



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIAS E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Adilson Américo

**Estudo de rota de beneficiamento do resíduo do carvão mineral rico em pirita
para possíveis aplicações tecnológicas**

Araranguá

2022

Adilson Américo

**Estudo de rota de beneficiamento do resíduo do carvão mineral rico em pirita
para possíveis aplicações tecnológicas.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Coorientador: Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.

Araranguá

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Américo, Adilson

Estudo de rota de beneficiamento do resíduo do carvão mineral rico em pirita para possíveis aplicações tecnológicas / Adilson Américo ; orientador, Tiago Elias Allievi Frizon, coorientador, Luiz Fernando Belchior Ribeiro, 2022.
96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2022.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Pirita. 3. Dissulfeto de ferro. 4. Enriquecimento do resíduo piritoso. 5. Valorização do mineral pirita. I. Allievi Frizon, Tiago Elias. II. Belchior Ribeiro, Luiz Fernando. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Adilson Américo

**Estudo de rota de beneficiamento do resíduo do carvão mineral rico
em pirita para possíveis aplicações tecnológicas**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cláudio Michel Poffo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luciano Lopes Pfitscher, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão
que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Energia e
Sustentabilidade.

Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Orientador(a)

Prof. Luiz Fernando Belchior, Dr.
Coorientador

Araranguá, 2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força de vontade para me manter aceso na busca pelo aprendizado.

À minha mãe, por guiar meus passos sempre e ter sido minha referência humana, mesmo hoje junto a Deus, orientando essa caminhada.

À minha família pelo apoio incondicional, em especial à minha esposa Clarissa, que segurou todas as “barras” com atenção irrestrita, sempre participando, incentivando e desejando o sucesso.

Ao meu orientador, Professor Doutor Tiago Elias Allievi Frizon, que não mediu esforços para possibilitar este estudo. Por seu trato fino diante dos obstáculos e desafios, seu empenho, constante entusiasmo, ensinamento e experiência antes e durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao coorientador deste estudo, Professor Doutor Luiz Fernando Belchior Ribeiro, pela atenção especial dada à pesquisa, colaboração técnica, discussão de resultados analíticos, dedicação ao engrandecimento do estudo.

Ao Diretor do Campus UFSC Araranguá, Professor Doutor Eugênio Simão, pela colaboração e permissão de horários diferenciados necessários à participação no Programa de Pós-graduação em Energia e Sustentabilidade – PPGES.

Aos professores do PPGES, em especial ao corpo docente da Coordenação especial em Física, Química e Matemática por toda a paciência e todo conhecimento transmitido na jornada.

Aos colegas estudantes do PPGES pela habilidade, insistência nas discussões e construção dos conceitos, exemplificações, contribuição direta na melhoria acadêmica e profissional.

Aos membros do Laboratório de Materiais Avançados - UFSC pelo apoio analítico e utilização dos recursos e equipamentos.

Aos pesquisadores e servidores do Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Duráveis - UFSC e Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas – LINDEN/UFSC por todas as análises instrumentais bem como apoio na caracterização.

E a todos que de diferentes e maneiras próprias contribuíram para a conclusão deste estudo.

RESUMO

No cenário socioambiental atual percebe-se um aumento da preocupação com o meio ambiente quanto à utilização dos recursos naturais e, ainda, na importância da reutilização dos produtos e subprodutos derivados desses recursos. Um melhor aproveitamento dos resíduos como “produto valorizado” pode reintroduzir no sistema produtivo parte da energia que seria descartada. Além disso, a sustentabilidade de toda uma cadeia de produção de um combustível com grande valor energético requer soluções práticas, inovadoras e de aplicação duradoura. O mineral pirita, tratado como um subproduto da extração do carvão mineral no Sul do Brasil, carece de soluções que maximizem estas características. O presente trabalho propõe uma rota de purificação de rejeitos da extração do carvão com objetivo de apontar alternativas para recuperação dos minerais residuários dessa atividade, os quais se estabeleceram ao longo dos anos como um grande passivo ambiental. Nesse estudo estão compilados diferentes trabalhos publicados nos últimos anos acerca da utilização do dissulfeto de ferro, tanto o obtido por síntese laboratorial quanto a partir do mineral *in natura*, objetivando a aplicação prática das características químicas do material. Experimentalmente, foram aplicadas as operações de purificação das amostras de material residuário por separação densimétrica em bromofórmio e elutriação aquosa, lixiviação em água quente e solvatação a frio com acetona e outros solventes orgânicos. As amostras beneficiadas foram caracterizadas por MEV-EDS, DRX, FTIR e FRX com determinação da composição estequiométrica em termos de FeS_2 . Os resultados foram comparados aos do resíduo *in natura* e aos de outros estudos, resultando em excelente acréscimo de FeS_2 . O grau de pureza alcançado de 79% de dissulfeto de ferro no material residuário proporciona a alternativa de sua utilização como fonte deste importante minério, em matérias-primas da indústria química, como semicondutor ou em outras aplicações tecnológicas, auxiliando na sustentabilidade do carvão energético.

Palavras-chave: Pirita. Dissulfeto de ferro. Semicondutividade do FeS_2 , Enriquecimento do resíduo piritoso. Valorização do mineral pirita.

ABSTRACT

In the current socioenvironmental scenario, there is an increased environmental concern regarding the use of natural resources and, also, the importance of reuse of products and by-products derived from these resources. A better use of waste as an “added value product” can reintroduce part of the energy that would otherwise be discarded back into the production system. Furthermore, the sustainability of an entire chain of use such a fuel with high energy value requires practical, innovative solutions with lasting application. The pyrite mineral, taken as a by-product of coal extraction in southern Brazil, asks solutions with the above mentioned desirable characteristics. The present work proposes a route for the purification of tailings from coal extraction in order to point out alternatives for the recovery of residual minerals from this activity, which have established themselves over the years as a major environmental liability. This study compiles different works published in recent years about the use of iron disulfide, both obtained by laboratory synthesis and from the mineral in natura, aiming at the practical application of the chemical characteristics of the material. Experimentally, the purification operations of the residual material samples were performed by densimetric separation in bromoform and aqueous elutriation, leaching in hot water and cold solvation with acetone and other organic solvents. The processed samples were characterized by XRD, FTIR and XRF with determination of the stoichiometric composition in terms of FeS₂. The results were compared to the in natura residue and to other studies, resulting in an excellent increase in FeS₂. The degree of purity achieved of 79% of iron disulfide in the waste material provides an alternative for its use as a source of this important ore, in raw materials for the chemical industry, as a semiconductor or in other technological applications, helping to sustain energy coal.

Keywords: Pyrite. Iron disulphide applications. FeS₂ semiconductivity. Pyrite residue enrichment. Valorization of pyrite mineral.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Matrizes energéticas mundial e brasileira 2021	19
Figura 2.2 – Matriz elétrica brasileira	20
Figura 2.3 – Evolução e projeção de consumo de energia primária mundial	22
Figura 2.4 – Depósitos de resíduos piritosos da mineração de carvão	25
Figura 2.5 – Fenômeno da drenagem ácida de minas - DAM	27
Figura 2.6 – Representação esquemática dos influenciadores da DAM	28
Figura 2.7 – Balanço quantitativo de extração de carvão e resíduos	30
Figura 2.8 a – Características da pirita do carvão <i>in natura</i>	32
Figura 2.8 b – Empilhamento da pirita residuária nos depósitos locais	32
Figura 2.9 – Estruturas morfológicas predominantes na pirita	34
Figura 2.10 – Estudos de revisão com aplicações inovadoras de FeS ₂	36
Figura 2.11 – Estudos de revisão com aplicações da pirita residuária em SC	37
Figura 2.12 – Micrografias de estudo em materiais residuários	46
Figura 2.13 – Difrátogramas de estudo em quartzo e pirita	48
Figura 2.14 – Espectro padrão FTIR para silicatos	50
Figura 3.1 – Resumo do fluxograma experimental por etapas	52
Figura 3.2 a– Funil de decantação com suspensão de bromofórmio e resíduo utilizado no estudo	55
Figura 3.2 b– Funil de decantação com separação do material mais denso que o bromofórmio	55
Figura 3.3 – Exemplos de regimes de elutriação	56
Figura 3.3 – Elutriador do trabalho experimental	57
Figura 4.1 – Gráfico FTIR do resíduo piritoso <i>in natura</i>	62
Figura 4.2 – Gráfico DRX do resíduo <i>in natura</i>	63
Figura 4.3 – Resultados MEV-EDS do resíduo <i>in natura</i>	64
Figura 4.4 – Aspectos de solubilidade do resíduo piritoso em solventes diferentes descritos	68
Figura 4.5 – Gráfico FTIR das amostras lixiviadas com diferentes solventes: Acetona, Água, DMF, THF e Clorofórmio	69
Figura 4.6 – Gráfico FTIR do resíduo separado com bromofórmio	71
Figura 4.7 – Gráfico DRX do material separado com bromofórmio	72

Figura 4.8 – Resultados MEV-EDS do material separado com bromofórmio	73
Figura 4.9 – Gráfico FTIR da amostra bruta separada por elutriação aquosa	76
Figura 4.10 – Gráfico DRX da amostra bruta separada por elutriação aquosa	77
Figura 4.11 – Gráfico comparativo estequiométrico da purificação do resíduo em termos de FeS ₂	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características principais do mineral pirita	33
Tabela 3.1 – Equipamentos empregados no procedimento experimental.....	58
Tabela 3.2 – Reagentes utilizados no procedimento experimental	59
Tabela 4.1 – Análise elementar FRX da amostra de resíduo <i>in natura</i>	65
Tabela 4.2 – Análise elementar FRX do resíduo separado por bromofórmio.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – Brasil.
- ABCM – Associação Brasileira de Carvão Mineral.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica - Brasil
- ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais – EUA.
- ATG – Análise Termogravimétrica.
- ACS – Sociedade Americana de Química – EUA.
- BEN – Balanço Energético Nacional – Brasil.
- CHNO – Análise elementar: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio.
- CTS – Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde de Araranguá.
- DAM – Drenagem ácida de minas.
- DMF – N,N,Dimetil-Formamida
- DMSO – Dimetil-sulfóxido.
- DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral - Brasil
- DRX – Difractometria de Raios-X.
- DSD – Download de Diagramas Científicos.
- DTG – Análise Diferencial Termogravimétrica.
- EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Brasil.
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética - Brasil
- FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação.
- FQM – Coordenadoria Especial de Física, Química e Matemática.
- FRX – Fluorescência de Raios X.
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.
- GC – Cromatografia Gasosa.
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance.
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standart. Padrões de difração DRX em sólidos
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- IEA – International Energy Agency. Agência Internacional de Energia.
- LMA – Laboratório de Materiais Avançados.
- LINDEM – Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MME – Ministério de Minas e Energia - Brasil.

NBR – Norma brasileira de regulamentação – Brasil.

OECD – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

PCS – Poder calorífico superior.

PIB – Produto interno bruto.

pH – Potencial hidrogeniônico.

PPGES – Programa de pós-graduação em Energia e Sustentabilidade

ROM – Run of mine.

SIECESC – Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina.

SSA – Área superficial específica.

THF – Tetrahidrofurano.

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	199
2.1	CARVÃO MINERAL	21
2.1.1	Impactos ambientais do carvão na região sul	24
2.1.2	O subproduto do carvão rico em pirita	29
2.1.3	A pirita FeS₂. Características tecnológicas	32
2.1.4	Processos industriais de preparação de Ácido sulfúrico e derivados de enxofre	38
2.1.5	Preparação de sulfato ferroso e coagulantes derivados	40
2.2	CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS	41
2.2.1	Espectroscopia de Florescência de Raios X	41
2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de dispersão de Raios-X	38
2.2.4	Difratometria de Raios X	47
2.2.5	Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier	49
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1.1	Amostra de resíduo bruto	51
3.1.2	Resíduo piritoso beneficiado por etapa	53
3.1.2.1	<i>Lixiviação em solventes</i>	53
3.1.2.2	<i>Separação por decantação com bromofórmio</i>	54
3.1.2.3	<i>Separação densimétrica por elutriação aquosa</i>	55

3.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	58
3.3 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Caracterização da amostra de resíduo bruto	61
4.2 Caracterização do resíduo beneficiado por etapa	66
4.2.1 Processo de lixiviação em diferentes solventes	67
4.2.2 Processo de separação densimétrica por bromofórmio	70
4.2.3 Processo de separação densimétrica por elutriação aquosa	75
4.3 COMPARATIVO ESTEQUIOMÉTRICO	77
5. CONCLUSÃO.....	80
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a geração de energia elétrica de fonte térmica, com utilização de combustíveis fósseis, ainda representa do ponto de vista estratégico, relevância importante principalmente nos períodos de escassez hídrica e como resposta imediata às possíveis demandas rápidas de consumo. Traz confiabilidade ao sistema elétrico brasileiro e em 2020 teve participação de 25% na geração total de energia elétrica (EPE, 2021). Dessa importante fatia da energia considerada, oriunda de fonte não renovável, o carvão mineral representou no ano de 2020, cerca de 5%, conforme dados da Oferta interna de energia no Brasil e cerca de 3% na matriz elétrica brasileira atual (OIE, 2020). Tanto na matriz energética quanto nas projeções de aumento na demanda mundial de energia primária, o carvão se destaca por sua disponibilidade de extração, possuindo reservas recuperáveis em cerca de 70 países, o que consiste em garantia de abastecimento no curto e médio prazo, necessário ao desenvolvimento econômico (IEA, 2021).

Os resíduos sólidos gerados no processo de mineração do carvão, que compreende: lavra, concentração, lavagem e outros processos de beneficiamento, são ricos em minerais sulfetados (EVANGELOU, 1995). Esses resíduos causam enormes complicações ambientais decorrentes de seu acúmulo, em especial no sul do Estado de Santa Catarina, que possui enormes reservas de todo o minério extraído no país. Portanto, nota-se que o setor energético carece de alternativas sustentáveis para seu melhor tratamento e também aproveitamento como matéria-prima para outros processos com benefícios econômicos (COLLING, 2014).

Os sulfetos metálicos, tais como a pirita (FeS_2), mostram grande potencial para o desenvolvimento de vários dispositivos inovadores e inteligentes. São amplamente estudados em razão de suas características elétricas, ópticas, químicas, magnéticas e aplicações promissoras em processos biológicos de marcação, células solares fotovoltaicas e diagnóstico médico (QIN et al. 2018). Além disso, demonstra promissoras possibilidades de aplicação em baterias recarregáveis, fotossensibilizadores de corantes, fotodetectores, catálise e capacitores (WADIA et al, 2009). Os trabalhos realizados nas últimas décadas utilizando compostos baseados

em sulfetos oriundos de fontes sintéticas, mostram relevante performance das suas propriedades elétricas, semelhantes por exemplo às piratas naturais (YUAN et al., 2015). No entanto, a síntese desses materiais utilizam rotas sintéticas com elevado tempo reacional, dotado de muitas etapas caras, cautelosas e potencialmente tóxicas. Ainda, a promoção de reações de oxidação posteriores acabam desfavorecendo as sínteses (KHALID et al., 2020). Dessa forma, o estudo das referidas aplicações tecnológicas acabam deixando lacunas na literatura, o que abre caminho para buscar rotas de obtenção desses materiais a partir do beneficiamento do resíduo piritoso.

Os materiais ricos em FeS_2 podem ser precursores de importantes matérias-primas de enorme necessidade na indústria química, como o ácido sulfúrico, e o ácido fosfórico, no setor de fertilizantes (MONLAU, 2015). O Brasil consome grande quantidade de enxofre, principalmente na forma de ácido sulfúrico, para utilização em produtos químicos, siderurgia e agricultura (aproximadamente 55% do ácido sulfúrico são empregados como insumo para produção de fertilizantes). Conhecido mundialmente pela sua grande produção agrícola, o país necessita de grandes quantidades de enxofre ou de seus derivados (WEILER, 2016), pois importa cerca de 80% daquilo que consome de enxofre, sem aproveitar o mineral sulfetado da mineração de carvão.

O ácido sulfúrico tem várias aplicações industriais e é o produto químico mais produzido no mundo. É de tão grande importância que freqüentemente seu consumo per capita constitui um índice do desenvolvimento técnico de um país, com produção mundial atual de cerca de 110 milhões de toneladas por ano (TOLENTINO, 2015). Sua produção pode ser realizada pela ustulação da pirita. O processo consiste em submeter os concentrados de pirita a um ambiente oxidante em temperaturas de 600-1000 °C, transformando os mesmos em óxidos sólidos e dióxido de enxofre gasoso (RUNKEL et al, 2009). A tecnologia que se utiliza do dióxido de enxofre gasoso é o processo de contato, estabelecida e difundida em âmbito mundial (TOLENTINO, 2015).

A partir da oxidação de minerais sulfetados ou com grande presença de enxofre, podemos obter compostos como os sulfatos férrico e ferroso, substâncias que alcançam larga aplicação nos ramos de tratamento de água e efluentes; e fármaco, respectivamente como coagulante e suplementação animal (QURESHI et. al, 2016). Estudos das últimas décadas mostram que a produção destes sulfatos a

partir da pirita contida nos rejeitos de mineração do carvão pode ser uma alternativa viável por apresentarem qualidade competitiva no mercado (PETERSON, 2008; MENEZES, 2009; VIGÂNICO et.al, 2011; SCHNEIDER et. al, 2013; WEILER, 2016).

Neste contexto, dada a relevância tecnológica destacada associada aos riscos de um descarte inadequado de resíduos piritosos no meio ambiente, nota-se a importância em buscar rotas de beneficiamento e purificação deste material, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Na literatura, é possível encontrar a discussão sobre o uso de diferentes rotas de purificação, as quais, de maneira geral, podem-se agrupar em dois grandes grupos: (i) os baseados no uso de solventes (orgânicos e inorgânicos) para promover a lavagem/lixiviação de compostos solúveis (PETERSON et al., 2008 e 2019); OLIVEIRA et al., 2016; HARIFI-MOOD et al., 2016) (ii) os que envolvem sistemas de separação por densidade, tais como elutriação (CREMASCO, 2014; ENGLERT e RUBIO, 2012; VIGÂNICO, et al. 2011), flotação (SALOMONS, 1995; AMARAL FILHO et al., 2013; COLLING et al, 2016) ou uso de líquidos pesados (AQUINO et al., 2013; CONCER et al., 2017;...) Embora esse tema já venha sendo discutido nas últimas décadas na literatura especializada, nota-se que devido à grande variedade composicional destes resíduos, é difícil definir quais sistemas seriam mais efetivos, principalmente devido à falta de padrões de comparação. Assim, este trabalho propõe um estudo sistemático de separação e purificação da pirita partindo-se de um resíduo piritoso derivado da extração e beneficiamento do carvão mineral. O objetivo é avaliar a eficácia de diferentes rotas atualmente praticadas e com isso fornecer o subsídio bibliográfico necessário para nortear as decisões das pesquisas e também de mineradoras dentro deste contexto.

Este estudo abordará a caracterização do resíduo sólido do beneficiamento do carvão mineral com ênfase no seu enriquecimento em FeS_2 utilizando-se de rota de purificação com separação densimétrica, lixiviação aquosa e solvatação orgânica. Salienta-se que a parte experimental com a consequente caracterização do resíduo piritoso está limitada ao material coletado na região de extração em Forquilha, sul de Santa Catarina, de maneira que os resultados possuem validade no atual contexto regional.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a eficiência de diferentes rotas de beneficiamento e proporcionar alternativas de reaproveitamento de resíduos sólidos ricos em dissulfeto de ferro provenientes do processo de mineração do carvão mineral.

1.1.2 Objetivos Específicos

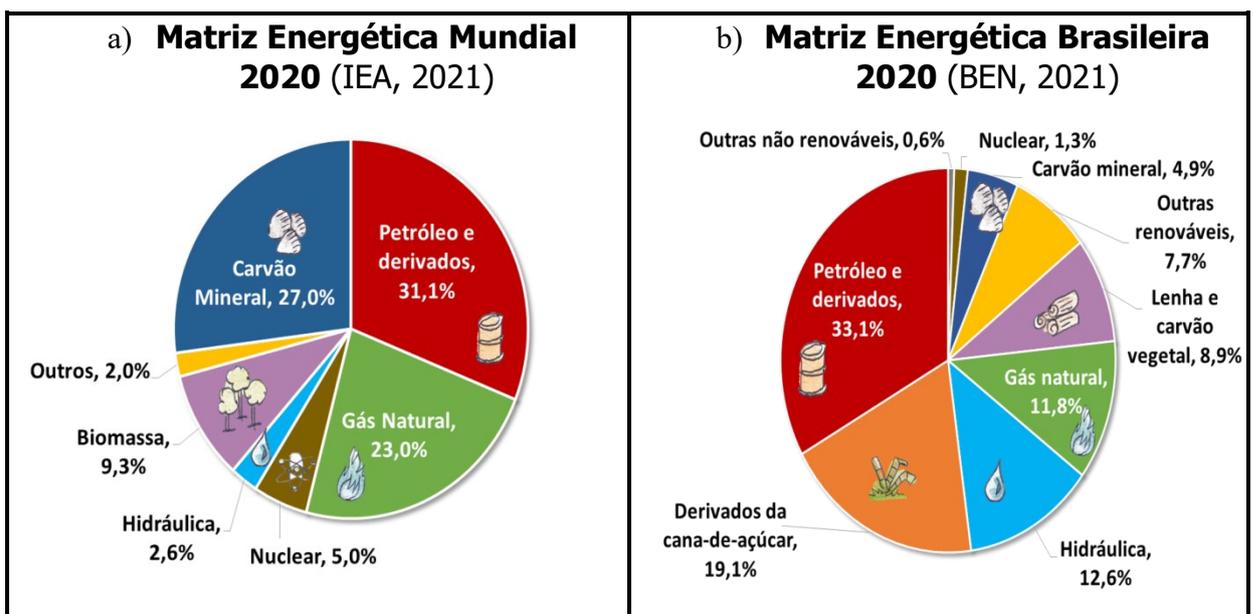
- I. Desenvolver metodologias para o beneficiamento de resíduo de mineração com objetivo de obtenção de pirita em elevado grau de pureza.
- II. Caracterizar a pirita beneficiada através de diferentes processos de purificação e comparar ao componente bruto (pirita *in natura*).
- III. Avaliar as diferentes rotas de purificação quanto à viabilidade, por variação de seus parâmetros físico-químicos, químicos, quanto à estrutura cristalina e quanto ao potencial em teor de FeS_2 visando seu aproveitamento prático.
- IV. Propor novos estudos utilizando-se de insumos ambientalmente mais favoráveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As fontes renováveis de transformação são apontadas como as mais promissoras formas de geração de energia. Energia eólica, hidrelétrica, solar e biomassa são consideradas, em termos ambientais, como os principais recursos renováveis. O potencial hidrelétrico brasileiro é enorme e por tal razão essa fonte ocupa papel de destaque na matriz energética. Há um número considerável de rios de grande vazão, mas o impacto ambiental da formação de lagos é grande (MARTINI, 2009). A utilização do carvão também promove grande impacto, principalmente associado à extração, beneficiamento e emissão de poluentes na queima.

O contexto de crescimento da demanda mundial aponta, em médio prazo ainda, para uma matriz energética composta principalmente por fontes não renováveis, como o carvão, petróleo e gás natural. A frota chinesa de energia a carvão (incluindo usinas combinadas de calor e energia, ou CHP) representa cerca de um terço do consumo global de carvão. O futuro da demanda chinesa e global de carvão depende do sistema elétrico chinês (IEA, 2021).

Figura 2.1: a) Matriz energética mundial; b) Matriz energética brasileira (EPE, 2021).

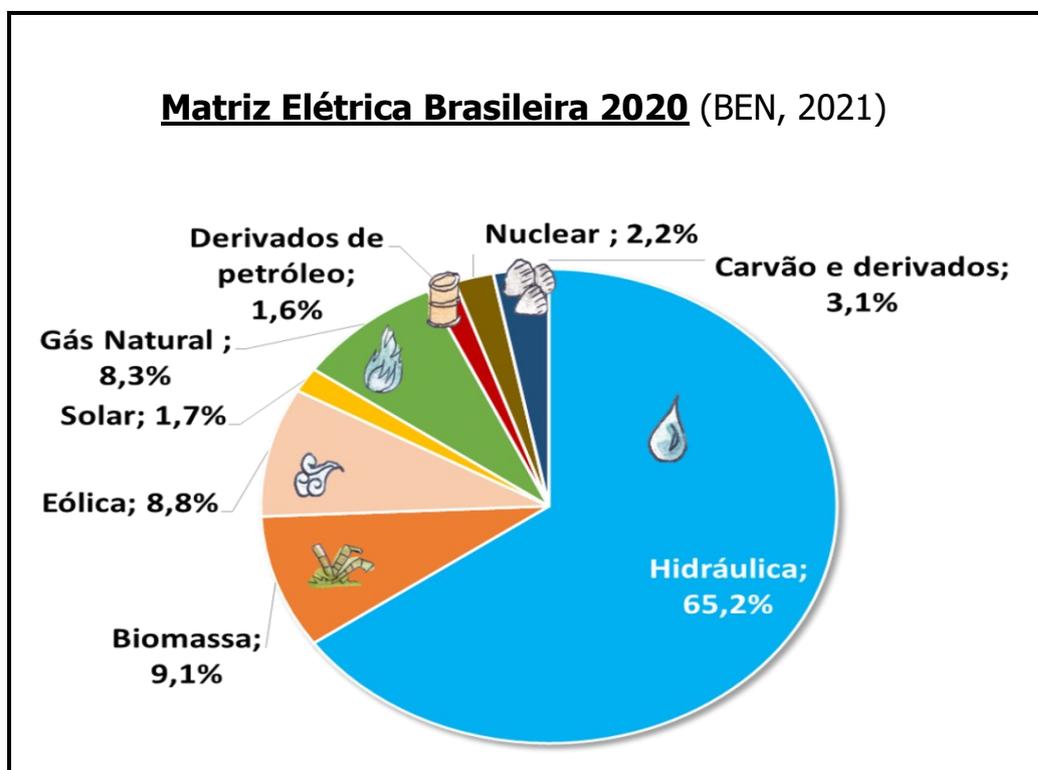


Fonte: Balanço energético Nacional, Brasil, EPE, 2021.

O crescimento da demanda de eletricidade permanece intimamente ligado ao crescimento econômico na China, com a demanda aumentando na proporção de um para um com o PIB (IEA,2021).

Uma parcela adicional da demanda de eletricidade é atendida pelo carvão, pois depende da rapidez com que tecnologias como energias renováveis e mesmo nuclear entrem em operação. No ano passado, apesar do surto de Covid-19, as adições de capacidade renovável aumentaram para mais de 100 GW, em grande parte devido à pressa para concluir os projetos antes do prazo de eliminação dos subsídios. Devido ao aumento acelerado na implantação de energias renováveis, espera-se que o carvão atenda apenas 45% do aumento projetado de 8% na demanda de eletricidade em 2021 (IEA, 2021). Alemanha, Polônia e República Tcheca são responsáveis por dois terços do uso de carvão da UE para energia. Na Alemanha, onde a concorrência de carvão e gás é mais intensa devido à disponibilidade de capacidade, os custos de geração de gás e carvão estão se movendo na mesma faixa.

Figura 2.2: Matriz elétrica brasileira (EPE, 2021).



Fonte: Balanço energético Nacional, Brasil, EPE, 2021.

Portanto, pequenos movimentos nos preços dos combustíveis podem alterar a competitividade relativa do carvão e do gás e, consecutivamente, da demanda por carvão (BRIDGWATER, 2017) e no Brasil essa demanda ainda é uma realidade dentro da matriz energética observada na figura 2.2 (EPE, 2021). Dessa importante fatia da energia considerada não renovável, o carvão mineral representou em 2020, cerca de 3% na matriz elétrica brasileira, utilizado principalmente em centrais termelétricas, que consomem aproximadamente 85% do carvão extraído e beneficiado no país (SIECESC, 2022).

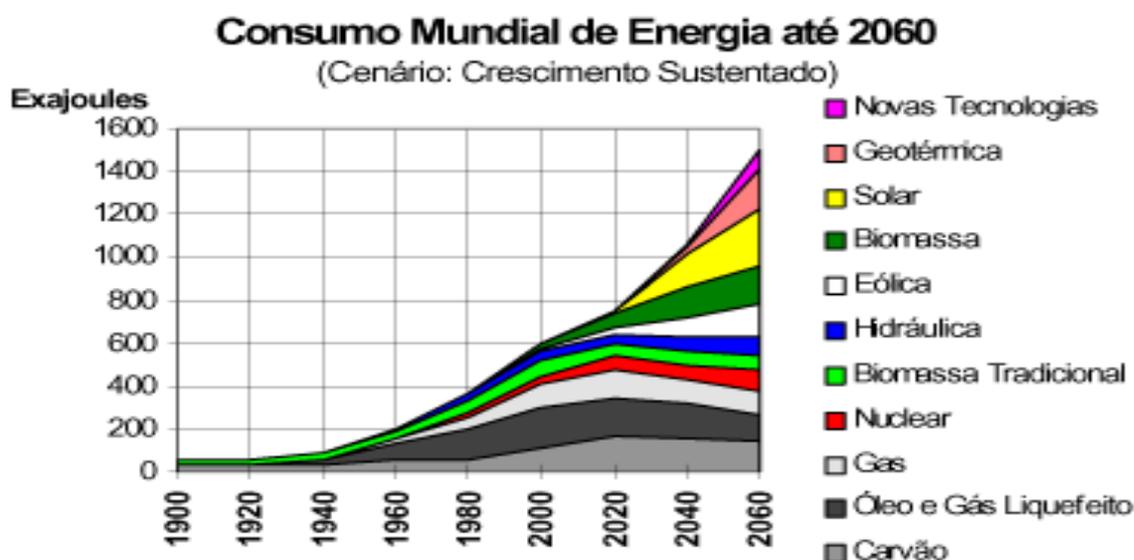
Avaliando a possibilidade da aplicação de um material residuário, resultante da mineração e lavra do carvão mineral extraído para fins energéticos, verifica-se o interesse em agregar valor ao resíduo, auxiliando na sustentabilidade da cadeia, ou mesmo possibilitando atenuação de um problema ambiental pré-existente. Para tanto, se fazem necessárias comparações prévias com estudos já realizados, da origem, formas de processamento atualmente empregadas, possíveis metodologias de caracterização, técnicas e equipamentos de maior aplicação, que possibilitarão uma melhor compreensão e direcionamento aos objetivos do presente trabalho.

2.1 CARVÃO MINERAL

A utilização do carvão mineral pelo ser humano data da época pré-histórica, sendo considerado um dos pilares da Primeira Revolução Industrial no século XVIII, quando foi utilizado para geração de vapor para movimentar máquinas (ANEEL, 2018). Na atual década, após dois anos de declínio, a demanda global de carvão cresceu 1% em 2017 (IEA, 2018), à medida que o crescimento global mais forte aumentou a produção industrial e o uso de eletricidade. Como exposto na figura 2.1a, a matriz energética mundial ainda carece de combustíveis fósseis, com grande poder calorífico e o principal uso do carvão mineral se dá na produção de energia elétrica, sendo responsável por 27,0% da energia elétrica total produzida no mundo (IEA, 2021). Ressalta-se que a demanda, impulsionada pela produção de energia nos países emergentes, principalmente China e Índia, deve ainda crescer nos próximos

anos. Vemos um quadro de estabilização na matriz primária a curto e médio prazo na utilização de combustíveis fósseis, em razão das dificuldades econômicas de transição por fontes energéticas renováveis. A figura 2.3 detalha um panorama do consumo em 2020 e uma projeção de utilização de combustíveis e também outras fontes primárias renováveis, baseado em crescimento sustentado, com destaque para certa manutenção dos níveis de utilização do carvão e outros derivados fósseis não renováveis (U.S. EIA, 2020).

Figura 2.3: Evolução e projeção do consumo mundial de energia por década (U.S. EIA, 2020).



Fonte: U.S. Energy Information Administration. (EIA, 2021)

No Brasil, como exposto na figura 2.1 b, o carvão representa próximo de 5% da matriz energética primária (EPE-BEN 2021), com cenário de estabilidade da extração e utilização do carvão mineral energético, que serve de forma estratégica, principalmente ao abastecimento de termelétricas com bom potencial gerador de eletricidade (SIECESC, 2022).

O carvão mineral brasileiro possui suas reservas concentradas, principalmente, nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, produzindo cerca de 10,5 milhões de toneladas do mineral no ano de 2020, sendo

utilizado principalmente para uso energético (SIECESC 2022). O carvão mineral brasileiro contém altos teores de impurezas (pirita e minerais de rochas sedimentares), sendo necessário seu beneficiamento. Os rejeitos do beneficiamento demandam uma grande área física para a sua deposição, modificam a topografia e geram a drenagem ácida de minas (DAM), com necessidade de soluções para os grandes depósitos de rejeitos na região carbonífera de Santa Catarina, em trabalhos propostos, (AMARAL FILHO *et al.*, 2013) incluindo a separação de três frações para uso futuro: (i) uma fração para a geração de energia; (ii) uma fração enriquecida em silicatos; e (iii) uma fração com alto teor de enxofre.

A mineração de carvão no Brasil ocorre pelos métodos de lavra a céu aberto e de lavra subterrânea. No sul do estado de Santa Catarina, em especial, praticamente toda a produção é obtida por operações de lavra em minas subterrâneas totalmente mecanizadas, onde o método empregado é o “Câmara e pilares” (COLLING, 2014). De maneira geral consiste em construção de galerias, formando quadras no subsolo ou pilares que suportam o peso dos terrenos de cobertura. A lavra consiste em furar a camada de carvão com máquinas denominadas de perfuratrizes de frente, onde são colocados explosivos, que detonados desmontam o carvão na frente de lavra, após a saída dos gases gerados na detonação, as máquinas de produção (carregadeiras e caminhões baixos) carregam o carvão até as correias transportadoras por onde o carvão é levado até a superfície (SIECESC,2022).

Embora apresentem diferenças entre cada jazida, de maneira geral, uma das características do carvão mineral brasileiro é a sua associação com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, principalmente na forma de pirita, reduzindo a qualidade do carvão. Por esse motivo, para a utilização do mesmo, é necessário que seja feito um processo de beneficiamento do carvão ROM (“*Run of mine*” ou carvão bruto), gerando além do carvão energético, grandes quantidades de rejeito de carvão, rico em minerais, como a pirita, e com baixo valor comercial (AMARAL FILHO *et al.*, 2013).

Contudo, em se constituindo numa das principais fontes de geração de energia mundial (IEA, 2021), não possui sistemas de gestão ambiental adequados, resultando em severos impactos ambientais (SANTOS, 2012). Como consequência

da sua projeção de uso estratégico e, durante certo tempo, o setor carbonífero continuará sendo parte importante da economia dos estados do sul do Brasil, principalmente da Região Sul de Santa Catarina (EPE-BEN 2021). Assim, é essencial que seja assegurada uma operação ambientalmente responsável pelas empresas mineradoras e que estas cumpram integralmente as regulamentações existentes, principalmente no que se refere à recuperação das áreas já mineradas (PETERSON, 2008). A própria sustentabilidade da cadeia produtiva do carvão para fins energéticos, pelo tempo estimado de 100 anos (DNPM, 2018), depende do aproveitamento que promova a valorização do resíduo.

2.1.1 Impactos Ambientais do Carvão na Região Sul

Como qualquer empreendimento industrial, a mineração gera impactos ambientais, podendo alterar desde a fauna e flora local, como também contaminar o solo, água e o ar. Caso não se tenha um controle adequado, pode haver um grande problema ambiental (SALOMONS, 1995; MACHADO, 2013). Os impactos ambientais da mineração de carvão estão relacionados ao desmatamento e à liberação de quantidades tóxicas de minerais e metais pesados no solo e no ambiente aquático (DONTALA *et al.*, 2015). Os resíduos sólidos gerados durante a produção de carvão mineral apresentam alto potencial poluidor e requerem grandes áreas para sua deposição, como no exemplo da figura 2.4 (AMARAL FILHO *et al.*, 2013). A grande quantidade de resíduos sólidos, durante a etapa de extração e beneficiamento do carvão mineral, representa um grande problema para as empresas produtoras e para a população residente nas áreas localizadas ao entorno das minas (SANTOS, 2012).

Segundo dados da SIECESC (2022), cerca de 60% do minério bruto, ROM (*Run-of-mine*) são dispostos em módulos de rejeitos após o processo gravimétrico de concentração da matéria carbonosa. O resíduo é gerado através do beneficiamento gravimétrico do carvão mineral. O processo utilizado é o de “Jigagem por via úmida”, onde os jigues, equipamentos de construção relativamente simples, robusta, versátil, fácil operação são utilizados para separar, no caso do carvão mineral, a matéria com maior teor de carbono na ganga (TAVARES e SAMPAIO, 2005). Principalmente aplicado às frações graúdas, mas com ampla faixa de atuação granulométrica, os

resíduos mais densos estacionam nas primeiras etapas do fluxo operacional, resultando em saídas acumuladas de material. As três comportas de fundo, especificamente, são responsáveis pela remoção desta fração mais densa (R1, R2, R3), basicamente formada pela parte inorgânica, material este destinado aos depósitos de rejeitos (AMARAL FILHO, 2013).

Figura 2.4: Depósitos de resíduos piritosos da mineração de carvão

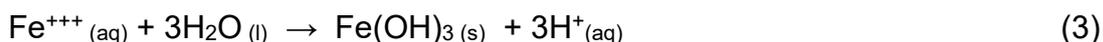
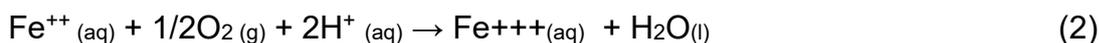
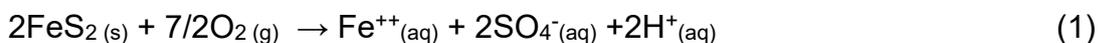


Fonte: Vista superior de um módulo de rejeitos da Carbonífera Criciúma S.A (centro) e as bacias de sedimentação do tratamento da água de processo (esquerda). Amaral Filho et al., 2013.

A eliminação de resíduos sólidos gerados nas jazidas de extração é responsável pelos principais impactos associados à mineração e processamento de carvão (EVANGELOU, 1995). Para conciliar extração de carvão mineral com desenvolvimento ambiental sustentável, é preciso dedicar atenção não somente ao produto carvão, mas aos resíduos inorgânicos gerados, abolindo sua classificação como rejeito e tratando estes minerais como matéria-prima para processos químicos dos mais variados.

Resíduos ricos em minerais sulfetados favorecem a ocorrência de drenagem ácida, que contamina a água com metais bioacumulativos, tornando-a imprópria para uso doméstico e agrícola (EVANGELOU, 1995). Os chamados “rejeitos estéreis” possuem carga de elementos metálicos e são ricos em sulfeto de ferro (FeS_2) que em

presença de água e ar, desencadeiam o processo de acidificação e consequentes reações químicas associadas nas equações abaixo:



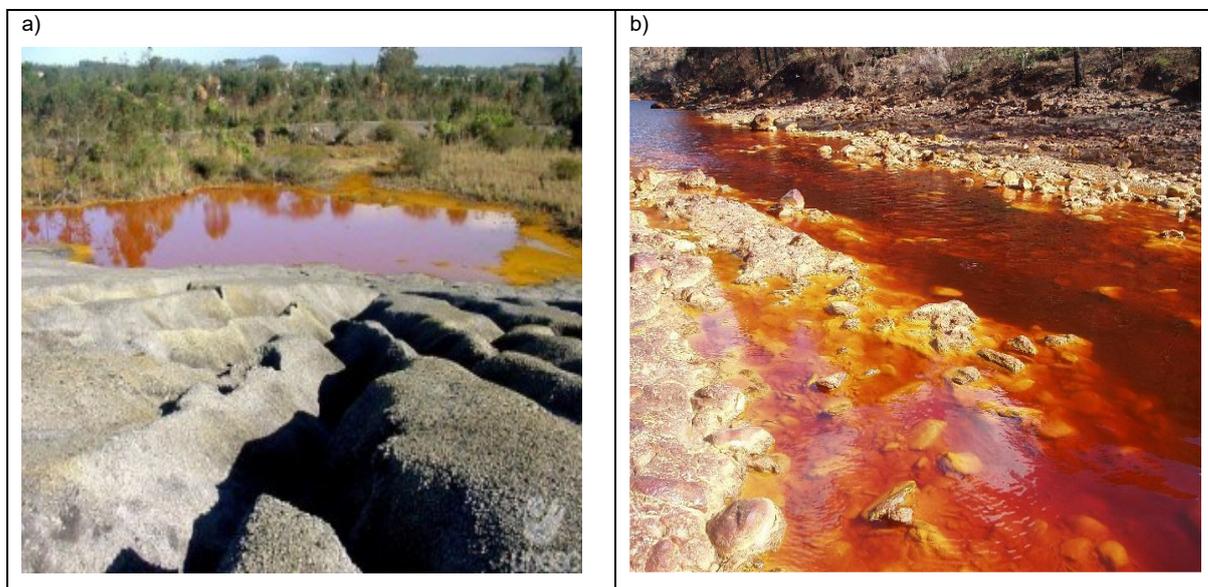
O íon ferroso (Fe^{++}) gerado na equação (1) pode ser oxidado ao estado férrico (equação 2), que se hidrolisa gerando mais acidez (equação 3). Os hidróxidos ferrosos e férricos formam a cor vermelho-alaranjada, característica da DAM, podendo ser observada nos córregos próximos às bacias e áreas de minas de carvão.

A poluição dos sistemas aquáticos devido à mineração de carvão está associada à formação de drenagem ácida de mina, a qual é formada quando a água entra em contato com rejeitos piritosos, e/ou com carvão e outras rochas removidas durante a mineração, assumindo níveis tóxicos de minerais e metais pesados (DONTALA *et al.*, 2015). A DAM (drenagem ácida de minas) é geralmente rica em sulfetos, principalmente devido aos altos índices de ferrossulfetos tais como pirita (FeS_2) (QURESHI *et al.*, 2016). Tais problemas se manifestam em outras jazidas de minerais, pois o processo de mineração gera toneladas significativas de rejeitos que contêm várias quantidades de sulfetos, dos quais o componente principal é a pirita. Esses rejeitos devem ser armazenados adequadamente com o intuito de evitar os problemas de poluição causados pelo intemperismo natural dos sulfetos (BENZAAZOUA *et al.*, 2000). De fato, pirita e outros sulfetos perdidos durante o processamento mineral oxidarão naturalmente sob o efeito de oxigênio. As bactérias tiobacilos aceleram sensivelmente a oxidação de sulfetos sob certas condições geoquímicas (BENZAAZOUA *et al.*, 2000).

Além dos impactos ambientais normalmente causados pela atividade mineradora, como alterações na fauna e flora, a disposição inadequada deste rejeito acaba se tornando outro grande problema ambiental, discutido em maior profundidade

a partir dos anos 2000 (NASCIMENTO, 2002). Esse fato pode ser observado no sul de Santa Catarina, na qual a mineração de carvão teve um papel fundamental para o desenvolvimento da região, mas também resultou em uma profunda transformação ambiental, apresentando rios com pH baixos e presença de metais pesados, solos inférteis e atmosfera com níveis alarmantes de enxofre (PETERSON, 2008). O principal impacto ambiental gerado pela etapa de beneficiamento é a geração de rejeitos constituídos de materiais carbonosos, silicatos e minerais sulfetados. Esse material, disposto nos módulos de rejeito nas próprias frentes de extração, entra em contato com o oxigênio do ar atmosférico, água da chuva e umidade relativa do ar gerando a DAM, observada na figura 2.5-a, com coloração de “ferrugem” característica (COLLING, 2014). Em consequência, o material aquoso, com grande carga ácida acaba nos rios da região, conforme figura 2.5-b (WEILER et al., 2016).

Figura 2.5: a) DAM-drenagem ácida de minas, de depósito de rejeito em mina desativada, região de Forquilha; b) Afluente do Rio Siderópolis, região de mineração no sul de SC.



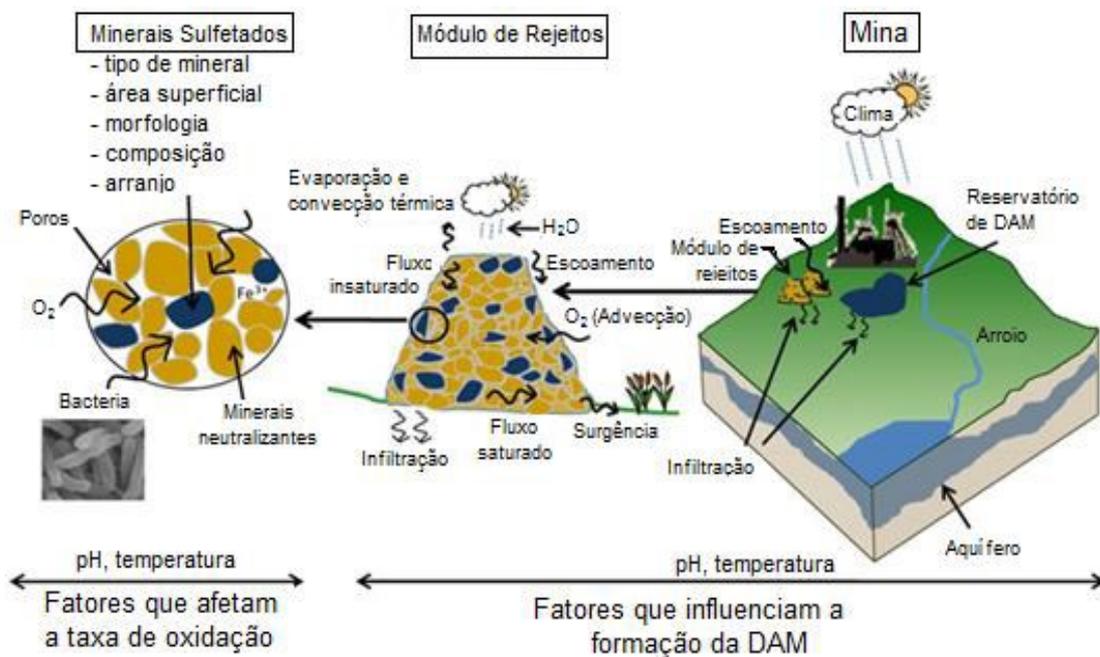
Fonte: a) Nascimento et al., *Impac*, 2018. b) Weiler et al., 2016.

A percolação desse efluente, infiltração no solo e escoamento superficial possibilita que o mesmo atinja corpos hídricos superficiais e subterrâneos, causando grandes impactos à região, que não se restringem apenas à área minerada. Sabe-se,

também, que a infiltração de efluentes ácidos é possível e frequente, o que modifica drasticamente a qualidade das águas subterrâneas em áreas de mineração, tornando-as frequentemente impróprias para o consumo humano (GALHARDI e BONOTTO, 2016). Além disso, é um efluente de difícil controle e pode ocorrer por dezenas e até mesmo centenas de anos após esgotamento do depósito mineral, devido às reações químicas envolvidas (KOUNTOPOULOS, 1998). A Figura 2.6 ilustra os principais fenômenos que ocorrem em um depósito de rejeitos para a geração de DAM, bem como sua influência com o meio (WEILER, 2016).

No início da atividade mineradora, o rejeito de carvão era disposto inadequadamente no solo, nos chamados módulos de rejeitos. No estado de Santa Catarina, estima-se que existam 300 milhões de toneladas dispostas em mais de 3 mil hectares (VILLETTI, 2015).

Figura 2.6: Ilustração esquemática dos fatores que influenciam a formação da DAM e na oxidação de sulfetos em depósitos de rejeitos, bem como suas interações com o meio (Weiler, 2016).



Fonte: Weiler, 2016.

Assim, foram desenvolvidos métodos para tratamento e controle da DAM, como a neutralização e precipitação dos metais, e a disposição correta dos rejeitos sólidos, caracterizando o tratamento de “fim de tubo” (PETERSON, 2008). Embora ainda seja legalmente aceita, essa prática não é mais vista como adequada, portanto, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas a fim de valorizar os rejeitos da mineração de carvão, transformando-os do considerado problema ambiental em possíveis soluções para a produção de novos produtos. Estudo de concentração do mineral pirita, conduzido por Amaral Filho (2013), demonstrou potenciais de aplicação em matérias-primas como o enxofre e o ácido sulfúrico, posteriormente ampliado por Weiler (2016). A autora utilizou subprodutos com densidade superior a $2,7\text{g/cm}^3$, com modificações no processamento granulométrico dos resíduos, obtendo resultados de enxofre pirítico da ordem de 38%, excelente para a produção de ácido sulfúrico e fertilizantes.

A transformação de resíduos da mineração em materiais comercialmente exploráveis requer que esses materiais sejam submetidos a processos de beneficiamento que melhorem suas propriedades e características, especialmente em relação à sua composição (OLIVEIRA *et al*, 2019). Desse modo, se faz necessário o emprego de reagentes que contribuam para a diminuição da toxicidade. Menezes (2011) e Cooling (2014) estudaram procedimento de lixiviação e a produção de coagulantes férricos a partir da lixiviação controlada da pirita. Obtiveram resultados positivos de aplicação a partir de concentrado da fração de pirita. Outros estudos relacionados a diversos tópicos foram agrupados na figura 2.10, ao final dessa sessão, com o intuito de comparar os mais recentemente pesquisados para o resíduo piritoso, derivado do carvão mineral da região sul do Brasil, analisados e classificados de acordo com seus objetivos e aplicações práticas.

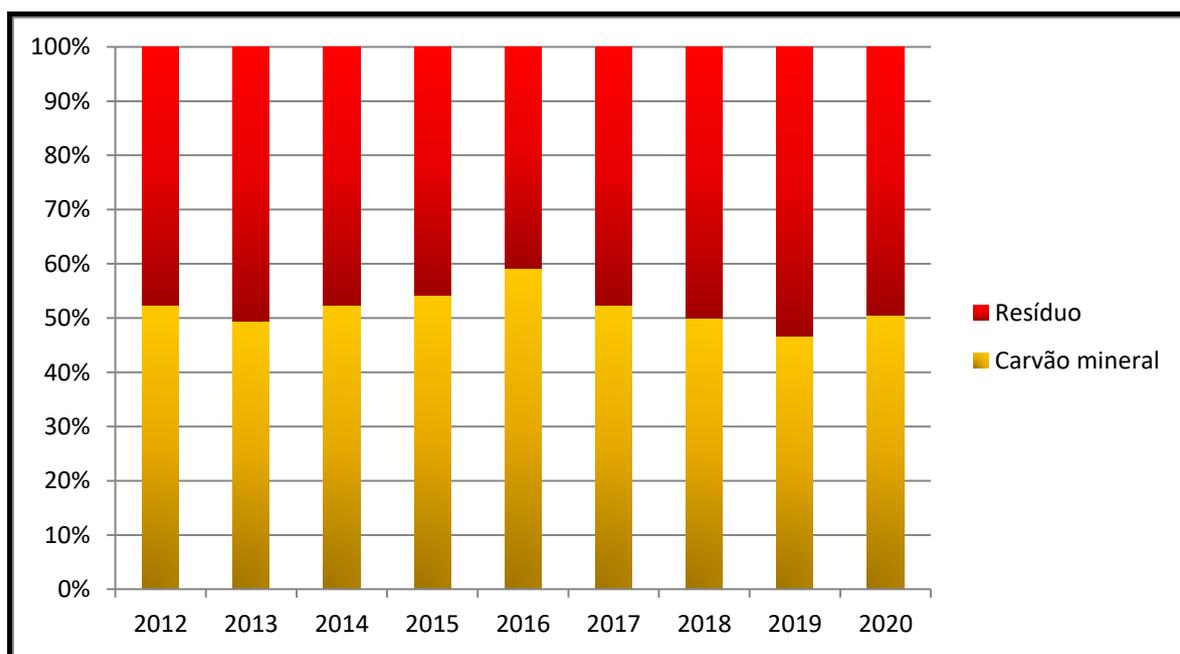
2.1.2 O subproduto do carvão rico em pirita e possibilidades de aplicação

Conforme Tavares e Sampaio (2005), o carvão é formado por minerais inertes (ganga) e por “minerais inorgânicos” chamados macerais e estes são divididos em:

vitritina, exinita e inertinita, com densidades variáveis conforme o teor de carbono presente. Portanto, não se trata de uma rocha homogênea; a densidade do carvão é determinada pela concentração relativa dos diversos constituintes orgânicos e inorgânicos presentes no carvão. Nas instalações de beneficiamento, o minério lavrado e os rejeitos são concentrados em jiques, espirais, hidrociclones e mesas concentradoras. A recuperação mássica está em torno de 40% de produto energético comercializável para carvão ROM e 10% de finos que podem ser submetidos ao rebeneficiamento, também para queima com fim energético (MENEZES, 2011).

No caso da mineração do carvão brasileiro, tipicamente, de 50 a 60% do carvão ROM são descartados como rejeito (SIECESC, 2022) conforme gráfico da figura 2.7, com histórico até 2020, apresentado com dados do Sindicato das Indústrias da Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina. Esse material é composto por matéria carbonosa misturada com pirita, arenito e folhelhos (VIGÂNICO, 2009). O rejeito de carvão é constituído por diversos minerais de distintas densidades, sendo o material “piritoso” bastante denso ($d=5,2 \text{ g/cm}^3$) quando comparado com o carvão energético residual ($d=1,3 \text{ g/cm}^3$) (WEILER *et al.*, 2016).

Figura 2.7: Balanço % de aproveitamento do carvão mineral e respectiva produção de resíduo do mineral extraído no sul do país, 2012 – 2020 (SIECESC, 2022)



Fonte: o Autor. Dados SIECESC, 2022.

Um resíduo de mineração de carvão mineral pode ser concentrado através de técnicas e equipamentos relativamente simples, utilizando-se das características físicas do mesmo (EVANGELOU, 1995).

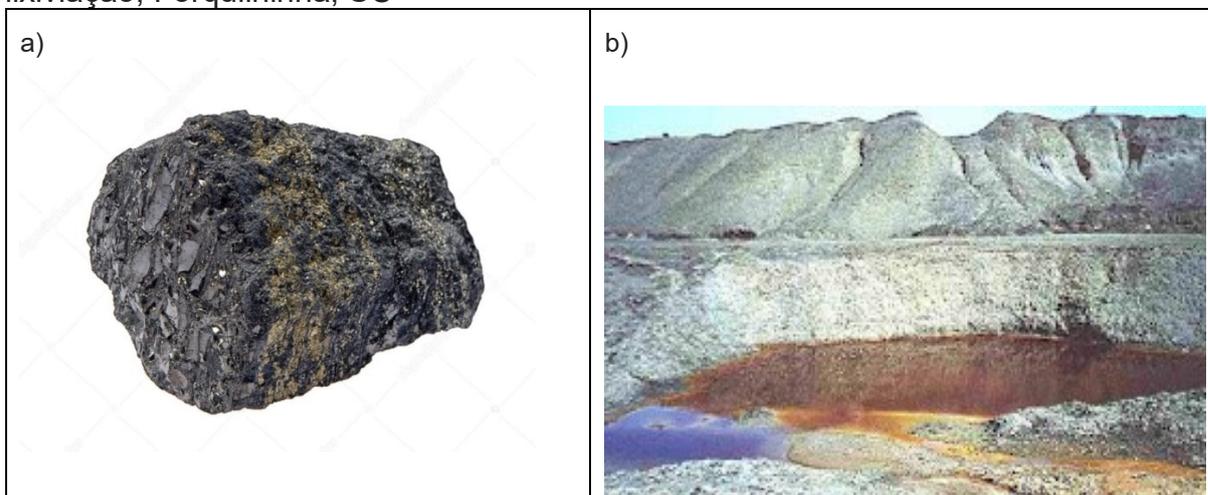
Assim, resíduos ricos em pirita podem ter sua concentração aumentada por separação mecânica e conduzida por diferença de densidade em meios próprios de separação (WEILER, 2016 e WEILER et al., 2016). Os autores obtiveram resultados de enxofre pirítico de até 38%. Como exemplo, uma amostra de resíduo cominuído da etapa de jigagem, de mineradora do Sul de Santa Catarina, foi beneficiada por “elutriação aquosa”, utilizando a diferença de velocidades de deposição das partículas do material (ENGLERT e RUBIO, 2018). Os autores alcançaram resultados superiores a 90% de concentrado de FeS_2 , aplicando velocidades ideais de fluxo aquoso ascendente em coluna de vidro. Em outro estudo, também realizado com rejeitos de uma mineradora da mesma região, Amaral Filho (2009) propôs a separação densimétrica dos resíduos finos e grossos de modo a gerar uma fração rica em matéria carbonosa, outra composta por materiais inertes e outra formada por um concentrado de pirita, com fração pirítica rica em FeS_2 para produção de produtos derivados do enxofre (PETERSON, 2008; MENEZES, 2011; COLLING, 2010; OLIVEIRA, 2016; VILLETTI, 2017).

A pirita originária do resíduo do carvão mineral pode ser precursora de produtos como o próprio enxofre em pó, o ácido sulfúrico, os sulfatos ferrosos, os fertilizantes (PETERSON, 2008) e também por se constituir em sulfeto metálico (FeS_2) possui propriedades eletroquímicas importantes, avaliadas em estudo na utilização em cátodos de baterias de lítio (KIM *et al*, 2007), além de aplicações em outras sínteses.

Por outro lado, tratamentos de ativação da pirita natural, utilizando ar e processos térmicos, podem aprimorar características semicondutoras do mineral (ANTONUCCI et al., 1991).

A figura 2.8-a mostra a morfologia da pirita residuária do carvão mineral de Santa Catarina. O empilhamento do material dessa natureza, rico em sulfetos em sua lixiviação natural, nos pátios da mineradora, também no sul de SC é ilustrado na figura 2.8-b.

Figura 2.8: a) Característica da pirita “*in natura*” residuária do carvão mineral de SC; b) Depósito de material residuário rico em pirita e seu processo natural de lixiviação, Forquilha, SC



Fonte: a) Imagem da pirita do carvão. b) Depósito de material residuário com presença de DAM. (SILVA et al., 2016).

2.1.3 A pirita FeS_2 – Características tecnológicas

A pirita (do grego, pyr = fogo) é o sulfeto mineral mais comum, sendo encontrado em várias formações geológicas: rochas sedimentares, metamórficas e vulcânicas, como um mineral acessório em rochas ígneas, em veios hidrotermais e depósitos de metamorfismo de contato (HURLBUT e KLEIN, 1985). Além de ser bastante abundante na superfície terrestre, a pirita (FeS_2) é o mineral mais comumente relacionado com a geração de drenagem ácida de minas (SALOMONS, 1995). A mesma é considerada um mineral estável e insolúvel, desde que não esteja em contato com água e ar (VIGÂNICO, 2014). A pirita é composta por 53,4% de enxofre e 46,6% de ferro, podendo conter pequenas quantidades de Ni e Co e impurezas microscópicas de Au e Cu. A forma FeS_2 ocorre em dois polimorfos, pirita e marcassita (KHALID et al., 2019). A tabela 2 detalha características físicas encontradas no mineral *in natura*, (HURLBUT e KLEIN, 1985).

Este sulfeto é facilmente alterado para óxido de ferro, por isso rochas que contém pirita são instáveis e se desintegram facilmente. Sua oxidação é exotérmica, podendo levar à combustão espontânea se a pirita estiver exposta ao meio com oxigênio (ANTONUCCI et al., 2016); é um dissulfeto de ferro (FeS_2) comum na crosta

terrestre encontrada em muitos ambientes que apresenta grande número de formas e variedades. Sua estrutura composta por cátions Fe^{2+} e ânions S_2^{2-} na razão ideal 1:2 (Fe:S) e estrutura cristalográfica mais comum é a cúbica de face centrada (CHANDRA et al., 2010).

Tabela 2.1: Características principais do mineral pirita (Hurlbut e Klein, 1985).

Característica	Variante/Observação
Grupo	Sulfetos
Sistema cristalino	Cúbico ou Isométrico
Forma dos cristais	Cúbico, dodecaédrico, octaédrico ou combinação deles
Fórmula química	FeS_2
Dureza (Escala Mhos)	6,5
Densidade	5,0 g/cm ³
Clivagem	Inexistente
Fratura	Conchoidal
Cor do traço	Preta a preta-esverdeada
Brilho	Metálico
Fluorescência	Ausente
Transparência	Opaca
Cor	Levemente amarelada

Fonte: Hurlbut e Klein, *Manual de Mineralogia 1985*. Adaptado pelo autor

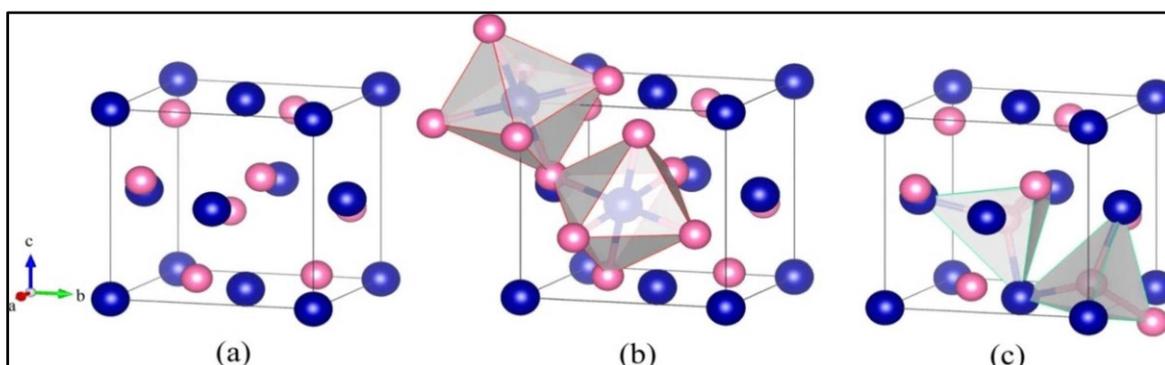
Ainda, de acordo com a teoria ideal de campos ligantes e orbital molecular dos complexos de metais de transição, a estrutura básica da banda do FeS_2 é um

sistema de baixa rotação construído a partir da sobreposição de estados Fe t_{2g} (banda de valência) e orbitais anti-ligação compostos de Fe eg e estados S sp^3 hibridizados (banda de condução) (BITHER et al., 1968).

As suas características peculiares de arranjo morfológico, marcassita e pirita e variação de configuração estequiométrica, confere propriedades alternativas de aplicações optoeletrônicas, fotovoltaicas, aproveitamento de sua condutividade em alta temperatura, redução de oxigênio e catalisadores (KHALID et al., 2020). Detém uma estrutura cristalina semelhante ao NaCl, na pirita cúbica morfológicamente predominante, possuindo átomos de Fe II de baixo spin coordenados nos cantos e nos centros da face cúbica (ZHAO et al., 2017). Na figura 2.9 pode-se observar cada átomo de S coordenado para três de Fe e um átomo S em configuração tetraédrica distorcida (ZHAO et al., 2017).

A pirita é de natureza diamagnética, com íons em estado Fe^{2+} , que permanece em um estado de baixa rotação na pirita, indicando a força do campo ligante devido aos dois ânions S_2^{2-} . O seu ideal, na teoria do campo estequiométrico (BITHER et al., 1968) é o arranjo FeS_2 , possuindo orbitais moleculares com previsão de estados Fe e S sp^3 , para formar ligações e orbitais anti-ligantes. Podemos também observar o comportamento da mobilidade e localização dos orbitais 3d do Ferro, que são divididos em sub-bandas t_{2g} , ocupada com seis elétrons-d emparelhados (KHALID et al., 2020).

Figura 2.9: Estruturas morfológicas predominantes. **a)** Célula unitária de pirita pura FeS_2 . Bolas azuis são átomos de Fe e rosa, átomos de S. **b)** Octaedro constituído por dois ânions S_2^{2-} . **c)** Tetraedro composto por três cátions Fe^{2+} e um ânion S_2^{2-} . (ACS,2017).



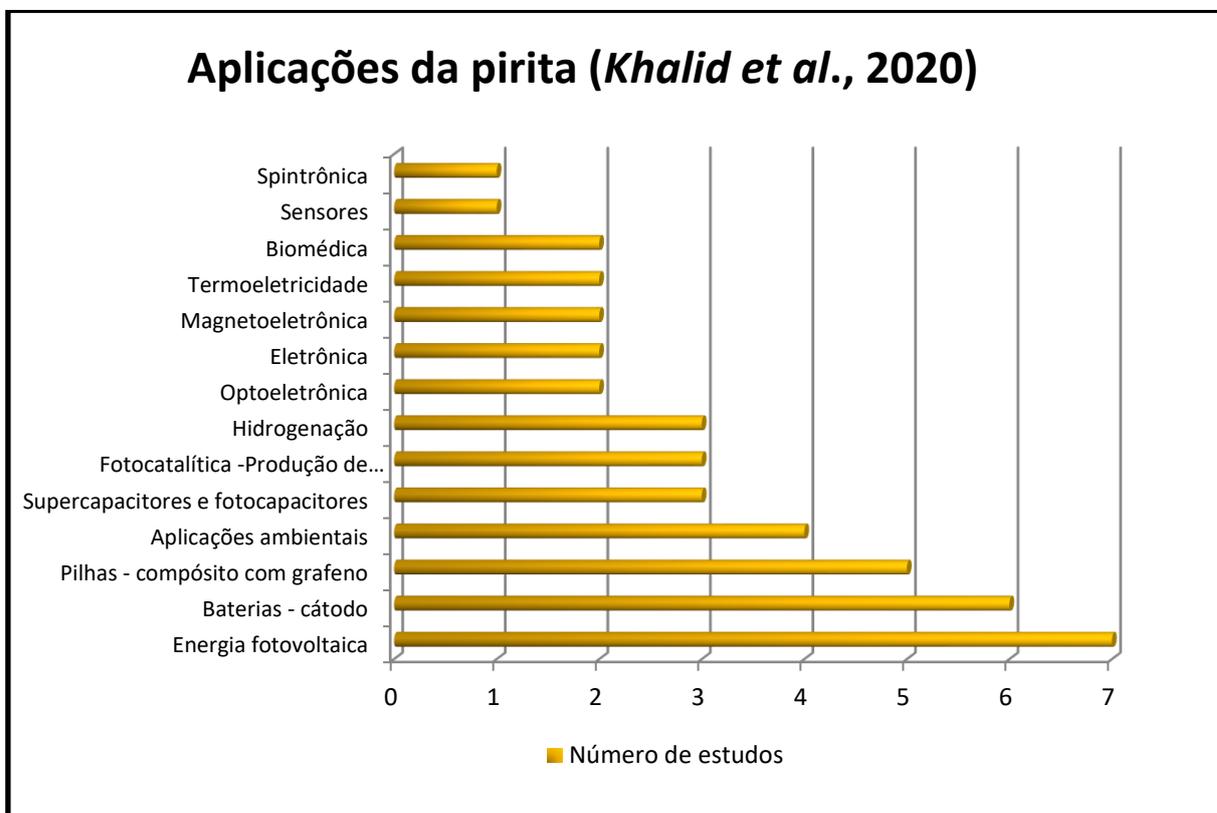
Fonte: Zhao et al., 2017.

Já os orbitais 3p do enxofre estão divididos em quatro grupos, com simetria tetraédrica (KHALID *et al.*, 2020). Os orbitais Fe *eg* e S *ppσ* hibridizam fortemente nas bandas de condução. As propriedades da pirita surgem devido à existência de portadores de carga livres na estrutura cristalina, que ocorrem em função do desvio da composição estequiométrica, elementos traço de impurezas em solução sólida, excitação térmica através de diferenças de energia (BIRKHOLZ *et al.*, 1991). A condutividade de um semicondutor também é função da mobilidade dos portadores de cargas. É afetada pela presença dos mesmos defeitos cristalinos responsáveis pelo espalhamento dos elétrons nos metais (CALLISTER, 2008).

Ennaoui *et al.*(1995), relataram um intervalo de banda (E_g) de 0,95 eV e alto coeficiente de absorção ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) para cristais de pirita e BIRKHOLZ *et al.*,(1991), que os cristais de pirita normalmente apresentam condutividade variável (entre 0,02 e $562,32 (\Omega\text{cm})^{-1}$) que essa depende da pureza, em geral condutividade do tipo p na relação S/Fe superior a 2 e condutividade tipo n quando da deficiência de enxofre. Um estudo dos mecanismos teóricos de oxidação e redução mostrou que as variações das propriedades de um semicondutor FeS_2 , notoriamente a condutividade, surgem de desvios na estequiometria e presença de elementos traço na sua composição (CHANDRA *et al.*, 2010). Assim, elementos doadores, promovem desvio tipo n e elementos aceitadores, tipo p. Os eletrodos de pirita, aplicados como cátodos em baterias de lítio, mostraram um grande potencial na capacidade de carga e descarga e alta capacidade específica teórica, da ordem de 894 mAh para cada grama de material empregado (KIM *et al.*, 2007).

Outros estudos que envolvem o aproveitamento da condutividade foram compilados e relatados por KHALID *et al.*, (2020), em trabalho de revisão recente que ao enfatizar as sínteses, acabam por sugerir um universo de possibilidades de aplicação da pirita semicondutora. O gráfico da figura 2.10 mostra o número de estudos analisados por característica de aplicação prática.

Figura 2.10: Gráfico dos estudos de revisão que abordam a aplicação prática de pirita – FeS₂ por síntese em nano e micropartículas.



Fonte: Khalid et al., 2020. Adaptado pelo autor.

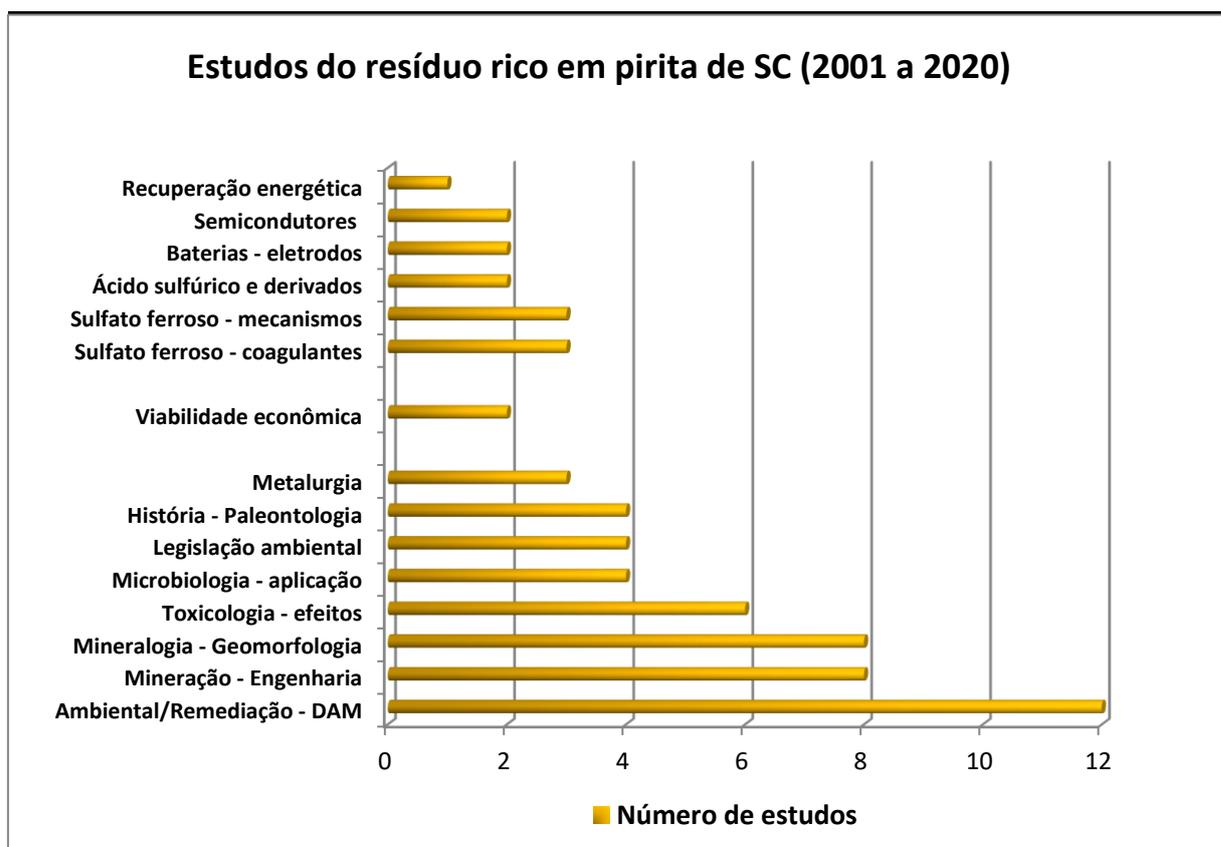
No entanto, o estudo de revisão em questão, evidenciou relevantes deficiências dos métodos empregados nas rotas sintéticas, com maior ênfase na aplicação fotovoltaica como material de utilização em larga escala (KHALID *et al.*, 2020), tais como as citadas: reações longas e com muitas etapas, métodos experimentais caros e cautelosos, matérias-primas possivelmente tóxicas e de obtenção ambientalmente desfavorável, oxidação superficial dos filmes, certa incompatibilidade nas heterojunções com alguns materiais fotovoltaicos.

Outros autores manifestam um grande interesse em aplicações tecnológicas inovadoras do dissulfeto de ferro, em razão da construção de filmes e estabilidade térmica (TRINH *et al.*, 2018), filmes com resultado maior de absorção óptica (DUAN *et al.*, 2018), propriedades de transporte evidenciando mobilidade intrínseca (MROWEC *et al.*, 1995) e (ARES *et al.*, 2004), com possibilidade da dopagem acionando outros níveis de energia, para aplicação na conversão de energia (CABÁN-

ASEVEDO *et al.*, 2014), construção de estruturas híbridas e compósitos fotoeletroquímicos (BUONSANTI *et al.*, 2013), ou ainda em corantes sensibilizadores de ponto quântico para melhoria de desempenho de absorção fotoelétrica (WRIGHT *et al.*, 2013).

Com o objetivo de correlacionar as características do FeS₂ ao aproveitamento dos resíduos do carvão mineral, foram analisados trabalhos acerca dos temas nas bases de pesquisa bibliográfica disponíveis. Os trabalhos disponíveis nas bases de pesquisa e os correlacionados referem-se ao tema pirita da região sul do país, seus aspectos, abordagem de caracterização. Foram utilizados também como fonte de pesquisa e compreendem o período de 2002 a 2021, portanto duas décadas.

Figura 2.11: Gráfico dos estudos de revisão que abordam a aplicação prática do mineral – FeS₂ derivado do aproveitamento da pirita residuária em SC.



Fonte: o Autor.

Como resultado, o gráfico da figura 2.11 detalha o número de publicações com os resultados práticos por atividade ou matéria-prima tecnológica gerada pelo estudo. Pode ser percebida a carência de trabalhos relacionados à viabilidade econômica do aproveitamento em materiais possivelmente mais tecnológicos e de maior valor agregado, com maiores esforços sendo empregados na remediação do problema ambiental.

2.1.4 Processo industrial de preparação do Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico é uma commodity global e sua produção é um bom indicador da força industrial de um determinado país. Ele possui várias aplicações industriais e é produzido em quantidade maior do que qualquer outra substância química (TURTON et al., 2009). O principal uso do ácido sulfúrico engloba a fabricação de fertilizantes, o processamento de minérios, a síntese química, o processamento de efluentes líquidos e o refino de petróleo. (TURTON et al, 2009). Essa substância pode ser obtida industrialmente por duas tecnologias distintas, conhecidas como processo de câmara de chumbo e processo de contato.

O processo de contato se desenvolve basicamente em quatro etapas, sendo elas, extração de enxofre, obtenção do dióxido de enxofre (SO_2) a partir do enxofre, conversão catalítica do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre (SO_3) e por fim, conversão de trióxido de enxofre em ácido sulfúrico (SANTOS, 2019). Durante as etapas de preparação, os objetivos principais da produção de ácido sulfúrico por meio do processo de contato são: obter o máximo de conversão de SO_2 , visando a melhoria do rendimento e diminuição do teor de gases sulfurosos lançados à atmosfera; absorver o SO_3 por meio de um processo eficiente, evitando o lançamento de H_2SO_4 na atmosfera, produzir máxima quantidade de vapor d'água, em condições apropriadas para consumo interno e externo à unidade; produção contínua ao nível da capacidade nominal da instalação; minimização dos custos de operação e de manutenção; operação segura e higiênica com o mínimo índice de poluição atmosférica (SANTOS, 2019).

O ácido sulfúrico pode ser produzido a partir de enxofre elementar, quando é

queimado na presença de excesso de ar seco, no chamado processo de contato. (TURTON et al., 2009). Pode também ser obtido pela ustulação das pirritas (FeS_2) e pirrotitas (FeS), que são minerais que contêm entre 45% e 48% e entre 30% e 32% de enxofre contido, respectivamente (WEILER, 2016). No processo empregado a partir da utilização das pirritas concentradas como matéria-prima, dentro da indústria para fabricação de ácido sulfúrico, é necessário realizar a moagem da mesma, a fim de reduzir a granulometria e aumentar a área superficial e assim ter um rendimento adequado na próxima etapa, a ustulação da pirita (SHREVE et al., 1997).

O Processo de Ustulação é realizado por um leito fluidizado, nele o dissulfeto de ferro, que estará em contato com um ambiente oxidante, devido à adição de ar, irá reagir com o oxigênio formando o óxido de ferro III (hematita) e dióxido de enxofre, conforme mostrado na Reação 1.



Uma planta de ustulação da pirita é formada basicamente por três seções: aquecimento do minério na presença de ar atmosférico, limpeza e arrefecimento dos gases e aproveitamento da massa gasosa formada (RUNKEL e STURM, 2009).

Há duas formas de contato que podem ser utilizadas: a de absorção simples, em que há uma perda de 2% de SO_2 não convertido, fazendo com que seja lançado para a atmosfera, sendo prejudicial ao meio ambiente; e a absorção dupla, em que a conversão é de aproximadamente 99,7% (TURTON et al., 2009). A conversão, considerada o coração da planta de ácido sulfúrico, é onde os gases são resfriados entre os estágios e a conversão de SO_2 em SO_3 ocorre em um reator catalítico, conforme reação 2.



Por fim, das etapas prioritárias, ocorre a absorção do trióxido de enxofre, que é promovida na torre de absorção, em que o SO_3 é removido do sistema pela extração

com ácido sulfúrico concentrado através de uma torre recheada, como pode ser visto na reação 3.



Para o processo de absorção não se utiliza diretamente água, pois a reação (3) é fortemente exotérmica, desse modo, emprega-se ácido sulfúrico concentrado que contém uma pequena fração de água. (SANTOS, 2019). As etapas de conversão e absorção são comuns aos processos de contato e ao de ustulação, variando apenas os volumes de SO_2 gerados em função dos rendimentos de processo (SHREVE et al., 1997). Runkel (2009) verificou em estudo de viabilidade econômica, que uma planta de produção de ácido sulfúrico a partir da queima de enxofre apresenta um investimento menor e um retorno financeiro mais rápido. Entretanto, os custos de operação da planta de produção de ácido sulfúrico a partir da pirita são mais baixos, e a partir dos cinco anos de funcionamento passa a ser mais lucrativa.

2.1.5 Preparação de Sulfato Ferroso e coagulantes derivados

O sulfato ferroso, sal inorgânico bastante solúvel em água, apresenta-se sob as formas hidratadas mono, tetra, penta ou hepta, formando minerais distintos. Apresentam assim, características físico-químicas distintas (VIGÂNICO, 2014). Resumidamente, demonstra grande versatilidade e seus empregos destacam-se: i) na medicina como reforço de ferro e imunológico para o corpo humano (PETERSON, 2008); ii) corantes em diversos tipos de tinta como as ferrogálicas (CARDOSO, 2012); iii) na agricultura como fornecedor de micronutrientes para plantas em solos empobrecidos (COLLING et al., 2011); iv) tratamento de efluentes e água potável, principalmente coagulantes (VIGÂNICO, 2011).

De acordo com a literatura, pode ser produzido de diversas maneiras, variando sua hidratação e concentração mássica de acordo com a matéria prima utilizada. (TURTON, 2009). Existem diversas patentes registradas quanto à produção de sulfato ferroso, algumas destas técnicas já consagradas tanto para produção comercial quanto laboratorial (CARDOSO, 2012). O sulfato ferroso pode ser obtido: i)

através da dissolução de ferro puro ou óxidos de ferro em uma solução de ácido sulfúrico a quente (FERROW et al., 2005); ii) por ataque de ácido sulfúrico a quente em rocha ilmenita produzindo licor de sulfato ferroso, que após resfriamento cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado (SHREVE et al, 1997); iii) processos pirometalúrgicos em resíduos contendo ferro e sulfetos de ferro (FERROW et al., 2005; TURTON, 2009; PETERSON, 2008).

Com o objetivo de aproveitar os resíduos ricos em pirita, alguns estudos foram conduzidos utilizando a lixiviação e cristalização posterior para preparação de sulfatos hidratados. Peterson (2008) propôs rotas onde utilizou processo pirometalúrgico para a obtenção do sulfato ferroso a partir da pirita presente em rejeitos da mineração de rejeitos de carvão. Já Vigânico (2014) utilizou processos hidrometalúrgicos, não necessitando de energia térmica, para a obtenção de sulfato ferroso heptahidratado a partir de rejeito de carvão rico em pirita, considerado altamente poluente ao ambiente. Villeti (2015) produziu sulfato ferroso heptahidratado com pureza de 99% partindo de um resíduo sólido concentrado de pirita contendo 36,4% de enxofre pirítico, ou seja, em torno de 68% de FeS_2 . O estudo de Peterson (2008), com emprego de tratamento térmico, utilizou pirita com 39% de enxofre, estequiometricamente 70% de FeS_2 . Como produto final, a oxidação térmica a 300-600 °C resultou em sulfato ferroso posteriormente lixiviado a quente em atmosfera ácida controlada (PETERSON, 2008).

2.2 CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS

2.2.1 Fluorescência de Raios X - FRX

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X

(HOLLER et al., 2009). No começo do século passado, a partir da observação dos espectros característicos de raios-X descobriu-se que para gases de elementos com baixa massa atômica, a radiação secundária espalhada possui o mesmo comprimento de onda médio do feixe primário de raios-X ao qual o gás era submetido e que a extensão de tal espalhamento é proporcional à massa atômica do gás em questão (RIBEIRO, 2006).

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009). Quando os elétrons da camada mais interna do átomo interagem com fótons com energia na região dos raios-X, pode ocorrer a foto-ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, a diferença de energia do elétron, quando passa de uma camada para outra no processo, que é manifestada na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (RIBEIRO, 2006). Mostra-se atualmente como uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes, e também oferecendo a grande vantagem de ser uma técnica analítica não destrutiva (SKOOG et al., 2009).

No processo de medição, as amostras sólidas ou líquidas, convenientemente preparadas, são expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, deslocando um elétron das camadas mais internas do átomo. Um outro elétron, de uma das camadas mais externas, substitui o elétron perdido, fazendo liberar energia na forma de raios-X fluorescentes, emitidos em comprimentos de onda que são característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração (HOLLER et al., 2009). Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração. Assim, de

modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEVs ou SEMs) têm sido utilizados por pesquisadores desde 1935 para examinar estruturas em escala micrométrica e, mais frequentemente, para examinar estruturas em nanoescala recentemente. Esta é uma técnica versátil com a qual amostras relativamente grandes, podem ser visualizadas, medições dimensionais podem ser feitas e análises composicionais podem ser realizadas (BRABAZON-RAFFER, 2015). O modelo utilizado no estudo está equipado com unidade de microanálise que permite, entre suas muitas aplicações, observar com detalhes as associações minerais, suas alterações, inclusões, zoneamentos e caracterizar os elementos químicos formadores do mineral, além de ressaltar a presença de elementos estranhos à rede cristalina (DUARTE, 2003). Quando se trata do microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, o mesmo funciona inicialmente disparando elétrons primários na amostra a ser visualizada.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em um conjunto de câmaras de vácuo eletro-ópticas para impingir um feixe de elétrons altamente energético no ponto focalizado da superfície da amostra. Essa interação de elétrons e materiais primários emite elétrons secundários e retroespalhados, raios-X e elétrons transmitidos. Em MEV, para fins de imagem, os elétrons secundários e de retroespalhamento são importantes. Uma interação generalizada do feixe de elétrons primário incidente com a interface de amostra, emitindo vários sinais é então mostrada (PARESH-BHARAT, 2018). Quando se trata do microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, o mesmo funciona inicialmente disparando elétrons primários na amostra a ser visualizada. Os elétrons são desalojados dos átomos na superfície

da amostra e são atraídos por uma grade de detector carregada positivamente (DING et al., 2019). Os rendimentos de elétrons retroespalhados e secundários dependem do número atômico, Z , dos átomos na superfície da amostra (BUNSELL-SCHWARTZ, 2000). Para esta interação de elétrons, o rendimento varia aproximadamente como Z^2 . O rendimento relativo pode ser usado para fornecer um mapa da distribuição de diferentes elementos na superfície de uma fibra. Os sinais dos elétrons secundários, que são de baixa energia, são removidos usando múltiplos detectores e adicionando ou subtraindo os sinais registrados por cada um (BUNSELL-SCHWARTZ, 2000).

A resolução espacial dentro de um determinado SEM depende do tamanho do ponto do feixe de elétrons primário e do volume de material com o qual os elétrons interagem. Sob boas condições, tais como alta tensão de aceleração (por exemplo, 30 kV), aberturas bem alinhadas, astigmatismo bem corrigido, tamanho de ponto pequeno (corrente de sonda pequena) e nenhum carregamento de amostra, resoluções de 3 nm podem tipicamente ser alcançadas (BRABAZON-RAFFER, 2015).

A microscopia eletrônica de varredura de resíduos e outros materiais em pó é usada para analisar a morfologia, tamanho de partícula e forma dos materiais. A textura e a forma desses materiais ou compósitos podem ser ilustradas e avaliadas por meio de micrografias eletrônicas de varredura (BAHAR-KÜRŞAT, 2018).

Caso os materiais não sejam eletricamente condutores, a amostra necessita ser metalizada com um fio fino de Al, Au, C ou outro elemento. O feixe eletrônico, além de gerar uma imagem de alta magnificação, produz raios X fluorescentes, emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra. Deste modo, pode-se realizar a microanálise, isto é, determinar qualitativa e semiquantativamente a distribuição desses elementos na amostra, segundo método de energia dispersiva (EDS) através de detectores de estado sólido (PETRUK, 1990). O MEV equipado com unidade de microanálise permite, entre suas muitas aplicações, observar com detalhes as associações minerais, suas alterações, inclusões, zoneamentos e caracterizar os elementos químicos formadores do mineral, além de ressaltar a presença de elementos estranhos à rede cristalina.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de dispersão de Raio-X – MEV/EDS

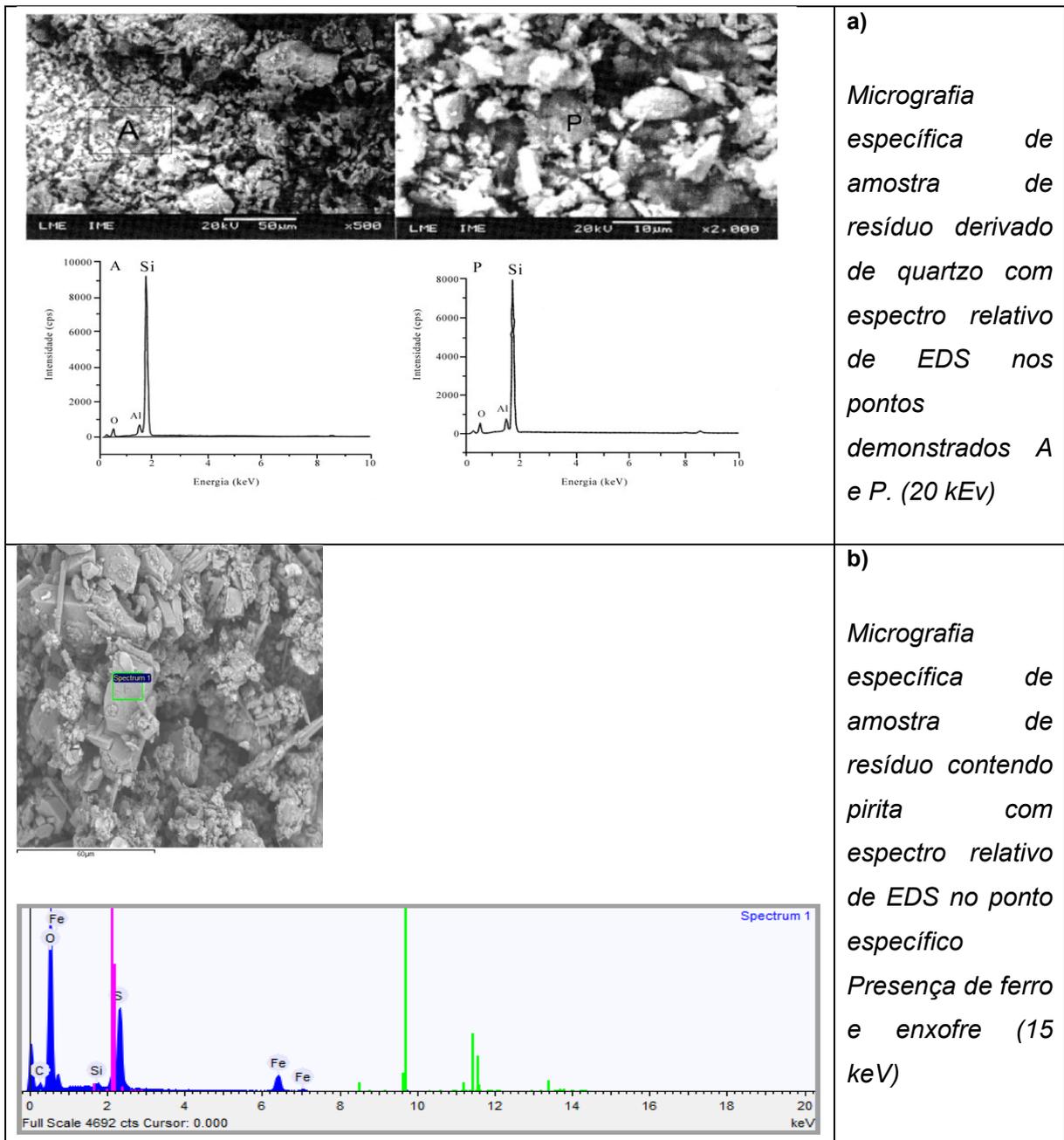
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) faz uso de um feixe de elétrons que incide sobre a amostra em observação. Este feixe de elétrons interage com as amostras e como resultado uma imagem é formada. No MEV, a imagem pode ser ampliada em milhares de vezes (ZHOU et al., 2007). Para que isso ocorra são varridas várias vezes a superfície de uma amostra por um feixe de elétrons. Esses feixes de elétrons são energéticos, finamente focalizados e por isto através da interação com o material analisado o detector capta o sinal produzido (RESENDE, 2011).

Além disso, estas interações permitem que a técnica não seja limitada somente a obtenção de uma imagem (ZHOU et al., 2007). Pode fornecer informações de alto nível para caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diversos materiais (como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas). Isso tornou a técnica uma das mais versáteis para a observação e análise de características microestruturais (ZHOU et al., 2007). Com o aporte da associação do MEV com espectroscopia de dispersão de raio-X (EDS), permite identificação de elementos químicos, mapeamento químico, etc., pela interação do feixe primário com a amostra. Obtém-se informações tanto qualitativas quanto quantitativas dos elementos presentes na amostra de interesse através dos raios-x captados pelo detector (DUARTE, 2003).

Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que depende do objetivo da pesquisa. Para fins gemológicos, as amostras de minerais podem ser brutas, polidas ou até mesmo lapidadas, desde que as características morfológicas ou inclusões a serem estudadas (clivagem, fraturas, zonação, inclusões sólidas, etc.) estejam expostas na superfície (DUARTE, 2003). A figura 2.12 mostra as características encontradas nas micrografias com imagens e definição da estrutura em minerais sólidos que configuram em EDS o mapeamento elementar e composicional presente em uma

dada amostra (RESENDE, 2011). Com base nesta e em outras técnicas analíticas instrumentais combinadas pode-se obter com precisão a composição mineral, estrutura e se torna crucial na caracterização para melhorias nos sistemas de purificação de certos materiais residuários (BRIDGWATER, 2017).

Figura 2.12: Micrografias com EDS: a) Resíduo rico em silicatos – SiO_2 .
b) Resíduo bruto com presença de pirita – FeS_2 .



Fontes: a) Resende, 2011. (Adaptado pelo autor). b) o Autor

2.2.4 Difractometria de Raio X – DRX

A identificação de um mineral específico e de sua composição química total é indispensável, na maioria das vezes, no cálculo da estequiometria dos principais minerais presentes numa determinada amostra. Pode ser determinada pelo conjunto de técnicas instrumentais que incluem a difração de feixes de luz. (VOGEL, 2015).

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda que se estendem de 10^3 a 10^5 Angstroms (Å), podendo ser polarizados, refletidos e difratados. O feixe difratado sem mudança do comprimento de onda, resultante da dispersão dos raios X pelos elétrons dos átomos do cristal, só é reproduzido se for satisfeita a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde: λ = comprimento de onda dos raios atômicos no retículo difratados;

d = distância interplanar;

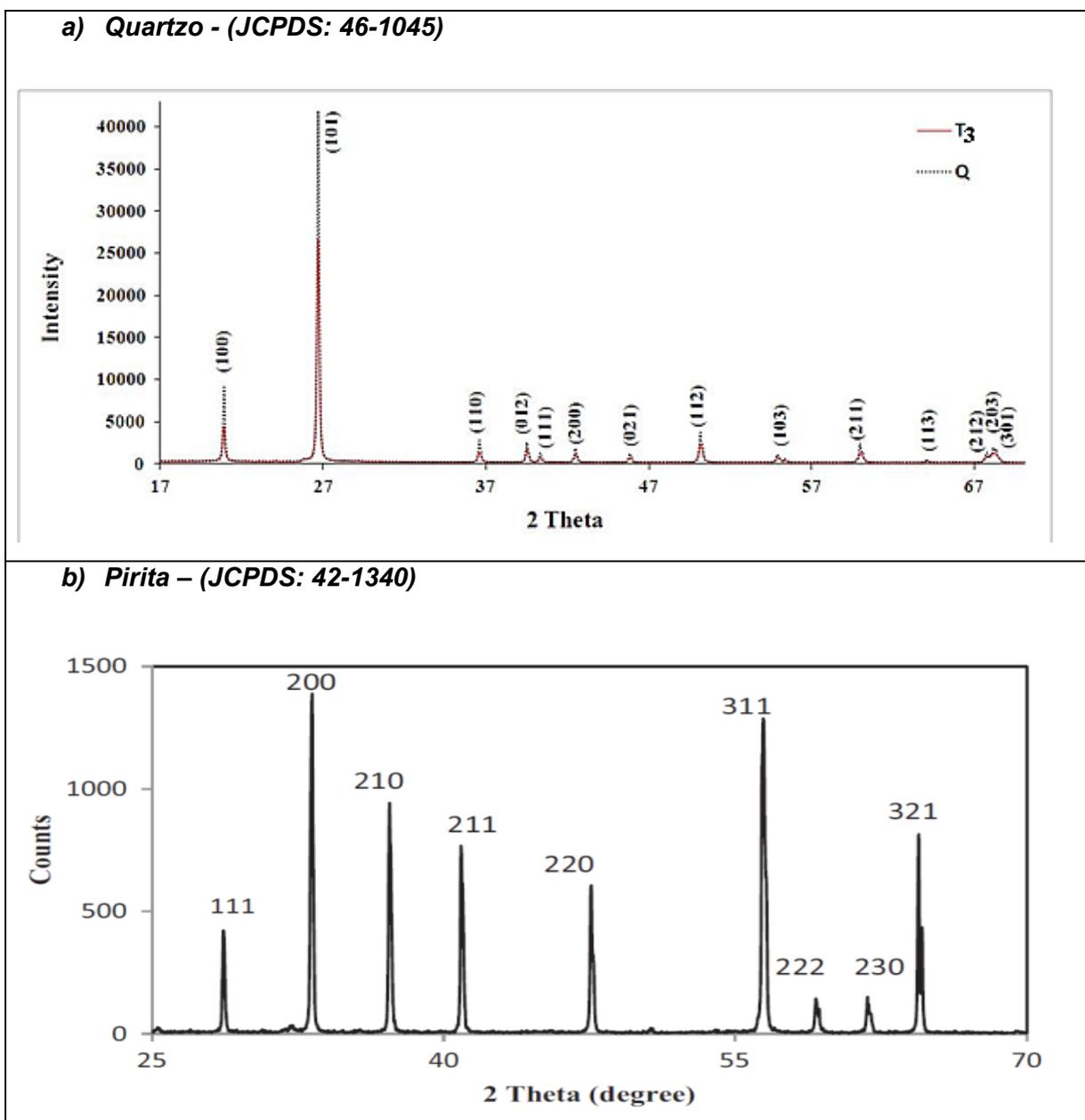
n = número inteiro correspondente à ordem de difração; e

θ = ângulo de Bragg que é o ângulo complementar ao ângulo de incidência da óptica geométrica.

Deste modo, cada substância tem um padrão de difração único e próprio (SKOOG et al., 2009). Os feixes de raios X são produzidos pelo bombardeio do ânodo por elétrons do cátodo, acelerados por alta voltagem. O feixe monocromático incidente na amostra é difratado em cada campo cristalino, provocando uma interferência construtiva, detectada pelo contador de radiação e traduzida num sinal eletrônico para um registrador gráfico (RIBEIRO, 2006). O material analisado pode ser um simples cristal ou substância policristalina em forma de pó. O método pó é o mais utilizado e requer pequena quantidade de amostra (< 1g), além de baixo custo operacional e rápida resposta analítica quando totalmente automatizado. Técnica empregada não só para identificação de 95% das substâncias inorgânicas, de igual maneira para estudo de estruturas cristalinas. Podemos citar a indiciação, que é a localização das posições das faces ou determinação dos planos cristalinos.

Nas figuras 2.13-a e 2.13-b podemos visualizar difratogramas de dois materiais diferentes, quartzo e pirita, com seus respectivos sinais de contagem e ângulos específicos. Os dois minerais são os componentes majoritários na constituição do material residual do carvão mineral (VIGÂNICO, 2011; AMARAL FILHO, 2013; COLLING,2016). Portanto, podem ser utilizados para efeitos de comparação aos gráficos DRX obtidos neste estudo.

Figura 2.13: Difratograma padrão dos minerais quartzo e pirita



Fonte: Shukla et al., 2018. Adaptado pelo autor.

2.2.5 Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A espectrometria moderna IR é uma ferramenta versátil aplicada às determinações qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. O princípio está baseado no mecanismo de absorção, emissão e reflexão de radiação infravermelha IR, empregando a espectroscopia de absorção (HOLLER et al, 2009). Os espectros no infravermelho de espécies moleculares podem ser racionalizados assumindo-se que todos se originam de numerosas variações de energia produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro (HOLLER et al, 2009). É técnica analítica extremamente útil na caracterização de substâncias, fornecendo dados sobre a identidade e constituição estrutural de um composto puro ou presente em misturas. Em mineralogia, pode fornecer informações complementares ao DRX e permite melhorar identificações nos minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituições no retículo, ou materiais amorfos (BIRKHOLZ et al, 1992).

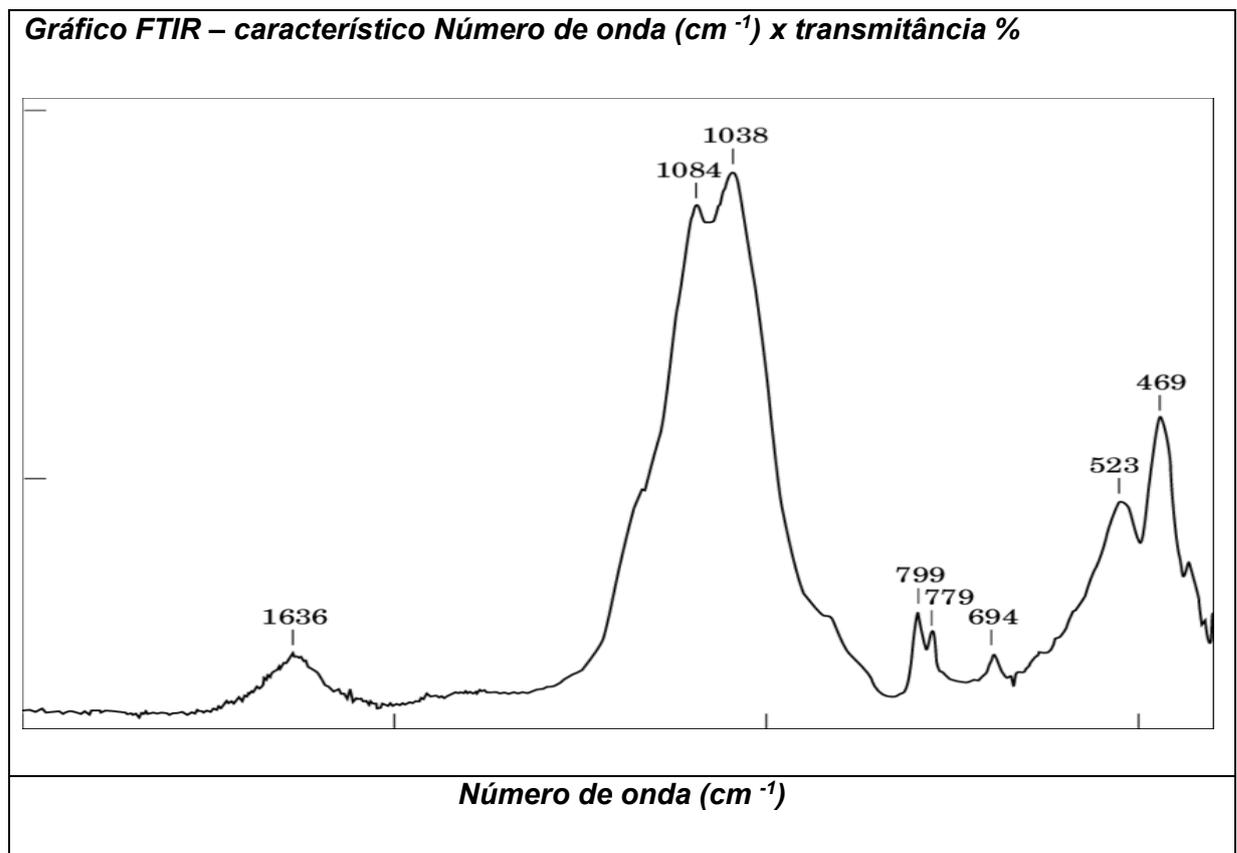
As aplicações podem variar de acordo com as regiões espectrais: IR Próximo (0,78 a 2,5 μm); IR Médio (2,5 a 50 μm); IR Distante (50 a 1000 μm) (VOGEL et al, 2015).

Em caso particular, os espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), a codificação é obtida dividindo-se a fonte de radiação em dois feixes cujos caminhos ópticos, podendo ser variados periodicamente para fornecer padrões de interferência. Após passar pela amostra, a radiação atinge um transdutor, com registro de sinal acoplado, que armazena em memória de computador como um interferograma. O interferograma é um gráfico do sinal versus o deslocamento do espelho e contém informações de todas as frequências presentes. A Transformada de Fourier é então usada para processamento dos dados, que é o espectro da intensidade versus número de onda (HOLLER et al, 2009).

No caso de estudo de caracterização de sólidos, os espectros são frequentemente obtidos com a dispersão do sólido em um líquido ou em uma matriz sólida. A amostra sólida é triturada até que seu tamanho de partícula seja menor que

o comprimento de onda da radiação para evitar os efeitos da radiação espalhada (HOLLER et al, 2009). O método mais utilizado para obtenção dos espectros de infravermelho dos materiais sólidos é o da pastilha com brometo de potássio prensada.

Figura 2.14 – Espectro infravermelho com transformada de Fourier padrão para silicatos com bandas e sinais característicos.



Fonte: Vieira, 2019. (Adaptado pelo autor)

Assim os minerais mais facilmente caracterizados são aqueles que contém oxianions isolados (carbonatos, sulfatos, fosfatos, etc.). Na figura 2.14 destaca-se um silicato importante nos minerais (VIEIRA, 2019). Os espectros dos silicatos geralmente apresentam-se sob formas complexas e os contendo hidroxilas mostram vibrações características de alta intensidade, com fácil identificação (VOGEL et al., 2019).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

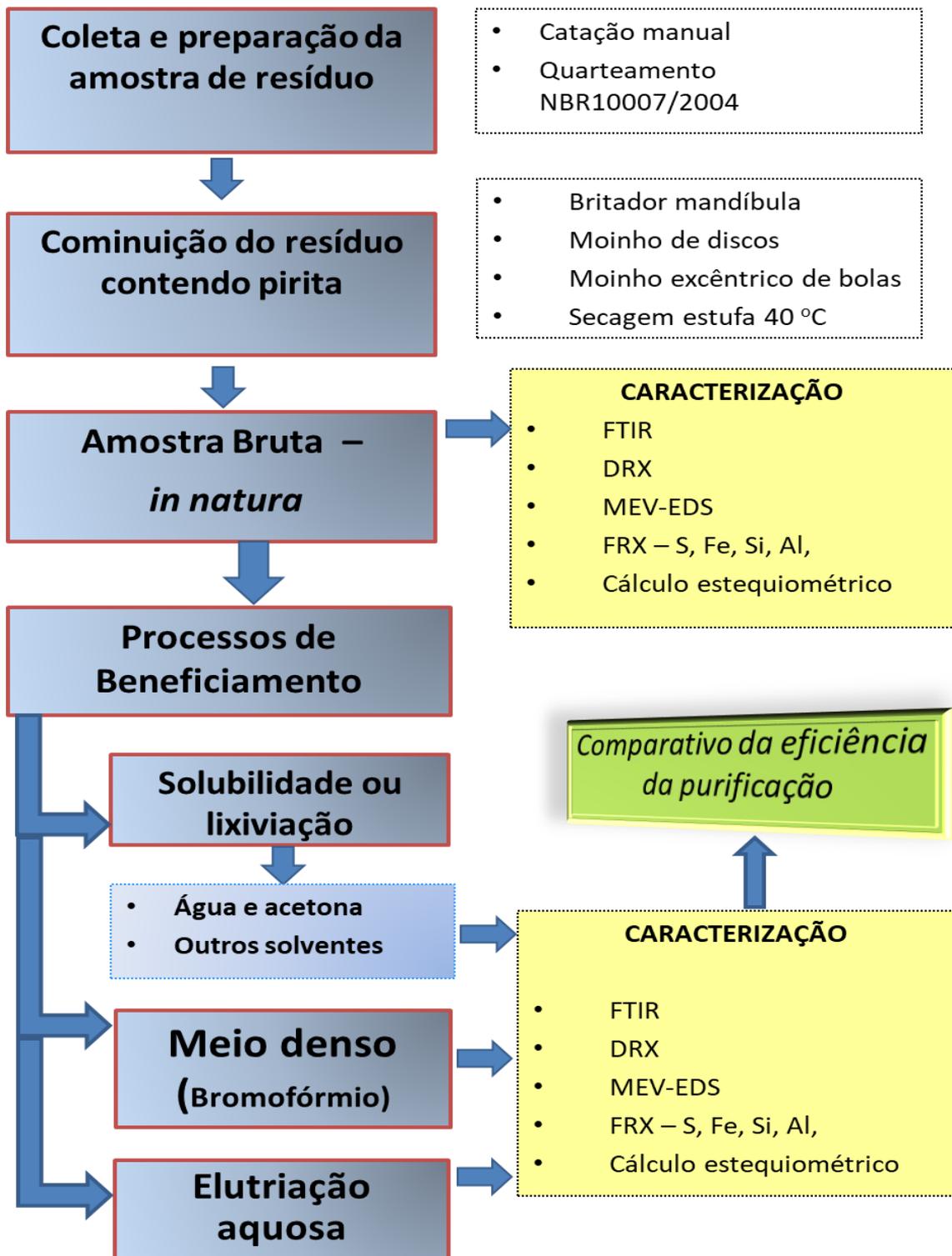
As principais etapas das atividades experimentais realizadas no presente estudo encontram-se no fluxograma da Figura 3.1.

A metodologia experimental focou na purificação e na caracterização de uma amostra de resíduo retirado do fluxo de beneficiamento após processo de separação de carvão em mineradora no município de Forquilha-SC. O fluxograma experimental, equipamentos e reagentes empregados na presente pesquisa são detalhados a seguir.

3.1.1 Amostra de resíduo bruto – (pirita *in natura*)

As amostras de resíduo contendo pirita foram cedidas pela empresa Santa Bárbara Comércio de carvão e derivados Ltda, localizada no Bairro: Ouro Negro, em Forquilha -SC, a qual utiliza as suas operações de lavra em minas subterrâneas totalmente mecanizadas, separação gravimétrica em jigagem por via úmida, sem etapas de concentração dos rejeitos. Foram coletadas amostras das pilhas previamente separadas no pátio de beneficiamento, separação e estocagem, seguindo procedimentos da NBR 10007 (ABNT, 2014). O material residuário foi moído e seco conforme descrição no fluxograma da figura 3.1 e submetido aos ensaios de caracterização: Solubilidade em solventes orgânicos, DRX, MEV (EDS), FTIR, FRX e subsequentes cálculos estequiométricos de FeS_2 .

Figura 3.1: Resumo das etapas do trabalho experimental



Fonte: o Autor

3.1.2 Resíduo bruto beneficiado por etapa

As amostras de resíduos beneficiados partiram das amostras previamente preparadas de resíduo bruto e receberam tratamento baseado em lixiviação (OLIVEIRA et. al, 2016) e solvatação com solventes orgânicos, com o objetivo principal de extrair impurezas solúveis, observadas nas análises DRX, FTIR e químicas do resíduo bruto. O fluxograma da figura 3.1 mostra as etapas de purificação utilizadas e o número de operações efetuadas. A variável resposta desejada é a concentração percentual final de enxofre e conseqüentemente o teor aumentado de FeS₂ (CONCER et al, 2016).

3.1.2.1 Lixiviação em solventes

Com o objetivo de encontrar o solvente mais compatível com o resíduo a ser beneficiado, foram realizados ensaios qualitativos com solventes orgânicos polares necessários à remoção de impurezas possivelmente solúveis relatadas em outros estudos específicos (PETERSON, 2008; MAIA, 2009; WEILER et al., 2016; OLIVEIRA et al, 2016). Ou até mesmo misturas entre solventes para remoção das frações solúveis com procedimento similar ao utilizado na lixiviação em água deionizada (CONCER et al., 2016).

A primeira etapa de beneficiamento da amostra bruta avaliada consistiu na realização de lavagens utilizando sistemas diferentes: (i) água + acetona e (ii) Solvente N,N dimetilformamida (DMF). A escolha desses dois sistemas teve como objetivo avaliar a eficiência desse processo de lixiviar tanto componentes inorgânicos quanto orgânicos (HARIFI-MOOD et al., 2016). Utilizando-se algumas adaptações laboratoriais, realizou o procedimento a seguir com cada solvente em separado, em triplicata de operações: i) Pesagem da amostra de resíduo bruto; ii) Aplicação do solvente na proporção 40 g/L; iii) Agitação magnética do sistema com formação de complexo escuro ou solução por 40 minutos (OLIVEIRA et al., 2016); iv) Retirada do

sobrenadante; v) Filtração à vácuo do sólido ou lodo remanescente; vi) Secagem a 50 °C em estufa por 2 horas. vii) Lavagem com etanol 99%, na proporção 40 g/L (resíduo/etanol), para remoção completa do solvente empregado na extração; viii) Secagem a 60 °C por 24 horas. Após a lavagem em cada um dos sistemas: Acetona, água deionizada, DMF, THF e Clorofórmio, as amostras purificadas por essa técnica foram identificadas e posteriormente caracterizadas.

3.1.2.2 Separação por decantação com bromofórmio

Para separação dos minerais podem ser utilizados os seguintes tipos de meio denso: (i) soluções aquosas de sais inorgânicos; (ii) Líquidos orgânicos; (iii) suspensões de sólidos em água (AQUINO et al., 2013). Os líquidos orgânicos são comumente utilizados em laboratório, para estudos preliminares de concentração dos minerais que compõem um minério. Esses líquidos são tóxicos, corrosivos, possuem baixa pressão de vapor, podendo provocar grandes perdas por volatilização (AQUINO et al., 2013).

No presente processo de purificação por sedimentação foi selecionado o reagente bromofórmio como meio denso de separação por apresentar densidade de 2,89 g/cm³, intermediária entre a pirita e os principais resíduos identificados, quartzo e caulinita. (WEILER, 2016). Com algumas adaptações laboratoriais desenvolveu-se o procedimento descrito abaixo em triplicata de operações:

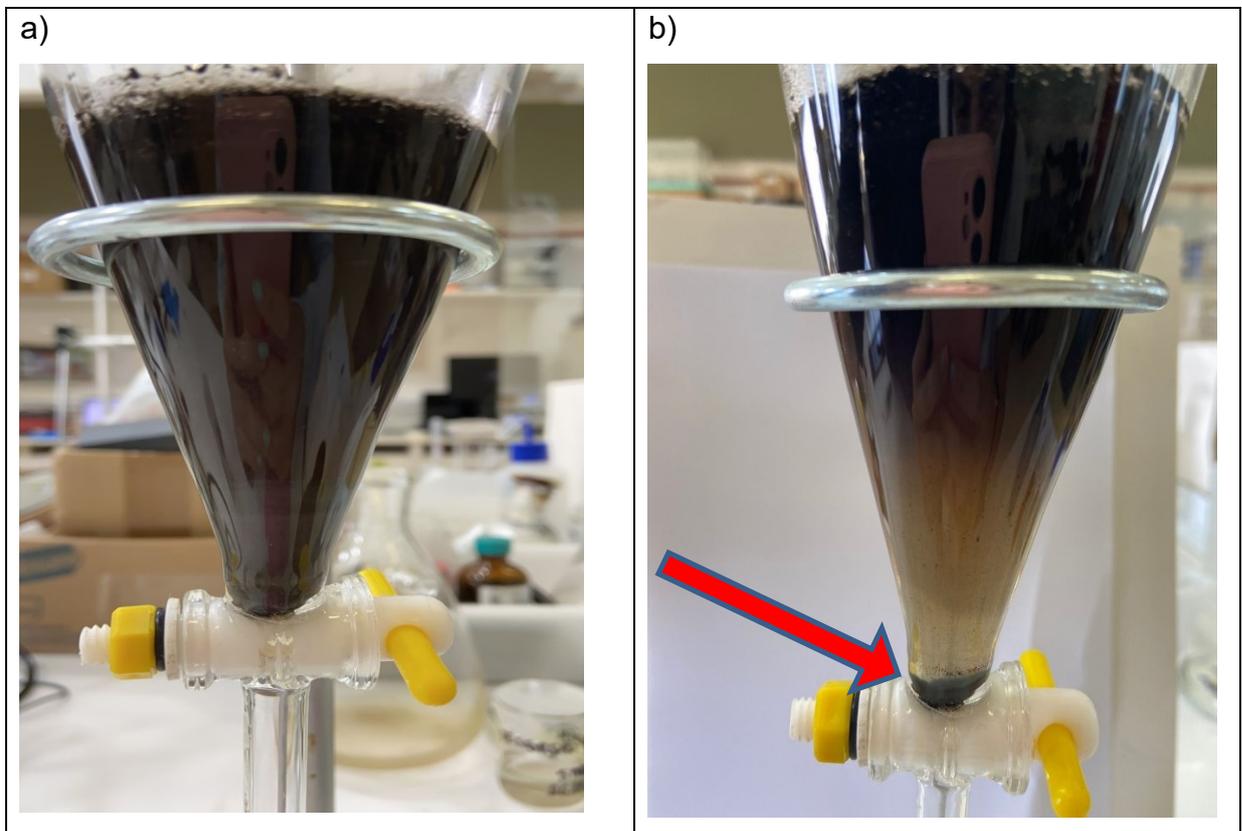
i) Pesagem do resíduo piritoso moído e seco após lixiviação com água quente; ii) Adição de bromofórmio na proporção 200 g/L (OLIVEIRA, 2016); Agitação magnética do sistema até formação de complexo escuro aparentemente insolúvel; iii) Transferência para funil de decantação para promover a separação das fases; iv) Decantação por 4 horas; v) Retirada do sobrenadante; vi) Filtração à vácuo do sólido ou lodo remanescente; vii) Secagem a 50 °C em estufa por 2 horas. viii) Lavagem com etanol 99%, na proporção 40 g/L (resíduo/etanol), para remoção completa do bromofórmio; ix) Secagem a 60 °C por 24 horas.

As figuras 3.2-a e 3.2-b mostram o material formando o complexo insolúvel no interior do funil de decantação e a ocorrência da separação do material por

decantação em meio de menor densidade para o mineral sólido finamente moído contendo pirita, respectivamente.

Ressalta-se que a eficiência das etapas de decantação será comparada a outro método de separação densimétrica, técnicas estas que também podem ser aprimoradas em estudos posteriores, com o intuito de se reduzir o consumo de solventes possivelmente tóxicos e também melhorar a purificação do material obtido.

Figura 3.2: a) Funil de decantação contendo a suspensão de bromofórmio e resíduo piritoso – b) Funil de decantação na ocorrência da separação do material sólido mais denso.



Fonte: o Autor. LMA/CTS/ARA/UFSC

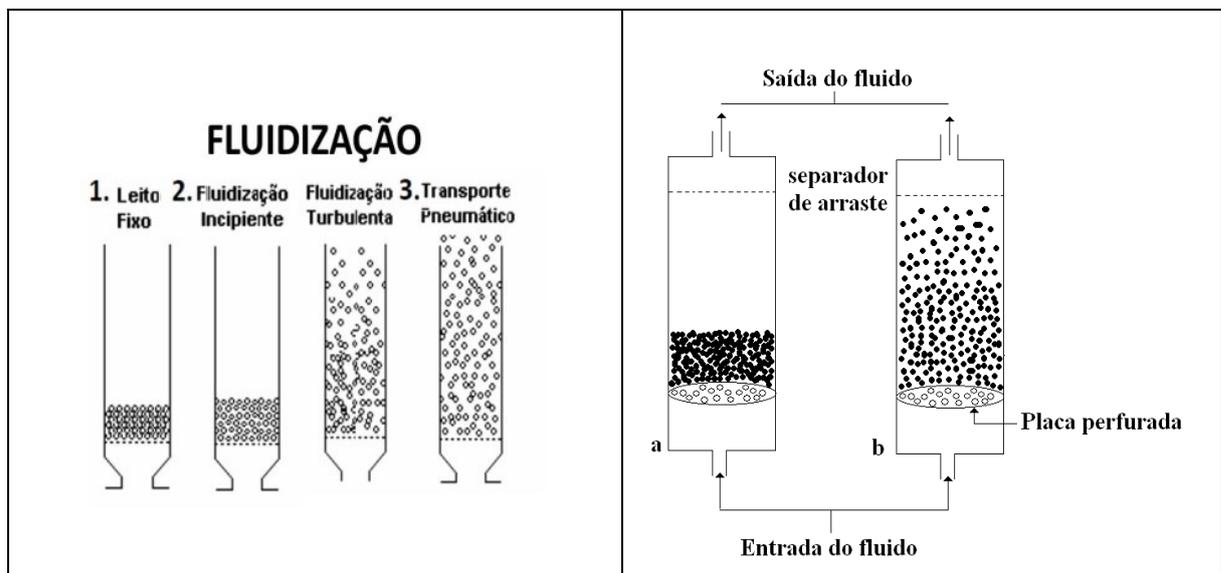
3.1.2.3 Separação densimétrica pelo processo de elutriação

Com o objetivo de diminuir o uso de solventes tóxicos foram pesquisadas outras técnicas ambientalmente mais amigáveis e econômicas. A técnica de elutriação

que consiste em misturar o material previamente pulverizado e cominuído em um fluxo de água turbulento e ascendente com o fim específico de separar diferentes materiais por diferença de peso (SILVA, 2016). Tal operação e modelo de separação se encaixam na diferença granulométrica e densimétrica dos resíduos que possuem uma considerável presença de pirita, quartzo e caulinita com outros resíduos indesejados na mistura (KLOCKNER et al., 2011).

Para melhor entendimento do funcionamento de elutriadores, cabe revisar os regimes fluidodinâmicos durante a fluidização. Tais regimes dependem das características físicas da fase particulada (distribuição granulométrica, tamanho médio de partículas, forma e massa específica) e da fase fluida (viscosidade dinâmica e massa específica), bem como das condições operacionais da coluna. Podemos de maneira simples demonstrar os regimes de elutriação, na figura 3.3 com o esboço de construção de um elutriador em suas duas etapas, com material disposto em leito fixo e em regime submetido a entrada do fluido (FOUST et al, 2008).

Figura 3.3: a) Regimes de elutriação simplificados – b) Esquema para construção de elutriador de laboratório com coluna de vidro.



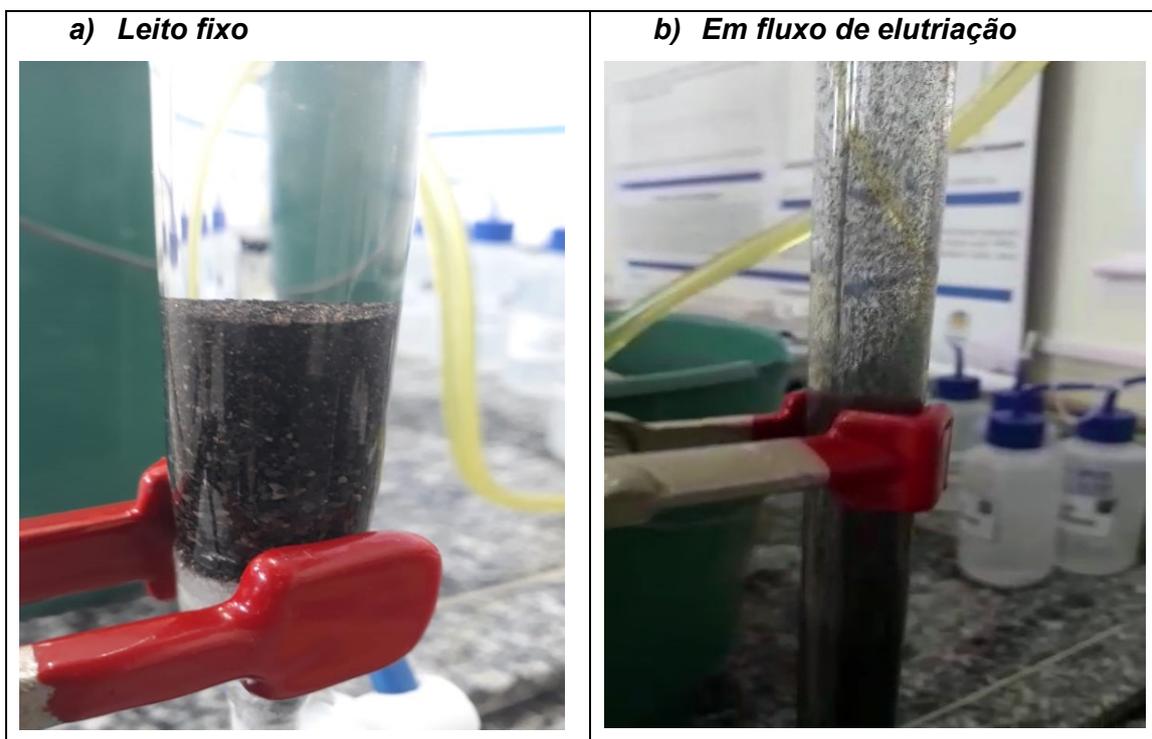
Fonte: o Autor. LMA/CTS/ARA/UFSC

Como aplicação da operação de elutriação, pode-se citar o estudo de Silva (2016), que objetivou a separação da matéria orgânica presente no sedimento de rios para sua posterior utilização. Já Kloeckner, Englert e Rubio (2011) propuseram a

utilização de um elutriador para a recuperação da pirita presente em rejeitos do processamento de carvão para aplicação na elaboração de reagentes e enxofre. Telles et al. (2009), por sua vez, inseriram a elutriação como etapa inicial para separação e reutilização de resíduos finos oriundos do processo siderúrgico.

O equipamento de elutriação consiste em uma coluna de diâmetro conhecido (D_1), onde uma amostra de partículas é alimentada perto do topo da coluna, enquanto o fluido (água, na maioria das vezes) é alimentado com uma vazão volumétrica Q perto da base da coluna em questão (CREMASCO, 2014). Na elutriação contínua, caso específico deste estudo, com fluido sendo a água pressurizada e pirita em pó a separar, quando a velocidade média do fluido for maior que a velocidade terminal da partícula, as partículas de diâmetro ou massa específica menor serão carregadas para uma nova coluna, de diâmetro D_2 (maior que D_1).

Figura 3.4: Elutriador experimental utilizado no estudo.



Fonte: o Autor. LMA/CTS/ARA/UFSC

Por outro lado, as partículas que apresentarem massa específica ou diâmetro maior são coletadas no fundo da coluna (SILVA, 2016). Na figura 3.4-a está a fotografia do leito fixo da coluna de vidro e a fotografia, figura 3.4-b em funcionamento parcial do material residuário com fluxo aquoso ascendente e o elutriado moído utilizado neste estudo.

3.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os equipamentos empregados no presente trabalho encontram-se descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Equipamentos empregados no procedimento experimental.

Equipamento	Marca-Modelo
Balança analítica	Katashi-NS 992
Britador tipo mandíbula	Solab – SL800
Bomba de vácuo	Prismatec-38L/min
Agitador com aquecimento	Solab-SL91
Deionizador de água	Ideoxima 50 L/h
Difratômetro de Raios X	Shimadzu/XRD-6000
Estufa de esterilização	Lucadema-Mod80/100
Espetrômetro de Fluorescência de raios X - FRX	Philips – PW2400
Espetrômetro FTIR	Agilent - Cary 660 FTIR
Microscópio eletrônico de Varredura com EDS	JEOL JSM-6701F
Moinho vibratório com pulverizador	Astecma
Moinho excêntrico	Solab – SL31

Vidrarias de laboratório

UFSC/FQM/ARA

Fonte: o autor

Os reagentes utilizados, todos em grau analítico são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Reagentes utilizados no procedimento experimental.

Reagente	Marca
Água deionizada	Laboratório FQM/CTS/ARA
Acetona p.a 99,5%	Dinâmica
Bromofórmio p.a. 96%	Synth
Clorofórmio p.a.	Synth
Dimetilformamida - DMF	Sigma-Aldrich
Etanol p.a. 99%	Dinâmica
Papel filtro 0,45 µm	Millipaper
Pirita (amostra purificada)	Sigma-Aldrich

Fonte: o Autor

3.3 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

A porcentagem aproximada de pirita presente nos resíduos pode ser estimada pelo cálculo estequiométrico teórico, conforme reportado na literatura (OLIVEIRA et al., 2016; CONGER, 2013). Utilizou-se para tanto, os valores médios de enxofre e ferro obtidos em triplicata de amostras analisadas em Fluorescência de Raios-X (FRX) para cada fração bruta ou purificada.

A equação 3.1 indica que uma pirita pura contém aproximadamente 53,4% de enxofre. De posse dessas informações e dos valores mássicos elementares é possível determinar o teor de FeS_2 presentes nas amostras bruta, lixiviada e purificada (CONCER, 2013).

$$\% \text{S}_2 \text{ Teor} = \frac{m \text{S}_2 \times 100}{\text{MM FeS}_2} \quad (3.1)$$

Onde:

$\% \text{S}_2 \text{ Teor}$: teor de enxofre em pirita pura;

$m \text{S}_2$: massa de enxofre em um mol de dissulfeto de ferro (aproximadamente: 64,1 gramas);

MM FeS_2 : massa molar do dissulfeto de ferro (aproximadamente: 120,0 g).

De modo complementar, deduz-se a equação 3.2 em percentual de FeS_2 :

$$\% \text{FeS}_2 \text{ Teor} = \frac{\% \text{S}_2 \times 100}{\% \text{S}_2 \text{ Teor}} \quad (3.2)$$

Onde:

$\% \text{FeS}_2 \text{ Teor}$: teor de pirita na amostra;

$\% \text{S}_2$: teor de enxofre médio da amostra (CONCER, 2013)

Assim, com os valores percentuais de concentração de enxofre, poderemos comparar dentro das mesmas bases estequiométricas frente também a outros estudos, a melhor metodologia de purificação, ou seja, com maiores teores de FeS_2 (OLIVEIRA et al., 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A investigação das características do material residuário do carvão mineral será relatada numa sequência de processos de purificação realizados: Na amostra bruta (resíduo *in natura*) e dos resultados experimentais das amostras purificadas como destacadas no procedimento experimental.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE RESÍDUO BRUTO (*IN NATURA*)

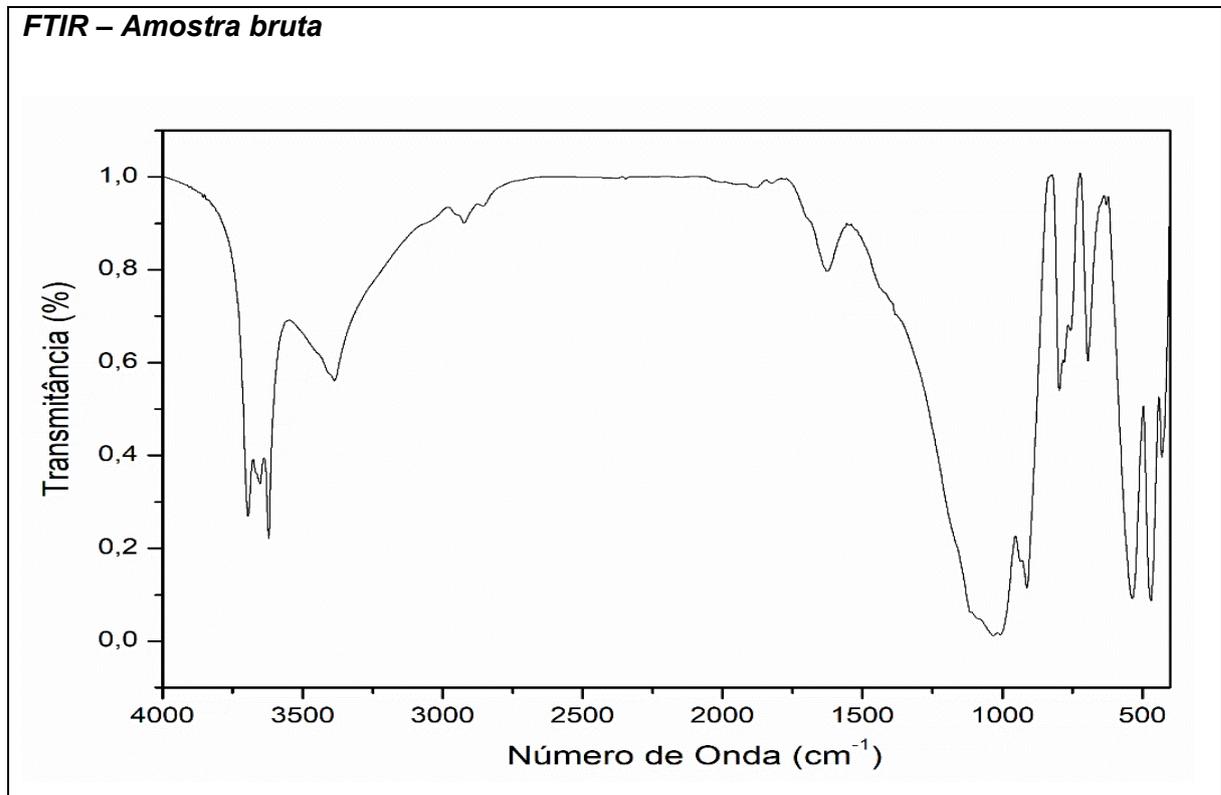
Os resultados da caracterização da amostra de resíduo estão apresentados na forma sequencial dos ensaios laboratoriais: FTIR, DRX, MEV/EDS, FRX. Na sequência foi utilizada a equação 3.2 para determinação estequiométrica, utilizando dados FRX de composição mássica.

A figura 4.1 mostra o espectro de FTIR do resíduo *in natura* com os referidos detalhamentos que confirmam as observações do DRX, mostrando bandas características de argilominerais ($3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) e quartzo ($1200 \text{ à } 800 \text{ cm}^{-1}$).

As vibrações de estiramento e flexão de grupos Al-OH, $3600-3700 \text{ cm}^{-1}$ são sinais característicos dos argilominerais como a caulinita (ACEVEDO et al, 2017). Os diferentes modos vibracionais associados a presença de ligações Si-O estão presentes tanto na argila quanto no quartzo.

Vibrações perpendiculares do Si-O em torno de $750 \text{ à } 755 \text{ cm}^{-1}$ também são compatíveis com argilominerais cauliníticos ou montimoriloníticos (MULLER et al, 2015).

Não é possível ver as bandas relacionadas à pirita (416 cm^{-1}), conforme literatura específica (MIN et al., 2017).

Figura 4.1: Espectro de FTIR do resíduo *in natura*

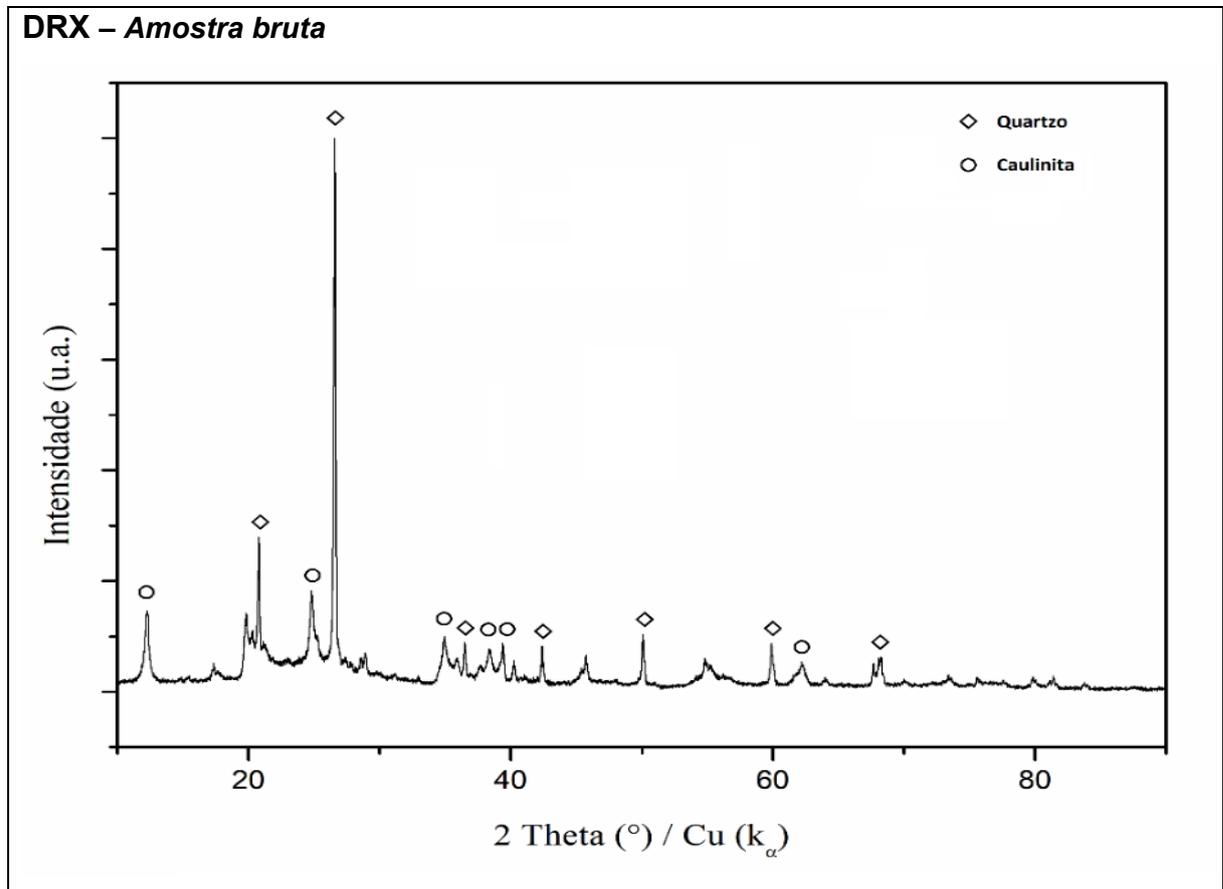
Fonte: o Autor

Tal ocorrência pode ser atribuída à sua baixa concentração na amostra bruta analisada, ressaltando que a técnica precisa ser complementada com DRX, MEV e FRX, como resultados a seguir.

A figura 4.2 apresenta o difratograma de raio-X da amostra *in natura* com referencial teórico para os componentes minerais principais presentes: (Quartzo – JCPDS: 46-1045 e Caulinita: JCPDS: 89-6538) (ACEVEDO et al., 2017).

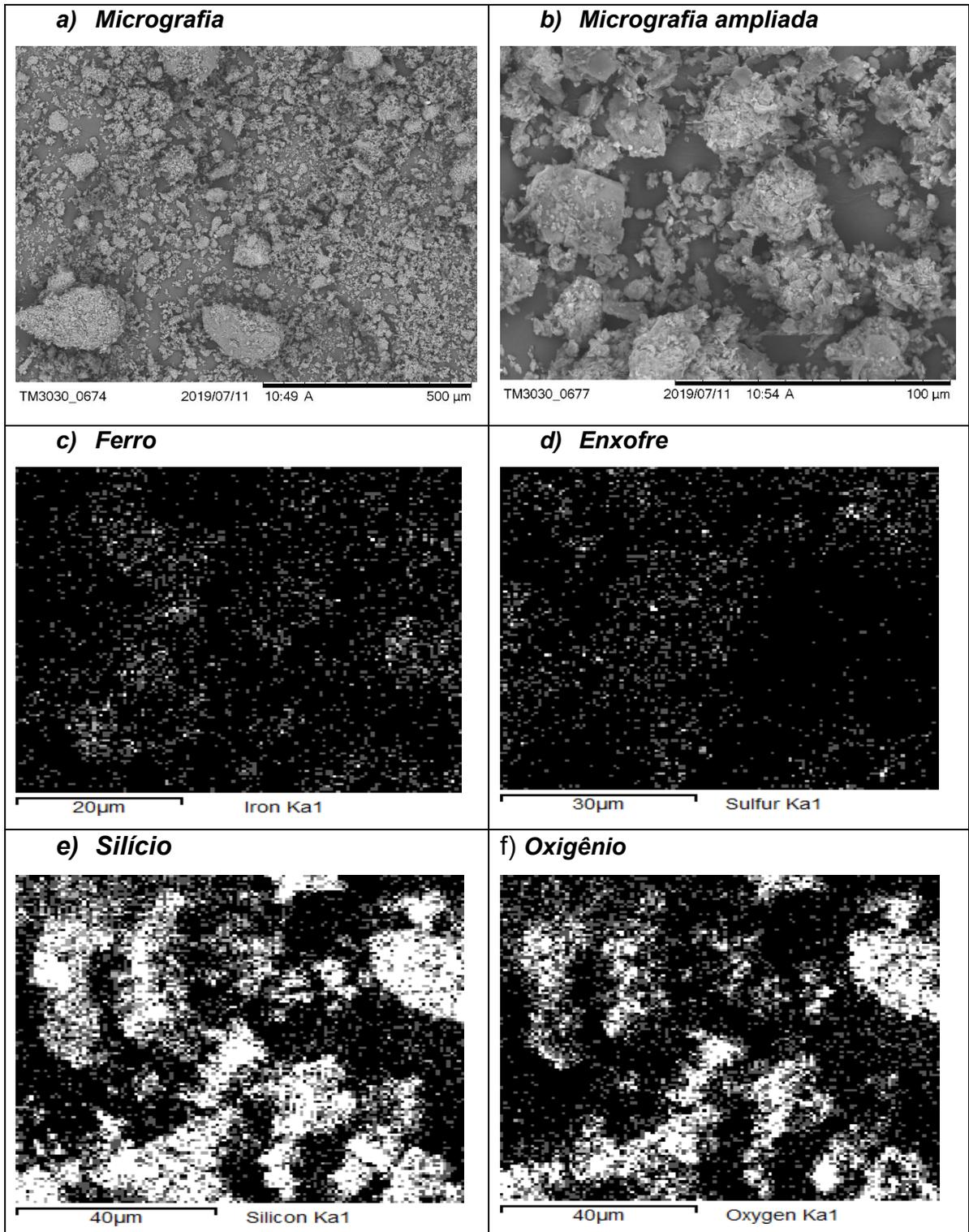
O difratograma apresenta picos característicos de quartzo (JCPDS: 46-1045) e caulinita (JCPDS: 89-6538). Os sinais de dissulfetos são praticamente imperceptíveis, podendo estar presentes como impurezas (JCPDS: 42-1340) dando ideia de reduzido valor de concentração desse mineral na amostra bruta (OLIVEIRA et al., 2016).

Figura 4.2: Difratoograma de raios x do resíduo *in natura*.



Fonte: O Autor

As figuras 4.3 a e 4.3 b mostram as micrografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV/EDS que podem apontar uma variabilidade mineral ou até mesmo características morfológicas e tamanho de partículas presentes na estrutura superficial do material residuário moído. Analisando conjuntamente ao DRX e FRX nota-se a presença majoritária de silício, alumínio, ferro, provavelmente combinada com oxigênio; e pequena quantidade de enxofre “pirítico” na amostra (MENEZES et al, 2017). No mapeamento composicional por EDS, as quantidades previstas dos elementos ferro e enxofre apresentadas na figura 4.3c e 4.3d dão dimensão de sua baixa expressividade no composto bruto em comparação às imagens dos elementos silício e oxigênio nas figuras 4.3e e 4.3f.

Figura 4.3: Resultados MEV/EDS da amostra do resíduo *in natura*

Fonte: O Autor

Prevê-se, portanto, uma estimada prevalência composicional dos minerais caulinita e quartzo, presença de carbonatos, óxidos e sulfetos de acordo com a literatura (ACEVEDO et al., 2017).

Os dados apresentados sempre deverão ser analisados de forma conjunta aos ensaios DRX e FRX para constituição das variedades mineralógicas. Como o objetivo do estudo é o enriquecimento em sulfetos, prevê-se que os minerais mais leves possam ser eliminados por meios densos de separação ou mesmo solvatação.

Com o intuito de obter a análise elementar e quantitativa do resíduo *in natura*, a amostra foi caracterizada por Fluorescência de Raios X (FRX) e os resultados são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise elementar FRX da amostra de resíduo *in natura*.

Elemento	Composição mássica (%)
Fe	8,0
S	5,4
Si	54,9
Al	22,2
K	6,6
Ti	2,4
Outros elementos (<i>< 1,0%</i>)	0,5

Fonte: o Autor

A baixa concentração de Fe e S corrobora com a dificuldade de identificar a pirita pelas análises de DRX e FTIR apresentadas. Ao mesmo tempo, a grande presença mássica de silício (Si) e alumínio (Al) confirma a predominância dos silicatos e argilas caulínicas, especialmente o quartzo na amostra de resíduo bruto analisado

(WEILER, 2016). Pode-se afirmar que o composto majoritário do resíduo bruto *in natura* é o quartzo, sendo portanto, propostas rotas de redução destas frações argilosas e quartzíticas, consideradas aqui como impurezas.

Para estimar a quantidade de pirita na amostra *in natura* foi considerado o teor de enxofre no resíduo piritoso bruto de 5,4 % e empregada a equação 3.2 para cálculo estequiométrico, a qual considera a porcentagem teórica de enxofre na pirita pura de 53,4% no referencial teórico (CONCER et al, 2013):

$$\% \text{FeS}_2 \text{ Teor} = \frac{\% \text{S}_2 \times 100}{\% \text{S}_2 \text{ Teor}} \quad (3.2)$$

$$\% \text{FeS}_2 \text{ Teor} = 10,11 \%$$

Com base no cálculo teórico estequiométrico, estipulando todo enxofre presente como piritico, (OLIVEIRA et al., 2016) a composição de pirita da amostra bruta foi da ordem de 10,1 %. Um ponto importante para ressaltar é que a técnica de FRX possui baixa detecção a elementos de baixo peso atômico como C e O. Por isso, tais elementos não são considerados no percentual total dos elementos medidos. Considerando que esses elementos, principalmente o oxigênio, são comumente encontrados na composição dos diferentes minerais detectados, pode-se supor que a quantidade total de enxofre é ainda menor e conseqüentemente menor o teor de pirita.

Este resultado preliminar requer que os processos de separação propostos sejam capazes de eliminar as impurezas argilosas, quartzo e outros minerais presentes. Há necessidade, portanto, de se caracterizar a amostra após cada beneficiamento proposto, para definição da melhor alternativa de purificação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO BENEFICIADO POR ETAPA

Foram avaliadas três diferentes técnicas de beneficiamento do resíduo *in natura* com o objetivo de verificar a melhor e mais eficiente metodologia. Os resultados obtidos após as etapas de beneficiamento são apresentados a seguir:

4.2.1 Processo de lixiviação em diferentes solventes

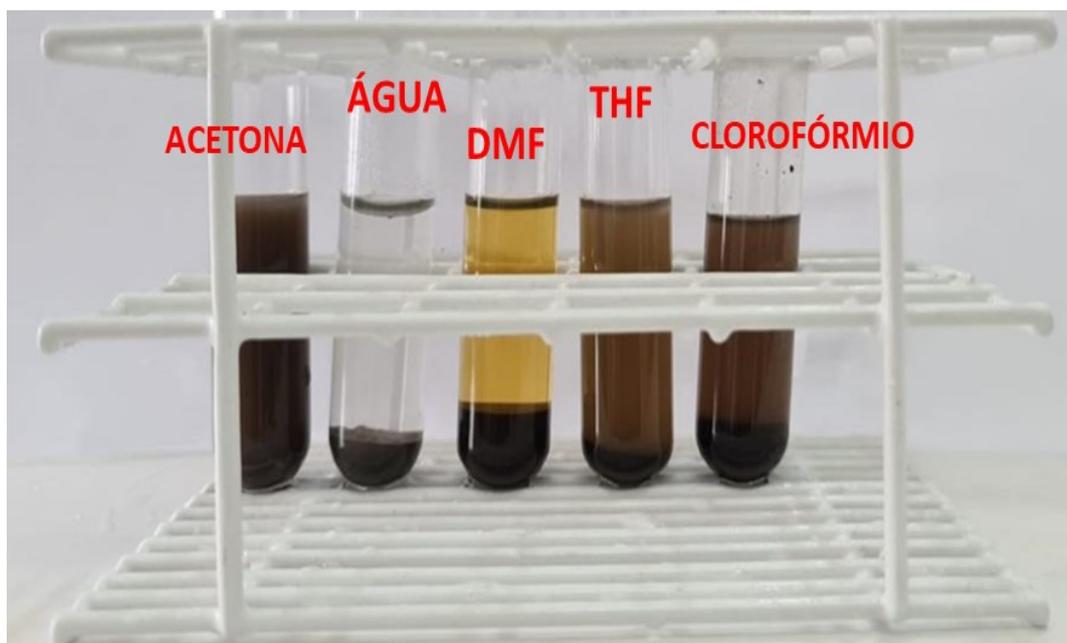
Os sulfetos metálicos sólidos como o FeS_2 possuem um caráter covalente ou até mesmo metálico nas ligações químicas existentes, tornando tais compostos insolúveis em água. Além disso, há também a possibilidade da formação de estruturas poliméricas, o que contribui mais ainda para a insolubilidade (MARTINS et al., 2010). As substâncias sólidas presentes na amostra de material bruto como impurezas, caso dos argilominerais, são solúveis em água ou parcialmente solúveis em outros solventes polares (KLEIN et al., 2012). A lixiviação em água promove gradativamente a oxidação da pirita levando à formação de sulfatos ferroso e férrico, o que proporcionalmente diminui a concentração de sulfetos no material residuário moído que possui maiores áreas superficiais de contato para que tais reações de oxidação citadas ocorram (BENZA AZOUA *et al.*, 2000).

A escolha do solvente mais adequado para remoção de impurezas deve levar em conta a interação com as frações possivelmente removíveis e, além disso, características como: preço, disponibilidade, ponto de ebulição, densidade, inflamabilidade e sua toxicidade com referido impacto ao meio ambiente. Em um primeiro momento, optou-se pela utilização da acetona na etapa de solvatação do resíduo, pois se mostrou eficaz em outros estudos na remoção de frações arenosas insolúveis em água e até mesmo sulfatos e carbonatos presentes no material residuário derivado do carvão mineral (PETERSON, 2008; MAIA, 2009; OLIVEIRA et al, 2016). A maior polaridade dos solventes orgânicos como a acetona proporciona uma interação mais significativa com a matéria orgânica presente, podendo promover

a retirada por miscibilidade à fase líquida (MARTINS et al., 2010). Dessa forma, para identificar e ajudar na escolha do solvente mais eficaz, água e acetona foram comparados a outros ensaios de solubilidade com uso de diferentes solventes como DMSO, THF, Clorofórmio. (HARIFI-MOOD et al., 2016). O resultado comparativo está detalhado na figura 4.4.

A mudança de coloração da solução lixiviada indica que algum material está sendo solubilizado por cada solvente durante o teste, exceto água. Ainda não é possível afirmar se esse fenômeno é devido a presença de alguma fração solúvel na amostra ou se seria proveniente de um processo de degradação da própria pirita.

Figura 4.4 – Aspectos de solubilidade do resíduo piritoso moído em solventes diferentes descritos: Acetona, Água, Dimetilformamida (DMF), Tetrahidrofurano (THF) e Clorofórmio.



Fonte: o Autor

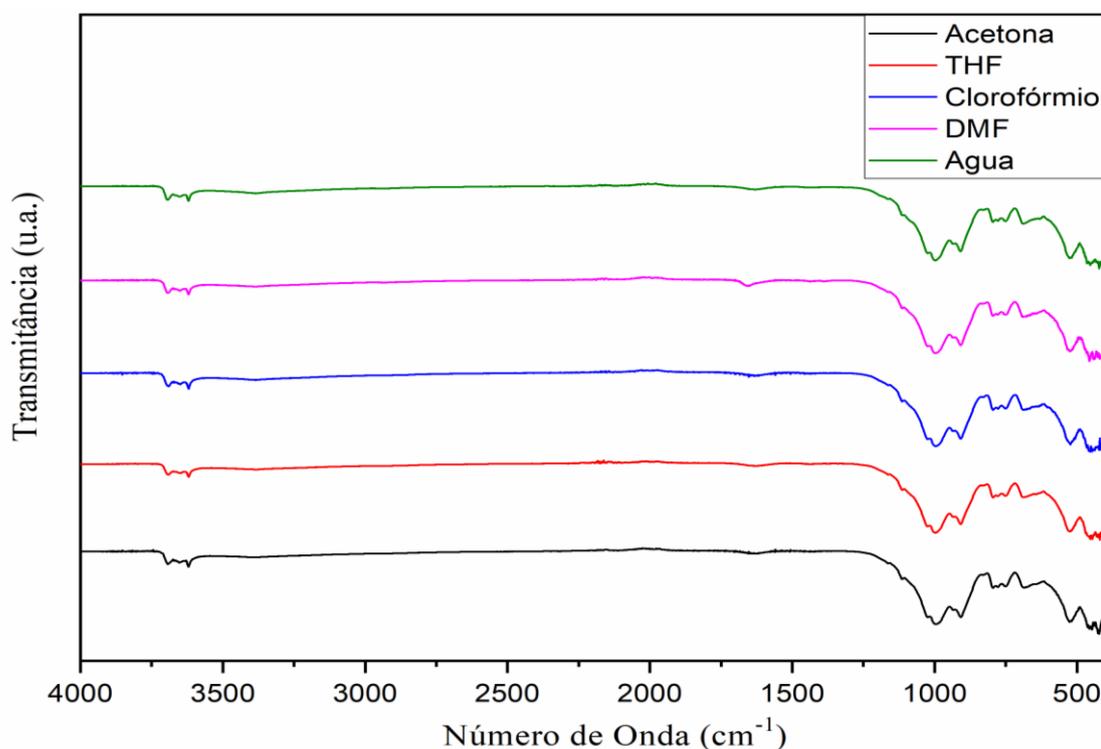
Com a utilização da acetona como solvente, percebe-se a formação de um composto escuro, de aspecto insolúvel. Comportamentos similares foram observados nos ensaios de THF e Clorofórmio, no entanto, com formação de sobrenadantes mais homogêneos.

O material residuário solvatado pelos diferentes sistemas foi então caracterizado por FTIR e comparado entre si e em relação à amostra *in natura*.

A figura 4.5 expõe um comparativo entre os solventes empregados neste estudo que mostra resultado semelhante do FTIR nos sólidos lixiviados, apontando para minerais insolúveis nos solventes empregados.

Nessa etapa investigativa não foram utilizadas outras técnicas de análise para caracterização do resíduo solvatado, pois o gráfico FTIR apresentou resultado similar em todos os sistemas comparados.

Figura 4.5 – Gráfico FTIR das amostras lixiviadas com diferentes solventes:



Fonte: o Autor

Foi utilizada somente a técnica de Espectroscopia no Infravermelho, pois os resultados foram de completa repetição gráfica. Assim, estabelece-se como sendo os mesmos minerais presentes e, portanto, não foram aplicadas outras técnicas de caracterização por serem dispendiosas e mais demoradas.

Como mostrado na figura 4.5, o resultado comparativo permaneceu praticamente inalterado do espectro de FTIR do material separado pelos solventes em relação ao resíduo *in natura* confirmado pelas bandas características de argilominerais ($3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) e silicatos, principalmente quartzo ($1200 \text{ à } 800 \text{ cm}^{-1}$). As vibrações de estiramento e flexão de grupos Al–OH são sinais característicos da caulinita (ACEVEDO et al, 2017), permaneceram após lixiviação. Os diferentes modos vibracionais associados à presença de ligações Si-O, característicos de argilas e quartzo, mantiveram-se inalterados em todos os solventes empregados. Vibrações perpendiculares do Si-O em torno de $750 \text{ à } 755 \text{ cm}^{-1}$, as quais também são compatíveis com argilominerais cauliníticos possivelmente presentes (MULLER et al, 2015).

O resultado gráfico mostra a insolubilidade dos silicatos e argilominerais presentes na amostra de resíduo piritoso, mantendo a similaridade em todos os solventes empregados. Não é possível ver bandas associadas à pirita (MIN et al., 2017), evidenciando que a técnica da solubilidade requer materiais residuários com maiores teores em pirita presente para possibilitar a sua extração e consequente separação.

4.2.2 Processo de separação densimétrica por bromofórmio

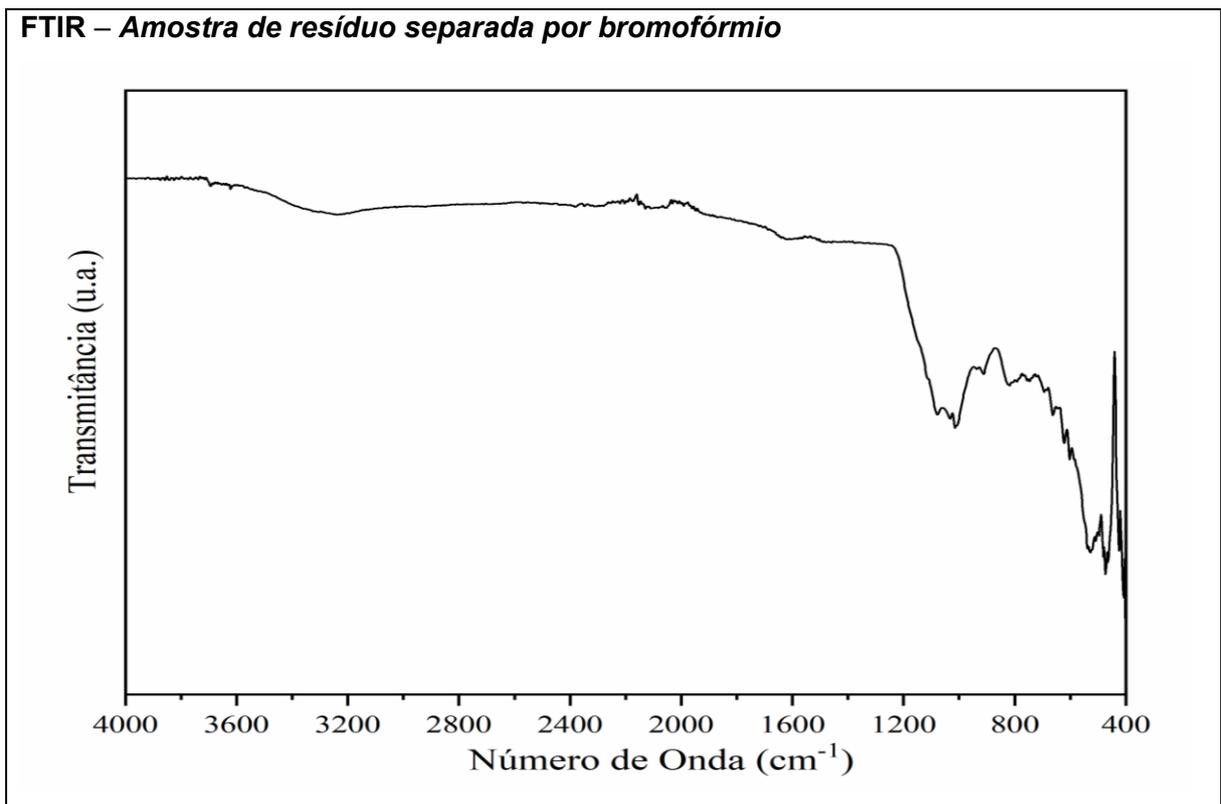
Como descrito anteriormente, para o processo de purificação por sedimentação foi selecionado o bromofórmio de densidade $2,90 \text{ g/cm}^3$ como meio de separação. A escolha desse meio se deve ao fato dele apresentar densidade intermediária entre a pirita $5,0 \text{ g/cm}^3$ e os principais resíduos identificados, quartzo e caulinitas de densidades menores que $2,7 \text{ g/cm}^3$ (AQUINO et al., 2013).

Para identificar se o processo de separação foi eficiente, a amostra purificada por este processo foi caracterizada por análises instrumentais de FTIR, DRX, MEV-EDS e FRX e os resultados foram comparados aos da amostra bruta. As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 juntamente com a tabela 4.3 detalham os resultados para a amostra purificada por decantação e processada.

O espectro de FTIR (figura 4.6) mostra que as bandas características do quartzo ($1200 \text{ à } 800 \text{ cm}^{-1}$) ainda estão presentes, mas bem menos intensas que na

amostra do resíduo *in natura*. Do ponto de vista vibracional, os sinais são menos acentuados em Si-O, o que estabelece relação direta com a literatura e estudos recentes (MIN et al., 2017).

Figura 4.6 - Análise de FTIR da amostra após a separação por sedimentação em bromofórmio.



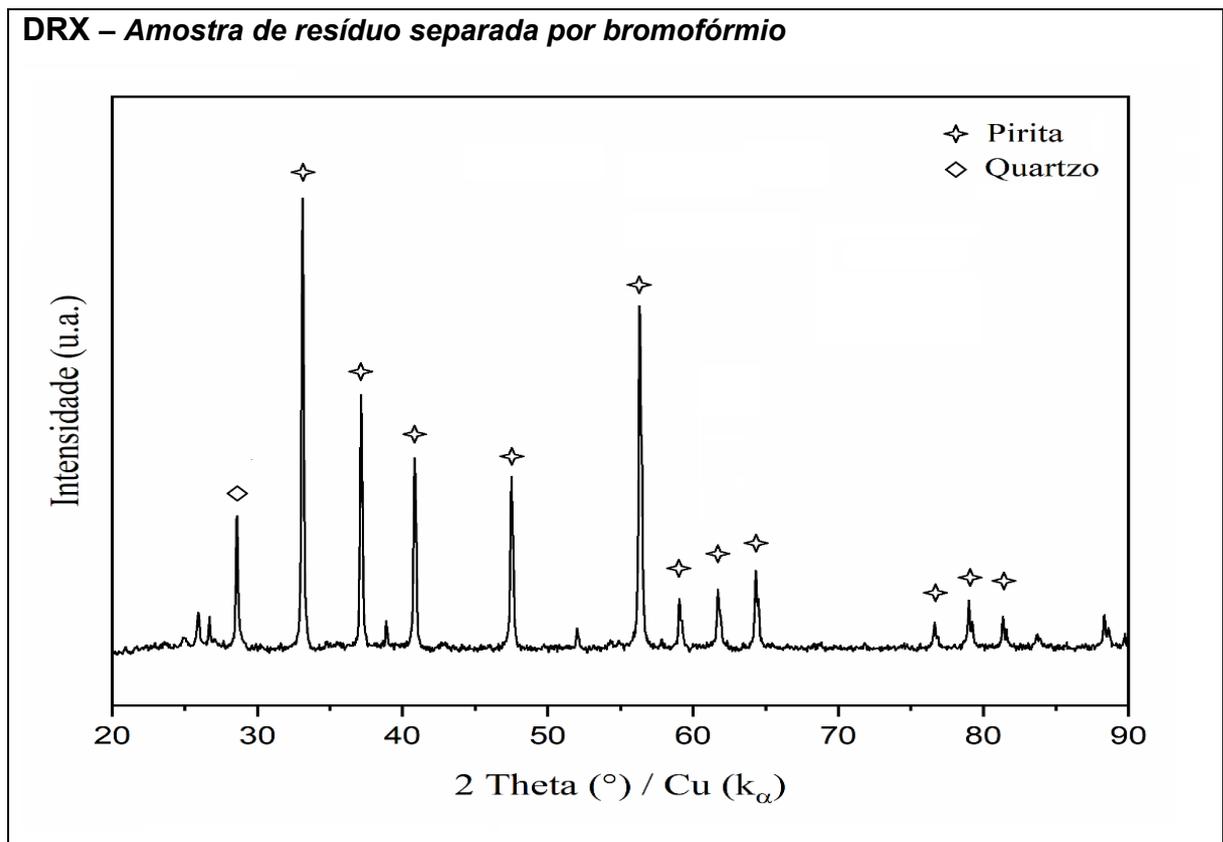
Fonte: o Autor

Além disso, as bandas dos argilominerais (caulinita) desapareceram completamente. Finalmente, é possível melhor definir a banda característica da pirita em 416 cm^{-1} (MIN et al., 2017).

O difratograma da amostra obtida pelo processo de separação densimétrica, apresentado na figura 4.7 corrobora com os resultados FTIR, com pequena quantidade de sílica observada (sinal de quartzo) e aumento considerável dos sinais de pirita, comparados à literatura específica (MIN et al., 2017). A composição da concentração é confirmada pelo FRX em termos de Enxofre e Ferro.

A análise DRX revela de maneira bem evidente a presença dos sinais da pirita (JCPDS: 42-1340) comprovando a eficiência de separação do processo por meio denso.

Figura 4.7 – Gráfico DRX da amostra obtida em separação densimétrica por bromofórmio.

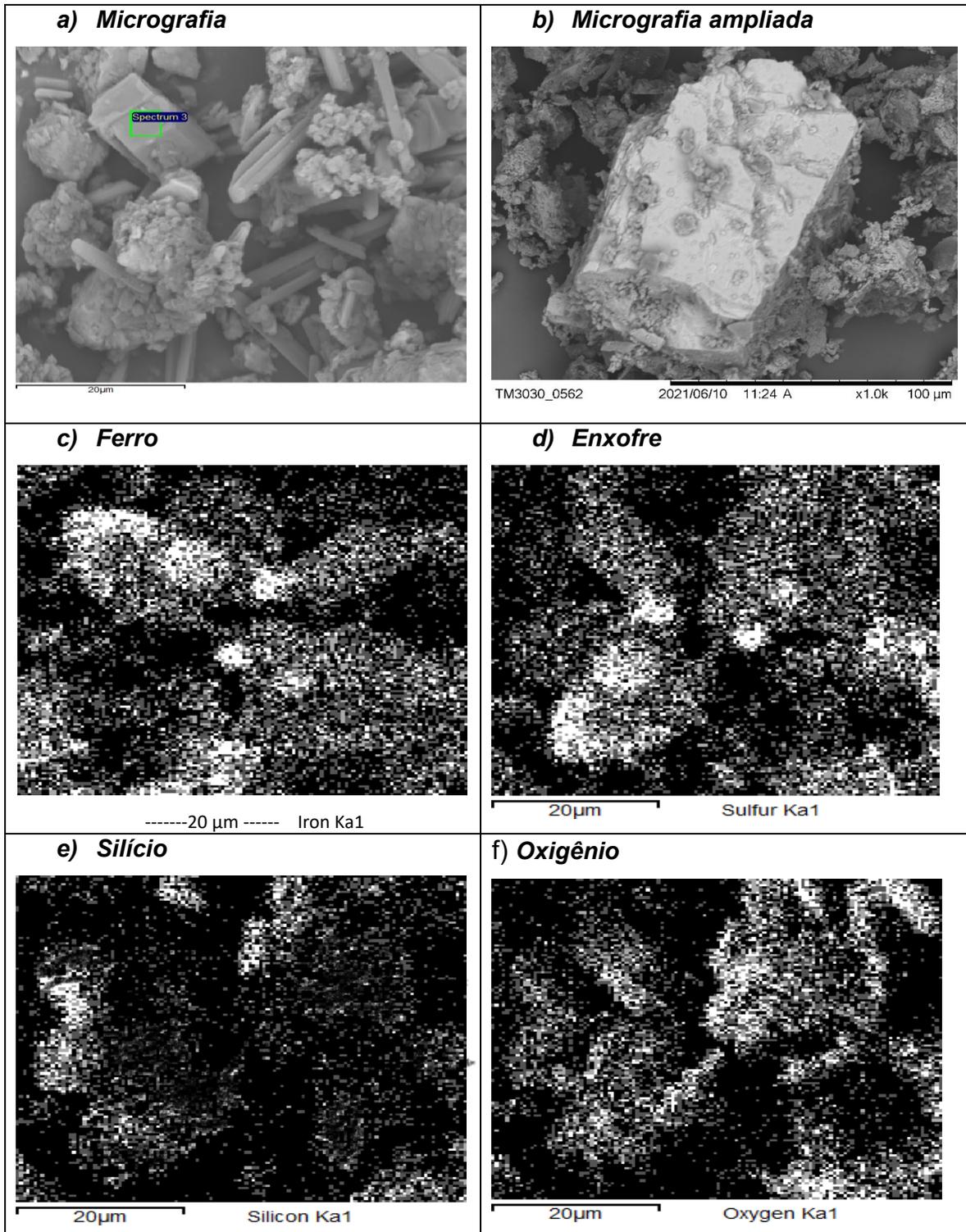


Fonte: o Autor

De modo complementar aos ensaios anteriores, foi realizado ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura em equipamento com Espectroscopia por Energia Dispersiva – MEV/EDS e os resultados são relatados a seguir.

As figuras 4.8 a e 4.8 b mostram as micrografias obtidas em MEV/EDS com profundas alterações visuais na estrutura superficial do material resíduo moído após a separação densimétrica. Comparando as fotografias EDS com a amostra bruta e analisando conjuntamente as informações de ensaios DRX e FRX nota-se a presença combinada de ferro, enxofre como sulfetos e possivelmente certo teor de silício, ainda combinado a oxigênio, desta vez bastante diminuído.

Figura 4.8: Resultados MEV/EDS da amostra do resíduo piritoso após separação com bromofórmio.



Fonte: O Autor

Houve aumento considerável de enxofre, na imagem 4.8d, aparentemente “pirítico” na amostra, o que se encaixa com a literatura para o ensaio comparativo MEV-EDS (MENEZES et al, 2017).

No entanto, a representatividade aparente do elemento ferro superficial, disposta na imagem 4.8c sugere a presença de outros óxidos. Comparativamente à amostra *in natura* os elementos silício e oxigênio nas figuras 4.8e e 4.8f diminuíram consideravelmente, o que é confirmado pelo FRX.

Prevê-se, deste modo, uma prevalência composicional dos minerais sulfetos e óxidos superficiais (ACEVEDO et al., 2017). Os dados apresentados sempre deverão ser analisados de forma conjunta aos ensaios DRX e FRX para constituição das variedades mineralógicas (KLEIN et al., 2012).

A alta concentração de Ferro (Fe) e Enxofre (S), exposta na tabela 4.2, corrobora os resultados de DRX e MEV-EDS, mostrando que a pirita é o componente majoritário após a purificação. Com base no cálculo teórico estequiométrico, e considerando todo enxofre presente como pirítico, a concentração final foi de 79% de pirita na amostra, o que representa uma elevada eficiência no beneficiamento.

Tabela 4.2 - Análise elementar FRX da amostra de resíduo separada por bromofórmio.

Elemento	Composição mássica (%)
Fe	50,5
S	42,3
Si	5,6
Al	<0,5
Outros elementos (< 1,0%)	1,6

Fonte: o Autor

Supõe-se pela análise FRX que a separação densimétrica também tenha elevado os teores de óxidos de ferro mais densos presentes na amostra (Magnetita –

Fe_3O_4 e Hematita – Fe_2O_3), o que justifica a maior quantidade mássica de Ferro (KLEIN et al., 2012).

4.2.3 Processo de separação densimétrica por elutriação aquosa

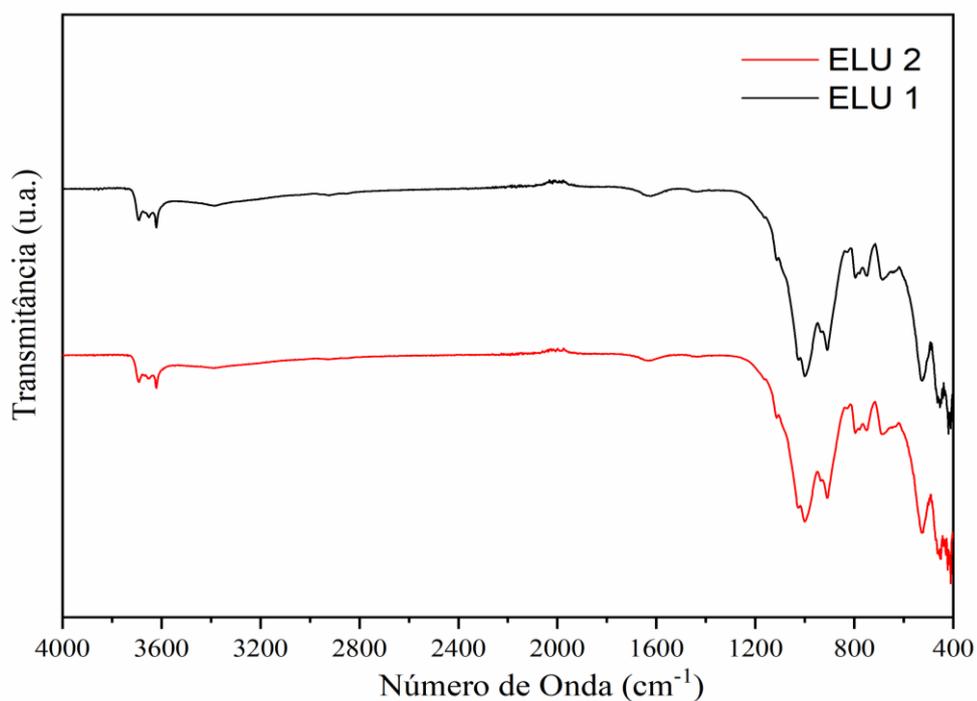
Como já exposto, a elutriação aquosa realizada em coluna de vidro, separou parte do resíduo com densidade e tamanho de partículas menores. O objetivo da técnica é a eliminação de silicatos e minerais argilosos de densidades inferiores à pirita e tidos como “contaminantes” (KLOECHNER et al., 2011). A velocidade do fluxo aquoso contínuo foi escolhida a partir de estudos anteriores em materiais residuários com percentuais de pirita próximos a 40 % na amostra bruta (SILVA, 2016). O material foi elutriado a vazão de $0,146 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ sendo realizadas dois processamentos ELU-1 e ELU-2, respectivamente primeira etapa de elutriação e segunda etapa de elutriação equipamento de laboratório.

Para identificar se o processo de separação foi eficiente, a amostra separada por este processo foi caracterizada inicialmente por FTIR, análise instrumental de DRX, e os resultados foram comparados ao da amostra bruta e aos demais métodos de separação das frações minerais tidas como impurezas.

O gráfico FTIR da figura 4.9 mostra que as vibrações de estiramento e flexão de grupos Al–OH, $3600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ que são sinais característicos dos argilominerais como a caulinita (ACEVEDO et al, 2017) e os modos vibracionais associados às ligações Si-O presentes tanto na argila quanto no quartzo, permaneceram associados ao material elutriado, similar ao resíduo *in natura*.

As bandas características de argilominerais ($3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) e quartzo ($1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$), bem como as vibrações perpendiculares do Si-O em torno de 750 à 755 cm^{-1} que também são compatíveis com argilominerais caulíniticos permanecem na amostra, porém com sinais menos intensos (MULLER et al, 2015).

Figura 4.9 – Gráfico FTIR da amostra obtida em separação por elutriação aquosa no primeiro ciclo (ELU-1) e no segundo ciclo (ELU-2)



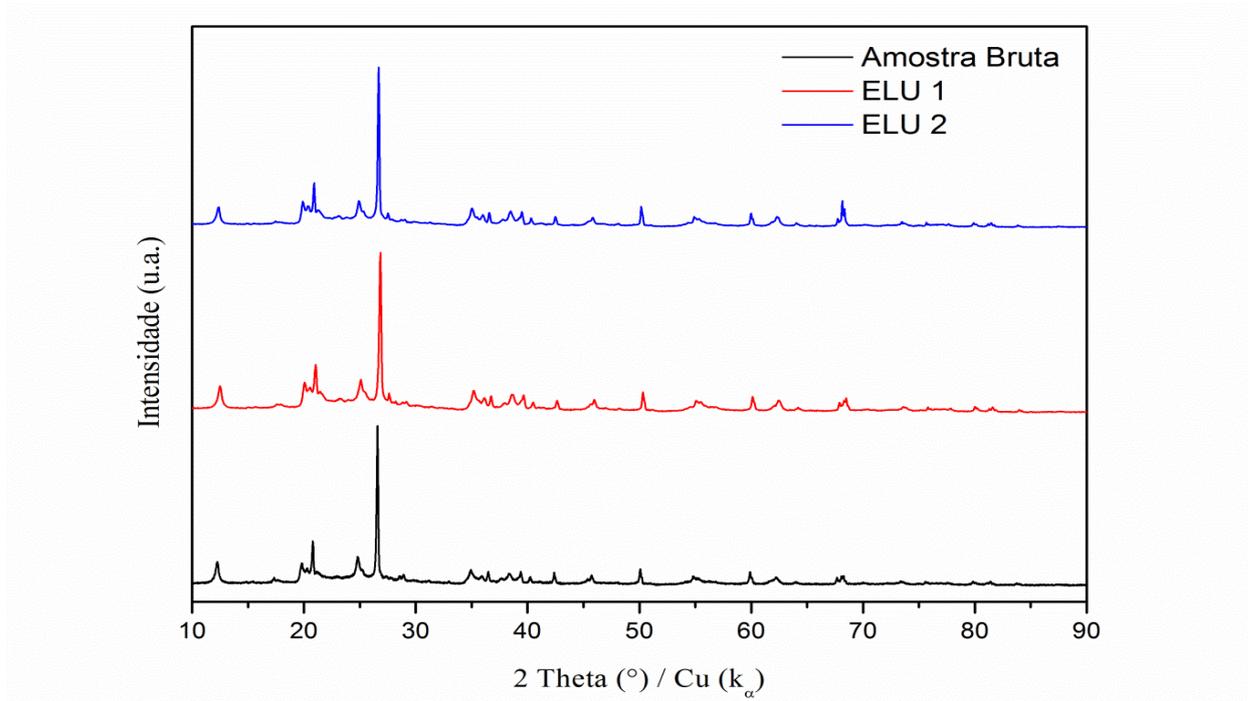
Fonte: o Autor

Pequenos sinais na região próxima a 416 cm^{-1} , podendo ser confundidos com ruídos, característicos de pirita de baixa intensidade devido à sua baixa concentração na amostra bruta analisada.

A figura 4.10 mostra o resultado de DRX das amostras de material residuário moído separadas por elutriação em comparação à amostra bruta (*in natura*), que corrobora com o gráfico FTIR e sua análise.

O difratograma apresenta picos característicos de quartzo (JCPDS: 46-1045) e caulinita (JCPDS: 89-6538). Não apresentou praticamente nenhuma alteração em relação ao componente bruto, com baixa concentração de pirita presente, mesmo em dois ciclos de elutriação.

Figura 4.10 – Gráfico DRX da amostra obtida em separação por elutriação aquosa no primeiro ciclo (ELU-1) e no segundo ciclo (ELU-2).



Fonte: o Autor

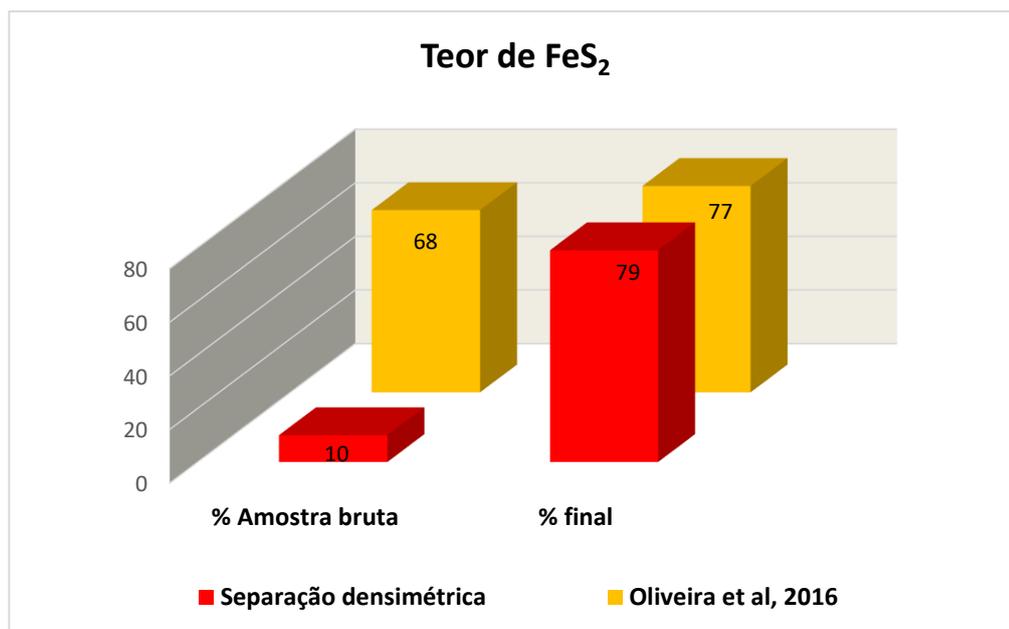
Em comparação ao método de separação por meio denso utilizado (bromofórmio), a técnica de elutriação apresentou baixa eficiência de purificação do mineral *in natura*, conforme pode ser verificado pela caracterização efetuada em FTIR e DRX. Essa baixa eficiência pode estar relacionada à baixa concentração de pirita na amostra bruta, o que dificultou os parâmetros de ajuste da elutriação. não sendo aplicada outras metodologias analíticas. partindo-se de amostra com valores próximos a 10% de FeS₂ iniciais.

4.3 COMPARATIVO ESTEQUIOMÉTRICO

Considerando a aplicação da melhor rota de purificação através do bromofórmio como meio denso e todo o enxofre presente na composição mássica

como “pirítico”, comparou-se estequiometricamente a partir dos dados FRX das amostras *in natura* e purificadas. Gráficamente disposto na figura 4.11, o ganho em FeS_2 supera em 7 vezes o valor inicial.

Figura 4.11 – Gráfico comparativo do quantitativo estequiométrico



Fonte: o Autor

Comparando os resultados obtidos com dados de sistemas semelhantes reportados por Oliveira e colaboradores (2016), nota-se a obtenção de níveis idênticos de purificação. No entanto, é válido ressaltar que os materiais residuários de partida utilizados por Oliveira possuem maior pureza de pirita que o resíduo utilizado neste estudo aqui apresentado. O conteúdo mássico de ferro presente, identificado na análise FRX da tabela 4.3 em 50,5 % é superior ao valor estequiométrico do FeS_2 para uma pirita pura (teoricamente por dedução da equação 3.2, o máximo seria de 46,6%) conforme a literatura (CONCER, 2013), o que sugere uma diferença em torno de no mínimo 3,9% de Ferro “não pirítico”. Essa diferença pode ser atribuída a presença de minerais mais densos e óxidos superficiais verificados na caracterização.

O grau de pureza de 79% em dissulfeto de ferro determinado neste estudo é compatível com as aplicações tecnológicas propostas: como possível material

semicondutor (KHALID et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2016; KIM, 2007), como matéria-prima na obtenção de compostos derivados de enxofre, em especial o ácido sulfúrico e os sulfatos ferroso e férrico (VILLETTI, 2017; WEILER et al., 2016; PETERSON, 2008). Pode viabilizar, portanto, a utilização em maior escala do resíduo derivado da extração e beneficiamento do carvão mineral, contribuindo com a sustentabilidade.

5 CONCLUSÃO

O atual contexto de utilização estratégica de algumas fontes fósseis como o carvão mineral, principalmente como geradora de eletricidade, com aproveitamento da estrutura disponível nas demandas rápidas de consumo, justifica a necessidade de se manter uma cadeia de exploração sustentável. Os resíduos derivados do processo de mineração e beneficiamento representaram mais de 50% do material extraído em 2020 (SIECESC, 2022), e são potencialmente reutilizáveis, principalmente em termos da presença de FeS_2 , seja por ser semicondutor comprovadamente aplicado em materiais tecnológicos, ou precursor de matérias-primas importantes e de valor agregado para a indústria química.

A pirita residuária da mineração de carvão no sul de Santa Catarina é rica em sulfeto de ferro e em outros compostos ferrosos, sulfatos e óxidos de acordo com os espectros de infravermelho e DRX apresentados neste estudo. O alto teor de silício, juntamente com os elementos como alumínio, cálcio, potássio, magnésio, manganês e sódio, sugerem que o material tenha frações de argilas finas e quartzo. A difração de raios X combinada com outras técnicas de caracterização indicou como resultados, a presença das fases pirita, caulinita e quartzo.

Para eliminação das impurezas minerais existentes e aumento da concentração em FeS_2 , foram utilizadas as técnicas de lixiviação, elutriação em meio aquoso e separação em meio denso. Com relação à técnica da lixiviação, não foi observada eficiência na remoção das impurezas desejadas, permanecendo as caracterizações do resíduo bruto similares a amostra beneficiada. Resultado similar foi obtido quando empregada a técnica da elutriação aquosa, onde os resultados analíticos de FTIR e DRX mostraram pequena diferença antes e após o emprego da técnica. Uma análise mais aprofundada da técnica de elutriação se faz necessária, podem ser variados os parâmetros do processo (ex.: fluxo de água) e as características da amostra bruta (ex.: tamanho das partículas, concentração de pirita na amostra).

A separação por meio denso com o emprego do reagente orgânico bromofórmio constituiu-se na rota mais eficaz de purificação para os resíduos brutos caracterizados neste estudo. Os resíduos “in natura” continham aproximadamente 10% de FeS_2 , e este mineral foi aumentado na sua composição estequiométrica para

estimados 79% no concentrado final, utilizando-se a separação por meio denso. A análise comparativa entre os estudos experimentais de purificação concluiu que a metodologia da separação densimétrica por bromofórmio foi extremamente eficiente, sendo capaz de purificar um resíduo com frações muito baixas de FeS_2 . Isso contribui para que a pirita purificada seja considerada um resíduo sólido promissor, podendo ser utilizada como precursor de produtos de maior valor agregado.

Sugerem-se como alternativa possível, prosseguir nos estudos de viabilidade econômica para obtenção de pirita enriquecida, utilizando material de fonte com maior conteúdo originário de FeS_2 . Além disso, como premissas à sustentabilidade, buscar a redução do consumo de reagente tóxico, realizar o levantamento do gasto energético da cadeia de recuperação e enriquecimento. De maneira complementar à utilização da separação por meio denso, que se mostrou a mais eficiente metodologia de purificação de pirita, a busca por novos solventes densos e baixa toxicidade para possível aplicação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para fins de comparação e melhores definições de utilização da rota de purificação alcançada no presente estudo, seguem-se como proposição de novos trabalhos, partindo-se de amostras com maior teor em FeS_2 :

- Viabilidade técnica e econômica da separação em meio denso utilizando bromofórmio, extratificando perdas por volatilização, recuperação do reagente, equipamentos de preparação, gasto energético, etc.
- Aprofundamento na solubilidade ou suspensões em outros solventes orgânicos e inorgânicos para o mineral pirita purificado possibilitando aplicações semicondutivas.
- Complementar estudo da elutriação aquosa como alternativa de separação densimétrica de menor custo e ambientalmente mais amigável, com variação do tamanho de partículas, vazão, teor de FeS_2 obtido.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. **Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications**. *Ceramica*, v. 63, p. 253-262 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633662045>.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E. **Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review**. *Chemosphere* vol. 99, p.19-33. Elsevier Ltd., mar., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H.; BRUM, I. A. S.; SAMPAIO, C. H.; MILTZA-REK, G.; SCHNEIDER, C. H. **Caracterização de um Depósito de Rejeitos para o Gerenciamento Integrado dos Resíduos de Mineração na Região Carbonífera de Santa Catarina, Brasil**. REM. Revista Escola de Minas (Impresso). V.66, p.347 – 353, 2013.
- ANTONUCCI, V.; ARICÓ, A. S.; IELO, I.; MODICA, E.; CANDIANO, G.; MONFORTE, G.; GIORDANO, N. ANTONUCCI, P.L. **Natural pyrite-based electrodes for photoelectrochemical applications**. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 1, p. 123-128, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80018-U](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80018-U).
- AQUINO, J. A.; OLIVEIRA, M. L. M.; BRAGA, P. F. A. **Ensaio em meio denso, Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais – CETEM/MCT** cap. 17, p. 297-317. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <https://www.cetem.gov.br>. Acesso em mar. 2021.
- ARES, J. R.; PASCUAL, A.; FERRER, I. J.; SÁNCHEZ, C. R. **Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS**. *Thin Solid Films*, 233, p. 451-452, France, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.102>.
- ARES, J. R.; PASCUAL, A.; FERRER, I. J.; SÁNCHEZ, C. R. **Grain and crystallite size in polycrystalline pyrite thin films**. *Thin Solid Films*. Vol. 480-481, p. 477–481, June 2005. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.064>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação: 3. Ed. 11p. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <https://www.normasabnt.org/abnt-nbr-14724/>. Acesso em ago., 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Classificação de resíduos sólidos: Norma brasileira. 2. Ed. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/170/abnt-nbr10004/>. Acesso em ago., 2020

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL - ABCM. **Processo tecnológico de extração do carvão, 2019-2020**. Disponível em: <https://abcm.satc.edu.br/index.php/tecnologias/coalbed-methane-cbm/>. Acesso em: mar. 2022.

BAHAR, Demirel; KÜRŞAT E. Alyamaç. **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**, cap. 6: Waste marble powder/dust, p.181-197. Elsevier Ltd., 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00006-7>.

BIRKHOLZ, M.; FIECHTER, S.; HARTMANN, A.; TRIBUTSCH, H. **The microstructure and stoichiometry of pyrite**. Phys. J. Mater. Res., Vol. 7, N. 7, Jul 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1829>.

BISPO, Mozart Daltro. et al. **Pyrolysis of agroindustrial residues of coffee, sugarcane straw and coconut-fibers in a semi-pilot plant for production of bio-oils: gas chromatographic characterization**, Journal of Environmental Chemical Engineering 6, p. 235–244. Elsevier Ltd., apr., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.17265/2159-581X/2016.05.001>.

BITHER, T. A.; BOUCHARD, R. J.; CLOUD, W. H.; DONOHUE, P. C.; SIEMONS, W. J. **Transition metal pyrite dichalcogenides. High pressure synthesis and correlation of properties**. Inorg. Chem. 7, p. 2208-2220, 1968. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50069a008>.

BRABAZON, D.; RAFFER, A., **Emerging Nanotechnologies for Manufacturing** Second Edition, 576 p. Elsevier Ltd., 2015.

BRASIL. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Nacional, 2021: Ano base 2020: Resultados, matriz elétrica brasileira**, EPE, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anuario2021vf.pdf>. Acesso em mar., 2022.

BRASIL. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balço Energético Nacional: Relatório Síntese – ano base 2020**. Rio de Janeiro: EPE, 2021. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em mar., 2022.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional. Biomassa, Biocombustíveis, Bioenergia**. Brasília: MME, Ed. Especial, ago., 2018. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article>. Acesso em fev., 2021.

BRIDGWATER, A.V. **A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus. Review of Thermochemical Biomass Conversion**. Applied Energy Vol.188, p. 595-603. Elsevier Ltd., fev., 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.030>.

BUNSELL, A. R.; SCHWARTZ, P. **Comprehensive Composite Materials**, Ed. 1, 6000 p. Elsevier-Pergamon, 2000. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=ICosDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA21&dq=BUNSELL,+A.+R.%3B+SCHWARTZ>. Google acadêmico: Acesso em ago. 2019, fev. 2021 e mar. 2022.

BUONSANTI, R.; MILLIRON, D. J. **Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals**. Chem. Mater., 25, p.1305-1317, mar. 2013. <https://doi.org/10.1021/cm304104m>

CABÁN-ACEVEDO, M.; KAISER, N. S.; ENGLISH, C. R.; LIANG, D.; THOMPSON, B. J.; CHEN, H.-E.; CZECH, K. J.; WRIGHT J. C.; HAMERS R. J.; JIN, S. **Ionization of High-Density Deep Donor Defect States Explains the Low Photovoltage of Iron Pyrite Single Crystals**. J. American Chemical. Society. 136, 17163-17179, Nov., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja509142w>.

CALLISTER Jr., William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8.ed. Nova York: John Wiley, 2012.

CARDOSO, Kelly Araldi. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir do Resíduo Proveniente da Mineração de Ferro**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. **Production and utilization of biochar: A review**. J. Ind. Eng. Chem., vol.40, p. 1-15. Elsevier Ltd., aug., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.

CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. **The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective**. Surface Science Reports, v. 65, n. 9, p. 293-315, set., 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.08.003>.

CHAO-YI, H.; WEN-TIEN, T.; JIE-WEI, C.; YU-QUAN, L.; YUAN-MING, C. **Characterization of biochar prepared from biogas digestate**. Waste Management Vol. 66, p. 53-60. Elsevier Ltd., may 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.034>.

COLANTONI, A.; EVIC, N.; LORD, R.; RETSCHITZEGGER, S.; PROTO, A.R.; GALLUCCI, F.; MONARCA, D. **Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues**. Renew Sustain Energy Vol. 64, p. 187-194. Elsevier Ltd., jun., 2016.

COLLING, A. V.; MENEZES, J. C. S. S.; SCHENEIDER, I. A. H.. **Bioprocessing of Pyrite Concentrate from Coal Tailings for the Production of the Coagulant Ferric Sulphate**. Minerals Engineering, v. 24, p. 1185 – 1187, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.04.003>.

COLLING, Angéli Viviani. **Biolixiviação para o aproveitamento da pirita presente em rejeitos de carvão mineral**. 2014. 190 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2014.

CONZ, R. F.; CERRI, T.F.A.; PELLEGRINO, C. E.; **Caracterização morfológica de biochars produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise**. XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Natal, ago. 2015. Disponível em: <https://www.sbcs.org.br/cbcs2015/arearestrita/arquivos/117.pdf/> Acesso em ago. 2019.

CONCER, Paula Hahn. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição e oxidação térmica da pirita**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CONCER, P. H.; OLIVEIRA, C. M.; MONTENDO, O. R. K.; ANGIOLETTO, E.; PETERSON, M.; FIORI, M. A.; MOREIRA, R de F. P. M. **Kinetics of the oxidation reactions and decomposition of pyrite**. Disc. Cerâmica, v. 63, p. 39-43, Scielo. Brazil, March, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652043>.

CREMASCO, Marco A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidodinâmicos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2014.

DONTALA, SP; REDDY, TB; VADDE, R. **Environmental Aspects and Impacts its Mitigation Measures of Corporate Coal Mining**. Procedia Earth and Planetary Science v.11, p. 2-7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.06.002>.

DUAN, C.; ZHOU, C.; DONG, L.; ZHAO, Y.; LIU, Q. **A novel dry beneficiation technology for pyrite recovery from high sulfur gangue**. Journal of cleaner production, v. 172, p. 2475-2484. Els. Ltd., jan., 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.162>.

DUARTE, L.C. et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva no estudo de gemas: exemplos brasileiros**. Instituto de Geociências, Porto Alegre: UFRGS, 2003.

ENGLERT, Alexandre H.; RUBIO, Jorge. **beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutrição aquosa**. Departamento de Engenharia de Minas. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: Google escolar: https://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B1_B2_B3/B1_ARTIGO_02.pdf. Acesso em: Fev., 2022.

ENNAOUI, A.; FIECHTER, S.; PETTENKOFER, Ch.; ALONSO-VANTE, N.; BÜKER, K.; BRONOLD, M.; HÖPFNER, Ch.; TRIBUTSCH, H. **Iron disulfide for solar energy conversion**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 29, n. 4, p. 289-370, maio 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(93\)90095-K](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90095-K).

ESA-EFMA, European Sulphuric acid Association. **Best Available Techniques Production of Sulphuric Acid**, 2015. Disponível em: <https://www.sulphuric-acid.eu/substance-classification-and-regist>. Acesso em: abril, 2022.

EVANGELOU, V. P.; ZHANG, Y. L.. **A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention**. Critical Reviews In Environmental Science And Technology, [s.l.], v. 25, n. 2, p.141-199, maio 1995. Informa UK Limited. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389509388477>.

FALCÃO, Vivienne Denise. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, dez., 2005.

FERROW, E.A.; MANESTRAND, M.; SJÖBERG, B. **Reaction Kinetics and Oxidation mechanisms of the Conversion of Pyrite to Ferrous Sulphate: A Mössbauer Spectroscopy Study**. Hyperfine Interactions, v. 163, p. 109-119, 2005.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO (2016). **Dados estatísticos anuais**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#definitions/>. Acessado em jul., 2019.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. 2ed. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, 670p. 2008.

GALHARDI, J. A.; SOLDERA, B. C. **Effects of acid mine drainage on groundwater quality: legal and technical aspects**. Holos Environment, v. 18, p. 87-109, Brazil 2018. <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v18i1.12247>.

GALHETAS, M.; MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A. P.; CHEM. **Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption**. Chem. Eng. J., vol. 240, p. 344-351. Elsevier Ltd., mar., 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067>.

GOLDENBERG, José. **Biomassa and energy**. Química Nova , vol. 32, n.3, p.582-587, on line version, Scielo, mar., 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300004/> Acesso em ago., 2019.

GONG, M.; LIU, Q.; GOUL, R.; EWING, D.; CASPER, M.; STRAMEL, A.; ELLIOT, A.; WU, J.Z. **Printable Nanocomposite FeS₂-PbS Nanocrystals/Graphene Heterojunction Photodetectors for Broadband Photodetection**. ACS Appl. Mater. Interfaces V. 9, 27801-27808. Jul., 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08226>.

GONZÁLEZ-GARCIA, P. **Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications.** *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p.1393-1414. Elsevier Ltd., feb., 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.

GUPTA, N.; ALAPATT G.; PODILA, R.; SINGH, R.; POOLE, K. **Prospects of Nanostructure-Based Solar Cells for Manufacturing Future Generations of Photovoltaic Modules.** *Int. J. Photoenergy*, v. 2009, Hindawi Pub. Corp., nov., 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2009/154059>.

GUPTA, V.K.; POTUMARTHI, R.; O'DONOVAN, A.; KUBICEK, C.P.; SHARMA, G.D.; TUOHY, M.G.4. **Bioenergy research, Advances and Applications**, Vol. 2: an overview on technological developments and bioresources. Elsevier Ltd., Amsterdam, 2014. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=BWUiAQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bioenergy>. Acesso em: jul., 2019; mar., 2021; abr., 2022.

HARIFI-MOOD, A. R.; GHOBADI, R.; MATIC, S.; MINOFAR, B.; REHA, D. **Solvation analyses of solvatochromic in binary mixtures of reline, ethaline and glycerine with dmso.** *J. Molec. Liq.*, v. 222, p. 845-853. Elsevier Ltd., jul. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.036>.

HO, D. P., NGO, H. H.; GUO, W. **A mini review on renewable sources for biofuel.** *Bioresource Technology*, vol. 169, p. 742-749. Elsevier Ltd., oct., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.022>.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D. A; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental;** tradução: Célio Pasquini. 6. Ed. Porto Alegre, 1056 p. Bookman, 2009.

HONG, F.F; HE H.; LIU J.; LIU J.Y.; TAO X. X.; ZHENG, L.; ZHAO, Y. D. **Comparison Analysis of Coal Biodesulfurization and Coal's Pyrite Bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans.** *Cient. W. J.*, v. 2013, p.1-9, Hindawi Pub. Corp., Oct., 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/184964>.

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

HU, J.; ZHANG, Y.; LAW, M.; WU, R. **Increasing the Band Gap of Iron Pyrite by Alloying with Oxygen.** *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 13216. California, U.S., July 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja3053464>.

IBACH, H.; LÜTH, Hans. **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qjxv68JFe3gC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Solid-State+Physics>. Google acadêmico, Acesso em: nov., 2021 e mai., 2022.

IEA, 2021. **Sustainable production of second-generation biofuels: potential and perspectives in major economies and developing countries.** International Energy

Agency. IEA/OECD, Paris, 2022. Disponível em <https://www.iea.org/reports/sustainable-production-of-second-generation-biofuels>. Acesso em maio 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA (França). **Key World Energy Estatistics**. Paris: OECD/IEA, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/statistics/electricity>. Acesso em nov., 2021 e maio 2022.

JENKIN, G. R. T.; AL-BASSAM, A. Z. M.; HARRIS, R.C.; ABBOTT, A.P.; SMITH, D. J.; HOLWELL, D. A.; CHAPMAN, R.J.; STANLEY, C. J. **The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals**. Min. Eng., v. 87, p.18-24, Elsevier Ltda, Oct., 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.026>.

KHALID, S.; AHMED, E.; KHAN, Y.; RIAZ, K. N.; MALIK, M. A. **Nanocrystalline Pyrite for Photovoltaic Applications. Review 2020**. Mat. Scien. inc. Nanomaterials and Polymers, p.6488-6524, Chemistry Select, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201800405>.

KHAN, M.A.; SARKER, J.C.; LEE, S.; MANGHAM, S.C; MANASREH, M. O. **Synthesis, characterization and processing of cubic iron pyrite nanocrystals in a photovoltaic cell**. Materials Chemistry and Physics, v. 148, p. 1022-1028, Sept., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.013>.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. Tradução e revisão técnica: MENEGAT, Rualdo. **Manual de ciência dos minerais**. 23.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KLOECKNER, Jonas; ENGLERT, Alexandre H.; RUBIO, Jorge. **Recuperação do mineral pirita (FeS₂) de rejeitos do processamento de carvão por elutriação aquosa**. In: XX Feira de Iniciação à Inovação e ao Desenvolvimento Tecnológico. Anais. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

KONTOPOULOS, A.; CASTRO, S. H.; VERGARA, F., SANCHEZ, M. A. **Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry**.(Eds.). University of Concepción, 1998. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/679748>. Acesso em mar., 2020.

KIM, T.B.; CHOI, J. W.; RYU, H. S.; CHO, G.B.;KIM, K.W.; AHN, J.H.; CHO, K. K.; AHN, H.J. **Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature**. J. Pow. Sour.v. 174, p.1275-1278, Elsevier Ltd., jun., 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.093>.

LAIRD, D.A.; KAUFFMAN N.; HAYES D. J.; BROWN, R. C. **Producing energy while sequestering carbon? The relationship between biochar and agricultural productivity**. Biomassa & Bioenergy, vol. 63, p. 167-176. Elsevier Ltd., apr., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.049>.

LEHMANN, Johannes. **Bio-energy in the black**, *Frontiers in Ecology and the Environment*. Volume 5, issue (7), p. 381-387. Esa, sept. 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[381:BITB\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[381:BITB]2.0.CO;2).

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental an introduction**. Second edition, p. 1-13, Rutledge, New York, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4324/9780203762264>.

LOFRANO, Giusy. 2012. **Emerging Compounds Removal from Wastewater Natural and Solar Based Treatments**. Salerno/ITA: Springer, 2012. Disponível em: Google acadêmico: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=QscF-Kfr6-EC&oi=fnd&pg=PR8&dq=Emerging+Compounds+Removal+from+Wastewater>. Acesso em: nov. 2019; jun., 2022.

MACHADO, Luciana Angelita. **Controle da Geração da Drenagem Ácida da Mineração de Carvão Pelo Método de Aditivos Alcalinos com Escória de Aciaria Elétrica**. 187 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2013.

MARTINS, R. M.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. **Sulfetos: Por que nem todos são insolúveis?** *Química Nova*, v.33, p. 2283-2286. Scielo Brazil, Salvador, nov., 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000044>.

MENEZES, J. C. S. S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão**. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2009.

MENEZES, J. C. S. S.; COLLING, A. V.; SILVA, R. A. S.; DOS SANTOS, R.H.; SCHENEIDER, I. A. H. **Ferric Sulphate Coagulant obtained by Leaching from Coal Tailings**. *Mine Water Environ. Tec. Communication* 36, p.457-460. Springer, april 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10230-017-0453-5>.

MIN, X.; LI, Y.; KE, Y.; SHI, M.; CHAI, L.; XUE, K. **Fe-FeS₂ adsorbent prepared with iron powder and pyrite by facile ball milling and its application for arsenic removal**. *Water Science & Technology*, Vol. 76, p. 1-10, IWA Publishing, april 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.204>.

MONLAU, F. *et al.* **New opportunities for agricultural digestate valorization: current situations and perspectives**. *Energy & Environmental Science*, Volume 8, n. 9, p. 2600-2621, Elsevier Ltd., sep., 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE01633A>.

MONLAU, F. *et al.* **A new concept for enhancing energy recovery from agricultural residues by coupling anaerobic digestion and pyrolysis process**. *Applied Energy*, Volume 148, p. 32-38. Elsevier Ltd., mar., 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.024>.

MROWEC, s.; HASHIMOTO, K. **Chemical diffusion in non-stoichiometric metal sulphides**. Journal of Materials Science, vol. 30, p. 4801–4816. Springer, sept. 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01154488.pdf>.

MÜLLER, C.M.; PEJICIC, B.; ESTEBAN, L.; PIANE, C. D.; RAVEN, M.; MIZAIKOFF, B. **Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems**. Sci. Rep. V.4, p.6764, Oct., 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep06764>.

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.

NIETO. J.M.; SARMIENTO. A. M.; OLIAS. M.; CASANOVA. C.R.; RIBA. I.; KALMAN. J.; DELVALLS. T.A. **Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary**. Envir. Int. v. 33, p.445-455. Elsevier, may., 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.010>.

OECD-FAO. Agricultural Outlook 2011–2020. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) and Food and Agriculture Organisation (FAO), Paris and Rome, 2012. Disponível em: https://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2012_agr_outlook-2012-en/. Acesso em jul., 2020.

OLIVEIRA, C. M. **Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de pós-graduação em Ciências de materiais, 96 p., Criciúma, 2016.

OLIVEIRA, C. M.; MACHADO, C. M.; DUARTE, G. W.; PETERSON, M. **Beneficiation of pyrite from coal mining**. Journal of cleaner production, v. 139, p.821-827. Elsevier, Brazil, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.124>.

PARESSH H. S.; BHARAT, A. B. **Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials**, Cap. 3, p. 83-111. Nanomaterials for Green Energy. Elsevier Ltd., jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5>.

PFAU, S. F.; HAGENS, J. E.; DANKBAAR, B.; SMITS, A. J. M. **Visions of sustainability in bioeconomy research**. Sustainability, vol. 6, n. 3, p. 1222-1249, mdpi sustainability, mar., 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su6031222>.

PETERSON, Michael. **Produção de Sulfato Ferroso a partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. 2008. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PETERSON; M.; OLIVEIRA, C. M.; MÜLLER, T. G.; FERREIRA, L. P.; CECHINEL, M. A. P.; PEREIRA, F. R. **Valorization of iron pyrite from coal mining in southern Brazil**. *J. Env. Chem. Eng.* V. 07, p. 102931. Elsevier Ltd., Feb, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102931>.

PETRUK W. **Determining mineralogical characteristics by image analysis**. In: *Advanced microscopic studies of rare minerals*, p. 409-425. Mineralogical Association of Canada, 1990.

QURESHI A; MAURICE C; ÖHLANDER B. **Potential of coal mine waste rock for generating acid mine drainage**. *Journal of Geochemical Exploration*. v. 160, p. 44–54, Elsevier Ltd., jan., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.10.014>.

RODOVALHO, E.C.; PASSOS, A.O.; DE TOMI, G.; TENÓRIO, J.A.S. **Sequential glory hole approach as a new mining method for sustainable operations**. *Journal of Materials Research and Technology*. V. 8, p.4788-4796. Elsevier Ltd., Sept., oct., 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.025>.

RESENDE, R.S. **Caracterização do mineral zircão através do método de traços de fissão, espectroscopia micro-raman e mev: geocronologia do Grupo Bauru. Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Presidente Prudente: UNESP, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/88146>.**

RIBEIRO, J. L. B. **Estudo das interações rocha-fluido em arenitos inconsolidados com simuladores físicos utilizando tomografia computadorizada e microfluorescência de raios-X por luz síncrotron**. Tese (Doutorado em Química) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

RUNKEL, M.; STURM, P. **Pyrite roasting, an alternative to sulphur burning**. *J. of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 109, p. 491-496, Scielo, Johannesburg, aug., 2009. Disponível em: On-line version ISSN 2411-9717.

SALOMONS, W., **Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention**: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 5-23, Elsev. Ltd., jan., 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E).

SANTOS; C. P.; OLIVEIRA, C. M.; SILVA, J. M. M.; JUSTI, J.; MONTEDO, O. R. K.; PETERSON, M. **Quartz quantification in porcelain stoneware tile formulations by differential scanning calorimetry**. *Term. Acta*, v. 705, p.179050. Elsevier, Brazil, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179050>.

Scientific Community Illustration. **Images, pictures, 2022**. Disponível em: Google acadêmico: <https://www.researchgate.net/>. Acesso em nov., 2019; mar., 2020; jun., 2022.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da Mina Um II - Verdinho**. 133 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2006.

SHUKLA, S.; AGER, J. W.; XIONG, Q.; SRITHARAN, T. **Scientific and Technological Assessment of Iron Pyrite for use in Solar Devices**, Review Energy Technology, v. 6, p. 8-20, Wiley-VCH. Jan., 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.201700638>.

SHUKLA, Sudhanshu et al. **Origin of photocarrier losses in iron pyrite (FeS₂) nanocubes**. ACS Nano, 10, p. 4431-4440. American Chemical Society, mar., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00065>.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1180p., 1997.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA – SIECESC. **Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2021**. 2022. Disponível em: https://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2020.pdf. Acesso em abril, 2022.

SILVA, Eduardo R. **Análise experimental e numérica do sistema de separação via elutriação de sedimento de drenagem**. p. 88, Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentals of analytical chemistry**; tradução: Marco Grassi; revisão técnica Célio Pasquini. São Paulo, Cengage Learning, 2010.

SOLOMONS, Barry D. **Biofuels and sustainability**. Annals of the New York Academy of Sciences, (issue) Ecol. Econ. Rew. vol. 1185, n.1, p. 119-134. N.Y.Acad.Sci., jan., 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.05279.x>.

TAVARES, L. M. M. e SAMPAIO, C. H. **Beneficiamento Gravimétrico**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 601 p. 2005.

TOLENTINO, Nathalia Mota de Carvalho. **Processos Químicos Industriais: Matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão**. Ed. 1, Érica, São Paulo, 2015.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 3. ed. Boston: Pearson Education, 2009. Disponível em: Google Acadêmico: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-br&lr=&id=kWXyhVXztZ8C&oi=fnd&pg=PT3&dq=Analysis,+Synthesis,+and+Design+of+Chemical+Processes&ots>. Acesso em mai., 2022.

TRINH, T. K.; TRUONG, N. T. N.; PHAM, V. T. H.; KIM, H.; PARK, C. **Iron Pyrite Thin Films Synthesized from an Fe(acac)₃ Ink**. Korean J. Chem. Eng. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0060-6>.

VIGÂNICO, E.M.; COLLING, A.V.; SILVA, R.A.; SCHNEIDER, I.A.H. **Biohidrometallurgical/UV production of ferrous sulfate heptahydrate crystals from pyrite presente in coal tailings**. Min. Eng., v. 24, p. 1146-1148, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.013>.

VIEIRA, Ana Carla. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação: Mestrado em Energia na Agricultura, Cascavel, PR 2012: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Biblioteca Central Campus: Cascavel, 56 p. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/simple-search/>. Acesso em jul. 2019.

VILLETTI, Pedro Ivo C. **Produção de coagulante férrico de elevada pureza obtido a partir da lixiviação de um concentrado de pirita da mineração de carvão via cristalização/solubilização de sulfato ferroso**. Dissertação Pós graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2015, Porto Alegre, 49 p.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. 6. Ed., 488 p. LTC, Rio de Janeiro, 2015.

WADIA, C.; ALIVISATOS, A.P.; KAMMEN, D. M. **Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment**. Environmental Sciences and Technology v. 43, p. 2072-2077, Feb., 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es8019534>.

WANG, P.; TANG, L.; WEI, X.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; DENG, Y.; FANG, W. **Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II)** Appl. Surf. Sci., Vol. 392, p. 391-401. Elsevier Ltd., jan., 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.052>.

WANG, H.; BIGHAM, J. M.; TUOVINEN, O. H. **Oxidation of Marcasite and Pyrite by Iron-Oxidizing Bacteria and Archaea**. Hydrometallurgy, v. 88, p. 127-131, Aug., 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.010>.

WEILER, J. **Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC**. Dissertação: Pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de materiais, Lab. Tec. Mineral. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2016 Porto Alegre, 101p.

WEILER, J.; AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H. **Coal waste processing to reduce costs related to acid mine drainage treatment — case study in the Carboniferous District of Santa Catarina**. Eng. Sanit. Ambient , v.21 n.2, p. 337-345, Brazil, jun., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016116411>.

WRIGHT, M.; UDDIN, A. **Organic—inorganic hybrid solar cells: a comparative review**. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 107, p. 87-111. Australia, Dec., 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>.

ZHOU, W.; APKARIAN,R.P.; WANG, Z.L.; JOY, D. **Fundamentals of scanning electron microscopy**. Scanning microscopy for nanotechnology. New York. Springer, 2007. Disponível em: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-0-387-39620-0_1.pdf.