 5 e 6 milhões de toneladas.

A indústria carbonífera catarinense atingiu seu auge na década de 80, chegando a empregar cerca de 11.000 trabalhadores e prover a subsistência de mais de 66.000 pessoas. O impacto sócio-econômico de seu declínio seria ainda maior se outros serviços correlatos, tais como os de comercialização e os portuários,

fossem contabilizados. Assumindo a participação dessas atividades periféricas com igual importância às da mineração, o impacto total sobre o número de empregos na indústria carbonífera poderia ser estimado em 38.000, os quais mantinham mais de 220.000 pessoas.

A mineração do carvão sempre exerceu um papel dominante na economia da região sul do estado de Santa Catarina. Segundo a Fundação Getúlio Vargas - FGV, a participação do carvão na economia da região atingiu 30 % do PIB na década de 70. Na década de 80, sua participação esteve entre (28,7 e 33,3) %. Nos anos 90, mesmo com o declínio da produção, sua contribuição foi de (20,4 a 25,6) % para o PIB da região. Naqueles municípios onde não há diversificação da economia, como Lauro Müller e Siderópolis, o carvão contribuiu com (85 a 73) % da produção industrial.

Estatísticas sobre o carvão nacional

O levantamento de dados estatísticos de produção de carvão nacional está disponibilizado nas tabelas abaixo, segundo Anuário Mineral Brasileiro:

Tabela 1 - Produção bruta de carvão nacional.

<i>Produção Bruta de Minérios (t) (ROM)</i>	<i>Ano</i>
11.711.036 *	2006
12.829.826	2005
11.706.225	2004
10.135.700	2003
11.381.919	2002
13.885.705	2001
14.335.065	2000
12.340.563	1999
8.582.385	1998
8.630.630	1997
8.010.366	1996

*Dados

obtidos

no

SIECESC, fonte:

<http://www.carvaomineral.com.br/mineracao/estatisticas_carvao_2006.pdf>

O dado mais atual, segundo SIECESC de 2006, apresentou uma queda

de aproximadamente um milhão de toneladas. Pode-se notar que a partir de 1996 houve um incremento na produção nacional de carvão mineral que passou de (dados arredondados) oito milhões de toneladas em 1996 a doze milhões de toneladas em 2006.

A produção beneficiada está apresentada na tabela 2 representada a seguir:

Tabela 2 - Produção de carvão beneficiada

<i>Produção Beneficiada (t)</i>	<i>Ano</i>
6.215.258	2006
5.860.069	2005
5.360.405	2004
4.710.509	2003
5.554.089	2002
5.674.982	2001
6.792.455	2000
6.062.963	1999
5.084.357	1998
5.847.188	1997
4.787.615	1996

Como houve um aumento na produção de carvão bruto também ocorreu um incremento na produção de carvão beneficiado de 1996 a 2005 segundo os dados estatísticos.

Dados do carvão comercializado (bruto e beneficiado) nacionalmente, tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Dados comercializados nacionalmente (bruto e beneficiado)

<i>Ano</i>	<i>Bruto</i>		<i>Beneficiado</i>	
	<i>Quantidade [t]</i>	<i>Valor [R\$]</i>	<i>Quantidade [t]</i>	<i>Valor [R\$]</i>
2005	432.641	5.127.504	5.770.398	495.162.942
2004	317.974	7.843.927	5.353.353	416.584.834
2003	91.084	6.085.287	4.731.363	332.949.183
2002	97.204	1.688.338	5.565.475	317.763.770
2001	1.268.401	2.948.816	5.668.783	303.815.249

Dados do mercado consumidor do carvão nacional, tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Dados do mercado consumidor do carvão mineral

<i>Setor</i>	<i>Participação [%]</i>
Energético	94,79
Extração e Beneficiamento de Minerais	2,51
Cerâmica Vermelha	0,72
Metalurgia dos Não-Ferrosos	0,52
Cerâmica Branca	0,47
Pisos e Revestimentos	0,32
Indústria do Açúcar	0,2
Corretivo de Solos	0,46
Fundição	0,01

A tabela 4 acima indica uma forte dependência dos produtores em relação ao carvão energético.

Estatística de produção de carvão mineral para o estado de Santa Catarina

A tabela 5 apresentada abaixo mostra os dados de produção de ROM para os anos de 1997 a 2006 em toneladas. Dados do Siecesc.

Tabela 5 - Produção bruta de carvão catarinense (t)

<i>Produção Bruta de Minérios [t] (ROM)</i>	<i>Ano</i>
7.097.804	2006
8.291.866	2005
7.612.643	2004
6.208.217	2003
7.323.814	2002
9.844.296	2001
9.710.470	2000
7.760.305	1999
4.833.659	1998
4.710.291	1997
3.803.235	1996

Verifica-se que segundo a tabela 5 acima a produção de carvão ROM em

Santa Catarina teve um incremento significativo nos últimos anos.

A tabela 6 abaixo mostra a produção catarinense de carvão beneficiado.

Tabela 6 - Produção de carvão beneficiado Catarinense

<i>Produção Beneficiada [t]</i>	<i>Ano</i>
2.482.987	2005
2.576.975	2004
2.132.127	2003
2.638.024	2002
2.722.800	2001
3.287.151	2000
2.600.887	1999
2.315.890	1998
2.542.020	1997
1.807.808	1996

A tabela 7 abaixo mostra os dados de comercialização (bruto e beneficiado) do carvão catarinense.

Tabela 7 - Dados de comercialização do carvão (bruto e beneficiado)

<i>Ano</i>	<i>Bruto</i>		<i>Beneficiado</i>	
	<i>Quantidade [t]</i>	<i>Valor [R\$]</i>	<i>Quantidade [t]</i>	<i>Valor [R\$]</i>
2005	8.980	269.425	2.467.542	335.074.339
2004	91.352	5.077.527	2.592.980	289.257.004
2003	90.965	6.084.097	2.155.011	226.772.111
2002	97.085	1.687.148	2.660.503	221.875.023
2001	1.268.401	2.948.816	2.712.035	208.714.765

Os dados mostrados na tabela 8 abaixo mostram os dados do mercado consumidor do carvão catarinense dos últimos anos.

Tabela 8 - Dados do mercado consumidor do carvão catarinense

<i>Setor</i>	<i>Participação [%]</i>
Energético	38,04
Extração e Beneficiamento de Minerais	2,51
Cerâmica Vermelha	0,72
Metalurgia dos Não-Ferrosos	0,52

Cerâmica Branca	0,47
<i>Setor</i>	<i>Participação [%]</i>
Pisos e Revestimentos	0,25
Indústria do Açúcar	0,2
Corretivo de Solos	0,06
Não Informado	57,23

A tabela 8 indica os dados que mostram uma forte dependência do carvão energético – CE 4500 – para produção de eletricidade no complexo termelétrico Jorge Lacerda em Capivari de Baixo.

1.2 Extração de Carvão e o meio ambiente

O SIECESC solicitou ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) do governo Federal um projeto conceitual para a recuperação ambiental da bacia do sul catarinense, (relatório técnico RT33-2000), neste relatório estão algumas informações técnicas deste subcapítulo.

O carvão catarinense é de qualidade relativamente baixa, com uma potência térmica entre (3700 e 4500) kcal/kg tendo também um teor alto de cinza e enxofre. Por fim, a taxa de recuperação é extremamente baixa – menos de 35 %. Isso significa que a quantidade máxima recuperada de carvão em cada tonelada métrica extraída é de apenas 350 kg de carvão comercializável. Os restantes 650 kg terminam como rejeitos.

Segundo Nascimento (2002), “o carvão mineral é a maior fonte de energia não renovável no país”. As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas respectivamente.

Em parte devido às suas características e até certo ponto por causa da fraca aplicação das leis e regulamentações ambientais, a exploração do carvão praticada em Santa Catarina até o início da década de 90, resultou em desastre ambiental. Não havia praticamente nenhuma recuperação das áreas já mineradas, o que tornou totalmente imprestáveis mais de 3000 ha de terras férteis.

O alto teor de pirita contido nos rejeitos piora ainda mais o problema, uma vez que vem lixiviando durante anos, contaminando a maior parte das bacias

hidrográficas e reservas subterrâneas de água da região sul de Santa Catarina. Muitos municípios da sub-região Carbonífera da AMREC (Associação dos municípios da Região Carbonífera) não podem consumir sua própria água e são abastecidos por municípios vizinhos, o que encarece o custo de vida e o estabelecimento de negócios nas áreas afetadas. A poluição dos rios da região é também um empecilho para o desenvolvimento da agricultura, principalmente a do arroz irrigado. Também impede atividades de recreação e dá uma má imagem da região, restringindo o desenvolvimento de seu potencial turístico.

Devido às necessidades e políticas energéticas brasileiras o carvão continuará a desempenhar um papel importante no suprimento energético do país. Conseqüentemente, durante certo tempo, o setor carbonífero continuará sendo parte importante da economia de Santa Catarina, principalmente na região sul, sendo essencial que seja assegurada uma operação ambientalmente responsável pelas empresas mineradoras e que estas cumpram integralmente as regulamentações existentes, principalmente no que se refere à recuperação das áreas já mineradas.

Em 1980 o governo federal decretou a região como sendo a 14^a área crítica nacional em termos de poluição, abrindo caminho para que recebesse assistência federal especial para reparar a degradação ambiental causada no passado por atividades de mineração.

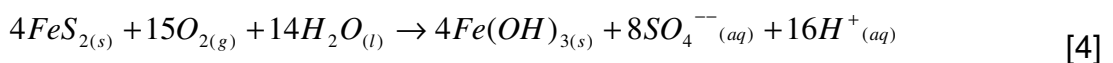
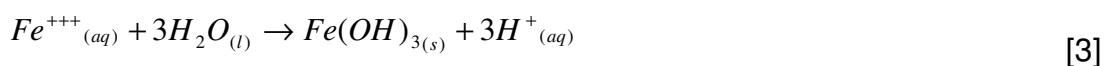
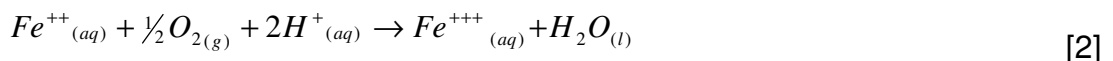
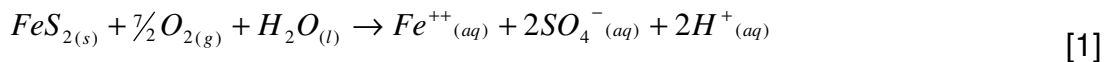
Em janeiro de 2000, em atendendo demandas feitas por alguns cidadãos catarinenses, um tribunal federal condenou todas as partes envolvidas em atividades relacionadas à mineração de carvão – mineradores, órgãos fiscalizadores e reguladores, as empresas privadas, a CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), uma empresa siderúrgica pública que operou várias minas de carvão, o governo federal e o governo de Santa Catarina. Os réus foram condenados a recuperar num prazo de três anos todas as áreas degradadas pela mineração de 1972 a 1992. Apesar de ser tecnicamente impossível recuperar-se as áreas poluídas num prazo tão curto de tempo, a sentença judicial fez com que a recuperação das áreas mineradas passasse a ser uma prioridade na região. Convém também salientar que as empresas mineradoras estão atualmente recuperando áreas que mineram

O governo federal em atendimento à ordem judicial obteve através do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), pertencente ao Ministério de Ciência e Tecnologia, um convênio de assistência técnica com a CANMET (Centro Canadense de Tecnologia Mineral e Energética) para fornecer treinamento às empresas

mineradoras. O governo federal também criou o Comitê Gestor para recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera de Santa Catarina, incumbido de supervisionar o trabalho de recuperação.

O carvão produzido é dividido em dois tipos: energético e metalúrgico. O carvão energético é destinado às termelétricas e o metalúrgico destina-se principalmente à fabricação de agregados siderúrgicos e produtos carboquímicos. O seu beneficiamento (basicamente separação densitária e lavagem) gera um passivo ambiental considerável, principalmente pela exposição dos sulfetos contidos no carvão a agentes oxidantes. Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos (estéreis e rejeitos). Esses resíduos contêm minerais sulfetados que propiciam a formação de drenagens ácidas, disponibilizando metais bio-acumulativos, tornando as águas inadequadas para uso doméstico e agropecuário. Estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro (FeS_2) oxidam-se em presença do ar e da água, desencadeando o processo de acidificação de drenagens que pode ocorrer em minas abandonadas ou em operação (EVANGELOU, 1995).

As reações são as seguintes:



O íon ferroso gerado na reação (equação 1) pode ser oxidado ao estado férrico (equação 2) que se hidrolisa gerando mais acidez (equação 3). Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na reação química (equação 2), dão a cor vermelho-alaranjada que é característica da drenagem ácida da mina. Esta pode ser observada geralmente nos córregos e nas áreas da mina de carvão. Uma vez que os produtos da oxidação estão na solução, a etapa que determina a reação ácida é a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) ao íon férrico (Fe^{3+}). Os produtos solúveis da oxidação da pirita são removidos pela água, conseqüentemente, na ausência de materiais alcalinos, as reações de produção de ácidos podem prosseguir por

períodos de tempo indefinidos.

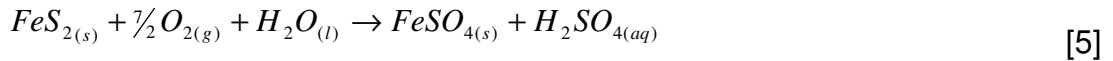
Outros autores estudaram a formação de drenagem ácida de mina de carvão e a oxidação de sulfetos expostos ao ar e a umidade. Jertz, J.K. et. al (2003) escreveram um artigo com a cinética de oxidação da pirita em função da quantidade de oxigênio e umidade relativa. Uma observação relacionada por funcionários que trabalham em museus de mineralogia de que a pirita acondicionada em atmosfera úmida degradava com o tempo foi importante para que outros autores também realizassem pesquisas neste tipo de atmosfera. Autores como Howie, (1992) e Williamson e Rimstidt (1994) relacionaram estes dados em estudos. Alguns pesquisadores como Ritchie (1994) e Elberling. et. al (1994) e Nicholson (1996) pesquisaram a oxidação por ataque de oxigênio e água em pilhas de rejeitos oriundos da mineração. Para os mecanismos estudados houve a sugestão de que a difusão de oxigênio através de uma camada de sulfato ferroso formada seria a etapa limitante da reação. Vários autores determinaram a taxa de reação de oxidação da pirita em atmosfera úmida, a tabela 9 abaixo identifica os valores determinados por várias metodologias:

Tabela 9 - Taxas de oxidação da pirita em vários estudos (JERTZ J.K. et al. (2003)).

<i>Autores</i>	<i>Taxa (mols/m².s)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Dependência do O₂</i>	<i>Compostos monitorados</i>
Morth e Smith (1966)	10 ^{-7,7} ao ar 10 ^{-7,7} em 100% O ₂	25	Ordem fracionada	Oxigênio
Brayley (1960)	10 ^{-6,5} ao ar	Não avaliado	Primeira ordem	Sulfato ferroso
Rogowski e Pionke (1984)	10 ^{-7,4} ao ar	25	Não determinado	Sulfato ferroso
Nicholson et al (1988)	10 ^{-8,7} ao ar	23	Ordem fracionada	Sulfato ferroso
Hammack e Watzlaf (1990)	10 ^{-5,7} reação na superfície 10 ^{-8,7} ao ar	25	Ordem zero para > 10% Primeira ordem para >5%	Sulfato ferroso
Jertz (2003)	10 ^{-7,0} ao ar	25	Ordem 0,5	Oxigênio

Todos os estudos chegaram à mesma conclusão: a oxidação da pirita é muito lenta se esta ocorrer em atmosfera de oxigênio com umidade. Apesar disto, a

drenagem ácida formada é muito prejudicial ao meio ambiente. Estes autores sugeriram uma reação geral para este processo que está descrita abaixo:



A equação da taxa de reação química pesquisada neste artigo de Jertz et al (2003) encontra-se abaixo descrita:

$$\frac{dn}{dt} = 10^{-6,6} p^{0,5} \times t^{-0,5} \quad [6]$$

Em que: p = pressão parcial de O₂ [atm]; t = tempo [s].

Nota-se nesta reação que há a formação de ácido sulfúrico conforme outros modelos de outros autores que estudaram também esta oxidação.

Este estudo teve ainda as condições experimentais abaixo relacionadas:

- ✓ Umidade relativa fixada em 96,7 %;
- ✓ Pressão parcial de oxigênio em 0,21 atm ; 0,61 atm e 1,0 atm;
- ✓ Temperatura de 25 °C.

Osseo-Asare, K. et al (2000) verificaram a influência do tamanho de partícula para a separação da pirita de carvões da Índia com o objetivo de redução dos níveis de emissão de SO_x durante a queima do carvão.

O artigo relaciona o estudo da extração aquosa bifásica compreendendo uma solução de polietileno glicol e carbonato de sódio como extratores. Houve a variação de pH e de massa molar de polietileno glicol neste estudo de separação.

Winter C.I. et. al. (2004) verificaram por espectrografia Mössbauer os tipos de compostos inorgânicos contendo enxofre, com a determinação da razão FeS₂ e FeSO₄ de vários carvões utilizados nos Estados Unidos. Foram determinadas relações entre o conteúdo de enxofre e o poder calorífico dos carvões. Os tipos de carvões utilizados foram: Antracitoso, Betuminoso, sub-betuminoso e lignito. A faixa de poder calorífico destes carvões estudados ficou entre 16100 kJ/kg e 32403 kJ/kg.

A tabela 10 identifica os tipos de carvões e seus conteúdos de enxofre e poderes caloríficos.

Tabela 10 - Teor de enxofre e Poder calorífico de carvões dos EUA.

<i>Tipo de carvão</i>	<i>Enxofre [%]</i>	<i>Poder Calorífico [kJ/kg]</i>
Antracitoso	2,49	31502
Betuminoso do leste	0,94	30860
Betuminoso	0,50	28950
Sub-betuminoso	0,52	25060
Linhito	0,48	24470

Percebe-se a diferença entre o carvão do tipo linhito (menor poder calorífico) e o antracitoso (maior poder calorífico).

A existência de sulfato ferroso em carvões está identificada neste artigo e a tabela 11 abaixo apresenta os valores da razão FeS_2 e FeSO_4 .

Tabela 11 - Razão entre $\text{FeS}_2/\text{FeSO}_4$ em massa de diferentes carvões

<i>Ítem</i>	<i>Enxofre [%]</i>	<i>Poder Calorífico [kJ/kg]</i>	<i>Pirita [%]</i>	<i>FeSO_4 [%]</i>	<i>Tipo</i>
1	2,50	30600	96,91	3,09	Antracitoso
2	2,47	32403	72,81	27,19	Antracitoso
3	0,83	30855	100,0	0,0	Betuminoso do leste
4	2,45	30500	100,0	0,0	Betuminoso do leste
5	0,86	31620	45,88	54,12	Betuminoso do leste
6	0,81	30900	67,08	32,92	Betuminoso do leste
7	0,83	30910	73,79	26,21	Betuminoso do leste
8	0,80	30755	64,34	35,66	Betuminoso do leste
9	0,81	30800	90,74	9,26	Betuminoso do leste
10	0,82	30805	88,02	11,98	Betuminoso do leste
11	0,83	30825	92,55	7,45	Betuminoso do leste
12	0,83	30850	87,59	12,42	Betuminoso do leste
13	0,82	30750	94,16	5,84	Betuminoso do leste
14	0,83	30820	0,00	0,00	Betuminoso do leste
15	0,81	30855	66,22	33,79	Betuminoso do leste
16	0,80	30795	100,0	0,0	Betuminoso do leste

17	0,35	28100	100,0	0,0	Betuminoso
<i>Ítem</i>	<i>Enxofre [%]</i>	<i>Poder Calorífico [kJ/kg]</i>	<i>Pirita [%]</i>	<i>FeSO₄ [%]</i>	<i>Tipo</i>
18	0,65	29800	67,88	32,12	betuminoso
19	0,57	16100	69,44	30,56	Sub-betuminoso
20	0,68	24800	100,0	0,0	Sub-betuminoso
21	0,34	27300	100,0	0,0	Sub-betuminoso
22	0,34	27300	100,0	0,0	Sub-betuminoso
23	0,65	29800	38,38	61,62	Sub-betuminoso
24	0,40	25500	100,0	0,0	Linhito
25	0,60	25000	0,0	0,0	Linhito
26	0,60	24805	0,0	0,0	Linhito
27	0,52	25595	0,0	0,0	Linhito
28	0,28	21450	69,98	30,02	linhito

1.3 Corpos hídricos da região e sua Contaminação

Na figura 1 abaixo está identificada uma fotografia de uma região com um rio contaminado com drenagem ácida de minas de carvão. Nota-se a coloração avermelhada relativa à presença de cátions férricos (Fe^{+++}) que estão possivelmente precipitados na forma de hidróxidos férricos. Outros metais podem estar presentes solubilizados nesta água que está completamente comprometida.



Figura 1 - Corpo hídrico superficial com qualidade de água comprometida pela DAM (drenagem

ácida de mina). (Fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)

O nível de acidez, a concentração e a composição dos metais dependem do tipo e quantidade de sulfetos e da presença ou ausência de materiais alcalinos. O carvão extraído em minas a céu aberto e subterrâneas é enviado às usinas de beneficiamento sendo que, para cada tonelada lavrada, são gerados cerca de 60 % de resíduos sólidos (rejeitos grossos e finos) e aproximadamente 1,5 m³ de efluentes ácidos. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos e estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas (NASCIMENTO, 2002). Tendo em vista o quadro mostrado acima, são necessários monitoramentos e investimentos constantes para minimizar os danos ambientais.

A figura 2 a seguir, apresenta uma vista aérea de uma região afetada pela operação de mineração de carvão. A figura 3 também apresenta o mesmo problema.



Figura 2 - Vista aérea de uma instalação de beneficiamento de carvão e áreas adjacentes. (Fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)



Figura 3 - Vista do rio Sangão – lavador do rio Maina – Criciúma (fonte: Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – CETEM/CANMET/SIECESC)

Estas duas imagens (figura 2 e figura 3) apresentam o resultado da DAM devido ao processo de oxidação da pirita.

1.4 Redução do Impacto da geração da DAM

Algumas estratégias foram estudadas para minimizar este impacto da oxidação do sulfeto de ferro.

Satur J. et al (2007) em artigo recente aplicaram uma camada de um composto orgânico – 1,2-dihidroxibenzeno - misturado com anatásio (TiO_2). Estes dois compostos produzem um complexo que adicionado a partículas de pirita produz uma camada hidrofóbica protetora que não permite a passagem de água e oxigênio, solucionando o problema da oxidação e, por conseguinte a formação de DAM.

O mecanismo de formação desta película é o seguinte: a mistura do composto orgânico e do TiO_2 produz um complexo que adere à partícula de pirita. Após decomposição do composto orgânico, uma camada de TiO_2 ou $\text{Ti}(\text{OH})_4$ é formada na superfície do sulfeto criando uma barreira à passagem de agentes oxidantes.

A figura 4 demonstra o processo de deposição da superfície de agente protetor.

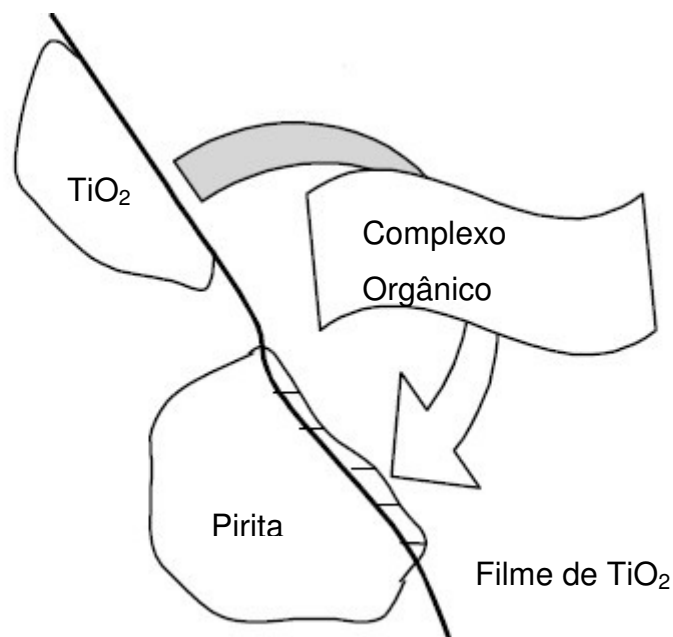


Figura 4 - Esquema da passivação do mineral sulfetado por uma camada de TiO_2 estudada pelos autores citados.

Os resultados indicaram uma significativa redução da oxidação e formação de acidez pela adição de uma camada passivante de TiO_2 na pirita.

1.5 Química e reações do Dissulfeto de Ferro (FeS_2)

Química estrutural

Minerais sulfetados como é o caso da pirita estão geralmente associados com carvão e outros tipos de minerais. No caso de minas de carvão, a forma pirítica dos sulfetos está associada com estratos geológicos imediatamente acima ou abaixo do feixe de carvão.

Os cristais de pirita podem variar de 5 μm até 400 μm (CARUCCIO e GEIDEL, 1978). O formato destes pode também variar de cúbico a poliédrico (AINSWORTH, 1979) com um arranjo molecular octaédrico. Cada átomo de ferro em sua forma divalente (Fe^{++}) está rodeado por seis dissulfetos, cada um com uma carga -2. De outro modo, cada dissulfeto está rodeado por seis átomos de ferro (LOWSON, 1982; LUTHER, 1987).

Pirita pode ser encontrada em várias formas que variam na forma e tamanho. A forma mais reativa da pirita é a framboidal. Trata-se de um formato parecido com uma “uva”, uma aglomeração de aproximadamente 0,25 μm de diâmetro de cristais (CARUCCIO e GEIDEL, 1978). A maior área específica deste tipo de partícula, exposta às condições ambientais oxidativas (H_2O e Ar) produz grandes taxas de reatividade. Por este motivo, muitos geoquímicos acreditam que esta forma (framboidal) é a que tem a maior contribuição na degradação da qualidade da água.

Segundo <<http://www.galleries.com>> o mineral pirita também é muito confundido com o mineral ouro. Ela é conhecida como o “ouro dos tolos” devido sua grande semelhança a este metal. A figura 5 (a) mostra um cristal de pirita e (b) marcasita. A tabela 12 apresenta as principais características físicas da pirita e da marcasita.

As conclusões de estudos de vários autores (SINGER e STUMM, 1970; MCKIBBEN e BARNERS, 1986; MOSES et al., 1987; SILVERMAN, 1967; NORDSTROM, 1982) concluíram que a oxidação da pirita é controlada pela superfície mas com alguns mecanismos que podem variar de acordo com a natureza

dos oxidantes (O_2 , Fe^{+++} e H_2O_2).

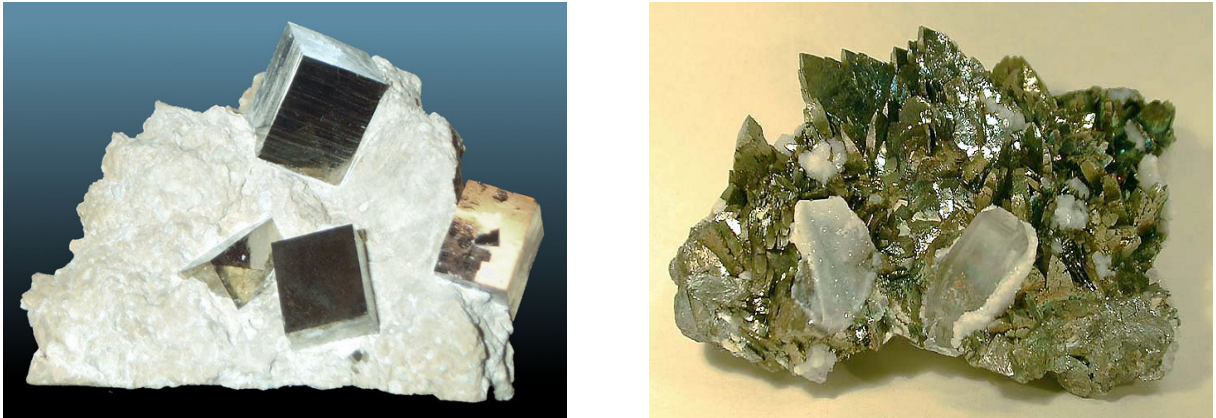


Figura 5 - Fotografia de um cristal de pirita encrustado em uma amostra de calcita (A) e de cristal de marcasita (B); Fonte: <www.webmineral.com>

Tabela 12 - Propriedades Físicas da Pirita e da Marcasita

	<i>Mineral</i>	
	<i>Pirita</i>	<i>Marcasita</i>
Cor	Amarelada	Amarela com pontos verdes
Brilho	Metálico	Metálico
Clivagem	Muito indistinta	Pobre em duas direções
Fratura	Concoidal	Não uniforme
Dureza	6 – 6,5	6 – 6,5
Densidade relativa	5,1	4,8

De acordo com Singer e Stumm (1970), Fe^{+++} e o maior oxidante da pirita na região ácida enquanto o O_2 é esperado como oxidante em condições de pH neutro e alcalino. O mecanismo essencial para oxidação em condições de pH baixo ou elevado é o início da reação pela adsorção de O_2 na superfície parcialmente protonada da pirita (GOLDHABER, 1983).

Mineral Marcasita – FeS_2

O nome do mineral marcasita é o correspondente árabe do nome da pirita. Marcasita e pirita são minerais polimorfos, ou seja, possuem a mesma composição química com estrutura cristalina diferentes. Após o polimorfismo diamante/grafite o par marcasita/pirita provavelmente seja o mais conhecido e o mais confundido entre todos.

Para contribuir ainda mais para a confusão entre estes dois minerais, o nome marcasita também é mundialmente conhecido em negociação de jóias, com um detalhe; esta “marcasita” é uma pedra polida com a deposição de camadas de prata.

Sulfato Ferroso – FeSO₄

O sulfato ferroso pode ser encontrado na natureza nas formas sempre hidratadas. O grau de hidratação pode ser de 1 ; 4 ; 5 ou 7 moléculas de água. Respectivamente chamados de mono, tetra, penta ou hepta hidratados.

Mineralogicamente o sulfato ferroso tem o nome de zsolmolnokita (mono); Siderotil (penta) e melanterita (hepta hidratado).

O sulfato ferroso pode ser produzido comercialmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio. O ataque por ácido sulfúrico à rocha de ilmenita (FeTiO₂) produz um liquor concentrado em sulfato ferroso que após resfriamento cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado.

A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação).

A literatura indica algumas utilizações do sulfato ferroso:

a) Medicina e Alimentos

Tratamento médico da anemia como reforço de ferro para o organismo humano. Torres et al (1994) realizaram um estudo da utilização de sulfato ferroso em unidades básica de saúde para o tratamento da carência de ferro. As crianças neste estudo ingeriram uma média de 12 mg/dia de ferro elementar na forma de sulfato ferroso. A conclusão que os pesquisadores chegaram é que o sulfato ferroso é eficiente para o aumento da concentração de ferro no organismo. O fator negativo é que deve haver uma constância na ingestão do medicamento por parte dos pacientes para que seja percebida alguma melhora. Há um problema operacional.

Nabeshima et al (2005) fizeram um estudo comparativo da adição de 3 fontes de ferro (sulfato ferroso, ferro reduzido e pirofosfato de ferro) de acordo com características físicas e sensoriais dos pães produzidos. Os resultados demonstraram que todas estas fontes de ferro podem ser utilizadas para a adição de ferro elementar em massas de pães comerciais, não ocorrendo a alteração de cor

nem sabor e também permanecendo características físicas de produção.

Cocato et al (2008) estudaram a utilização de sulfato ferroso em substituição ao ferro eletrolítico para alimentação. O estudo verificou que o sulfato ferroso deve ser encapsulado para evitar oxidação e também mudança de características organolépticas (sabor, odor e cor) e também sua biodisponibilidade. Tanto o Ferro eletrolítico (Fe^0) e o fosfato ferroso tem boa característica organoléptica não apresentando boa absorção pelo organismo.

Para que haja uma boa absorção pelo organismo o sulfato ferroso deve ser microencapsulado em uma camada de um polissacarídeo natural.

b) Tratamento de Efluentes

O sulfato ferroso também pode ser utilizado em substituição ao sulfato de alumínio como coagulante em tratamento de efluentes e águas. Coelho et al (2005) utilizaram o sulfato ferroso para tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo. O processo Fenton utilizado por estes autores utiliza a combinação de peróxido de hidrogênio e o íon Ferroso (Fe^{++}) para formação do radical – OH (hidroxila) potente oxidante para efluentes orgânicos.

c) Rações de animais.

O sulfato ferroso também é utilizado em adição a formulações de rações para animais. Bertechini A.G, et al (2000) estudaram a adição de sulfato ferroso para ração de poedeiras e seus efeitos na qualidade dos ovos.

Decomposição térmica da pirita em atmosfera inerte.

Nishihara e Kondo (1958) estudaram a cinética de decomposição térmica da pirita utilizando uma termobalança com variação da temperatura de decomposição. Condições experimentais: gás de arraste (N_2) com $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão. As temperaturas estudadas foram: (625, 650, 675, 700, 750, 800 e 900) °C. A figura 6 mostra estes dados respectivamente (7,6,5,4,3,2 e 1).

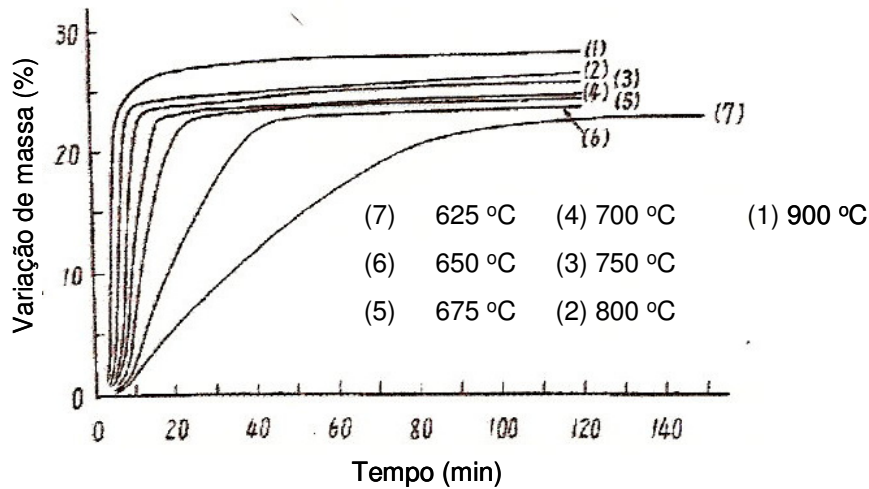


Figura 6 - Velocidade de decomposição da pirita (nishihara e Kondo (1958))

A figura 6 mostra que a decomposição térmica da pirita acontece de uma forma lenta em torno de 600 °C. A partir de 700 °C a reação tem uma velocidade maior. O produto da decomposição térmica tem fórmula não estequiométrica de FeS_{1+x} tendo como reação química:



A cinética desta reação química pode ser considerada de primeira ordem segundo a seguinte equação:

$$\frac{-dx}{dt} = k_1 x \quad [8]$$

Em que: x = fração molar de pirita no instante t e k_1 = constante da reação química.

Com a resolução da equação diferencial obtém-se:

$$-\ln x = -k_1 t \quad [9]$$

A partir desta equação logarítmica e utilizando-se os dados anteriores, transformando-os conforme figura 7 abaixo:

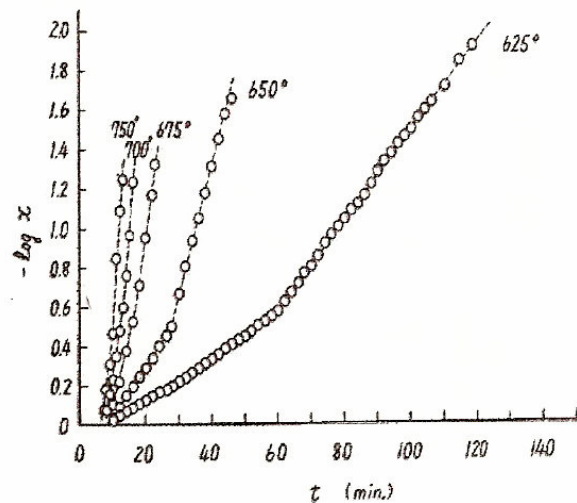


Figura 7 - Taxa de conversão da reação de decomposição da pirita (nishihara e Kondo (1958))

A figura 7 mostra duas regiões bem definidas em que quando $x = 0,3$ aproximadamente ocorre uma mudança de inclinação da curva. A partir deste ponto a equação linearizada acima apresenta bom ajuste de resultados, com o gráfico ajustando-se a uma reta. Este diferente comportamento foi estudado indicando a presença de partículas secundárias localizadas junto à pirita como responsáveis. Outra possibilidade é a formação de sulfetos intermediários como Fe_3S_5 .

Como são visualizadas duas inclinações nos gráficos acima, foram determinadas duas energias de ativação, uma para a parte inicial da reação com a constante (k_{1i}) e outra para a parte final da reação com a constante (k_{1f}). Os resultados são apresentados na figura 8 a seguir:

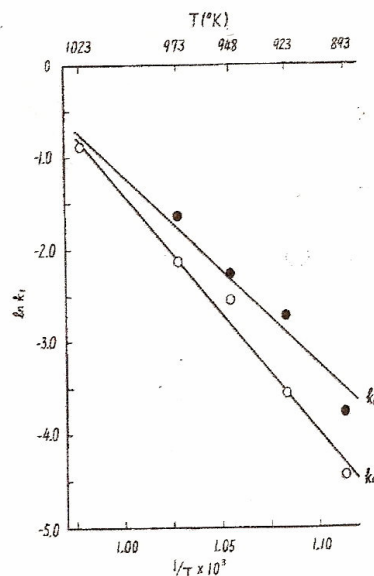


Figura 8 - Linearização para o cálculo da energia de ativação (nishihara e Kondo (1958))

A partir deste gráfico obteve-se, para a primeira taxa de reação (k_{1i}) uma energia de ativação igual a 50,9 kcal e para a parte final (k_{1f}) obteve-se uma energia de ativação igual a 40,3 kcal. Estes valores concordam com outros estudos e o mecanismo pode ser considerado controlado pela reação química e não por fenômenos de transportes, difusão interna ou externa.

Schaufuss A.G. (1998) estudaram a oxidação de partículas de pirita ao ar utilizando a técnica de X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) para a definição do processo inicial desta oxidação. Esta técnica possibilitou a identificação dos diferentes sítios ativos, principalmente relativos ao enxofre e seus estados de oxidação na superfície da pirita.

Verificou-se que em tempos menores de 14 h a pirita em sua superfície é oxidada a sulfato ferroso. Os autores identificaram ainda hidróxidos de ferro em tempos maiores de exposição.

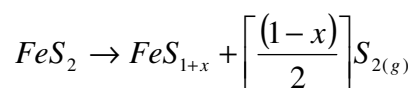
Estudo da Oxidação Térmica da Pirita

Estudos da oxidação de sulfetos foram realizados principalmente para a obtenção de ácido sulfúrico. Em atmosfera oxidante o sulfeto de ferro transforma-se em produtos de acordo com a temperatura e atmosfera (relação O_2 e SO_2), gases que participam da reação de oxidação. Nishihara e Kondo (1958) estudaram esta oxidação obtendo produtos como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . O resumo destes resultados segue:

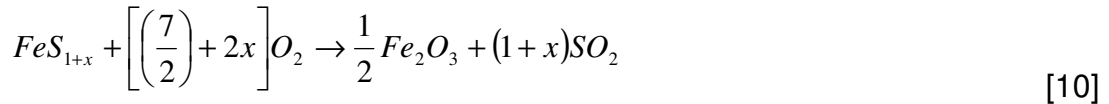
O estudo foi realizado em atmosfera oxidante com a mistura de gasosa composta por O_2 , SO_2 e N_2 .

Os resultados mostraram que entre (700 e 900) °C ocorreu a decomposição térmica com taxa de reação química maior. Estes resultados foram obtidos em uma pequena pressão parcial de O_2 , o que é bastante óbvio já que neste caso o produto resultante é o $S_{2(g)}$ e FeS_{1+x} , o que só pode ser conseguido em atmosfera praticamente inerte.

As seguintes reações químicas acontecem simultaneamente a uma temperatura entre (550 e 650) °C.



[7]



Premissas da reação de ustulação da pirita

Segundo Nishihara e Kondo (1958), na oxidação da pirita através da reação de ustulação em ar, a pressão parcial de oxigênio decresce gradualmente e a pressão parcial de dióxido de enxofre aumenta com a seqüência da reação. Assumindo que a reação de oxidação seja:



Então, para 1 mol de FeS_2 :

Volume de O_2 combinado com S é $22,4 \times 2 = 44,8$ L;

Volume total de O_2 necessário para oxidação é $22,4 \times 11/4 = 61,6$ L;

Volume de O_2 combinado com o Fe é $61,6$ L – $44,8$ L = $16,8$ L.

Agora, assumindo que quando 1 mol de FeS_2 é oxidado com a (l) de ar (onde $a \geq 61,6/0,201$ (l)), um gás, cuja concentração de oxigênio é x (%) e que a concentração de dióxido de enxofre é y (%) é gerada, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{44,8}{(a-16,8)} = \frac{y}{100} \quad [12]$$

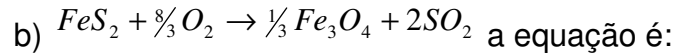
resolvendo:

$$931,8 - 58,1y = 44,8x \quad [13]$$

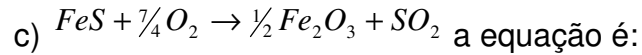
De modo semelhante pode-se determinar as equações em x e y para:

a) $FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS + SO_2$ a equação é:

$$20,8 - y = x \quad [14]$$



$$931,8 - 35,7y = 22,4x \quad [15]$$



$$465,9 - 35,7y = 22,4x \quad [16]$$

As equações 13 a 15 acima podem ser graficadas em um diagrama ternário com O_2 , SO_2 e N_2 mostrado na figura 9.

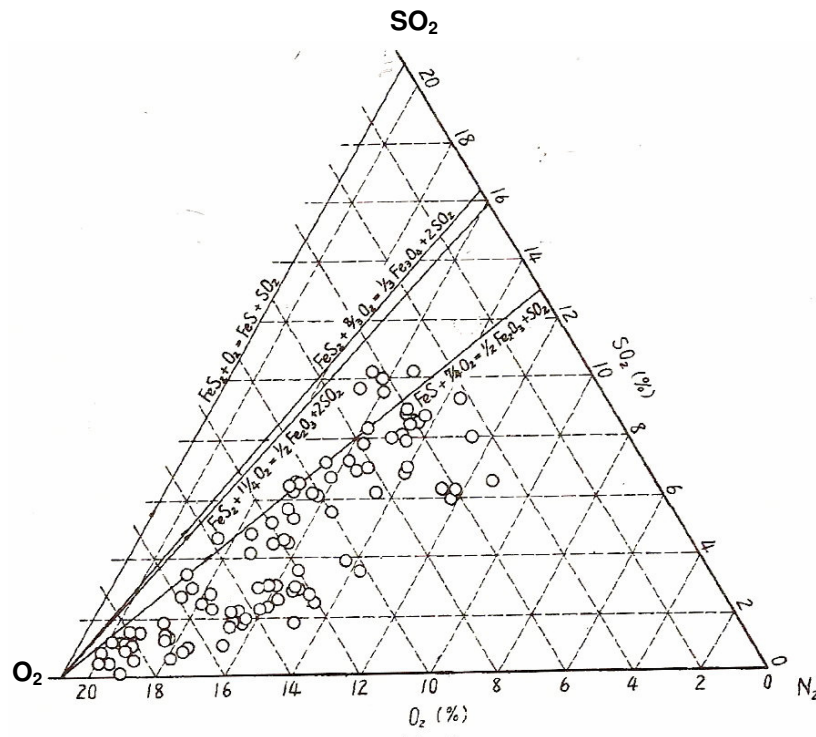


Figura 9 - Diagrama de fase ternário do sistema SO_2 e O_2

Pysh'yev et al (2004) em trabalho recente publicaram sobre a dessulfurização de carvão da Ucrânia rico em enxofre por processos térmicos, indicando as melhores condições de temperatura para os diversos produtos a serem formados.

As condições operacionais utilizadas pelos autores foram: temperatura de (623 a 723) K e atmosfera com ar e vapor de água. Os autores registraram por

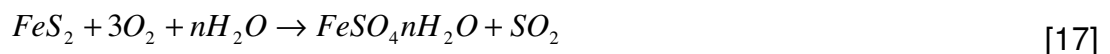
técnicas de análise incluindo espectrografia Mossbauer indicada para os diversos estados de oxidação do elemento Ferro (Fe).

Gaynovych et al. (1999), Pysh'yev et al (2001) e Kucowski et al (1987) muitos carvões encontrados possuem um percentual de enxofre que varia de (1,0 a 1,5) % o que pode ser considerado relativamente baixo. Alguns carvões já apresentam um percentual de enxofre em torno de 8,5 % o que acarreta problemas durante a sua queima e uma etapa de lavagem de gases para a retirada de SO₂ se faz necessária. Devido ao elevado custo deste sistema a indústria que processa a queima do carvão deve dessulfurizá-lo.

Pysh'yev et al. (2001) em seus estudos utilizaram a técnica de espectrografia Mossbauer já que o principal mineral presente em carvões é a pirita composta por ferro e enxofre. A técnica de Mossbauer é específica para a determinação dos diferentes estados de oxidação do Fe, sendo, portanto útil para a investigação do curso da reação de oxidação processada nos reatores. A técnica utiliza a absorção da radiação ressonante de raios gama.

Estes autores realizaram o processo de dessulfurização em reator de leito fluidizado em temperaturas variando no intervalo de (623 a 723) K. Os patamares de temperatura de oxidação foram variados com incrementos de 25 K. A atmosfera utilizada foi de ar e vapor de água.

A análise da pirita "In Natura" mostrou a presença de sulfatos que foram formados durante a estocagem do carvão em presença de água e oxigênio. A reação provável é a seguinte:



Em atmosfera oxidante as reações principais indicadas no forno de ustulação foram:



e também:



A formação de sulfatos foi pronunciada na temperatura em torno de 673 K sendo que ocorreu em pequenas camadas nas partículas da pirita.

Bandyopadhyay D. (2000) investigou a queima natural de carvão e a cinética de oxidação dos sulfetos minerais presentes inclusive a pirita. A principal técnica utilizada foi a espectroscopia Mössbauer para identificar os estados de oxidação do Ferro.

O processo de queima de um carvão rico em enxofre da cidade de Jaipur no norte da Índia aconteceu em uma temperatura de 675 °C em diferentes intervalos de tempo.

Neste estudo foi utilizada uma amostra de carvão com um teor de enxofre de 6 % e com um teor de cinzas relativamente baixo de 4 %.

A caracterização da amostra de carvão por espectroscopia Mössbauer identificou a presença das fases szomolnokite ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e pirita como os minerais contendo enxofre. A fase principal identificada foi a pirita. A presença de sulfato ferroso é relativa a oxidação primária da pirita em condições ambientais conforme Waanders F.B. (2003).

No estudo de Bandyopadhaya (2006) a caracterização por espectroscopia Mössbauer apresentou um resultado de 54 % de pirita em relação ao sulfato ferroso.

O procedimento experimental adotado foi a queima a uma temperatura de 675 °C de amostras de carvão previamente caracterizadas em um intervalo de tempo de 10 min. a 50 min.

Para o tempo de queima de 10 min foram identificadas as fases pirita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ocorrendo já a oxidação do sulfeto de ferro e também a decomposição do sulfato ferroso presente inicialmente.

Em 30 minutos de queima os espectros identificaram ainda a presença de pirita e sulfato ferroso, mas com uma maior quantidade dos óxidos de Ferro.

No tempo de 50 minutos o espectro não identificou mais o sulfato ferroso e a pirita identificando somente os óxidos de ferro ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) devido ao tempo elevado deste material exposto a uma temperatura elevada, ocorrendo a completa decomposição/oxidação dos minerais sulfetados presentes.

O autor em seu artigo identifica também a formação de sulfato ferroso intermediário entre a reação de decomposição da pirita (FeS_2) em pirrotita (FeS) e posteriormente a formação de sulfato ferroso. Os estudos indicaram uma reação rápida de oxidação da pirrotita em sulfato ferroso.

Como conclusão a caracterização do carvão com elevado teor de enxofre mostrou a presença de pirita e sulfato ferroso como constituintes minerais contendo enxofre e também o carvão apresentou em espectros de infravermelho a presença de carbonos com ligações alifáticas e aromáticas. Os ensaios de análise térmica diferencial e termogravimetria apresentaram-se normais em relação a outros dados da literatura.

As figuras 10 e 11 apresentam os espectros de Infravermelho (FTIR) e ATD respectivamente realizados pelo autores:

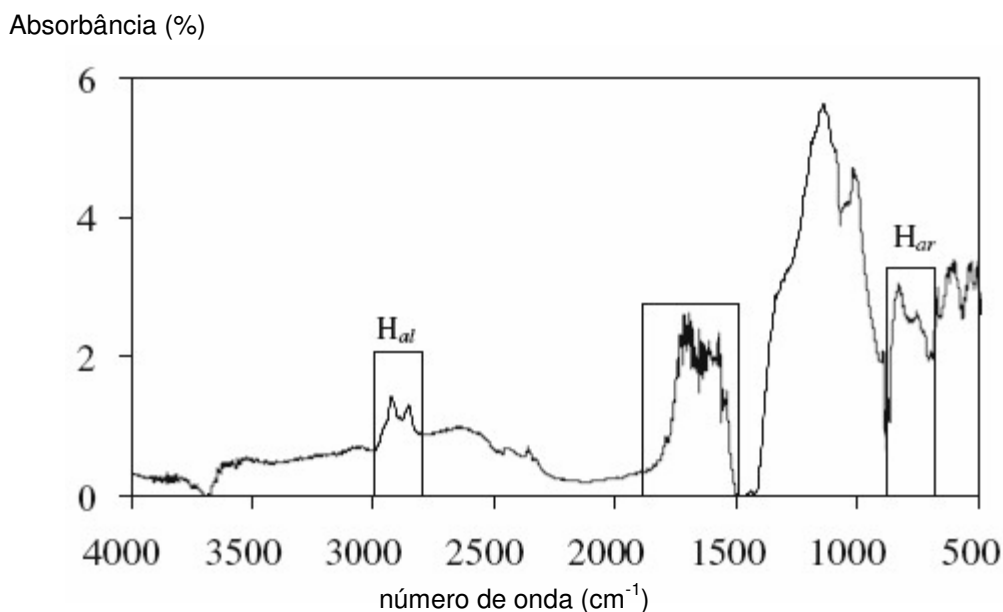


Figura 10 - Espectro de Infravermelho do carvão estudado pelos autores.

A figura 10 acima mostra um espectro de infravermelho do carvão utilizado nos estudos. Para um número de onda em torno de 2700 cm^{-1} ocorre a interferência relativa a ligações alifáticas enquanto que para números de onda da ordem de 700 cm^{-1} são identificadas ligações aromáticas. Entre (1500 a 1700) cm^{-1} também aparecem interferências relativas à massa de argilominerais presentes no carvão, neste caso a caulinita.

A figura 11 apresenta o ensaio de ATD da amostra em questão. O ensaio de Análise Térmica Diferencial – ATD apresenta um resultado normal de oxidação, pois temos um considerável evento exotérmico com início em torno de 150 $^{\circ}\text{C}$ com término em 600 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Reações normais de queima do carvão e oxidação dos sulfetos e sulfatos presentes.

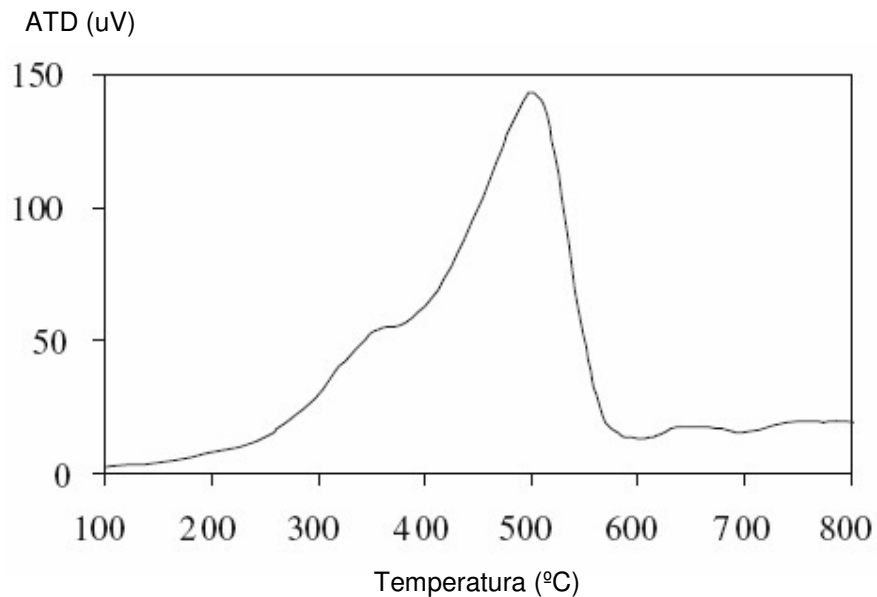


Figura 11 - ATD da amostra de carvão.

Análise térmica da Pirita

Jorgensen e Moyle (1985) estudaram a difusão gasosa em amostras de pirita com a utilização da técnica de análise térmica. Foram verificadas oxidações de pequenas camadas de partículas de pirita ((37 a 300) μm de tamanho de partículas) em diferentes atmosferas de Oxigênio (10 a 100) %.

Os autores identificaram que a técnica de análise térmica está limitada para reações de decomposição e mudanças de fase em que o transporte de calor é determinante para a velocidade da reação.

Em casos de reações químicas que envolvam a combustão/ustulação de sólidos em atmosfera de gases, o transporte de massa no sistema de medida composto por forno e cadinhos é relevante para o estudo da velocidade de reações químicas.

Zivkovic e Milosavljevic (1989) estudaram o mecanismo da oxidação da pirita em condições não isotérmicas com a utilização de análise térmica diferencial. Houve a utilização de uma amostra de pirita da antiga Jugoslávia. Os autores realizaram análises térmicas simultâneas com Análise térmica diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG) e para caracterização posterior aos tratamentos térmicos foi utilizado um equipamento de Difração de raios-x para a identificação das fases formadas. Este artigo também colaborou para elucidar alguns dos mecanismos de reações que envolvem a oxidação da pirita, já estudados por vários autores

anteriormente. Estes autores mostram em seu trabalho a formação intermediária de sulfato e sua posterior decomposição. Este sulfato formado é responsável pelo pico endotérmico em torno de 500 °C.

Nishihara e Kondo (1958) realizaram um estudo sobre a decomposição térmica da pirita no Japão que era utilizada para a produção de ácido sulfúrico. Os autores utilizaram técnicas termoanalíticas (ATD e TG) para medição de parâmetros cinéticos e temperaturas de decomposições e oxidações da pirita.

Com a utilização de uma termobalança foi possível aos autores identificar as diferentes taxas de decomposição em diferentes temperaturas. Foram medidas também características magnéticas dos produtos formadas nas reações.

Oxidação da Pirita por Bactérias Ferro Oxidantes.

Tupikina et al. (2004) estudaram a biooxidação da pirita por bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Conforme os autores esta bactéria é gram-negativa, acidofílica e chemotrofica. A energia desta bactéria provém da oxidação de substâncias inorgânicas como ferro metálico, pirita, enxofre elementar e suas formas reduzidas.

Ela pode ser encontrada em seu habitat em depósitos de minerais sulfetados em condições mesófilas. Esta técnica de oxidação é muito utilizada para recuperação de metais com maior valor agregado que estejam presentes em minerais sulfetados. A mineração de metais preciosos utiliza esta técnica para a maior concentração do produto desejado. O estudo dos autores citados identificou que a composição química da pirita utilizada e também o tipo de mineral interfere nas reações de oxidação pela bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Portanto características químicas, físicas e eletroquímicas das piritas estudadas foram importantes para o crescimento desta bactéria.

Jekik et. al. (2006) Investigaram a produção de Sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) como agente de lixívia para recuperação de metais pesados em depósitos de cinza de queima de carvão. O cátion Fe^{+++} presente no sulfato férrico tem um bom poder de oxidação e lixiviação de metais pesados. Neste contexto Rawlings (2005) e Crundwell (2003) estudaram um dos casos mais economicamente importantes: a oxidação do dióxido de urânio – UO_2 da uranita ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) em sulfato de urânio. Jekik et al. (2007) o artigo destes autores teve foco na diminuição de elementos

nocivos em cinza leve retida em filtros eletrostáticos na queima de carvão mineral na sérvia pois na Sérvia não existe uma grande utilização desta cinza leve na indústria cimenteira. Segundo Takada et. al. (1995); Mc. Carthy et al (1999) e Al-Almoud et al (1996) em toda a União Européia ocorre a utilização desta cinza na indústria do cimento, 90% da cinza leve é utilizada com esta finalidade.

Dopson, et al. (2007) indicaram em sua pesquisa as reações de oxidação de Ferro e minerais sulfetados em baixa temperatura por colônias de *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O objetivo foi o estudo da reação de lixiviação bacteriana em baixa temperatura (5 °C) em comparação a temperaturas maiores (30°C). Singer e Stumm, (1970) mostraram que em pH baixos a solubilização de sulfetos metálicos é catalisada por microorganismos Fe^{++} - oxidantes para regeneração de Fe^{+++} .

Schippers e Sand, (1999) publicaram que alguns minerais sulfetados são também biolixiviados por H^+ produzido por bactérias enxofre oxidantes.

Olson et al. (2003) também indicam em seus trabalhos a oxidação de minerais sulfetados para exploração comercial e recuperação de metais pelo processo de biolixiviação.

Wang H. et al (2007) realizaram trabalhos comparativos entre a marcasita e a pirita em relação a sua oxidação por bactérias ferro oxidantes. A pirita e a marcasita são minerais quimicamente idênticos diferindo somente na sua estrutura cristalina. Enquanto a pirita tem estrutura cúbica a marcasita é ortorômbica, esta diferença possibilita reatividades químicas específicas para cada forma mineralógica.

Segundo os autores existe a possibilidade de conversão da marcasita em pirita por aquecimento em 675 K sendo a marcasita mais suscetível a oxidação.

Os experimentos foram realizados com marcasita e pirita em contato com bactérias ferro oxidantes em temperaturas de (22, 45 e 65) °C. Houve o monitoramento do cátion Fe^{++} dissolvido em solução após a oxidação bem como do pH. Os resultados demonstraram ser a marcasita mais reativa em condições oxidantes de tempo e temperatura em presença de bactérias.

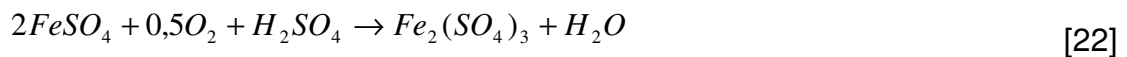
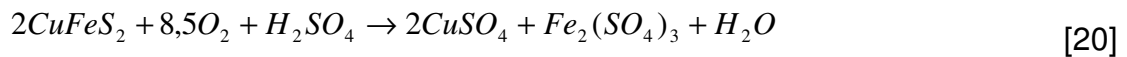
Processos hidrometalúrgicos para minerais sulfetados.

Na literatura existem outros processos que são chamados de hidrometalúrgicos. Estes são utilizados para a concentração de minérios de alto

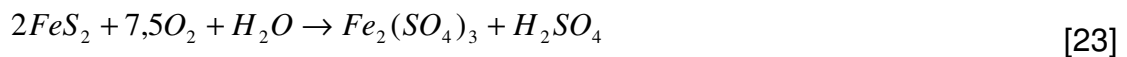
valor agregado.

Mc Donald R.G e Muir D.M (2007) publicaram artigo sobre a lixiviação oxidativa da calcopirita (CuFeS_2) para recuperação do cobre metálico por processo hidrometalúrgico. Os autores relacionaram a reação para o mineral pirita também neste artigo; as reações são as seguintes:

Calcopirita



Pirita



Como estas duas reações acontecem sob pressão a fase é aquosa e os sulfato formados hidrolizam formando hematita ou sulfatos de ferro básicos – $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Este trabalho experimental foi realizado entre as temperaturas de 180 °C e 220 °C com a presença de cloreto de sódio.

Bandyopadhyay D. et al (2000) estudaram a ustulação do mineral Chalcopirita (CuFeS_2) e o processo de extração de cobre deste mineral e sua dessulfurização. Os autores utilizaram a técnica de espectroscopia Mössbauer para o controle da cinética de oxidação do mineral sulfetado. Os resultados indicaram que a ustulação a 500 °C obteve como principais fases o sulfato ferroso e a hematita enquanto que a 650 °C a principal fase encontrada foi a hematita.

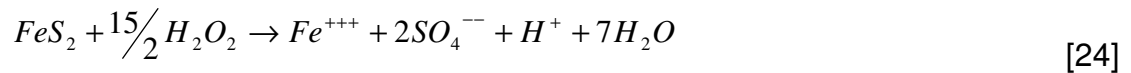
Oxidação da pirita por peróxido de hidrogênio – H_2O_2 e ácido Fosfórico

Chirita P. et al (2004) publicaram um estudo da oxidação da pirita por peróxido de hidrogênio e ácido fosfórico, identificando os mecanismos e a cinética

da reação química.

O principal objetivo dos autores era a lixiviação do minério para extração de ouro substituindo a lixiviação por cianeto muito utilizada para este processo de mineração que traz grande problemas de impacto ambiental.

A reação química geral desta oxidação é a seguinte:



Os autores realizaram esta reação química em meio a uma solução de ácido fosfórico que teve como objetivo a completa oxidação do Fe para Fe⁺⁺⁺.

As conclusões foram as seguintes:

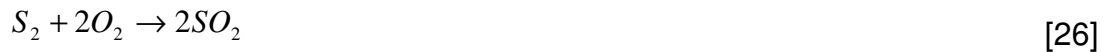
- ✓ Existe uma forte influência do tamanho de partículas neste processo de oxidação, ou seja, quanto menor o tamanho de partículas mais rápida a oxidação do sulfeto de ferro;
- ✓ A energia de ativação determinada foi de 49 kJ/mol para temperaturas entre 30 °C e 45 °C;
- ✓ A etapa limitante da reação foi determinada como sendo a decomposição do peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície da pirita;
- ✓ Por análise de imagens de MEV determinou-se que pontos de maior energia na superfície (cantos vivos, falhas) foram responsáveis pela maior reatividade do peróxido com a pirita.

Produção de sulfato ferroso a partir da pirita

A literatura mostra vários trabalhos que relacionam reações que tem como produtos o sulfato ferroso. Os trabalhos concordam que esta não é uma reação única, mas sim um conjunto de reações paralelas com vários outros subprodutos dependendo das condições operacionais do forno de ustulação.

Zivkovic e Milosavlejevic (1989), em seu estudo intitulado cinética e mecanismos da oxidação da pirita determinaram parâmetros cinéticos desta reação. Este artigo trata do estudo da oxidação da pirita com a utilização de técnicas termoanalíticas como ATD e TG. Paulik et al. (1962), e Berg et al. (1971), demonstraram efeitos exotérmicos no curso do ensaio de ATD: o primeiro evento em

uma temperatura de (450 a 480) °C, o segundo a aproximadamente (530 a 570) °C e ainda um terceiro a aproximadamente (630 a 690) °C. No início ocorre o mecanismo geral de oxidação do sulfeto:



Baseando-se nos resultados obtidos pelo mecanismo de oxidação da pirita, para uma temperatura de 460 °C, o primeiro efeito exotérmico acontece na curva de ATD, nesta mesma temperatura não acontece mudança na curva de TG, ou seja, não há variação de massa neste sistema nesta temperatura. Está claro que acontece a decomposição da pirita formando enxofre elementar que fica presente na amostra inicial. Após esta etapa, a oxidação do enxofre inicia ocasionando o aparecimento do segundo evento no ATD (490 °C), neste mesmo instante o ensaio de TG mostra uma diminuição da massa da amostra. Isto mostra que o enxofre está deixando a amostra na forma de SO₂. Há ainda um terceiro evento a 550 °C que é relativo à formação do sulfato ferroso. Este processo pode ser demonstrado nas seguintes reações químicas:



A reação (28) acontece a 460 °C; a reação (29) ocorre a 490 °C com a reação (30), formação de sulfato acontecendo a 550°C.

Jorgensen e Moyle (1986) estudaram as reações de oxidação da pirita em diferentes condições de ensaio de ATD/TG em diferentes atmosferas e também tamanhos de partículas variados.

Os seguintes efeitos foram relacionados:

a) *Taxa de aquecimento e fluxo/tipo de gás de arraste*

Em vazões de 100 cm³/min a máxima taxa de perda de massa da amostra mostrou ser independente de acréscimos de vazão de gás de arraste. Com relação a taxa de aquecimento, para um valor de 5 °C/min, considerado baixo, uma porção considerável da reação de oxidação já havia acontecido antes de serem atingidas as máximas taxas da reação química. Escolheu-se a taxa de 20 °C/min que apresentou os melhores resultados.

b) Massa da amostra

Foram utilizadas massas de amostra de (2 a 40) mg, os melhores resultados das curvas de ATD/TG foram com a massa de amostra de 5 mg. Para massas muito maiores o efeito do volume maior produziu gradientes de temperatura na amostra interferindo no processo de oxidação que não aconteceu de maneira contínua e clara.

c) Concentração de oxigênio

Houve grande influência nos resultados com a variação da concentração de oxigênio na atmosfera do forno. Foram registrados os seguintes resultados de maior taxa de perda de massa, conforme tabela 13:

Tabela 13 - Variação da concentração de O₂ com a taxa de perda de massa.

<i>Concentração de O₂ (%)</i>	<i>Taxa de perda de massa (mg/min)</i>
100	8,0
21	1,8
10	1,0

Os dados da tabela 13 mostram uma dependência significativa da concentração do oxigênio na atmosfera do forno em relação à máxima taxa de perda de massa medida por termogravimetria.

Os autores concluíram que para todas estas variáveis (tamanho da amostra, atmosfera do forno e taxa de aquecimento) houve um controle da reação química pela transferência de massa no cadinho do equipamento. O formato e tamanho dos cadinhos tem grande importância para a correta análise de resultados por ATD/TG já que em diferentes tamanhos ocorrem diferentes respostas do equipamento de análise.

Em estudo recentes Hu. G et al (2006) verificaram a decomposição e a oxidação da pirita em diversas atmosferas e temperaturas para obtenção dos mais diversos produtos, entre eles o sulfato ferroso.

A reação de decomposição da pirita em pirrotita acontece segundo o modelo do núcleo não reagido e é controlada por uma cinética de ordem zero para a reação da superfície da pirita.

A reação da pirita em atmosferas que contenham oxigênio pode acontecer de duas maneiras segundo as condições de operação do forno de ustulação.

✓ Temperaturas menores que 800 K e grandes quantidades de oxigênio ocorre a oxidação direta da pirita em óxidos de ferro e dióxido de enxofre. A cinética segue o modelo do núcleo não reagido e a medida em que ocorre a formação de uma camada de sulfato ferroso há uma maior dificuldade para o oxigênio reagir com o sulfeto do interior.

✓ Temperaturas maiores que 800 K e quantidade de oxigênio disponível reduzida a reação ocorre em etapas. Primeiramente a pirita é decomposta em pirrotita (modelo de atmosfera inerte) e posteriormente ocorre a reação de oxidação com o oxigênio disponível na atmosfera do forno. Os principais produtos desta reação são a hematita (quantidades grandes de oxigênio) e magnetita (defasagem de oxigênio) e sulfatos de ferro (II) e (III). Para a formação de sulfato ferroso é necessária uma atmosfera rica em SO_2 e para a formação de sulfato férrico é necessária uma atmosfera rica em SO_3 .

A figura 12 abaixo representa o modelo do núcleo não reagido:

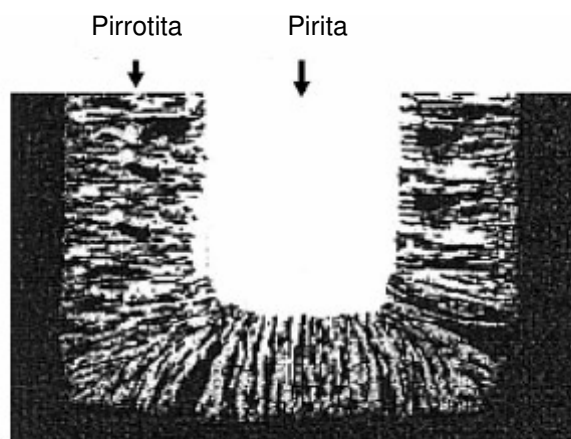


Figura 12 - Imagem da frente de reação da transformação pirita / pirrotita. Fonte: Hu. G, et al (2006)

Os autores identificaram o processo de decomposição da pirita em pirrotita pela imagem de microscopia eletrônica de varredura. Houve a definição de um modelo de núcleo não reagido em que à medida que a pirita vai decompondo ocorre a saída de enxofre elementar e a formação de pirrotita. A medida em que se forma a pirrotita e esta fica com uma espessura maior mais difícil é a reação, pois a saída de enxofre é dificultada e também a transferência de calor é reduzida, diminuindo a taxa de decomposição.

Cinética de conversão da pirita em sulfato ferroso

Ferrow, E. et al (2005) em artigo recente publicaram um estudo sobre a cinética da reação de oxidação da pirita em sulfato ferroso. A técnica utilizada para o registro da conversão foi a espectoscopia Mossbauer. Os autores realizaram os experimentos em atmosfera normal (ar) e com tempos de reação de até 256 h. A temperatura utilizada foi em torno de 300 °C.

Este estudo foi realizado para o setor de mineração de metais preciosos que em seu processo de extração produz quantidades significativas de rejeitos contendo sulfetos metálicos, inclusive a pirita. Este rejeito obriga investimentos em tratamentos adequados de disposição e controle de emissões gasosas, principalmente gases sulfurosos. Outro detalhe são os efluentes líquidos gerados com a oxidação destes sulfetos.

Alguns autores estudaram a oxidação biológica destes minerais sulfetados que neste caso especificamente não produziria bons resultados já que haveria a geração de tiocinatos como rejeito, apesar deste processo não gerar gases sulfurosos.

Neste artigo os autores defendem a idéia de que extrair o ouro do sulfato ferroso formado durante a oxidação é mais vantajoso em comparação à extração deste metal da hematita formada.

Ferrow et al (1999) havia estudado a possibilidade de utilização da espectoscopia mossbauer para a determinação de conversões e dados cinéticos da reação de oxidação da pirita.

Ferrow et al (2005) indicou o porquê de não se utilizar a difração de raios-x para estudos quantitativos de formação de sulfato ferroso. A cristalização deste sulfato formado é pequena e os picos não são bem visualizados, sendo utilizados

somente como identificação da fase formada.

A reação estudada foi a seguinte:



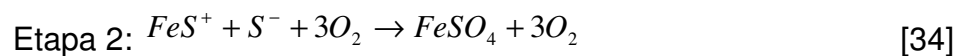
Os experimentos foram realizados em séries com variação de tempo (1 a 296) h e variação de temperatura (200 a 380) °C.

Os autores conseguiram resultados de conversão da pirita a sulfato ferroso na ordem de 50 % para um tempo 166 h. A partir deste instante a reação deixa de acontecer. Eneroth, et al (2003) também identificaram este mecanismo que foi explicado pela presença de sulfato ferroso impedindo a chegada de mais oxigênio para a oxidação da pirita remanescente. Trata-se do modelo do núcleo não reagido que explica determinadas reações químicas em que o processo de difusão gasosa através da camada do produto formado é limitante da velocidade da reação.

Ferrow et al (2005) descreveu neste estudo os dois mecanismos possíveis para a oxidação da pirita a sulfato ferroso:

a) Primeiro Mecanismo

Acontece um simples estado de transição e a energia de ativação está associada à ligação fraca S-S e pode ser assim representada conforme reação abaixo.



Para esta situação a etapa 1 é considerada limitante para a reação.

b) Segundo Mecanismo

Neste mecanismo acontecem duas etapas com energias de ativação diferentes para cada tipo de ligação química, ou seja, a ligação fraca S – S conforme modelo anterior e a ligação Fe – S mais forte. As reações seguem abaixo:





Com a indicação dos autores de que a etapa 2 seria a reação limitante. O mecanismo 2 com a presença da ligação Fe – S foi aceito como sendo o ideal pra descrever o processo de reação da pirita a sulfato ferroso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são demonstrados os materiais, equipamentos e os métodos que foram utilizados nesta tese de doutorado.

2.1 *Materiais*

As experimentações foram realizadas no laboratório do SENAI/CTCmat e foram utilizados os seguintes materiais/equipamentos:

- ✓ Vidrarias gerais de laboratório;
- ✓ Estufa de laboratório (100 ± 5) °C;
- ✓ Balança analítica (resolução de 0,01 g);
- ✓ Termômetros;
- ✓ Bomba a vácuo (filtragem);
- ✓ Kitasato (filtragem);
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Dessecadores;
- ✓ Vidros de relógio;
- ✓ Cilindro de SO₂ (White Martins);
- ✓ Cilindro de ar sintético (White Martins);
- ✓ Válvula de controle de vazão para gases especiais (corrosivos);
- ✓ Rotâmetro para controle de vazão de gases especiais (corrosivos).

2.2 *Métodos / Equipamentos*

Os equipamentos necessários para a realização dos procedimentos experimentais estiveram disponíveis no LAMAT da UNESC campus II e Centro de Tecnologia em Materiais (SENAIsc/Criciúma).

Forno tubular de cerâmica

Foi utilizado um forno tubular com controle de atmosfera. O tubo era composto de cerâmica e o controle de temperatura foi realizado através de um termopar. A atmosfera do forno foi controlada em diferentes percentuais de gás SO₂

e Ar sintético. A figura 13 abaixo mostra o forno tubular com controle de atmosfera utilizado neste projeto.



Figura 13 - Forno utilizado para os tratamentos térmicos.

Difratômetro de Raios-x

Os ensaios de difração de raios-x foram realizados no SENAIsc/Criciúma. Foi utilizado um equipamento da marca Bruker com possibilidade de realização de ensaio em câmara aquecida para verificação das fases cristalinas presentes em várias temperaturas.

O ensaio de difração de raios – x em câmara aquecida não foi realizado, ou seja, os experimentos de difração foram utilizados para identificação das fases formadas nos diferentes tratamentos térmicos, pois a câmara quente não possibilitaria atmosferas controladas segundo este procedimento experimental.

Configuração do equipamento:

Modelo D8 Advanced com tubo de cobre e passo de ângulo de $0,02^\circ$.

Fluorescência de raios-x

As análises químicas (excluindo-se análise de enxofre) foram realizadas por um equipamento de FRX da marca Philips modelo PW 2400, equipamento disponível no SENAIsc/Criciúma.

Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com tubo de 3 kW e alvo de Ródio.

Análise elementar de enxofre

As análises de enxofre foram realizadas por um equipamento da marca LECO com sonda específica para o elemento enxofre localizado na SATC de Criciúma/SC.

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de MEV foram realizados em um equipamento da marca JEOL com possibilidade de aumentos de até 100.000 vezes. A este equipamento está acoplada uma micro-sonda EDS para análise pontual (qualitativa) e ainda a análise do perfil de concentração de um determinado elemento químico presente.

Equipamento de microscopia eletrônica de varredura modelo JSM-6390 com EDS marca Thermo modelo 6733A-INUS-SN.

Espectrometria de infravermelho (FTIR)

A amostra para o ensaio de espectrometria de infravermelho foi preparada por prensagem no formato de pastilha com uma proporção de 95% de Brometo de potássio (KBr) e 5% de material a ser analisado. A carga de prensagem para uma pastilha de 13mm de diâmetro foi de 9 toneladas.

O equipamento utilizado foi um modelo PRIVILEGE da Shimadzu disponível no laboratório de Materiais da UNESC.

A análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de 0,2cm/s e uma resolução de 4cm^{-1} com um intervalo de 400 a 4000cm^{-1} .

2.3 Procedimento Experimental

O objetivo do procedimento experimental foi a verificação da conversão do dissulfeto de ferro (pirita) em sulfato ferroso segundo reações já anteriormente escritas.

Algumas operações unitárias foram reproduzidas em laboratório:

- ✓ Moagem da pirita em moinho anelar de carbeto de tungstênio (WC);
- ✓ Classificação de tamanho de partículas da pirita para os dois tamanhos que foram

utilizados, 10 mm e 0,075 mm através de separação em peneiras específicas. O tamanho de 10mm corresponde ao formato natural e o tamanho de 0,075 corresponde a uma operação com custos não muito elevados.

- ✓ Ensaio de distribuição de tamanho de partículas por difração de raios laser para identificação do real tamanho das partículas da amostra mais fina (0,075mm).
- ✓ Secagem da amostra em estufa de laboratório (100 ± 5) °C;
- ✓ Passagem em ustulador (forno rotativo) em duas temperaturas e em diferentes atmosferas (SO₂, Ar sintético).
- ✓ Após esta etapa foram retiradas as amostras para o MEV/EDS e DRX, ocorrendo ainda a medida destas massas para posterior correção dos resultados.
- ✓ Após ustulação houve uma etapa de separação do sulfato ferroso formado por solubilização (mistura) e posterior filtração à quente;
- ✓ A solução filtrada passou por uma etapa de cristalização do sulfato ferroso solubilizado;
- ✓ Pesagem do sulfato ferroso formado e análise química para determinação da qualidade (determinação de chumbo por EAA)
- ✓ Após a etapa de obtenção do sulfato ferroso segue a análise de caracterização: a) da pirita que passou pela ustulação em diferentes tamanhos de partículas, atmosferas do forno, temperaturas e tempos de ustulação. b) da qualidade do sulfato ferroso formado na cristalização final.

A tabela 14 mostra o fluxograma do processo realizado em laboratório.

Tabela 14 - Ordem das operações unitárias do procedimento experimental.

<i>Ordem</i>	<i>Operação Unitária</i>
1	Escolha da Matéria Prima
2	Separação por Tamanho de Partícula
3	Lixiviação em Água Quente (solubilidade em água do sulfato ferroso hepta – hidratado = 32g/100mL de água a 29,5°C), segund CETESB, 2008)
4	Filtragem em Água Quente
5	Secagem do Material (Pirita) Retido no Filtro
6	Tratamento Térmico em Forno
7	Separação das Amostras para Lixiviação, MEV E DRX
8	Lixiviação em Água Quente do Material Tratado Termicamente

9	Secagem do Material Filtrado (Sulfato Solubilizado)
10	Cristalização do Sulfato em Estufa
11	Medição da Massa de Sulfato Formada
12	Análise de Chumbo (Se Possível) na Massa Formada após Cristalização

A tabela 14 mostra as principais operações unitárias e sua ordem de acontecimento no procedimento experimental realizado.

Análise por imagem das partículas

As partículas de pirita que passaram pelo processo térmico em forno com atmosfera controlada foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também foi gerada uma superfície de resposta de concentração de elementos químicos pela microsonda de EDX, ou seja, um perfil da concentração dos elementos químicos na referida partícula.

Projeto Fatorial – Estatístico

Foi utilizado um projeto fatorial 2^4 com quatro variáveis dispostas em 2 níveis (temperatura, tempo de reação, % SO_2 e tamanho de partícula).

Para cada amostra serão realizados os seguintes ensaios:

- ✓ Difração de raios-x;
- ✓ Massa e percentual de sulfato formado (filtração a quente);
- ✓ Teor de chumbo no sulfato formado (absorção atômica).

As tabelas 15 e 16 e 17 mostram os níveis dos experimentos segundo o projeto fatorial estatístico.

PRIMEIRO NÍVEL

Tabela 15 - Primeiro nível dos experimentos

Tempo (1h)				
Granulometria	10 mm		0,075 mm	
Atmosfera (%SO ₂)	50%	80%	50%	80%
300 °C	1	2	3	4
600 °C	5	6	7	8

SEGUNDO NÍVEL

Tabela 16 - Segundo nível dos experimentos

Tempo (5h)				
Granulometria	10 mm		0,075 mm	
Atmosfera (%SO ₂)	50%	80%	50%	80%
300 °C	9	10	11	12
600 °C	13	14	15	16

A tabela 15 mostra os experimentos para o primeiro nível com a identificação do tempo de 1h e as variáveis tempo, atmosfera e temperatura.

A tabela 16 relaciona o segundo nível de experimentos para o tempo de 5h relacionando tamanho de partícula, atmosfera e temperatura para mais 8 experimentos.

A tabela 17 mostra os experimentos que foram realizados com a discriminação de todas as variáveis e sua ordem.

Tabela 17 - Experimentos do fatorial 2⁴

Experimento	Tempo (h)	Partícula (mm)	% SO ₂	Temperatura (°C)
1	1	10	50	300
2	1	10	80	300
3	1	0,075	50	300
4	1	0,075	80	300
5	1	10	50	600
6	1	10	80	600
7	1	0,075	50	600
8	1	0,075	80	600
9	5	10	50	300
10	5	10	80	300
11	5	0,075	50	300

12	5	0,075	80	300
13	5	10	50	600
14	5	10	80	600
15	5	0,075	50	600
16	5	0,075	80	600

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo são apresentados os resultados observados após os tratamentos térmicos realizados em laboratório. Os resultados são também discutidos e analisados em comparação a outros autores.

3.1 *Ensaio de análise térmica diferencial e termogravimetria.*

Os ensaios de ATD/TG foram realizados em equipamento da marca Netzsch com possibilidade de variação da atmosfera e acompanhamento das reações envolvidas no processo de oxidação/decomposição do sulfeto de ferro.

As condições dos ensaios foram as seguintes: atmosfera de argônio (inerte), atmosfera sem fluxo de ar, atmosfera com fluxo de ar sintético de 20 cm³/min, atmosfera com fluxo de ar sintético de 60 cm³/min.

As amostras foram preparadas por moagem em moinho anelar até um tamanho de partícula inferior a 75 µm (< 200 mesh-tyler); a massa utilizada no cadinho de amostra foi de 60 mg; o cadinho de referência foi mantido sem massa. O sistema de cadinho proporcionou bom contato com a atmosfera do equipamento pois este era aberto. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Apresentam-se a seguir as curvas de ATD/TG das amostras e suas respectivas condições.

ATD/TG da amostra de sulfeto de ferro em atmosfera de argônio (inerte).

A figura 14 mostra o gráfico de ATD/TG da amostra de sulfeto de ferro em atmosfera inerte (Argônio, fluxo de 60 cm³/min.).

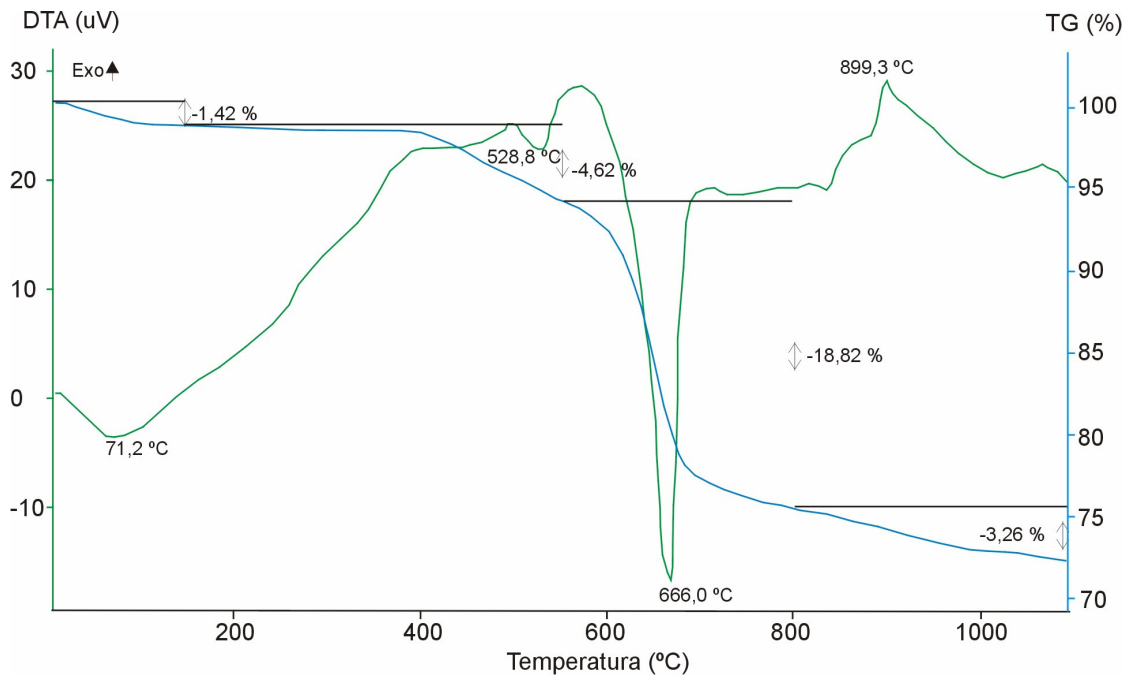


Figura 14 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de argônio.

A uma temperatura em torno de 100°C ocorre perda de massa relativa a saída de água remanescente na amostra com a indicação de uma perda de 1,42% de massa e um pico de característica endotérmica.

Em 528,8 °C ocorreu um evento endotérmico com perda de massa que não pode ser identificada pela grande possibilidade de estarem ocorrendo eventos simultâneos, como a desidroxilação de argilominerais e também a decomposição da pirita.

O gráfico apresenta um pico extremamente exotérmico a 666°C relacionado com a decomposição do sulfeto de ferro para formação da pirrotita (FeS) segundo a seguinte reação química:



A literatura indica esta temperatura como sendo a decomposição térmica da pirita para a formação de pirrotita (FeS) e enxofre (S₂). A termogravimetria realizada simultaneamente indicou uma perda de massa em torno de 18 % entre as temperaturas de (600 e 800) °C.

ATD/TG de amostra de sulfeto de ferro em atmosfera estática (sem fluxo de ar)

A figura 15 mostra o ensaio do sulfeto de ferro em atmosfera estática, ou seja, sem fluxo de ar. O forno do equipamento esteve aberto ao ambiente sem fluxo de gás de arraste.

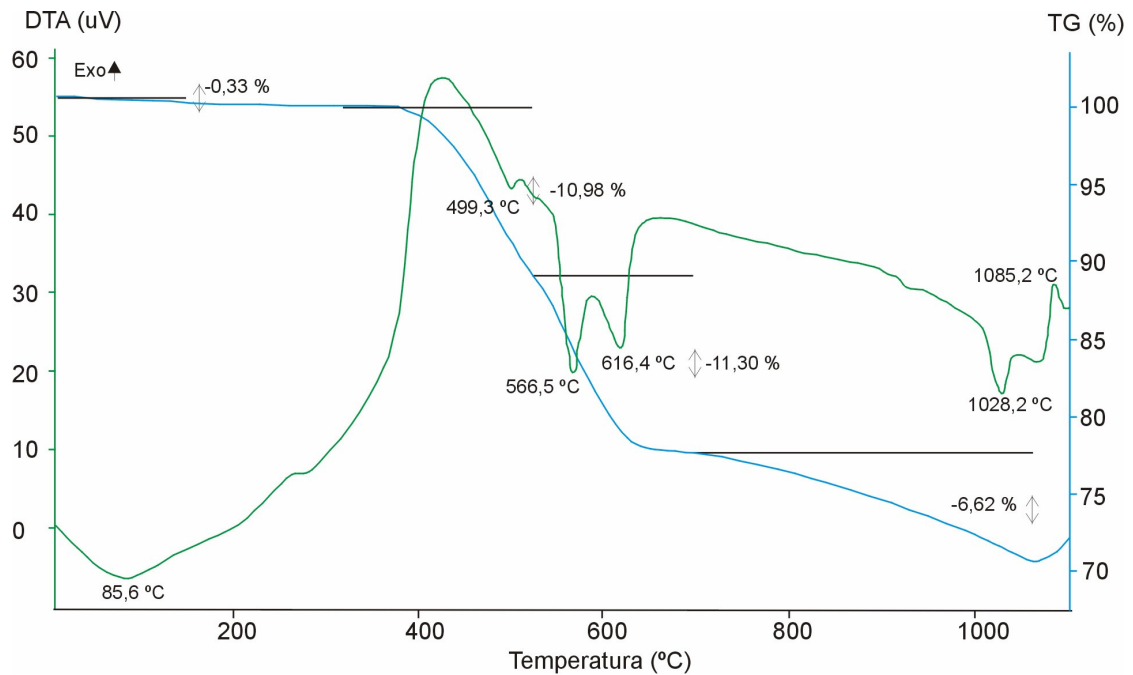


Figura 15 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera estática.

Este resultado diferentemente ao anterior (atmosfera inerte) apresenta ainda alguns eventos endotérmicos. Estes eventos aconteceram em duas etapas, o primeiro a partir de 500 °C e o segundo a partir de 600 °C. Este resultado indica a presença de oxigênio no forno, ou seja, ocorreu a reação de oxidação do sulfeto de ferro em conjunto a decomposição térmica deste. As possíveis reações são as seguintes:



Verifica-se a partir de 300 °C um forte componente exotérmico que indica o processo de oxidação do sulfeto de ferro reação (38). Como a atmosfera está

estática, a transferência de oxigênio não foi suficiente para o processo de oxidação total da amostra de pirita. Segundo J.G. Dunn. (1997) foram realizados experimentos de ATD em diferentes condições operacionais; 21mg e 4,1 mg de massa com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram identificadas fases cristalinas de Fe₂O₃ em diferentes concentrações e a partir de 550°C houve oxidação direta a Fe₂O₃.

ATD/TG em atmosfera dinâmica de Ar sintético

Este ensaio foi realizado com fluxo de Ar sintético de 20 cm³/min. Segue o gráfico de ATD/TG simultâneo conforme figura 16.

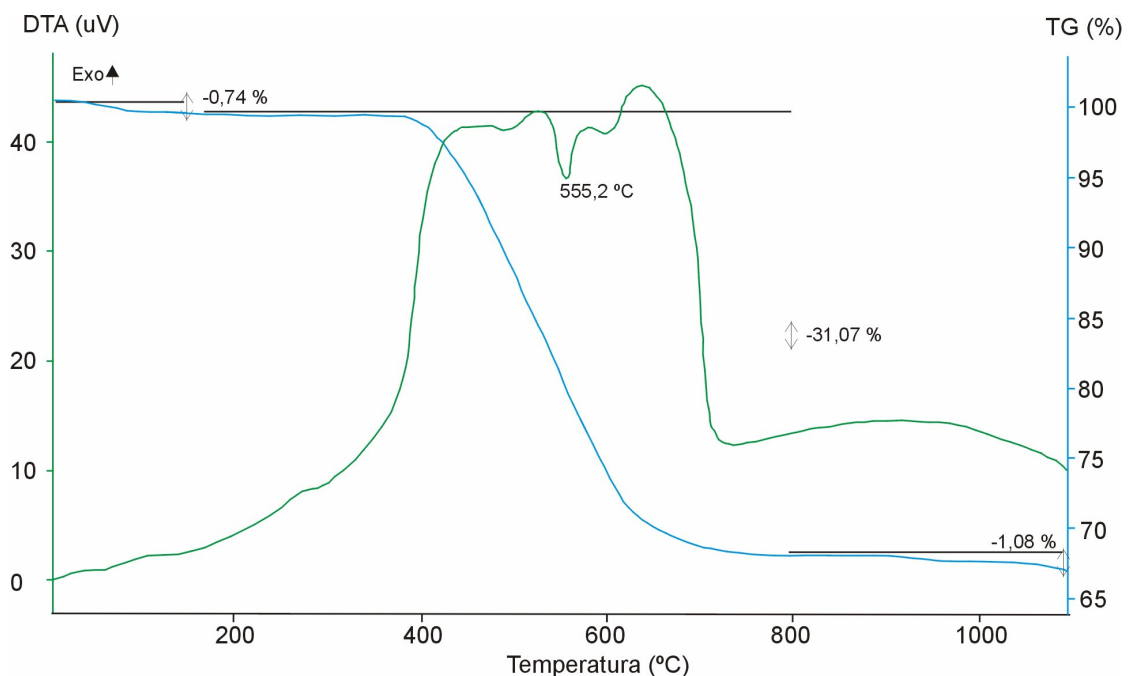


Figura 16 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 20 cm³/min.

Este gráfico mostra o processo oxidativo (exotérmico) com uma relação pronunciada em relação ao processo de decomposição (endotérmico). Entre as temperaturas de (300 e 720) °C houve um forte evento exotérmico indicando a oxidação da amostra de pirita. O fluxo de Ar sintético contribuiu para esta oxidação devido à transferência de oxigênio para a reação de oxidação. Percebe-se ainda um pequeno evento endotérmico com pico de 555 °C que é devido possivelmente ainda à decomposição da pirita. A transferência de oxigênio por intermédio do mecanismo de convecção de massa facilitou a reação de oxidação da pirita.

ATD/TG de amostra de sulfeto de ferro em atmosfera de ar sintético com fluxo de 60 cm³/min.

A figura 17 abaixo mostra o ensaio ATD/TG de uma amostra de sulfeto de ferro em atmosfera de ar sintético com fluxo controlado de 60 cm³/min.

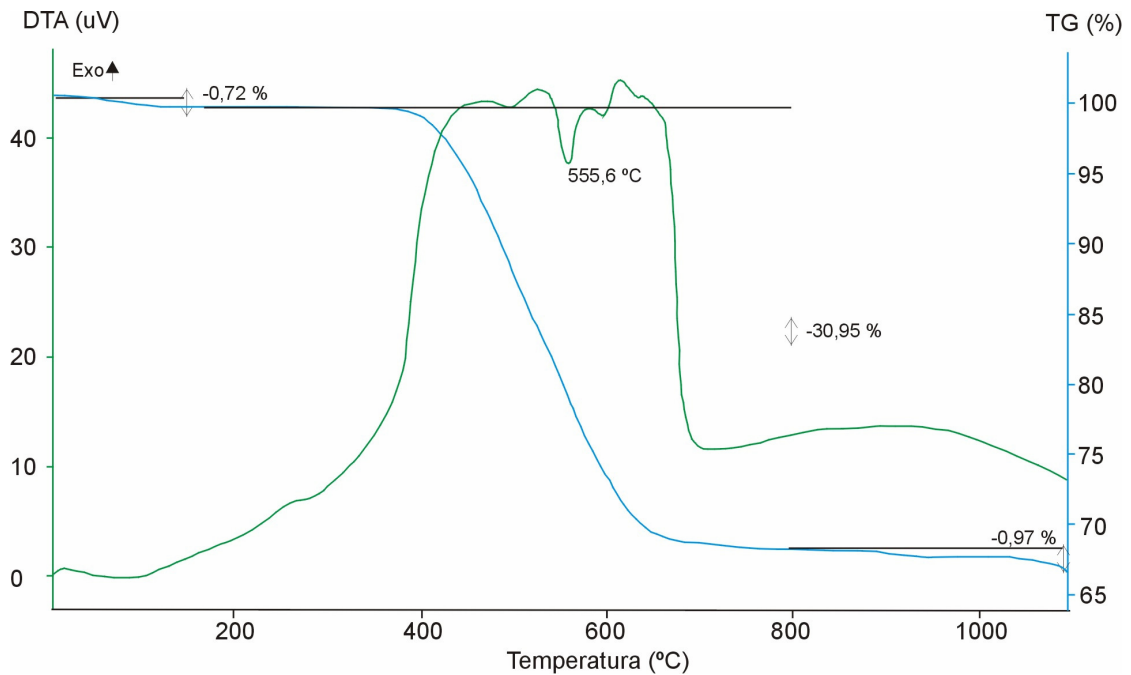


Figura 17 - ATD/TG do sulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 60 cm³/min.

Este resultado confirmou a oxidação da pirita e o fluxo de massa de oxigênio sendo importante para esta reação. A análise do gráfico de termogravimetria mostra uma perda de massa de 30,95 % entre as temperaturas de (200 e 800) °C. A reação de oxidação do sulfeto de ferro mostra:



A estequiometria indica que para uma oxidação completa do sulfeto de ferro segundo a reação acima, existe uma perda de massa teórica de 33,6 %. Considerando impurezas e ainda reações que ocorreram paralelamente há coerência entre o resultado da termogravimetria e o resultado estequiométrico teórico.

Outro detalhe importante foi a coloração da amostra após o ensaio de ATD/TG, esta se apresentou com cor vermelha, forte indicativo da presença de

hematita (Fe_2O_3) corroborando a reação química apresentada.

3.2 Ensaios de difração de raios-x (DRX)

Os ensaios de DRX tiveram como objetivo a identificação do sulfato ferroso formado após a etapa de solubilização/filtração e cristalização do sulfato formado. A figura 18 abaixo apresenta o DRX da amostra após solubilização/cristalização.

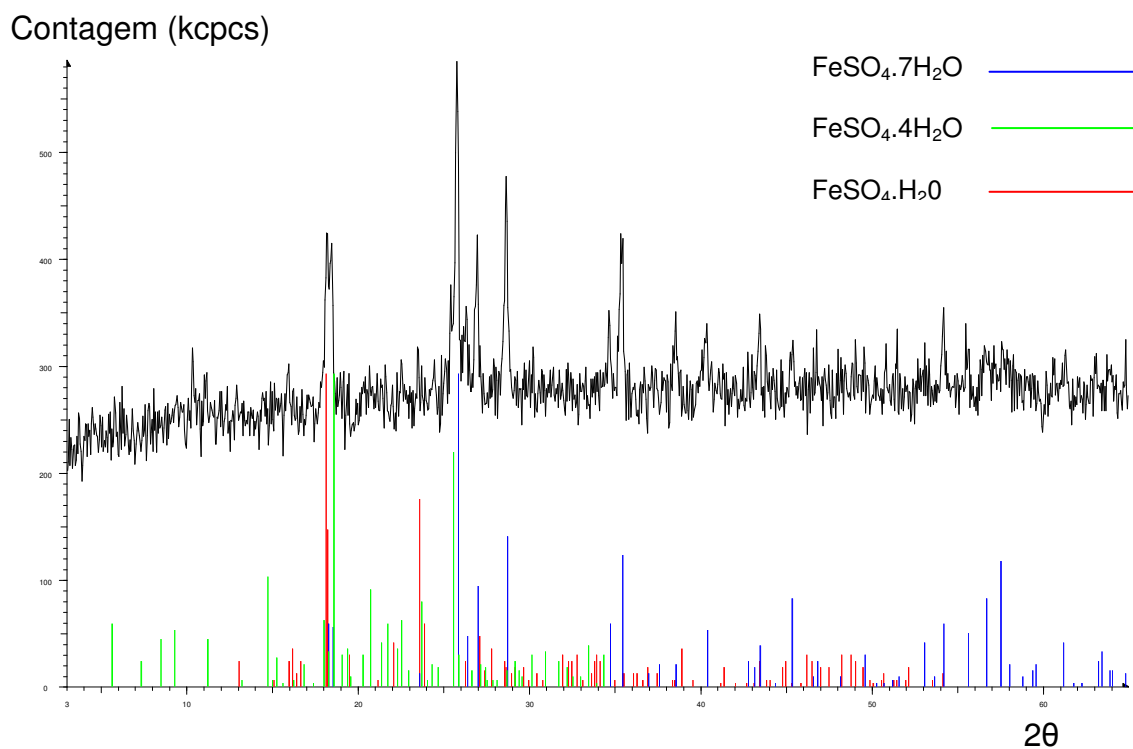


Figura 18 - DRX após a solubilização/cristalização.

O gráfico de DRX indica a presença de melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso heptahidratado; szomolnokite ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sulfato ferroso monohidratado. Estes foram os principais constituintes identificados. Este ensaio foi realizado com a amostra que foi seca a uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, a literatura indica que acima de $70\text{ }^\circ\text{C}$ o sulfato ferroso heptahidratado transforma-se em sulfato ferroso monohidratado perdendo água de hidratação.

DRX da amostra de sulfato ferroso seca a 100 °C e com posterior hidratação lenta a temperatura ambiente.

A figura 19 mostra DRX de sulfato ferroso cristalizado.

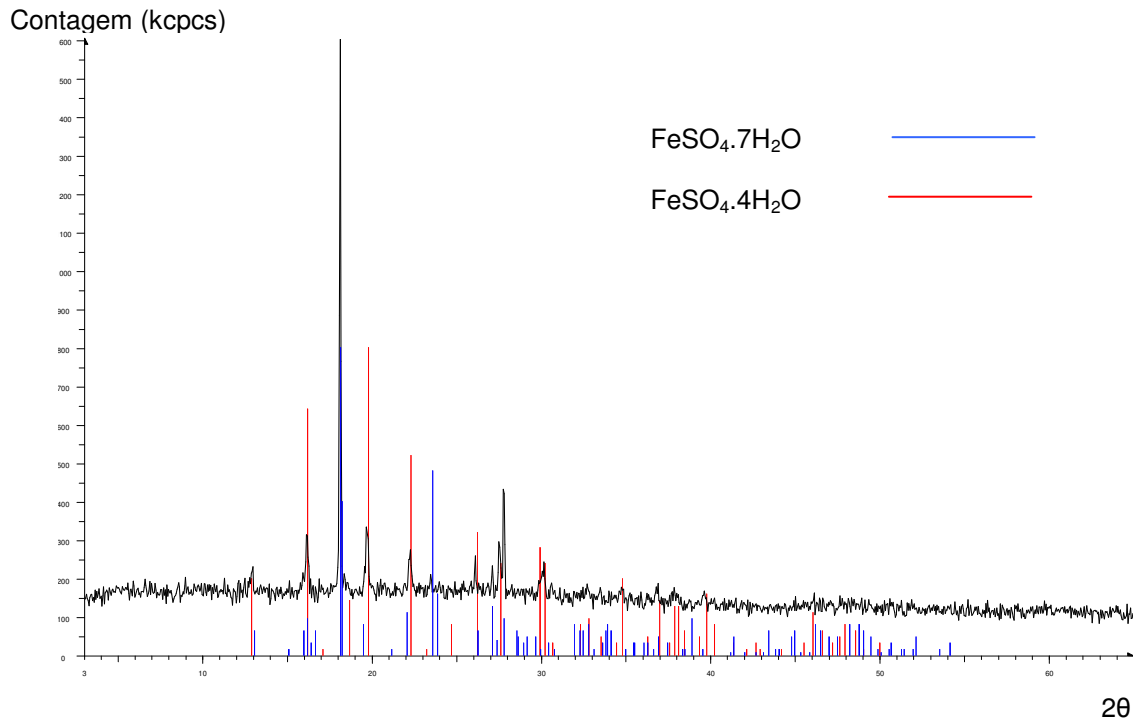


Figura 19 - DRX do sulfato ferroso seco à 100 °C e com posterior hidratação lenta a temperatura ambiente.

O difratograma indicou a nova configuração de fases após a hidratação em temperatura ambiente por um tempo de 48 h. Este tempo permitiu a cristalização de uma quantidade significativa de melanterita (sulfato ferroso heptahidratado) e sulfato ferroso tetrahidratado.

3.3 *Análise térmica diferencial e termogravimétrica do sulfato formado.*

A figura 20 apresenta o ATD/TG do sulfato ferroso formado em laboratório. As condições de ensaio foram: 60mg de amostra; taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de 40 mL/min de ar sintético e cadinho aberto.

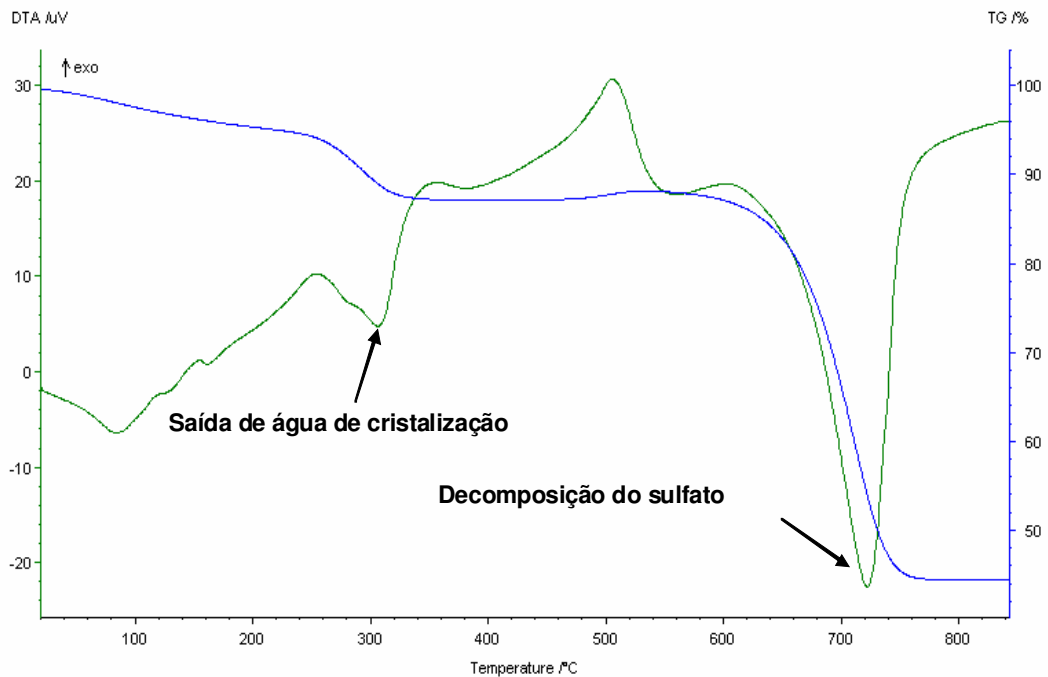


Figura 20 - ATD/TG do sulfato ferroso formado em laboratório.

O equipamento de análise térmica simultânea permitiu o ensaio de ATD e TG para acompanhamento das reações exo/endotérmicas e também da perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura. A figura 20 acima mostra uma reação endotérmica com início em torno de 250 °C relativa à perda de água de cristalização do sulfato ferroso heptahidratado. A partir de 600 °C ocorreu outro pico endotérmico relativo à decomposição do sulfato ferroso. Na temperatura de 500 °C há um pico exotérmico que não foi identificado, sugere-se um DRX após este pico para verificação de alguma fase cristalina que possa ter sido formada. Os resultados de ensaios de ATD/TG em outras condições apresentam várias etapas de decomposição do sulfato ferroso heptahidratado, neste ensaio não houve esta percepção possivelmente pela significativa massa utilizada no ensaio. O objetivo deste ensaio foi somente a investigação do sulfato formada na reação de oxidação.

3.4 Análise química da pirita estudada.

A tabela 18 mostra a análise química pelos métodos de espectrofotometria de absorção atômica por chama e espectrometria de fluorescência de raios-x.

Tabela 18 - Análise química da pirita estudada.

<i>Elemento químico</i>	<i>Teor (% em massa)</i>	<i>Técnica analítica</i>
Ferro	39,80	FrX
Enxofre	39,70	infravermelho
Silício	5,20	FrX
Alumínio	2,20	FrX
Cálcio	0,54	FrX
Potássio	0,13	FrX
Titânio	0,13	FrX
Chumbo	0,10	EAA
Tungstênio	0,05	FrX
Magnésio	0,04	FrX
Manganês	0,03	FrX
Cromo	0,02	FrX
Zinco	0,02	FrX
Níquel	0,01	FrX
Fósforo	0,01	FrX
Carbono	5,10	infravermelho
umidade	6,92	Secagem 100°C

Este resultado de análise química indica uma quantidade significativa do elemento chumbo. O valor encontrado foi de 0,10 % (1000 mg/kg). Considerando que em muitas aplicações do produto sulfato ferroso não deve conter um valor maior que 100 mg/kg em massa do elemento chumbo em sua composição por isso neste trabalho será realizado também um controle do teor deste elemento no sulfato ferroso produzido em laboratório. Houve também a preocupação com relação ao elemento químico Arsênio e este não foi detectado por espectrofotometria de absorção atômica.

3.5 Resultados dos Tratamentos Térmicos em Forno de Atmosfera Controlada

Após tratamentos térmicos realizados em várias condições de operação como tamanho de partículas, atmosfera do forno, tempo e temperatura do forno.

Os resultados de difração de raios – x comprovaram a presença de sulfato ferroso em alguns tratamentos térmicos realizados enquanto que em outros houve a

presença de hematita e magnetita.

Os ensaios de difração de raios – x estão identificados na seqüência e a figura 21 mostra os gráficos para a temperatura de 300°C. Na seqüência estão as considerações sobre estas amostras.

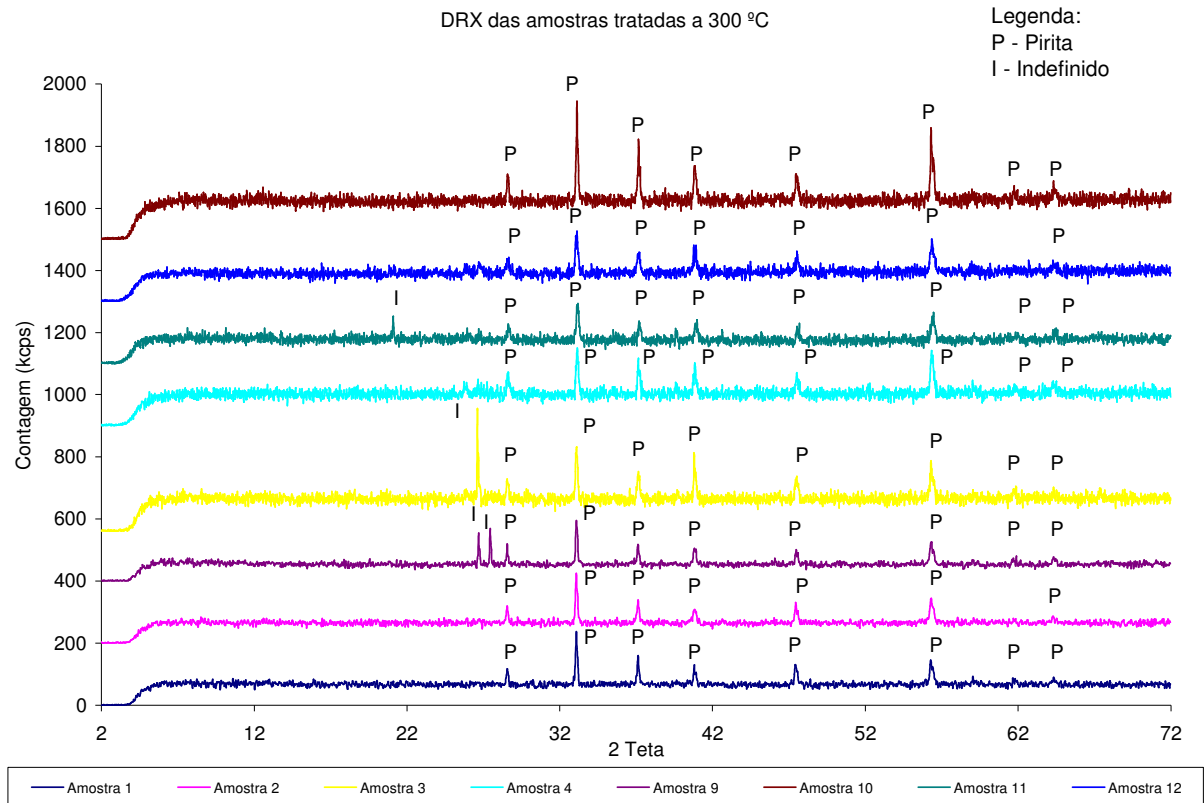


Figura 21 - Difratoemias de raios-x para os tratamentos térmicos a 300°C.

A figura 21 apresenta os resultados de DRX de todas as amostras tratadas a 300°C. Pode-se perceber em todas as amostras o pico relativo à pirita. Em algumas amostras houve a presença de picos que não foram identificados; nas amostras 3 e 9 o pico foi identificado no ângulo (2θ) de 26,6° o que poderia identificar a fase quartzo, os outros picos desta fase não foram identificados, por isso não se pode afirmar a sua presença nestas amostras.

Difração de Raios – x da Amostra 1

As condições de operação da amostra 1 foram as seguintes: tamanho de partícula de 10mm; tempo de operação do forno 1 h; temperatura de 300 °C e razão

SO₂ / O₂ igual a 50 %.

Após tratamento térmico nas condições especificadas a fase identificada foi a pirita (dissulfeto de ferro) com uma contagem baixa indicando que houve uma transformação térmica que não conseguiu alterar significativamente a fase mineral presente antes do tratamento térmico que era justamente a pirita (dissulfeto de ferro).

Vários autores indicam a presença, nestas condições do mineral pirrotita (FeS) após condições similares de operação; Ferrow et al (2005) encontrou FeS após decomposição térmica e em seu artigo são apresentadas duas dificuldades: primeiramente a saída de enxofre elementar para a decomposição e também a chegada de oxigênio pela camada de sulfato formada.

O tamanho de partícula de 10 mm apresentou-se possivelmente grande para que ocorresse a transformação a sulfato ferroso.

A presença de pirrotita ou magnetita foi evidenciada pelo teste de magnetismo, pois segundo autores esta fase é magnética. Esta fase não foi identificada por DRX devido possivelmente à dificuldade de detecção de óxidos de ferro por esta técnica.

No teste de lixiviação houve a medida de uma quantidade pequena de sulfato ferroso que estava impregnado na superfície da pirita, Jertz et al. (2004) descreveram também em artigo publicado referenciando a dificuldade de difusão do oxigênio pela camada de sulfato ferroso formado.

Difração de Raios x – Amostra 2

Após tratamento térmico nas seguintes condições operacionais: tempo de 1 h; temperatura de 300 °C; tamanho de partícula de 10 mm e razão de SO₂ / O₂ igual a 80 % o ensaio de DRX foi o seguinte conforme figura 21.

Em comparação a amostra 1 não houve mudança significativa no ensaio de DRX, ou seja, o ensaio identificou a pirita (dissulfeto de ferro) também com uma contagem baixa. O produto formado também teve propriedades ferromagnéticas identificando possivelmente o mineral pirrotita (FeS) que não foi detectado pelo DRX.

Ensaio de Difração de raios-x da amostra 3.

Esta amostra teve a seguinte condição de operação: tamanho de partículas de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 50 %; temperatura de 300 °C e tempo de operação de 1 h.

Nesta amostra houve a presença da seguinte fase cristalina: Pirita. A presença da fase cristalina pirrotita, que corresponde a um composto de sulfeto de ferro (FeS) que é formado pela decomposição do dissulfeto de ferro (FeS_2) não foi identificada por DRX. As fases cristalinas de sulfetos e dissulfetos de ferro são de difícil identificação por DRX. Dunn J.G. et al (1991) também realizaram estudos com DRX para verificação de fases formadas e com dificuldade em conjunto a técnicas de FTIR conseguiram a identificação. Foi identificado um pico em $26,6^\circ$ que poderia indicar a fase quartzo.

Ensaio de difração de raios – x da amostra 4

Esta amostra teve as seguintes condições de operação: tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 80 %; tempo de 1h e temperatura de 300 °C.

A presença de pirita é evidenciada com indícios de presença de pirrotita pelas mesmas razões das amostras anteriores (teste magnético).

Ensaio de difração de raios-x da amostra 9

Para esta amostra as condições de operação foram: tempo de 5 h; temperatura de 300 °C; razão SO_2 / O_2 de 50 % e tamanho de partícula de 10 mm.

O resultado de DRX mostra a fase mineralógica de dissulfeto de ferro (pirita) novamente. Existe um pico na região relativa ao quartzo, como não foram identificados outros picos não se pode afirmar a sua presença. A coleta das amostras foi processada aleatoriamente em um aglomerado maior de pirita; como o tamanho da amostra era de 10mm pode ter ocorrido a inclusão da fase quartzo já que a análise química mostra um teor compatível de silício na amostra.

A fase pirrotita não pode ser descartada nesta amostra pelas mesmas razões anteriores (magnetismo).

Houve ainda a presença de dois picos que não puderam ser identificados.

Ensaio de Difração de raios-x – amostra 10

As condições de operação deste tratamento térmico foram: Tamanho de partícula de 10 mm; razão SO_2 / O_2 de 80 %; temperatura de 300 °C e tempo de 5 h.

Para esta amostra o tempo de 5h de tratamento térmico mostrou o difratograma com a fase pirita.

Ensaio de Difração de raios -x – amostra 11.

As condições de operação deste tratamento térmico foram: tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 50 %; tempo de 5 h e temperatura de 300 °C.

A fase identificada neste difratograma foi a pirita, mesmo com a maior quantidade de oxigênio não foi identificada nenhuma fase de óxido de ferro (hematita ou magnetita).

Houve ainda a presença de um pico sem definição de fase.

Ensaio de Difração de raios-x da amostra 12.

As condições de operação foram: Tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 80 %; tempo de 5 h e temperatura de 300 °C.

Novamente a identificação de pirita. A fase pirrotita não pode ser descartada pelas mesmas razões anteriores (magnetismo da amostra)

Ensaio de difração de raios-x das amostras tratadas a 600°C

A figura 22 mostra o difratograma das amostras submetidas ao tratamento térmico a 600 °C.

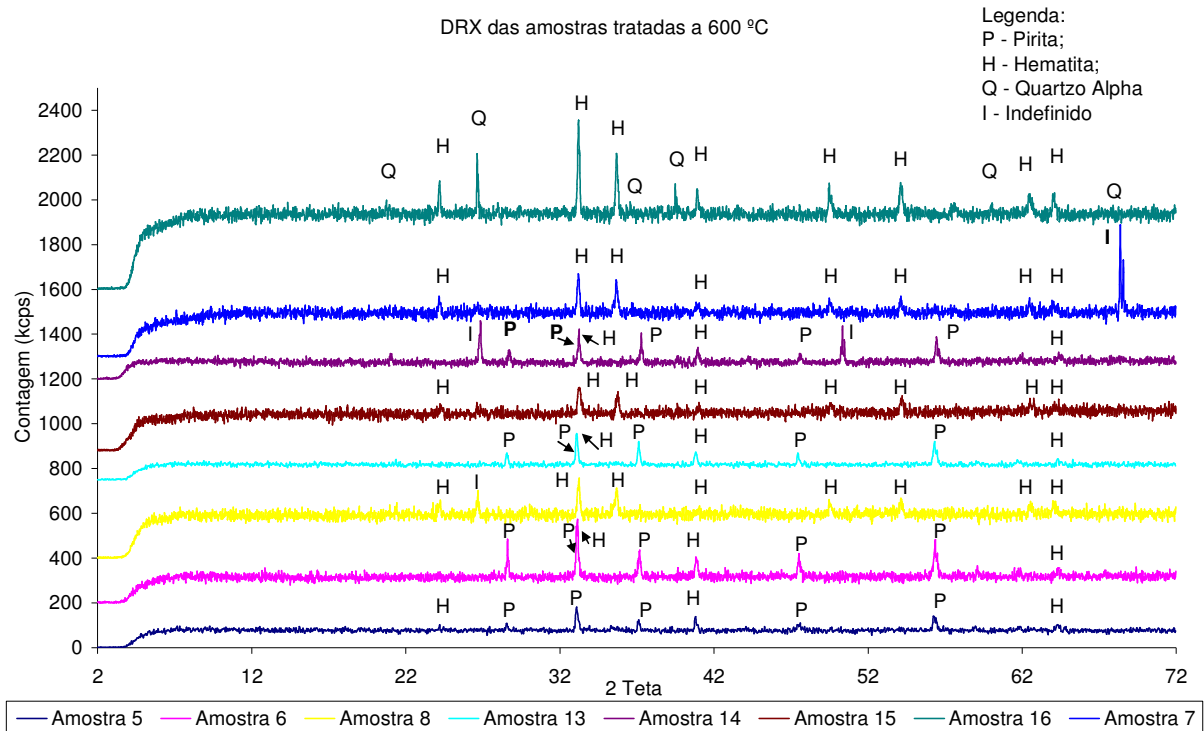


Figura 22 - Difratomogramas das amostras submetidas a 600°C

Nestes difratogramas são identificadas fases compatíveis com a temperatura e ainda a presença da pirita, amostra de partida.

Ensaio de Difração de Raios – x da Amostra 5

Esta amostra teve a seguinte condição operacional: tamanho de partículas de 10 mm; razão SO_2 / O_2 de 50 %; temperatura de 600 °C e tempo de operação de 1 h.

Houve a presença de pirita e hematita e quartzo.

A presença de quartzo deve-se à heterogeneidade da amostragem realizada.

Como a temperatura de tratamento térmico foi de 600 °C e a quantidade de oxigênio também relativamente alta, houve a formação do óxido de ferro em seu maior estado de oxidação (Fe_2O_3).

O mecanismo desta reação já havia sido descrito por autores que realizaram experimentos similares. Primeiramente ocorre a formação de sulfato ferroso e com a temperatura elevada ocorre sua decomposição a hematita e SO_2 que está na forma gasosa.

Ensaio de difração de raios – x – amostra 6.

As condições de operação deste tratamento térmico foram: Tamanho de partícula de 10 mm; tempo de 1 h; razão SO_2 / O_2 de 80 % e temperatura de 600 °C.

Gráfico de difração com a presença de pirita e hematita. Nesta amostra as condições de operação de tamanho de partícula de 10 mm e temperatura de 600 °C ocorreu possivelmente a decomposição do dissulfeto de ferro (pirita) em sulfeto de ferro (pirrotita) por motivos já discutidos anteriormente (magnetismo).

Ensaio de difração de raios – x – amostra 7

As condições de operação deste tratamento térmico foram: tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 50 %; temperatura de 600 °C e tempo de 1 h.

As fases identificadas foram: pirita e hematita (conforme identificação no gráfico). O tamanho de partícula menor e a atmosfera oxidante proporcionou a presença de hematita. A maior reatividade das partículas de dissulfeto de ferro foi determinante na reação de oxidação.

Ensaio de difração de raios-x – amostra 8.

As condições de operação deste tratamento térmico foram: tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 80 %; tempo de 1 h e temperatura de 600 °C.

Neste ensaio de DRX há a presença de hematita. A maior temperatura e o menor tamanho de partícula proporcionaram a condição para a formação desta fase cristalina. A ausência da fase pirrotita não pode ser descartada já que a amostra mostrou-se suscetível a um campo magnético. Esta fase não foi identificada devido à pequena cristalinidade.

Percebe-se nesta amostra que não houve a presença de pirita devido ao tratamento térmico realizado e também pelo menor tamanho de partícula.

Ensaio de Difração de Raios – x da Amostra 13

Condições de operação desta amostra: tamanho de partícula de 10 mm; temperatura de 600 °C; razão SO₂/ O₂ de 50 % e tempo de 5 h.

Neste tratamento térmico somente estão presentes pirita e hematita com o mesmo padrão de grau de cristalinidade pequeno de acordo com a intensidade dos picos registrados.

Como para este tratamento houve um tempo de exposição de 5 h e uma temperatura de 600 °C ocorreu a formação do sulfato ferroso em temperaturas menores conforme resultados anteriores e, após isto, em temperaturas maiores houve a decomposição deste sulfato formado. Como a amostra tem um tamanho de partícula grande (10 mm) não houve a difusão de oxigênio para oxidação da pirita.

Esta amostra apresentou ferromagnetismo indicando possível presença de pirrotita, o que confirmaria vários autores. Ferrow et. al. (2005) estudaram a oxidação da pirita ao ar em temperaturas entre (200 e 370) °C e identificaram a cinética desta reação para formação de sulfato ferroso. Acima destas temperaturas não ocorre a formação de sulfato ferroso devido a sua decomposição.

Ensaio de Difração de raios-x da amostra 14.

Condições de operação deste tratamento térmico: tamanho de partícula de 10 mm; razão SO₂/ O₂ de 50 %; temperatura de 600 °C e tempo de 5 h.

Nesta amostra estão presentes pirita e hematita. Houve a presença de um pico em 26,6° que pode ser relativo a fase quartzo.

. A coloração vermelha da amostra segue tendência da literatura da presença de hematita.

Ensaio de Difração de raios-x da amostra 15.

Condições de operação deste tratamento térmico: Tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO₂/ O₂ de 50 %; tempo de 1 h e temperatura de 600 °C.

O gráfico de DRX identificou hematita e a amostra com a coloração vermelha compatível com esta fase. A presença desta fase mostra a possibilidade de oxidação da amostra e a formação do Fe₂O₃.

Ensaio de Difração de raios-x da amostra 16.

Condição de operação deste tratamento térmico: Tamanho de partícula de 0,075 mm; razão SO_2 / O_2 de 80 %; temperatura de 600 °C e tempo de 5 h.

As fases identificadas por DRX foram: quartzo e hematita. A coloração da amostra final foi avermelhada.

3.6 Análises de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura e micro-sonda EDS.

Algumas amostras que passaram pelos tratamentos térmicos foram analisadas por MEV para comparação em relação à amostra In-natura de pirita. Ressalta-se que as amostras foram seccionadas transversalmente para análise morfológica e análise química qualitativa por micro-sonda EDS. Os resultados estão assim identificados.

Imagens de MEV da Amostra 1

Esta amostra foi tratada termicamente por 1 h em atmosfera composta por uma razão SO_2 / O_2 de 50 % a uma temperatura de 300 °C. A imagem a seguir identifica a amostra analisada por MEV em um aumento de 18x de acordo com uma vista geral do centro e da borda. A figura 23 mostra grande quantidade de poros, isto era esperado devido à formação de fases oxidadas como o sulfato ferroso e a hematita. Verifica-se uma maior concentração de poros nas bordas o que comprova a reação superficial do oxigênio com o dissulfeto de ferro.

A saída de gases como o enxofre e a formação de sulfatos e óxidos produzem grande quantidade de poros indicando que a amostra passou por um tratamento térmico sendo que não houve uma evidente diferença entre as imagens.

Para uma melhor comparação foram realizadas imagens com aumentos de 50 x para a borda superior e o centro da amostra 1 em questão. As figuras 24 e 25, respectivamente apresentam os seguintes ensaios de MEV.

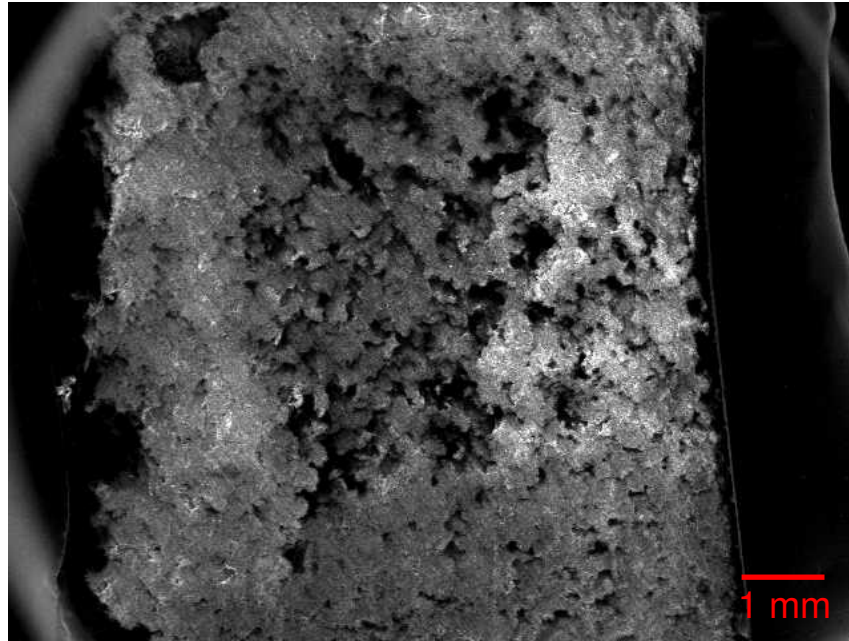


Figura 23 - Imagem de MEV – aumento de 20x – amostra 1 (TP = 10 mm, SO₂ / O₂ = 50 %, tempo = 1 h e temperatura = 300 °C

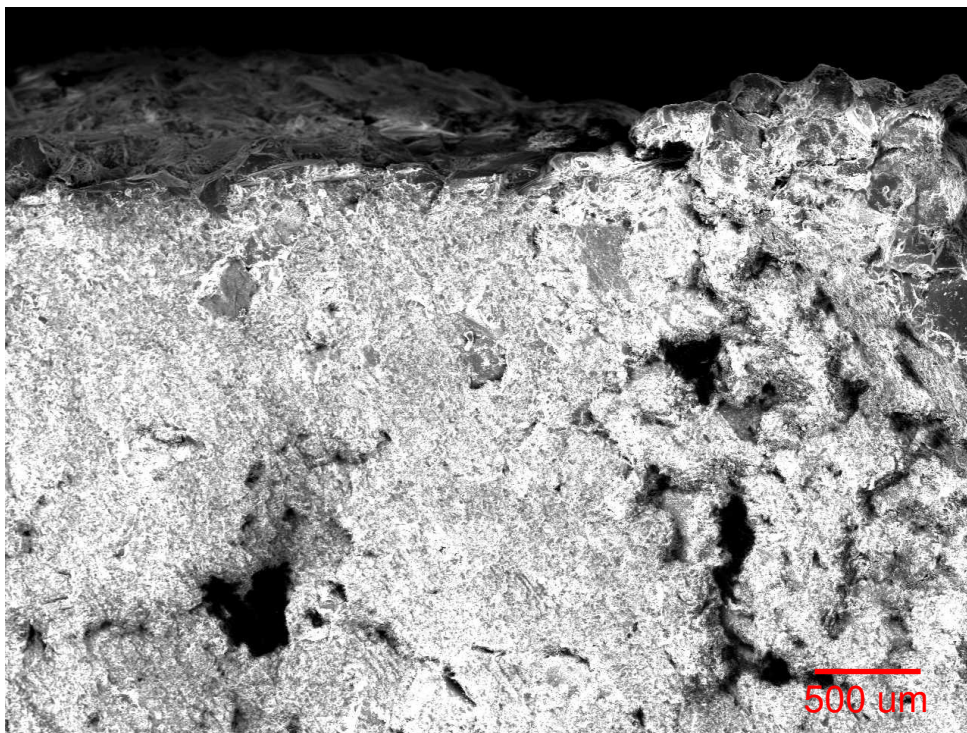


Figura 24 - Imagem de MEV da amostra 1 – aumento de 50x da borda

A figura 24 representa a imagem de MEV para um aumento de 50 x da amostra 1 tratada termicamente. A imagem representa a borda da amostra indicando também porosidade na borda da amostra.

As imagens indicam porosidade tanto na borda lateral quanto no centro da amostra.

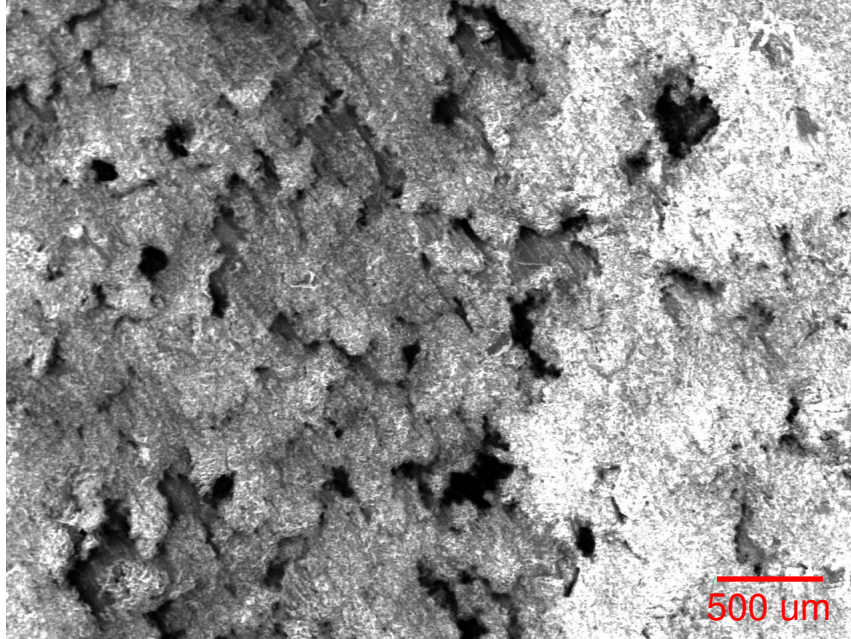


Figura 25 - Imagem de MEV com aumento de 50 x – centro da amostra

Imagens de MEV do sulfeto de ferro In-Natura

Para uma melhor caracterização da amostra de pirita e também para comparação com a amostra tratada termicamente foi realizado o ensaio de MEV na amostra In-Natura.

A primeira imagem registra na figura 26, um aumento de 20x e uma vista geral da amostra.

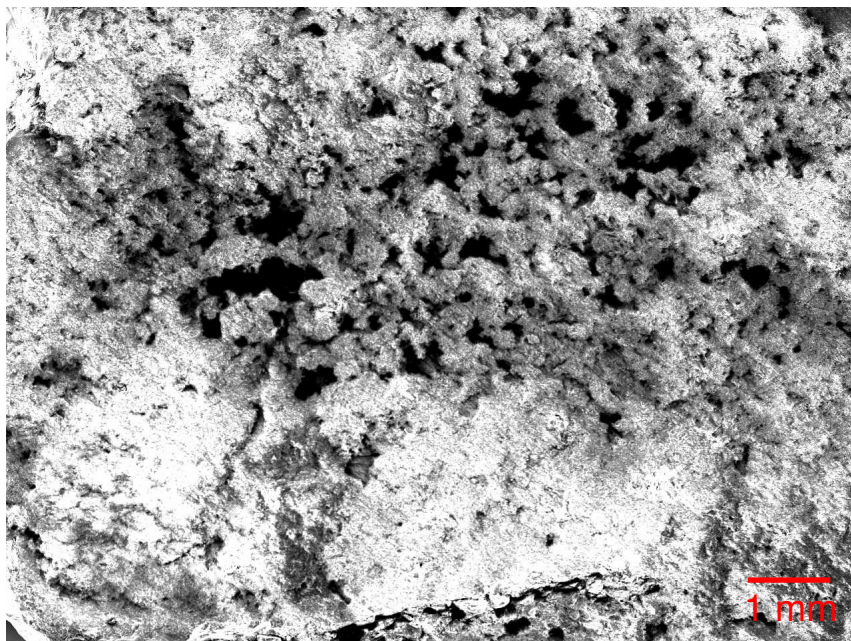


Figura 26 - Imagem de MEV amostra In-Natura – vista geral com aumento de 20 x

A figura 26 mostra a imagem de MEV com aumento de 20 x para uma amostra de sulfeto de ferro In-Natura.

Pode-se visualizar também a presença de porosidade também na amostra sem tratamento térmico. A oxidação natural do sulfeto de ferro está presente nesta imagem.

As figuras 27 e 28 a seguir representam a amostra In-Natura com aumentos de 50 x para o centro da amostra e a borda da amostra.

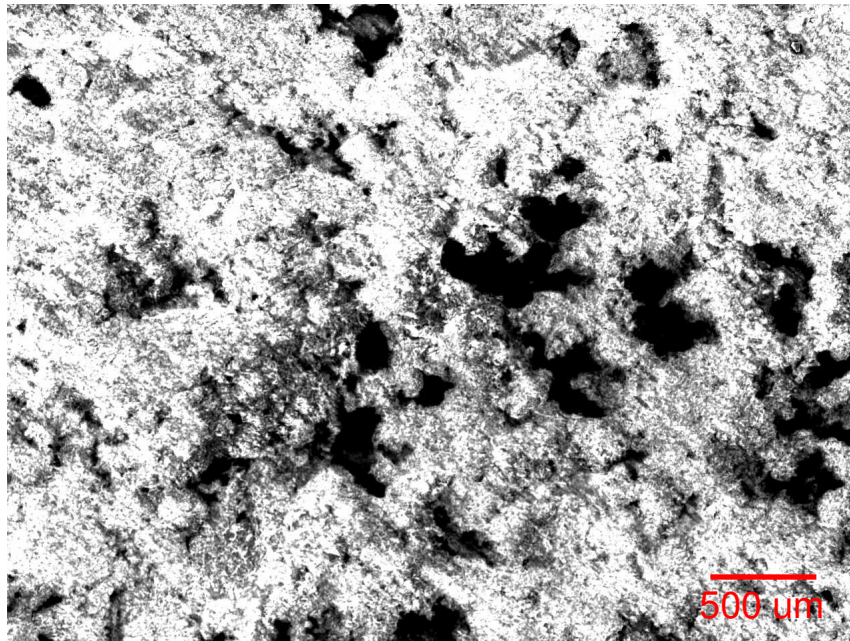


Figura 27 - Imagem de MEV – amostra In-Natura – aumento de 50 x – centro da amostra.

Percebe-se nesta amostra que no centro da amostra existem poros que já estão presentes na amostra In-Natura. Isto explica a presença de poros nas amostras tratadas termicamente em regiões centrais.

Comparativamente a figura 28 identifica a borda da amostra In-Natura com um aumento de 50 x.

As duas figuras 27 e 28 mostram poros em várias regiões da amostra In-Natura. Como não é evidente a diferença de porosidade deve-se realizar um comparativo com a determinação desta, conforme figuras 29 (direita e esquerda) com aumento de 20 x para as amostras In natura e tratadas termicamente respectivamente.

A explicação para este fato (porosidade) está na grande perda de massa que acontece com a amostra de dissulfeto de ferro quando exposto a atmosferas

oxidantes e a altas temperaturas. Neste caso, o tratamento térmico ocorreu a uma temperatura de 300 °C por um tempo de 1 h.

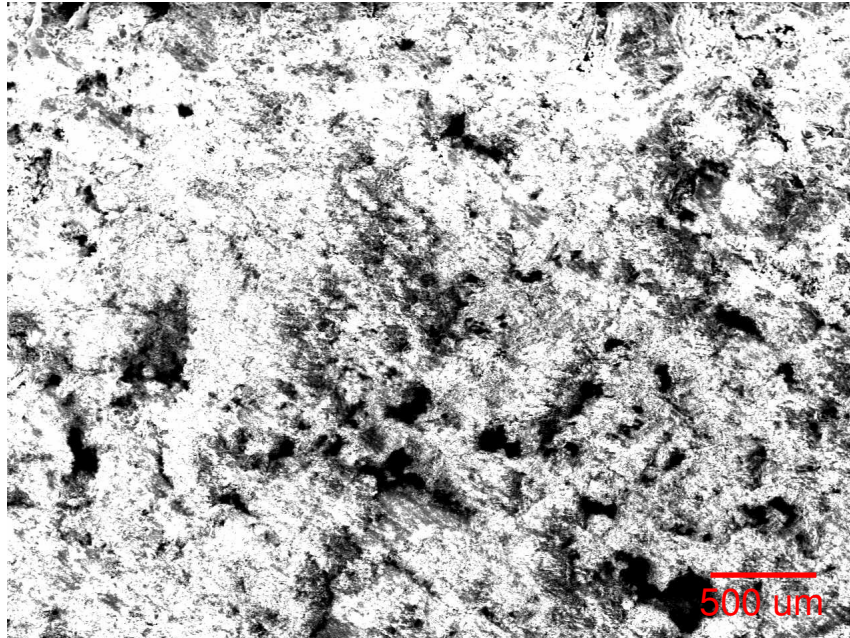


Figura 28 - Imagem da amostra In-Natura – borda superior com aumento de 50 x.

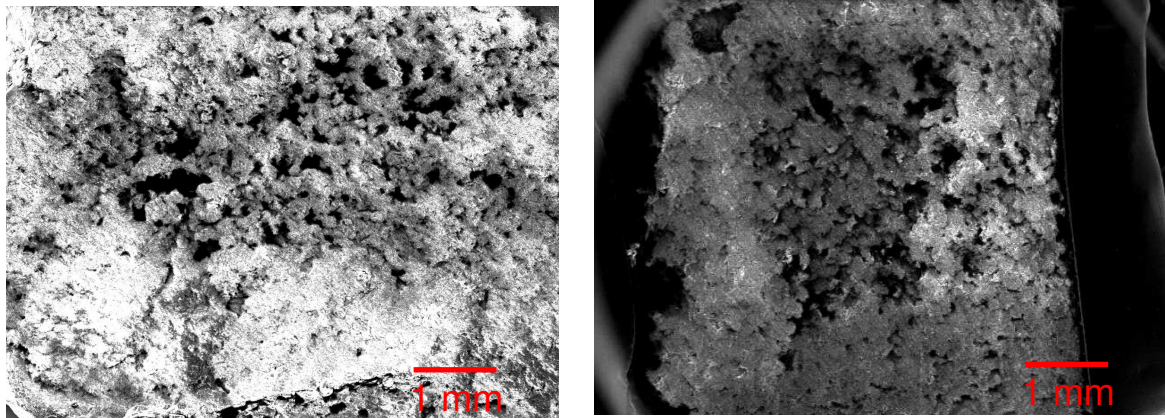


Figura 29 - Amostra In Natura (20x), esquerda; Amostra tratada termicamente (20x), direita.

Imagens de MEV e varredura de elementos químicos especificados: Chumbo, oxigênio, ferro e enxofre por micro-sonda EDS.

Foram realizadas análises de micro-sonda EDS em imagens de MEV para a identificação de elementos químicos importantes deste trabalho. Os elementos químicos analisados foram: Ferro, chumbo, enxofre e oxigênio.

As figuras 30 e 31 apresentam imagem de MEV com varreduras de elementos químicos por micro-sonda de EDS.

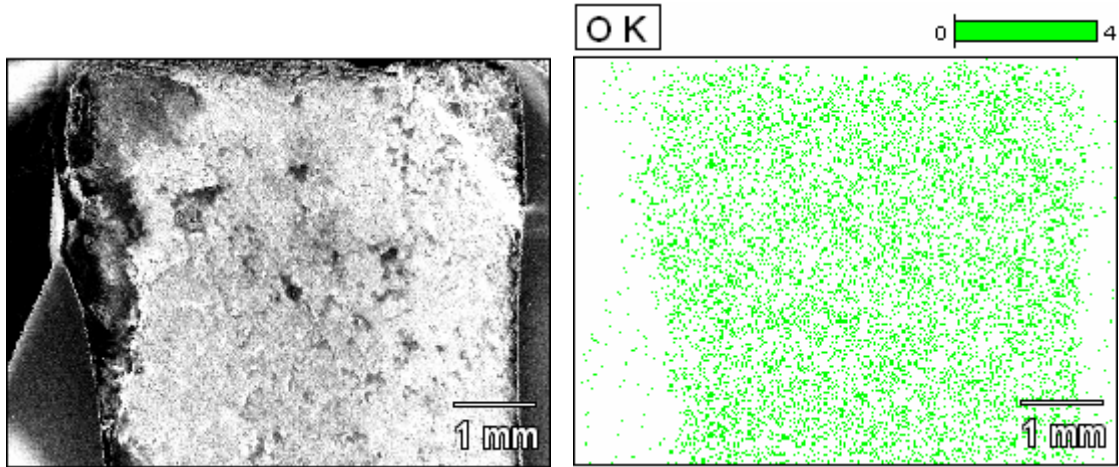


Figura 30 - MEV amostra 1 – 18x, esquerda; EDS amostra 1 – Oxigênio, direita.

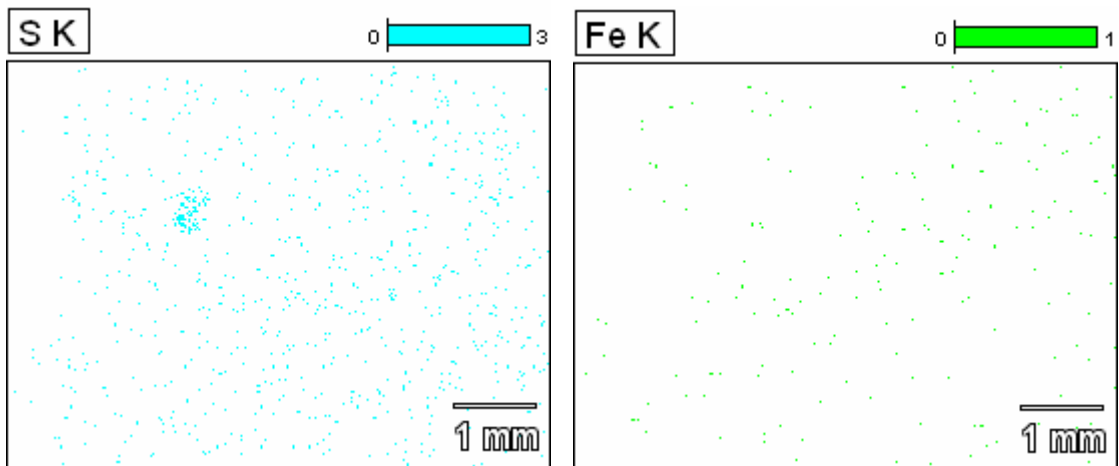


Figura 31 - EDS – enxofre, esquerda; EDS – Ferro, direita.

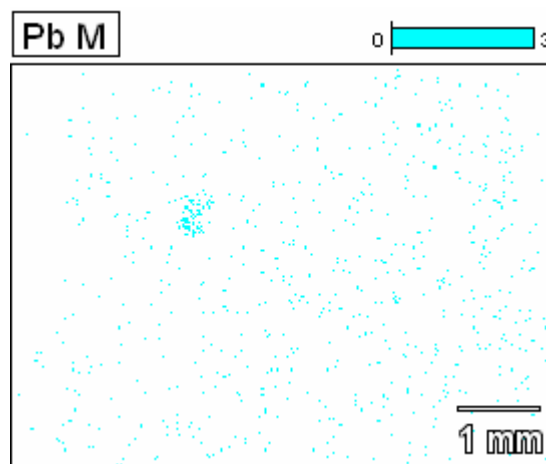


Figura 32 - EDS – Chumbo.

As imagens acima com o MEV da amostra 1 – tratada termicamente – em conjunto da análise de varredura por micro-sonda de EDS dos elementos químicos:

ferro, enxofre, chumbo e oxigênio.

Percebe-se na imagem de MEV em comparação a varredura de enxofre e chumbo, uma região com elevada concentração. Trata-se provavelmente de uma inclusão de sulfeto de chumbo. A imagem apresenta na mesma região uma descontinuidade que confirma as análises de EDS.

Outra observação que pode ser realizada é que o elemento oxigênio apresenta-se de uma forma homogênea ao longo de toda a superfície seccionada indicando forte oxidação do dissulfeto de ferro devido possivelmente à preparação da amostra para análise de MEV.

A figura 33 mostra MEV de amostra In-Natura e figuras 34 e 35 EDS de elementos químicos.

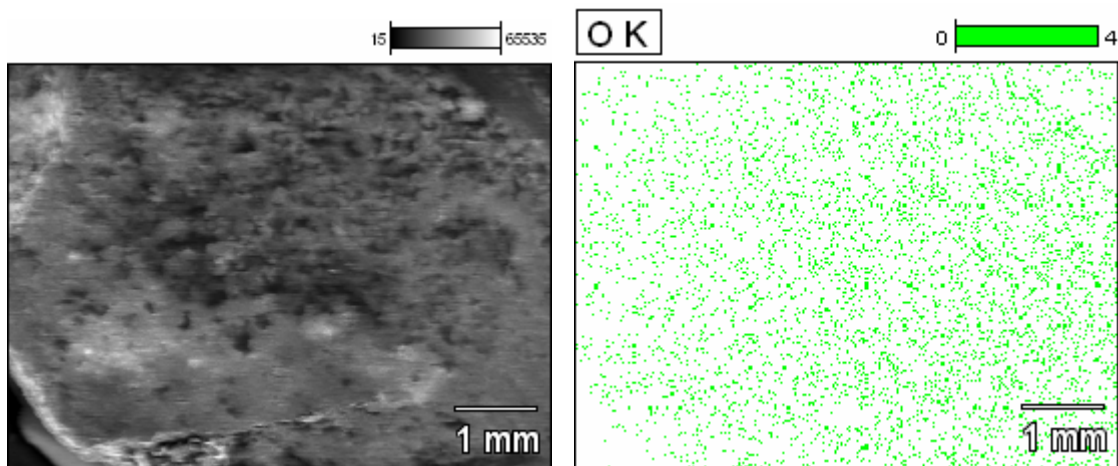


Figura 33 - MEV – In natura – 18x, esquerda; EDS – In Natura – Oxigênio, direita.

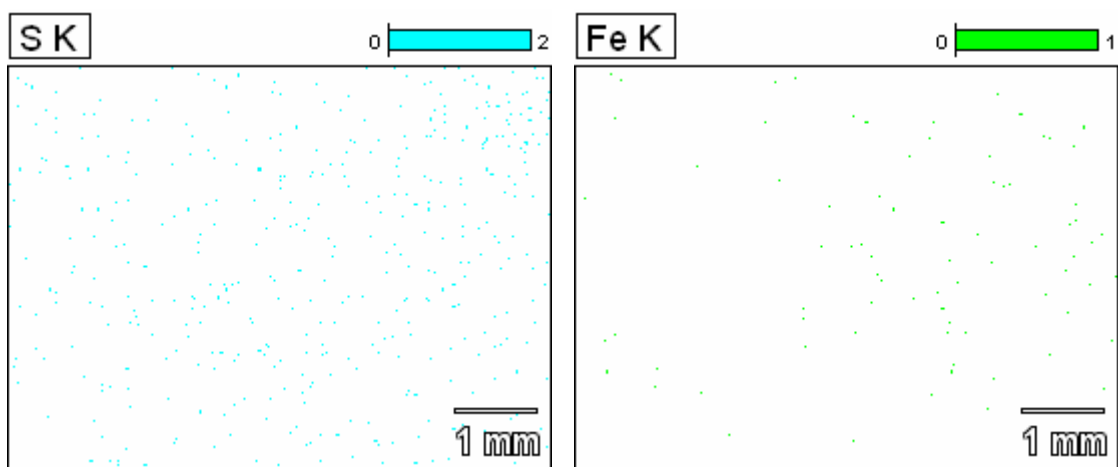


Figura 34 - EDS – In natura – enxofre, esquerda; EDS – In Natura – Ferro, direita.

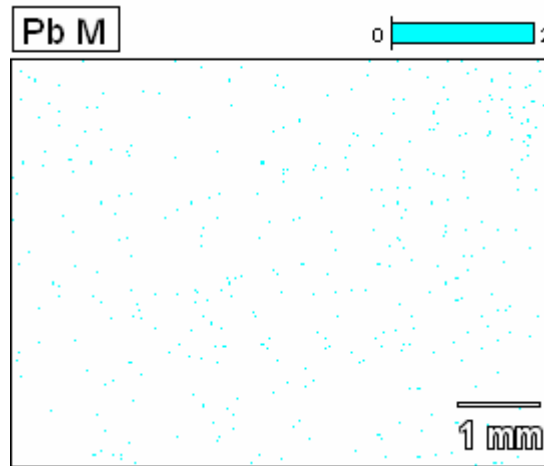


Figura 35 - EDS – In Natura – Chumbo.

A amostra In Natura apresenta varredura de elementos químicos chumbo, ferro, enxofre e oxigênio de acordo com o esperado. Os elementos estão homogeneamente distribuídos ao longo da seção indicada na imagem.

Um comparativo de imagens entre a varredura de oxigênio da amostra tratada termicamente e a amostra In Natura é apresentada na figura 36 abaixo.

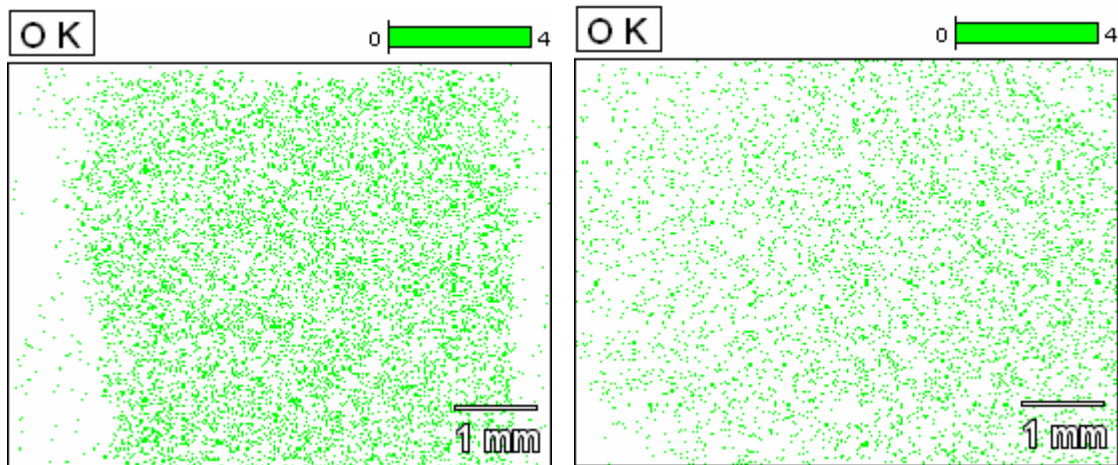


Figura 36 - EDS – tratada termicamente – Oxigênio, esquerda; EDS – In Natura – 18x – Oxigênio, direita.

As imagens indicam uma presença maior de oxigênio na superfície da amostra tratada termicamente o que confirma a maior oxidação devido à temperatura e atmosfera do forno de tratamento térmico. As amostras foram preparadas por corte à seco em máquina policorte com disco adiantado. Estas foram embutidas para o posterior seccionamento.

Análises em diferentes regiões das amostras por EDS.

A primeira imagem analisada é relativa a amostra tratada termicamente. A micro-sonda analisou quimicamente as duas bordas (superior e lateral esquerda) e ainda uma análise geral. A figura 37 abaixo mostra estes pontos.

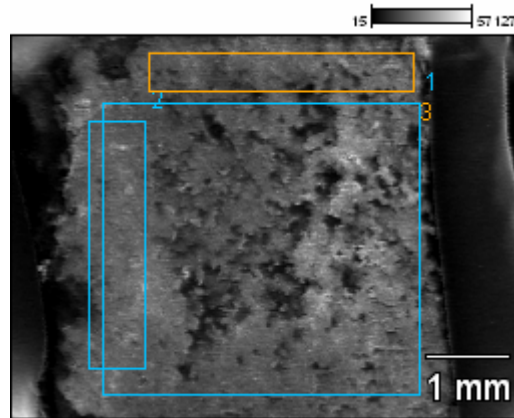


Figura 37 - MEV – área de EDS.

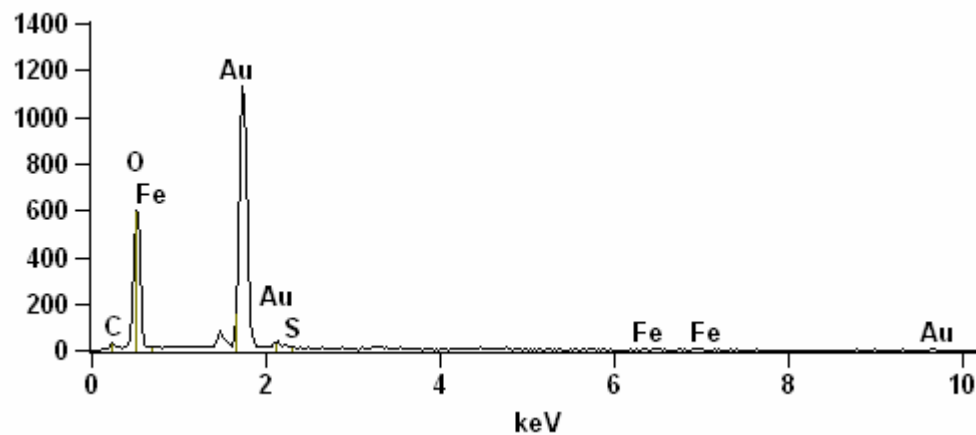


Figura 38 - Análise da imagem de MEV – ponto 1.

A figura 38 mostra o gráfico de EDS com a presença de elementos químicos como carbono, oxigênio, ferro e enxofre. Ressalta-se que a presença de ouro é devido ao recobrimento da amostra em sua preparação para análise. A região analisada foi a área maior (região central) e o resultado está de acordo com a composição química da amostra.

A figura 39 mostra o EDS da região situada na borda lateral esquerda.

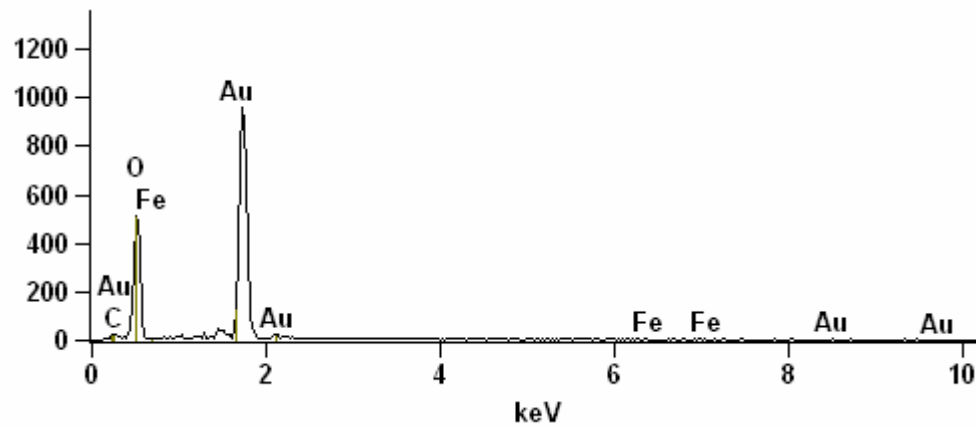


Figura 39 - Análise de imagem de MEV ponto 2.

Nesta figura 39 houve a presença de Ferro, oxigênio e carbono o enxofre não foi identificado. A borda lateral tem uma menor presença de enxofre devido a maior possibilidade de perda deste elemento químico pelo aumento da temperatura.

A figura 40 abaixo registra o EDS da região relativa a área 3 da imagem do MEV.

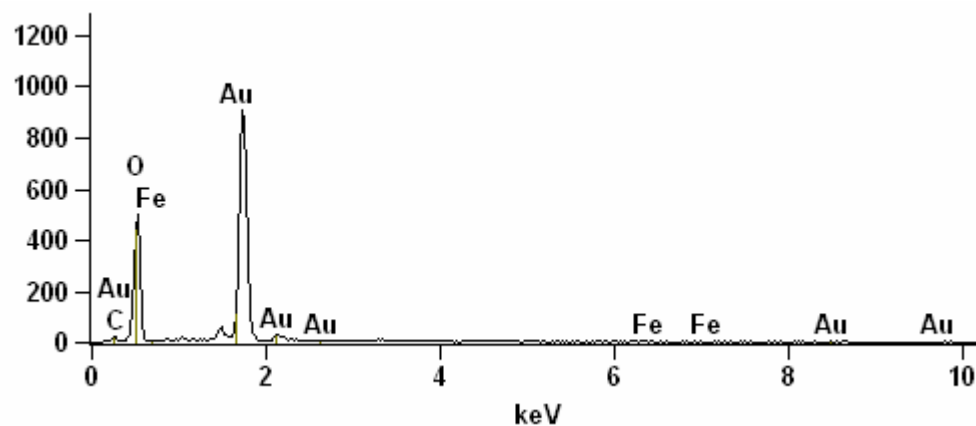


Figura 40 - Análise de imagem de MEV – ponto 3.

Novamente a micro-sonda EDS não registrou a presença de enxofre devido aos mesmos motivos relatados anteriormente.

As figuras 41 e 42 registradas também apresentam imagens e análises químicas em diferentes regiões para a amostra In Natura.

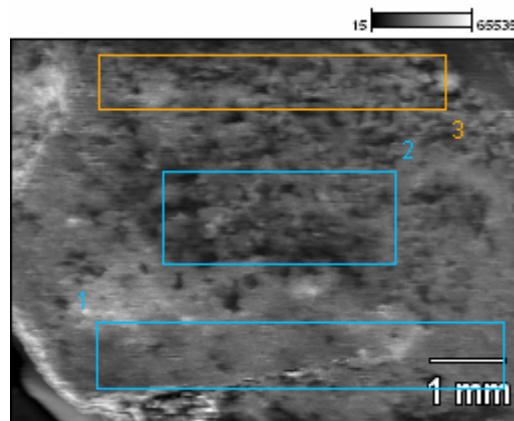


Figura 41 - MEV – amostra In natura com regiões de análise EDS.

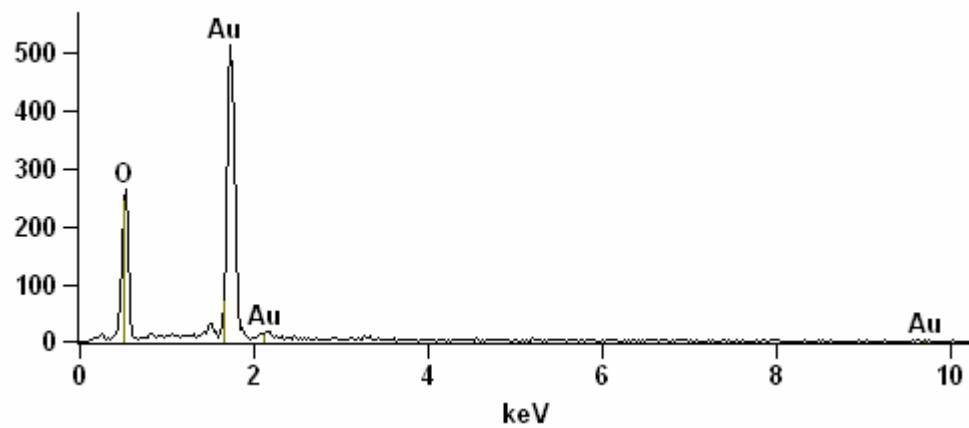


Figura 42 - Análise de micro-sonda EDS – região borda inferior – 1.

Esta análise registra somente o elemento químico oxigênio, os demais elementos enxofre e ferro não foram detectados.

A figura 43 abaixo mostra a análise EDS para a região relativa a área central da amostra.

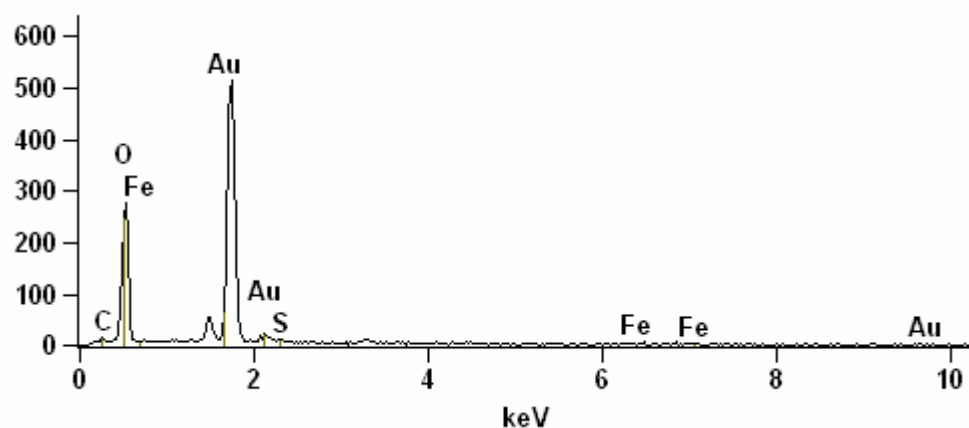


Figura 43 - Análise de EDS da região central – 2.

A região central da amostra de dissulfeto de ferro In Natura apresenta os elementos químicos esperados: ferro, oxigênio, enxofre e carbono. A percepção de que no interior da amostra existe maior facilidade de detecção de enxofre está coerente já que quanto maior o contato com o ar ambiente maior a possibilidade de oxidação.

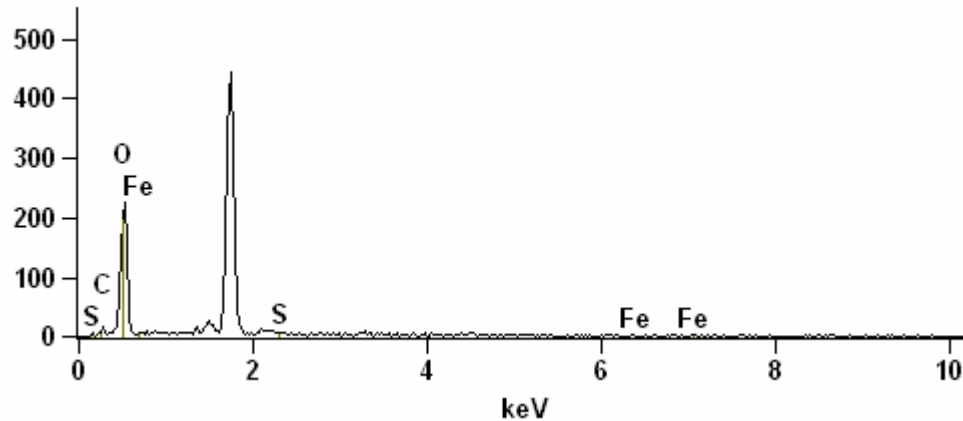


Figura 44 - Análise de EDS – borda superior – 3.

A borda superior registrou os elementos carbono, enxofre, ferro e oxigênio conforme figura 44. Registra-se que a análise de EDS é somente qualitativa e não pode ser utilizada para quantificação de elementos químicos.

3.7 Resultados do ensaio de FTIR das amostras tratadas termicamente e ensaio do sulfato formado.

Os resultados a seguir mostram as espectrometrias por infravermelho (FTIR) relativas ao sulfato formado durante as reações de oxidação e o sulfato ferroso heptahidratado (Merck) para comparação.

A figura 45 mostra a análise por FTIR do sulfato ferroso heptahidratado padrão da MERCK em comparação ao sulfato ferroso obtido nos tratamentos térmicos e lixiviações em água quente.

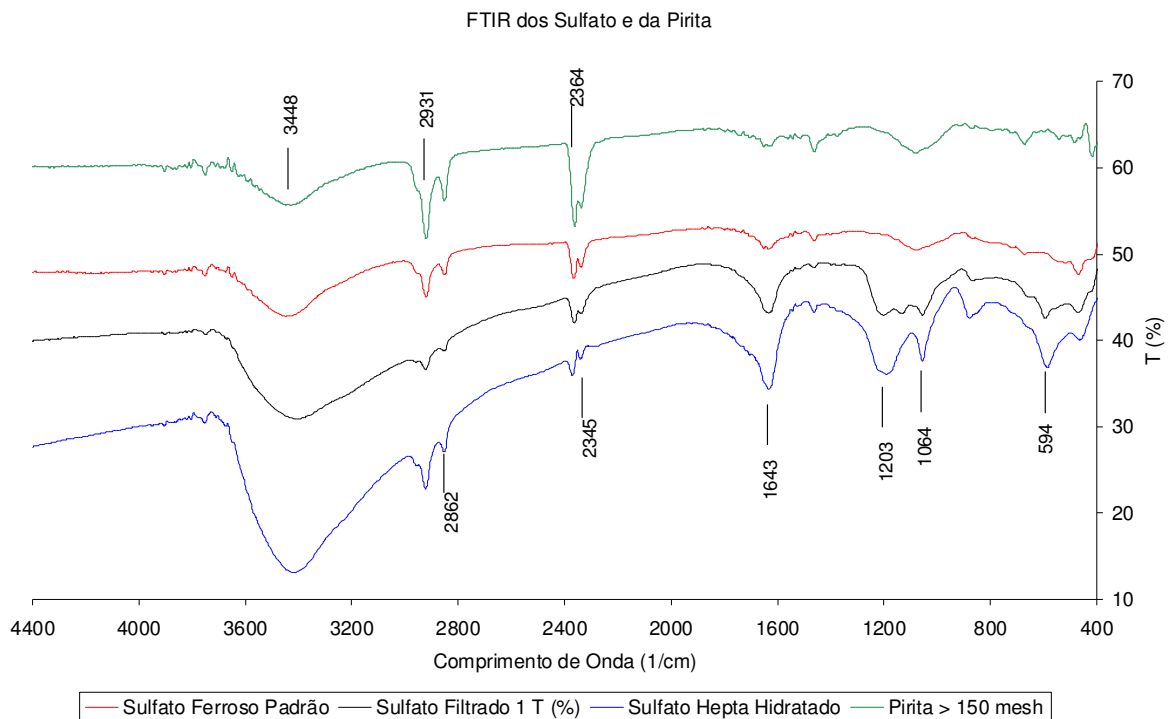


Figura 45 - Comparativo entre amostras de pirita, sulfato ferroso padrão, sulfato cristalizado (da pirita natural) e sulfato cristalizado no processo térmico

Segundo J.G. Dunn et al. (1992) o estudo de espectros de infravermelho do sistema dissulfeto de ferro e sulfatos de ferro (em todos os estados de oxidação) mostram boas alternativas de caracterização.

Segundo os autores o pico característico do dissulfeto de ferro está na região de 422 cm^{-1} que pode ser visto em 424 cm^{-1} na amostra de pirita da figura acima.

Os autores indicam ainda duas regiões para absorções características de sulfatos de ferro; o intervalo de $(900\text{ a }1200)\text{ cm}^{-1}$ e ainda a região entre $(500\text{ e }700)\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de infravermelho da amostra do padrão de sulfato ferroso Merck em comparação apresenta bandas de absorção características e podem ser comparadas a amostra formada pelo tratamento térmico e posterior cristalização e também a amostra de sulfato cristalizada diretamente da pirita In Natura.

A amostra de pirita apresenta, pelo espectro, bandas de absorção na região de sulfatos o que comprova a sua presença em amostras de pirita no seu estado In Natura. O processo oxidativo natural já forma sulfatos de ferro que poderiam ser extraídos sem tratamento térmico, somente com filtração e cristalização.

A técnica de FTIR mostrou-se eficiente para a identificação do sulfato ferroso formado na reação de oxidação.

Segundo Dunn J.G. et al. (1992) em seu estudo sobre oxidação da pirita com a técnica de transformada de Fourier em infravermelho verificaram a presença de sulfato ferroso no intervalo de temperaturas compreendido de (430 a 680) °C. A presença de sulfato férrico foi menor em relação ao sulfato ferroso. A maior quantidade de sulfato ferroso foi encontrada pelos autores entre as temperaturas de (500 e 550) °C. Ressalta-se que os autores realizaram os ensaios em atmosfera composta por ar com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O forno de aquecimento controlado era desligado assim que a temperatura atingia o valor programado. A partir deste momento a amostra era resfriada em atmosfera de nitrogênio para posterior análise por FTIR. Segundo os autores a quantidade máxima de sulfato ferroso obtida foi de 21,6 % com 4,24 % de sulfato férrico a uma temperatura de 540 °C. Neste estudo não há evidência no procedimento experimental da lixiviação prévia da amostra de pirita para a retirada de sulfatos já presentes na amostra que foi realizada neste procedimento experimental. Estes poderiam ser determinados como produto da reação de oxidação, acarretando incertezas no cálculo de rendimento.

A técnica de espectrometria por infravermelho (FTIR) pode ser utilizada para caracterização de sistemas que envolvam os produtos da oxidação da pirita.

Espectrometria por Infravermelho (FTIR) – Amostras tratadas a 300 °C

A figura 46 mostra a comparação entre os gráficos de FTIR das amostras tratadas termicamente na temperatura de 300 °C.

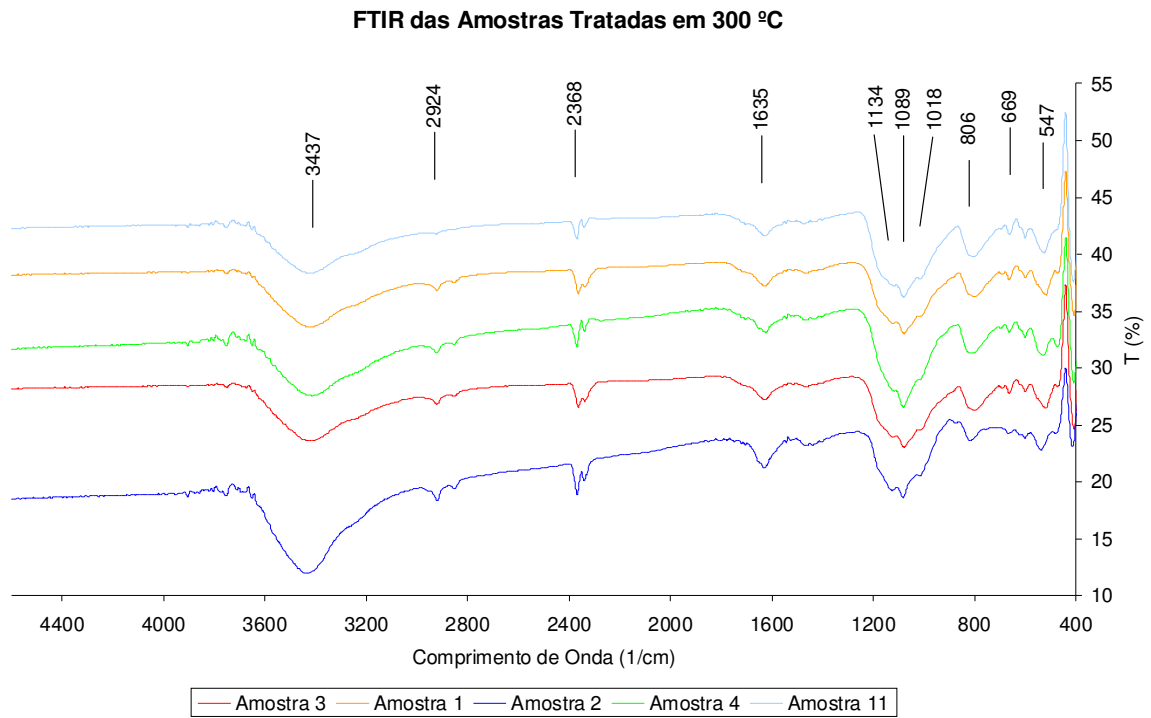


Figura 46 - Comparativo entre os vários tratamentos térmicos a 300°C.

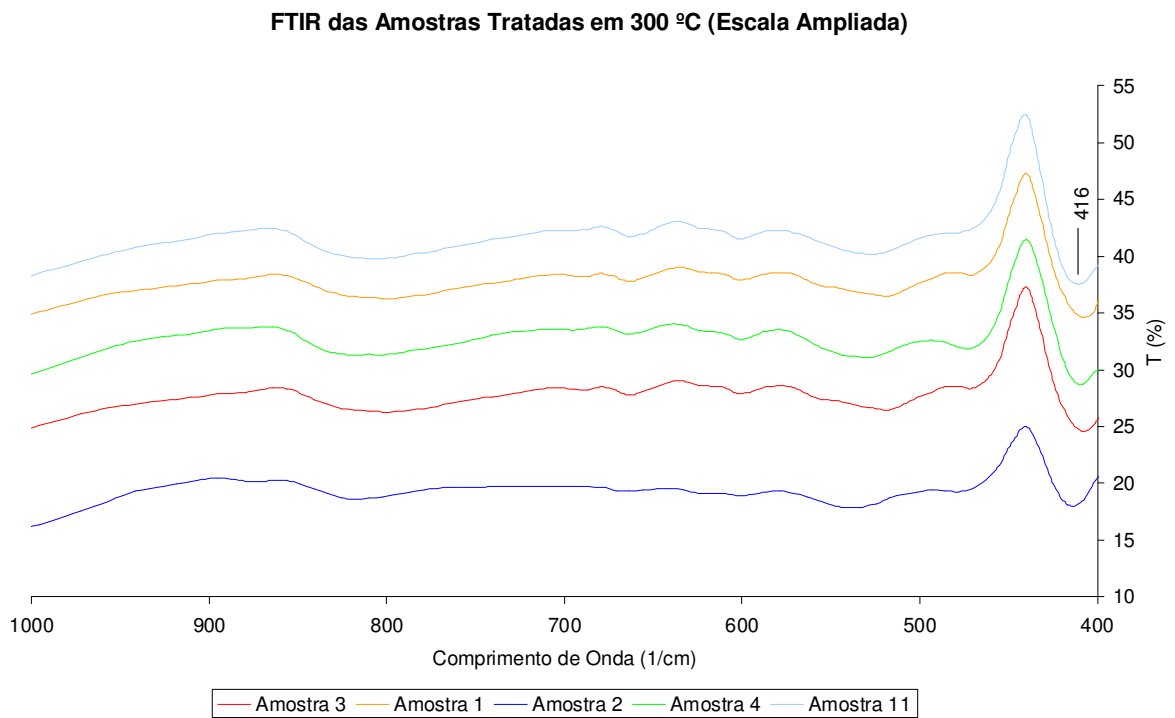


Figura 47 - Comparativo entre os vários tratamentos térmicos a 300°C (Escala Ampliada).

A figura 46 mostra o comparativo das amostras tratadas termicamente a 300 °C.

Segundo Dunn J.G. et al (1993) os picos relativos à presença de sulfato ferroso (FeSO_4) são os seguintes: (1132, 1065, 998, 690 e 602) cm^{-1} . Os resultados demonstram que a temperatura de 300°C é favorável à formação de sulfatos conforme o comparativo registrado na figura 46. A figura 47 ilustra em escala ampliada o pico característico do dissulfeto de ferro em 416 cm^{-1} .

Bandyopadhyay (2000) em seu estudo sobre oxidação da pirita apresentou FTIR de carvões e a região dos 2920 cm^{-1} foi relacionada a ligações alifáticas; a região em torno de 1600 cm^{-1} é relativa a matriz de material argiloso como caulinita. A presença de ligações alifáticas não é descartada devido à atmosfera do forno e a grande quantidade de amostra utilizada para a realização do ensaio. A temperatura de 300 °C apresenta uma intensidade maior destas ligações em comparação aos tratamentos térmicos de 600 °C.

Na temperatura de 300 °C a região do FTIR relativa às ligações alifáticas têm intensidade diminuída para um tempo de 5 h de tratamento térmico o que é esperado devido a maior possibilidade de oxidação deste material orgânico.

No sulfato ferroso formado não aparece pico neste número de onda.

Espectrometria por Infravermelho (FTIR) – Amostras tratadas a 600 °C.

A figura 48 mostra o comparativos dos gráficos de FTIR das amostras tratadas em diversas condições de operação a 600 °C.

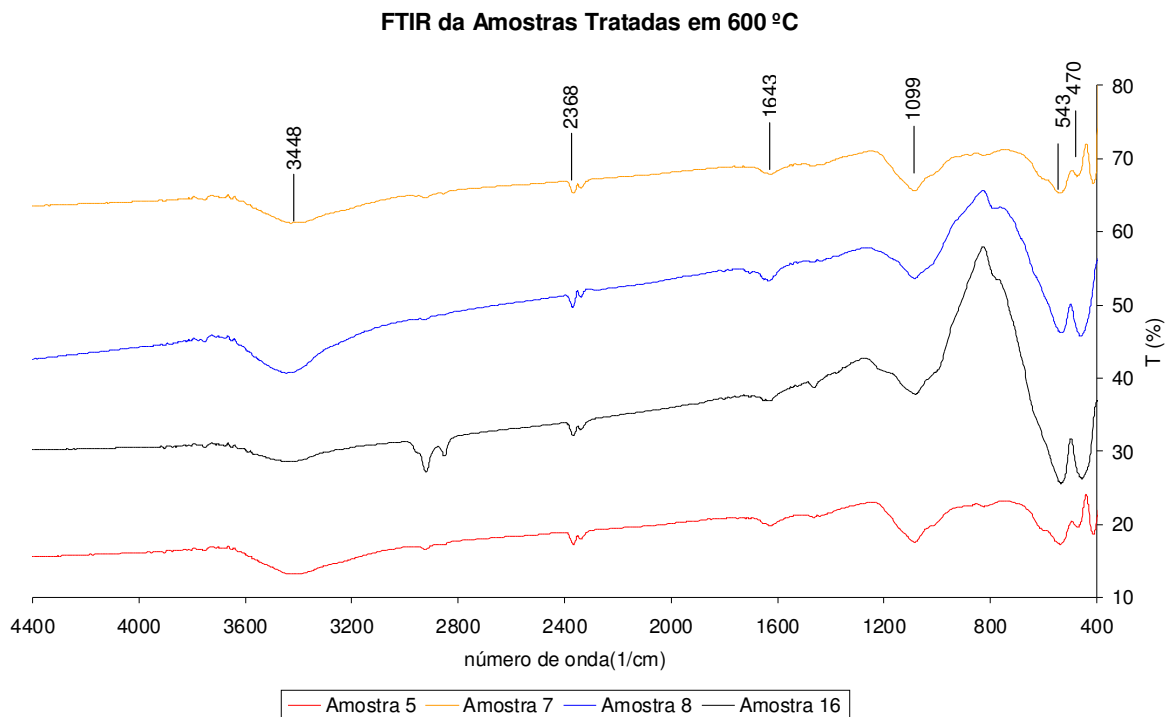


Figura 48 - Comparativo dos tratamentos térmicos a 600 °C

A região das ligações alifáticas está presente com uma intensidade menor em comparação a temperatura de 300 °C, na região dos 2900 cm^{-1} ; isto é possível já que uma maior temperatura possibilita um grau de oxidação mais intenso do material orgânico presente na amostra.

Para esta temperatura de tratamento térmico igual a 600°C apresenta para algumas amostras picos na região de absorção de (559 e 476) cm^{-1} relativos aos óxidos de ferro. Estas bandas de absorção podem ser visualizadas de uma forma mais intensa nas amostras de número 16 e 8, ambas estavam com tamanho de partículas de 0,075 mm, mais reativas, portanto.

As amostras 5 e 7 ainda apresentaram o pico relativo ao dissulfeto de ferro na região de 422 cm^{-1} , concluindo-se que houve oxidação parcial nestas amostras.

Comparativamente aos tratamentos térmicos a 300 °C as bandas relativas a sulfatos não foram identificadas.

Verifica-se que em torno da região de número de onda 1100 cm^{-1} alguns picos que estavam presentes nos tratamentos térmicos a 300 °C relativos a sulfatos, não estão mais presentes.

A região do número de onda em torno de 1600 cm^{-1} é relativo a fração

argilosa presente na amostra.

3.8 Resultados das conversões a sulfato ferroso nos tratamentos térmicos.

As tabelas a seguir mostram os resultados obtidos nos tratamentos térmicos realizados em laboratório.

Tabela 19 - Resultados das massas (em g) obtidas nos experimentos.

	Experimento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
V ₁	51,70	51,48	24,65	31,16	51,54	50,44	25,84	34,72
V ₂	51,55	51,35	24,57	31,06	43,06	47,39	18,31	24,21
V ₃	2,88	2,958	-	-	3,139	-	-	-
V ₄	1,145	1,557	-	-	2,045	-	-	-
V ₅	47,544	46,824	22,344	28,343	37,911	44,201	15,930	21,370
V ₆	51,284	47,073	69,756	69,245	69,776	52,292	62,054	73,646
V ₇	53,515	52,292	52,295	49,007	49,006	52,547	51,286	53,106
V ₈	51,683	47,276	70,734	70,815	70,026	52,437	62,208	73,906
V ₉	100,743	98,970	74,113	76,391	86,394	96,496	68,047	75,572
V ₁₀	-	-	0,531	0,543	-	-	0,521	0,529

	Experimento							
	9	10	11	12	13	14	15	16
V ₁	51,67	53,32	34,13	33,78	51,47	51,36	34,48	39,28
V ₂	51,53	53,18	33,88	33,40	49,11	46,47	23,00	26,80
V ₃	3,025	-	-	-	2,691	-	-	-
V ₄	1,534	-	-	-	1,706	-	-	-
V ₅	46,967	48,728	30,652	29,851	44,764	41,094	20,565	24,202
V ₆	47,099	73,641	62,048	69,755	53,524	49,004	73,644	52,548
V ₇	53,105	49,071	53,106	47,097	52,549	53,512	49,005	53,104
V ₈	47,281	74,033	63,801	71,314	53,612	49,086	73,899	54,077
V ₉	99,956	97,233	82,752	76,110	97,475	94,428	69,806	76,550
V ₁₀	-	-	0,524	0,528	-	-	0,538	0,543

Legenda

V₁ Massa Antes do Forno [g]

V₆ Massa do béquer da lixiviação (filtrado)

	[g]
V ₂ Massa Depois do Forno [g]	V ₇ Massa do béquer da lixiviação (retido) [g]
V ₃ Massa encaminhada ao DRX [g]	V ₈ Massa do béquer da lixiviação (filtrado seco) [g]
V ₄ Massa encaminhada ao MEV [g]	V ₉ Massa do béquer da lixiviação (retido seco) [g]
V ₅ Massa antes da lixiviação [g]	V ₁₀ Massa do papel Filtro [g]

A tabela 19 acima mostra os valores das massas obtidas no processo de tratamento térmico da pirita e também as massas encaminhadas para análise de MEV / EDS e também DRX. Algumas amostras não foram suficientes para realização destes ensaios.

Esta tabela 19 pode ser considerada o registro de todos os ensaios realizados no forno de tratamento térmico.

A tabela 20 identifica a análise do elemento químico chumbo por espectrofotometria de absorção atômica por chama do sulfato ferroso formado na etapa de lixiviação/filtração/secagem. Os ensaios foram realizados nas amostras em que houve quantidade suficiente de sulfato formada para o ensaio de EAA.

Tabela 20 - Análise de chumbo por EAA.

<i>Nº experimento</i>	<i>Teor de chumbo (mg/kg)</i>
3	222,80
4	259,40
7	60,35
8	64,99
9	306,35
11	199,59
12	111,40
16	478,09

Estes ensaios tiveram como objetivo verificar a quantidade de chumbo que está sendo lixiviada na etapa de filtração do sulfato ferroso formado.

Mavropoulos, H (1999) em seu trabalho sobre adsorção de metais pesados em hidroxiapatita identificou os níveis de chumbo toleráveis por seres humanos para um ingestão semanal e diária. Esta ingestão pode ser de 3 mg por semana para uma pessoa adulta ou ainda 400/450 µg/dia. O chumbo está

relacionado a grandes problemas de saúde pública.

Sigulem M.D. et al (1978) realizaram um estudo de dosagem de sulfato ferroso na taxa de 7 mg/(kg.dia) em crianças com anemia. Com estes resultados pode-se realizar uma estimativa da quantidade de chumbo ingerida por dia considerando-se a amostra de sulfato ferroso com a maior quantidade de chumbo, a amostra de número 16 (tamanho de partícula de 0,075 mm, 80 % SO₂, temperatura de 600 °C e tempo de 1 h de tratamento térmico). Esta amostra teve um teor de chumbo de 478,09 mg/kg. Segundo termo de homologação do pregão presencial nº 17/2007, O estado de Minas Gerais fez uma carta consulta para compra de sulfato ferroso heptahidratado e a especificação do teor de chumbo estava em no máximo de 5 mg/kg para a aquisição. O sulfato formado não estaria em condições de ser utilizado como medicamento por este motivo.

O chumbo pode estar presente na forma de sulfeto de chumbo que não foi identificado em nenhuma análise devido a sua pequena quantidade no dissulfeto de ferro. A diminuição do pH na etapa de lixiviação devido a hidrólise do sulfato ferroso formado aumenta as possibilidades de solubilização.

Análise das conversões a sulfato ferroso.

São analisados os resultados de conversão a sulfato ferroso nos vários tratamentos térmicos realizados.

Ressalta-se que o cálculo de conversão levou em consideração a seguinte reação química:



A estequiometria relaciona que a cada 120 g de dissulfeto de ferro ocorre uma formação de 152 g de sulfato ferroso para uma conversão de 100 %.

A análise química por espectrofotometria de absorção atômica por chama da amostra de piritita após a solubilização do sulfato ferroso naturalmente presente indicou o seguinte resultado para o elemento químico ferro, conforme tabela 21.

Tabela 21 - Análise por espectrofotometria de absorção atômica por chama

Elemento químico	% em massa (E.A.A)	% em massa (FeS ₂)
Fe	33,0	70,7

Este resultado indica que ainda existe 29,3% de outros componentes que são o sulfato ferroso já existente e fases mineralógicas contendo sílica e alumina e ainda água e carbono provenientes de matéria orgânica naturalmente presentes.

Com este resultado de 70,7 % de dissulfeto de ferro na composição em massa da amostra que foi tratada termicamente, houve o seguinte cálculo de conversão em massa indicado na tabela 22.

Tabela 22 - Conversões em massa e percentual a sulfato ferroso em relação à pirita inicial.

<i>Nº do experimento</i>	<i>Alteração de massa (g) após tratamento</i>	<i>Massa de FeS₂ inicial (g)</i>	<i>Massa de sulfato formado (g)</i>	<i>Percentual de conversão a sulfato ferroso (%)</i>
1	0,15	51,70	0,40	0,93
2	0,13	51,48	0,20	0,47
3	0,08	24,65	0,98	4,44
4	0,10	31,16	1,57	5,63
5	8,48	51,54	0,25	0,60
6	3,05	50,44	0,14	0,31
7	7,53	25,84	0,15	0,65
8	10,51	34,72	0,26	0,84
9	0,14	51,67	0,18	0,43
10	0,14	53,32	0,39	0,82
11	0,25	34,13	1,75	5,73
12	0,38	33,78	1,56	5,16
13	2,36	51,47	0,09	0,21
14	4,89	51,36	0,08	0,17
15	11,48	34,48	0,25	0,81
16	12,48	39,28	1,53	4,35

O percentual de sulfato formado foi calculado com as seguintes considerações:

- ✓ Correção pela massa retirada para análise de MEV e DRX antes da lixiviação para solubilização do sulfato;
- ✓ O teor inicial de pirita foi considerado como 70,7 % em massa segundo cálculo da análise química para o percentual de ferro.

Análise Estatística dos resultados de conversão

Os resultados de conversão obtidos na tabela 22 foram analisados conforme metodologia estatística de um planejamento fatorial 2^{k-p} sendo que os dados foram obtidos em um experimento 2^4 .

Também foi realizado um teste de médias (t) para verificação e discussão das conversões obtidas.

A tabela 23 relaciona as maiores interações entre variáveis calculadas pelo software *estatística 6*.

Tabela 23 - Resultados gerados no software estatística 6 – interações entre as variáveis.

Variáveis/interação	Somatório dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Índice f	Índice p
(1) tempo (h)	0,90726	1	0,90726	0,96807	0,370345
(2) tamanho de partículas (mm)	35,01681	1	35,01681	37,36416	0,001698
(3) temperatura (°C)	15,34681	1	15,34681	16,37558	0,009858
Variáveis/interação	Somatório dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Índice f	Índice p
(4) atmosfera (%SO ₂)	0,97516	1	0,97516	1,04053	0,354491
Tempo x tamanho de partícula	1,67056	1	1,67056	1,78254	0,239395
Tempo x temperatura	0,38131	1	0,38131	0,40687	0,551626
Tempo x atmosfera	0,45226	1	0,45226	0,48257	0,518209
Tamanho de partícula x temperatura	10,48141	1	10,48141	11,18403	0,020457
Tamanho de partícula x atmosfera	1,41016	1	1,41016	1,50469	0,274560
Temperatura x atmosfera	0,50766	1	0,50766	0,54169	0,494791
Erro	4,68588	5	0,93718	-	-
Somatórios dos quadrados totais	71,83524	15	-	-	-

Os resultados apresentados pela tabela 23 mostram a dependência do tamanho de partículas e da temperatura na reação de conversão do dissulfeto de ferro em sulfato ferroso de acordo com os tratamentos térmicos realizados.

A terceira maior interação acontece justamente com as variáveis tamanho de partícula e temperatura, indicando uma interação entre estas duas variáveis.

As outras interações entre variáveis não tiveram efeitos significativos o

que justifica uma estratégia posterior para aumento de conversão que envolva um estudo da temperatura e também do tamanho de partículas.

A tabela 24 apresenta os resultados das conversões em função do tamanho de partículas e da temperatura.

Tabela 24 - Blocos de dados dos fatores tamanho de partículas e temperatura

<i>Experimento</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho de partícula (mm)</i>	<i>Razão SO₂/O₂ (%)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conversão (%)</i>
1	1	10	50	300	0,93
10	5	10	80	300	0,82
2	1	10	80	300	0,47
9	5	10	50	300	0,43
				média	0,66
5	1	10	50	600	0,60
14	5	10	80	600	0,17
6	1	10	80	600	0,31
13	5	10	50	600	0,21
				média	0,32
3	1	0,075	50	300	4,44
12	5	0,075	80	300	5,16
4	1	0,075	80	300	5,63
11	5	0,075	50	300	5,73
				média	5,24
7	1	0,075	50	600	0,65
16	5	0,075	80	600	4,35
8	1	0,075	80	600	0,84
15	5	0,075	50	600	0,81
				média	1,66

A tabela 24 mostra as interações entre os fatores tamanho de partículas e temperatura.

Comparando os valores das conversões para a mesma temperatura (300 °C) e para os tamanhos de partículas de 10 mm e 0,075 mm obteve-se respectivamente os valores de 0,66 % e 5,24 %. Este resultado está coerente, pois quanto menor a partícula maior a possibilidade de ocorrer a reação.

A mesma comparação para a temperatura de 600 °C e os tamanhos de partículas de 10 mm e 0,075 mm pode ser realizada com os respectivos resultados de conversão: 0,32 % e 1,66 %. A temperatura de 600 °C inibiu a presença de sulfato ferroso devido a sua decomposição.

Percebe-se, para estes fatores, uma relação significativa; para a temperatura de 300 °C e tamanho de partícula de 0,075 mm houve a maior conversão média com o valor de 5,24 %.

A figura 49 mostra os gráficos obtidos no software statistica 6 com os respectivos desvios para comparação.

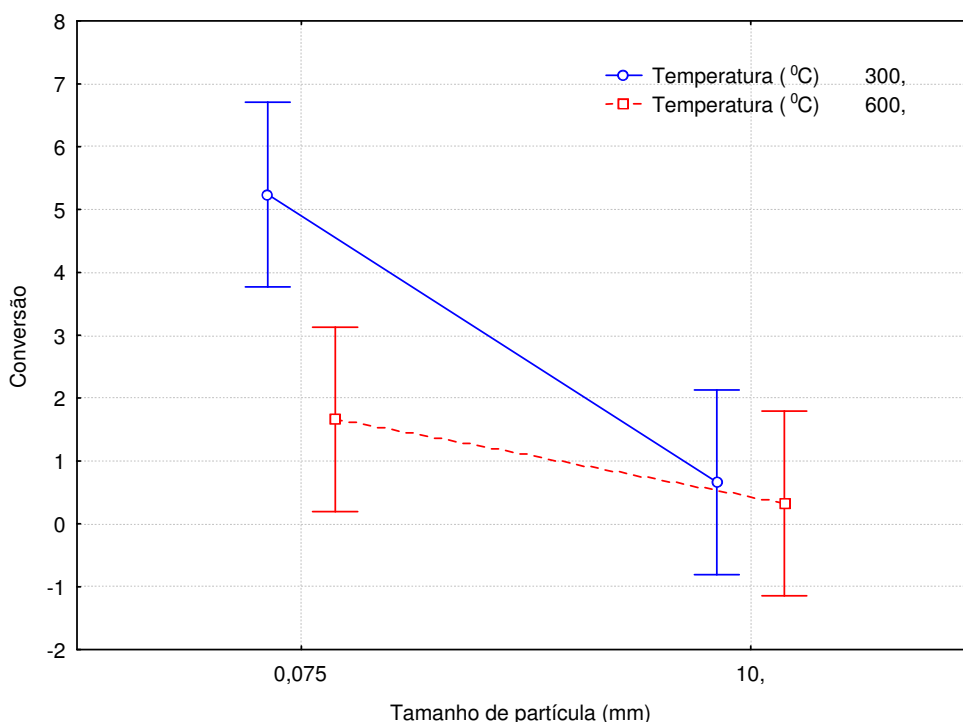


Figura 49 - Análise estatística entre variáveis temperatura e tamanho de partículas (DTP).

A figura 49 indica para a temperatura de 300 °C uma forte dependência do tamanho de partículas, ou seja, os resultados mostram que quanto menor a partícula de dissulfeto de ferro maior a conversão a sulfato ferroso.

Para a temperatura de 600 °C não houve uma significativa alteração nos

valores de conversão entre os diferentes tamanhos de partículas.

Interação entre as variáveis tamanho de partícula, temperatura e tempo

A figura 50 apresenta o gráfico obtido no software estatística 6 entre as variáveis tamanho de partícula, temperatura e tempo.

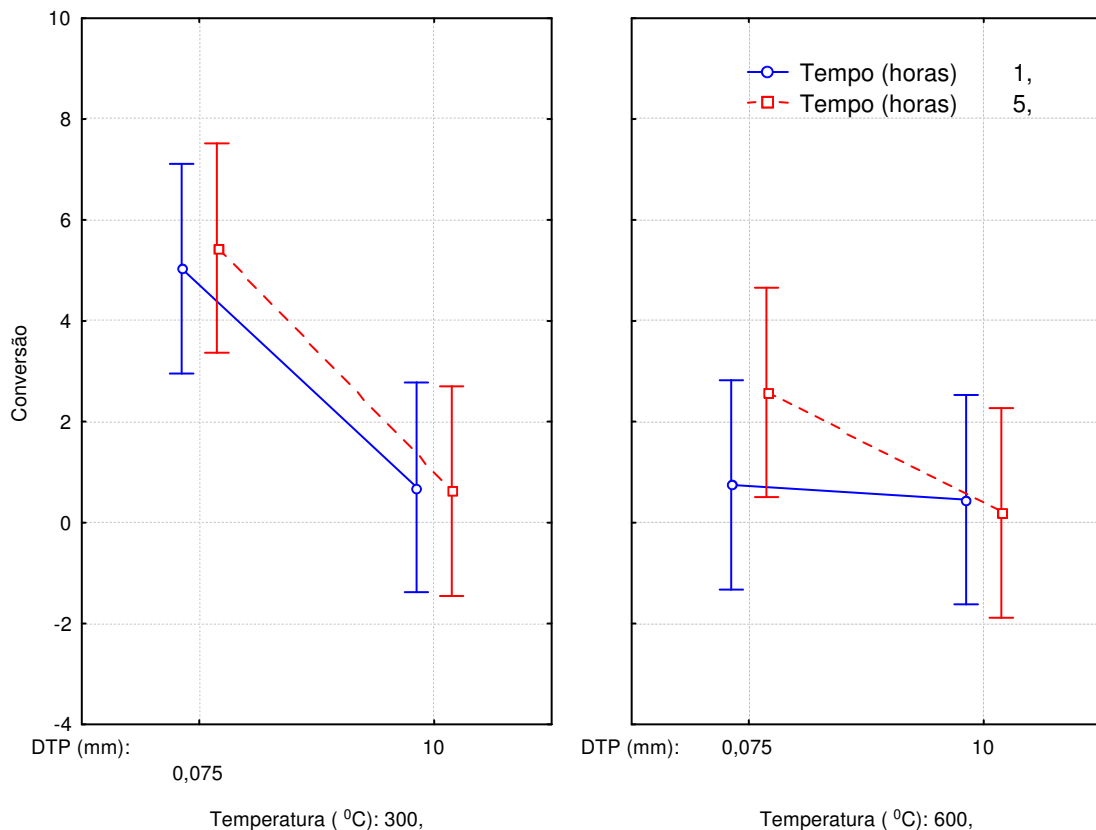


Figura 50 - Comparativo entre variáveis temperatura, tempo e tamanho de partículas.

A figura 50 pode ser analisada em termos da dependência do tamanho de partícula e da temperatura para a determinação do grau de conversão.

Para a temperatura de 300 °C percebe-se pouca diferença na conversão para os tempos de 1 h e 5 h. Para os mesmos tamanhos de partículas não houve variação significativa nas conversões para a temperatura de 300 °C.

A análise dos dados na temperatura de 600 °C apresentam variações pequenas tanto em relação à partícula quanto em relação ao tempo de reação. Hu, G. et al. (2006). Em seu estudo sobre oxidação da pirita indicaram as temperaturas entre 300 °C e 550 °C para o processo de formação de sulfato ferroso.

Temperaturas muito elevadas não possibilitam grandes conversões à sulfato devido a sua pequena temperatura de decomposição. A temperatura de 300 °C foi favorável a reação de oxidação para formação de sulfato ferroso.

Influência do tempo de reação.

A figura 51 apresenta a influência do tempo em análise estatística do software *estatística 6*.

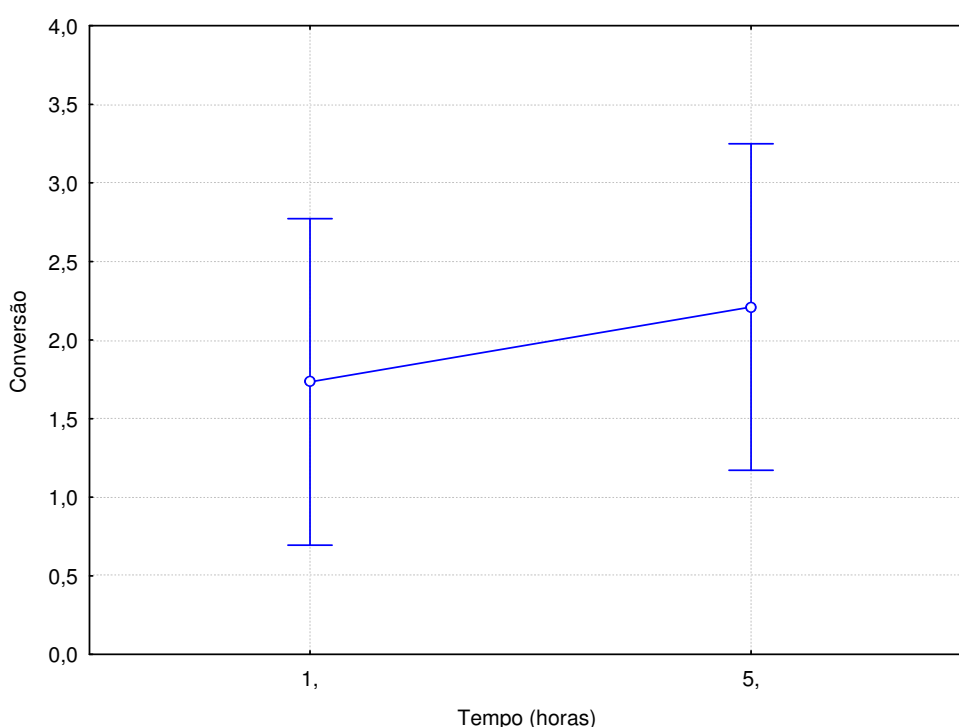


Figura 51 - Influência da variável tempo segundo software estatística 6

Os dados da figura 51 relacionam a variação das conversões com a influência geral do tempo de reação.

O gráfico mostra que não houve variação significativa na conversão em relação a variável tempo, ou seja, para os tempos de 1h e 5h o tempo não teve influência significativa. ENEROTH et al (2003) e FERROW, E. et al (2005) estudaram esta cinética e relacionaram tempos de até 256h para uma conversão de até 50% da pirita em atmosfera oxidante e sem o controle de SO₂. Estes dois autores apresentaram o principal mecanismo de reação como sendo o modelo do núcleo não reagido com a camada de sulfato formada como limitante da velocidade

da reação química. Este resultado de pouca influência do tempo de reação está coerente com artigos já publicados.

Com esta informação pode-se projetar a melhor condição de operação para um incremento na conversão, e, segundo este mecanismo, o tamanho de partícula menor aumentaria significativamente a cinética da reação.

Influência do tamanho de partícula na reação

A figura 52 identifica a variação geral na conversão em função do tamanho de partícula.

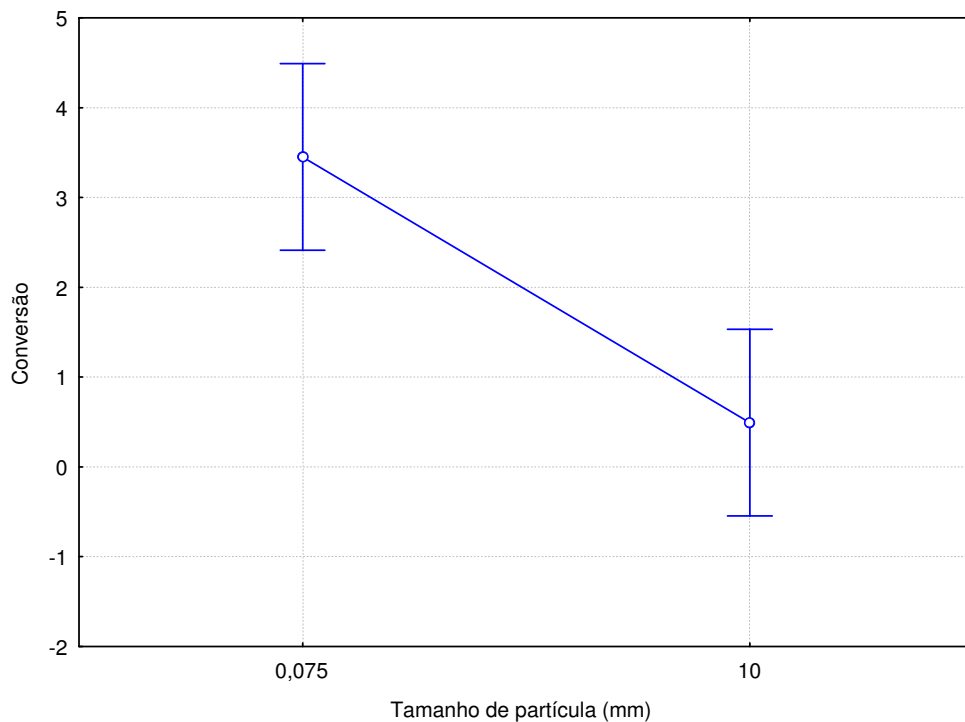


Figura 52 - Gráfico do software estatística 6 relativo a influência do tamanho de partícula na reação.

Os dados da figura 52 mostram claramente a influência do tamanho de partículas no aumento da conversão. Segundo o modelo de núcleo não reagido, discutido anteriormente, o menor tamanho da partícula possibilita uma maior difusão gasosa e, portanto, uma maior conversão.

O tamanho de 10 mm não possibilitou a difusão gasosa e a conversão não foi significativa.

Influência da Temperatura na reação

A figura 53 com os dados do software estatística 6 apresenta a influência da temperatura na reação estudada.

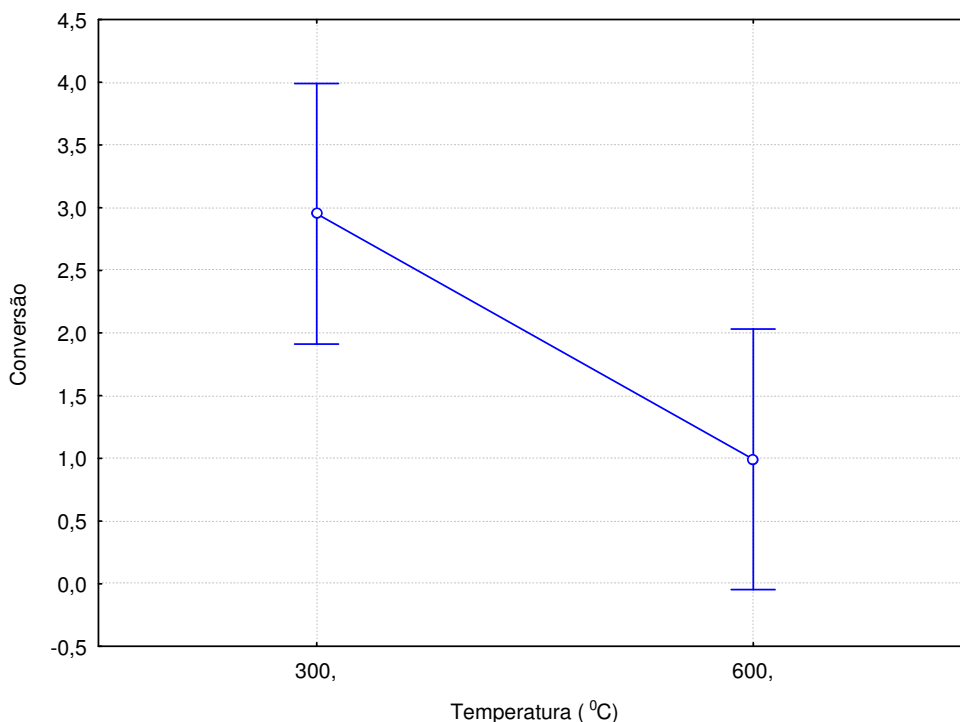


Figura 53 - Influência da temperatura na reação química.

A figura 53 mostra a influência da temperatura na reação em estudo e pode ser visualizada a significativa influência da temperatura na conversão nesta reação.

J.G. Dunn. Et al (1992) verificaram a influência da conversão a sulfato ferroso de uma amostra de pirita. O estudo foi realizado com espectrometria por infravermelho para a determinação da conversão do sulfeto. No sistema dos autores houve um máximo de conversão de 27 % a uma temperatura de 480 °C; a partir desta, a conversão diminui devido à possibilidade de decomposição do sulfato ferroso formado. Esta explicação é plausível para o comportamento registrado nas amostras deste estudo. Em temperaturas próximas a 600 °C a presença de sulfato é dificultada já que este está praticamente decomposto. A única possibilidade de ocorrer um aumento na temperatura de decomposição do sulfato ferroso está relacionada a pressão parcial de SO₂. O aumento desta pressão parcial desloca o

equilíbrio da reação no sentido oposto à decomposição, neste caso, há um aumento na temperatura de decomposição.

Seria normal haver um aumento da conversão pelo aumento da temperatura já que esta aumentaria a cinética da reação química, neste caso, uma reação química no intervalo de estudo modifica o resultado esperado, por isso há uma maior conversão na temperatura de 300 °C.

Influência da atmosfera do forno na reação

A figura 54 apresenta a relação geral estatística da atmosfera do forno de tratamento térmico.

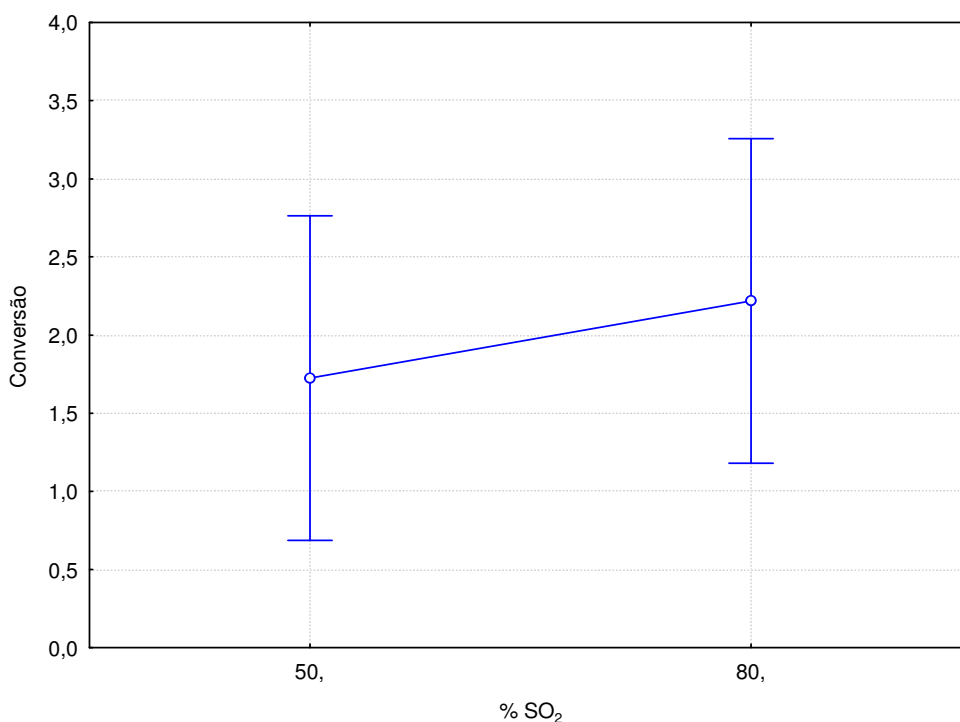


Figura 54 - Influência estatística da atmosfera do forno na conversão da reação

A figura 54 relaciona a influência da atmosfera do forno na reação em estudo. O resultado indica pouca influência estatística. Percebe-se um pequeno aumento na conversão para o percentual de SO₂ de 80 % que está dentro do desvio estatístico. Alguns estudos como de J.G. Dunn (1992) não variaram a atmosfera do tratamento térmico e obtiveram bons resultados.

Teste de médias (t) dos Resultados – Variável tempo.

Seguem a seguir os resultados obtidos no software EXCEL (Microsoft) relativos ao teste de médias (t) das conversões para verificação das diferenças dos resultados. A tabela 25 demonstra os resultados para os tempos de 1h e 5h.

Tabela 25 - Teste estatístico t para 1h e 5h
Teste-t: duas amostras em par para
médias

	<i>tempo 1h</i>	<i>tempo 5h</i>
Média	1,73375	2,21
Variância	4,290484	5,842086
Observações	8	8
Correlação de Pearson	0,827028	
Hipótese da diferença de média	0,1	
grau de liberdade	7	
t estatístico	-1,19783	
P(T<=t) uni-caudal	0,134981	
t crítico uni-caudal	1,894578	
P(T<=t) bi-caudal	0,269963	
t crítico bi-caudal	2,364623	

Os resultados demonstram que o valor de (*t estatístico*) ficou abaixo do valor do *t crítico bi-caudal* em módulo indicando que não há significativa diferença entre estas médias (estatística). Este resultado comprova os resultados estatísticos anteriores que também não mostraram significância para a variável tempo.

Teste de médias (t) dos resultados – variável tamanho de partículas.

A tabela 26 demonstra os resultados estatísticos para médias para os tamanhos de partículas 0,075mm e 10mm.

Tabela 26 - Teste estatístico t para 10mm e 0,075mm
Teste-t: duas amostras em par para médias

	10 mm	0,075 mm
Média	0,4925	3,45125
Variância	0,075964	5,183813
Observações	8	8
Correlação de Pearson	0,326107	
Hipótese da diferença de média	0,1	
grau de liberdade	7	
t estatístico	-3,92822	
P(T<=t) uni-caudal	0,002844	
t crítico uni-caudal	1,894578	
P(T<=t) bi-caudal	0,005689	
t crítico bi-caudal	2,364623	

Os resultados demonstram que o valor de (*t estatístico*) está acima, em módulo, do valor de (*t crítico bi-caudal*) o que comprova estatisticamente a diferença entre as médias dos valores de conversão obtidos para estes dois tamanhos de partículas. Isto também está de acordo com a análise estatística realizada anteriormente que indicou a variável tamanho de partícula como importante para os resultados de conversão obtidos.

Teste de médias (t) dos resultados – para os percentuais de SO₂ de 50 e 80%.

Seguem na tabela 27 os resultados estatísticos de par de médias para as variáveis relativas a atmosfera do forno.

Tabela 27 - Teste estatístico t para diferentes atmosferas.
 Teste-t: duas amostras em par para
 médias

	SO2 50%	SO2 80%
Média	1,725	2,21875
Variância	4,467714	5,655155
Observações	8	8
Correlação de Pearson	0,824948	
Hipótese da diferença de média	0,1	
grau de liberdade	7	
t estatístico	-1,24154	
P(T<=t) uni-caudal	0,127196	
t crítico uni-caudal	1,894578	
P(T<=t) bi-caudal	0,254392	
t crítico bi-caudal	2,364623	

Os resultados indicam um valor de *t estatístico* inferior ao valor de *t crítico bi-caudal* em módulo. Estatisticamente estas médias não são significativamente diferentes indicando que a atmosfera do forno para este sistema não foi importante. Resultados estatísticos apresentados anteriormente também indicaram isto.

Teste de médias (t) dos resultados – para as temperaturas de 300 e 600°C.

A tabela 28 apresenta os resultados relativos ao teste t estatístico para as temperaturas de 300 e 600°C.

4 CONCLUSÃO

- ✓ A amostra de dissulfeto de ferro em estudo neste trabalho apresentou um teor de pirita de 70,7 %;
- ✓ O estudo revelou a presença de sulfatos ferrosos no mineral pirita da região sul catarinense identificados por FTIR.
- ✓ O teor de chumbo na pirita estudada em base mássica foi de 1000 mg/kg e com o tratamento térmico e posterior lixiviação ocorreu a presença de chumbo em valores que variaram de (60,36 a 478,09) mg/kg no sulfato ferroso formado;
- ✓ A conversão máxima a sulfato ferroso do mineral pirita foi identificado na amostra de número 11 (5 h, 50 % SO₂; 0,075 mm e 300 °C) com 5,73 % em massa, partindo-se de uma amostra isenta de sulfato ferroso;
- ✓ Resultados indicam influência do tamanho de partículas na reação de oxidação com a difusão de oxigênio sendo importante nesta reação. Estratégias de aumento da difusão de oxigênio aumentariam a conversão como por exemplo, um aumento na velocidade de passagem de gases no forno de ustulação e também a utilização de um forno em que o contato dos gases com o material a ser ustulado fosse maior, como um forno rotativo.
- ✓ A análise dos resultados do projeto experimental estatístico concluíram que o tamanho de partícula e a temperatura são as variáveis significativas neste processo de conversão.
- ✓ Após os tratamentos térmicos o material analisado por DRX não apresentou as fases contendo sulfatos sendo a técnica de FTIR mais adequada para a caracterização destes.
- ✓ A literatura indica a técnica de espectroscopia Mössbauer como indicada para a caracterização de minerais com ferro em sua composição como os sulfetos estudados neste trabalho. Neste trabalho esta técnica não foi utilizada.
- ✓ Análises das imagens de MEV tanto do mineral In-Natura quanto tratado termicamente indicou grande presença de oxigênio na superfície, sendo que na amostra tratada termicamente ocorreu maior presença deste. Estas imagens sugerem uma grande reatividade superficial da pirita com o oxigênio, ou seja, oxidação facilitada.
- ✓ O tratamento térmico formou sulfato ferroso que após lixiviação a quente e secagem ficou aderido ao béquer. A formação deste composto foi obtida somente

com controle da atmosfera do forno sem nenhuma interferência de outro reagente químico externo com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. Na literatura está indicada a reação da pirrotita com ácido sulfúrico que produz sulfato ferroso e também gás sulfídrico. Este último gás é muito prejudicial ao meio ambiente. Outro limitante desta reação indicada na literatura é o preço do ácido sulfúrico que inviabilizaria a planta industrial.

✓ Este processo apesar de possuir uma pequena conversão pode ser realizado sem a utilização de reagentes externos e o SO_2 necessário para controle da atmosfera do forno pode ser produzido a partir do próprio mineral sulfetado. Ressalta-se que para este forno tubular a reação teve um término para uma conversão pequena, mas em outros tipos de fornos a probabilidade de serem atingidas maiores conversões é maior, como em um forno rotativo que permita um maior contato da amostra com os gases presentes na atmosfera.

✓ Outra possibilidade é a reação em seqüências de lixiviação e tratamento térmico até a conversão total do mineral sulfetado indicadas por este trabalho.

5 SUGESTÕES

- ✓ Estudo da oxidação da pirita em reatores tipo Pistonado (passagem dos gases entre as partículas de pirita) com uma maior interação das partículas com os gases da atmosfera do forno;
- ✓ Estudo da reação em pressões maiores para verificação da influência desta na conversão total;
- ✓ Estudar uma maneira de manter o chumbo na pirita sem a sua lixiviação ao sulfato ferroso;
- ✓ Verificar a possibilidade de utilização do sulfato ferroso obtido para a indústria farmacêutica para tratamento da anemia;
- ✓ Estudar outras reações para produção de sulfato ferroso a partir da pirita como a reação da pirrotita (FeS) com ácido sulfúrico com o inconveniente de formação de H₂S;
- ✓ Verificar a decomposição da pirita em pirrotita e enxofre elementar;
- ✓ Verificar por ensaios específicos o magnetismo das amostras de pirita e pirrotita formadas durante decomposições e oxidações;
- ✓ Estudar as amostras de sulfetos de ferro com a técnica de espectroscopia Mössbauer, inclusive para determinar graus de conversão à sulfato ferroso.

6 REFERÊNCIAS

AL-ALMOUD; M. MASLEHUDDIN. *Cement Concrete Res*, v.18, p. 253, 1996.

AINSWORTH, C.C. *Pyrite Forms and Oxidation Rates in Missouri Schales*, 1979, p. 144, M.S. Thesis, Agronomy Dept. – University of Missouri, Columbia.

Amethyst Gallerie's Mineral Gallery. Banco de Dados. Disponível em <<http://www.galleries.com/>> . Acesso em 16/01/08.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO v. 1. 1972, Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral V. 31 28cm Anual. Economia Mineral – Estatística – Brasil. 2. Mineração – Estatística – Brasil. 1. Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVAO MINERAL: Banco de Dados. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/mineracao/estatisticas_carvao_2006.pdf>. Acesso em 22/04/08.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**. Informação e Documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

BALCI, N.; SHANKSIII, W. C.; MAYER, B.; MANDERNACK, K. W. Oxygen and Sulfur Isotope Systematics of Sulfate Produced by Bacterial and Abiotic Oxidation of Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, n. 15, p. 3796-3811, 2007.

BANDYOPADHYAY D. Study of Kinetics of Iron Minerals in Coal by ⁵⁷Fe Mössbauer and FTIR Spectroscopy during Natural Burning. *Hyperfine Interactions*, v. 163, p. 167-176, 2005.

BANDYOPADHYAY D.; SINGRU R.M.; BISWAS A.K. Technical note Study of The Roasting of Chalcopyrite minerals by ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 8, p. 973-978, 2000.

BELOLI, Mário; QUADROS, Joice; GUIDI, A. *História do Carvão em Santa Catarina*. Criciúma : Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002.

BERTECHINI, A.G.; FASSANI, E.G.; FIALHO, E.T. Suplementação de Ferro para Poedeiras Comerciais do Segundo Ciclo de Produção. *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, v. 2, n. 3, p. 267-272, set. 2000.

CARTHY, M. Mc.; DHIR, T. *Cement Concrete Research*, v. 78, p. 121, 1999.

CARUCCIO, F. T. and GEIDEL, G. Geochemical Factors Affecting Coal Mine Drainage Quality, in Reclamation of Drastically Disturbed Lands, SCHALLER, F.W. and SUTTON, P. (Eds), **American Society of Agronomy**, Madison, WI, p. 129, 1978.

CHIRITA P. Pyrite Oxidation by Hydrogen Peroxide in Phosphoric Acid Solutions. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**. v. 4, n. 3, p. 203-209, 2004.

COCATO M.L; RÉ M.I; NETO M.A.T; CHIEBAO E.P; COLLI. C. Avaliação por Métodos in Vitro e in Vivo da Biodisponibilidade de Sulfato Ferroso Microencapsulado. **Revista de Nutrição**. v. 20, n. 3, p. 239-247, jun. 2007.

CRUNDELL, F. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 75, 2003.

D. RAWLINGS, **Microbial Cell Factories**, v. 4, p. 13, 2005.

DOPSON, M.; HALINEN, A.; RAHUNEN, N.; ÖZKAYA, B.; SAHINKAYA, E.; KAKSONEN, A. H. et. al. Mineral and Iron Oxidation at Low Temperatures by Pure and Mixed Cultures of Acidophilic Microorganisms. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, n. 5, p. 1205-1215, 2007.

DUCKWORTH, W. E. **Statistical Techniques in Technological Research. An Aid to Research Productivity**. London : Methuen and Company Ltda, 1968.

DUNN, J. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier Transform Infrared Study of the Oxidation of Pyrite. **Thermochimica Acta**. Amsterdam, v. 208, p. 293-303, 1992.

DUNN, J. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier Transform Infrared Study of the Oxidation Pyrite, The Influences of Experimental Variables. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 215, p. 247-254, 1993.

ELBERLING, B.; NICHOLSON, R.V.; SHARER, J.M. A Combined Kinetic and Diffusion Model of Pyrite Oxidation in Tailings: A Change in Controls With Time. **Journal Hydrol**, v.157, p. 47-60, 1994.

ENEROTH, E.; BENDER KOCH, C. Crystallite Size of Haematite from Thermal Oxidation of Pyrite and Marcasite - Effects of Grain Size and Iron Disulphide Polymorph. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1257-1267, 2003.

EVANGELOU, V. P. **Pyrite Oxidation And its Control: Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorates And Limitations, Microencapsulations**. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2000.

F. CRUNDWELL. *Hydrometallurgy*, v. 71, p. 75, 2003.

FERROW, E. A.; KALINOWSKY, B. E.; VEBLEN, D. R.; SCHWEDA; P. *Eur. Jornal Mineral*, v. 11, p. 999, 1999.

FERROW, E.A.; MANESTRAND, M.; SJÖBERG, B. Reaction Kinetics and Oxidation mechanisms of the Conversion of Pyrite to Ferrous Sulphate: A Mössbauer Spectroscopy Study. *Hyperfine Interactions*, v. 163, p. 109-119, 2005.

GAYNOVYCH VI, SURYGALA J. KARBO, p. 44-371, 1999. In polish

GOLDHABER, M. B. Experimental Study of Metastable Sulfur Oxyanion Formation During Pyrite Oxidation at pH 6-9 and 30 °C. *American Journal Science*, v. 283, p. 193, 1983.

HAAIJER, S. C. M.; LAMERS, L. P. M.; SMOLDERS, A. J. P.; JETTEN, M. S. M.; OPDECAMP, H. J. M. Iron Sulfide and Pyrite as Potential Electron Donors For Microbial Nitrate Reduction in Freshwater Wetlands. *Geomicrobiology Journal*, v. 24, n. 5, p. 391-401, 2007.

HOWIE, F.M. Pyrite and Marcasite. *In Care and Conservation of Geological Material: Minerals, Rocks, Meteorites and Lunar Finds*. Butterworth, p. 70-84, 1992.

HU, G.; Dam-Johansen, K.; Wedel, S.; Hansen, J. P. Decomposition and Oxidation of Pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, n. 3, p. 295-314, 2006.

JEKIĆ, J. S.; BEŠKOSKI, V. P.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G.; GRBAVČIĆ, M.; VRVIĆ, M. M. Bacterially Generated $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ from Pyrite, as a Leaching Agent for Heavy Metals from Lignite Ash. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, n. 6, p. 615-619, 2007.

JERTZ, K. J.; RIMSTIDT, D. J. Pyrite Oxidation in Moist Air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, n. 4, p.701-714, 2004.

JORGENSEN, F.R.A; MOYLE, F.J. Gas Diffusion During the thermal analysis of pyrite. *Journal of Thermal Analysis*, v. 31, p. 145-156, 1986.

KAZMIER, Leonard J. *Estatística Aplicada à Economia e Administração*. São Paulo : McGraw-Hill do Brasil, 1982.

KREBS, A. S. J. *Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense*. Elaboração de Projeto; Recuperação ambiental da

região carbonífera de Santa Catarina; 144 f. 2001, Tese [Doutorado]. Área de concentração: Gestão Ambiental. Florianópolis.

KUCOWSKI, J.; LAUDYN, D.; PRZEKWAS, M. **Energetyka a Ochrona Srodowiska**. WARSZAWA: WNT, 1987.

LOWSON, R. T. Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen. **Chemical Rev**, p. 461, 1982.

LUTHER, G. W. III, Pyrite Oxidation and Reduction: Molecular Orbital Theory Consideration. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, p. 2665, 1982.

MAVROPOULOS, Elena. **A Hidroxiapatita como Absorvedor de Metais**. 1999. 105 f. Dissertação [Mestrado] – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública.

MC DONALD, R.G.; MUIR D. M. Pressure Oxidation Leaching of Chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. **Hydrometallurgy**, v. 86, p. 191-205, 2007.

MCKIBBEN, M. A.; BARNES, H. L. Oxidation of Pyrite in Low Temperature Acidic solutions: Rate Laws and Surfaces Textures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 1509, 1986.

Mineralogy Database. Fotografia Colorida. Disponível em
<<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=728>>. Acesso em
17/01/08.

Mineralogy Database. Fotografia Colorida. Disponível em
<<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=951>>. Acesso em
17/01/08.

MOSES, C. O.; NORDSTROM, D. K.; HERMAN J. S.; MILLS, A. Aqueous Pyrite Oxidation by Dissolved Oxygen and by Ferric Iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 395, 1968.

NABESHIMA, E. H; ORMENESE, R. C. S. C; MONTENEGRO, F. M.; TODA E.; SADHIRA, M. S. Propriedades Tecnológicas e Sensoriais de Pães Fortificados com Ferro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 12, n. 3, p. 506-511, 2005.

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

NICHOLSON, R.V.; GILHAM, R.W.; REARDON E.J. Pyrite Oxidation in Carbonate Buffered Solution. ***Geochimica Cosmochimica Acta***, v. 52, p. 1077-1085, 1998.

NISHIHARA, K.; KONDO, Y. Studies on the Oxidation of Pyrite – Part 2: Kinetics of the Oxidation os Pyrite. ***Memoirs of the Faculty os Engineering***, Kyoto, p. 307-334, ago. 1959.

NISHIHARA, Kiyokado; KONDO, Yoshio. Studies on the Oxidation of Pyrite – Part 1: Thermal Decomposition of Pyrite. ***Memoirs of the Faculty os Engineering***, Kyoto p. 285-299, ago. 1959.

NORDSTROM, D. K. Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals, in Acid Weathering, Pedogeochemistry and Relationship to Manipulation of Soil Minerals. HOSSNER, L.R., KITTRICK, J. A. e FANNING, D. F., ***Soil Science Society of America Press***. Madison, WI, p. 46, 1982.

OLSON, G. J.; BRIERLEY J.A.; BRIERLEY, C.L. Bioleaching Review Part B. Progress in Bioleaching: Applications of Microbial Process by the Mineral Industries. ***Appl. Microb. Biotech***, v. 63, p. 249-257, 2003.

OSSEO-ASARE, K.; ZENG, X. Partition of Pyrite in Aqueous Biphasic Systems. ***International Journal of Mineral Processing***, v. 58, p. 319-330, 2000.

Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense – Primeira Edição, 2001 – CETEM/CANMET/SIECESC.

PYSH`YEV, S. U.; GAYVANOVYCH, V. I.; SURYGALA, J. K. v. 46, n. 1, 2001. In Polish

PYSH`YEV, S. V.; GAYNOVICH, V. I.; PATTECK-JANCZYK, A.; STANEK, J. Oxidative Desulfurization of Sulfur – Rich Coal. ***Fuel***, v. 83, p. 1117-1122, 2004.

RAWLINGS, D. ***Microbial Cell Factories***, v. 4, p. 13, 2005.

RITCHIE, A. I. M. Rates of Mechanism that Govern Pollutant Generation from Pyretic Wastes. In Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symp. s. 550, 1994, American Chemical Society, p.108-122.

SATUR J. S.; HIROYOSHI, N.; TSUNEKAWA, M.; ITO, M.; OKAMOTO, H. gCarrier-microencapsulation for Preventing Pyrite Oxidation, ***Proceedings*** of the International Conference on Solid Waste Technology and Management, 22, 2007, p. 270-278.

SCHAUFUSS, A.G.; NESBITT, H.W.; KARTIO, I.; LAAJALEHTO, K.; BANCROFT,

G.M.; SZARGAN, R. Incipient Oxidation of fractured Pyrite surfaces in Air. **Journal of Electron Espectroscopy and Related Phenomena**, v. 96, p. 69-82, 1998.

SCHIPPERS, A.; SAND, W. Bacterial Leaching of Metal Sulphides Proceeds by Two Indirect Mechanisms Via Thiosulfate or Via Polysulphides and Sulphur. **APPL. Enviromental Microb**, v. 65, p. 319-321, 1999.

SDMA/MITSUBISHI Corp./ Chiyoda - Dames & Moore Co - **Feasibility Study on Recuperation of Mined-out Areas in the Southern Region of Santa Catarina in the Federative Republic of Brazil. A sector report : Coal Mining in Santa Catarina**. July 1997, Mitsubishi Materials Corporation, Chiyoda-Dames & Moore Co. Ltd., Japan.

SILVERMAN, M. P. Mechanisms of Bacterial Pyrite Oxidation. **Journal Bacteriol**, v. 94, p. 1046, 1967.

SINGER, P.C.; STUMM, W. Acid Mine Drainage: the Rate Determining Step. **Science**, v. 167, p. 1121-1123, 1970.

SINGULEM, D. M.; TUDISCO, E. S.; GOLDENBERG, P.; ATHAIDE, M. M. M.; VAISMAN, E. Anemia Ferropriva em Crianças de Município de São Paulo. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 12, p. 168-178, 1978.

TAKADA, T.; HASHIMOTO, I.; TSUTSUMI, K.; SHIBATA, Y.; YAMAMURO, S.; KAMATA, T.; INOUE, K.; TSUTSUBA, K.; YOSHIBA, Y. **Resources Conservations Recycling**, v. 14, p. 69, 1995.

TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S.; Terapêuticas com Doses Profiláticas de Sulfato Ferroso como Medida de Intervenção no Combate à Carência de Ferro em Crianças Atendidas em Unidades Básicas de Saúde. **Revista de Saúde Pública**, v. 28, n. 6, p. 410-415, 2004.

U.S. Department of Energy. **Fossil Energy Office of Communications**, Washington. 14 fev. 2002. Disponível em <<http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/cleancoal>>. Acesso em 16 ago. 2007.

WAANDERS, F.B.; VINKEN, E.; MANS, E.; MULABA-BAFUBIANDI, A.F. **Hyperfine Interactions**. v. 148, . 21, 2003.

WANG, H.; BIGHAM, J. M.; TUOVINEN, O. H. Oxidation of Marcasite and Pyrite by Iron-Oxidizing Bacteria and Archaea. **Hydrometallurgy**, v. 88, p. 127-131, 2007.

WILLIANSON, M.A.; RIMSTIDT, J.D. The kinetics and Electrochemical Rate-Determining Step of Aqueous Pyrite Oxidation. **Geochimica et Cosmochimica**

Acta, v. 58, p. 5443-5454, 1994.

WYNTER, C. I.; MAY, L.; OLIVER, F. W.; HALL, J. A.; HOFFMAN, E. J.; KUMAR, A. et al. Correlation of Coal Calorific Value and Sulphur Content With ^{57}Fe Mössbauer Spectral Absorption. **Hyperfine Interactions**, v. 153, p. 147-152, 2004.

ZIVKOVIC, Z. D.; MILOSAVLJEVIC, N.; SESTAK, J. Kinetics and Mechanism of Pyrite Oxidation. **Elsevier Science Publishers B.V.**, Amsterdam, p. 215-219, 1990.

ANEXOS

ANEXO A – Publicações Técnico Científicas

Durante o projeto de tese de doutorado aconteceram publicações em revistas e congressos especializados que estão listadas abaixo.

- ✓ Peterson, M. , Riella, H.G., Oliveira, A. Possibilidades de Utilização Industrial da Pirita contida nos rejeitos da Indústria Carbonífera. ICTR 2004- Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. NISAM 2004 – Ciclo de Conferências sobre Política e Gestão Ambiental. 17-26 de outubro de 2004. Florianópolis-SC.

- ✓ Patente com nº PI 0400346-2. Processo para Produção de Sulfato Ferroso a partir de Sulfeto de Ferro Mineral. Data 30/01/2004

- ✓ R.R. Marcello, S. Galato, M. Peterson, H.G. Riella, A.M. Bernardin. Inorganic Pigments made from the Recycling of coal mine drainage treatment sludge. In press (accepted in July 2007). Journal of environmental Management.

- ✓ M. Peterson, A.M. Bernardin, H.G. Riella, N.C. Kuhnen. Evaluation of the Steger Method in the determination of ceramic – glaze joining. Materials Science and Engineering: A, volume 466, ISSUES 1-2, 25 September 2007, pages 183-186.

- ✓ Peterson, M. ; Bernardin, A.M. ; Kuhnen, N.C. ; Riella, H.G.. Evaluation of the Steger Method in the determination of ceramic-glaze joining. In: QUALICER 2006, 2006, Castellón. VIII World Congress on Ceramic Tile Quality. Castellón: Official Chamber of Commerce, Industry and Navigation, 2006, 2006. V. 3 p. 165-168.

ANEXO B – Proposta do Processo para produção de sulfato ferroso a partir da pirita

Proposta descrita na patente industrial de código PI0400346-2 apresenta um dos possíveis processos de ustulação para produção de sulfato ferroso mono e hepta hidratados.

