



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

PAULA HAHNCONCER

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE
DECOMPOSIÇÃO E OXIDAÇÃO TÉRMICA DA PIRITA**

**FLORIANÓPOLIS
2013**

Paula Hahn Concer

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE
DECOMPOSIÇÃO E OXIDAÇÃO TÉRMICA DA PIRITA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr.Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr.Michael Peterson

Florianópolis
2013

Paula HahnConcer

**OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE
DECOMPOSIÇÃO E OXIDAÇÃO TÉRMICA DA PIRITA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 18 de junho de 2013.

Prof.^a Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a
Orientadora

Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Humberto Jorge José, Dr.

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.

Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Dr.

Dedico esta dissertação à minha mãe,
Doris, por todo o apoio e amor nessa
jornada.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Doris, e meu irmão Ricardo, pelo apoio incondicional e por acreditar em mim ao longo de minha vida.

Ao meu namorado, Jean Paulo Zappelini, pelo apoio e incentivo para a conclusão desse projeto e pela infinita paciência.

A minha orientadora Prof. Dr. Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira, pela orientação deste trabalho e pela oportunidade de participar deste programa de pós-graduação.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Michael Peterson, pelos conhecimentos transmitidos, os quais muito me auxiliaram ao longo dessa jornada.

A acadêmica de Engenharia de Química, Cíntia Máximo de Souza, pela amizade e auxílio prestado no desenvolvimento dos experimentos.

A minha querida amiga Bel. Em Design Gráfico Lucileine Rossa Pereira, pelo auxílio no tratamento de algumas das imagens utilizadas nesse documento.

À UNESC, por disponibilizar seus laboratórios para a realização dos experimentos.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

A todos que, mesmo não citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O carvão é uma das maiores fontes de energia não renovável do país. Para cada tonelada de carvão lavrada, são gerados aproximadamente 60% de resíduos sólidos compostos, principalmente, por pirita (FeS_2). Tal material apresenta várias possibilidades de utilização, podendo ser precursora de produtos como enxofre, fertilizantes e hematita. Nos últimos anos, uma série de estudos relacionados a pirita tem sido publicado, porém informações referentes a cinética, mecanismos e produtos de reações apresentam os mais variados resultados. Essa dissertação teve como objetivo estudar a cinética das reações de decomposição e oxidação da pirita fazendo uso do método de Friedman. Este método utiliza dados experimentais de perda de massa por termogravimetria para determinar a energia de ativação das reações. Para tanto, amostras de pirita foram submetidas a análises termogravimétricas utilizando diferentes taxas de aquecimento – 2,5, 5, 7,5 e 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ – e em atmosferas inerte e oxidante. As amostras utilizadas no estudo foram caracterizadas através de análises química e mineralógica e avaliação das propriedades magnéticas. Os resultados de energia de ativação calculados concordam com resultados encontrados na literatura, sendo de aproximadamente 280 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para atmosfera inerte e 930 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para atmosfera oxidante.

Palavras-chave: pirita, energia de ativação, análise termogravimétrica, decomposição térmica.

ABSTRACT

Coal is a major source of non-renewable energy in the country. For each ton of coal extracted, approximately 60% of solid waste are generated composed mainly of pyrite (FeS_2). Such materials have many potential uses, and can be a precursor of products such as sulfur, fertilizers and hematite. In recent years, a number of studies relating to pyrite has been published, but informations regarding the kinetic mechanisms and reaction products have the most varied results. This dissertation aims to study the kinetics of the decomposition and oxidation reactions of pyrite by making use of Friedman's method. This method uses experimental data of mass loss by thermogravimetry to determine the activation energy of reactions. For this purpose, samples of pyrite were subjected to thermogravimetric analysis using different heating rates – 2.5, 5, 7.5 and 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ – and in inert and oxidizing atmospheres. The samples used in the study were characterized by chemical and mineralogical analysis and evaluation of the magnetic properties. The activation energy calculated from Friedman's method agree with data in the literature, being approximately $280 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for inert atmosphere and $930 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for oxidizing atmosphere.

Keywords: pyrite, activation energy, thermogravimetric analysis, thermal decomposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Fe-S	26
Figura 2. Fração molar das espécies alotrópicas de enxofre nas condições de equilíbrio.	28
Figura 03. Cinética de perda de massa da pirita em diferentes temperaturas.	29
Figura 04. Diagrama de equilíbrio entre os óxidos de ferro e oxigênio durante a decomposição térmica da pirita.	30
Figura 05. Composição da pirrotita em equilíbrio com a pirita em função da temperatura.	31
Figura 06. Partícula de pirita transformada em função da decomposição térmica.	31
Figura 07. Imagem obtida por microscopia de varredura eletrônica de uma partícula de pirita parcialmente decomposta.	34
Figura 08. Mecanismo de decomposição da pirita.	41
Figura 09. Representação do comportamento da pirita quando tratada em atmosfera oxidante.	41
Figura 10. Imagem de uma partícula de pirita parcialmente oxidada obtida por microscopia eletrônica de varredura.	43
Figura 11. Imagem de uma partícula de pirita oxidada obtida por microscopia eletrônica de varredura.	43
Figura 12. Diagrama de equilíbrio de fases para os óxidos de ferro em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio.	45
Figura 13. Representação das transformações da pirita em atmosfera oxidante.	46
Figura 14. Diagrama de fase ternário do sistema SO_2 e O_2	48
Figura 15. Cinética da oxidação da pirita.	55
Figura 16. Forno tubular Maitec.	58
Figura 17. Linearização do método de Friedman para obtenção da energia de ativação.	61
Figura 18. Representação gráfica da determinação da ordem de reação.	61
Figura 19. Difratometria de raios – X da pirita “In Natura”	64
Figura 20. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 550°C.	65
Figura 21. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 580°C.	65
Figura 22. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 600°C.	66
Figura 23. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 680°C.	67
Figura 24. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 700°C.	67
Figura 25. Análise magnetométrica da pirita “in natura”	68
Figura 26. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 550°C.	69
Figura 27. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 580°C.	70
Figura 28. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 600°C.	70
Figura 29. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 680°C.	71
Figura 30. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 700°C.	72
Figura 31. Espectrometrias das amostras de pirita in natura e tratadas em diferentes temperaturas	75

Figura 32. Análise termogravimétrica em atmosfera inerte.....	77
Figura 33 Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global decomposição da pirita em atmosfera inerte.....	78
Figura 34. Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante	79
Figura 35. Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global decomposição da pirita em ar sintético Reação 1	80
Figura 36. Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global decomposição da pirita em ar sintético Reação 2	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação da massa molar e volume molar dos produtos de oxidação da pirita.....	50
Tabela 02. Análise química da pirita estudada.....	63
Tabela 03. Atratividade relativa dos produtos da decomposição da pirita.	73
Tabela 04. Teor de enxofre elementar.	73
Tabela 05. Energia de ativação para atmosfera inerte.....	78
Tabela 06. Energia de ativação para atmosfera oxidante.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD – Análise Térmica Diferencial;
CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais
DRX – Difração de Raios-X;
EEA – Espectroscopia de Absorção Atômica;
FRX – Fluorescência de Raios X;
FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier;
IPARQUE - Parque Científico e Tecnológico;
SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera Catarinense
SENAIsc/Criciúma – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial –
UnidadeCriciúma;
TG – Termogravimetria;
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 Objetivo Geral.....	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 HISTÓRICO DA PIRITA	25
2.2 TRANSFORMAÇÃO DA PIRITA EM ATMOSFERA INERTE	26
2.2.1 Processo de transformação e produtos.....	26
2.2.2 Cinética de decomposição da pirita	33
2.3 TRANSFORMAÇÃO DA PIRITA EM ATMOSFERA OXIDANTE..	39
2.3.1 Processos de transformação e produtos	39
2.3.2 Processos de transformação	40
2.3.3 Formação de óxidos de ferro.....	45
2.3.4 Formação de sulfatos	49
2.3.5 Reações de oxidação da pirita em atmosfera oxidante	51
2.3.6 Cinética de oxidação da pirita	52
2.3.6.1 Oxidação direta	52
2.3.6.1 O processo duas etapas	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1. MATERIAIS	57
3.2. MÉTODOS / EQUIPAMENTOS	57
3.2.1. Tratamento térmico em forno tubular de cerâmica.....	57
3.2.2. Caracterização das amostras pós tratamento térmico.....	58
3.2.3. Estudo cinético das reações de decomposição e oxidação da pirita	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA PIRITA	63
4.2.1. Análise por difração de raios-X	64
4.2.2 Análise Magnetométrica.....	68
4.2.3. Análise do Teor de Enxofre.....	73

4.2.4. Análise de FTIR	74
4.2 Estudo cinético das reações de decomposição e oxidação da pirita	76
4.2.1. Atmosfera inerte	76
4.2.2. Cinética das reações de decomposição e oxidação em atmosfera oxidante	79
5. CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem, sendo considerada uma das principais fontes de energia não renovável no país. As maiores reservas estão situadas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ANEEL, 2002). A extração e beneficiamento do carvão estão atrelados a impactos ambientais, principalmente pela exposição dos sulfetos presentes em sua composição a agentes oxidantes. Para cada tonelada de carvão beneficiado, são produzidos cerca de 600 kg de resíduos sólidos, sendo que a maior parte é composta de materiais carbonosos misturados com pirita, argilas, arenitos e xistos (de características carbonosas). (NASCIMENTO, 2002).

No início do século, os depósitos de pirita representavam a maior fonte de exploração comercial de enxofre. Porém, com a descoberta de jazidas de enxofre elementar, a pirita perdeu a importância como matéria-prima para a obtenção do elemento. Atualmente, o consumo brasileiro de enxofre é atendido pela importação. (Teixeira, 2001)

Devido, principalmente, a expansão da indústria de fertilizantes nas décadas de 50 e 60, observou-se um crescimento na demanda mundial de enxofre. Como resultado, houve um aumento no interesse pela utilização da pirita, fazendo com que surgissem processos que, além do enxofre e do ferro, recuperam outros elementos de alto valor comercial que normalmente se encontram associados ao mineral. (Monteiro, 1980)

Apesar de relegada à condição de rejeito ao invés de matéria-prima, a pirita possui várias possibilidades de utilização para produção de produtos com maior valor agregado. Produtos como enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes (após formação de ácido sulfúrico), sulfatos ferrosos (várias hidratações) podem ser obtidos a partir da pirita. (Peterson, 2008)

Estudos relacionados aos mecanismos de decomposição e oxidação da pirita têm sido realizados, buscando controlar as reações envolvidas no processamento de materiais contendo aquele mineral em sua composição. Dentro da Engenharia Química, as reações de ustulação e decomposição térmica da pirita têm recebido especial atenção, uma vez que esses processos estão diretamente ligados ao aproveitamento do minério (Monteiro, 1980).

Nos últimos anos, uma série de estudos ligados ao sistema ferro-enxofre foi publicada. Entretanto existem contradições entre os resultados obtidos pelos diversos autores, tanto nos aspectos cinéticos,

mecanísticos e produtos das reações. A utilização de amostras de origens e composições variadas, bem como as condições de reação aplicadas, podem explicar a inconsistência entre os diferentes estudos.

Com o objetivo de melhor compreender os mecanismos através dos quais ocorrem as reações de decomposição e de oxidação da pirita, o presente trabalho apresenta um estudo sobre a cinética de reação da pirita em atmosfera oxidante e inerte, utilizando como ferramenta o método isoconversional de Friedman, método através do qual é possível estimar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação, sem que se conheça a rota de decomposição, nem a ordem dessas reações.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de alguns aspectos da cinética de reação da pirita da região sul catarinense quando tratadas em atmosfera inerte e atmosfera oxidante.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização da pirita utilizada no estudo através das técnicas de espectroscopia de infravermelho, conteúdo de enxofre, magnetometria e difração de raios-X.
- Determinar os parâmetros da cinética de decomposição térmica da pirita em atmosfera inerte;
- Determinar os parâmetros da cinética de oxidação da pirita em diferentes temperaturas.
- Caracterizar os produtos sólidos da decomposição e oxidação térmica da pirita.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DA PIRITA

A pirita é o mineral sulfetado mais abundante na crosta terrestre. Encontrada frequentemente associada a outros óxidos e sulfetos, a pirita possui baixo valor econômico, sendo relegada ao papel de rejeito. (Chandra e Gerson, 2010) É uma das maiores fontes de emissão de SO_2 por parte de várias atividades industriais, e ocupa um dos papéis centrais no ciclo do enxofre, em função da sua ampla ocorrência em diferentes minerais e no carvão. (Hu et al., 2006)

A pirita pode ser encontrada em diferentes estruturas cristalinas (Bezile et al., 1996). A pirita cristalina apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto que a pirita framboidal é composta por um aglomerado de cristais de pirita e apresenta maior área específica e, por este motivo, é a forma mais reativa.

A pirita possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, composta por cátions Fe^{2+} e ânions S_2^{2-} - na razão ideal Fe:S de 1:2 (Chandra e Gerson, 2010). Cada átomo de ferro (Fe^{2+}) está rodeado por seis átomos de enxofre (S). Por sua vez, cada átomo de enxofre está rodeado por um átomo de enxofre e por três átomos de ferro divalente.

As ligações S – S são mais fracas do que as ligações Fe – S e, durante a decomposição da pirita, um grande número de ligações S – S são quebradas, dando origem a duas espécies mononucleares S^- . Esta espécie altamente reativa é reduzida através da transferência de um elétron de Fe^{2+} , formando S^{2-} e Fe^{3+} . (Nesbitt et al., 1998)

A decomposição da pirita em atmosfera oxidante pode ocorrer através de diferentes mecanismos dependendo das condições operacionais. A decomposição da pirita em atmosfera inerte, quando comparada à atmosfera oxidante, é mais simples e, em algumas situações, faz parte do processo de decomposição da pirita em atmosfera oxidante. As condições operacionais (temperatura, tamanho de partícula, condição de fluxo e atmosfera) podem afetar o processo de transformação da pirita. (Hu et al., 2006)

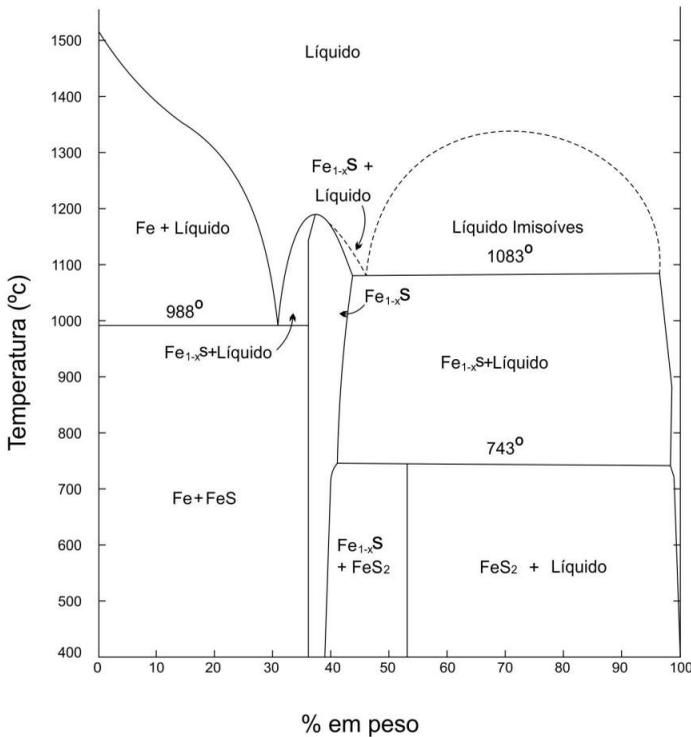
Devido a sua importância, muitos estudos sobre mecanismo, cinética e produtos da decomposição da pirita em diferentes condições têm sido realizados, mas ainda não existe um consenso entre os diferentes autores para explicar as diferenças de reatividade e produtos formados.

2.2 TRANSFORMAÇÃO DA PIRITA EM ATMOSFERA INERTE

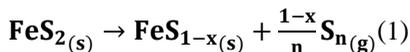
2.2.1 Processo de transformação e produtos

Segundo Gornostayev et al. (2009), a pirita é estável até 743°C; acima desta temperatura ocorre a sua decomposição, formando vapor de enxofre e pirrotita. Quando a temperatura atinge 1190°C a pirrotita se funde congruentemente. Quando aquecida em atmosfera inerte, a pirita (FeS_2) se decompõe em pirrotita (Fe_{1-x}S), que por sua vez se decompõe em troilita (FeS). Em um último estágio, a troilita se decompõe, liberando vapor de enxofre e ferro. Esse processo é ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Diagrama de fases do sistema Fe-S



A reação (1) apresenta a reação global do processo de decomposição térmica da pirita.



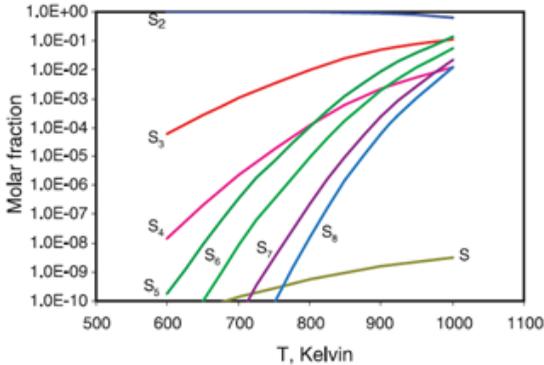
O enxofre liberado durante a decomposição térmica da pirita consiste em uma mistura de espécies alotrópicas (S_n), com n variando entre 1 e 8. A fração de cada espécie alotrópica presente na mistura é determinada pelo equilíbrio termodinâmico. S_2 é a espécie dominante para a decomposição da pirita a temperaturas inferiores a aproximadamente 530°C , enquanto que só se observa a presença de quantidades significantes das espécies S_3 , S_5 e S_6 na mistura a temperaturas elevadas (Yani e Zang, 2010). Isso pode ser explicado pelo efeito da pressão total do enxofre, que aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Usando as constantes de equilíbrio dadas por Gurvich et al. (1989) e a pressão de vapor sobre a pirita, Hong e Fegley (1998) desenvolveram uma equação através da qual é possível calcular a pressão total de equilíbrio do enxofre sobre a pirita (Eq. 2).

$$\log_{10} P_{\text{vap}} = 16,20(\pm 0,21) - \frac{15700(\pm 150)}{T} \quad (2)$$

onde P_{vap} é a pressão total de equilíbrio do enxofre sobre a pirita em bar e T é a temperatura em Kelvin. A Figura 2 mostra a fração molar das diferentes espécies alotrópicas nas condições de equilíbrio, de acordo com o proposto por Hu et al. (2006)

Figura2. Fração molar das espécies alotrópicas de enxofre nas condições de equilíbrio.

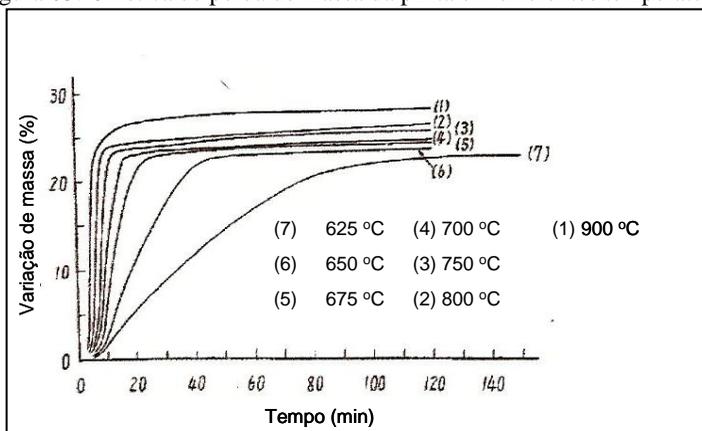


Fonte: Hu et al. (2006).

Conforme pode ser observado na Figura 2, a mistura gasosa de enxofre é predominantemente composta por S₂, representando valores superiores a 99% das espécies alotrópicas presentes na mistura para temperaturas inferiores a 600°C. Acima desta temperatura, a fração molar das demais espécies alotrópicas aumenta, representando 35% do total da mistura a 770°C. Sendo assim, para temperaturas elevadas e nas condições de equilíbrio, as espécies alotrópicas maiores (S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ e S₈) não podem ser desconsideradas.

Nishihara e Kondo (1958) estudaram influência da temperatura na cinética de decomposição térmica da pirita em atmosfera inerte através da determinação da perda de massa. A Figura 3 apresenta os dados obtidos no estudo. A 600°C, a decomposição da pirita ocorre de lentamente e a velocidade de decomposição aumenta rapidamente acima de 700°C.

Figura 03. Cinética de perda de massa da pirita em diferentes temperaturas.



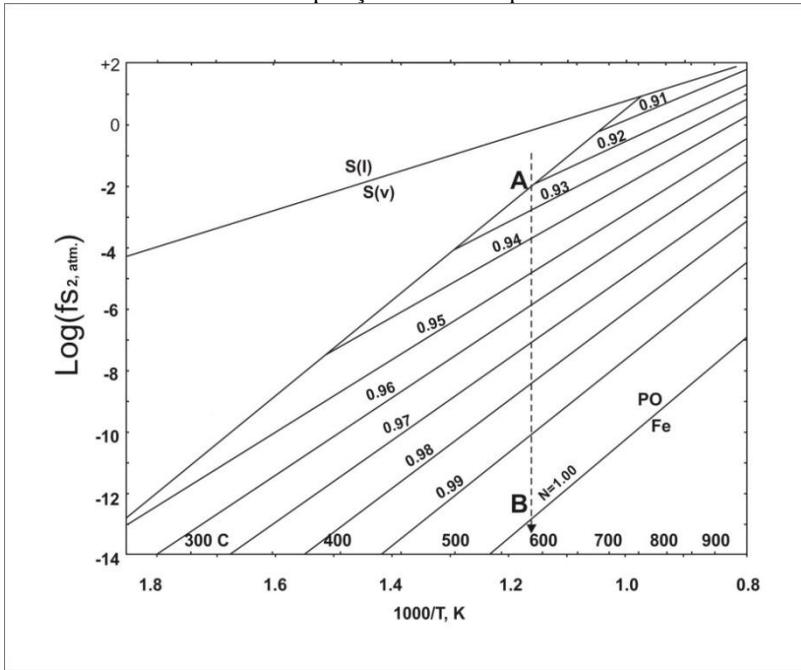
Fonte: Nishihara e Kondo (1958).

Para Hu et al. (2006) um dos estudos sobre a decomposição da pirita mais representativos foi realizado por Toulmin e Barton (1963). No estudo, os autores avaliaram o comportamento da pirita em temperaturas elevadas, tendo como resultado o diagrama de equilíbrio representado na figura 04.

A pirrotita é expressa como $(\text{FeS})_N(\text{S}_2)_{1-N}$ porque supõe-se que seja uma solução sólida de enxofre na troilita (FeS). x e N estão relacionados pela equação $x = (2-N) / N$ (Hu et al., 2006).

O diagrama mostrado na Figura 4 indica que, a uma dada temperatura, a pirita começa a se decompor para formar pirrotita e gás de enxofre quando a pressão do gás de enxofre é reduzida para a pressão de equilíbrio correspondente (no ponto A, onde a linha tracejada cruza a linha marcada PY / PO).

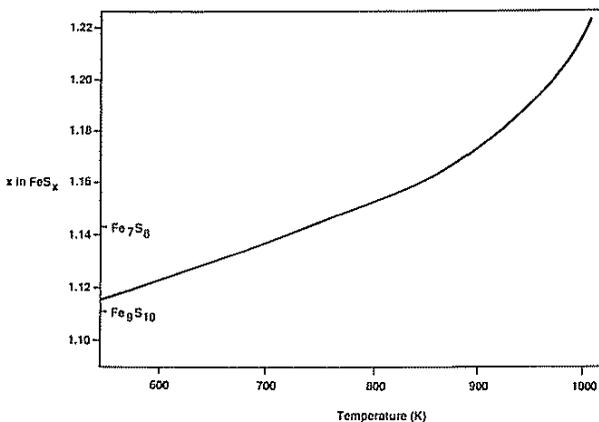
Figura 04. Diagrama de equilíbrio entre os óxidos de ferro e oxigênio durante a decomposição térmica da pirita.



Fonte: Toulmin e Barton (1963).

A formação da pirrotita a partir da decomposição térmica da pirita ocorre a temperaturas na faixa de 250°C a 737°C. Fazendo uso dos dados obtidos por Toulmin e Barton, Lambert et al. (1998) desenvolveram uma equação através da qual é possível determinar o teor de enxofre na pirrotita formada (x em FeS_x). A Figura 5 expressa a relação entre x e a temperatura.

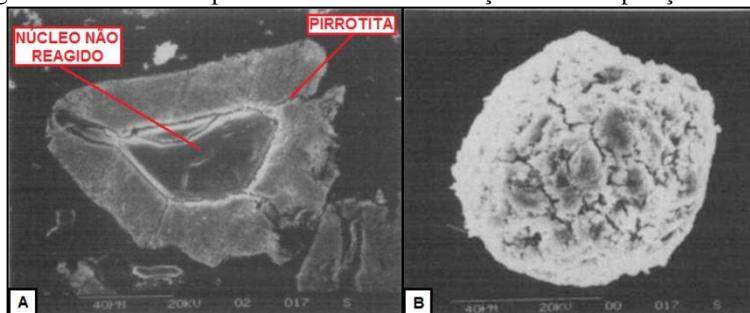
Figura 05. Composição da pirrotita em equilíbrio com a pirita em função da temperatura.



Fonte: Lambert et al.(1998).

Do ponto de vista mecanístico, a reação de decomposição da pirita para formar a pirrotita pode ser aproximado ao do núcleo não-reagido, como mostrado na Figura 6 (Srinivasachar et al., 1990). Na Figura 6-A pode ser observada uma partícula de pirita parcialmente decomposta, na qual uma camada de pirrotita recobre o núcleo de pirita não reagido. A Figura 6-B apresenta uma partícula de pirita completamente decomposta em pirrotita.

Figura 06. Partícula de pirita transformada em função da decomposição térmica.

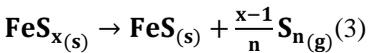


Fonte: Srinivasacharet al., (1990)

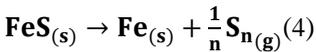
Conforme a reação de decomposição prossegue, caso a pressão do gás de enxofre no sistema seja reduzida ainda mais, a pirrotita primária formada a partir da decomposição da pirita continua liberando

enxofre, resultando em uma pirrotita de menor teor de enxofre. Neste processo de decomposição, observa-se um gradiente da pressão parcial do vapor de enxofre através da camada de pirrotita formada. Isso ocorre devido à difusão do gás de enxofre formado. A pressão parcial do vapor de enxofre na camada de pirrotita se desvia do estado de equilíbrio, ocasionando a decomposição da pirrotita primária antes da completa decomposição da pirita. (Hu et al., 2006)

Caso o processo continue, ocorre a liberação de gás de enxofre, resultando na formação de troilita (FeS). Esse processo corresponde à transição representada pelo ponto B na figura 04, e pode ser representado pela reação global (3).

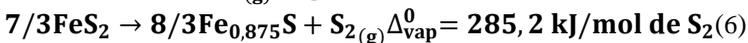
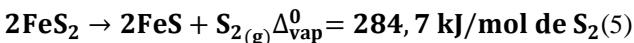


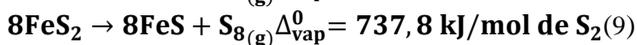
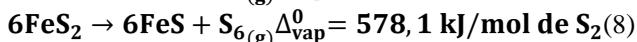
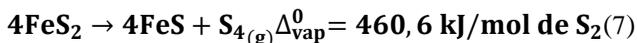
A etapa final da decomposição da pirita ocorre quando a pressão de enxofre continua sendo reduzida, ocasionando a decomposição da troilita e a conseqüente formação de ferro elementar e enxofre. O processo é representado pela linha PO/Fe na figura 04 e pode ser representado pela reação global (4).



A pirita se funde de forma incongruente a uma temperatura aproximada de 750°C. Nessa temperatura existe uma mudança de fase, na qual a pirita no estado sólido forma pirrotita no estado sólido e enxofre na fase líquida. A existência da pirita somente ocorre a temperaturas inferiores ao ponto de fusão, sendo este o ponto de decomposição da pirita.

A reação de decomposição da pirita (eq. 1) e da troilita (eq. 4) são reações endotérmicas e, de acordo com Hong e Fegley (1998), em função da formação de pirrotita não estequiométrica, o cálculo das entalpias de reação se torna difícil. De acordo com estudos realizados por diferentes autores, a variação de entalpia oscila entre 234 a 449 kJ por mol de enxofre(S₂) formado. As equações 5, 6, 7, 8 e 9 apresentam dados obtidos nos estudos de Hong e Fegley para a variação de entalpia no intervalo de temperatura de 600-900 K.





2.2.2 Cinética de decomposição da pirita

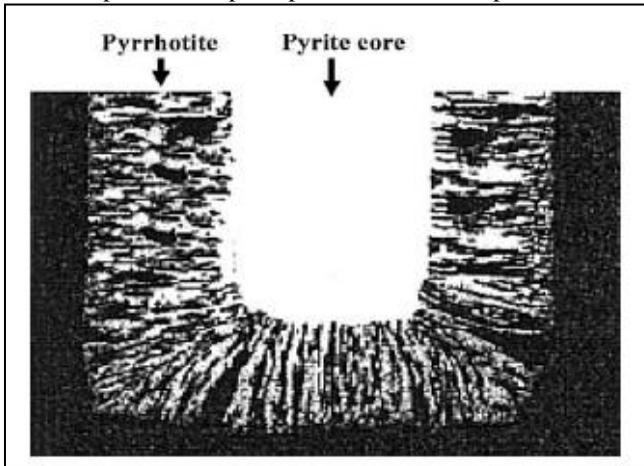
A pirita é um mineral de estrutura compacta. Conforme já discutido anteriormente, os produtos das reações de sua decomposição são $\text{S}_2(g)$ e pirrotita. A pirrotita obtida a partir da pirita possui estrutura porosa e apresenta estabilidade até que a reação de decomposição da pirita em pirrotita se complete, momento a partir do qual ocorre a formação de pirrotita com teores de enxofre cada vez menores, conforme a reação progrida. (Boyabatet al., 2003)

De acordo com Lambert (1998), a reação de decomposição da pirita se inicia na superfície externa e progride para o interior da partícula. Monteiro (1980) afirma que, na etapa de formação da pirrotita a partir da pirita, pode-se observar:

- estrutura fortemente compacta da pirita, contrastando com a estrutura porosa da pirrotita formada;
- a existência de uma frente de reação que se desloca para o interior da partícula, mantendo a forma da superfície da mesma;
- a nitidez dessa frente de reação, separando claramente a pirita do produto formado.

Esse processo pode ser demonstrado através da imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura por Hong e Fegley (1998) (figura 07).

Figura 07. Imagem obtida por microscopia de varredura eletrônica de uma partícula de pirita parcialmente decomposta.



Fonte: Hong e Fegley (1998)

Baseado nessas observações é possível afirmar que o modelo que melhor descreve a reação de decomposição térmica da pirita é o “modelo de núcleo não reagido com partículas de tamanho constante”. (Truche, 2010). O modelo de núcleo não reagido assume que a reação se inicia na superfície da partícula. Então a frente de reação se movimenta em direção ao centro da partícula, deixando para trás um material totalmente convertido e sólido inerte. (Levenspiel, 1999)

Todo o processo da reação pode ser controlado pela etapa de difusão através do filme de gás e camada de produto quando a reação envolve reagentes gasosos e / ou produtos gasosos e quando o processo de difusão é lento, ou por reação química, quando a etapa de reação é lenta quando comparada à etapa de difusão, ou por uma combinação destas etapas (controle misto) quando nenhum deles é dominante. (Hu et al., 2006)

A decomposição térmica de partículas de pirita é um processo complicado devido ao grande número de etapas de transferência de massa e calor envolvidos. De acordo com Boyabatet al. (2003), pode-se considerar que o processo de decomposição consiste das seguintes etapas:

a) transferência de calor por convecção e radiação através do filme gasoso que cerca a partícula para a superfície do sólido.

- b) transferência de calor por condução através da camada de pirrotita para a superfície do núcleo não reagido da pirita.
- c) formação de S_2 no estado gasoso e pirrotita sólida na interface pirita-pirrotita.
- d) difusão do produto gasoso (S_2) através da camada pirrotita porosa para a superfície externa do sólido.
- e) difusão do S_2 através do filme gasoso que cerca a partícula para o gás de arraste.

A reação de decomposição térmica da pirita é uma reação endotérmica. Esse tipo de reação pode ser influenciado de maneira mais ou menos significativa pela transferência de calor pela camada de produto formado. Caso o produto apresente uma elevada resistência à condução de calor, pode ocorrer uma variação entre a temperatura da fase gasosa que cerca a partícula e o centro da partícula, ou seja, a formação de um gradiente de temperatura entre o filme gasoso e a camada de produto formado ($T_g - T_n$).

A equação 10 mostra a influência da transferência de calor na reação de decomposição da pirita. A equação é válida para reações nas quais podemos considerar que a temperatura permanece no estado de equilíbrio, uma vez que a transferência de calor é mais rápida do que a taxa de redução do núcleo (regime semi-estacionário), a condução de calor por radiação é desprezível, a condução de calor por convecção na camada de produto é desprezível e a capacidade calorífica da partícula é desprezível, quando comparada ao calor da reação. (Hu et al., 2006)

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{(T_g - T_n)}{\frac{\Delta H_r \rho_B}{3M_B} \left\{ \frac{R}{h} + \frac{R^2}{k} [(1 - X_B)^{-1/3} - 1] \right\}} \quad (10)$$

A decomposição da pirita pode ser considerada de primeira ordem com produtos sólidos e gasosos, mas sem reagentes gasosos, ocorrendo em duas etapas. (Peterson, 2008) Muitos autores afirmam que a etapa controladora do processo é a reação química. Entretanto existe uma vertente de autores que afirma que apenas a primeira etapa da decomposição térmica da pirita, a formação da pirrotita, se ajusta ao modelo de núcleo não reagido controlado pela reação química. A segunda etapa da decomposição, a decomposição da pirrotita originando troilita, pode ser controlada pela difusão na interface da reação. (Hoare et al., 1988)

Udinzewa e Tshufarov (1941) estudaram a decomposição de pirita natural entre 400°C e 670°C em nitrogênio, com pressões variando

desde o vácuo até a pressão atmosférica. Para o estudo foram utilizadas amostras de duas formas: monocristalina e policristalina. Para as amostras policristalinas sob pressão atmosférica, somente a temperaturas superiores a 450°C foi possível avaliar a taxa de reação. O tamanho da partícula também apresentou influência sobre a cinética da reação. Cubos com aresta de 5 mm apresentaram decomposição aproximada a 20% a 480°C e 90% a 670°C, enquanto cubos com aresta de 30 mm, sob as mesmas condições, apresentaram apenas 8% de decomposição a 670°C. No que se refere às amostras monocristalinas, foram realizados testes sob alto vácuo e pressões de 100 mmHg, 300 mmHg e 760 mmHg. A amostra testada sob vácuo apresentou uma taxa de reação 17, 53 e 70 vezes superior àquelas testadas sob pressões de 100 mmHg, 300 mmHg e 760 mmHg respectivamente. A influência da temperatura e tamanho da partícula se mostrou semelhante aos testes com policristais. Admitiu-se o modelo cinético de núcleo não reagido com reação química como etapa controladora. A energia de ativação obtida foi de 25,0 kcal/mol.

Lambert et al. (1998) estudaram a decomposição térmica de pirita em atmosfera de hélio, argônio e em vácuo, no intervalo de temperatura de 347°C e 700°C e pirita com 0,21-0,25 mm de tamanho de partícula. Analisando a perda de massa em função do tempo, concluiu-se que a reação segue o modelo cinético de núcleo não reagido controlado por reação química. A reação de decomposição da pirita foi considerada uma reação de primeira ordem em relação à superfície do núcleo não reagido.

Schwab e Philinis (1947) estudaram a reação de decomposição da pirita para temperaturas entre 600°C e 650°C, utilizando CO₂ como gás de arraste e partículas com faixa granulométrica de 0,01 – 0,10 mm. Foi observado um aumento na taxa de reação quando a reação atingiu cerca de 20 – 30% de conversão, atribuída ao aparecimento da fase FeS. A reação não se mostrou sensível a mudanças na taxa do fluxo de alimentação do gás de arraste e a energia de ativação obtida para o processo foi de 29 kcal/mol. Com base nessas informações, concluiu-se que a reação química é a etapa controladora da reação e que a aceleração da taxa se deve a um fenômeno de autocatálise a partir do surgimento da troilita.

Hoare et al. (1988) estudaram a decomposição térmica de pirita utilizando nitrogênio como gás de arraste. No estudo, foram utilizadas partículas de pirita com massa variando de 0,5 a 10 mg. Concluiu-se que a decomposição de pirita em pirrotita se adapta ao modelo de núcleo não reagido controlada pela reação química a partir da observação

microscópica do fenômeno de diminuição do núcleo. A reação foi considerada como sendo de primeira ordem na área da superfície do núcleo não reagido.

Nishihara e Kondo (1958) estudaram a decomposição térmica da pirita de granulometria entre 200 e 250 mesh-tyler, na faixa de temperaturas entre 600°C e 900°C, utilizando nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de 100 cm³/min. A taxa de reação é lenta para a temperatura de 600°C, tornando-se elevada para temperaturas superiores a 700°C. A 625°C a conversão atingiu cerca de 90% para um tempo de reação de 50 min. A partir dos dados obtidos, concluiu-se que a reação de decomposição da pirita se ajusta ao modelo de reação de primeira ordem.

Coats e Bright (1966) estudaram a reação da pirita utilizando argônio como gás de arraste a uma vazão de 180 ml/min e temperaturas de 600°C a 653°C. Para o estudo pirita de granulometria inferior a 200 mesh-tyler foi conformada na forma de pastilhas com diâmetro e altura de 6,35 mm. A análise da reação foi realizada com base na perda de massa do material em função do tempo, além do avanço da interface de reação no interior da pelota. A energia de ativação obtida foi de cerca de 67 kcal/mol e os dados de perda de massa e avanço da reação se ajustaram ao modelo de núcleo não reagido.

Fegley e Lodders (1995) estudaram a decomposição da pirita utilizando atmosfera composta por CO₂ puro e misturas gasosas com CO₂. O intervalo de temperatura usado foi de 390°C a 531°C. A taxa de reação foi avaliada a partir da fração de pirita não reagida nos produtos de reação e da perda de massa das amostras em função do tempo. Baseado nos dados obtidos, concluiu-se que a pirita segue o modelo cinético de núcleo não reagido, com reação de ordem zero.

Apesar do grande número de autores afirmando que a etapa controladora da decomposição térmica da pirita é a reação química, ela pode ser significativamente influenciada pela difusão.

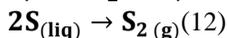
Boyabatet al. (2003) estudaram a decomposição térmica da pirita no intervalo de temperatura de 400°C a 800°C em atmosfera de nitrogênio. A faixa granulométrica das partículas utilizadas no estudo foi de 0,5 a 1,3 mm. Os dados cinéticos obtidos no estudo levaram os autores a concluir que o processo foi controlado pela transferência de calor através do filme gasoso na primeira etapa da decomposição e pela difusão da camada de produto na segunda etapa da decomposição. Os autores observaram que a taxa de reação é influenciada pela vazão de gás de arraste. As conclusões referentes a primeira etapa foram justificadas pela existência de um comportamento linear entre a

conversão e o tempo de reação, enquanto que a difusão seria a etapa controladora em função de os dados se adequarem ao modelo cinético de difusão. A energia de ativação obtida no estudo foi de 113 kJ/mol para a etapa controlada pela transferência de calor e 96 kJ/mol para a etapa controlada pela difusão.

Monteiro (1980) obteve resultados semelhantes em seu estudo. No referido estudo o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, e a faixa de temperatura utilizada foi entre 594°C e 625°C. A cinética do processo mostrou-se sensível a temperatura e os resultados foram descritos segundo o modelo de núcleo não reagido controlado pela transferência de calor para a primeira etapa da reação. A segunda etapa da decomposição se adequa ao modelo de reação contínua (modelo homogêneo).

De acordo com Hu et al. (2006), os resultados obtidos por Boyabat et al. indicam que a ordem aparente de reação de decomposição não é zero em condições nas quais a reação pode ser significativamente influenciada pela difusão. Além disso, indicam que a reação pode apresentar mais de um mecanismo controlador, podendo ser controlada pela reação química e pela difusão. A transferência de calor não é uma etapa natural no processo de reação, mas um processo paralelo relacionado a reação. Portanto, é mais adequado afirmar que a reação pode ser influenciada pela transferência de calor, e não controlada.

A energia de ativação é um parâmetro cinético importante, indicando a magnitude da influência da temperatura na reação. A variação nos valores obtidos para a energia de ativação pelos diferentes autores, variando entre 96 e 310 kJ/mol, pode ser justificada pelas diferentes condições de reação adotadas. Hong e Fegley (1998), assim como Lambert et al. (1998), acreditam que a pirita se decompõe em uma reação de múltiplas etapas. Mudanças na etapa controladora do processo podem ocasionar variações na energia de ativação do processo. As etapas propostas por Hong e Fegley ocorrem segundo as reações (11) e (12).



Dessa forma, segundo Fegley e Hong, as energias de ativação poderiam ser divididas em dois grupos, de acordo com a etapa controladora do processo de decomposição. Para valores mais elevados, em torno de 290 kJ/mol, a dissipação do enxofre é rápida e a

decomposição da pirita (eq. 11) é a etapa controladora. Para os valores mais baixos, em torno de 110 kJ/mol, a dissipação do enxofre é muito lenta e, portanto, a evaporação do enxofre contido na interface da pirita e pirrotita é a etapa controladora do processo.

Lambert et al. (1998) desenvolveram uma análise semelhante, na qual associaram diferentes valores de entalpia a cada uma das etapas da decomposição da pirita. A primeira etapa seria a liberação de átomos de enxofre contidos na pirita, com conseqüente formação de pirrotita; a energia de ativação atribuída a essa etapa é de 30 kJ/mol. O átomo de enxofre liberado se difunde através da camada de pirrotita formada, ficando adsorvido a superfície da partícula; a energia atribuída ao processo de difusão é de 90 kJ/mol. Os átomos adsorvidos na superfície da partícula se combinam, formando S_2 . O S_2 formado é, então, desorvido da superfície da partícula, apresentando energia de ativação de 200 kJ/mol. Nesse caso, o processo seria controlado pela etapa de decomposição da pirita no estágio inicial da reação, uma vez que ainda não se observa a presença de pirrotita. Após a formação de pirrotita, a etapa controladora passaria a ser a etapa de desorção do S_2 .

A transferência de calor também pode afetar a determinação da energia de ativação. Se observarmos a equação (10), elevadas taxas de reação resultam em um gradiente significativo de temperatura entre o gás de arraste e o núcleo não reagido da partícula. A baixas temperaturas, a influência da transferência de calor na determinação da energia de ativação pode ser limitada, uma vez que a reação é lenta e o gradiente de temperatura entre o gás de arraste e o núcleo da partícula será pequeno. Para temperaturas elevadas a decomposição da pirita ocorre rapidamente, podendo resultar em um gradiente de temperatura entre o gás de arraste e o núcleo da partícula elevado. A existência desse gradiente de temperatura faz com que a reação ocorra mais lentamente do que o esperado fazendo com que o valor obtido para a energia de ativação seja baixo.

2.3 TRANSFORMAÇÃO DA PIRITA EM ATMOSFERA OXIDANTE

2.3.1 Processos de transformação e produtos

O processo de oxidação da pirita é um processo complexo, sendo influenciado pelas condições de reação, tais como composição química, tamanho de partículas, superfície específica, concentração de oxigênio,

condições de fluxo e temperatura. (Evangelou, 1995) A oxidação da pirita pode resultar em uma série de produtos finais, como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), sulfato de ferro (férico ou ferroso) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4) e dióxido de enxofre (SO_2).

2.3.2 Processos de transformação

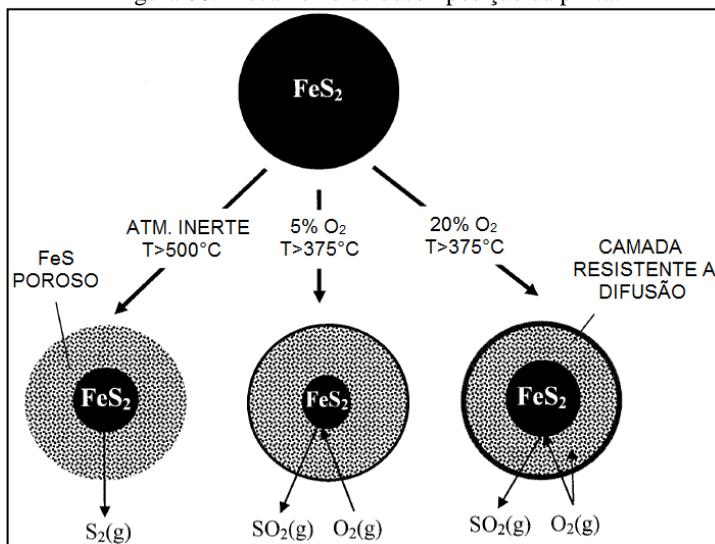
A oxidação da pirita tem sido amplamente estudada, principalmente por seu potencial para a obtenção de ácido sulfúrico. Em atmosfera oxidante a pirita se transforma em produtos de acordo com a temperatura e atmosfera (relação O_2 e SO_2 , gases que participam da reação de oxidação). (Peterson, 2008)

Um grande número de autores observou que a transformação da pirita em atmosfera oxidante pode ocorrer de duas maneiras, dependendo das condições de reação. O processo mais simples de decomposição da pirita é a oxidação direta da pirita em hematita, ocorrendo a temperaturas entre 370°C e 480°C . Um segundo processo ocorre em duas etapas, as quais envolvem a decomposição térmica da pirita em pirrotita conforme a decomposição em atmosferas inertes e posterior oxidação da pirrotita formada. (Dunnet et al., 1989)

Alguns autores acreditam que o teor de ferro na composição de sulfetos tem grande influência na reação de oxidação, afirmando que maiores teores de ferro aumentam a susceptibilidade de oxidação. Segundo Flann e Lurkaşewski (1970), os sulfetos apresentam diferentes graus de reatividade, estando diretamente ligados as suas composições. De acordo com seu estudo, a pirrotita apresenta maior grau de reatividade quando comparada a pirita.

Hansen et al. (2003) sugerem um mecanismo de reação da pirita em função da concentração de oxigênio, conforme representado na figura 08. Na ausência de oxigênio ocorre a formação de FeS extremamente porosa. A maior conversão obtida pelos autores nessa condição ocorreu a 500°C , possivelmente devido ao aumento da pressão do enxofre na superfície da pirita. A presença de O_2 na atmosfera acelera a conversão da pirita, uma vez que a molécula de oxigênio penetra na camada porosa, reagindo com o núcleo não reagido da partícula, formando SO_2 , conforme representado no centro da figura 08. O aumento da concentração de oxigênio provoca uma redução na conversão da pirita devido a formação de uma camada menos porosa, dificultando a difusão do oxigênio.

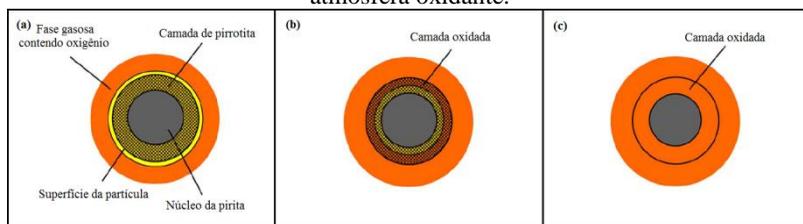
Figura 08. Mecanismo de decomposição da pirita.



Fonte: Hansen et al. (2003).

Hu et al. (2006) apresenta três situações genéricas através das quais a pirita pode ser oxidada, como pode ser observado na figura 09.

Figura 09. Representação do comportamento da pirita quando tratada em atmosfera oxidante.



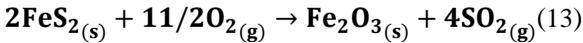
(Fonte: Hu et al., 2006)

Em situações nas quais o oxigênio não entra em contato com a partícula (fig. 09-A), como é o caso de processos em alta temperatura e baixas concentrações de oxigênio na atmosfera, ocorre a decomposição térmica da pirita de forma análoga a decomposição em atmosfera inerte. Esse fenômeno pode ser explicado pela oxidação do enxofre, que consome todo o oxigênio durante a difusão externa. A oxidação da pirrotita terá início após a completa decomposição da pirita.

O comportamento representado em fig. 09-B pode ocorrer quando a reação é realizada em temperaturas moderadas e altas concentrações de oxigênio. Segundo Hu et al., o núcleo se mantém protegido, porém a superfície da partícula entra em contato com o oxigênio. Nessa situação ocorre a decomposição térmica da pirita de maneira similar a decomposição em atmosfera inerte e a pirrotita formada é oxidada paralelamente a oxidação do enxofre.

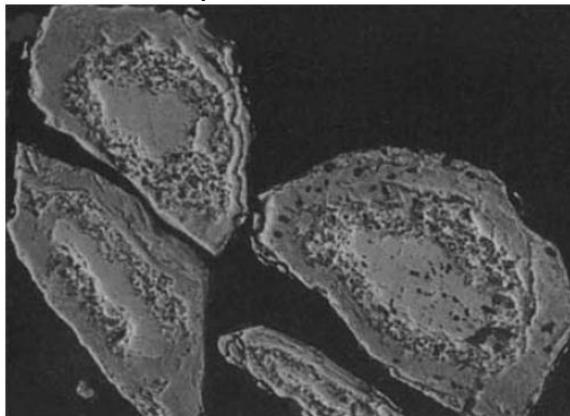
Baixas temperaturas de reação e elevadas concentrações de oxigênio, podem favorecer o contato do oxigênio diretamente com o núcleo da pirita (fig. 09-C), resultando na oxidação direta da pirita. Vale salientar que durante o aquecimento, mesmo em reações que seguem o mecanismo de duas etapas, pode ser observada a oxidação direta.

Para reações de pirita com excesso de oxigênio, a oxidação ocorre rapidamente sem a formação de compostos intermediários. (eq. 13). Reações em atmosferas com concentrações relativamente baixas, resultam na produção de compostos intermediários, como o FeSO₄ (sulfato ferroso). (Silva et al., 2006)



Dunnet al. (1989) analisaram a oxidação da pirita quando submetida a diferentes condições de reação. No estudo foram utilizadas duas faixas granulométricas, uma delas inferior a 45 µm e outra entre 90-125 µm. O efeito do gás de arraste também foi avaliado, através da utilização de dois gases de arraste, oxigênio e ar. Os resultados obtidos pelos autores indicam que para menores tamanhos de partícula e ar como gás de arraste, a pirita sofre oxidação direta. Nestas condições, a oxidação da pirita se conclui em torno de 500°C. Para partículas maiores e atmosfera contendo oxigênio, a formação de sulfatos é favorecida. Para partículas maiores e ar como gás de arraste, ocorre a oxidação direta da pirita em temperatura inferiores à 515°C. As figuras 10 e 11 mostram imagens obtidas através de microscópio eletrônico de varredura por Dunnet al..

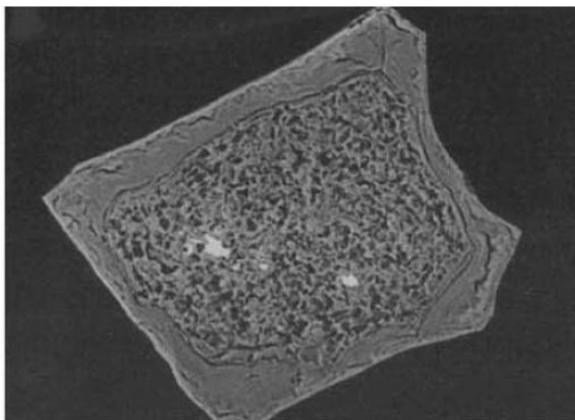
Figura 10. Imagem de uma partícula de pirita parcialmente oxidada obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Dunnet al. (1989).

A figura 10 apresenta partículas de pirita parcialmente reagidas em temperaturas inferiores a 515°C. Pode ser observada uma pequena quantidade de óxido contornando a partícula, uma camada intermediária de óxido poroso, formada a temperaturas superiores a 515°C, e o núcleo não reagido de pirita. Os autores acreditam que a formação da camada porosa se deve, provavelmente, a oxidação da pirrotita que se formou como produto intermediário da reação.

Figura 11. Imagem de uma partícula de pirita oxidada obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Dunnet al. (1989).

A figura 11 mostra a partícula de pirita completamente oxidada. Observa-se a presença de hematita com texturas diferentes.

Hong e Fegley (1988) realizaram a oxidação da pirita em atmosfera oxidante composta por uma mistura gasosa de O_2 - CO_2 , com teor de oxigênio entre 100 e 1009 ppmv e faixa de temperatura de 400 e 590°C. Entre 392 e 460°C com baixa concentração de oxigênio (100 ppmv), foram observadas as fases hematita e pirrotita como produtos de reação, indicando a decomposição térmica da pirita formando pirrotita e posterior oxidação do produto da decomposição. Em temperaturas elevadas (484-528°C), para a mesma concentração de oxigênio, o produto de reação obtido foi a pirrotita.

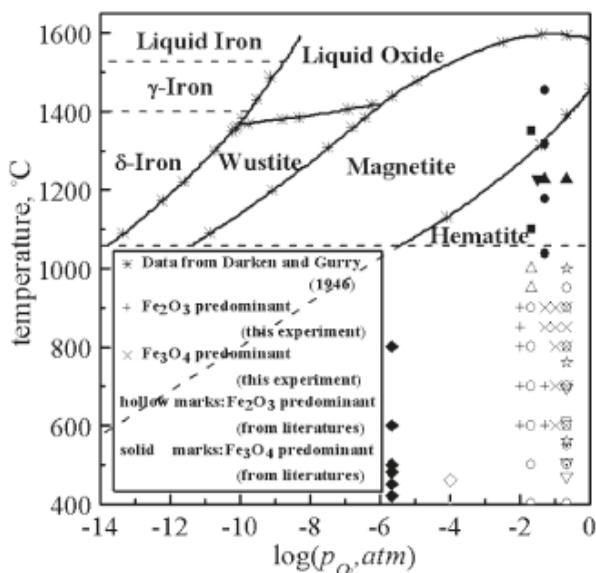
Bhargava e Subasinghe (2009) procederam a oxidação da pirita em atmosfera composta por ar, utilizando amostras na faixa granulométrica de 75 – 125 μm . A pirita foi aquecida a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 900°C e as transformações foram determinadas através de difração de raios-X. A formação da hematita teve início a uma temperatura de 400°C, avançando gradativamente até a temperatura de 450°C, na qual se observou a completa oxidação da pirita. Não foi observada a presença de outros óxidos, indicando a decomposição direta da pirita.

De maneira geral, a decomposição térmica da pirita ocorrerá se a quantidade de oxigênio que se difunde até a interface do núcleo não reagido da pirita for menor que o necessário para a oxidação do enxofre gerado pela decomposição da pirita. Desta forma, o oxigênio será consumido antes que atinja o núcleo não reagido. No caso de quantidades de oxigênio superiores ao necessário para a oxidação do enxofre liberado pela decomposição térmica da pirita, o oxigênio poderá atingir a interface do núcleo não reagido, resultando na oxidação direta da pirita. Em temperaturas elevadas, acima de 530°C, o processo de decomposição térmica da pirita será o processo dominante. Em temperaturas superiores a 650°C poderá ocorrer uma diferença de temperatura entre o gás de arraste e o núcleo não reagido da pirita devido a alta taxa de decomposição térmica da pirita. A fusão da partícula ocorre somente após a completa decomposição da pirita e, em função desse gradiente de temperatura, mesmo que o gás de arraste esteja em temperaturas superiores ao ponto de fusão da pirita, a partícula permanece sólida.

2.3.3 Formação de óxidos de ferro

Conforme observado por um grande número de autores, os óxidos de ferro são os principais produtos da oxidação da pirita. A figura 12 apresenta o diagrama de fases dos óxidos de ferro em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura de reação. O diagrama foi construído com base nos dados da literatura, e se divide em duas partes por uma linha tracejada. A parte superior do diagrama se refere aos dados obtidos por Darken e Gurry (1946). A parte inferior do diagrama consiste em uma linha imaginária estendida a partir das linhas de contorno de fase entre hematita (Fe_3O_4) e magnetita (Fe_2O_3) proposta por Wang et al. (2011).

Figura 12. Diagrama de equilíbrio de fases para os óxidos de ferro em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio.



Fonte: Wang et al. (2011).

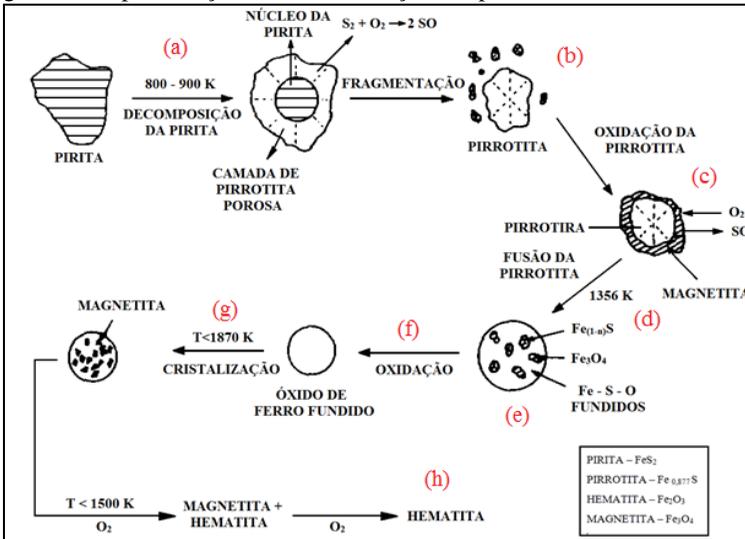
Conforme pode ser observado, com o aumento da temperatura o produto da oxidação da pirita muda de hematita para magnetita. Em estudos apresentados por alguns autores, a hematita foi obtida como produto final da decomposição da pirita em temperaturas superiores a 1200°C, sendo estável até temperaturas próximas a 1300°C em

atmosferas contendo baixo percentual de oxigênio. Em atmosfera contendo oxigênio puro, a hematita se mostra estável em temperaturas de até 1450°C. Para temperaturas acima de 1500°C, a magnetita passa a ser observada como produto final da reação.

Em alguns estudos, observou-se a presença das fases magnetita e hematita em equilíbrio. A presença de wustita (FeO) foi encontrada como produto intermediário em um pequeno número de estudos.

Srinivasacharet al. (1990), estudaram a decomposição da pirita em atmosfera oxidante com gás de arraste contendo 5% de oxigênio. Segundo os autores, a decomposição da pirita em atmosfera oxidante ocorre segundo as etapas representadas na figura 13.

Figura 13. Representação das transformações da pirita em atmosfera oxidante.



Fonte: Srinivasacharet al. (1990).

a) a primeira etapa no processo de transformação é o aquecimento da pirita que, quando atinge a temperatura de 600°C, sofre decomposição térmica resultando em pirrotita e enxofre;

b) a pirita é totalmente convertida em pirrotita;

c) uma vez que toda a pirita tenha sido convertida em pirrotita, o oxigênio se difunde até a superfície da partícula, formando magnetita;

d) quando a partícula atinge cerca de 1080°C, a pirrotita começa a formar fase líquida;

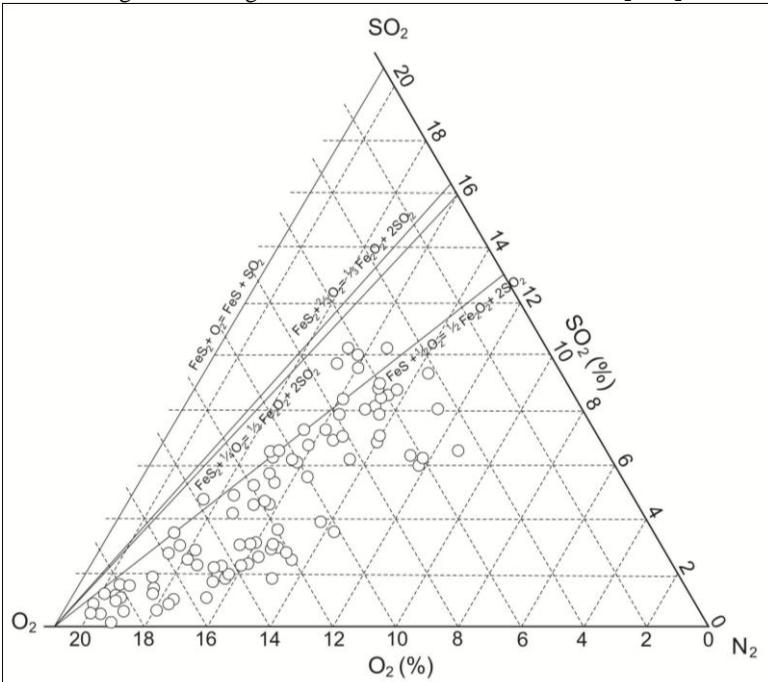
- e) a magnetita formada se dissolve na fase líquida, resultando em um oxissulfato de ferro líquido (Fe-S-O).
- f) o enxofre contido oxissulfato de ferro é oxidado e o produto da reação é o óxido de ferro fundido;
- g) com a redução da temperatura do meio reacional, o óxido de ferro líquido se cristaliza, formando magnetita;
- h) após a completa cristalização, para a concentração de oxigênio utilizada, o equilíbrio termodinâmico favorece a oxidação da magnetita em hematita, completando o processo de oxidação da pirita.

Prasad et al. (1985) estudaram a oxidação da pirita usando ar como gás de arraste a temperaturas de 610°C. Através de análise por meio de espectroscopia Mössbauer e DRX observaram hematita e magnetita como produtos de reação.

Clayton et al. (1984) estudaram a decomposição da pirita em atmosfera oxidante. Em seu estudo, observaram que a pirita inicia sua decomposição em pirrotita a temperaturas entre 500°C e 550°C, concluindo o processo de transformação acima de 600°C, onde somente pirrotita foi observada.

Huffman et al. (1989) realizou experimentos utilizando atmosfera composta por 95% de nitrogênio e 5% de oxigênio a temperaturas entre 1038 e 1454°C. O principal produto de decomposição da pirita nessas condições foi a magnetita, sendo observadas pequenas quantidades de hematita e wustita.

Nishihara e Kondo (1958) estudaram a decomposição da pirita em atmosfera oxidante com a mistura gasosa de O₂, SO₂ e N₂, com a concentração de oxigênio variando entre 1% e 5% e temperatura variando entre 700°C a 900°C. Durante a oxidação da pirita ocorre a redução gradual da pressão parcial de oxigênio e aumento da pressão parcial do dióxido de enxofre, resultando na redução da proporção de magnetita na reação. A magnetita se mostrou presente na reação como fase intermediária, sendo o produto final da reação a hematita. A figura 14 apresenta o diagrama de fases através do qual podem ser representadas as reações de oxidação da pirita.

Figura 14. Diagrama de fase ternário do sistema SO_2 e O_2 

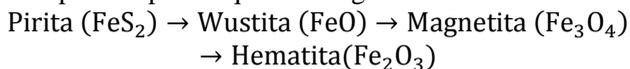
Fonte: Nishihara e Kondo(1958).

A decomposição da pirita em ar e em atmosfera contendo 2% de oxigênio na faixa de temperatura de 300 a 1100°C foi estudada por Groves et al. (1987). Em atmosfera contendo ar, a 400°C foi observada a presença de hematita e pirrotita. Acima de 1000°C houve a formação de magnetita que, com o aumento da temperatura, foi oxidada, resultando em hematita. Em atmosfera contendo 2% de oxigênio, assim como em ar, houve formação de pirrotita e menor quantidade de hematita. Acima de 1100°C a magnetita passou a ser a fase dominante.

Almeida e Glanetti (2002) estudaram a influência do tamanho de partícula na reação de oxidação da pirita até a temperatura de 900°C e partículas entre 210 e 250 μm . As transformações foram avaliadas através de análise termogravimétrica e térmica diferencial. Observou-se que a redução no tamanho de partícula favorece a formação de Fe_2O_3 , reduzindo o tempo para a completa oxidação da pirita. Partículas menores apresentam maior área superficial favorecendo a oxidação da pirita como consequência da maior difusão do oxigênio.

Pelovski e Petkova (1999) estudaram de oxidação da pirita em ar a temperaturas entre 560 e 1000°C. Foi observada a decomposição em duas etapas. Em uma primeira etapa, a pirita se decompôs, formando pirrotita. Num segundo estágio, a pirrotita formada foi oxidada, resultando em hematita.

Com o objetivo de estudar os produtos da oxidação da pirita, McLennan et al. (2000) procederam experimentos em temperaturas de 1300°C, 1500°C e 1600°C. Os produtos de reação obtidos pelos autores podem ser expressos pelo esquema a seguir:



Segundo Hu et al. (2006), a variação entre os dados obtidos experimentalmente e as fases representadas no diagrama de fases se deve, possivelmente a dois fatores:

- deficiência de oxigênio na frente de reação – o fenômeno, causado pela elevada taxa de reação da oxidação da pirita em pirrotita, favorece a formação de magnetita e wustita;
- baixa taxa de difusão do oxigênio.

Baseado nessas observações, o fator determinante na formação de óxidos de ferro não é a concentração de oxigênio no gás de arraste, mas sim a concentração de oxigênio na frente de reação, assim como fatores que afetem sua concentração, tais como temperatura, taxa de fluxo, tamanho de partícula e tempo de residência.

2.3.4 Formação de sulfatos

A oxidação da pirita produz uma grande quantidade de sais. A oxidação da pirita através de sua decomposição térmica em pirrotita e posterior oxidação pode resultar na produção de sulfatos. Esse fenômeno faz com que a camada de produto formado seja menos porosa devido ao elevado volume molar dos sulfatos, limitando a difusão de oxigênio através dela. Isso faz com que a difusão de oxigênio seja a etapa limitante no processo de oxidação da pirita. (Guimarães, 2005)

A tabela 01 apresenta uma análise da massa e volume molar para as diferentes espécies formadas na oxidação da pirita, confirmando as afirmações feitas por Guimarães.

Tabela 1. Variação da massa molar e volume molar dos produtos de oxidação da pirita.

Espécie química	Volume molar (cm³/mol de Fe)	Peso molar (g/mol de Fe)
FeS	18,2	87,9
FeS ₂	24,0	119,9
Fe ₂ O ₃	15,6	79,9
Fe ₃ O ₄	14,8	77,2
FeO	12,6	71,9
Fe ₂ (SO ₄) ₃	64,6	199,9
FeSO ₄	41,6	151,9
FeSO ₄ · H ₂ O	56,7	170,0

Fonte: Hu et al. (2006).

A presença dos sulfatos ferroso e férrico depende da composição e temperatura do gás envolvendo as partículas em decomposição. A formação de sulfato ferroso é favorecida por elevadas concentrações de SO₂ na atmosfera, enquanto que a formação de sulfato férrico é favorecida por elevadas concentrações de SO₃. (Peterson, 2008)

Elevadas temperaturas (acima de 650°C) resultam na decomposição do SO₃ em SO₂ e O₂. O SO₂ é a espécie gasosa dominante em processos de oxidação e combustão de diversas substâncias contendo enxofre, incluindo pirita. Assim, durante a oxidação da pirita, tanto sulfato ferroso (FeSO₄) como sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) podem ser formados, sendo mais pronunciada a formação do sulfato ferroso. A formação de sulfato férrico poderá depender do fato de haver ou não condições para a rápida oxidação do SO₂ em SO₃. Ambos os sulfatos se decompõem em temperaturas superiores entre 650 e 750°C.

Eneroth e Koch (2003) procederam experimentos na faixa de temperatura de 200 a 650°C em ar. Através da análise via espectroscopia Mössbauer, os autores detectaram a formação de pequenas quantidades de sulfato ferroso (FeSO₄).

Dunnet al. (1989) analisaram a oxidação de pirita em ar a diferentes temperaturas. Foi observada a formação de sulfato ferroso e de sulfato férrico. Segundo os autores, a formação deste último ocorreu possivelmente a partir da oxidação do sulfato ferroso, iniciando a 450°C ou através da sulfatação da hematita. Através de análises de FTIR os autores concluíram que o sulfato ferroso foi o sulfato dominante na oxidação da pirita.

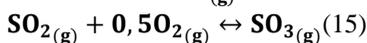
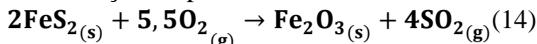
Baseado nas informações apresentadas e conforme já mencionado, a temperatura e a composição do gás na superfície da partícula são os dois parâmetros responsáveis por determinar se sulfato pode ser formado e qual será sua composição.

2.3.5 Reações de oxidação da pirita em atmosfera oxidante

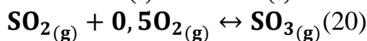
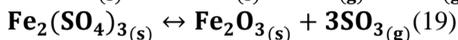
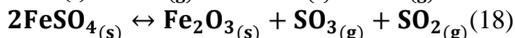
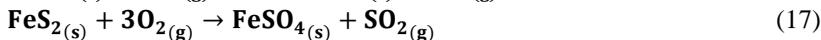
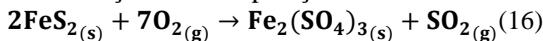
A oxidação da pirita é um processo complexo, podendo ocorrer segundo diferentes mecanismos, de acordo com as condições de fluxo, temperatura e concentração de oxigênio na atmosfera. Os produtos finais e intermediários formados a partir da oxidação da pirita são dependentes do mecanismo seguido no processo. Hu et al. (2006) apresentam um resumo das reações globais, representados pelas equações 14 a 31, para os diferentes mecanismos de oxidação da pirita, conforme mencionado anteriormente.

Oxidação direta

- oxidação da pirita

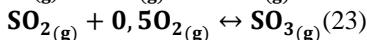
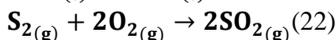
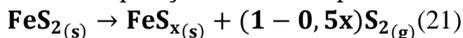


- formação e decomposição de sulfatos:

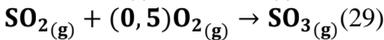
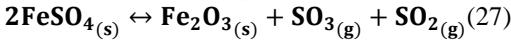
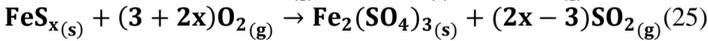
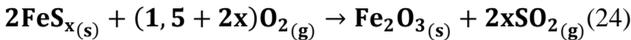


Decomposição térmica da pirita em pirrotita e posterior oxidação

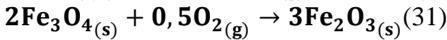
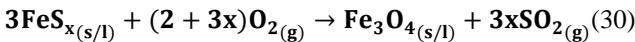
- decomposição térmica da pirita e oxidação do enxofre



- oxidação da pirrotita a temperaturas inferiores a cerca de 900 – 1000°C e possível formação e decomposição de sulfatos a temperaturas de até cerca de 650°C



- oxidação da pirrotita a temperaturas superiores a cerca de 900 – 1000°C



2.3.6 Cinética de oxidação da pirita

2.3.6.1 Oxidação direta

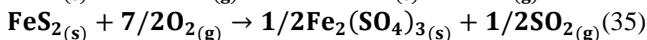
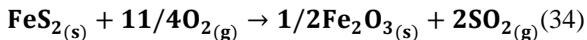
A oxidação direta da pirita é um processo controlado pela difusão de oxigênio e, de acordo com Hu et al. (2006), se adapta ao modelo de núcleo não reagido.

Nakamura et al. (1994) estudou a oxidação da pirita em ar para temperaturas de até 700°C. Segundo Nakamura et al. a taxa de reação é acentuada na etapa inicial da oxidação da pirita e conforme a reação prossegue sofre um decréscimo, seguindo o modelo de núcleo não reagido. A taxa de reação é afetada pelo tamanho de partícula, sendo que para partículas maiores a etapa limitante é o processo de reação de interface da camada de material reagido e pirita não reagida, enquanto que para partículas menores, a etapa limitante é a difusão. As equações a seguir expressam os dados cinéticos propostos pelo autor. A equação 32 é válida para reações limitadas pela difusão de oxigênio e a eq. 33 é válida para situações nas quais a reação é limitada pela reação química na interface entre a zona reagida e a não reagida.

$$kt = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (32)$$

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (33)$$

Schwab e Philinis (1947) realizaram estudos de oxidação da pirita em ar na faixa de temperatura de 400 – 500°C. Em seu estudo, observaram que a taxa de reação se mostrou praticamente independente da temperatura para o intervalo utilizado, levando-os a crer que houve oxidação direta da pirita, conforme as equações 34 e 35.



A partir dos dados obtidos, observaram uma baixa energia de ativação do processo, indicando que a etapa limitante da reação foi a difusão de oxigênio através da camada de óxidos formada, uma vez que a formação de sulfatos favorece o fechamento dos poros, que retarda ou até mesmo interrompe a oxidação da partícula, conforme mencionado anteriormente. O fechamento total dos poros de uma partícula ocorrerá em situações nas quais aproximadamente 20% da pirita oxidada sejam convertidas em sulfato férrico. O fechamento dos poros faz com que a reação não se adeque ao mecanismo proposto para partículas esféricas mas sim segundo a seguinte equação.

$$\frac{kt}{2} = 1 - (1 - x)^{1/2} \quad (36)$$

Em estudos da oxidação de xisto contendo pirita realizados por Hansen et al. (2003), observou-se que o processo ocorre em duas etapas, onde a etapa inicial ocorreu de maneira mais rápida e a segunda etapa ocorreu lentamente. A partir dos dados obtidos, Hansen et al. propõem uma equação com o objetivo de modelar a oxidação da pirita contida no xisto (eq. 37). O primeiro termo da equação se refere a etapa rápida; o segundo termo corresponde a etapa lenta.

$$\frac{dX}{dt} = f k_{r,1}(1 - X_1) + (1 - f) k_{r,2}(1 - X_2) \quad (37)$$

Os autores concluíram que ocorreu a oxidação direta da pirita, segundo o modelo de núcleo não reagido. Em concentrações moderadas de oxigênio (cerca de 5%), a oxidação da pirita ocorre rapidamente como consequência da baixa resistência à difusão de oxigênio através dos poros da camada de produto formado. Com o aumento da concentração de oxigênio, os autores sugerem que ocorre a oxidação da

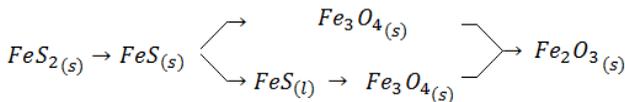
pirrotita formada, ocasionando o fechamento dos poros, impedindo a difusão do O_2 e do SO_2 , resultado em baixas taxas de conversão.

2.3.6.1 O processo duas etapas

Quando a decomposição da pirita ocorre segundo o mecanismo de duas etapas, a primeira etapa, na qual ocorre a decomposição térmica da pirita, segue o modelo proposto para a decomposição da pirita em atmosfera inerte. Entretanto, a oxidação da pirrotita formada na primeira etapa é um processo exotérmico, provocando um aumento da temperatura na partícula. Esse fenômeno pode afetar a cinética da decomposição térmica da pirita, fazendo com que ela ocorra mais rapidamente em atmosfera oxidante (Srinivasachar e Boni, 1989).

Segundo Hu et al. (2006), a etapa de oxidação da pirrotita pode ocorrer de duas formas, sendo uma delas com a pirrotita no estado sólido, em temperaturas inferiores a cerca de 1000°C , e outra na qual a pirrotita se encontra fundida, em temperaturas superiores a cerca de 1000°C .

Srinivasachar e Boni (1989) propuseram um mecanismo de oxidação da pirita (abordado anteriormente) que pode ser resumido pelo seguinte esquema:



As afirmações a seguir se referem a cinética de oxidação feitas por Srinivasachar e Boni, baseando-se no balanço de energia do processo.

Decomposição da pirita em pirrotita – trata-se de um processo endotérmico, no qual a transferência de calor é a etapa limitante.

Oxidação da pirrotita – os autores acreditam que esta seja uma reação de primeira ordem, onde a concentração de oxigênio determina a taxa da reação. A constante da taxa de reação pode ser representada pela eq. 38.

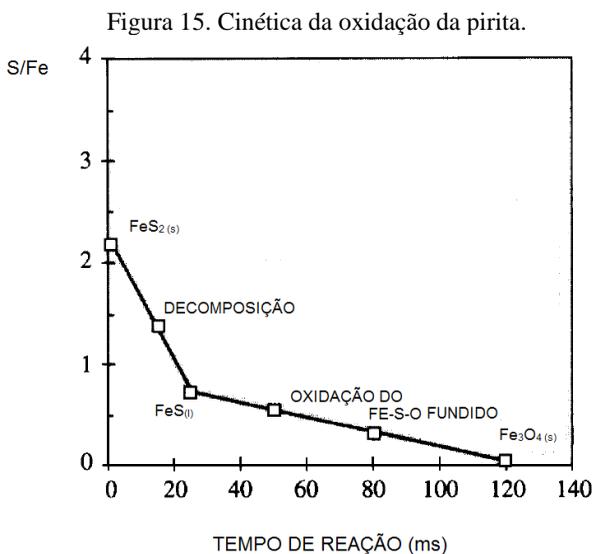
$$k = 5 \cdot 10^7 \exp(-E/RT) \quad (38)$$

Fusão da pirrotita – a taxa de fusão é determinada pelo calor gerado pela reação de oxidação e pela troca de calor da partícula com o gás que envolve a partícula.

Oxidação da pirrotita fundida – controlada pela difusão do oxigênio.

Oxidação da magnetita em hematita – a taxa de oxidação da magnetita é dependente da concentração de oxigênio e segue o modelo de reação de primeira ordem controlada pela reação química.

tenBrink et al. (1996) propõem um modelo semelhante ao proposto por Srinivasachar e Boni. A figura 15 ilustra os dados obtidos pelos autores.



Fonte: ten Brink et al. (1996).

Para os autores, a decomposição térmica da pirrita ocorre a uma taxa equivalente ao necessário para a transferência de calor para a partícula, sendo uma reação endotérmica de ordem zero. A oxidação da pirrotita ocorre segundo a taxa de difusão de oxigênio até o núcleo da partícula. Observou-se que a taxa de oxidação da pirrita depende da viscosidade e, conseqüentemente, da temperatura. Quanto menor a viscosidade mais facilmente o oxigênio irá se difundir e maior será a taxa de oxidação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são demonstrados os materiais, bem como os procedimentos adotados neste estudo.

3.1. MATERIAIS

Os materiais a seguir descritos foram utilizados em experimentos nos laboratórios do SENAI/CTCmat e IPARQUE.

- Pirita submetida ao processo de quartejamento até a malha de 80 mesh-Tyler, coletada na empresa Carbonífera Críciúma S/A, na cidade de Criciúma, SC;
- Estufa de secagem (100 ± 5) °C;
- Balança analítica (resolução de 0,01 g);
- Suporte refratário (tratamento térmico)
- Cilindro de N₂ (White Martins);
- Mangueiras poliméricas (coleta de gases).

3.2. MÉTODOS / EQUIPAMENTOS

Os equipamentos descritos a seguir, utilizados na execução dos procedimentos, encontram-se alocados no SENAI/CTCmat, SATC, IPARQUE e Laboratório de Filmes Finos e de Superfícies – Departamento de Física da UFSC.

3.2.1. Tratamento térmico em forno tubular de cerâmica

A fim de avaliar os efeitos da temperatura no comportamento da pirita foi realizado o seu tratamento térmico. Para tanto, utilizou-se um forno tubular horizontal da marca Maitec com controle de atmosfera, tubo composto de cerâmica e temperatura de até 1200°C, conforme ilustrado na figura 16.

Figura 16. Forno tubular Maitec.



Foram selecionadas para o tratamento térmico as temperaturas de 550°C, 580°C, 600°C, 680°C e 700°C, sendo elas realizadas sob atmosfera inerte (N_2). A seleção das temperaturas foi realizada visando a melhor eliminação de enxofre das amostras, uma vez que este fenômeno se inicia nessa faixa de temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e tempo de patamar de uma hora para todas as temperaturas. As reações foram feitas nas instalações do Senai/CTCMAT de Criciúma.

3.2.2. Caracterização das amostras pós tratamento térmico

A seguir estão descritos os procedimentos utilizados na caracterização das amostras obtidas a partir do tratamento térmico da pirita.

Difração de Raios-X

A difração de raios-X permite identificar a presença de produtos, bem como avaliar a composição de algumas soluções sólidas. Os ensaios foram realizados nos laboratórios da UNESC. O equipamento utilizado foi o Difratômetro de raios-X - Shimadzu XRD 6000 com ângulo de varredura utilizado de 10 a 80° em 2θ , com velocidade de $0,03^\circ s^{-1}$.

Espectrometria de infravermelho (FTIR)

Para o ensaio de espectrometria de infravermelho, foi preparada uma mistura contendo aproximadamente 2% da amostra de pirita a ser estudada 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 intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . O ensaio foi realizado no laboratório de materiais da UNESC.

Magnetometria

Através do ensaio de magnetometria é possível avaliar as propriedades magnéticas de um dado material. Na análise a amostra é submetida à aplicação de um campo magnético externo e mede-se a densidade do fluxo magnético. Para esta análise foi utilizado o equipamento GMW Magnet Systems Model 3473-70 Eletromagnetic. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies – Departamento de Física da UFSC.

Análise Térmica

Para a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu TGA-50. As condições adotadas para os ensaios foram:

- 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.

Análise de enxofre elementar

As análises para determinação do teor de enxofre total presente nas amostras foram realizadas no analisador de enxofre SC-432, da marca LECO, segundo norma interna PSO-020-LC.

3.2.3. Estudo cinético das reações de decomposição e oxidação da pirita

Os parâmetros cinéticos de uma reação podem ser obtidos a partir de ensaios de análise térmica. Alguns métodos possibilitam a determinação da energia de ativação diretamente de curvas termogravimétricas, sendo chamados de métodos isoconversionais. Neste estudo a energia de ativação da decomposição da pirita foi determinada através do método isoconversional de Friedman. Os métodos isoconversionais se baseiam na ideia de que a mudança de temperatura, resultado da taxa de aquecimento, é uma função da energia de ativação do processo.

A taxa de reação pode ser definida como:

$$\frac{dw}{dt} = f(w) \cdot k \quad (39)$$

Considerando a constante da taxa segundo a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (40)$$

onde E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais, A é o fator pré-exponencial e T é a temperatura da amostra. A taxa de aquecimento é definida por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (41)$$

Substituindo as equações 39 e 40, temos:

$$\frac{dw}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(w) \quad (42)$$

Assumindo que a reação de pirólise é uma reação que segue uma cinética de ordem n , a função é definida como:

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (43)$$

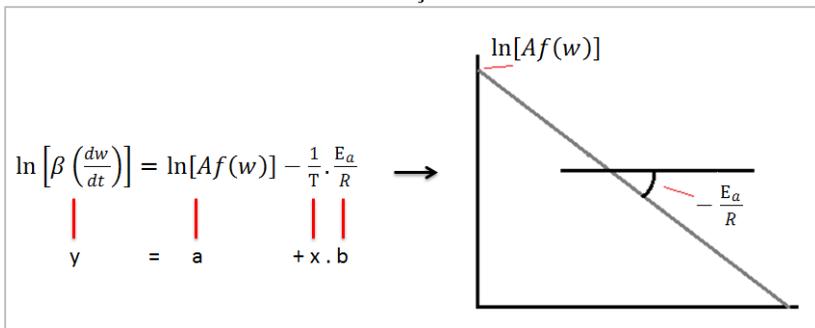
No caso do método de Friedman, os parâmetros cinéticos são obtidos por meio do método diferencial, e assim, a energia de ativação pode ser calculada sem o conhecimento da função $f(x)$.

A forma final para a equação de Friedman é a equação 44.

$$\ln \left[\beta \left(\frac{dw}{dt} \right) \right] = \ln [A f(w)] - \frac{E_a}{RT} \quad (44)$$

Na análise cinética, para uma mesma massa, tem-se uma série de temperaturas resultantes de diferentes curvas de termogravimetrias com diferentes taxas de aquecimento. A representação gráfica de $\ln \left[\beta \left(\frac{dw}{dt} \right) \right]$ versus $1/T$ para diferentes massas resulta numa linha reta, cuja inclinação é igual a $(-E_a/R)$, conforme ilustrado na figura 17.

Figura 17. Linearização do método de Friedman para obtenção da energia de ativação.

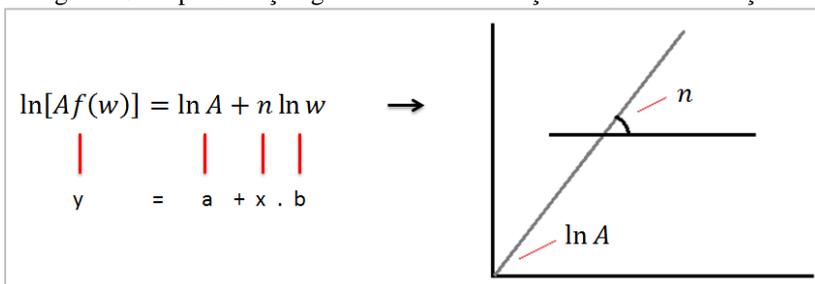


Uma vez que o valor de $\ln[Af(w)]$ foi definido no processo de linearização do método de Friedman, o valor de n pode ser obtido a partir da linearização da equação 45.

$$\ln[Af(w)] = \ln A + n \ln w \quad (45)$$

A figura 18 ilustra a linearização da equação 45.

Figura 18. Representação gráfica da determinação da ordem de reação.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através de análises laboratoriais a partir da pirita *in natura* e tratada termicamente.

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA PIRITA

Os resultados da análise de caracterização química da pirita são mostrados na tabela 02. Neste estudo, para fins de pesquisa, será apresentada uma análise química resultante de estudo semelhante com o mesmo material.

Tabela 02. Análise química da pirita estudada.

<i>Elementoquímico</i>	<i>Teor (% em massa)</i>	<i>Técnicaanalítica</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

Fonte: Peterson (2008).

Os resultados indicam que as principais impurezas encontradas na amostra consistem em silício e alumínio, uma vez que o material de interesse é a pirita (FeS_2). Também pode ser observada a presença de uma quantidade significativa de chumbo, equivalente a 0,10 % (1000 mg/kg).

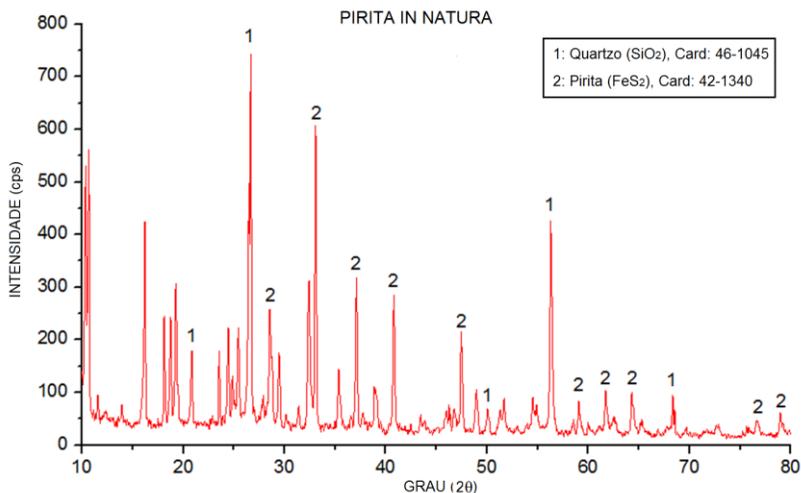
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA PIRITA

4.2.1. Análise por difração de raios-X

A pirita foi tratada termicamente com o objetivo de avaliar a temperatura ideal na qual a liberação do enxofre contido na amostra ocorre de maneira mais efetiva. Para tanto, amostras de pirita foram tratadas nas temperaturas de 550, 580, 600, 680 e 700°C. A seguir serão apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras tratadas conforme o descrito, sendo comparadas à amostra de pirita in natura.

A figura 17 apresenta a difração de raios – X da pirita *in natura*.

Figura 19. Difratometria de raios – X da pirita “In Natura”



Pode-se notar a presença de duas fases predominantes, a pirita e quartzo. Esta informação era esperada, uma vez que a pirita não havia sofrido nenhum tipo de reação. O quartzo identificado na amostra é considerado uma impureza. A análise mostrou um percentual de 85% de pirita.

As figuras 18, 19 e 20 apresentam as difrações de raios-X da pirita tratada termicamente à 550, 580 e 600°C, respectivamente.

Figura 20. Difratomia de raios – X da pirita termicamente tratada a 550°C.

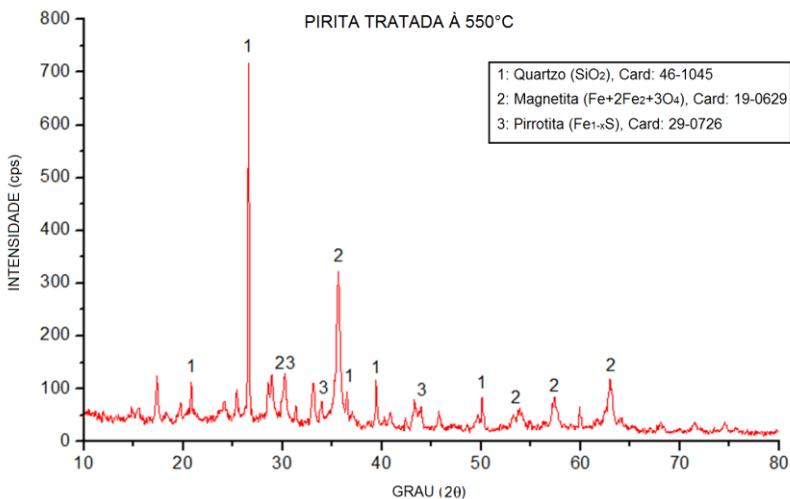


Figura 21. Difratomia de raios – X da pirita termicamente tratada a 580°C.

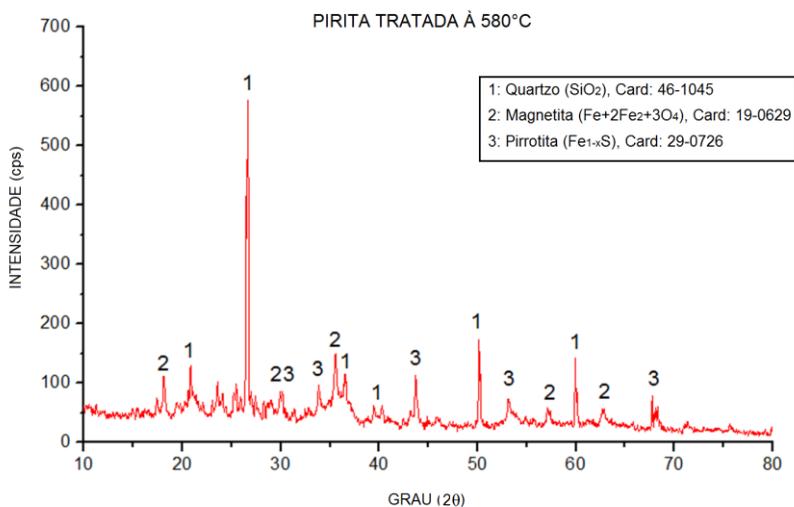
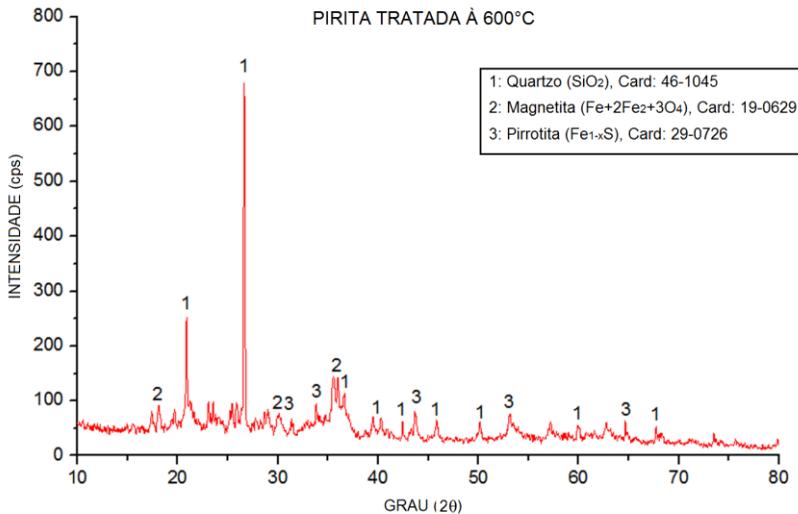


Figura 22. Difratometria de raios – X da pirita termicamente tratada a 600°C.



Conforme pode ser observado, foi identificada a presença de três fases distintas nas amostras tratadas, magnetita, pirrotita e quartzo. Apesar de as amostras terem sido tratadas em atmosfera inerte, a presença de oxigênio na amostra – seja na forma de óxidos, carbonatos ou umidade – favoreceu o processo de oxidação da pirita e pirrotita em magnetita. Essas informações indicam que o tratamento térmico proporcionou uma decomposição térmica da pirita para as temperaturas de 550, 580 e 600°C. Nestas amostras não foi detectada a presença de pirita, indicando a completa decomposição da mesma, estando de acordo com os dados encontrados na literatura.

As figuras 21 e 22 apresentam as difrações de raios-X para as amostras tratadas nas temperaturas de 680 e 700 °C.

Figura 23. Difratomia de raios – X da pirita termicamente tratada a 680°C.

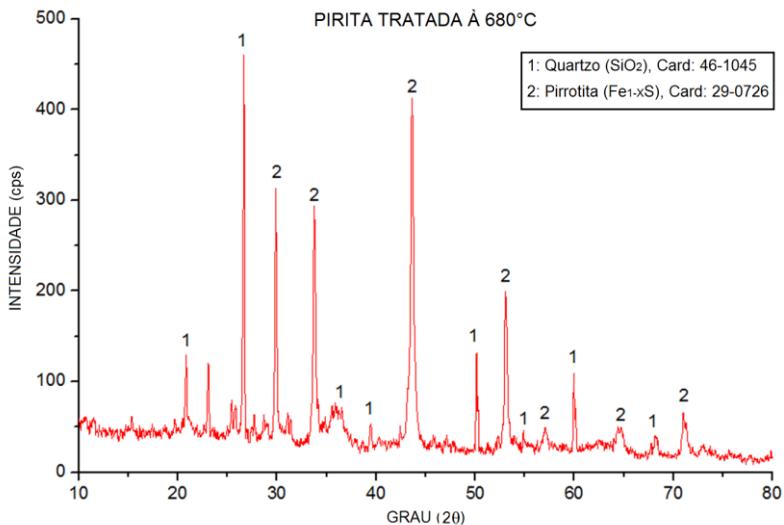
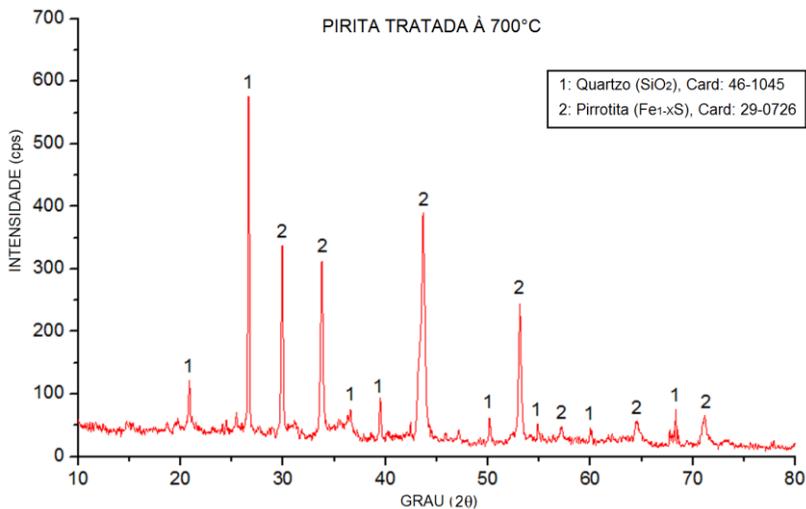


Figura 24. Difratomia de raios – X da pirita termicamente tratada a 700°C.



As amostras tratadas nas temperaturas mais elevadas – 680 e 700°C – apresentam em sua composição pirrotita, fase intermediária no

processo de decomposição da pirita, sem que seja observada a presença de magnetita. Isso porque durante o processo de decomposição térmica, quando aquecida a temperaturas em torno de 600°C , a pirita pode ser diretamente oxidada, resultando em magnetita que, como consequência da atmosfera escassa em oxigênio, irá reagir com a pirita ou com vapor de enxofre, formando pirrotita. (Li e Zhang, 2005). De acordo com Li e Zhang, o aumento de temperatura não reduz a formação de magnetita, mas favorece sua conversão em pirrotita.

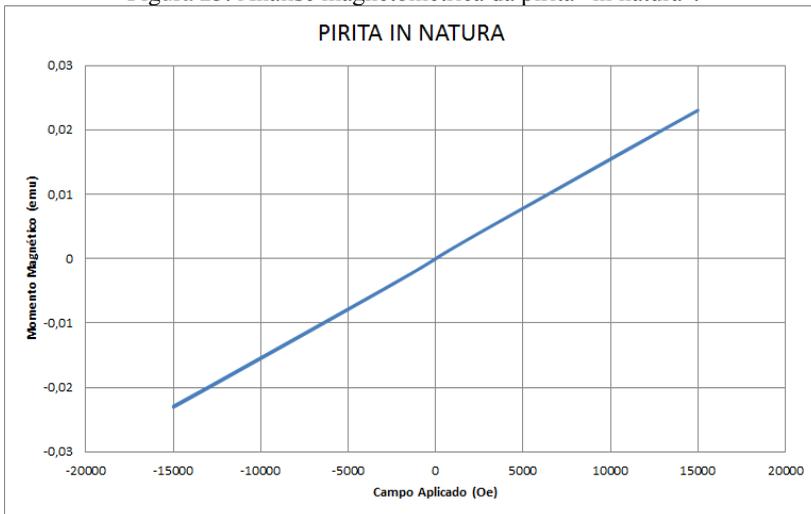
4.2.2 Análise Magnetométrica

Neste estudo, a análise magnetométrica foi aplicada como método de estudo das fases formadas a partir da decomposição da pirita, visando corroborar os dados obtidos nas demais análises.

Os resultados da análise magnetométrica mostram uma mudança no comportamento magnético para as diferentes temperaturas de tratamento térmico aplicadas.

A figura 23 mostra a análise magnetométrica para a amostra de pirita em sua forma natural, sem a aplicação de tratamento térmico.

Figura 25. Análise magnetométrica da pirita “in natura”.



A pirita “*in natura*” não apresenta mudanças significativas em suas propriedades magnéticas. Para um campo magnético externo de

1600 Oe sua magnetização se mostrou muito baixa, na ordem de 0,0022 emu, não apresentando sinais de ferromagnetismo. Tais resultados estão de acordo com aqueles obtidos via DRX, onde não foi identificada a presença de fases magnéticas. As fases identificadas no DRX foram quartzo e pirita, as quais não apresentam magnetismo, de acordo com a literatura.

As figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados para as análises magnetométricas das amostras tratadas termicamente a 550, 580 e 600°C respectivamente.

Figura 26. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 550°C.

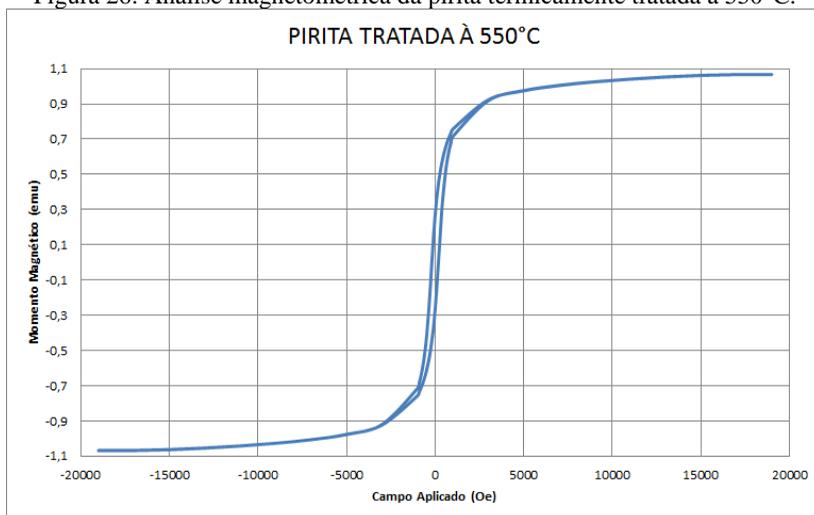


Figura 27. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 580°C.

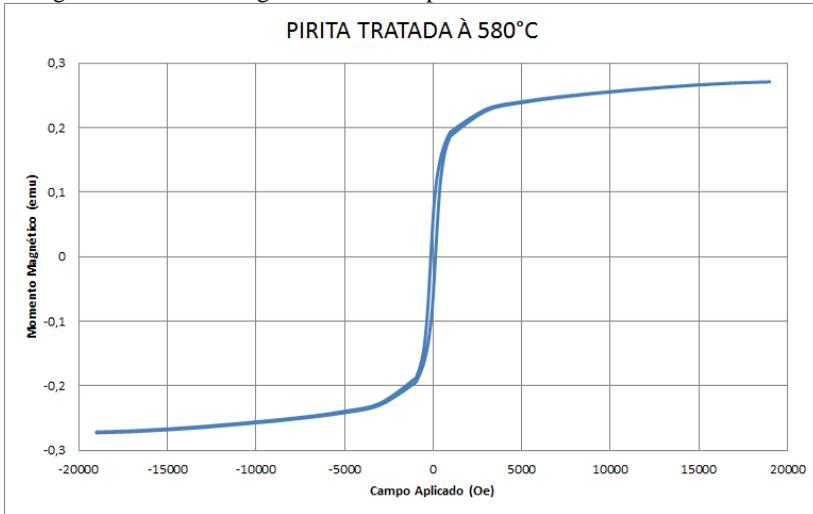
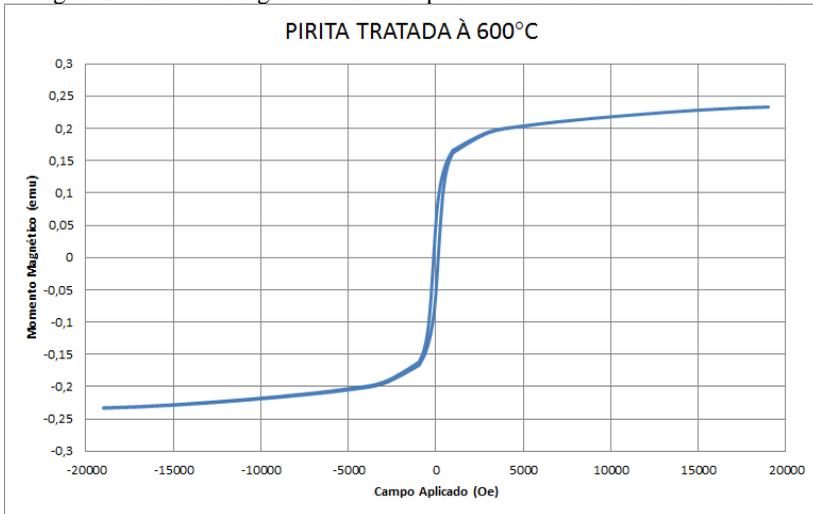


Figura 28. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 600°C.



Os resultados das análises magnetométricas para as temperaturas de tratamento térmico de 550, 580 e 600°C indicam a presença de fases ferromagnéticas nas amostras. As fases identificadas via DRX para essas amostras foram magnetita e pirrotita que, de acordo com a literatura, são fases ferromagnéticas. Na magnetita, as ligações entre os íons de ferro se fazem através dos íons de oxigênio, ocorrendo em vários ângulos. O

arranjo desses íons, bem como seus ângulos, define o caráter ferromagnético da magnetita. Já na pirrotita, o ferromagnetismo observado surge da deficiência de Fe^{2+} devido a vacâncias na rede cristalina. (Dagrella, 2009)

Ao analisar o gráfico resultante das análises magnetométricas pode-se observar a presença de histerese. Tal comportamento é um indicativo da presença de fase ferromagnética. O campo remanente das amostras foi de aproximadamente 0,075 emu, com limite de saturação magnética de 0,0275 emu para um campo externo aplicado equivalente a 1500 Oe. A saturação magnética é o estado no qual todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção. Estas informações são fortes indícios de que as fases ferromagnéticas presentes na amostra estão alinhadas na mesma direção do campo magnético aplicado.

As figuras 27 e 28 apresentam as análises magnetométricas para as amostras de pirita tratadas termicamente a 680 e 700°C, respectivamente.

Figura 29. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 680°C.

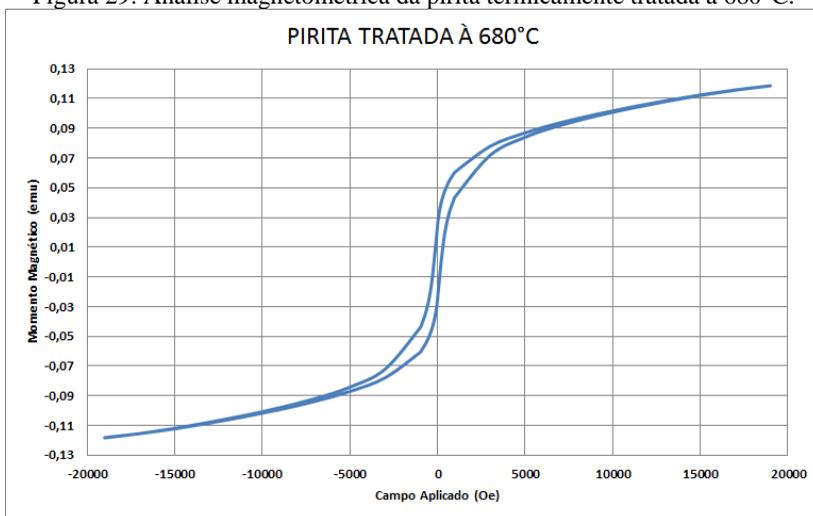
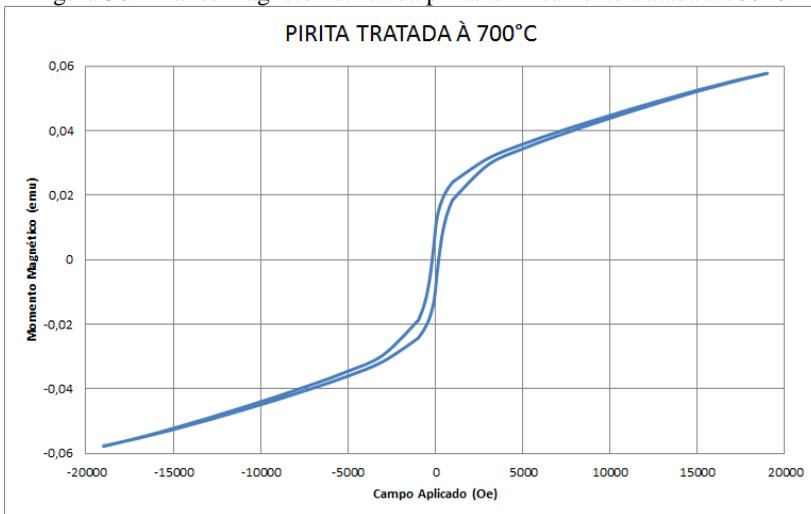


Figura 30. Análise magnetométrica da pirita termicamente tratada a 700°C.



As figuras 27 e 28 mostram as propriedades magnéticas da pirita tratada termicamente em temperaturas superiores a 600°C. Assim como para as amostras discutidas anteriormente, os resultados indicam a presença de fases ferromagnéticas, porém com diferenças significativas. Para estas amostras não ocorreu a saturação na magnetização para campos magnéticos externos até 1800 Oe com magnetização remanente de 0,12 emu. Ao compararmos com os dados obtidos para as amostras tratadas em temperaturas inferiores a 600°C, os resultados indicam a presença de uma menor concentração de fases ferromagnéticas.

Nas análises de DRX das amostras tratadas a 680 e 700°C foi identificada a presença de pirrotita com maior número de contagens da intensidade dos picos. Não foi detectada a presença de magnetita para estas amostras. O tratamento térmico proporcionou a formação de fases ferromagnéticas para todas as temperaturas. Entretanto, a partir de 600°C se observou uma mudança significativa no comportamento magnético das amostras de pirita, sem que o limite de saturação magnético tenha sido atingido.

O fato de o limite de saturação não ter sido atingido para o campo externo aplicado nas amostras tratadas a 680 e 700°C pode estar ligado à variação na atividade relativa dos materiais presentes na amostra. A tabela 03 apresenta os valores de atividade relativa para os compostos detectados via DRX nas amostras.

Tabela 03. Atratividade relativa dos produtos da decomposição da pirita.

Composto	Atratividade Relativa
Magnetita	48.000gauss
Pirrotita	2.490gauss
Pirita	0.022 gauss
Quartzo	-0,0005 gauss

Fonte: Luz et al. (2004)

Ao compararmos a atratividade relativa dos compostos detectados via DRX, observamos uma grande variação entre os valores de atratividade da magnetita e da pirrotita. Esta última apresenta atratividade relativa em torno de 24 vezes menor comparada à magnetita. Esse baixo valor de atratividade relativa da pirrotita poderia justificar o fato de o limite de saturação magnética não ter sido atingido para o campo aplicado às amostras tratadas nas temperaturas de 680 e 700°C.

4.2.3. Análise do Teor de Enxofre

A tabela 04 apresenta os dados obtidos através da determinação do teor de enxofre total das amostras.

Tabela 04. Teor de enxofre elementar.

Amostra	Teor de Enxofre
Pirita <i>in natura</i>	31,25%
Pirita tratada a 550°C	11,65%
Pirita tratada a 580°C	16,08%
Pirita tratada a 600°C	16,63%
Pirita tratada a 680°C	15,87%
Pirita tratada a 700°C	17,31%

Os resultados indicam uma redução significativa no teor de enxofre presente nas amostras submetidas ao tratamento térmico, quando comparadas à amostra *in natura*, como consequência da decomposição da pirita. Porém, o aumento da temperatura de tratamento acarretou na redução da liberação de enxofre presente na amostra. Conforme previamente discutido, durante o processo de decomposição, a magnetita pode reagir com a pirita ou com vapor de enxofre, originando pirrotita. Tal fato pode ser explicado devido a maior

estabilidade da pirrotita para temperaturas entre 560 e 700°C, quando comparada a magnetita. (Li e Zhang, 2005). Tais resultados estão de acordo com os dados obtidos na análise de DRX, na qual se observa a presença de pirrotita com o aumento da temperatura de tratamento.

A partir desses dados é possível estimar a quantidade de pirita (FeS_2) presente na amostra fazendo uso de cálculos estequiométricos. O percentual de enxofre presente em uma amostra de pirita pode ser determinado através da seguinte equação:

$$\%S = \frac{m_{S_2}}{m_{FeS_2}} \cdot 100 = \frac{64}{119,85} \cdot 100 = 53,40\% \quad (46)$$

O teor de enxofre obtido para a amostra estudada foi de 31,25%. Assim:

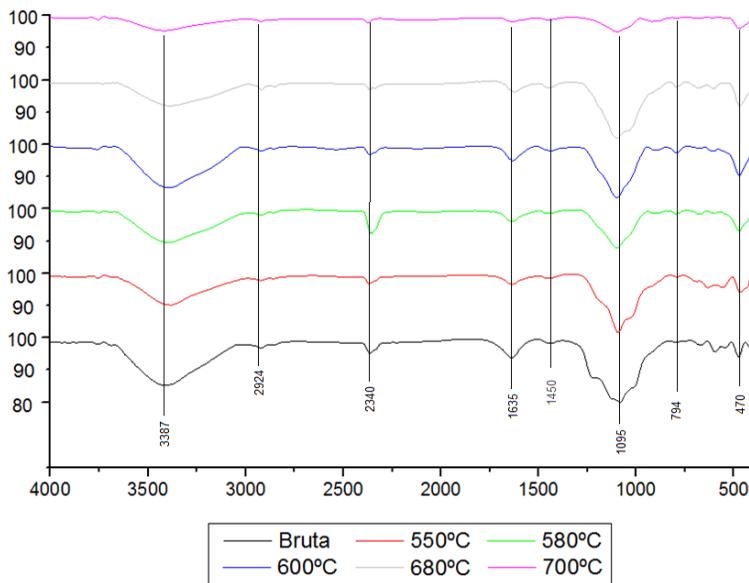
$$\%FeS_2 = \frac{\%S_{real}}{\%S_{teór}} \cdot 100 = \frac{31,25\%}{53,40\%} \cdot 100 = 58,52\% \quad (47)$$

O restante da amostra, conforme determinado via DRX, é composto predominantemente por material argiloso.

4.2.4. Análise de FTIR

A figura 29 mostra as espectrometrias por infravermelho (FTIR) para as amostras de pirita tratadas em diferentes temperaturas e da pirita *in natura*.

Figura 31. Espectrometrias das amostras de pirita in natura e tratadas em diferentes temperaturas



Segundo Dunnet al. (1992) o pico característico da pirita é observado na região de 422 cm^{-1} , representado na figura por um pico intenso na região de 410 cm^{-1} , presente em todas as amostras analisadas. Com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico das amostras, observa-se uma redução na intensidade do pico nessa região.

Evangelou (1995), afirma que a presença de um conjunto formado por três picos nas regiões de 1095 , 794 e 470 cm^{-1} são indício da presença de quartzo. Esse conjunto de picos foi identificado em todas as amostras analisadas, comprovando os dados obtidos através das análises de DRX.

Dunnet al. (1992) atribuiu aos picos observados na região de 624 e 662 cm^{-1} à presença do grupamento presente no sulfato férrico. Nas análises acima tais picos podem ser observados na amostra de pirita natural, na localizado na região de 663 cm^{-1} e na amostra de tratada a 550°C , na região de 630 cm^{-1} .

De acordo com Dunnet al. (1992), os picos localizados na região de 690 e 998 cm^{-1} foram relacionados a presença de sulfato ferroso; já Evangelou (1995) afirma que os picos na região de 600 , 611 e 680 cm^{-1} correspondem a presença de ânions compostos por enxofre e oxigênio,

como SO_4^{-2} , SO_3^{-2} e $S_2O_3^{-2}$. Tais picos foram identificados em todas as amostras. A amostra de pirita tratada em 550°C apresentou um pico na região de 649cm^{-1} , região de absorção característica do sulfato férrico. O espectro da amostra tratada a 580°C apresentou picos de absorção na região de 611cm^{-1} ; a amostra tratada a 600°C apresentou picos de absorção nas regiões de , 611 e 680cm^{-1} ; a amostra tratada a 680°C apresentou picos de absorção em 600 e 680cm^{-1} ; na amostra de pirita natural foi identificado o pico em 595cm^{-1} .

Os picos localizados nas regiões de absorção de 1450cm^{-1} e 1635cm^{-1} caracterizam a presença de carbonatos na amostra (Evangelou, 1995).

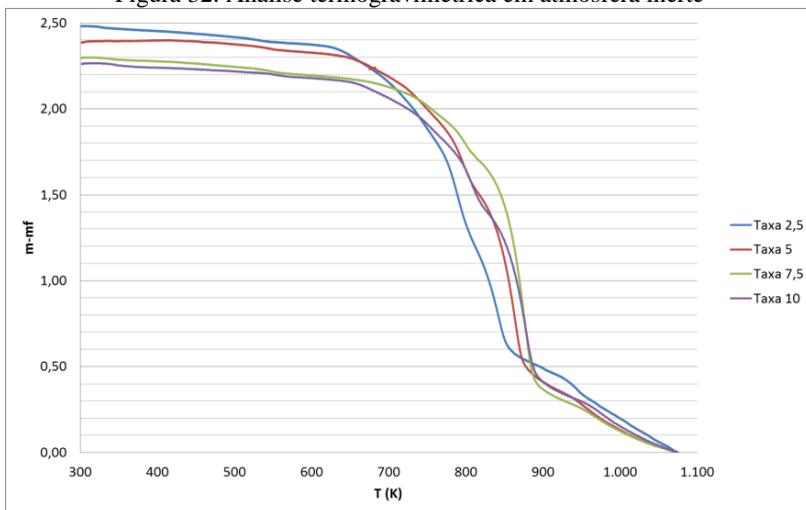
Ao comparar os espectros de infravermelho obtidos para as diferentes amostras, é possível observar a redução na magnitude dos sinais que caracterizam a presença de enxofre com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico das amostras. Tal fato se explica pela decomposição da pirita, com consequente liberação de enxofre contido nas amostras. Assim, a partir da técnica de FTIR é possível confirmar a redução do teor de enxofre nas amostras com o aumento da temperatura de tratamento.

4.2 Estudo cinético das reações de decomposição e oxidação da pirita

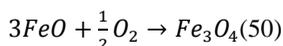
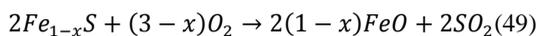
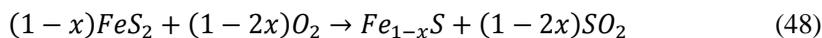
4.2.1. Atmosfera inerte

Para o estudo dos parâmetros cinéticos, a amostra de pirita foi submetida a análises termogravimétricas em diferentes taxas de aquecimento, 2,5, 5, 7,5 e 10 K/min. A figura 30 apresenta as curvas de TG obtidas sob atmosfera inerte (N_2).

Figura 32. Análise termogravimétrica em atmosfera inerte

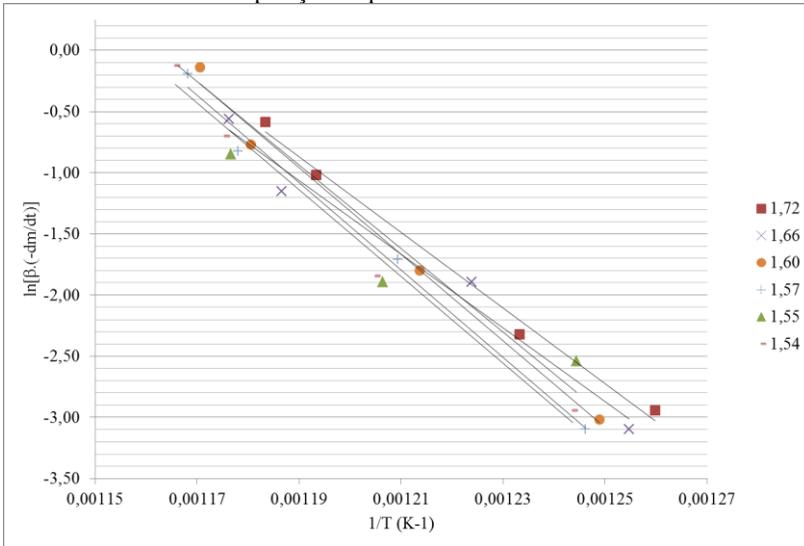


As curvas indicam um evento de perda de massa predominante, que teve início em aproximadamente 650K. Apesar de a termogravimetria ter sido realizada em atmosfera inerte, é possível que a pirita tenha reagido com o oxigênio presente nos demais compostos presentes na amostra, uma vez que a análise de DRX acusou a formação de magnetita para a decomposição térmica da pirita. Assim, as reações 48, 49 e 50 representam as possíveis reações durante a decomposição da amostra estudada. (Yani, 2010)



Uma série de valores de $m - m_f$ na região de perda de massa foi selecionada para o estudo, variando de 1,54 à 1,72 mg. A figura 31 apresenta as regressões lineares referentes ao método de Friedman.

Figura 33 Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global de decomposição da pirita em atmosfera inerte



A determinação da energia de ativação foi feita a partir de cálculos dos mínimos quadrados das retas. A tabela 05 apresenta as energias de ativação calculadas para as amostras tratadas em atmosfera inerte.

Tabela 05. Energia de ativação para atmosfera inerte.

$[m-m_f]$ (mg)	E_a (kJ/mol)
1,72	256,74
1,66	250,05
1,60	293,94
1,57	296,64
1,55	283,11
1,54	294,42
MÉDIA	279,15

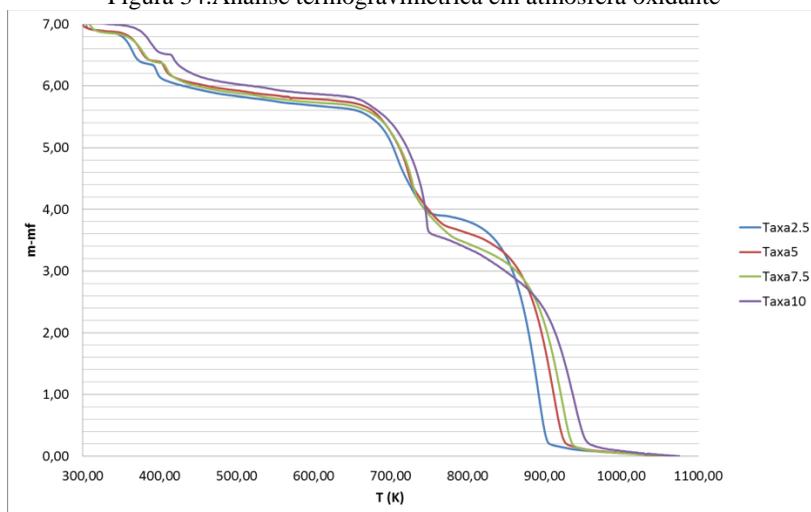
Os valores calculados para a energia de ativação da amostra apresentam-se similares aos valores relatados na literatura. Hong e Fegley (1998) afirmam que a energia de ativação envolvida no processo de decomposição da pirita é de 284,7 kJ/mol, enquanto Hu et al.(2002), determinaram um valor de 268,61 kJ/mol.

Conforme já discutido, alguns autores associam a magnitude da energia de ativação à etapa controladora do processo. De acordo com a classificação estabelecida por Fegley e Hong, valores em torno de 290 kJ/mol, caracterizam reações onde a decomposição da pirita é a etapa controladora.

4.2.2. Cinética das reações de decomposição e oxidação em atmosfera oxidante

A figura 32 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas sob atmosfera oxidante.

Figura 34. Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante



A curva apresenta duas regiões de perda de massa, o primeiro pico em torno de 650 K, referente a oxidação da pirita, representada pelas equações 48, 49 e 50; o segundo pico em torno de 770 K, relacionado a decomposição de sulfatos (Peterson, 2008). Foram selecionados valores de $m - m_f$ para as duas regiões. As figuras 33 e 34 apresentam as regressões lineares referentes ao método de Friedman para atmosfera oxidante.

Figura 35. Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global decomposição da pirita em ar sintético Reação 1

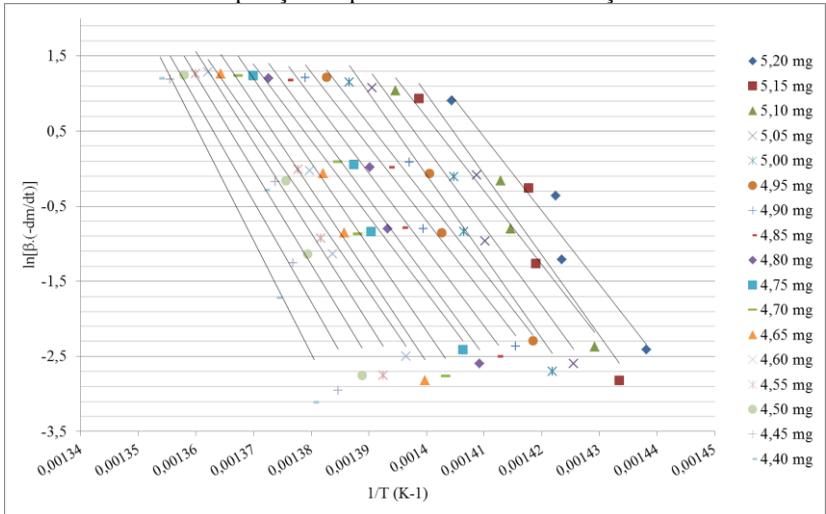
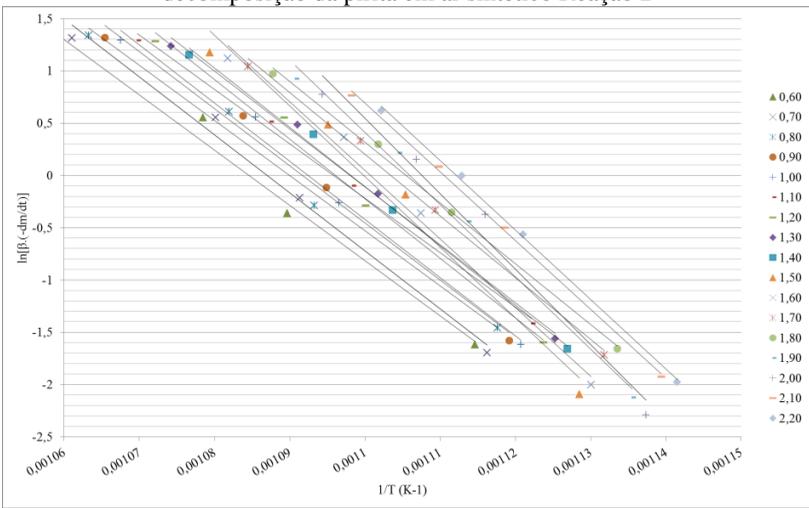


Figura 36. Método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global decomposição da pirita em ar sintético Reação 2

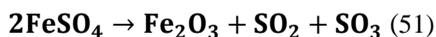


A tabela 06 apresenta as energias de ativação para as amostras tratadas em atmosfera oxidante, calculadas através de cálculos dos mínimos quadrados das retas.

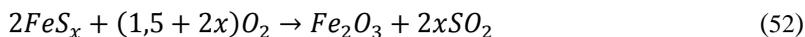
Tabela 06. Energia de ativação para atmosfera oxidante.

T=650 K		T =770 K	
m-m _f (mg)	Ea (kJ/mol)	m-m _f (mg)	Ea (kJ/mol)
5,20	818,94	0,60	439,50
5,15	891,39	0,70	461,67
5,10	815,58	0,80	438,85
5,05	871,25	0,90	454,55
5,00	905,40	1,00	464,10
4,95	820,90	1,10	433,01
4,90	821,63	1,20	474,01
4,85	846,04	1,30	461,03
4,80	865,94	1,40	471,34
4,75	841,58	1,50	561,37
4,70	931,58	1,60	545,02
4,65	953,55	1,70	490,97
4,60	924,47	1,80	483,16
4,55	1001,65	1,90	574,62
4,50	1048,14	2,00	600,45
4,45	1115,07	2,10	547,31
4,40	1250,18	2,20	553,79
MÉDIA	924,90	MÉDIA	451,68

Para a amostra tratada em atmosfera oxidante, o valor obtido para a energia de ativação da segunda perda de massa, que ocorreu em torno de 770 K, se mostrou semelhante a dados apresentados na literatura. Živković et al. (1996) obtiveram valores de 482 kJ/mol, atribuindo tal valor a seguinte reação:



No que diz respeito a perda de massa observada em torno de 650 K, não foram encontrados na literatura dados semelhantes ao obtido através do método de Friedman. Por esse motivo, a energia de ativação teórica foi determinada utilizando as equações empíricas. O valor teórico obtido para a reação de decomposição da pirrotita foi de aproximadamente 1000 kJ/mol, e se refere a seguinte reação:



Ao aplicar a metodologia para obtenção dos demais parâmetros cinéticos – ordem de reação e fator pré-exponencial - os valores obtidos apresentaram certa inconsistência. No que se refere a determinação da ordem de reação, os valores obtidos apresentaram uma alta variação, resultando desde valores negativos até valores em torno de 5 vezes aos dados relatados na literatura. Essa flutuação nos valores da ordem de reação impossibilitou a determinação do fator pré-exponencial, já que seu cálculo depende diretamente da ordem de reação. Assim, para o presente estudo, este método somente se mostrou adequado para a determinação da energia de ativação das reações da pirita.

5. CONCLUSÕES

• A análise magnetométrica apontou um aumento na magnetização das amostras com a aplicação do tratamento térmico. Tal comportamento pode ser explicado pelo surgimento de fases ferromagnéticas, como a magnetita para temperaturas intermediárias de tratamento.

• O método de Friedman se mostrou satisfatório no estudo da energia de ativação das reações, uma vez que os valores de energia de ativação obtidos se assemelham aos dados relatados na literatura.

• Para a reação realizada em atmosfera inerte, a energia de ativação calculada foi de 279,51 kJ/mol, que de acordo com dados da literatura, sugerem que a reação de decomposição da pirita está sendo controlada pela reação química.

• A reação em atmosfera oxidante, apresentou dois eventos de perda de massa. Para o primeiro evento, associado a oxidação da pirita, a energia de ativação obtida foi de 924,90 kJ/mol. O segundo evento, associado a decomposição de sulfatos, apresentou uma energia de ativação de 451,68 kJ/mol.

• Em se tratando do cálculo dos demais parâmetros cinéticos, o método mostrou-se ineficiente. Os valores obtidos para a ordem de reação e o fator pré-exponencial apresentaram inconsistências, variando desde números negativos até valores em torno de 5 vezes maiores aos dados relatados na literatura.

SUGESTÕES

- Para trabalhos futuros, sugere-se a aplicação de outros métodos isoconversionais, como o método de Kissinger, para a determinação dos demais parâmetros cinéticos.

- Sugere-se também o desenvolvimento de estudos a respeito das propriedades magnéticas do rejeito piritoso, visando avaliar a possibilidade de sua utilização como precursor de materiais magnéticos.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, C.M.V.B., GIANNETTI, B.F. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 6, n. 2, p. 111-118, 2002.
2. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, 153 p., 2002.
3. BARTON, P.B. Thermochemical study of the system Fe-As-S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 33, p. 841-857, 1969.
4. BELZILE, N., MAKI, S., CHE, Y., GOLDSACK, D. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. *The Science of the Total Environment*, v. 196, p. 177-196, 1997.
5. BHARGAVA, S.K., GARG, A., SUBASINGHE, N.D., In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite, *Fuel*, v. 88 p. 988–993, 2009.
6. BOYABAT, N., OZER, A.K., BAYRAKÇEKEN, S., GÜLABOĞ, M.S. Thermal decomposition of pyrite in nitrogen atmosphere. *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 179–188, 2003.
7. CHANDRA, A.P., GERSON, A.R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching. *Surface Science Reports*, v. 65, p. 293-315, 2010.
8. CLEYLE, P.J., CALEY, W.F., STEWART, I., WHITEWAY, S.G. Decomposition of pyrite and trapping of sulphur in a coal matrix during pyrolysis of coal. *Fuel*, v. 63, 1579-1582, 1984.
9. COATS, A.W., BRIGHT, N.F.H. The kinetics of the thermal decomposition of pyrite. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 44, p. 1191-1195, 1966.
10. D'AGRELLA FILHO, M.S. *Minerais magnéticos*. 26 f. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

11. DARKEN, L. S.; GURRY, R. W. The System Iron Oxygen II: Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, p. 798-816, 1946.
12. DUNN, J.G., DE, G.C., O'CONNOR, B.H. The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite. Part 1. Oxidation of particles less than 45 μm in size. *Thermochimica Acta*, v. 145, p. 115-130, 1989.
13. DUNN, J.G., DE, G.C., O'CONNOR, B.H. The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite. Part 2. Oxidation of particles of size 90–125 μm . *Thermochimica Acta*, v. 155, p. 135-149, 1989.
14. 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.
15. 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.
16. FEGLEY, B., LODDERS, K., TREIMAN, A.H., KLINGELHÖFER, G. The rate of pyrite decomposition on the surface of Venus. *Icarus*, v. 115, p. 119-189, 1995.
17. FLANN, R.C., LURKASGEWSKI, G.M., The oxidation of pyrite on ores and concentrates. *Australian Institute of Mining and Metallurgy*, Regional Meeting, Tennant Creek, Australia, 1970.
18. FORNASIERO, D., EIJT, V., RALSTON, J. An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces*, v. 62, p. 63-73, 1992.
19. FRIEDMAN, H. L., Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry, *J. Polym. Sci. Part C – Polym. Symp.*, v. 183, 1964.

20. GIANNETTI, B.F., BONILLA, S.H., ZINOLA, C.F., RABÓCZKAY, T. A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses. *Hydrometallurgy*, v. 60, p. 41-53, 2001.
21. GORNOSTAYEV, S., HÄRKKI, J., KERKKONEN, O. Transformations of pyrite during formation of metallurgical coke. *Fuel*, v. 88, p.2032-2036, 2009.
22. GROVES, S.J., WILLIAMSON, J., SANYAL, A. Decomposition of pyrite during pulverized coal combustion. *Fuel*, v. 66, p. 461-466, 1987.
23. GUIMARÃES, L. *Estudo da especiação química do Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio aquoso a partir de cálculos DFT*: implicações para o mecanismo de oxidação da pirita. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
24. Gurvich, LV, Veyts IV, Alcock CB. **Thermodynamic properties of individual substances**. Part 2, vol. 1, 4th ed. New York: Hemisphere; 1989.
25. HANSEN, J.P., JENSEN, L.S. WEDEL, S., JOHANSEN, K.D. Decomposition and oxidation of pyrite in a fixed bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 19, p. 4290-4295, 2003.
26. HOARE, I.C., HURST, H.J., STUART, W.I., WHITE, T.J. Thermal decomposition of pyrite. Kinetic analysis of thermogravimetric data by predictor-corrector numerical methods. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 84, n. 9, p. 3071-3077, 1988.
27. HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. The kinetics of the pyrite by ferric ions and dissolved oxygen an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 2, p. 263-274, 2000.
28. HONG, Y., FEGLEY, B. The sulfur vapor pressure over pyrite on the surface of Venus. *Planetary and Space Science*, v. 46. n. 617, p. 683-690, 1998.

29. HU, G., JOHANSEN, K.D., WEDEL, S., HANSEN, J.P. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, p. 295-314, 2006.
30. HU, H., CHEN, Q., YIN, Z., ZHANG, P. Thermal behaviors of mechanically activated pyrites by thermogravimetry (TG). *ThermochimicaActa*, v. 398, p. 233–240, 2003.
31. HUFFMAN, G.P., HUGGINS, F.E., LEVASSEUR, A.A. Investigation of the transformations of pyrite in a drop-tube furnace. *Fuel*, v. 68, p. 485-490, 1989.
32. KULLERUD, G., YODER, S. Pyrite stability relations in the Fe-S system. *Economic Geology*, v. 54, n. 4, p. 533-572, 1959.
33. LAMBERT, J.M., SIMKOVICH, G., WALKER, P.L., The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation. *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 29B, p. 385-396, 1998.
34. LEVENSPIEL, O. Chemical Engineering Reaction. 3. ed. John Wiley & Sons, 1999, 684 p.
35. LI, H., ZHANG, S. Detection of mineralogical changes in pyrite using measurements of temperature-dependence susceptibilities. *Chinese Journal of Geophysics*, v. 48, n. 6, p. 1454-1461, 2005.
36. LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de minérios. 4 ed. Centro de Tecnologia Mineral, 2004, 837 p.
37. MCLENNAN, A.R., BRYANT, G.W., STANMORE, B.R., WALL, T.F. Ash formation mechanisms during pf combustion in reducing condition. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 150-159 2000.
38. MONTEIRO, J.L.F. *Decomposição térmica da pirita em leito fluidizado*. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1980.
39. 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.

40. NAKAMURA, H., SATO, S., HARA, Y. The oxidation of pyrite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 37, p 253-263, 1994.

41. NESBITT, H.W., BANCROFT, G.M., PRATT, A.R., SCAINI, M.J. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, v. 83, p. 1067–1076, 1998.

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

43. NISHIHARA, K., KONDO, Y. Studies on the Oxidation of Pyrite – Part 1: Thermal Decomposition of Pyrite. *Memoirs of the Faculty of Engineering*, p. 285-299, 1959.

44. PELOVSKI, Y., PETKOVA, V. Investigation on thermal decomposition of pyrite: part I. *Journal of Thermal Analysis*, v. 56, n. 1, p. 95-99, 1999.

45. PERRY, H.R.; GREEN; D.W.; Perry's Chemical engineers' handbook, 7th.Edition, McGraw-Hill, 1999.

46. PETERSON, M. *Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável*. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

47. PRASAD, A., SINGRU, R.M., BISWAS, A.K. Study of the roasting of pyrite minerals by Mössbauer spectroscopy. *Physica Status Solidi (a)*, v. 87, p. 267-271, 1985.

48. SANTOS, K.G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro**: fluidodinâmica e cinética doprocesso. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

49. SCHWAB, G.B., PHILINIS, J. Reactions of Iron Pyrite: Its thermal decomposition, reduction by hydrogen and air oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 2588-2596, 1947.
50. SILVA, L.F., OLIVEIRA, M.L.S., BOIT, K.M. Oxidação de sulfetos via reação de Fenton: método para avaliação de impactos ao ambiente e à saúde.
51. SRINIVASACHAR, S., BONI, A.A.A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment. *Fuel*, v. 68, p. 829-836, 1989.
52. TAO, D., CHEN, S., PAREKH, B.K., HEPWORTH, M.T. An investigation of a thermochemical process for conversion of gypsum and pyrite wastes into useful products. *Advances in Environmental Research*, v. 5, p. 277-284, 2001.
53. TEIXEIRA, P.C., Enxofre. *Balanco Mineral Brasileiro 2001*, 18 p., 2001.
54. TEN BRINK, H.M., EENKHOORN, S., HAMBURG, G.A fundamental investigation of the flame kinetics of coal pyrite. *Fuel*, v. 75, n. 8, p. 945-951, 1996.
55. THORPE, A.N., SENFTLE, F.E., ALEXANDER, C.C., DULONG, F.T. Oxidation of pyrite in coal to magnetite. *Fuel*, v. 63, p. 662-668, 1984.
56. THORPE, A.N., SENFTLE, F.E., ALEXANDER, C.C. Oxidation of pyrite in an anoxic atmosphere. *Fuel*, v. 66, p. 147-153, 1987.
57. TOULMIN, P., BARTON, P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28, p. 641-671, 1964.
58. TRUCHE, L., BERGER, G., DESTRIGNEVILLE, C., GUILLAUME, D., GIFFAUT, E. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 °C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 2894-2914, 2010.

59. UNDIZEWA, V.S., TSCHUFAROW, G.I. Kinetics of dissociation of pyrites. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 14, p. 3-10, 1941.
60. WANG, T., ZHANG, H., LIU, Q., YANG, H. Experimental Studies on Phase Transformation during Pyrite Concentrate Oxidation under Circulating Fluidized Bed (CFB) Roasting Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 14168-14174, 2011.
61. YAN, J., XU, L., YANG, J. A study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 229-234, 2008.
62. YANI, S., ZHANG, D. An experimental study into pyrite transformation during pyrolysis. *Fuel*, v. 89, p. 1700-1708, 2010.
63. ŽIVKOVIĆ, Ž.D., MITEVSKA, N., SAVOVIĆ, V. Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process. *Thermochimica Acta*, v. 282/283, p. 121-130, 1996.