



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE
PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, AMBIENTE E SOCIEDADE
RECURSOS ENERGÉTICOS, AMBIENTE E MATERIAIS FUNCIONAIS

Gabriela Joppert Pedroso

**BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO PIRITOSO DO
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

Araranguá

2024

Gabriela Joppert Pedroso

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO PIRITOSO DO
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

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

Orientador: Prof. Tiago Elias Allievi
Frizon, Ph.D.

Coorientador: Prof. Luiz Fernando
Belchior Ribeiro, Ph.D.

Araranguá

2024

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

Pedroso, Gabriela Joppert
BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO PIRITOSO DO
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS / Gabriela
Joppert Pedroso ; orientador, Tiago Elias Allievi Frizon,
coorientador, Luiz Fernando Belchior Ribeiro, 2024.
49 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em
Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2024.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. beneficiamento da
pirita. I. Frizon, Tiago Elias Allievi. II. Ribeiro, Luiz
Fernando Belchior . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e
Sustentabilidade. IV. Título.

Gabriela Joppert Pedroso

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO PIRITOSO DO
CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 13 de dezembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) CARLA DE ABREU D'AQUINO, Dr.(a)
Instituição UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Prof. MARCELO GODOI, Dr.
Instituição UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

Prof. TIAGO ELIAS ALLIEVI FRIZON, Dr.
Instituição 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.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. TIAGO ELIAS ALLIEVI FRIZON, Dr.
Orientador(a)

Araranguá, 2024.

RESUMO

A pirita (FeS_2) é um dos principais rejeitos derivados da mineração de carvão. Quando processada, a pirita possui diversas aplicações com alto valor agregado, ao contrário, se descartada de forma inadequada, causa grandes impactos ambientais, como a drenagem ácida de mina. Por esses motivos, a busca por técnicas de beneficiamento da pirita tem sido alvo de inúmeros estudos. Uma das técnicas mais empregadas é a separação por densidade utilizando líquidos pesados, como o bromofórmio, como meio de separação. No presente trabalho, propomos a utilização do heteropolitungstato de lítio (LST), uma solução não halogenada e atóxica, como alternativa no método de separação por densidade. Para os experimentos, amostras de pirita bruta foram coletadas dos rejeitos da extração de carvão de uma mineradora em Santa Catarina, Brasil. Após o processo de separação, as amostras antes e depois do beneficiamento foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, FTIR e FRX. Os resultados revelaram que a técnica de separação utilizada neste trabalho levou a um aumento significativo na concentração de pirita, passando de menos de 10% na amostra bruta e chegando a quase 80% após o processamento. Além disso, o LST demonstrou ser um líquido pesado reutilizável, pois, durante testes, sua eficiência permaneceu constante até o quinto ciclo de beneficiamento, sem quaisquer perdas na solução e no rendimento do material beneficiado. Este resultado impressionante revela que o LST representa uma alternativa promissora para a separação de pirita por técnicas de densidade, mostrando uma eficácia muito maior do que outros líquidos pesados utilizados na literatura, além de ser ecologicamente correto.

Palavras-chave: Sustentabilidade, líquido pesado, beneficiamento, tratamento de resíduos minerais.

ABSTRACT

Pyrite (FeS_2) is one of the main wastes derived from coal mining. When pyrite is properly processed, it has several applications with high value-added, in contrast, if improperly discarded, it causes major environmental impacts, such as the acid mine drainage. For those reasons, the seeking for beneficiation techniques of Pyrite has been the target of numerous studies. One of the most employed techniques is the separation by density using heavy liquids as a separation medium, which includes the use of bromoform. In the present work, we propose the use of lithium heteropolytungstate (LST), a non-halogenated and non-toxic solution, as an alternative in the separation by density method. Regarding the experimental activities, initially the raw pyrite samples were collected from the tailings of coal extraction from a mining company in Santa Catarina, Brazil. These samples were promptly carried out to the separation and beneficiation processes and further characterized by XRD, FTIR, and XRF techniques. The results revealed that the separation technique used in this work led to a significant increase in the concentration of pyrite, going from less than 10% in the raw sample and reaching almost 80% after processing. Furthermore, the LST proved to be a reusable heavy liquid, as it maintained its efficiency consistently through tests up to the fifth beneficiation cycle, with no losses in the solution and the yield of the processed material. Notably, these results reveal that LST represents an environmentally friendly alternative for separating pyrite by density techniques, showing much greater effectiveness than other heavy liquids previously reported in the literature.

Keywords: Sustainability, heavy liquid, beneficiation, mineral waste treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nódulo de pirita bruta de resíduo carbonífero.	17
Figura 2 - Sistema de elutriação.....	24
Figura 3 - Teor de pirita beneficiada com o sistema de elutriação.....	25
Figura 4 - Sistema de Flotação.....	26
Figura 5 - Sistema de separação em meio denso.....	28
Figura 6 - Comparação entre o DRX da pirita bruta e beneficiada	29
Figura 7 - Resumo das etapas de beneficiamento do resíduo mineral.....	32
Figura 8 – a) Funil de extração com solução de LST e amostra do resíduo piritoso b) Funil de extração com a ocorrência da decantação do material mais denso.....	33
Figura 9 - Imagens das amostras de rejeito de carvão bruto (A) e da amostra obtida após o beneficiamento com LST (B).....	34
Figura 10 - Difratoograma das amostras P-R e P-LST	35
Figura 11 - Espectros de FTIR das amostras de pirita bruta (P-R) e beneficiada com heteropolitungstato de lítio (P-LST).....	37
Figura 12 – (A) Filamento de PAN com pirita beneficiada. (B) Equipamento utilizado para a técnica de Wet-spinning	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise de FRX da amostra bruta (P-R)	38
Tabela 2 - Tabela 1: Análise de XRF da amostra beneficiada (P-LST)	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DAM – Drenagem ácida de minas;

DRX - Difração de Raios-X;

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

LST – Heteropolitungstato de Lítio;

pH – Potencial hidrogeniônico;

P-LST – Pirita beneficiada com o heteropolitungstato de Lítio

PMS - Peroximonossulfato

P-R – Resíduo de pirita;

ROM – Run of Mine.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1 CARVÃO MINERAL	15
3.2 PIRITA E SUAS APLICAÇÕES	16
3.2.1 Tratamento De Águas Residuais.....	18
3.2.2 Energia Renovável - Painéis Solares.....	20
3.2.3 Armazenamento De Energia - Baterias De Íons De Sódio	21
4. TÉCNICAS DE BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO DO CARVÃO MINERAL.	22
4.1 ELUTRIAÇÃO	22
4.2 FLOTAÇÃO	25
4.3 SEPARAÇÃO POR MEIO DENSO.....	27
5. EXPERIMENTAL	29
5.1 MATERIAIS.....	29
5.2 MÉTODOS.....	30
5.2.1 METODOLOGIA PARA BENEFICIAMENTO DO REJEITO CONTENDO PIRITA.....	30
5.2.2 CARACTERIZAÇÃO.....	30
6. RESULTADOS.....	31
6.1 ANÁLISE DE DRX	34
6.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	36
6.3 ANÁLISE DE FRX	37
6.4 PRODUÇÃO DE FILAMENTOS COMPÓSITOS COM POLÍMERO E PIRITA PURA	40

7. RECICLABILIDADE DO LST.....	41
8. CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante na Terra, fornecendo mais de um terço da geração de eletricidade e com uma grande influência na economia mundial (“Coal - Fuels & Technologies - IEA”, 2022).

O carvão extraído no Brasil possui alto teor de enxofre em sua composição, exigindo o processamento do carvão bruto de minas (Run of Mine - ROM) para atender as especificações exigidas pelas usinas termelétricas. Este processo de beneficiamento do carvão gera mais de 60% de rejeito, consistindo principalmente de minerais de rochas sedimentares, pirita (dissulfeto de ferro – FeS_2) e cinzas (SILVA et al., 2009; WEILER; SCHNEIDER, 2019).

O carvão residual gera ácido sulfúrico quando exposto ao oxigênio e à umidade, causando a drenagem ácida de minas (DAM), um dos maiores problemas da atividade de mineração de carvão (EVANGELOU, 1995; SIMATE; NDLOVU, 2014). Este processo leva à contaminação dos recursos hídricos e do solo, degradando a biota local e causando grandes impactos no ambiente e a população (GRYCZAK et al., 2020).

Devido à quantidade significativa de rejeitos gerados e os expressivos impactos ambientais, a recuperação e reutilização desse material antes de sua disposição final é essencial para conciliar a atividade de mineração de carvão com o desenvolvimento ambientalmente sustentável (PETROVIĆ; FIKET, 2022).

Em termos de impactos ambientais, a retirada desse material dos rejeitos pode levar a uma redução de até 90% do potencial de acidez a ser descartado no meio ambiente, que reduz significativamente as chances de gerar DAM (WEILER; SCHNEIDER, 2019).

Do ponto de vista econômico e tecnológico, o reaproveitamento da pirita também mostra enormes vantagens. Quando processada, a pirita é matéria-prima para produtos como enxofre, ácido sulfúrico, fertilizantes e sulfatos ferrosos. Além disso, devido as suas interessantes características físico-químicas e elétricas (DE OLIVEIRA et al., 2019), destaca-se como excelente matéria-prima para aplicação em diversos segmentos tecnológicos, como para a fabricação de módulos fotovoltaicos (REGMI; SUBRAMANIAM, 2021) e baterias (LI et al., 2019; ZHANG;

TRAN, 2018), bem como no tratamento de efluentes (KANTAR et al., 2019; LIU et al., 2013).

Várias técnicas convencionais de separação mineral podem ser aplicadas para o beneficiamento da pirita, com ênfase em sistemas de separação por densidade, lixiviação e flotação (FERREIRA et al., 2021; LIU et al., 2022; MACHADO DE OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2016).

Dentre essas técnicas, a separação por densidade usando líquidos pesados apresenta diversas vantagens devido à sua praticidade, maior precisão de corte e confiabilidade dos resultados. No entanto, a seleção de um líquido pesado que atenda a densidade e requisitos de viscosidade para promover a separação adequada de vários minerais componentes não é uma tarefa fácil. Um dos poucos exemplos de líquidos pesados encontrados na literatura para este fim é o Bromofórmio (OLIVEIRA et al., 2016), um solvente orgânico. No entanto, sua alta toxicidade e custo acabam restringindo seu uso em escala industrial.

Neste contexto, o presente projeto busca definir metodologias mais eficientes e, com o menor impacto gerado ao meio ambiente, de beneficiamento do resíduo do carvão mineral para reinserção no mercado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto tem como objetivo propor uma nova metodologia ambientalmente amigável para purificação da pirita proveniente da mineração de carvão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a pirita proveniente da mineração de carvão;
- Testar diferentes metodologias para o beneficiamento da pirita;
- Verificar a viabilidade do beneficiamento em termos de eficiência e reciclabilidade;
- Sugerir novas aplicações tecnológicas com a pirita beneficiada;

3. REVISÃO DA LITERATURA

Com o avanço contínuo da expansão populacional, o crescimento exponencial das atividades industriais e o surgimento de novas tecnologias, a busca incessante pela qualidade de vida e o consumo desenfreado emergem como características marcantes deste cenário em constante transformação. Nesse contexto dinâmico, a demanda por energia elétrica torna-se um pilar fundamental para o desenvolvimento e progresso social, desencadeando, como consequência direta, uma considerável produção de resíduos (PETROVIĆ; FIKET, 2022).

Resíduos, em sua definição mais ampla, representam tudo aquilo que resta, o remanescente das diversas atividades humanas. Hoje em dia, quase todas as esferas da vida cotidiana geram resíduos, desde atividades essenciais relacionadas à mineração até setores industriais, comerciais e residenciais. Dentre essas atividades, a mineração assume uma posição de destaque, sendo responsável pela exploração dos minerais mais valiosos e amplamente utilizados no mundo, como carvão, ferro, alumínio e ouro. Essas matérias-primas têm uma influência vital na indústria, sendo empregadas na produção de uma infinidade de bens de consumo, como automóveis, ferramentas, máquinas e, ainda, na geração de energia (JADHAO et al., 2022).

Porém, a exploração mineral e sua decorrente produção de resíduos são indubitavelmente um dos principais fatores geradores de danos ao meio ambiente. As atividades mineradoras, devido ao seu impacto direto, comprometem a fauna e flora do ecossistema explorado, e acabam por causar séria contaminação de rios e lençóis freáticos, além de afetar significativamente a saúde humana (MA et al., 2021).

No panorama atual, a busca por um modelo de desenvolvimento sustentável ganha ainda mais relevância, com a crescente preocupação em reduzir as emissões de gases de efeito estufa, aprimorar a eficiência nos processos produtivos e minimizar o impacto ambiental. Nessa perspectiva, inúmeras técnicas são atualmente investigadas para a retirada e recuperação desses resíduos, com o propósito de reintegrá-los e valorizá-los no mercado, promovendo uma gestão mais responsável e consciente dos recursos naturais (PREETAM et al., 2022).

Assim, vislumbra-se um futuro em que a harmonia entre desenvolvimento e preservação ambiental seja alcançada, possibilitando a construção de um mundo mais sustentável e próspero para as gerações presentes e futuras.

3.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil natural, uma rocha sedimentar originada há milhares de anos em depósitos de origem vegetal, formados a partir da decomposição de matéria orgânica sem a presença de oxigênio. Com o soterramento, compactação de vegetais, ação das bactérias, condições de pressão e calor no ambiente do depósito, forma-se então, ao longo do tempo, uma massa negra homogênea – as jazidas de carvão (MAURICIO TIOMNO TOLMASQUIM, 2016).

A composição do carvão mineral é basicamente com elementos como o enxofre, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, e principalmente, carbono (GUIMARÃES DA SILVA et al., 2018). O carbono define a maturidade geológica do mineral, conhecido como rank. A porcentagem de carbono na composição é utilizada para classificar os tipos de carvão mineral, que são: Turfa: material vegetal; Linhito: rocha sedimentar formada a partir da compressão da turfa; Carvão betuminoso ou hulha: rocha sedimentar composta por betume. Antracito: tipo de carvão compacto e sólido, corresponde à forma mais pura do carvão mineral (MARCOS NUNES COSMO et al., 2020).

A utilidade do carvão mineral pode ser vinculada às suas propriedades, como o alto poder calorífico, utilizado principalmente na geração de energia elétrica nas usinas termelétricas. O gás produzido pelo carvão pode resultar em fertilizantes, amônia, combustíveis líquidos, lubrificantes, combustível para aviação e isqueiros, diesel, metanol, entre outras aplicações e produtos (MA et al., 2021).

O carvão mineral é o principal combustível usado para a geração de energia elétrica no mundo. Os países atualmente dependentes de carvão para a geração de energia são: Polônia, África do Sul, Austrália, China, Índia, Estados Unidos entre outros. Aproximadamente, 717 milhões de toneladas de carvão mineral são utilizados pelas indústrias de aço, 70% da produção mundial de aço é dependente

de carvão mineral (“Carvão Mineral – Geração Elétrica e Outros Usos - Ministério de Minas e Energia”, 2022)

O Brasil está em 10º lugar no ranking de maiores reservas mundiais de carvão, com maior concentração na região sul, nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Santa Catarina é o maior produtor nacional de carvão, tendo a indústria carbonífera como uma das mais expressivas atividades econômicas, em 2017 o estado foi responsável por 62,5% dos mais de 10 milhões de toneladas de carvão produzidos no Brasil (“Carvão Mineral – Geração Elétrica e Outros Usos - Ministério de Minas e Energia”, 2022).

A extração do carvão mineral, também conhecida como lavra, pode ser realizada de duas maneiras: lavra subterrânea ou lavra a céu aberto. A escolha do método de extração se dá através da análise geológica do depósito do mineral. A mineração por lavra a céu aberto é utilizada quando a camada de carvão está mais próxima da superfície, cerca de 60 metros. No mundo, cerca de 2/3 da produção de carvão mineral, é proveniente da mineração subterrânea. A forma de chegar até o carvão é por meio de um túnel inclinado, estas aberturas são usadas para a circulação dos operários, materiais e equipamentos, circulação de ar e transporte do carvão produzido (GUIMARÃES DA SILVA et al., 2018).

Os rejeitos gerados no processo de extração são os maiores causadores dos impactos ambientais. A cada tonelada de carvão extraído, 65% são resíduos gerados. Esse rejeito é composto majoritariamente por cinzas e pirita.

3.2 PIRITA E SUAS APLICAÇÕES

A pirita, (FeS_2) dissulfeto de ferro, é bastante comum na crosta terrestre, com propriedades físicas e químicas notáveis, tornando-a um recurso valioso com aplicações diversificadas na indústria e em pesquisas científicas.

Em termos de propriedades físicas, a pirita exibe um brilho metálico intenso, semelhante ao ouro, razão pela qual recebeu o apelido de "ouro dos tolos". Essa aparência brilhante é resultado da reflexão da luz nas faces planas de seus cristais, conferindo-lhe um aspecto estético único e tornando-a popular como mineral

ornamental e de coleção. Além disso, sua cor variando entre amarelo-latão a dourado, com possibilidade de tonalidades mais escuras devido a impurezas.

Figura 1 – Nódulo de pirita bruta de resíduo carbonífero.



Fonte: MACHADO (2007)

Do ponto de vista das propriedades químicas, a pirita possui uma fórmula química simples, sendo composta por átomos de ferro (Fe) e enxofre (S) em proporções específicas. Essa composição química confere à pirita características distintas, como a presença de propriedades magnéticas e sua capacidade de conduzir eletricidade de forma controlada.

Essa última propriedade torna-a um material semiconductor relevante para aplicações em dispositivos eletrônicos. Sua característica semicondutora torna-a promissora em células fotovoltaicas e dispositivos optoeletrônicos, onde pode contribuir para a geração de energia limpa e renovável. Pesquisadores também têm investigado a aplicação da pirita em baterias de íons de sódio para armazenamento de energia, buscando soluções mais eficientes e sustentáveis nessa área.

Com base nessas propriedades, a pirita tem sido amplamente utilizada na indústria moderna. A aplicação mais significativa da pirita é na produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4), onde cerca de 70% da pirita extraída é usada para esse fim. O ácido sulfúrico é um componente essencial em diversos processos industriais, incluindo a produção de fertilizantes, detergentes, produtos químicos e no

tratamento de águas e efluentes. Sua abundância e acessibilidade tornam a pirita uma importante fonte de matéria-prima para a fabricação desse ácido.

Outra área de pesquisa promissora é a aplicação da pirita em catálise, especialmente na produção de hidrogênio. O hidrogênio é um combustível limpo que pode ser usado em células de combustível para gerar energia sem emissões de carbono. A pirita tem mostrado potencial como um catalisador eficiente na divisão da água, contribuindo para a produção de hidrogênio por meio de processos de eletrólise, o que pode impulsionar ainda mais a tecnologia de energia limpa.

A versatilidade dessa substância mineral tem levado a investigações em vários campos, desde armazenamento de energia e eletrônica até sensoriamento e metalurgia. A pirita desempenha um papel importante na inovação tecnológica, fornecendo insights sobre seu potencial impacto em uma ampla gama de indústrias e setores. Nos próximos tópicos, exploraremos diversas aplicações tecnológicas que utilizam a pirita como um componente-chave.

3.2.1 Tratamento de Águas Residuais

As águas residuais industriais representam um desafio significativo para o meio ambiente e a saúde pública. Muitas indústrias descartam seus efluentes contendo uma variedade de poluentes, como produtos químicos tóxicos, metais pesados e resíduos orgânicos. Esse resíduo se não tratado adequadamente, podem contaminar cursos d'água, solos, aquíferos subterrâneos, e coloca em risco a saúde das comunidades que dependem dessas fontes de água para abastecimento público e recreação. Com isso, o aumento das demandas regulatórias e a conscientização crescente sobre os impactos ambientais estão pressionando as indústrias a adotarem soluções eficazes de tratamento de águas residuais (LI et al., 2023)

A pirita tem se destacado em estudos como catalisador heterogêneo utilizado no tratamento de águas residuais, devido às suas propriedades únicas e versatilidade, sendo aplicada na degradação de contaminantes orgânicos persistentes, na remoção de metais pesados e na redução de compostos nocivos (LI et al., 2023, 2021).

Os autores, utilizaram a pirita na remoção e imobilização de alto teor de arsênico em águas residuais de fundição de metais não ferrosos. Neste trabalho, os autores exploraram a pirita como doadora in situ de Fe(II) e S(-II) na forma de escorodita e precipitado de trissulfeto de arsênio (As_2S_3) para remoção de arsênico.

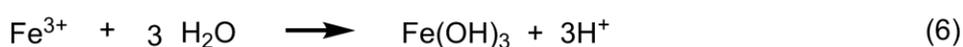
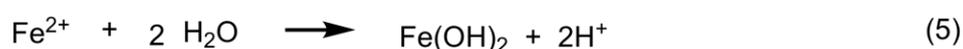
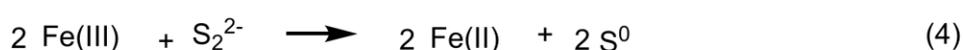
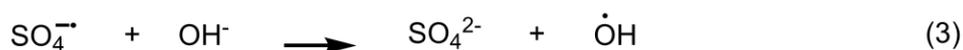
Com sucesso encontraram uma eficiência de remoção de arsênio de 99,4% das águas residuais da fundição de cobre com concentrações iniciais de arsênio e ácido sulfúrico de 11.200 mg/L de 69.000 mg/L, respectivamente, usando uma razão molar de 1,4 FeS_2 / As, um pH de solução inicial de 2, uma razão molar H_2O_2 / As de 1% e uma temperatura de reação de 90 °C. Estes resultados mostraram que a pirita foi um adsorvente eficaz que apresentou alta afinidade de adsorção pelo arsênico. Finalmente, as concentrações residuais de arsênio e outros íons nocivos na solução final foram muito inferiores aos limites estabelecidos para descarga de águas residuais industriais após ajuste do pH da solução para 9-12 por CaO por 1h (LI et al., 2021).

Outro estudo bastante promissor foi realizado por (c, utilizando a pirita como catalisador do peroximonossulfato (PMS) na degradação efetiva de 2,4,6-triclorofenol em águas residuais. O ácido produzido durante a oxidação da pirita pode diminuir o pH da solução, evitando assim efetivamente a geração de $Fe(OH)_2$ e melhorando a utilização de Fe^{2+} . Além disso, como um importante doador de elétrons na pirita, a própria propriedade redutora do S_2^{2-} pode promover a conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} , o que também pode melhorar a utilização de Fe^{2+} . Este processo beneficia a ativação do PMS. Portanto, a pirita é um ativador ecologicamente correto e com grande potencial para ativação da TPM, conforme demonstra as equações abaixo. Onde a proporção de Fe(II) diminuiu de 77,6% para 71,9% após a reação, e a proporção de Fe(III) aumentou correspondentemente.

Os resultados indicam que a geração de SO_4^- pode ser induzida pela ativação de HSO_5^- nos locais superficiais de Fe(II) da pirita, na equação (1), e o Fe(III) pode ser ainda reduzido a Fe(II) por HSO_5^- , conforme a equação (2).

Ao mesmo tempo, a reação do SO_4^- com H_2O ou OH^- induziu ainda mais a geração de $^{\cdot}OH$, equação (3). Já a razão atômica de S_2^{2-} para S^0 diminuiu de 1,35 para 1,30, revelando a propriedade de redução do S_2^{2-} , demonstrado na equação (4). E, quando o valor de pH estava acima de 4, o Fe(II) foi facilmente convertido

em Fe(III) e produziu Fe(OH)₃ que dificultou a ativação do HSO₅⁻, conforme equações (5) e (6).



Com isso, o sistema otimizado contou com uma proporção de pirita para PMS de 8:1 onde apresentou o maior desempenho, e mais de 99,8% de 2,4,6-TCP foi removido pelo sistema pirita/PMS (LI et al., 2023).

3.2.2 Energia Renovável - Painéis Solares

A pirita tem emergido como um material promissor para aplicações fotovoltaicas devido às suas propriedades semicondutoras ideais, alto comprimento de difusão de portadores minoritários, grande mobilidade de elétrons e um alto coeficiente de absorção, baixo custo e abundância. Enquanto a maioria das células solares depende de materiais à base de silício, que são caros e consomem muita energia para processamento.

Estudos realizados por KRISTMANN et al. (2022), revelam a importância de se ter base lunar em funcionamento através de alguma fonte de energia confiável. Dentre as opções, cita-se os painéis solares. Para essa geração de energia através dos módulos fotovoltaicos na lua, existem duas maneiras - levar os painéis solares prontos da Terra ou produzi-los in-situ com recursos locais.

A segunda opção foi escolhida, e os autores afirmam que o solo lunar tem um alto teor de ferro (Fe) no mar lunar e enxofre (S) nas áreas montanhosas, e que,

a maioria dos elementos que estão presentes na Terra também podem ser encontrados no solo da Lua. Com isso, estudaram as propriedades semicondutoras da pirita, e observaram que possui propriedades interessantes e bandgap adequado, optando assim por utilizá-la como material absorvedor em uma célula solar de camada monogrão. As primeiras células solares baseadas em pó monogrão de pirita foram montadas com NiO tipo p. O dispositivo pirita/NiO apresentou formação de junção retificadora entre os materiais, mas nenhuma fotocorrente foi detectada (KRISTMANN et al., 2022).

Os módulos fotovoltaicos de monogrão empregaram uma camada de FeS₂ com 50µm de espessura, portanto pode-se calcular que um grande painel solar de 10m², que cobre a cúpula de uma habitação e produz 700W de energia com 5% de eficiência, com 320g de pirita (KRISTMANN et al., 2022).

3.2.3 Armazenamento de Energia - Baterias de Íons de Sódio

A aplicação da pirita em baterias é especialmente relevante em um contexto de transição para fontes de energia renovável e mobilidade elétrica. Sendo alvo de pesquisas contínuas para conhecer mais deste resíduo, e assim superar obstáculos técnicos. À medida que as tecnologias de armazenamento de energia continuam a evoluir, a pirita pode se tornar um componente fundamental na produção de baterias mais eficientes e econômicas, desempenhando um papel crucial na viabilização de um futuro mais sustentável e orientado para a eletrificação.

Thu et al. (2021), desenvolveram pesquisas na produção de cátodos de filmes finos de pirita com ligantes e ativos carbonáceos como o negro de fumo (CB), super P (SP) e carvão ativado (AC), aplicando o método de revestimento de lâminas para baterias térmicas. Foram testados filmes finos com diferentes espessuras, para elevar a carga de massa causando maior capacidade das baterias térmicas (THU et al., 2021).

Entre essas amostras, o tipo de filme fino, com carga de massa de 1,4 a 3,6 mg/cm², fabricado a partir da pasta composta por 80% em peso de FeS₂, 15% em peso de aditivo carbonáceo condutor (CB/SP/AC) e 5% em peso de ligante PVDF contribuíram de forma promissora para aumentar a eficiência eletroquímica das

baterias térmicas, devido à alta condutividade elétrica e boas redes de captura de materiais carbonáceos (THU et al., 2021).

Já Su et al., (2023) estudaram a utilização da pirita para a recuperação de metais valiosos encontrados em baterias usadas. O processo de reciclagem ocorreu através da lixiviação, e foram avaliados parâmetros como concentração de ácido sulfúrico, razão líquido/sólido, dosagem de FeS_2 , temperatura e duração da lixiviação, todos otimizados para obter eficiências de lixiviação de 98% a 99,9% de Ni, Co, Mn e Li a partir de baterias de íons de lítio gastas. Todo o processo reduziu enormemente o envolvimento de reagentes químicos, alcançou a lixiviação eficiente de metais valiosos pelo método pioneiro da pirita e cumpriu, tanto quanto possível, as regulamentações ecológicas (SU et al., 2023).

No entanto, é importante mencionar que a pirita é suscetível à oxidação quando exposta ao ar e à umidade, podendo levar à formação de ácido sulfúrico e, em alguns casos, contribuir para problemas ambientais, como a chuva ácida. Essa questão exige um manejo adequado para evitar os grandes impactos negativos.

Por isso, seu beneficiamento é essencial, para que sua versatilidade como recurso e sua contribuição para tecnologias limpas e avançadas sejam relevantes nas aplicações e soluções mais eficientes e amigáveis ao meio ambiente.

4. TÉCNICAS DE BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO DO CARVÃO MINERAL

Devido a significativa quantidade de resíduos gerados na extração do carvão mineral, e conseqüentemente, os impactos que estes causam quando dispostos ao meio ambiente, faz-se necessário a recuperação e o beneficiamento do mineral residual (GUIMARÃES DA SILVA et al., 2018). Algumas das técnicas mais utilizadas para o beneficiamento serão apresentadas a seguir.

4.1 ELUTRIAÇÃO

A elutriação é uma técnica utilizada na separação de minerais com base em suas diferentes densidades. É amplamente aplicada em estudos mineralógicos e na indústria de mineração para concentrar ou separar minerais valiosos a partir de

misturas complexas. Essa técnica aproveita as diferenças na velocidade de sedimentação dos minerais em uma corrente ascendente de água ou ar para separá-los com eficiência (PAIVA; RUBIO, 2016).

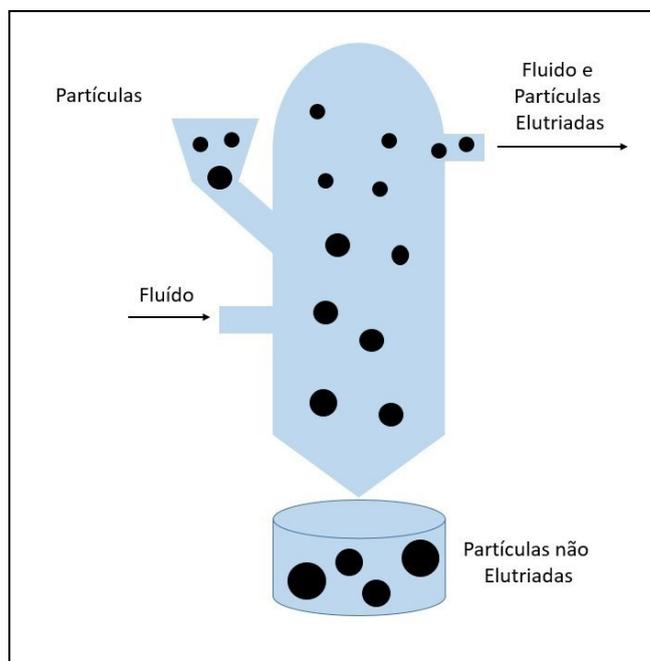
O processo de elutriação envolve três etapas principais: suspensão, transporte e sedimentação. Inicialmente, a mistura de minerais é suspensa em água ou ar, criando uma corrente ascendente que leva os minerais leves para cima, enquanto os minerais mais pesados tendem a se sedimentar. Durante o transporte, os minerais com menor densidade são arrastados pela corrente, enquanto os mais densos ficam retidos no interior da coluna. Por fim, ocorre a sedimentação, onde os minerais mais pesados assentam em uma camada inferior, enquanto os minerais mais leves formam uma camada superior (ROY; BAZIN; LARACHI, 2022)

A escolha do fluido utilizado, a velocidade de elutriação e o tamanho das partículas do sólido, são variáveis cruciais para uma boa separação. O fato de poder escolher e modificar essas variáveis conforme necessidade de separação, são grandes vantagens da técnica de elutriação (FENG et al., 2022).

A elutriação é mais indicada quando há uma grande variedade de minerais de diferentes densidades a serem separados. Ela permite que os minerais sejam divididos em frações mais concentradas, facilitando análises mineralógicas mais precisas ou processos industriais de extração e beneficiamento (ROY; BAZIN; LARACHI, 2022).

Essa técnica tem sido aplicada em várias áreas, incluindo a mineração de minerais metálicos, a separação de minerais pesados em depósitos aluviais, a pesquisa em laboratórios geológicos e em estudos de exploração mineral (NZEH et al., 2023).

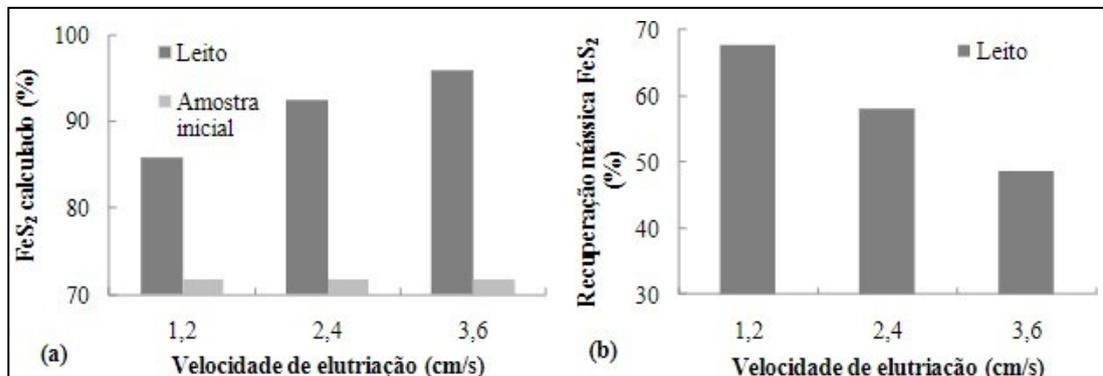
Figura 2 - Sistema de elutriação



Fonte: O autor.

Englert e Hengler (2011) efetuaram o beneficiamento do resíduo do carvão mineral utilizando da técnica de elutriação. Os autores utilizaram de um sistema de bancada, constituído de uma coluna cilíndrica com uma saída lateral superior, o fluido de separação usado foi água de abastecimento público, e amostra de resíduo de carvão mineral de Santa Catarina. A figura 3 apresenta os resultados obtidos no experimento.

Figura 3 - Teor de pirita beneficiada com o sistema de elutriação



Fonte: ENGLERT; RUBIO, 2011.

Com o experimento pode-se concluir que houve um aumento significativo no teor de enxofre total da amostra beneficiada. E que quanto maior era a velocidade de elutriação, se obtinha uma maior concentração de pirita pura, porém a recuperação mássica da amostra beneficiada diminuía com o aumento dessa velocidade (ENGLERT; RUBIO, 2011).

4.2 FLOTAÇÃO

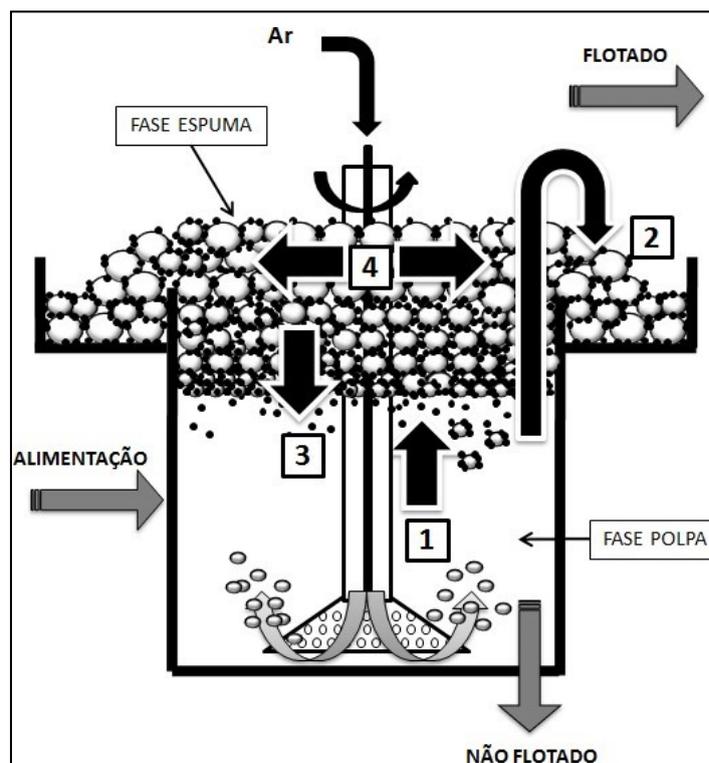
A técnica de flotação de minerais é um processo amplamente utilizada na indústria de mineração para a separação de minerais valiosos a partir de minerais indesejados presentes em minérios, como a pirita. Esse método é baseado nas propriedades físico-químicas das partículas minerais e explora sua afinidade com as bolhas de ar ou outras substâncias químicas, como reagentes de flotação (NZEH et al., 2023).

No processo de flotação, os minerais são primeiramente moídos para reduzir o tamanho das partículas e, em seguida, misturados com água e reagentes químicos específicos, como os depressores orgânicos e inorgânicos, e coletores xantatos e não-xantatos, que ajudam a tornar as superfícies das partículas mais hidrofóbicas ou hidrofílicas, dependendo do objetivo do processo (HASSANZADEH et al., 2022).

Após a preparação da polpa, ar é insuflado sob pressão na célula de flotação, criando bolhas na suspensão. As bolhas aderem às partículas hidrofóbicas (ou repelentes à água) dos minerais que se deseja recuperar, formando uma espuma que sobe à superfície da célula de flotação. Essa espuma contendo os minerais valiosos é coletada, enquanto os minerais indesejados afundam e são descartados no fundo da célula (QI et al., 2020).

A eficiência do processo de flotação depende da seleção adequada dos reagentes químicos e das condições operacionais, bem como da compreensão das propriedades físico-químicas dos minerais a serem separados (LEE; CHEN; PENG, 2022). A figura 4 apresenta uma célula de flotação.

Figura 4 - Sistema de Flotação



Fonte: SILVA, 2012.

O pH do meio e a voltametria influenciam diretamente no comportamento (hidrofílico ou hidrofóbico), e conseqüentemente, na recuperação da pirita na técnica de flotação. A pirita provinda do carvão mineral flutua numa ampla faixa de pH, enquanto a pirita mineral é restrita a flutuação em meio ácido. Quando o sistema

atua sem coletor e com o pH acima de 6,5, o enxofre elementar tende a ser o responsável pela flutuabilidade, favorecendo o beneficiamento (MOSLEMI; GHARABAGHI, 2017).

Qi e outros colaboradores (2020) realizaram a separação da pirita do carvão mineral, estudando a influência da hidrofobicidade e oleosidade da superfície da pirita na flotação. O autor comprova que a pirita se comporta de maneira hidrofílica na interface ar/água. E que a superfície de contato e o reagente utilizado interferem diretamente no comportamento da pirita com seu meio de separação (QI et al., 2020).

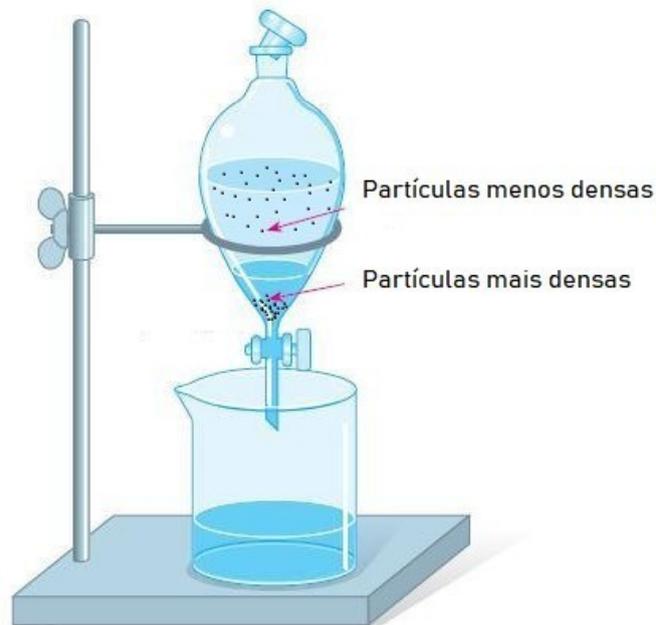
4.3 SEPARAÇÃO POR MEIO DENSO

A separação de minerais utilizando líquidos pesados é uma técnica de beneficiamento mineral que se baseia nas diferentes densidades dos minerais presentes em uma amostra. Essa técnica é especialmente útil quando os minerais possuem densidades próximas, tornando a separação por outros métodos mais desafiadora.

O princípio básico da separação com líquidos pesados envolve a utilização de líquidos com densidades específicas, geralmente suspensões de sais ou misturas de líquidos, que permitem a criação de gradientes de densidade dentro da amostra. Quando os minerais são colocados em contato com o líquido pesado, eles se deslocam para diferentes camadas, de acordo com sua densidade relativa (NZEH et al., 2023).

Os minerais mais densos afundam mais rapidamente e se acumulam na parte inferior, enquanto os minerais menos densos flutuam para a parte superior. Dessa forma, a amostra é estratificada em camadas, e a separação dos minerais pode ser realizada de forma mais precisa.

Figura 5 - Sistema de separação em meio denso

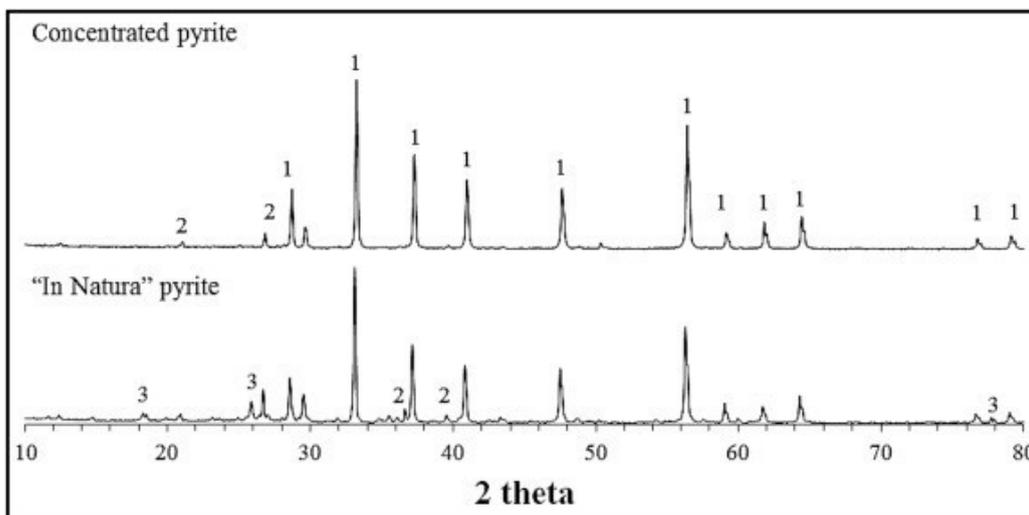


Fonte: O autor.

Os líquidos pesados mais comumente utilizados são soluções aquosas de sais inorgânicos, fluidos paramagnéticos, água e líquidos orgânicos inorgânicos. Os líquidos orgânicos mais empregados como meio denso são o bromofórmio e o iodeto de metileno (WEILER; SCHNEIDER, 2019).

No trabalho de (OLIVEIRA et al., 2016) foi realizada a separação do carvão mineral da pirita através do método em meio denso, utilizando o solvente bromofórmio como meio fluido de separação, juntamente com a técnica de lixiviação em água e solventes orgânicos. A figura 6 apresenta o difratograma da pirita in natura e a pirita beneficiada, chamada de pirita concentrada.

Figura 6 - Comparação entre o DRX da pirita bruta e beneficiada



Fonte: OLIVEIRA et al., 2016.

Os autores concluíram que a separação em meio denso conseguiu extrair uma parcela de calcita e quartzo, enquanto a lixiviação reduziu a porcentagem de sulfato ferroso, da amostra de resíduo carbonífero. Após o processo de beneficiamento, o resultado foi um aumento de 8,8% de pirita pura concentrada (OLIVEIRA et al., 2016).

Com base no trabalho de AMÉRICO (2022), onde foram avaliadas três diferentes técnicas de beneficiamento da pirita, se destacando como a mais eficiente a separação com líquidos pesados, utilizando o solvente bromofórmio, pode-se dar seguimento a pesquisa por meio da metodologia com melhores resultados, buscando então novos líquidos pesados menos agressivos ao meio ambiente (AMÉRICO, 2022).

5. EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS

O rejeito contendo pirita (FeS_2) utilizado neste trabalho é oriundo do processo de extração de carvão mineral e foi coletado no município de Forquilha em Santa Catarina. Para promover a separação por densidade, foi utilizado uma solução de

heteropolitungstato de lítio (LST) com densidade média de 2.85 ± 0.02 g/mL da marca Central Chemical Consulting.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Metodologia para beneficiamento do rejeito contendo pirita

Para o beneficiamento do rejeito contendo pirita, o material coletado passou inicialmente por processos de lixiviação em água para remoção de sais solúveis, principalmente sulfatos. Em seguida, o material foi moído em um moinho de bolas e peneirado em peneira de abertura de 75 μ m, para obtenção de uma amostra fina e homogênea. O material obtido deste pré-processamento é referido neste trabalho como pirita bruta (P-R).

Após esses processos, seguiu-se para a etapa de beneficiamento e purificação da pirita, através do método de separação por densidade. Nesta etapa, foi utilizado como recipiente de separação um funil de extração de 500 ml.

Inicialmente, 75 ml da solução de LST foi inserida no funil. Em seguida, 25 g da amostra pré-beneficiada foram adicionadas e o sistema agitado. Finalmente, mais 50 ml de LST foi adicionado e a amostra deixada em separação até que a divisão entre as frações ficasse evidente.

A pirita por possuir uma densidade superior à do LST se concentra na fração mais densa no fundo no funil, já os minerais presentes na amostra mais leves, se aglomeram e flutuam no funil de extração. A fração mais densa foi então coletada, filtrada, lavada em etanol e seca em estufa à 100°C.

5.2.2 Caracterização

A identificação das fases cristalinas foi realizada por análise de Difração de Raios-X (DRX). Para isso, as amostras antes e após o processo de beneficiamento foram analisadas em um difratômetro de raios X Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Corporation, Japão), utilizando uma faixa de medição (2θ) de 10° a 90°, com um passo de 0,05° e um velocidade de varredura de 10°/min.

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais dos principais constituintes presentes nas amostras. Os espectros das amostras foram coletados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} usando um espectrofotômetro IRSpirit-T FTIR (Shimadzu Corporation, Japão) equipado com um acessório de amostragem Attenuated Total Reflection (ATR).

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Dispersos de Energia (XRF) modelo EDX-7000 (Schimadzu, Japão) foi usado para as análises de composição química.

6. RESULTADOS

O resíduo de pirita utilizado neste estudo é oriundo do processo de extração do carvão mineral. O processo de beneficiamento do carvão utilizado para se obter o carvão energético ou carvão pré-lavado é o processo de jigagem. Esse processo consiste na separação hidráulica vertical de um leito de partículas pelo movimento pulsante de água, as frações de rejeito mais pesadas são descartadas, sendo obtido dessa fração o resíduo contendo pirita, coletado para o presente estudo.

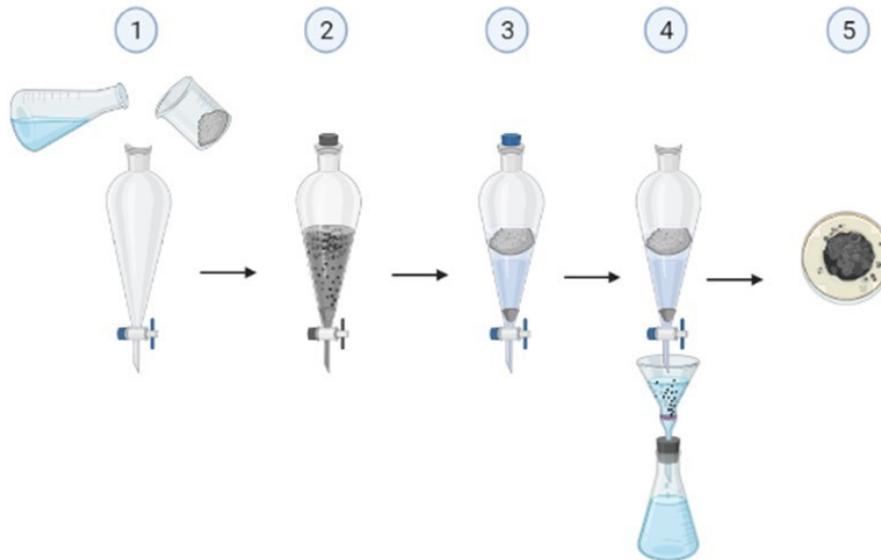
Conforme descrito no procedimento experimental, este resíduo contendo pirita passou inicialmente por um processo de pré-beneficiamento para a obtenção de um material granulometria mais fina, homogêneo e livre de sais solúveis, principalmente sulfatos. O material obtido deste pré-processamento, aqui denominado de pirita bruta, passou então para a etapa subsequente de beneficiamento.

Para a etapa de beneficiamento subsequente foi utilizado a técnica de separação por densidade. Nesta etapa, diferentes estratégias foram inicialmente avaliadas chegando-se então no procedimento padrão descrito na seção de metodologia e resumido na sequência apresentada na Figura 7.

É válido ressaltar que essa sequência de passos adotados foi fundamental para garantir uma maior eficiência do processo de separação. Somente assim foi possível promover uma ótima dispersão da amostra na solução e evitar que parte

da pirita ficasse aderida na parede do funil ou junto ao volumoso resíduo que se acumula na fração superior do sobrenadante.

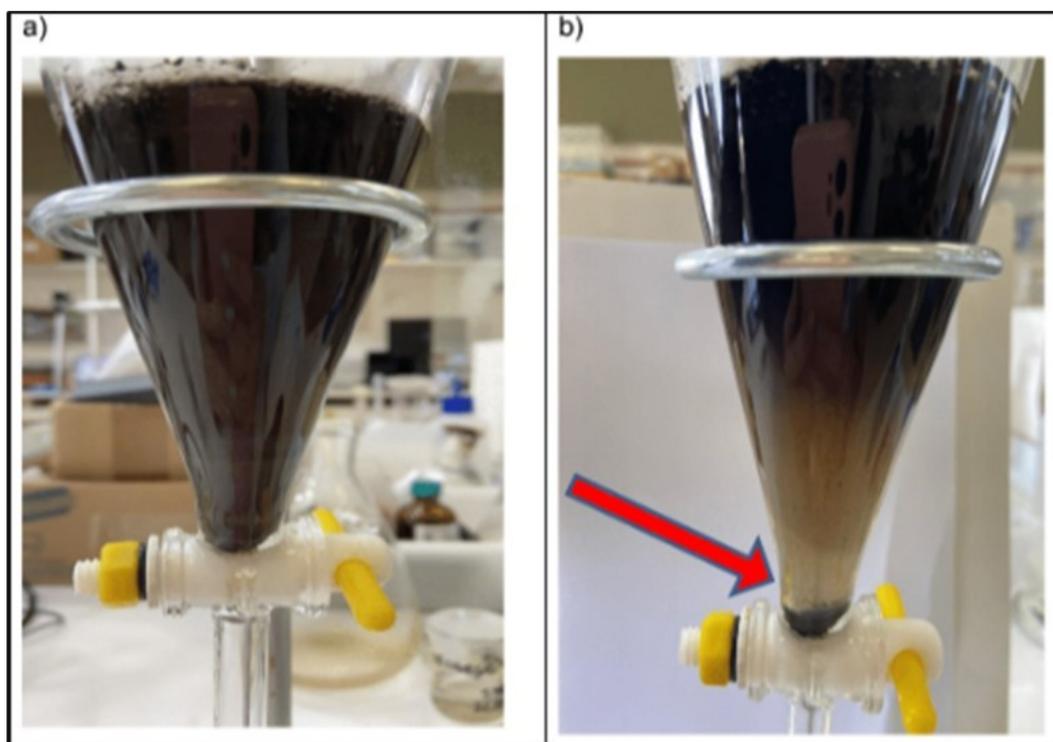
Figura 7 - Resumo das etapas de beneficiamento do resíduo mineral



Fonte: O autor.

O processo de separação por densidade ocorre devido ao fato da solução de LST possuir densidade intermediária entre a pirita pura ($d = 5 \text{ g.cm}^{-3}$) e os demais principais componentes minerais presentes na amostra ($d < 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$), conforme separação visível na Figura 8.

Figura 8 – a) Funil de extração com solução de LST e amostra do resíduo piritoso
b) Funil de extração com a ocorrência da decantação do material mais denso

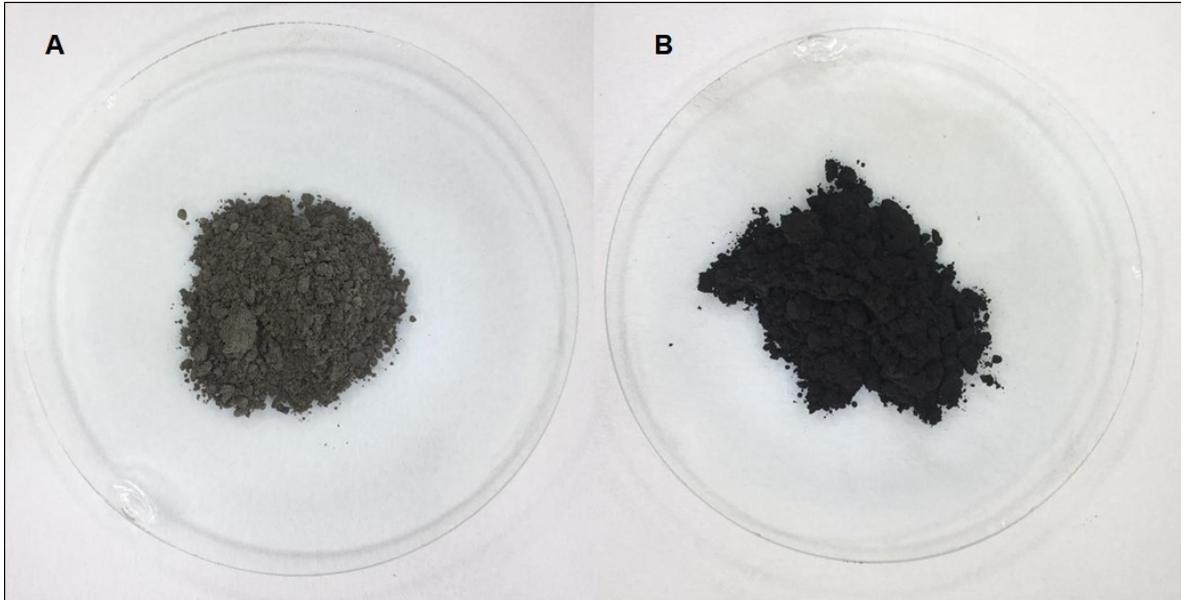


Fonte: O autor.

A quantidade de material no fundo do funil na Figura 8 – b), ou seja, a pirita beneficiada, é relativa à porcentagem de 4% pirita que havia na amostra de rejeito de carvão mineral que foi coletada na Carbonífera em Forquilha. Quanto maior a quantidade de pirita na amostra, maior será o rendimento na hora da separação.

Após o processamento da amostra bruta e obtenção do material beneficiado, a fim de comprovar a eficiência do método de separação utilizado para a concentração de pirita, as amostras foram caracterizadas por meio de DRX, FTIR e FRX.

Figura 9 - Imagens das amostras de rejeito de carvão bruto (A) e da amostra obtida após o beneficiamento com LST (B)



Fonte: O autor.

6.1 ANÁLISE DE DRX

Para investigar a diferença entre as amostras antes e depois do beneficiamento, as amostras foram inicialmente caracterizadas pela técnica de DRX, e os difratogramas obtidos para as amostras P-R e P-LST são apresentados na Figura 10.

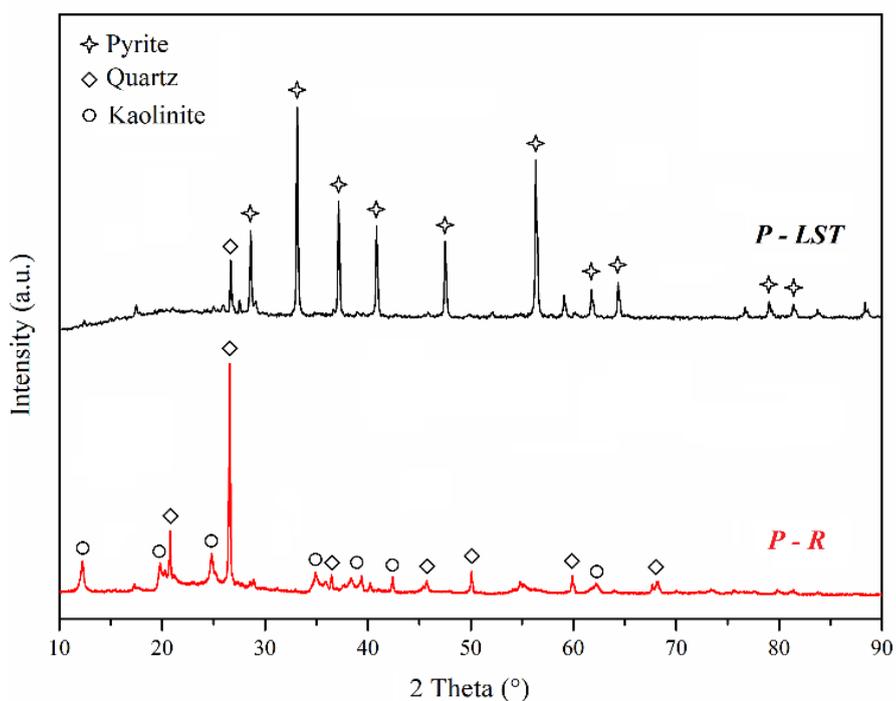
Com base na análise de DRX da amostra bruta, foi possível observar a presença significativa de sílica, verificada pelo pico intenso referente à fase cristalina do quartzo (JCPDS: 46-1045). Além disso, o difratograma da amostra P-R revelou a presença de fases cristalinas associadas à presença de argilominerais como a caulinita (JCPDS: 89-6538). Em relação à presença de pirita na amostra P-R, alguns picos sugeriram, porém em quantidade muito baixa, sendo difícil confirmar sua presença apenas com base no difratograma obtido.

Após o processo de beneficiamento, os picos referentes à fase cristalina da pirita (JCPDS: 42-1340) tornam-se evidentes e relevantes na amostra P-LST. Concomitantemente, os picos atribuídos ao quartzo apresentam uma redução significativa e os picos associados aos componentes da argila tornam-se

praticamente insignificantes. Embora ainda seja possível observar a presença de picos referentes a outras fases cristalinas além da pirita, a menor intensidade desses picos sugere que essas fases estão presentes em baixíssima concentração na amostra final.

Difratogramas semelhantes já foram relatados na literatura (OLIVEIRA et al., 2016) utilizando o bromofórmio como meio de separação, que apresenta alta toxicidade. O resultado obtido com a caracterização com o DRX revela que o uso de LST é uma alternativa mais sustentável para promover a concentração de pirita de resíduos de carvão.

Figura 10 - Difratograma das amostras P-R e P-LST



Fonte: O autor.

6.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

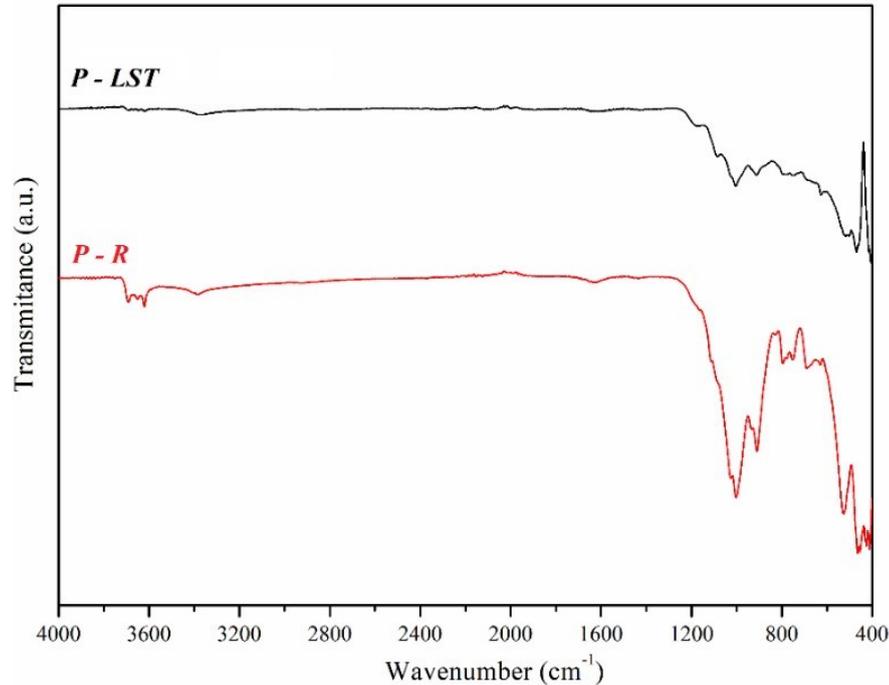
Para confirmar os resultados obtidos pela análise de DRX, as amostras também foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho. Os espectros de FTIR para as amostras P-R e P-LST são apresentados na Figura 11.

Em relação à amostra P-R, a presença de argila pode ser confirmada pelas bandas na região de 3700 - 3600 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de alongamento e flexão dos grupos Al-OH característicos da caulinita (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2017). Tais bandas desaparecem quase completamente na amostra P-LST, o que corrobora para confirmação dos resultados obtidos por DRX.

Outra diferença observada entre as amostras refere-se à intensidade das bandas na região entre 1200 e 800 cm^{-1} . Bandas nesta região são difíceis de serem atribuídas com precisão, no entanto, com base nos resultados de XRD discutidos anteriormente, é possível concluir que elas são atribuídas a diferentes modos vibracionais associados à presença de ligações Si-O (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2017). Tais ligações estão presentes em argilas e quartzos, ambos minerais identificados por XRD. Embora ambas as amostras apresentem sinais nesta região, a intensidade na amostra P-LST é significativamente menor, indicando a diminuição de suas concentrações na amostra beneficiada e confirmando a eficiência da separação por densidade.

Por fim, apenas na amostra beneficiada é possível diferenciar claramente o pico característico da pirita em 416 cm^{-1} (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2017). A dificuldade em identificar a pirita na amostra bruta por meio da técnica de FTIR deve estar relacionada à sua baixa concentração e ao fato de sua banda característica aparecer muito próxima ao limite de detecção do equipamento. Os resultados do FTIR corroboram os dados obtidos pela técnica DRX, destacando a eficácia do LST conforme mencionado acima.

Figura 11 - Espectros de FTIR das amostras de pirita bruta (P-R) e beneficiada com heteropolitungstato de lítio (P-LST)



Fonte: O autor.

6.3 ANÁLISE DE FRX

Finalmente, a fim de fornecer dados mais quantitativos sobre a eficiência de separação da amostra, a composição química do resíduo pirítico antes e depois do beneficiamento foi investigada por análise de fluorescência de raios-X (FRX).

Vale ressaltar que, embora a análise por FRX apresente alta precisão e reprodutibilidade na quantificação da grande maioria dos elementos químicos, sua sensibilidade a elementos de baixo peso atômico é baixa. Assim, elementos como carbono e oxigênio não estão sendo considerados na porcentagem geral relatada neste estudo. Os resultados obtidos para as amostras P-R e P-LST são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Análise de FRX da amostra bruta (P-R)

Elementos	Porcentagem de Peso
<i>Fe</i>	8.0
<i>S</i>	5.4
<i>Si</i>	54.9
<i>Al</i>	22.2
<i>K</i>	6.6
<i>Ti</i>	2.4
<i>Outros elementos (<1.0%)</i>	0.5

Tabela 2 - Tabela 1: Análise de XRF da amostra beneficiada (P-LST).

Elementos	Porcentagem de Peso
<i>Fe</i>	50.5
<i>S</i>	40.6
<i>Si</i>	7.1
<i>Outros elementos (<1.0 %)</i>	1.8

*Traços de tungstênio derivados de LST foram desconsiderados no cálculo da porcentagem global dos elementos detectados.

Primeiramente, com relação à amostra bruta (Tabela 1), é possível notar uma alta concentração de silício e alumínio. Os dois elementos juntos representam quase 80% dos elementos detectados, indicando uma alta concentração de óxidos derivados desses elementos. Conforme discutido anteriormente, análises de XRD e FTIR confirmaram a presença de sílica e aluminossilicatos (argila), que são os componentes mais abundantes esperados neste tipo de resíduo (SILVA et al., 2009). Numa ordem de grandeza bem menor, mas ainda relevante, aparecem o ferro e o enxofre, que representam os dois constituintes elementares da pirita.

A porcentagem aproximada de pirita pode ser estimada por cálculo estequiométrico teórico, conforme relatado na literatura (OLIVEIRA et al., 2016). Este cálculo leva em consideração a relação entre o percentual mássico de enxofre

encontrado com o percentual teórico de enxofre esperado para a pirita pura de 53,4%. Com base nesse cálculo, é possível estimar que o resíduo coletado tinha menos de 10% de pirita em sua composição. Porém, considerando que elementos como oxigênio (e possivelmente carbono) não estão sendo considerados na porcentagem total, a concentração de pirita deve ser ainda menor, o que pode justificar a dificuldade de detecção de pirita pelas técnicas de DRX e FTIR como discutido anteriormente. Por fim, os outros dois elementos detectados em quantidades relevantes foram o potássio (~6,6% em peso), elemento muito comum encontrado em vários tipos de silicatos, e o titânio (2,4% em peso), provavelmente presente na forma de dióxido de titânio.

Em relação à amostra P-LST (Tabela 2), essencialmente ferro e enxofre foram identificados por análise de FRX, que juntos representam cerca de 90% em peso dos elementos detectados. Este resultado impressionante revela a alta eficiência para a concentração de pirita aplicando o método de separação de densidade com LST. Neste caso, considerando que apenas uma pequena fração de outros elementos está presente (< 10% em peso), o cálculo da porcentagem total de pirita na amostra torna-se mais preciso. Novamente, usando a mesma abordagem de cálculo mencionada anteriormente, a quantidade estimada de pirita na amostra beneficiada seria de aproximadamente 76% em peso, o que representa um tremendo aumento em sua concentração em relação à amostra bruta.

O terceiro elemento mais significativo detectado por FRX foi o silício, com aproximadamente 7% em peso. Esses dados corroboram os resultados das análises de FTIR e DRX, que demonstraram que mesmo após o método de beneficiamento empregado, a amostra de P-LST ainda apresentava traços de sílica impossíveis de separar.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com outros métodos relatados na literatura, fica evidente as vantagens da utilização da técnica de separação por densidade empregando LST como meio de separação. Por exemplo, usando método de separação de densidade semelhante, mas empregando Bromofórmio como meio de separação, Oliveira et. al (2016) foi capaz de concentrar pirita em uma amostra de rejeito de mineração de carvão de aproximadamente 68% em peso para 76% em peso, um aumento de apenas 8% em peso, o que é muito

menor do que o obtido no presente estudo. Além disso, ressaltamos que o processo de emprego do LST, composto atóxico solubilizado em água, é mais ecológico do que os processos que utilizam um solvente orgânico halogenado como o Bromofórmio, que possui alto índice de toxicidade.

6.4 PRODUÇÃO DE FILAMENTOS COMPÓSITOS COM POLÍMERO E PIRITA PURA

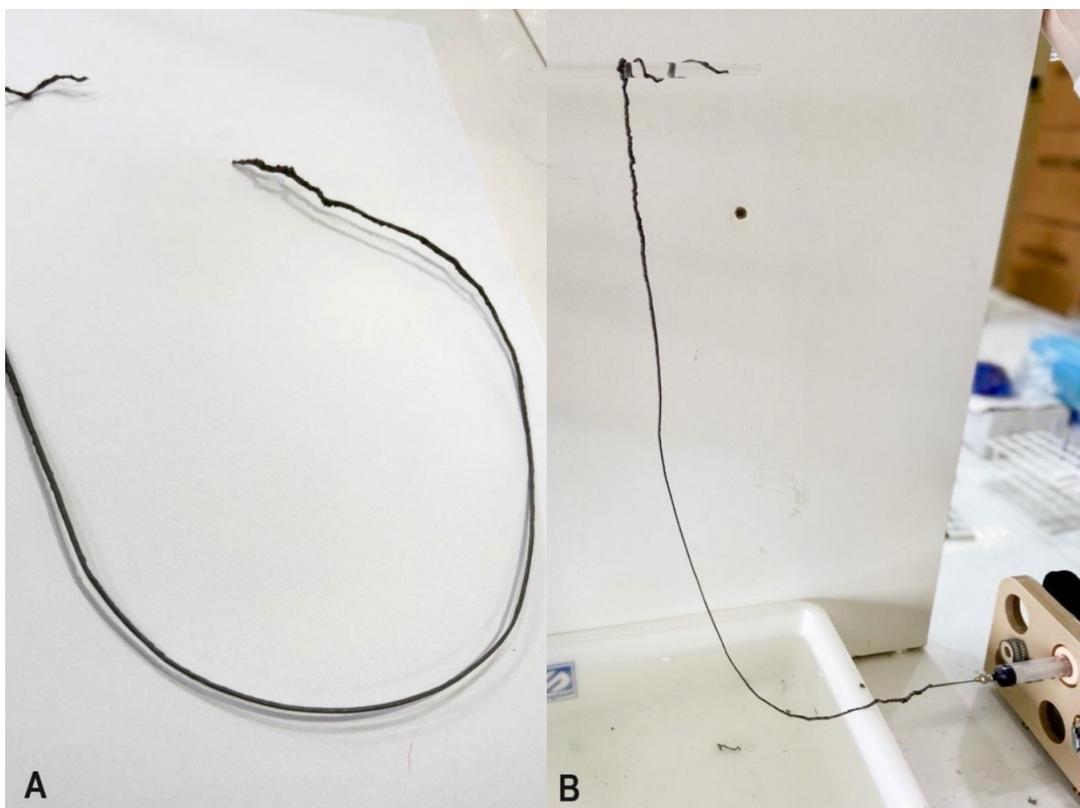
Uma vez alcançado o beneficiamento da pirita, teve início os experimentos para a produção de fios condutores com o material puro. Nesta fase, três polímeros potenciais foram selecionados para preparação dos compósitos com pirita, sendo eles: Poliestireno (PS), Poliamida (PA) e Poliacrilonitrila (PAN). Dentre os polímeros selecionados, a PAN apresentou as melhores características nos testes de solubilidade e compatibilidade com a pirita. Dessa forma, as etapas subsequentes foram executadas utilizando PAN e variando diferentes concentrações de pirita.

A estratégia utilizada para a obtenção do filamento compósito foi a de fiação por via úmida, do termo em inglês *wet-spinning*. Nesta técnica, a formação da fibra ocorre segundo as seguintes etapas:

- 1 – Extrusão de uma solução polimérica,
- 2 – Precipitação em um banho de coagulação contendo um não solvente do polímero, e
- 3 – Estiramento e coleta em uma haste rotatória.

Uma vez estabelecido os principais parâmetros de fiação da PAN pura (concentração da solução, vazão da seringa e taxa de estiramento), procedeu-se com a incorporação da pirita na solução polimérica. Desse processo foram obtidos filamentos compósitos com concentração em massa de pirita variando de 30 – 60 % em relação a PAN, conforme Figura 12, onde apresenta o fio e o equipamento utilizado.

Figura 12 – (A) Filamento de PAN com pirita beneficiada. (B) Equipamento utilizado para a técnica de *Wet-spinning*.



Acima de 60%, a solução apresentava alta viscosidade e dificuldade de fiação, ocasionando interrupção do fluxo. Por esse motivo, apenas os filamentos com concentração de 60% foram selecionados para caracterização elétrica.

Os principais desafios observados para aumentar a concentração da pirita estão relacionados ao entupimento da agulha e consequente interrupção do processo ou a precipitação da pirita ainda na seringa. Dessa forma, novas rotas para reduzir o tamanho da partícula e/ou melhorar a sua estabilização na solução polimérica estão precisando ser investigadas.

7. RECICLABILIDADE DO LST

Com o intuito de avaliar a viabilidade da presente abordagem como uma estratégia ambientalmente e economicamente promissora para a obtenção de pirita a partir de resíduos de carvão, a reciclabilidade da solução de LST foi investigada

em detalhes. Após realizar o processo de purificação sob condições otimizadas, a solução de LST foi facilmente recuperada do meio de separação. Merecendo destacar que, ao longo de uma série de ciclos de beneficiamento, o LST revelou-se notavelmente reutilizável, mantendo sua eficiência constante até o quinto ciclo, sem qualquer perda na solução ou no rendimento do material beneficiado.

A capacidade de reciclagem do LST representa uma alternativa muito mais segura e ecologicamente responsável em comparação com o solvente orgânico bromofórmio, conhecido por sua alta toxicidade. Essa característica torna o LST uma opção viável para aplicações em larga escala.

A estratégia de beneficiamento implementada neste estudo, portanto, não apenas demonstra a eficácia do LST, mas também revela a possibilidade de escalonar o processo de forma simples, tornando-se um método altamente atrativo para a obtenção de pirita com alto rendimento e pureza.

Além disso, a reciclabilidade do LST representa um avanço significativo na redução do desperdício e no impacto ambiental negativo associado ao beneficiamento de pirita. Isso está alinhado com a crescente demanda por práticas mais sustentáveis no meio acadêmico e indústrias, que buscam minimizar a produção de resíduos e a degradação ambiental. A reciclabilidade do LST não apenas reduz custos operacionais, mas também fortalece o compromisso com a responsabilidade ambiental.

No geral, a combinação de eficiência, sustentabilidade e segurança torna a estratégia de beneficiamento com LST uma solução promissora e altamente atrativa para a indústria de mineração e processamento de minerais para aplicações tecnológicas.

8. CONCLUSÕES

A separação por densidade usando líquido pesado tem sido amplamente sugerida na literatura como uma técnica eficaz para separação de minerais. Dentre os líquidos pesados disponíveis, o bromofórmio é comumente utilizado para promover essa separação, embora seja um solvente extremamente tóxico. No presente estudo, o uso de LST como uma solução aquosa não tóxica foi proposto

como um meio de separação alternativo, reduzindo significativamente o risco durante seu manuseio e outros impactos ambientais.

As caracterizações da amostra bruta revelaram uma alta concentração de quartzo e caulinita, confirmada pelas análises de DRX e FTIR. De acordo com a análise de FRX, a quantidade de pirita corresponde a menos de 10% de sua composição. Após o processo de beneficiamento utilizando a solução LST como meio de separação, obteve-se uma amostra com aproximadamente 76% de pirita, removendo significativamente os demais componentes minerais, indicando assim que o meio de separação proposto é eficiente para separar a pirita.

Além disso, o LST demonstrou ser um líquido pesado reutilizável, aumentando ainda mais a sua importância. Durante os testes, sua eficiência permaneceu constante até o quinto ciclo de beneficiamento, destacando sua capacidade de ser reutilizado sem degradação na solução ou no rendimento do material beneficiado. Essa característica ressalta não apenas a eficácia do LST, mas também seu impacto significativo na redução de resíduos gerados, economia de recursos e sustentabilidade no processo de beneficiamento.

Aproveitando as propriedades da pirita, exploramos a possibilidade de criar fios condutores utilizando este material beneficiado com o polímero PAN. Os testes foram promissores através da aplicação da técnica de *wet-spinning*, resultando na obtenção dos filamentos compostos. Contudo, é necessário realizar mais avaliações e ajustes nas concentrações, bem como realizar testes com outros polímeros para aprimorar ainda mais o processo.

Com base nos resultados obtidos, constatou-se que a metodologia proposta se mostrou extremamente eficiente para a purificação da pirita, proporcionando a este material a possibilidade de não mais ser tratado como resíduo, mas como precursor para diversas aplicações tecnológicas, aumentando seu valor agregado e contribuir com o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 253–262, 2017.

AMÉRICO, A. Estudo de nova rota de beneficiamento da pirita residuária para possíveis aplicações tecnológicas. 2022.

Carvão Mineral – Geração Elétrica e Outros Usos - Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/workshops-2019/fontes-energeticas-no-planejamento-de-longo-prazo/carvao-mineral-geracao-eletrica-e-outros-usos>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

Coal - Fuels & Technologies - IEA. Disponível em: <<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

DE OLIVEIRA, C. M. et al. Pyrite from coal mining: High-energy milling and analysis of the electrical and optical properties. **Materials Letters**, v. 253, p. 339–342, 2019.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Beneficiamento De Rejeito Piritoso Do Processamento De Carvão Mineral Por Elutriação Aquosa. 2011.

EVANGELOU, V. P. Pyrite oxidation and its control: solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation. p. 293, 1995.

FENG, Z. et al. Elutriation and agglomerate size distribution in a silica nanoparticle vibro-fluidized bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, p. 134654, 15 abr. 2022.

FERREIRA, L. P. et al. Valorization of waste from coal mining pyrite beneficiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105759, 1 ago. 2021.

GRYCZAK, M. et al. Recycled low-density polyethylene composite to mitigate the environmental impacts generated from coal mining waste in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 260, 2020.

GUIMARÃES DA SILVA, M. et al. Impact of greenhouse gases on surface coal mining in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 206–216, 20 ago. 2018.

HASSANZADEH, A. et al. Technological assessments on recent developments in fine and coarse particle flotation systems. **Minerals Engineering**, v. 180, 2022.

JADHAO, P. R. et al. Advancements in the field of electronic waste Recycling: Critical assessment of chemical route for generation of energy and valuable products coupled with metal recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 289, 2022.

KANTAR, C. et al. Oxidative degradation of chlorophenolic compounds with pyrite-Fenton process. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 349–361, 2019.

KRISTMANN, K. et al. Pyrite as promising monograin layer solar cell absorber material for in-situ solar cell fabrication on the Moon. **Acta Astronautica**, v. 199, p. 420–424, 2022.

LEE, R. L. J.; CHEN, X.; PENG, Y. Flotation performance of chalcopyrite in the presence of an elevated pyrite proportion. **Minerals Engineering**, v. 177, p. 107387, 1 fev. 2022.

LI, W. et al. Reliable and valid pyrite electrocatalysts supported on nitrogen-doped porous carbon sheets for advanced lithium sulfur batteries. **Journal of Power Sources**, v. 435, 2019.

LI, X. et al. Activation of peroxymonosulfate by natural pyrite for effective degradation of 2,4,6-trichlorophenol in water: Efficiency, degradation mechanism and toxicity evaluation. **Separation and Purification Technology**, v. 322, 2023.

LI, Y. et al. Double-pathway arsenic removal and immobilization from high arsenic-bearing wastewater by using nature pyrite as in situ Fe and S donator. **Chemical Engineering Journal**, v. 410, 2021.

LIU, R. et al. Recovery of valuable elements from pyrite pyrolysis slag using magnetic separation-flotation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 299, p. 121772, 15 out. 2022.

LIU, S. et al. Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS₂. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 213–217, 2013.

MA, Q. et al. The speed, scale, and environmental and economic impacts of surface coal mining in the Mongolian Plateau. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 173, 2021.

MACHADO DE OLIVEIRA, C. et al. Valorization of iron pyrite from coal mining in southern Brazil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

MARCOS NUNES COSMO, B. et al. Carvão mineral. **Revista Agronomia Brasileira**, v. 4, n. 1, 2020.

MAURICIO TIOMNO TOLMASQUIM. Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. **Empresa de Pesquisa Energética (EPE)**, p. 417, 2016.

MOSLEMI, H.; GHARABAGHI, M. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 1–18, 25 mar. 2017.

NZEH, N. S. et al. Physical beneficiation of heavy minerals – Part 1: A state of the art literature review on gravity concentration techniques. **Heliyon**, v. 9, n. 8, 2023.

OLIVEIRA, C. M. et al. Beneficiation of pyrite from coal mining. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 821–827, 15 dez. 2016.

PAIVA, M.; RUBIO, J. Factors affecting the floto-elutriation process efficiency of a copper sulfide mineral. **Minerals Engineering**, v. 86, p. 59–65, 2016.

PETROVIĆ, M.; FIKET, Ž. Environmental damage caused by coal combustion residue disposal: A critical review of risk assessment methodologies. **Chemosphere**, v. 299, 2022.

PREETAM, A. et al. A sustainable approach for material and metal recovery from E-waste using subcritical to supercritical methanol. **Waste Management**, v. 145, p. 29–37, 2022.

QI, X. et al. Surface structure-dependent hydrophobicity/oleophilicity of pyrite and its influence on coal flotation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 87, p. 136–144, 25 jul. 2020.

REGMI, G.; SUBRAMANIAM, V. Introduction to photovoltaics and alternative materials for silicon in photovoltaic energy conversion. **Sustainable**

Material Solutions for Solar Energy Technologies: Processing Techniques and Applications, p. 131–173, 2021.

ROY, J.; BAZIN, C.; LARACHI, F. Simulation Algorithm for Water Elutriators: Model Calibration with Plant Data and Operational Simulations. **Minerals**, v. 12, n. 3, 2022.

SILVA, L. F. O. et al. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 31, n. 4, p. 475–485, 2009.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1785–1803, 2014.

SU, F. et al. Efficient recovery of valuable metals from spent Lithium-ion batteries by pyrite method with hydrometallurgy process. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, 2023.

THU, T. L. T. et al. An assessment of pyrite thin-film cathode characteristics for thermal batteries by the doctor blade coating method. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 13, p. 1139–1149, 2021.

WEILER, J.; SCHNEIDER, I. A. H. Pyrite utilization in the carboniferous region of santa catarina, Brazil-potentials, challenges, and environmental advantages. **Revista Escola de Minas**, v. 72, n. 3, p. 515–522, 2019.

ZHANG, S. S.; TRAN, D. T. Pyrite FeS₂ as an in-situ oxygen remover for rechargeable batteries with layered cathode materials. **Journal of Power Sources**, v. 403, p. 167–172, 2018.