



Estudo térmico da pirita da região carbonífera de Criciúma

Michael Peterson^{1,2}; Guilherme Colle Nascimento³; Adílson Oliveira da Silva⁴; Humberto Gracher Riella².

¹ Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC / Departamento de Engenharia de Materiais (mpe@unesc.net)

² Programa de Pós-Graduação em engenharia química - UFSC

³ SENAI/CTCmat Criciúma (gcn@sc.senai.br)

⁴ Fórmula Indústria Química do Brasil

Resumo

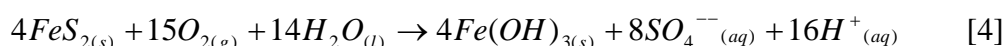
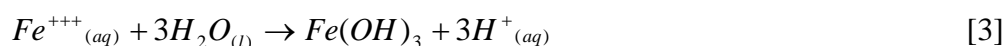
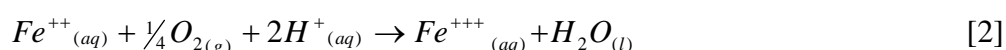
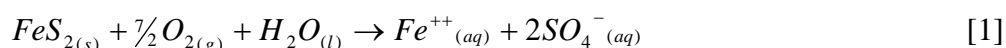
No processo de extração de carvão ocorre a geração de rejeitos, entre eles o rejeito piritoso, que é considerado o resíduo mais poluente. Até o momento este rejeito não tem valor agregado significativo para a sua comercialização, não despertando assim interesse em empresários da região carbonífera. A valoração deste rejeito inicia-se com o estudo térmico da pirita com diferentes controles atmosféricos, em equipamento de análise térmica silmutânea.

Palavras-chave: Pirita, Ustulação, Análise Térmica.

Área do Conhecimento: Química.

1 Introdução

O processo de extração de carvão na região sul catarinense gerou um passivo ambiental equivalente a 4700 hectares, estando dentro desta área degradada as principais bacias hidrográficas completamente poluídas, e nas incontáveis nascentes e cursos de água que desapareceram devido sua mineração. Apesar de o carvão situado na região sul catarinense não apresentar boa qualidade, 70 % da produção é remanescente desta região, onde aproximadamente 35 % é aproveitado enquanto o restante é rejeito. O rejeito piritoso é considerado o resíduo mais poluente, apresentando cerca de 10 % de enxofre e uma concentração de carvão em torno de 8 %. Soma-se a isto a presença de outros materiais de características carbonosas, argila, arenitos e xisto, que expostos ao oxigênio e à umidade geram condições perfeitas para a oxidação da pirita, causando a formação de águas ácidas. (CORREA, 2007). As reações que contribuem para a formação da acidez nas águas estão descritas nas equações [1] a [4].



O íon ferroso gerado na 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 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.

A intenção deste estudo é iniciar o processo de valoração da pirita proveniente da extração de carvão na região sul catarinense, por meio de controle atmosférico num ciclo térmico controlado, caracterizando o produto formado por análise térmica simultânea, e análise química, vislumbrando possíveis aplicações para agregar valor comercial deste produto.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Pirita (FeS_2)

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 à poliédrico com uma arranjo molecular octaédrico (AINSWORTH, 1979). 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.

As conclusões de estudos de vários autores (Singer e Stumm (1970); McKibben e Barners (1986); Moses et al. (1987); Silverman (1967) e 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).

De acordo com Singer e Stumm (1970), Fe^{+++} é 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).

3 Materiais e Métodos

3.1 Análise Térmica Simultânea (STA)

Os ensaios de (STA) foram realizados no SENAIsc/Criciúma em um STA marca NETZSCH modelo STA 402 EP. O ensaio foi dotado de uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min.$, sendo empregado controle atmosférico de: atmosfera estática; fluxo de 60 $cm^3/min.$ de argônio; fluxo de 60 $cm^3/min.$ de ar sintético e fluxo de 20 $cm^3/min.$ de ar sintético.

3.2 Análise Química

As análises químicas (excluindo-se análise de enxofre) serão realizadas por um equipamento de FRX da marca Philips modelo PW 2400, equipamento disponível no SENAIsc/Criciúma. O Chumbo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica de chama equipamento da marca VARIAM.



4 Resultados e Discussões

4.1 Análise Térmica Simultânea (STA)

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

O resultado está relacionado com a decomposição do dissulfeto de ferro para formação da pirrotita (FeS) segundo a seguinte reação química:



O gráfico de ATD/TG mostra uma reação fortemente endotérmica a partir de 600 °C. 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.

A figura 1 mostra o gráfico de ATD/TG da amostra de dissulfeto de ferro em atmosfera inerte.

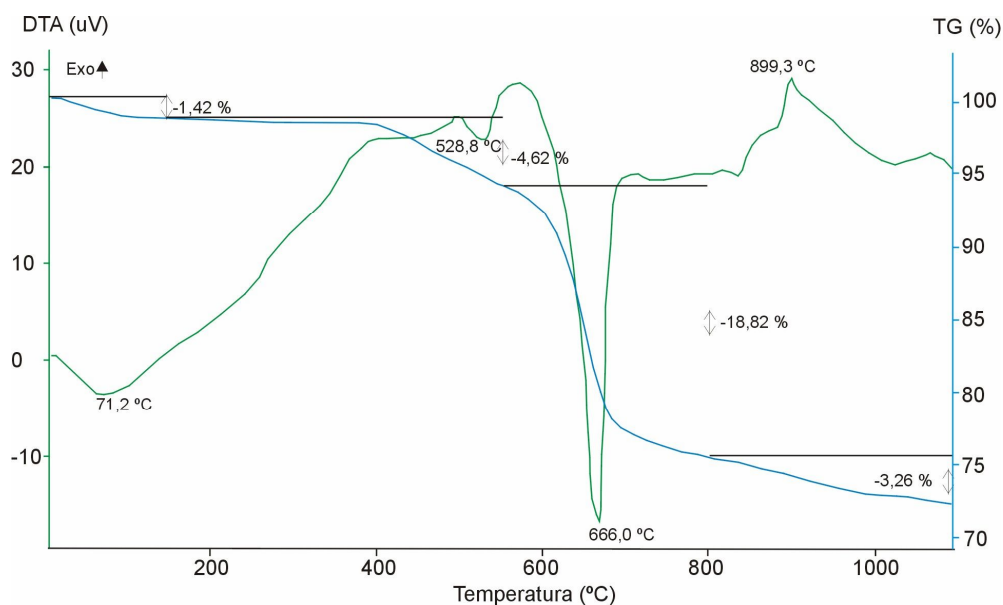


Figura 1 - ATD/TG do dissulfeto de ferro em atmosfera de argônio.

4.1.2 ATD/TG de amostra do dissulfeto de ferro em atmosfera estática (sem fluxo de ar)

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 dissulfeto de ferro em conjunto a decomposição térmica deste. As reações são as seguintes:



Verifica-se a partir de 300 °C um forte componente exotérmico, que indica o processo de oxidação do dissulfeto de ferro. Como a atmosfera está estática, a transferência de oxigênio



não foi suficiente para o processo de oxidação total da amostra de pirita.

A figura 2 mostra o ensaio do dissulfeto 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.

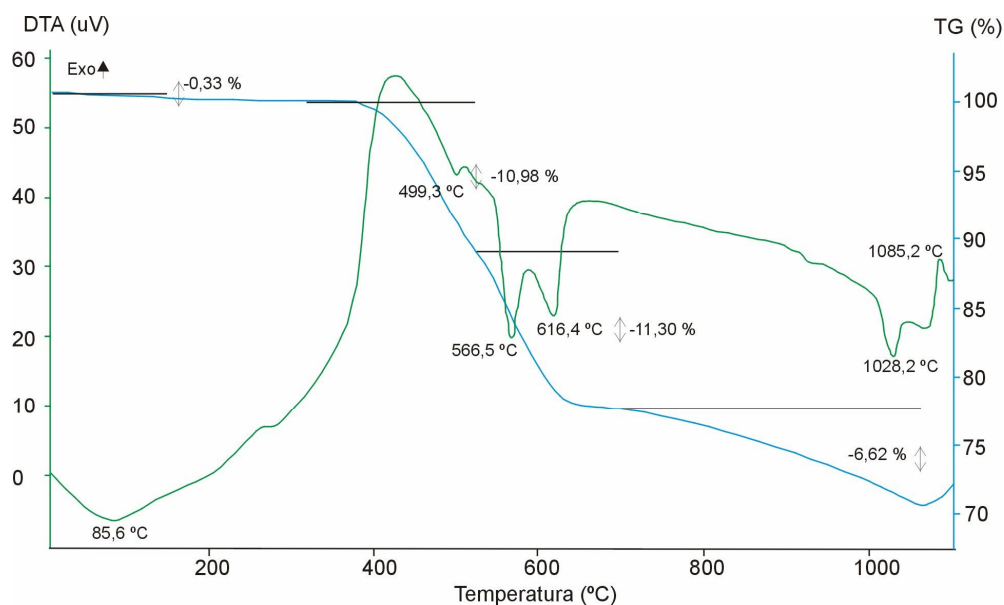


Figura 2 - ATD/TG do dissulfeto de ferro em atmosfera estática.

4.1.3 ATD/TG em atmosfera dinâmica de Ar sintético

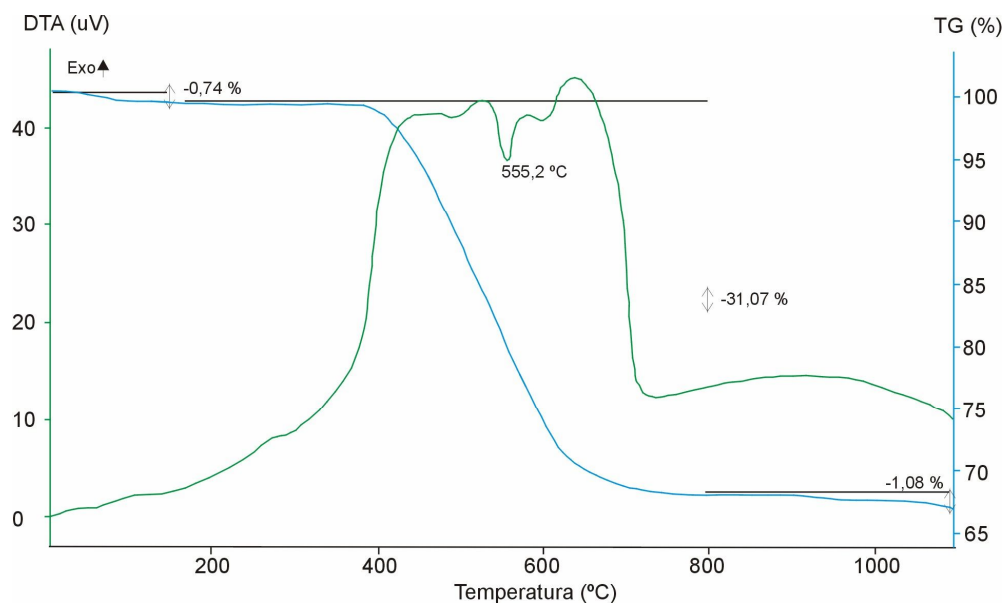


Figura 3 - ATD/TG do dissulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 20 cm³/min.

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.

4.1.4 ATD/TG de amostra do dissulfeto de ferro em atmosfera de ar sintético com 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 (figura 4) mostra uma perda de massa de 30,95 % entre as temperaturas de (200 e 800) °C. A reação de oxidação do dissulfeto de ferro mostra:



A estequiometria indica que para uma oxidação completa do dissulfeto 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 (Fe₂O₃) corroborando a reação química apresentada.

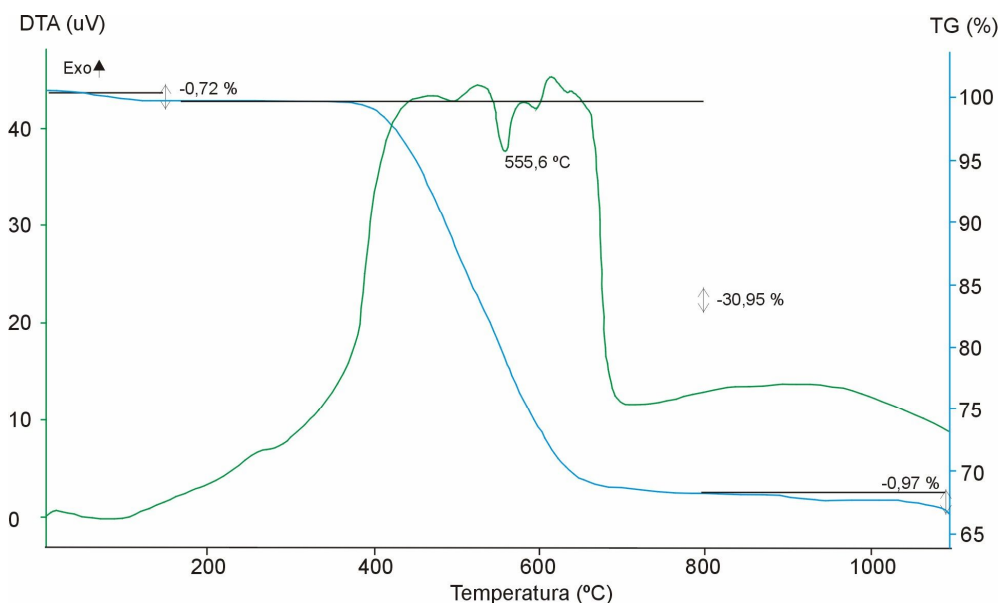


Figura 4 - ATD/TG do dissulfeto de ferro em atmosfera de Ar sintético, fluxo de 60 cm³/min.

4.2 Análise Química

A pirita estudada apresenta a análise química conforme tabela 1.

Tabela 1 - Análise Química da Pirita.

Valores (%)	Elemento Químico (% em massa)									PF
	Fe	S	Si	Al	Ca	K	Ti	Pb	Outros *	
Valores (%)	39,80	39,70	5,20	2,20	0,54	0,13	0,13	0,10	< 0,05	12,02

* Elementos com valores individuais < 0,05 % (W, Mg, Mn, Cr, Zi, Ni, P).



5 Conclusão

Conforme apresentado pelos gráficos de análise térmica, vários são os materiais com maior valor agregado que podem ser obtidos pelo tratamento térmico da pirita. Dentre estes, os que mais se destacam são o sulfato ferroso (FeSO_4) que pode ser destinado a alimentação, a Hematita (Fe_2O_3) que pode ser destinado a fabricação de corantes e a Pirrotita (FeS) que pode ser utilizada como matéria prima para a produção de sulfato ferroso pelo método hidrometalúrgico.

Referências

- AINSWORTH, C.C. *Pyrite Forms and Oxidation Rates in Missouri Schales*, 1979, p. 144, M.S. Thesis, Agronomy Dept. – University of Missouri, Columbia.
- 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.
- CORRÊA, Jacson. Atividade minerária no sul de Santa Catarina: impactos ambientais decorrentes da exploração do carvão. Disponível em <http://www.mp.sc.gov.br/portal/site/portal/portal_detalhe.asp?campo=5815&secao_id=35>. Acesso em 30/10/2007.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.