



Estudo das condições operacionais de um ustulador de pirita para produção de sulfato ferroso

**Paula Silveira Bettoli¹, Michael Peterson², Camila Pacheco Santos³,
Sabrina Martins⁴, Nilseia Feltrin⁵**

¹Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (paulabettoli@hotmail.com)

²Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC (michael@unesc.net)

³Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC (camilapacheco_@hotmail.com)

⁴Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (sabrinamartins_bia@hotmail.com)

⁵Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (nil_feltrin@hotmail.com)

Resumo

O carvão mineral representa dois terços dos recursos energéticos não renováveis do Brasil. A Região Sul do país obtém as maiores reservas nacionais e o estado de Santa Catarina é o segundo em quantidade de carvão, com 4,3 bilhões de toneladas. Essa atividade determinou por muitas décadas o crescimento econômico e social do Sul catarinense, mas, provocou um irreversível processo de degradação ambiental causado pelo rejeito piritoso. Em contato com ar ou água o dissulfeto de ferro forma drenagem ácida nociva a saúde. Esse rejeito problemático pode ser transformado em substâncias desejáveis comercialmente. Esta pesquisa tem como finalidade a produção de sulfato ferroso a partir da pirita, objetivando boa conversão. A metodologia utilizada é baseada no tratamento térmico de amostras de pirita, previamente recolhidas e preparadas em operações unitárias. Esse processo inclui a formação de outros produtos em etapa intermediária, com formação de FeS e S₂. Foi realizada caracterização mineralógica da massa inicial de pirita. Posteriormente realizou-se a ustulação e o ataque com ácido sulfúrico. O produto objetivo do estudo foi obtido. As caracterizações do sulfato ferroso produzido estão em andamento.

Palavras-chave: Carvão. Pirlita. Caracterização. Ustulação. Sulfato Ferroso.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Study of a roaster operating conditions of pyrite for the production of ferrous sulfate

Abstract

Coal accounts for two -thirds of non-renewable energy resources of Brazil. The South Region achieves the biggest national reserves and the state of Santa Catarina is the second in amount of coal, with 4.3 billion tons. This activity determined by many decades the economic and social growth of the South of Santa Catarina state, but, caused an irreversible environmental degradation caused by pyritic tailings. In contact with air or water the iron disulfide form acid drainage harmful to health. The waste problem can be transformed into commercially desirable substances. This research aims at the production of ferrous sulfate from pyrite, aiming good conversion. The methodology is based on thermal treatment of pyrite samples previously collected and prepared in unit operations. This process includes the formation of other products at an intermediate stage, with the formation of FeS and S₂. Mineralogical



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

characterization was performed on the initial mass of pyrite. Subsequently held to roasting and sulfuric acid attack. The product objective of the study was obtained. The characterizations of ferrous sulfate produced are underway.

Key words: Coal. Pyrite. Characterization. Roasting. Ferrous sulfate.

Theme Area: Environmental Technologies

1 Introdução

Em meados do Século XVII, a utilização do carvão pelo homem passou a ter grande destaque, por reconhecer-se que o mesmo poderia resultar em uma fonte de energia, a qual poderia ser aplicada para a movimentação de suas máquinas. Devido a isso, o carvão tornou-se um poderoso alicerce para a civilização. No Brasil a descoberta se deu no Estado do Rio Grande do Sul, no atual município de São Jerônimo, em 1795. Já em Santa Catarina isso só, ocorreu em 1860, sendo que 14 anos depois uma lei autorizou a construção de uma ferrovia, ligando o porto de Imbituba à área da mina, localizada onde hoje é a cidade de Lauro Muller. Assim a estrada de ferro alavancou o processo de colonização da região sul catarinense e permitiu a abertura e exploração de minas nas cidades de Urussanga e Criciúma.

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. (PETERSON, 2008)

A produção de carvão bruto teve uma evolução gradativa, até atingir um pico máximo no ano de 1985, com quase 25 milhões de toneladas beneficiadas, das quais 20 milhões só em Santa Catarina. Este carvão era processado no Lavador de Capivari para fins metalúrgico e energético. (REDIVO, 2002)

No país, a maior reserva de carvão mineral encontra-se nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Sendo uma das fontes de energia não renováveis mais abundantes, mas também uma das mais poluentes.

A principal restrição á utilização do carvão é o forte impacto socioambiental causado em todas as etapas do processo e também no consumo.

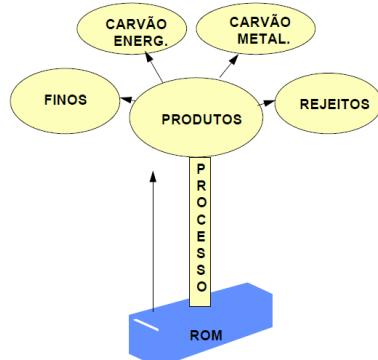
O carvão extraído em minas a céu aberto e subterrâneo é enviado as usinas de beneficiamento (basicamente separação densitária e lavagem) sendo que, para cada tonelada lavrada, são gerados cerca de 60 % de resíduos sólidos (rejeitos grossos e finos) e aproximadamente $1,5 \text{ m}^3$ de efluentes ácidos, que são os principais geradores de impactos ambientais. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos e estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas. (NASCIMENTO, 2002).



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Figura 01. Minério bruto e seus produtos após beneficiamento.



Fonte: Redivo(2002)

Com esses resíduos encontra-se a pirita (FeS_2) que, reduz o pH da água (tornando-a inadequada para uso doméstico e agropecuário) e propicia a dissolução de metais bio-acumulativos.

A Pirita é o sulfeto mineral mais comum. Encontra-se geralmente associado com outros sulfetos ou óxidos em veios de quartzo, rocha sedimentar ou rocha metamórfica, em leitos de carvão e também como mineral de substituição nos fósseis. Sua oxidação é exotérmica, podendo levar à combustão espontânea dos depósitos de rejeitos nas minas de carvão. Isso polui o ar e leva à formação de chuva ácida (HURLBUT, 1985).

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 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), e também o sulfato ferroso (várias hidratações).

O objeto deste estudo é através deste rejeito ter a obtenção de sulfato ferroso, que estando na sua condição pura ou impuro pode ser obtido a partir do ataque de ácido sulfúrico com o subproduto da ustulação da pirita denominada pirrotita,

A rota de estudo realizada passa por um tratamento térmico dado ao mineral FeS_2 , onde o foco foi a obtenção de sulfato ferroso a partir do aquecimento da pirita em um forno tubular com alimentação de ar nitrogênio (gás inerte) técnica chamada de ustulação, conforme a reação:



Após ustulação é formada a pirrotita (FeS), esta é atacada por H_2SO_4 em solução aquosa para formação do sulfato ferroso, conforme reação a seguir:





4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

O sulfato ferroso possui algumas utilidades, destacando-se; Utilizado como floculante em tratamentos de água e esgoto, complementação de ração animal provendo o nutriente ferro, e para complementação de ferro para humanos com o objetivo de combater a anemia.

2 Metodologia

2.1 Coleta e preparo da amostra

A pirita utilizada no estudo foi coletada na companhia Carbonífera Criciúma S/A e Carbonífera Rio Deserto. A amostra foi preparada através de moagem em moinho gira jarros até a obtenção de partículas de tamanho inferior a 80 mesh-tyler, condição ideal para realização do tratamento térmico, além de facilitar a reação de sublimação do enxofre contido na pirita.

2.2 Caracterização da amostra

Fez-se a caracterização prévia da amostra de pirita coletada. As análises realizadas na amostra estão descritas detalhadamente a seguir.

2.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Esta análise tem por objetivo identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Uma massa de aproximadamente 1 g da amostra a ser analisada foi compactada manualmente em um molde metálico de forma a permitir a leitura da superfície de interesse. O equipamento utilizado foi o Difratômetro de raios-X - Shimadzu XRD 6000, e o ângulo de varredura utilizado foi de 10 a 80° em 2θ, com velocidade de $0,03^{\circ}s^{-1}$.

2.2.2 Termogravimetria (TG)

A análise, utilizada para avaliar a mudança de massa do material quando submetido a aquecimento, foi realizada em equipamento Shimadzu segundo duas condições de ensaio. Em uma delas a amostra foi analisada sob atmosfera de AR; na segunda análise, a atmosfera utilizada foi o Nitrogênio.

Condições do ensaio:

- Atmosfera de AR: taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$, massa de amostra de 16,69mg, vazão de ar sintético de 50 ml/min.
- Atmosfera de Nitrogênio: taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$, massa de amostra de 6,786mg, vazão de nitrogênio de 50 ml/min.

2.2.4 Determinação de compostos solúveis

Com o objetivo de verificar a presença de substâncias que são solúveis na pirita coletada, foi realizado um procedimento de solubilização da amostra. Para tanto, 267g de pirita foram misturados com aproximadamente 1L de água a uma temperatura de $90^{\circ}C$. O processo de solubilização aconteceu com agitação magnética por um tempo de 5 minutos, sendo mantida a temperatura de $90^{\circ}C$. Após este tempo, houve um período de espera para que todo material decantasse. Em seguida foi feita a retirada do sobrenadante, reservando-o em



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

recipiente adequado. Este processo repetiu-se por três vezes. Após a última retirada de sobrenadante o material úmido remanescente foi finalmente separado por filtragem a vácuo.

Todo material líquido resultante do processo de solubilização passou por um processo de evaporação (inicialmente em manta de aquecimento e posteriormente em estufa de secagem), sendo o material sólido obtido guardado para pesagem, caracterização por DRX e posteriormente tratamento térmico.

2.2.5 Ustulação da pirita

A operação de ustulação de pirita, com regulagem de atmosfera de N₂, pressão e temperatura foi realizada em um forno tubular. O procedimento foi submetido a uma temperatura de 700°C, e a massa utilizada foi de aproximadamente 28g. Esse processo inclui a formação de outros produtos em etapa intermediária, com formação de FeS e S₂. Posteriormente o sulfato ferroso é obtido a partir da pirrotita.

2.2.6 Obtenção do sulfato ferroso a partir da pirrotita

As amostras de pirrotita obtidas na ustulação foram atacadas por ácido sulfúrico em solução de 2M, e passaram por um tratamento térmico. Em seguida foi feita a filtração a vácuo, o filtrado foi evaporado em uma manta aquecedora até que se restasse pouca água, posteriormente as amostras foram armazenadas em um dessecador para ficarem isentas de umidade e logo em seguidas secas em estufa para secagem.

2.3 Montagem do reator de tratamento térmico

Foi acompanhada a instalação do reator de tratamento térmico, mostrado na figura 01, especificamente projetado (com verba de projeto FAPESC/CNPQ – Jovem Pesquisador) para coleta de enxofre sublimado em temperaturas específicas. O reator pode trabalhar em temperaturas até 800°C, possibilitando a utilização de diversas atmosferas gasosas (ar sintético, monóxido de carbono, nitrogênio, dióxido de carbono, vapor de água e misturas gasosas). A massa de amostra a ser utilizada será de até 1kg de pirita moída com tamanho de partículas inferior a 200 mesh-tyler (75µm).

Figura 02. Reator de tratamento térmico



O processo de treinamento e otimização do reator ainda está em andamento e, nos próximos meses, amostras de pirita serão submetidas a várias temperaturas e condições atmosféricas para sublimação e coleta de enxofre, que será devidamente caracterizado.

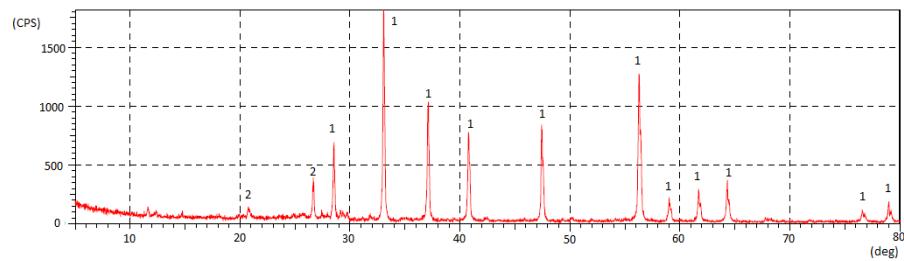


3 Resultados

3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A figura 03 apresenta o espectro obtido na análise de DRX para a amostra de pirita com a identificação das fases cristalinas presentes.

Figura 03. Difratometria de Raios X da pirita



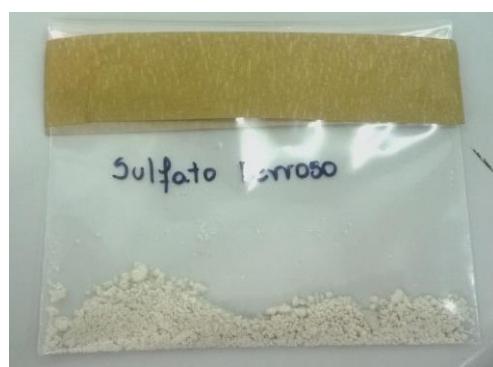
Na figura (3), com o uso do banco de dados do equipamento, foram identificadas majoritariamente os picos referentes às fases sulfeto de ferro FeS_2 (pirita) e Óxido de Silício SiO_2 (quartzo), identificadas no gráfico como 1 e 2 respectivamente.

Os demais componentes são impurezas que aparecem apenas na análise química por possuírem percentuais muito baixos que não são lidos pelo difratômetro de raios X.

3.2 Produto obtido

Após o ataque químico de 4,0g de pirrotita com ácido sulfúrico em solução e todas as etapas laboratoriais de filtração, dessecação e secagem, o produto resultante foi pesado e a massa obtida foi de 3,06g.

Figura 04. Sulfato ferroso obtido



3.3 Difratometria de Raios X (DRX) da Amostra

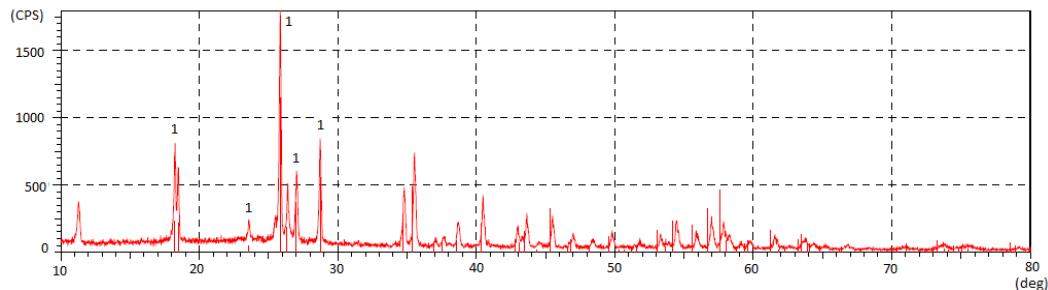
A figura 05 abaixo demostra o difratograma de raios X obtido através da análise do produto em estudo.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Figura 05. Difratometria de Raios X da amostra



O resultado da caracterização por difração de raios X demonstram através da análise da intensidade dos picos, a presença majoritária do composto sulfato ferroso hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na forma mineral Szomolnokita, identificado no difratograma pelo número 1. Os demais picos são referentes a outros componentes presentes em quantidades diminutas que não podem ser lidas pelo equipamento.

4 Conclusões

Para atingir os objetivos iniciais deste estudo foram realizadas diferentes etapas de atividades em laboratório para caracterização, preparação e formação do produto a partir da reação de ustulação da pirita.

A realização da caracterização por difração de raios X permitiu uma análise inicial e importante da amostra proveniente da Carbonífera Rio Deserto e Carbonífera Criciúma, de forma a permitir um conhecimento sobre as características e condições da amostra em trabalho e poder avaliar se esta se encontrava apta para passar pela reação pretendida.

Dos resultados obtidos pela técnica de difração de raios X, pode-se evidenciar na amostra (antes da ustulação), a presença predominante de sulfeto de ferro FeS_2 (pirita) e óxido de silício SiO_2 (quartzo).

A operação de ustulação de pirita, nas condições pré estabelecidas na rota de estudo, permitiram que a amostra se tornasse nas condições necessárias para a etapa posterior de ataque ácido.

Após a etapa de ataque químico por ácido sulfúrico 2M obteve-se o produto desejado sulfato ferroso com aspecto visual característico de composto químico.

A obtenção do produto esperado a partir da rota estudada comprova a eficiência desse método de transformação de rejeito piritoso em produto com valor agregado. Ressalta-se que os estudos continuam em andamento e que serão realizadas as caracterizações do produto obtido, o estudo cinético desta reação e subsequentes ustulações em maior escala utilizando o reator de ustulação.

Referências

HURLBUT, Cornelius S.; Klein, Cornelis, 1985, *Manual de Mineralogia*, 20th ed., John Wiley and Sons, New York, p 285-286

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**



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Catarina. CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2., 2002 – Belo Horizonte, *Anais*.

PETERSON, MICHAEL; **Produção de sulfato ferroso a partir da piritita: desenvolvimento sustentável**, (Tese de doutorado). Florianópolis, 2008.

Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/d059.pdf>> Acesso em: 2. dez. 2011.

REDIVO, Rosimeri Venâncio. **Caracterização tecnológica do carvão nas camadas barro branco e bonito para fins energéticos na região de Criciuma-SC.** 2002. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.