



## **Possibilidades de Utilização da Pirita Contida no Rejeito Piritoso Produzido pela Mineração de Carvão no Sul Catarinense.**

**Michael Peterson (1)(2), Julia Pavanelo (3), Luciana Heck Correa (4), Adilson Oliveira da Silva (5)**

(1) Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina – UNESC / Departamento de Engenharia Química (michael@unesc.net)

(2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC

(3) Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina – UNESC / Acadêmica do curso de Engenharia Química (jupavanelo@hotmail.com)

(4) Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina – UNESC / Acadêmica do curso de Engenharia Química (luciana\_heck@hotmail.com)

(5) Fórmula Indústria Química do Brasil – Criciúma/SC

### **Resumo**

A região sul catarinense desenvolveu-se, de uma maneira significativa, devido à mineração do carvão. Desde o início do século XX, desde a descoberta do minério no sul catarinense, houve vários ciclos da indústria carbonífera. A descoberta do carvão deveu-se a estudos do naturalista alemão Sellow que fora chamado ao Brasil para verificar a origem de uma “pedra” que pegava fogo em contato com as fogueiras acendidas pelos tropeiros que desciam pela serra entre a cidade de Lages e o litoral sul catarinense. Os primeiros estudos indicaram a grande presença de cinzas no minério, não sendo, portanto comparável aos carvões de outras partes do mundo. Passaram-se os anos e o carvão passou a ser utilizado pelo Brasil, principalmente devido: a primeira guerra mundial (escassez do produto) e também ao desenvolvimento da indústria siderúrgica nacional (CSN) que começou a utilização do carvão. Neste contexto, a mineração do carvão produziu também um grande passivo ambiental na região já que a este minério está associado o mineral pirita que em contato com o oxigênio do ar e a água produzem drenagem ácida de mina (DAM); grande problema ambiental. Vários trabalhos foram sugeridos para a utilização da pirita como matéria prima em diversos processos industriais. A utilização de técnicas termoanalíticas para a caracterização das reações envolvidas no processo de oxidação térmica são discutidas além de produtos possíveis de serem produzidos e suas metodologias de obtenção.

Palavras-chave: Pirita. Carvão. Carboquímica.

Área Temática: Resíduos Sólidos.

### **1 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 ( $\text{FeS}_2$ ) 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 ( $\text{FeS}_2$ ) 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 piritita 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.

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da oxidação térmica do mineral piritita ( $\text{FeS}_2$ ); dissulfeto de ferro para a produção de produtos como sulfato ferroso e hematita para diminuição da degradação ambiental no sul catarinense.

## 2 Metodologia

Este estudo apresentou primeiramente uma etapa de coleta da piritita contida no rejeito piritoso da região sul catarinense para posterior caracterização.

Foi realizada uma caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios-x modelo PW-2400 (Philips) por dispersão de comprimento de onda.

Foi realizada também uma caracterização mineralógica por difração de raios-x com equipamento da marca Bruker com passo de ângulo de  $0,02^\circ/\text{min}$ .

Houve também a caracterização por análise térmica diferencial e termogravimetria com um equipamento Netzsch Gerätebau com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera com vazão de ar sintético de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  com cadinho aberto até uma temperatura máxima de  $1000^\circ\text{C}$ .

A análise de chumbo foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica por chama com solubilização em meio ácido.

O enxofre foi determinado por metodologia infravermelho por um equipamento da marca Leco.

A umidade foi determinada por secagem simples a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

## 3 Resultados

A caracterização do dissulfeto de ferro contido no rejeito piritoso apresentou o seguinte resultado indicado no quadro 1.

| Elemento químico | Teor (% em massa) | Técnica analítica |
|------------------|-------------------|-------------------|
| Ferro            | 39,80             | Frax              |
| Enxofre          | 39,70             | infravermelho     |
| Silício          | 5,20              | Frax              |
| Alumínio         | 2,20              | Frax              |
| Cálcio           | 0,54              | Frax              |
| Potássio         | 0,13              | Frax              |
| Titânio          | 0,13              | Frax              |
| Chumbo           | 0,10              | EAA               |
| Tungstênio       | 0,05              | Frax              |
| Magnésio         | 0,04              | Frax              |
| Manganês         | 0,03              | Frax              |
| Cromo            | 0,02              | Frax              |
| Zinco            | 0,02              | Frax              |
| Níquel           | 0,01              | Frax              |
| Fósforo          | 0,01              | Frax              |



|         |      |               |
|---------|------|---------------|
| Carbono | 5,10 | infravermelho |
| umidade | 6,92 | Secagem 100°C |

Quadro 1 – Análise química da pirita utilizada no estudo

Os resultados indicaram a presença de chumbo em uma quantidade de 1000 mg/kg no dissulfeto de ferro. Esta quantidade de chumbo ainda é prejudicial para algumas aplicações da pirita e também em seus subprodutos. Estudos devem ser realizados para a diminuição do teor deste elemento químico nocivo à saúde humana e também ambiental.

A caracterização por difratometria de raios-x apresentou como fase principal o mineral pirita o dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ). Conforme figura 1.

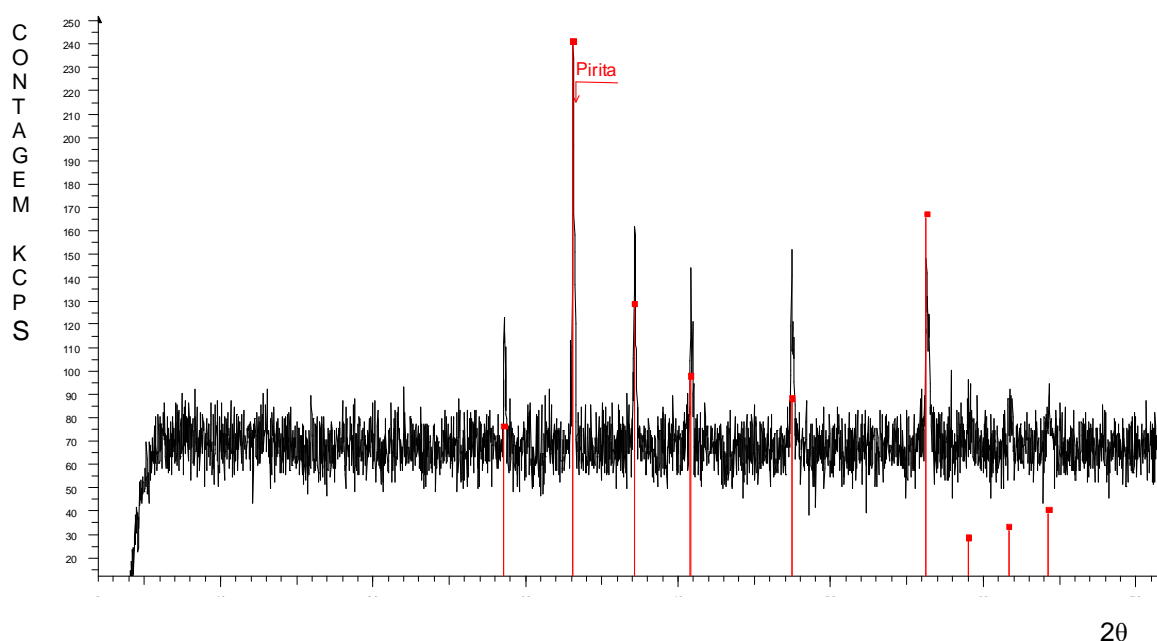


Figura 1 – difratometria de raios – x do dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ )

Este ensaio foi realizado na pirita In Natura para a verificação das fases mineralógicas presentes. Houve a confirmação da presença do mineral em estudo neste trabalho.

A figura 2 mostra abaixo o ensaio de análise térmica diferencial e termogravimetria para o mineral pirita. A amostra foi reduzida de tamanho até atingir o tamanho de partícula menor do que  $0,075 \mu\text{m}$  o que equivale a peneira de abertura 200 mesh-tyler. As condições operacionais foram anteriormente especificadas para o ensaio de ATD/TG.

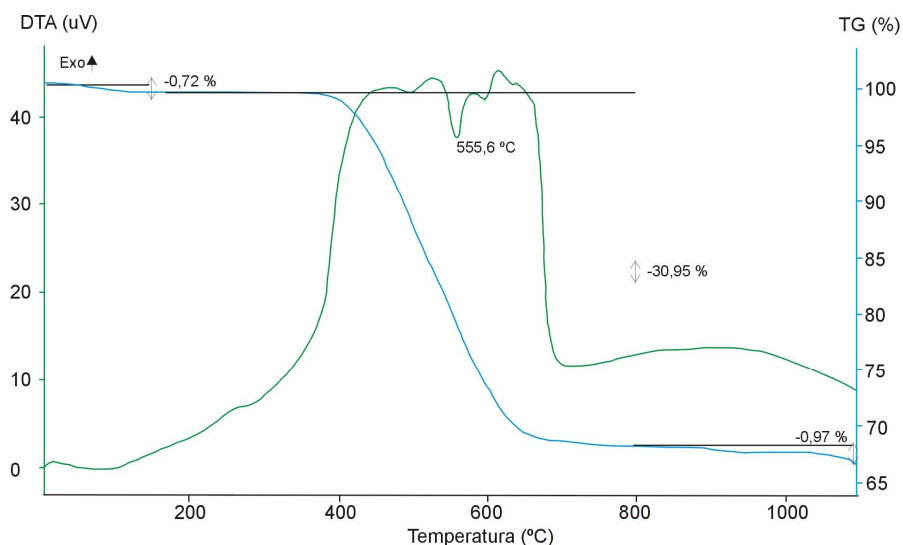
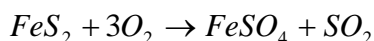
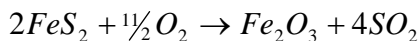
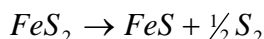


Figura 2 – gráfico de ATD/TG de FeS<sub>2</sub>

O gráfico de ATD/TG apresenta eventos a partir de 200°C indicando o início da oxidação do mineral FeS<sub>2</sub>. A partir de 300°C a oxidação parece ser mais significativa com o início de um evento exotérmico intenso. O processo inteiro acontece até uma temperatura de 700°C. As seguintes reações podem ser identificadas.



As reações indicam produtos intermediários como FeS (pirrotita); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) e FeSO<sub>4</sub> (sulfato ferroso) em temperaturas que variam entre 300 e 600°C.

Há uma temperatura de 555°C acontece a decomposição do sulfato ferroso para a formação de hematita.

Pode-se observar a produção de 3 produtos de valor comercial a partir de um rejeito com grande amplitude de impacto ambiental na região sul catarinense.

#### 4 Conclusões

A caracterização química identificou metais de interesse como manganês e zinco no mineral.

A identificação de 1000 mg/kg de chumbo foi realizada e esforços devem ser concentrados na retirada deste elemento químico nocivo.

A análise de difração de raios-x mostrou a fase pirita como majoritária.

A análise térmica diferencial e termogravimetria apresentou em conjunto a literatura as possíveis reações que acontecem durante o processo de aquecimento em atmosfera oxidante (ar sintético).



## Referências

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*.

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.

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

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.

PETERSON, Michael. **Produção de Sulfato ferroso a partir da pirita**: Desenvolvimento sustentável. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.