



Caracterização da pirita proveniente da mineração de carvão no sul catarinense

**Cíntia Máximo de Souza¹, Michael Peterson², Paula Hahn Concer³,
Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira⁴**

¹Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC (cintia.maximo@yahoo.com.br)

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

³Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC (paulaconcer@gmail.com)

⁴Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC (regina@eng.ufsc.br)

Resumo

A pirita é um resíduo sólido proveniente da extração de carvão mineral que, quando exposta ao meio ambiente, pode reagir com oxigênio e água produzindo ácido sulfúrico e lixiviando o solo. Existem várias possibilidades de sua utilização para obtenção de produtos com maior valor agregado. Os principais produtos dos quais a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes, sulfatos ferrosos (várias hidratações). Com o intuito de avaliar as características da pirita, realizou-se a caracterização do material em estudo, utilizando-se Difratometria de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Espectrometria por infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e determinação de compostos solúveis. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios em todas as análises quando comparados com resultados padrões da literatura.

Palavras-chave: Pirita. Carvão. Caracterização.

Área Temática: Resíduos sólidos

Abstract

Pyrite is a solid waste from the extraction of coal that, when exposed to the environment, can react with oxygen and water to produce sulfuric acid and leaching the soil. There are several potential uses for obtaining products with higher added value. The main products which pyrite can be a precursor are: sulfur, sulfuric acid, hematite, sulfur dioxide, fertilizers, ferrous sulfate (several hydrations). In order to evaluate the characteristics of pyrite was carried out to characterize the material under study, using X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG), Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FTIR) and determination of compounds soluble. The results were satisfactory in all tests when compared with results from standard literature.

Key words: Pyrite. Coal. Characterization.

Theme Area: Solid residues



1. Introdução

Pirita (FeS_2), é o principal constituinte do rejeito da extração de carvão no sul do estado de Santa Catarina. Encontra-se geralmente associado com outros sulfetos ou óxidos. Quando exposta ao meio ambiente, pode reagir com oxigênio e água, formando ácido sulfúrico e lixiviando o solo (HURLBUT, 1985).

As atividades de lavra e beneficiamento do carvão mineral causam sérios problemas ambientais, sendo que, para cada tonelada lavrada, são gerados cerca de 60% de resíduos sólidos e, aproximadamente, $1,5 \text{ m}^3$ de efluentes ácidos (NASCIMENTO, 2002).

O alto teor de pirita contido nos rejeitos permanece sofrendo lixiviação durante anos, contaminando a maior parte das bacias hidrográficas e reservas subterrâneas de água da região sul de Santa Catarina.

A ampla ocorrência de pirita em diferentes minerais e no carvão a torna uma das principais fontes de emissão de SO_2 a partir de várias atividades industriais, tais como a indústria metalúrgica, produção de energia e produção de cimento.

2. Revisão Bibliográfica

A descoberta da existência de carvão no Brasil se deu no Estado do Rio Grande do Sul, no atual município de São Jerônimo, em 1795. Santa Catarina possui o único carvão coqueificável do Brasil. Os primeiros sinais do carvão mineral foram observados no início do século XIX, quando os tropeiros, no Sul da Província, notaram que as pedras, ao acenderem o fogo, também queimavam (BELOLI, 2002).

O início das atividades carboníferas catarinenses 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, e chegando, em 1919, a São José de Crescuma. (BENEDITO, 2004)

O carvão mineral é uma das maiores fontes de energia não renovável do 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 (PETERSON, 2008).

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).

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 (PETERSON, 2008).

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. A pirita exposta ao meio ambiente



durante o processo de mineração e escavação pode reagir com oxigênio e água produzindo ácido sulfúrico e lixiviando o solo. 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).

Este mineral também conhecido como “ouro de tolos” possui várias possibilidades de utilização para produção de produtos com maior valor agregado. Os principais produtos dos quais a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes (após formação de ácido sulfúrico), sulfatos ferrosos (várias hidratações) (PETERSON, 2008).

3. Metodologia

3.1. Coleta e preparo da amostra

A pirita utilizada no estudo foi coletada na companhia Carbonífera Criciúma S/A. A amostra foi preparada através de moagem em moinho gira jarros até a obtenção de partículas de tamanho inferior a 200 mesh-tyler (75 μm), condição ideal para alimentação posterior do reator de tratamento térmico, além de facilitar a reação de sublimação do enxofre contido na pirita.

3.2. Caracterização da amostra

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

3.2.1. Difractometria 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 Difractômetro de raios-X - Shimadzu XRD 6000, e o ângulo de varredura utilizado foi de 10 a 80° em 2 θ , com velocidade de 0,03°s⁻¹.

3.2.2 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 °C/min; massa de amostra de 16,69mg; vazão de ar sintético de 50 ml/min.
- Atmosfera de Nitrogênio: taxa de aquecimento de 10 °C/min; massa de amostra de 9,786mg; vazão de nitrogênio de 50 ml/min.

3.2.3 Espectrometria por infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para coletar informações sobre a estrutura do composto em estudo, permitindo identificar os picos característicos de grupos funcionais presentes na amostra.



Para a execução da análise, foi preparada uma mistura contendo aproximadamente 2% da amostra de pirita e 98% de brometo de potássio (KBr). A mistura foi compactada utilizando uma pressão de 70 kN por aproximadamente 70 segundos. Em seguida foi realizada a análise em equipamento Shimadzu modelo IR Prestige 21, através de análise de transmitância com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.4 Determinação de compostos solúveis

Com o objetivo de verificar a presença de substâncias solúveis na pirita coletada, foi realizado um procedimento de solubilização da amostra. Para tanto, 40 g de pirita foram misturados inicialmente em um béquer de 500 mL com aproximadamente 400 mL de água a uma temperatura de 90°C. O processo de solubilização aconteceu com agitação magnética por um tempo de 5 minutos, sendo mantida a temperatura de 90°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 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 e caracterização por DRX, FTIR e análise química por FRX.

3.3 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 (75 μm).

Figura 01. 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.

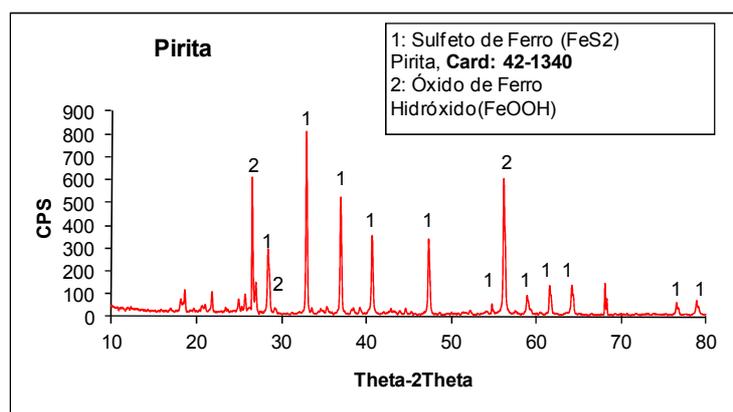


4. Resultados

4.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A figura 02 apresenta o espectro obtido na análise de DRX para a amostra de pirita.

Figura 02. Difractometria de Raios X da pirita

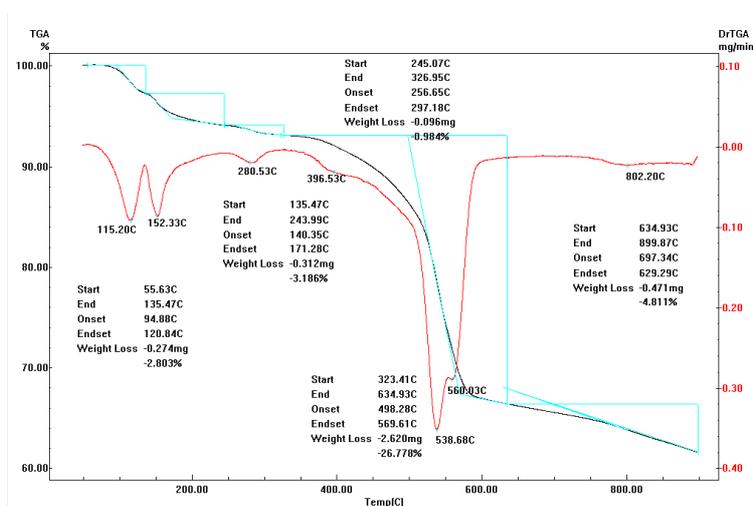


No espectro da amostra de pirita pode ser observada a presença predominante do composto sulfeto de ferro (FeS₂), além hidróxido de ferro (FeOOH), conforme indicação no difratograma. A determinação dos demais picos não identificados no difratograma ainda estão sendo investigados.

4.2. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica da amostra de pirita, conforme anteriormente mencionado, foi realizado sob duas atmosferas distintas. A figura 03 mostra espectro obtido utilizando atmosfera de nitrogênio.

Figura 03. Análise Termogravimétrica da pirita utilizando nitrogênio.



Na análise térmica da amostra, podem ser identificados dois picos, a 115°C, atribuído a perda de água contida na amostra, equivalente a aproximadamente 2% da massa total, e à



538°C relacionada à reação sofrida pela pirita, reação que promove a liberação de S₂. Este último pico representa a perda de massa mais significativa, correspondente a aproximadamente 26% da massa da amostra.

A possível reação é apresentada abaixo:



Através de cálculos estequiométricos pode-se determinar a quantidade de pirita presente na amostra.

$$FeS_{2,real} = \frac{FeS_{2,teor} \cdot S_{2,real}}{S_{2,teor}} \quad (2)$$
$$FeS_{2,teor} = 119,97 g \cdot mol^{-1}$$
$$S_{2,teor} = 64,12 g \cdot mol^{-1}$$
$$S_{2,real} = 9,786 g$$

Assim:

$$FeS_{2,real} = \frac{[(119,97 \cdot 2) \cdot 9,786]}{64,12} = 36,62 g \quad (3)$$

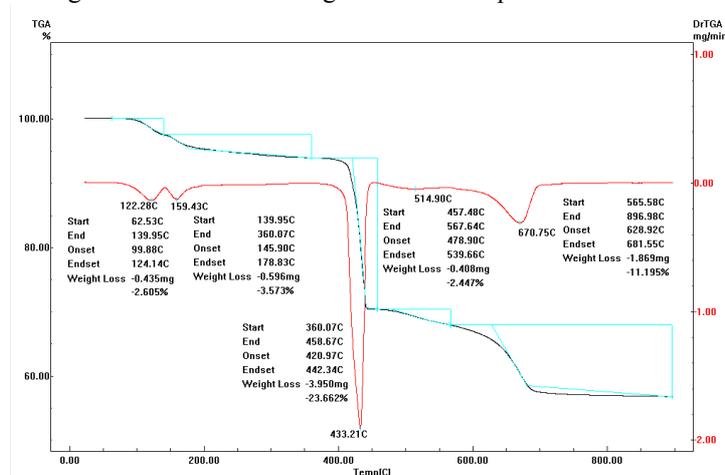
A estequiometria da reação indica uma perda de massa teórica (de enxofre) de 36,62%; isto indica uma perda de massa para uma amostra pura (grau teórico) sem contaminação de outros minerais.

Considerando que a termogravimetria indicou uma perda de massa de 26,78% entre 323,41°C e 634,93°C que, de acordo com a literatura; é a faixa em que acontece a reação de decomposição da pirita em atmosfera inerte. A quantidade de pirita presente na amostra original pode ser encontrada pela proporção em comparação a perda de massa teórica da pirita.

$$\%FeS_2 = \frac{m_{real}}{m_{teor}} \cdot 100\% = \frac{26,78}{36,62} \cdot 100\% = 78,60\% \quad (4)$$

A análise realizada sob atmosfera de ar, representada na figura 04 apresentou um gráfico com duas perdas de massa significativas em duas temperaturas diferentes.

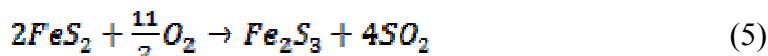
Figura 04. Análise Termogravimétrica da pirita utilizando ar



Em atmosfera oxidante houve a presença de dois picos característicos. São eles o pico à temperatura de 122°C, referente a perda de água contida na amostra, representando 2% da



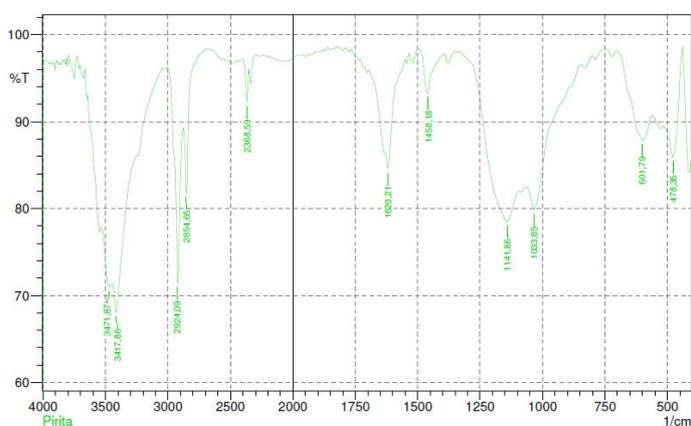
massa da amostra, e o pico à 433,21 °C que mostra a reação de oxidação da pirita, conforme reação descrita abaixo:



4.3. Espectrometria por infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A figura 05 abaixo mostra a análise de FTIR da amostra de pirita coletada para a realização deste trabalho.

Figura 05. FTIR da amostra de pirita.



O gráfico de infravermelho utilizado mostra uma análise típica de uma pirita misturada com sulfatos de ferro (entre 500 e 700 cm^{-1} e entre 900 e 1200 cm^{-1}); os óxidos de ferro estão relacionados em 478 cm^{-1} . A literatura indica a ligação da pirita em torno de 422 cm^{-1} como a ligação principal. Ressalta-se que este gráfico de FTIR ainda está em análise e como a amostra é proveniente da mineração de carvão é possível que sejam identificadas ligações relativas a substâncias orgânicas.

4 Conclusões

O objetivo principal deste estudo é a caracterização de forma completa e diversificada da pirita proveniente da mineração de carvão sul catarinense, para avaliar suas condições e a partir destes resultados aplicá-la em processos cujo qual possa ser agregado valor a este rejeito.

Dos resultados obtidos de uma amostra de pirita ‘lavada’ pode-se evidenciar a presença predominante de sulfeto de ferro (FeS_2) e hidróxido de ferro (FeOOH).

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte confirmou os dados da literatura indicando dois picos, um a 115°C, atribuído a perda de água e outro a 538°C relacionada à reação de a liberação de S_2 que apresentou uma redução maior de massa.

Quando realizada sob atmosfera de ar houve a presença de dois picos característicos, o primeiro a 122°C, referente a perda de água contida na amostra e o segundo pico à 433,21 °C que representa a reação de oxidação da pirita.



O gráfico de infravermelho utilizado mostra uma análise típica de uma pirita misturada com sulfatos de ferro (entre 500 e 700 cm^{-1} e entre 900 e 1200 cm^{-1}); os óxidos de ferro estão relacionados em 478 cm^{-1} .

Ressalta-se que os estudos continuam em andamento. Nos meses posteriores, amostras de pirita serão submetidas a várias temperaturas e condições atmosféricas para sublimação e coleta de enxofre em experimentos de menor escala e em seguida será encaminhado para estudos no reator de ustulação, o material obtido será devidamente caracterizado.

Referencias Bibliográficas

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.

BENEDITO, Veit, “**Assim Nasce uma Riqueza: A trajetória do carvão na Região Carbonífera**”, Ed. Alcance, 2004.

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

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

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