



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MICHELE CORAL DUTRA

**CONVERSÃO MECANOQUÍMICA DE REJEITO DE CARVÃO RICO EM PIRITA À
SULFATO FERROSO EM MEIO AQUOSO POR REATOR DE CISALHAMENTO**

FLORIANÓPOLIS

2025

Michele Coral Dutra

**CONVERSÃO MECANOQUÍMICA DE REJEITO DE CARVÃO RICO EM PIRITA À
SULFATO FERROSO EM MEIO AQUOSO POR REATOR DE CISALHAMENTO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Júnior

Coorientadores: Prof. Dr. Michael Peterson
Prof. Dr. Thauan Gomes

FLORIANÓPOLIS

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

DUTRA, MICHELE CORAL
CONVERSÃO MECANOQUÍMICA DE REJEITO DE CARVÃO RICO EM
PIRITA À SULFATO FERROSO EM MEIO AQUOSO POR REATOR DE
CISALHAMENTO / MICHELE CORAL DUTRA ; orientador, Agenor De
Noni Júnior, coorientador, Michael Peterson,
coorientador, Thauan Gomes, 2025.
151 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Pirita. 3. Sulfato ferroso. 4.
cominuição. 5. carvão mineral. I. Júnior, Agenor De Noni .
II. Peterson, Michael. III. Gomes, Thauan IV. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. V. Título.

MICHELE CORAL DUTRA

**CONVERSÃO MECANOQUÍMICA DE REJEITO DE CARVÃO RICO EM PIRITA À
SULFATO FERROSO EM MEIO AQUOSO POR REATOR DE CISALHAMENTO**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 08 de julho de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Elídio Angioletto
UNESC

Prof.(a) Dr.(a) Juliana Pavei
UNESC

Prof.(a) Dr.(a) Jucilene Feltrin de Souza
UNESC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof, Dr. Agenor De Noni Júnior
Orientador

Florianópolis, 2025.

Dedico este trabalho à minha família,
Foram anos de dedicação intensa, noites em claro e fins de semana distantes, nos quais o tempo que lhes pertencia foi, muitas vezes, consumido por essa jornada. A vocês, minha eterna gratidão pelo amor, paciência e compreensão que tornaram possível a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, com carinho e admiração, à Ana Júlia Librelato, que atuou como bolsista de iniciação científica neste projeto de pesquisa e esteve ao meu lado em momentos desafiadores, dedicando seu tempo e esforço para compreender, junto comigo, os inúmeros obstáculos enfrentados ao longo desta jornada. À Nikelli da Rosa Rabelo, por seu apoio constante, colaboração generosa e, sobretudo, por suas palavras de encorajamento nos momentos em que pensei em desistir, sua presença foi essencial para que eu seguisse em frente. Ao professor Elídio Angioletto, pela disponibilização de recursos e, especialmente, por sua empatia diante das dificuldades que enfrentei ao longo deste processo. Expresso minha profunda gratidão aos meus orientadores. Ao professor Michael Peterson, pelo incentivo contínuo e pela disponibilização do espaço no Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI/UNESC), onde pude realizar integralmente esta pesquisa. Ao professor Thauan Gomes, por suas valiosas contribuições na leitura crítica e correção do trabalho, sempre com atenção aos detalhes. E, de forma especial, ao professor Agenor de Noni Júnior, meu orientador principal, por sua paciência, orientação generosa e pelos ensinamentos que enriqueceram não apenas este projeto, mas também minha trajetória acadêmica.

“Não há nada de inútil na natureza. Só precisamos encontrar a maneira certa de transformar.” Adaptado de Lavoisier

RESUMO

A pirita, o dissulfeto metálico mais abundante na crosta terrestre, é um dos principais responsáveis pela Drenagem Ácida de Minas (DAM) devido à sua oxidação em contato com ar e água, que gera ácido sulfúrico e mobiliza metais pesados. Este trabalho apresenta uma rota inovadora para a valorização de rejeitos de carvão ricos em pirita, convertendo-os em sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) por meio de ativação mecanoquímica em moinho de cisalhamento de alta energia, eliminando a necessidade de aquecimento externo. O concentrado de pirita foi inicialmente caracterizado quanto à sua composição e propriedades físicas e químicas, incluindo: densidade por picnometria a gás hélio, teor de enxofre, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), análise termogravimétrica por DTA/TG, superfície específica BET, difração a laser, Espectroscopia Mössbauer e ICP-OES para ferro total, revelando cerca de 51 % de FeS_2 na amostra. Foram investigados sistematicamente os efeitos de pH, adição de ácido sulfúrico e atmosferas reacionais (ar, oxigênio concentrado e ausência de ar) na oxidação da pirita, empregando esferas de aço inox 304 com diâmetros de 1,6, 3,0 e 6,0 mm, e esferas de alumina com diâmetro de 3,0 mm. Em condições otimizadas (ar atmosférico 21 % O_2), esferas de 3,0 mm proporcionaram o melhor desempenho, graças ao equilíbrio ideal entre energia de impacto, frequência de colisões e geração de calor por atrito, alcançando rendimento de até 65,1 % na síntese de ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Esferas de alumina, embora promovessem redução de tamanho de partícula, não favoreceram o efeito galvânico do aço e produziram rendimento médio de 20 %. Contrariamente ao esperado, a injeção de oxigênio concentrado (88%) não aumentou a eficiência, provavelmente devido à formação acelerada de camadas passivantes. Ensaios sob agitação (700 rpm) sem esferas confirmaram a dependência crítica do cisalhamento mecânico, já que a produção de sulfato ferroso foi insuficiente para extração viável. O controle de pH abaixo de 4, necessário para evitar precipitação de hidróxidos férricos, foi mantido por adições controladas de ácido sulfúrico, assegurando prolongada disponibilidade de Fe^{3+} como oxidante. Espectros de FTIR, análise Mössbauer e ICP-OES confirmaram a formação do produto-alvo e revelaram a origem metálica de contaminantes provenientes do desgaste das esferas. Ademais, demonstrou-se que o calor gerado pela reação exotérmica e pelo atrito mecânico foi suficiente para sustentar a reação, suprimindo a necessidade de aquecimento externo. Os achados oferecem contribuição inédita ao entendimento dos mecanismos de ativação mecanoquímica, efeito galvânico e passivação em sistemas heterogêneos, e abrem caminho para aplicação de resíduos minerários, com potencial para mitigação de drenagem ácida e geração de insumos industriais de alto valor.

Palavras-chave: pirita; cominuição; sulfato ferroso; carvão mineral.

ABSTRACT

Pyrite, the most abundant metallic disulfide in the Earth's crust, is a major contributor to Acid Mine Drainage (AMD) due to its oxidation upon exposure to air and water, which generates sulfuric acid and mobilizes heavy metals. This study introduces an innovative method for valorizing pyrite-rich coal tailings by converting them into ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) through high-energy shear milling mechanochemical activation, eliminating the need for external heating. The pyrite concentrate was first characterized for composition and physicochemical properties using helium gas pycnometry, sulfur content analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (DTA/TG), BET surface area measurements, laser diffraction, Mössbauer spectroscopy, and ICP-OES for total iron content, revealing approximately 51% FeS_2 in the sample. The effects of pH, sulfuric acid addition, and reaction atmospheres (air, concentrated oxygen, and oxygen-free conditions) on pyrite oxidation were systematically investigated using 304 stainless steel balls with diameters of 1.6, 3.0, and 6.0 mm, and alumina balls with a diameter of 3.0 mm. Under optimized conditions (21% atmospheric O_2), 3.0 mm balls delivered the highest performance due to the optimal balance between impact energy, collision frequency, and frictional heat generation, achieving a yield of up to 65.1% in the synthesis of ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Alumina balls, while effective for particle size reduction, did not enhance the galvanic effect provided by steel and resulted in yields below 27%. Contrary to expectations, oxygen enrichment (88%) did not improve efficiency, likely due to accelerated passivation layer formation. Control experiments under stirring (700 rpm) without milling balls confirmed the critical role of mechanical shear, as ferrous sulfate production was insufficient for viable extraction. pH control below 4—necessary to prevent ferric hydroxide precipitation—was maintained through controlled sulfuric acid additions, ensuring prolonged Fe^{3+} availability as an oxidant. FTIR spectra, Mössbauer analysis, and ICP-OES confirmed the target product's formation and identified metallic contaminants from ball wear. Furthermore, the heat generated by the exothermic reaction and mechanical friction proved sufficient to sustain the process, eliminating external heating requirements. These findings provide novel insights into mechanochemical activation, galvanic effects, and passivation in heterogeneous systems, paving the way for mineral waste applications with potential for AMD mitigation and high-value industrial material production.

Keywords: pyrite; comminution; ferrous sulphate; coal mining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Carvão no período de 1990-2022 na Europa, América do Norte, América Latina, Ásia, Pacífico, África e Oriente Médio, em toneladas (t).	28
Figura 2 - Produção de carvão no período de 1990-2022 no Brasil em toneladas (t).	29
Figura 3 - Representação da célula unitária pirita (esferas marrons, (Fe) e esferas amarelas (S))......	32
Figura 4 - Histórico de publicações nas bases de dados (<i>Google Scholar, Science Direct, Springer Link e Scielo</i>) abordando as palavras-chave: pirita, cominuição e sulfato ferroso.....	33
Figura 5 - Representação do moinho atritor.....	36
Figura 6 - Sulfato ferroso heptahidratado.....	38
Figura 7 - Concentração do volume (em kg) de importadores por cidade.....	41
Figura 8 - Valor total importado e peso do sulfato ferroso.....	42
Figura 9 - Representação das substâncias intermediárias formadas durante a oxidação da pirita.	43
Figura 10 - Sequência simplificada de reações químicas da pirita.....	44
Figura 11 - Processo eletroquímico de oxidação da pirita.....	48
Figura 12 - Representação do modelo do núcleo não reagido.....	52
Figura 13 - Progresso de reação em partícula esférica com fluido envolvente medido em termos de tempo para uma conversão completa.	52
Figura 14 - Moinho atritor utilizado no estudo: (a) vista geral do equipamento; (b) tampa adaptada para injeção controlada de ar/O ₂ ; (c) haste de agitação para homogeneização da suspensão durante a moagem.....	59
Figura 15 - Representação esquemática do sistema de reação: 1- nível de esfera inicial; 2 - nível de suspensão inicial; 3 - sonda de injeção de gás; 4 - impulsor; 5 - entrada de gás; 6 - saída de gás; e imagens dos corpos de moagem: esferas de aço inoxidável 304 de 1,6, 3,0 e 6,0 mm e esferas de alumina de 3,0 mm.....	60
Figura 16 - Rotâmetro de acrílico para vazão de 1 a 15 L/min.....	61
Figura 17 - Formação de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO ₄ ·7H ₂ O): (a) solução obtido após moagem mecanoquímica em moinho de alta energia e (b) cristais obtidos por filtração.....	67
Figura 18 - Ilustração do procedimento experimental.	68

Figura 19 - Padrão de DRX do concentrado de pirita, onde: 1 - pirita (FeS ₂), 2 - quartzo (SiO ₂), 3- sulfato ferroso (szomolnokita) (FeSO ₄ .H ₂ O) e 4 - calcita (CaCO ₃).	72
Figura 20 - TG/DTA do concentrado de pirita em atmosfera de ar sintético.	73
Figura 21 - Gráfico DTG do concentrado de pirita.....	74
Figura 22 - Histograma distribuição granulométrica a laser do concentrado de pirita.	77
Figura 23 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita.....	79
Figura 24 - Valências do ferro e os estados de coordenação IV, VI, VIII.	81
Figura 25 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 3 h em processo de moagem com esferas de 6 mm.	85
Figura 26 - Amostras de sulfato ferroso obtidas de testes preliminares.....	87
Figura 27 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 8 h em processo de moagem com O ₂ (88%) e esferas de 3 mm (R5).	89
Figura 28 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 8 h em processo de moagem sem ar e esferas de 3 mm (R6).	91
Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura do pó de pirita após 3 h de moagem com esferas de 6 mm.	92
Figura 30 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em (a) CP1 e (b) CP2 por 8 h com esferas de 3 mm de aço inox.....	95
Figura 31 - Efeito da atmosfera e do diâmetro das esferas no rendimento da síntese de FeSO ₄ .7H ₂ O com diferentes massas de ácido sulfúrico.	97
Figura 32 - Concentração de sulfato (SO ₄ ²⁻ (g/L), temperatura T (°C) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R1, R4, R7), com injeção de ar.	100
Figura 33 - Tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem e do diâmetro das esferas de aço inox 304L.....	101
Figura 34 - Concentração de sulfato (SO ₄ ²⁻ (g/L), temperatura T (°C) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R2, R5, R8) com injeção de oxigênio concentrado (88%).	104
Figura 35 - Concentração de sulfato (SO ₄ ²⁻ (g/L), temperatura T (°C) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de alumina de 3,0 mm (corrida R10) com injeção de ar.....	106

Figura 36 - Concentração de sulfato (SO_4^{2-} (g/L), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R3, R6, R9) sem injeção de ar.	109
Figura 37 - Imagens da suspensão decantada após 8 h de reação e moagem: (a) condição de referência com esferas de aço inoxidável 304 de 3,0 mm (R4), e (b) sem esferas, apenas rotação do impulsor (R11).....	112
Figura 38 - Espectros FTIR dos sólidos cristalizados das corridas experimentais comparados com padrão analítico (P.A.): (A) R1, R4 e R7 (com injeção de ar); (B) R2, R5 e R8 (com oxigênio concentrado); (C) R10 (usando injeção de ar e meio de moagem com alumina).	113
Figura 39 - Espectro FTIR de resíduo de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).	115
Figura 40 - Espectros FTIR dos sólidos cristalizados das corridas experimentais comparados com padrão analítico (P.A): R3 e R9 (sem injeção de ar).....	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais Fabricantes Mundiais de Sulfato Ferroso.	40
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados comerciais de importação.....	41
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para as corridas experimentais em moinho atritor com esferas de aço inox 304.....	63
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para a corrida experimental em moinho atritor com esferas de alta alumina de 3 mm.	63
Tabela 4 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental da etapa de moagem.	65
Tabela 5 - Fatores de planejamento das corridas experimentais.	66
Tabela 6 - Medidas de densidade do concentrado de pirita.....	70
Tabela 7 - Composição química semiquantitativa do concentrado de pirita em %....	75
Tabela 8 - Composição química semiquantitativa do concentrado de pirita de elementos químicos minoritários investigados, em ppm.	76
Tabela 9 - Análise por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado.	76
Tabela 10 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita.	77
Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita.	79
Tabela 12 - Parâmetros de Mössbauer de amostras de sulfato ferroso com diferentes graus de hidratação.....	80
Tabela 13 - Formas de enxofre do concentrado pirítico.....	82
Tabela 14 - Determinação da composição da amostra de CP obtidos da combinação das análises de FRX e EM.....	84
Tabela 15 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita após 3h de moagem com ar esferas de 6 mm.	86
Tabela 16 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita da corrida experimental R5.....	89
Tabela 17 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita da corrida experimental (R6).	90
Tabela 18 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 1 h com esferas de 6 mm.	93
Tabela 19 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 5 h com esferas de 6 mm.	94

Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 8 h com esferas de 6 mm.	94
Tabela 21 - Características de área superficial e volume de poros de amostras do CP antes da moagem (CP1) e da amostra cominuída por 8 h (CP2) com esferas de 3 mm de aço inox.	95
Tabela 22 - Rendimento da síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas corridas experimentais R3, R6 e R9 (sem injeção de ar).....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflectância Total Atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BPR	Proporção de Bolas para Pó, do inglês <i>Ball to Powder Ratio</i>
CECAMs	Centro de Caracterização de Materiais I e II
CerTec	Laboratório de Cerâmica Técnica
CP	Concentrado Pirítico
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz, do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial, do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i>
DTG	Termogravimetria Derivada, do inglês <i>Derived Thermogravimetric</i>
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EM	Espectroscopia de Mössbauer
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de Raios X
HATR-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Refletância Total Atenuada Horizontal, do inglês <i>Horizontal Attenuated Total Reflectante Infrared Spectroscopy</i>
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MG	Minas Gerais
PR	Paraná
PNSF	Política Nacional de Suplementação de Ferro
ROM	Carvão Bruto Extraído, do inglês <i>Run-of-Mine</i>
SCM	Modelo de Núcleo Reduzido, do inglês <i>Shrinking Core Model</i>
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
TG	Análise Termogravimétrica

UNESC Universidade do Extremo Sul Catarinense

USD Dólar dos Estados Unidos, do inglês *United States Dollar*

LISTA DE SÍMBOLOS

Å *Angström*

α alpha

aq aquoso

cm³ centímetro cúbico

ρ_e densidade média das esferas

QS Desdobramento Quadrupolar.

δ Deslocamento de Isômeros

Δ_e Diferença de eletronegatividade

J fração ocupada pelas esferas

deg graus, do inglês *degree*

h horas

λ lambda

Γ Largura de Linha

L Litros

l líquido

m_e massa de esferas

m² metros ao quadrado

CuK α Microfonte de Radiação de Cobre do tipo K alfa

μ m micrômetro

mA Miliampere

mCi milicurie

mg miligramas

mm milímetros

min minutos

t_{2g} nível eletrônico

mesh Número de abertura por polegada

e número de elétrons

n número de mols

ppm partículas por milhão

π pi

pO₂ pressão parcial de oxigênio

pH potencial hidrogeniônico

ε porosidade

kg quilogramas

kV quilovolt

R raio da esfera

rpm revoluções por minuto

s sólido

s,p,d, f subníveis de energia

°C temperatura em graus Celsius

K temperatura em Kelvin

θ theta

t toneladas

ΔT Variação de Temperatura

V Volume Útil do Moinho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo geral	26
1.1.2 Objetivos específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 CARVÃO MINERAL E SEU IMPACTO AMBIENTAL	27
2.1.1 Valorização do carvão mineral	27
2.1.2 Redução de impacto da drenagem ácida de mina (DAM)	30
2.1.3 A Pirita: abundância, estrutura cristalina e reatividade química	31
2.1.4 Carvão mineral e rejeitos sulfetados: fontes de contaminação ambiental	32
2.1.5 Aplicações científicas e tecnológicas da pirita	34
2.2 ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA EM MOINHO DE ALTA ENERGIA	35
2.2.1 Mecanismos de Ativação Mecanoquímica	35
2.2.2 Moinho atritor	36
2.3 SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO: PRODUÇÃO E APLICAÇÕES	37
2.3.1 Características e aplicações do sulfato ferroso	37
2.3.2 Processos de obtenção de sulfato ferroso	40
2.3.3 Produção, importação e consumo interno de sulfato ferroso	40
2.4 MECANISMOS E APLICAÇÕES NA CONVERSÃO DE RESÍDUOS MINERAIS	42
2.4.1 Oxidação da pirita	42
2.4.2 Mecanismos da conversão da pirita em sulfato ferroso	47
2.4.3 Cinética da oxidação da pirita em moinho de alta energia	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA (CP)	54
3.1.1 Massa específica em picnômetro de gás hélio	54
3.1.2 Determinação de enxofre	55
3.1.3 Difração de raios X (DRX)	55
3.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)	55
3.1.5 Análise termogravimétrica por análise térmica diferencial (TG/DTA)	55
3.1.6 Análise de ferro total em espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	56

3.1.7 Difração a laser.....	56
3.1.8 Espectroscopia Mössbauer (EM)	56
3.1.9 Área superficial e volume de poros	56
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA RESIDUAL APÓS MOAGEM.....	57
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após moagem com ar e esferas de 6 mm.....	57
3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	58
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO SULFATO FERROSO E DOS CRISTAIS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA	58
3.3.1 Análise de concentração de sulfato em solução.....	58
3.3.2 Caracterização dos cristais de sulfato ferroso heptahidratado	58
3.4 DESCRIÇÃO DO REATOR DE CISLHAMENTO.....	59
3.4.1 Determinação dos parâmetros de moagem	61
3.5 ETAPA EXPLORATÓRIA: AVALIAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ..	63
3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA ANTES DO PROCESSO DE MOAGEM.....	70
4.1.1 Determinação de massa específica do concentrado de pirita	70
4.1.2 Espectroscopia de difração de raios X (DRX).....	71
4.1.3 Análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise de termogravimetria derivada (DTG)	73
4.1.4 Fluorescência de raios X (FRX).....	75
4.1.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para análise de ferro total.....	76
4.1.6 Determinação do tamanho de partícula do concentrado de pirita por difração a laser	77
4.1.7 Espectroscopia Mössbauer (EM)	78
4.1.8 Determinação de enxofre.....	82
4.2 COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FRX E EM NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DE CP	84
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA RESIDUAL APÓS O PROCESSO DE MOAGEM.....	84

4.3.1 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 3 h com injeção de ar (21%) e esferas de 6 mm.....	84
4.3.2 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 8 h com injeção de O ₂ (88%) e esferas de 3 mm (R5).....	88
4.3.3 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 8 h sem injeção de ar e esferas de 3 mm (R6).	90
4.3.4 Análise de MEV-EDS	92
4.3.5 Determinação do tamanho de partículas do CP	93
4.3.6 Área superficial e volume de poros	94
4.4 RENDIMENTO EM MASSA DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO OBTIDOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS	97
4.5 VARIÁVEIS OPERACIONAIS E INFLUÊNCIA SOBRE RENDIMENTO E QUALIDADE DO PRODUTO OBTIDO.....	98
4.5.1 Controle do pH e consumo de ácido	98
4.5.1.1 <i>Influência do pH nas vias de oxidação do enxofre</i>	99
4.5.2 Efeito da redução de tamanho de partícula sobre o processo de oxidação	101
4.5.3 Relação entre temperatura, moagem e rendimento no processo de oxidação da pirita.....	102
4.5.3.1 <i>Temperatura como fator secundário</i>	102
4.5.4 Ativação mecanoquímica com esferas de alumina.....	106
4.5.5 Influência da atmosfera na oxidação da pirita e formação de sulfato ferroso heptaidratado.....	108
4.5.6 Moagem de alta energia do CP com injeção de ar e sem esferas.....	111
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO OBTIDOS APÓS CRISTALIZAÇÃO.....	113
4.6.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de fourier (FTIR) do FeSO ₄ ·7H ₂ O obtido.....	113
4.6.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para varredura de metais nas amostras de FeSO ₄ ·7H ₂ O obtidas nas corridas R1, R4, R7, R2, R5, R8, R3, R6 e R9.	118
5 CONCLUSÃO	123
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
REFERÊNCIAS.....	126

APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DE RENDIMENTO	146
--	------------

1 INTRODUÇÃO

Apesar das transformações na matriz energética global, o carvão ainda ocupa papel relevante como fonte energética. De acordo com a Enerdata (2023), ele permanece entre os principais recursos utilizados mundialmente. A crise energética enfrentada pela Alemanha em 2022, devido à redução do fornecimento de gás natural no contexto da guerra entre Rússia e Ucrânia, resultou na reativação de usinas termoelétricas a carvão, mesmo em um país com políticas ambientais consolidadas. Tal fato evidencia a resiliência do carvão no cenário energético internacional e a necessidade de tecnologias que mitiguem seus impactos ambientais.

O Brasil detém a segunda maior reserva de carvão recuperável do hemisfério ocidental, com predominância na região Sul. Esse recurso, intensamente explorado desde a Primeira Revolução Industrial, desempenha papel econômico importante. No caso catarinense, a qualidade inferior do carvão, associada a elevado teor de cinzas e enxofre, resulta em uma taxa média de recuperação de apenas 33%, conforme Peterson (2008). Isso implica que, a cada tonelada de carvão bruto extraído (ROM), cerca de 670 kg são descartados como rejeito, incluindo pirita, matéria orgânica residual e minerais argilosos (Belolli; Quadros; Guidi, 2002; Dias *et al.*, 2014; Raupp *et al.*, 2023).

Historicamente, a ausência de normas e fiscalização adequadas agravou os impactos da mineração de carvão, levando à contaminação de solos, corpos hídricos e à formação de drenagem ácida. Ainda hoje, mesmo com melhorias nos processos e nas exigências legais, o acúmulo de rejeitos piríticos segue sendo um desafio.

Assim, a valorização da pirita tem sido explorada não apenas como estratégia para mitigação ambiental, mas também como via para recuperação de recursos úteis presentes na Drenagem Ácida de Minas (DAM) (Chen *et al.*, 2021).

A pirita (FeS_2) é o dissulfeto de ferro mais abundante na natureza e, embora frequentemente classificada como rejeito mineral, representa uma fonte potencial de ferro e enxofre (Santos; Silva; Duarte, 2016). No contexto do beneficiamento do carvão, especialmente no sul do Brasil, grandes volumes de pirita são gerados. Embora o descarte direto no ambiente seja hoje regulamentado, o acúmulo histórico e a baixa taxa de aproveitamento ainda resultam em passivos ambientais significativos (Yang *et al.*, 2024). Esse cenário impulsiona o interesse científico pôr rotas tecnológicas que permitam sua valorização e reaproveitamento.

Iniciativas pontuais buscam concentrar a pirita para uso na indústria metalúrgica, como na correção do teor de enxofre no ferro fundido, mas o volume comercializado é pequeno, demandando novas soluções tecnológicas para ampliar o aproveitamento desse material.

Entre os produtos com potencial de valorização do Concentrado Pirítico (CP), destaca-se o sulfato ferroso, que possui diversas aplicações nas indústrias farmacêutica, química e ambiental, como agente flocculante, suplemento mineral e precursor de pigmentos. A produção de sulfato ferroso a partir da pirita exige a oxidação controlada do mineral, processo estudado há décadas com foco tanto em sua cinética quanto na prevenção da drenagem ácida.

A oxidação da pirita pode ser explicada pelo modelo de núcleo não reagido, que descreve a formação de uma camada de passivação à medida que a reação progride da superfície para o interior da partícula (Bouffard; Rivera-Vasquez; Dixon, 2006). Essa camada pode limitar as taxas de reação devido à difusão restrita de reagentes e produtos (Antonijević; Dimitrijević; Janković, 1997; Long; Dixon, 2004). A moagem de alta energia pode se consolidar como uma estratégia para romper a barreira passiva e aumentar a área de superfície disponível enquanto a ativação mecanoquímica favorece a formação de sulfato dentro da estrutura da pirita. A combinação com reatores de cisalhamento intensifica esse efeito, reduzindo o tempo de processamento e aumentando a conversão (Akhgar; Pourghahramani, 2015; Paneva *et al.*, 2007).

Sendo assim a presente tese tem como objetivo aprofundar o estudo da conversão da pirita em sulfato ferroso por meio de moagem de alta energia, avaliando a influência de meios de moagem (bolas de aço e alumina) e atmosferas reativas na oxidação mecanoquímica.

A moagem de alta energia é uma técnica consolidada para promover reações mecanicamente assistidas, capazes de ativar superfícies reativas, quebrar estruturas cristalinas e viabilizar rotas de síntese não acessíveis por métodos convencionais.

A metodologia experimental adotada baseou-se no pedido de patente BR 102017002427 (De Noni Jr.; da Silva; Peterson, 2017), que propõe um processo contínuo para produção de sulfato ferroso n-hidratado a partir da cominuição da pirita. Além disso, foram utilizados dados de caracterização e melhorias de processo oriundos de trabalhos anteriores, como os de Vigânico (2009, 2014) e Cardoso (2012), particularmente na etapa de precipitação seletiva do sulfato ferroso com álcool etílico.

Compreender e otimizar os mecanismos envolvidos na conversão da pirita sob condições de cisalhamento intenso poderá contribuir para o desenvolvimento de processos industriais mais sustentáveis, transformando passivos ambientais em recursos úteis e economicamente viáveis.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a síntese de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a partir de concentrado pirítico por meio de reação de oxidação assistida por cisalhamento mecânico de alta energia.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão crítica da literatura sobre os mecanismos de oxidação da pirita e sua conversão em sulfato ferroso em meio aquoso;
- Caracterizar físico-quimicamente o concentrado de pirita obtido de rejeito de carvão mineral, visando compreender sua reatividade;
- Avaliar o efeito do controle de pH e da adição de ácido sulfúrico sobre o rendimento da conversão de pirita em sulfato ferroso heptahidratado;
- Investigar a influência da área superficial específica, modulada pelo tamanho das esferas de moagem, sobre a taxa de conversão da pirita em ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- Avaliar a conversão da pirita sob diferentes atmosferas: (i) oxidantes (ar e O_2 injetados) e (ii) condição sem injeção de gases (ar residual), combinadas com moagem por esferas de aço, alumina ou sem esferas;
- Determinar os teores de metais contaminantes presentes no sulfato ferroso obtido, correlacionando-os com os parâmetros operacionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um breve histórico do carvão mineral e seus impactos ambientais, a visão geral sobre a problemática da pirita, suas destinações atuais e a geração de drenagem ácida de mina (DAM). Uma revisão crítica sobre os métodos de obtenção de sulfato ferroso e suas aplicações industriais, abordando aspectos fundamentais da moagem de alta energia, mecanismos reacionais e processos de oxidação da pirita, com ênfase na otimização da síntese de sulfato ferroso heptaidratado.

2.1 CARVÃO MINERAL E SEU IMPACTO AMBIENTAL

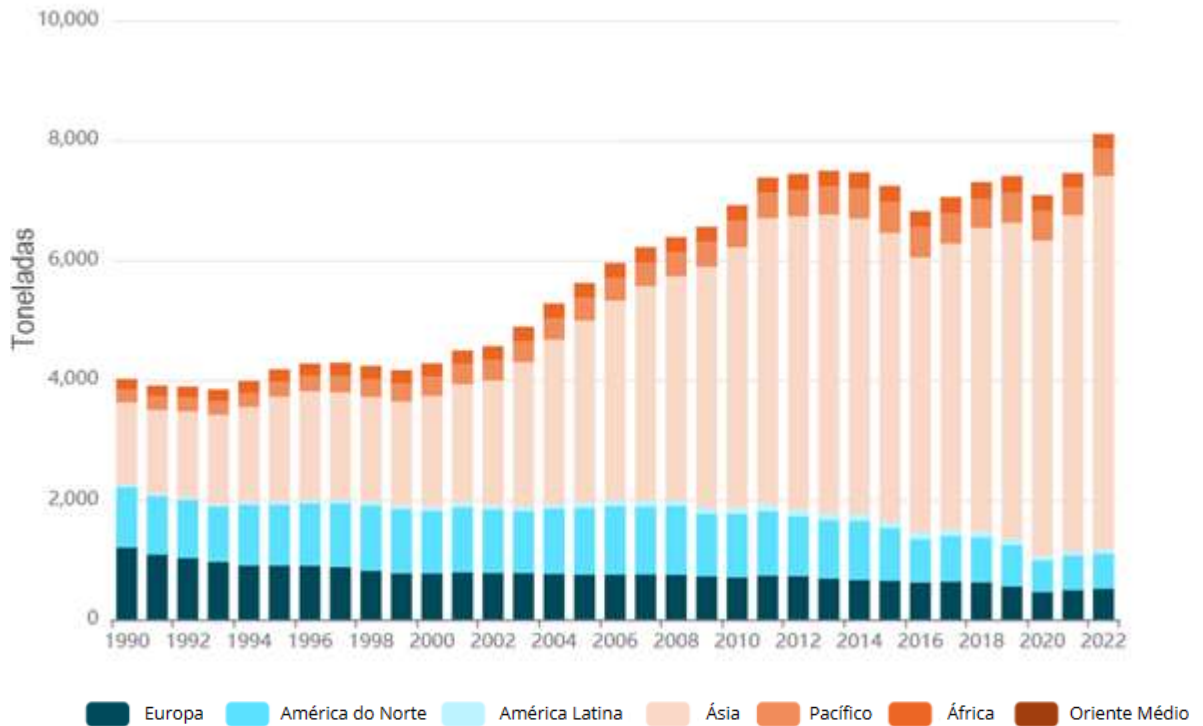
2.1.1 Valorização do carvão mineral

Em muitas áreas internacionais o carvão é considerado um recurso estratégico, assegurando a autonomia energética e desempenhando um papel crucial em suas economias (Bao *et al.*, 2019; Brodny; Tutak, 2021; Du *et al.*, 2020; Gurgul, 2011; Zhang *et al.*, 2020; Zhuo; Qin; Qin, 2021).

Os países asiáticos produtores de carvão são responsáveis por mais de 70% da produção global, tendo aumentado sua produção em 11% em 2022, ante um aumento de 10%, 14% e 12% na China, Índia e Indonésia, respectivamente.

Na Figura 1, é apresentada a produção de carvão no período de 1990 à 2022 na Europa, América do Norte, América Latina, Ásia, Pacífico, África e Oriente Médio, em toneladas (t) (Enerdata, 2023).

Figura 1 - Produção de Carvão no período de 1990-2022 na Europa, América do Norte, América Latina, Ásia, Pacífico, África e Oriente Médio, em toneladas (t).



Fonte: Enerdata (2023).

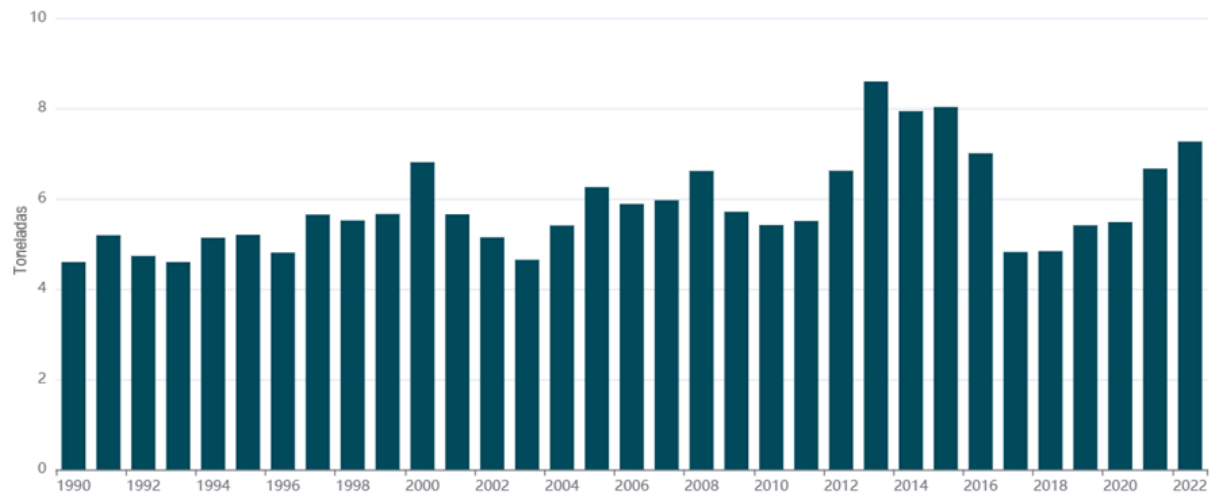
Destacando-se também a produção de carvão da Europa que aumentou 4,8% em 2022, devido aos altos preços do gás. A América do Norte cresceu moderadamente em 2,3%, incluindo 3% nos Estados Unidos da América. A China manteve-se como o maior produtor mundial de carvão e linhite em 2022, respondendo por mais de metade da oferta (51% em 2022) e a sua quota está crescendo seguida da Índia (11%) e da Indonésia (8%) (Enerdata, 2023).

O carvão é um combustível fóssil primário muito importante, e o Brasil tem a segunda maior reserva de carvão recuperável do hemisfério ocidental, localizam-se na Região Sul e se estendem desde São Paulo, passando pelos Estados do Paraná e Santa Catarina, até o Rio Grande do Sul (Belolli; Quadros; Guidi, 2002; Dias *et al.*, 2014; Raupp *et al.*, 2023).

Quase 90% dessas reservas estão localizadas no estado do Rio Grande do Sul, com a maior mina de carvão situada na cidade de Candiota (Raupp *et al.*, 2023). Por volta de 1910, a bacia carbonífera do estado de Santa Catarina, localizada no sul do Brasil, ganhou força com o surgimento de várias empresas mineradoras. Na década de 1940, o estado era líder nacional na produção de carvão e em 1985, a

produção anual de carvão mineral em Santa Catarina atingiu aproximadamente 19 milhões de toneladas (Castilhos; Fernandes, 2011; Salamoni; Rohden, 2022). Na Figura 2 é possível observar a produção de carvão no período de 1990 à 2022 no Brasil em toneladas (t), com uma taxa de aumento nos últimos cinco anos, após uma queda expressiva em 2017.

Figura 2 - Produção de carvão no período de 1990-2022 no Brasil em toneladas (t).



Fonte: Enerdata (2023).

A mineração desempenha um papel significativo no desenvolvimento econômico de diversas nações, gerando empregos e proporcionando estabilidade financeira para o governo. Entretanto, esse setor também pode acarretar consequências ambientais graves, como o aumento da erosão do solo, da contaminação da água, bem como a degradação do ar e da terra, impactando adversamente a saúde humana e os ecossistemas (Avagyan, 2017; Mardonova; Han, 2023).

Na Região Sul do Brasil em Santa Catarina, a mineração de carvão, impactou o meio ambiente por meio de um grande número de pilhas de rejeitos de carvão colocadas sobre os antigos locais de mineração e as áreas adjacentes de Criciúma, Urussanga e Siderópolis (Belolli; Quadros; Guidi, 2002; Dias *et al.*, 2014).

A destinação inadequada dos rejeitos de mineração gera a (DAM) que representa um grande problema ambiental principalmente relacionada a acidificação de aquíferos, rios e lagos próximos as áreas mineradas afetando toda a biodiversidade local, seja ela aquática ou terrestre (Santos; Silva; Duarte, 2016).

Sendo assim, é importante que a indústria carbonífera disponha de métodos apropriados que visem à recuperação dos elementos presentes nos rejeitos. A segregação da pirita, como exemplificação, poderia acarretar vantagens relevantes tanto para o ecossistema quanto para o processo produtivo do carvão mineral (Weiler; Schneider, 2019).

2.1.2 Redução de impacto da drenagem ácida de mina (DAM)

A DAM é o resultado da oxidação da pirita pelo oxigênio e água também podendo ocorrer oxidação biológica por bactérias constituindo um sério problema ambiental que compromete a qualidade dos recursos hídricos. Anualmente no mundo, são gastos recursos consideráveis para a correção e mitigação dos problemas ambientais decorrentes da drenagem ácida, em um contexto no qual o passivo global já ultrapassa US\$ 100 bilhões (Lottermoser, 2021). No Brasil, o problema destaca-se em minas de carvão no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, com ocorrência também em outras regiões.

Apesar da drenagem ácida estar mais associada à mineração de carvão, o problema também pode ocorrer a partir de outros processos de geração de sulfetos metálicos como: mineração de urânio, ouro, cobre, zinco, dragagem de rejeitos entre outros (Souza, 1996).

A indústria mineral produz diversas fontes geradoras de DAM, entre as principais temos:

- Mina a céu aberto ou mina subterrânea (cava da mina ou das galerias subterrâneas);
- Bacia de rejeitos;
- Pilhas do estéril;
- Estoque de minério (sulfetado).

As estratégias para o gerenciamento da DAM são classificadas em duas grandes categorias, mitigação e prevenção. A mitigação envolve normalmente o tratamento da DAM depois que ela é formada. A técnica mais usada nessa categoria é a neutralização química, um processo pelo qual materiais básicos como calcário ou cal são dosados à DAM para elevar o pH e precipitar a maioria dos metais pesados (Bejan; Bunce, 2015; Li *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2019).

Apesar de ser um processo eficaz, possui sérias desvantagens que incluem a produção de enormes quantidades de lodo perigoso, requerendo um descarte adequado, tratamento contínuo até que a geração de DAM seja encerrada. Em comparação, as estratégias de prevenção se concentram em limitar a formação da DAM no início, por meio da remoção de oxigênio dissolvido/ Fe^{3+} (ion férrico), água ou microrganismos (Johnson; Hallberg, 2005; Park *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de tecnologias eficientes para a estabilização de rejeitos piríticos, antes de sua disposição final, constitui um desafio crítico para a sustentabilidade na mineração (Garbarino *et al.*, 2018). Dentre as abordagens atualmente empregadas para mitigação da DAM, destacam-se: sistemas de zonas úmidas construídas, aplicação de revestimentos inorgânicos e orgânicos, uso de organossilanos e técnicas de microencapsulação carreadora.

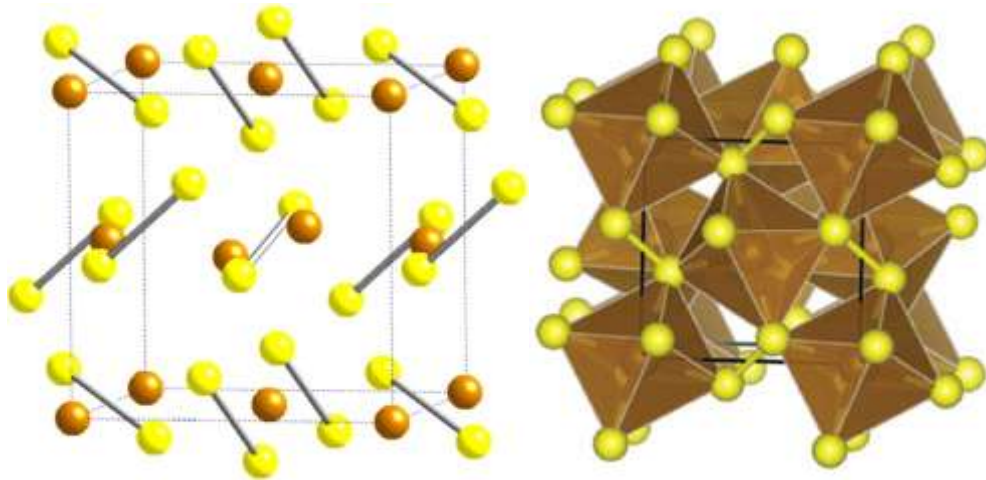
2.1.3 A Pirita: abundância, estrutura cristalina e reatividade química

A pirita é o sulfeto mineral mais comum e abundante na crosta terrestre ocorrendo em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, além de estar presente em muitos tipos de minérios sulfetados e oxidados. A sua estrutura cristalina foi publicada por Bragg e Bragg (1914).

Os cristais de pirita (FeS_2) apresentam estruturas, que variam de cúbicas a poliedros com arranjos moleculares octaédricos. O átomo de ferro bivalente (Fe^{2+}), está coordenado a átomos de enxofre, com carga (S^{-1}) (Machado, 2018).

A Figura 3, apresenta a célula unitária da pirita, com dímeros completos no ponto médio de cada aresta e exemplifica os sítios tetraédricos onde cada átomo de enxofre está ligado a três átomos de ferro. A célula unitária é completamente definida pelo comprimento da aresta da célula unitária, com o valor de 5.416 Å e pelo coeficiente S pelo valor de 0.385 Å, que define as coordenadas de cada átomo de S na célula unitária. Cada Fe está coordenado a seis átomos de S, criando um campo octaédrico distorcido, enquanto cada átomo de S está coordenado a 3 átomos de Fe e ao seu parceiro dimérico (Bragg; Bragg, 1914; Kleppe; Jephcoat, 2004; Murphy; Strongin, 2009; Stevens; DeLucia; Coppens, 1980).

Figura 3 - Representação da célula unitária pirita (esferas marrons, (Fe) e esferas amarelas (S)).



Fonte: Duarte (2019), Murphy e Strongin (2009).

2.1.4 Carvão mineral e rejeitos sulfetados: fontes de contaminação ambiental

O descarte inadequado de resíduos do carvão mineral representa uma preocupação ambiental significativa devido a sua potencial influência nos solos e sedimentos fluviais, bem como nas águas superficiais e subterrâneas no entorno dessas zonas. Problemas ambientais significativos associados à mineração de carvão surgem da interação entre os sulfetos do carvão e o ambiente imediato (Dias *et al.*, 2014; Pinetown; Ward; Van Der Westhuizen, 2007). Mesmo o descarte dentro dos padrões estabelecidos gera drenagem ácida, porém através de saídas canalizadas que requerem tratamento posterior. Muito embora seja uma medida mitigadora importante, onera demasiadamente a produção.

A maior parte dos carvões com elevado teor de enxofre possui, entre os variados sulfetos metálicos, altas concentrações de enxofre pirítico. Inúmeros estudos dedicaram-se à compreensão do processo de oxidação da pirita, em parte, por causa do impacto ambiental da drenagem ácida de mina. A oxidação da pirita é um processo eletroquímico que consiste em três etapas: (1) reação catódica, (2) transporte de elétrons e (3) reação anódica (Evangelou, 2018; Lowson, 1982; Nordstrom *et al.*, 2000; Ptacek *et al.*, 2006; Singer; Stumm, 1970; Williamson; Rimstidt, 1994).

A principal causa da formação DAM, é a oxidação de minerais sulfetados, como a pirita FeS_2 (dissulfeto de ferro). A drenagem ácida resulta da exposição desses minerais ao oxigênio, água e microrganismos, representando um grande problema

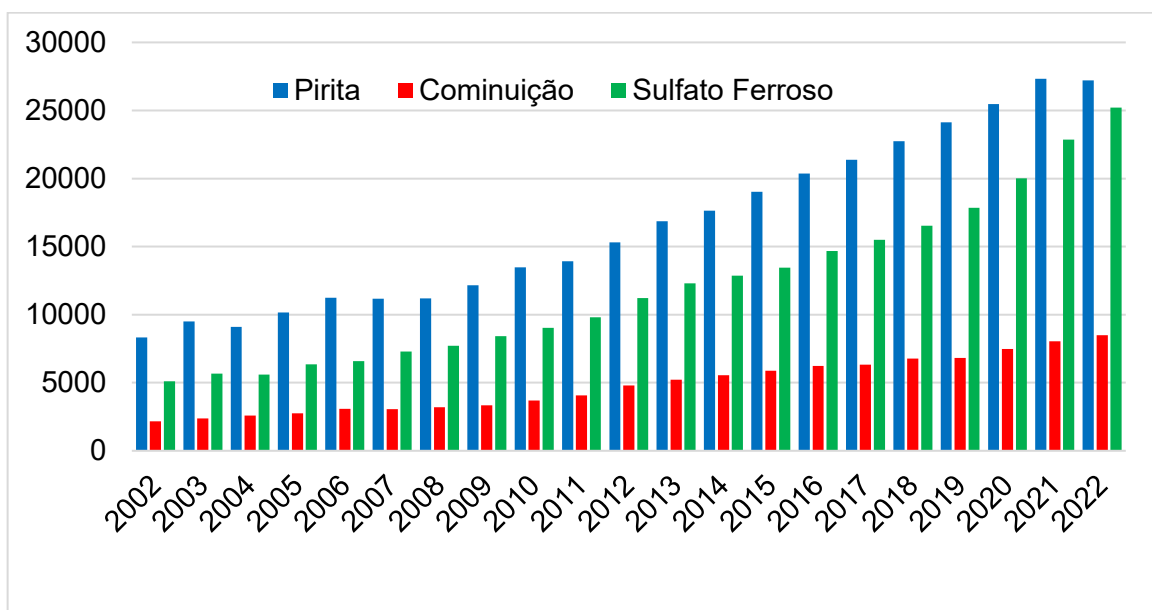
ambiental principalmente relacionada a acidificação de aquíferos, rios e lagos próximos as áreas mineradas afetando toda a biodiversidade local, seja ela aquática ou terrestre (Banks; Banks, 2001; Santos Jallath *et al.*, 2018).

O pH baixo também proporciona o aumento da velocidade de dissolução de metais pesados (por exemplo, As, Hg, Se e Cd), possibilitando seu transporte em lixiviados de resíduos da lavagem do carvão (Silva; Wollenschlager; Oliveira, 2011).

Os resíduos de lavagem do carvão são compostos por quantidades variáveis de enxofre pirítico e enxofre orgânico. Esses contaminantes formam complexos com materiais orgânicos e são sedimentados em efluentes, levando a uma mudança ácida de pH (Antunes; Pereira; Gonçalves, 2007; Duarte *et al.*, 2019).

O impacto ambiental gerado pela deposição irregular e inapropriada desses contaminantes e o grande volume de material gerado a partir do processo de extração de carvão tem sido objeto de estudo ao longo dos anos para o grande número de trabalhos científicos envolvendo a pirita. Uma métrica de bibliometria pode ser observada na Figura 4. Destaca-se também pesquisas alinhadas com o objetivo de elucidar e entender melhor a reatividade química desse mineral na presença de oxigênio e água (Santos; Silva e Duarte, 2016; Lopes, 2017; Lawson, 1982; Moses *et al.*, 1987).

Figura 4 - Histórico de publicações nas bases de dados (Google Scholar, Science Direct, Springer Link e Scielo) abordando as palavras-chave: pirita, cominuição e sulfato ferroso.



Fonte: Google Scholar, Science Direct, Springer Link e Scielo (2002-2022).

A partir da problemática citada da contaminação do meio ambiente com os rejeitos de carvão, que perduram como um tema atual, destaca-se desta forma a importância de estudos como este, desta tese, que pretendem contribuir com o conhecimento de processos que possam minimizar esse impacto ambiental.

2.1.5 Aplicações científicas e tecnológicas da pirita

As atividades de mineração e processamento mineral têm enfrentado crescente complexidade nos últimos anos, uma vez que estão focadas na produção mais ambientalmente responsável e na mineração sustentável. Um elemento crucial da mineração sustentável é a reutilização de resíduos provenientes da mineração e do processamento mineral (Macías *et al.*, 2017).

Algumas das reutilizações implicam em utilizar a pirita na eletrocatalise (Gao *et al.*, 2017), alguns avanços recentes em sua síntese permitem o acesso a materiais altamente nanoestruturados do tipo pirita, juntamente com a enxertia de piritas resultantes com outros materiais (por exemplo, óxidos metálicos, calcogênios metálicos, metais nobres e carbonos) para permitir melhores desempenhos catalíticos.

A utilização de pirita pode ser um excelente catalisador também para os processos oxidativos avançados, incluindo oxidação por processo Fenton, oxidação eletro-Fenton e processos de oxidação de persulfato, sistemas mediados por pirita mostram grande perspectiva de aplicação no tratamento de águas residuais orgânicas (Song *et al.*, 2022).

Assim como a degradação da mistura de fármacos lamivudina e zidovudina via processos oxidativos avançados empregando pirita como catalisador (Silva, 2023), a remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando a pirita como adsorvente (Ghedin, 2022); uso de pirita e pirrotita como catalisadores da degradação do azul de metileno por plasma à frio (Felipe, 2017); produção de coagulante férrico a partir da lixiviação de concentrado de pirita da mineração de carvão via cristalização/solubilização de sulfato ferroso (Villetti, 2017); estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares (Oliveira, 2016); síntese de sulfato ferroso a partir da pirita (Peterson, 2008; Vigânico, 2009, 2014).

Entre outros estudos que visam o aprimoramento de técnicas para destinação comercial do rejeito de carvão.

2.2 ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA EM MOINHO DE ALTA ENERGIA

2.2.1 Mecanismos de Ativação Mecanoquímica

Diferente dos moinhos convencionais, onde a energia cinética das esferas é proporcional à massa e à altura de queda das mesmas, nos moinhos de alta energia a característica principal é a alta energia cinética envolvida no processo. Nos moinhos de alta energia, as esferas são aceleradas a velocidades significativamente superior à da gravidade, resultando em forças de impacto muito mais intensas (Kubaski, 2010). Esse aumento na energia cinética promove uma moagem mais eficiente e a possibilidade de produção de partículas extremamente finas. Além disso, a alta intensidade de impacto e fricção gera defeitos estruturais e ativa a superfície das partículas, facilitando reações químicas que são difíceis de alcançar em moinhos convencionais. A capacidade de aplicar energia de forma mais concentrada e intensa faz dos moinhos de alta energia uma ferramenta crucial em processos que requerem moagem fina, mistura íntima de componentes e síntese de novos materiais com propriedades aprimoradas (Baláž, 2008).

Sendo assim o cisalhamento em moinho de alta energia constitui um parâmetro crítico no processo, atuando simultaneamente na redução do tamanho de partícula e na ativação superficial do material. Esse mecanismo promove reações químicas que dificilmente ocorreriam em condições convencionais de moagem. No presente estudo, o processo de moagem do concentrado pirítico, quando combinado com a adição de reagentes específicos, configura-se como um típico caso de ativação mecanoquímica.

Akhgar e Pourghahramani (2015) demonstraram que a ativação mecanoquímica induz alterações microestruturais significativas na pirita, caracterizadas por: (i) aumento do grau de amorfização, e (ii) redução acentuada no tamanho de partícula quando comparada à ativação mecânica convencional. Essas modificações estruturais resultaram em um aumento expressivo da reatividade química do mineral, comprovado pela maior eficiência na extração de ferro durante ensaios de lixiviação subsequentes.

O cisalhamento, juntamente com a compressão e a fricção, gera defeitos estruturais e aumenta a área superficial específica das partículas de pirita. Esses defeitos atuam como sítios ativos, facilitando a reatividade da pirita com reagentes

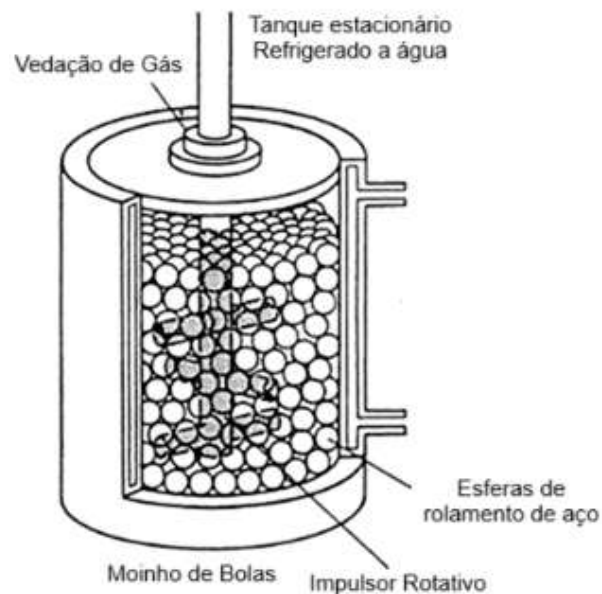
como ácido sulfúrico e oxigênio. A energia mecânica aplicada promove a dissociação das ligações Fe-S (ferro–enxofre) e a formação subsequente de produtos intermediários que são essenciais para a síntese do sulfato ferroso heptahidratado (Akhgar; Pourghahramani, 2015; Paneva *et al.*, 2007).

Sendo o processo de ativação mecanoquímica realizado em moinho de alta energia uma alternativa promissora para melhorar a dissolução mineral da pirita e sua posterior transformação em sulfato ferroso heptahidratado.

2.2.2 Moinho atritor

O moinho atritor, representado esquematicamente na Figura 5, é um equipamento de moagem intensiva amplamente utilizado para cominuição fina, mistura de partículas e ativação mecanoquímica (Suryanarayana, 2001).

Figura 5 - Representação do moinho atritor.



Fonte: Suryanarayana (2001).

Trata-se de um tambor vertical equipado com um conjunto de impulsores internos, dispostos em ângulos retos, que energizam os meios de moagem, normalmente esferas de aço ou zircônia, promovendo choques repetidos entre esferas, entre esferas e o eixo agitador, e entre esferas e as paredes do recipiente. Parte da redução de tamanho também ocorre por colisões entre partículas. O sistema é acionado por um motor de alta potência que gera cisalhamento intenso no interior

do tambor, elevando a eficiência do processo. Este tipo de moagem promove não apenas a quebra mecânica do sólido, mas também o aumento da área superficial e da energia livre superficial das partículas, facilitando reações em estado sólido (Freitas; Santos, 2008). Nesta pesquisa, o atritor será utilizado para viabilizar a mecanossíntese de sulfato ferroso heptaidratado a partir da pirita, cuja reatividade será intensificada por meio da cominuição sob cisalhamento em meio ácido aquoso, favorecendo a dissolução e posterior oxidação do mineral.

2.3 SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO: PRODUÇÃO E APLICAÇÕES

2.3.1 Características e aplicações do sulfato ferroso

O sulfato ferroso (FeSO_4) ou sulfato de ferro (II) é um sal inorgânico que possui uma grande diversidade de aplicação, como: suplementação alimentar, ração animal, catalisador, fertilizantes, tratamento de água entre outras. Pode ser encontrado em vários estados de hidratação, como: 1, 4, 5 ou 7 moléculas de água, respectivamente chamados de mono, tetra, penta e heptahidratados (Peterson, 2008).

Diante de sua ampla possibilidade de aplicações, o sulfato ferroso mostra-se como um produto comercial versátil, podendo ser gerado a partir da pirita o que reforça a importância dessa pesquisa. Constitui-se como um pó cristalino verde claro ou cristais verdes azulados (Figura 6), inodoros, de sabor adstringente, eflorescentes ao ar seco. Na sua forma anidra apresenta-se na cor branca amarelada (Cardoso, 2012). Oxida-se rapidamente em contato com ar úmido, formando sulfato férrico básico amarelo-amarronzado. Apresenta solubilidade em água de 40 g/100 mL à 20 °C e insolúvel em etanol (MERK, 2014).

Figura 6 - Sulfato ferroso heptahidratado.



Fonte: Venator (2023).

As suas diversas aplicações diferenciam-se por seu grau de pureza, sendo caracterizado de acordo com o processo de produção e regulamentações. Para uso no Brasil a Farmacopeia recomenda um mínimo, 86% e, no máximo, 90% de FeSO_4 . Já para o sulfato ferroso heptahidratado deve conter no mínimo, 98,0% e, no máximo, 105,0% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da quantidade declarada, também são necessários realizar testes para ensaios de pureza como: limite de íon férrico, manganês, zinco, arsênio, cloretos e metais pesados (Brasil, 2019).

Os principais setores de utilização necessitam de características específicas sendo realizada a divisão entre: sulfato ferroso grau agrícola, grau industrial e grau farmacêutico.

O uso farmacêutico que prevalece é para tratamento e prevenção de anemia por deficiência de ferro que é considerada um grave problema de saúde pública no Brasil em virtude das altas incidências e da estreita relação com o desenvolvimento das crianças. No mundo, é considerada a carência nutricional de maior magnitude, e acomete todos os segmentos sociais, predominantemente crianças menores de dois anos de idade e gestantes (WHO, 2005).

No Brasil, a Política Nacional de Suplementação de Ferro (PNSF) orienta a suplementação profilática de ferro para todas as crianças de seis a 24 meses de idade, gestantes ao iniciarem o pré-natal, independentemente da idade gestacional até o terceiro mês pós-parto, sendo o sulfato ferroso heptahidratado um dos sais de ferro mais utilizados para a produção de medicamentos para tratamento de anemia ferropriva.

Seu uso também é permitido para enriquecimento de farinhas de acordo com a Resolução – RDC N° 604, DE 10 DE FEVEREIRO DE 2022 – ANVISA (Agência

Nacional de Vigilância Sanitária). Os compostos utilizados no enriquecimento devem ter grau alimentício e atender às especificações estabelecidas pela Farmacopeia Brasileira ou outras Farmacopeias oficialmente reconhecidas, conforme regulamento técnico específico.

Na indústria de tratamento de água, o sulfato ferroso heptahidratado pode ser usado diretamente em estações de tratamento para melhorar a coagulação e a remoção de elementos como o fósforo. Na produção de pigmentos, é uma fonte útil de ferro, pois sendo solúvel em água é fácil de manusear. É utilizado frequentemente para produzir pigmentos de óxido de ferro vermelho, amarelo e preto. Os produtores de cimento também usam sulfato ferroso heptahidratado - aproveitando seu poder para reduzir os níveis de cromo (VI) (Venator, 2023).

Seu uso na indústria de tratamento de efluentes como coagulante/floculante não necessita de controles rígidos de pureza. Campos e Brito (2014) utilizaram no tratamento de efluente de lavanderia têxtil, juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo oxidativo avançado. O processo Fenton apresentou redução de matéria orgânica na faixa de 85%, redução de turbidez de 97% e 90% na remoção da coloração.

Segundo Georgiou *et al.* (2003) a aplicação de sulfato ferroso combinado com cal ou de forma isolada para remoção de cor e da demanda química de oxigênio (DQO) de efluente têxtil de algodão obtiveram resultados de (70 a 95%) para cor e (50 a 70%) para DQO. O sulfato ferroso também encontra seu uso na neutralização de águas residuais contendo cromo por meio de ferritização (Vinogradov, 2002).

A clarificação de águas residuais por ferritização envolve sorção de íons de metais pesados, por hidróxidos magnéticos de ferro, sendo o sulfato ferroso o reagente básico do processo de ferritização (Tsybulskaya *et al.*, 2019).

Segundo os pesquisadores Bodaghpour, Biglarijoo e Ahmadi (2012), os efeitos perigosos do cromo no concreto quando utilizado para tubulações de água representa riscos de contaminação e possui efeitos prejudiciais à saúde da população ao ingerir essa água. Diferentes fatores na produção de cimento, como matérias-primas, combustíveis e muitas adições de metais pesados têm a chance de entrar no clínquer e no produto final de cimento. A solução convencional pode ser a uso de sulfato ferroso e outros materiais similares para eliminação/redução de cromo.

2.3.2 Processos de obtenção de sulfato ferroso

Em escala comercial o produto pode ser obtido pelo ataque com ácido sulfúrico à rocha ilmenita (FeTiO_3), esse processo ocorre juntamente com a produção do dióxido de titânio (TiO_2) que é utilizado principalmente como pigmento branco. O ataque com ácido produz um liquor concentrado que, após resfriamento, cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado. A partir do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtém-se sulfato ferroso monohidratado e anidro (sem água de hidratação) (Peterson, 2008).

Utiliza-se também em escala industrial a fabricação de sulfato ferroso a partir do processo de decapagem da indústria do aço. Alguns autores investigam a produção desse composto a partir de fontes alternativas de ferro, como a pirita (Peterson, 2008) e resíduos da indústria siderúrgica (Furmanski, 2016).

2.3.3 Produção, importação e consumo interno de sulfato ferroso

A empresa Crown Technology Inc., localizada nos EUA é o fabricante líder de sulfato de ferro derivado da decapagem do aço com ácido sulfúrico. Seu produto se destina principalmente para remediação de solo, micronutrientes para fertilizantes, potencializadores de pigmento e purificação da água.

Quadro 1 - Principais Fabricantes Mundiais de Sulfato Ferroso.

Empresa	País
Venator Materials Huntsman	Reino Unido
Sem Minerals	EUA
Crown technology	EUA
Gokay Group	TURQUIA
Chemland Group	EUA
Verdesian Life Sciences	EUA
Jinmao Titanium	CHINA
Kemira	FINLÂNDIA
Jinhai Titanium Resources Technology	CHINA
Changsha Haolin Chemical	CHINA
Changsha Haolin Chemical	CHINA
Shandong Doguide Group	CHINA
Rech Chemical	CHINA
Cnnc Huayuan Titanium Dioxide	CHINA

Fonte: Marketreportsworld (2021).

A partir de uma pesquisa comercial realizada na Logcomex uma plataforma que fornece dados do comércio global a partir do código NCM 2833.29.40 para sulfato ferroso, obteve-se dados comerciais sobre importação no Brasil do período de novembro de 2022 a julho de 2023. Na Tabela 1 são apresentados os dados comerciais de importação.

Tabela 1 - Dados comerciais de importação.

Dados comerciais da importação de sulfato ferroso	
Valor total importando no período	482876 USD*
Peso total transportado no período	1.138.552 kg

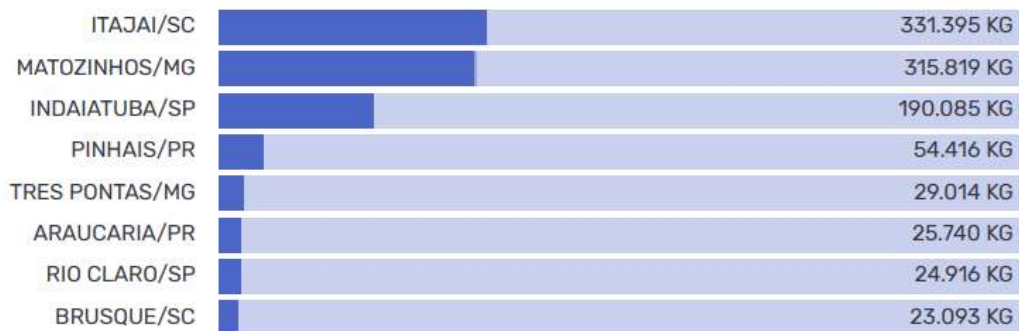
Fonte: Logcomex (2023). *Dólar americano

A taxa de imposto de importação do sulfato ferroso é 10% pois possui concorrência nacional, ou seja, empresas brasileiras que produzem no Brasil.

O total do valor importado em reais considerando o valor do dólar (USD) como 4,94 reais equivale a aproximadamente dois milhões e trezentos.

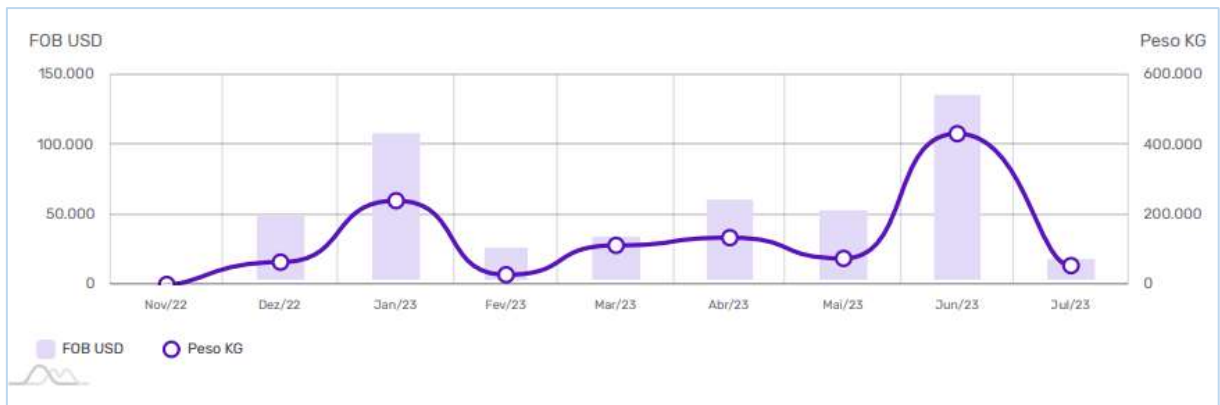
Nas Figuras 7 e 8, estão apresentadas a concentração em volume de importadores por cidade, valor total importado e peso do sulfato ferroso.

Figura 7 - Concentração do volume (em kg) de importadores por cidade.



Fonte: Logcomex (2023).

Figura 8 - Valor total importado e peso do sulfato ferroso.



* Custo FOB (custo no porto sem imposto) relativo a transporte e seguro.
 Fonte: Logcomex (2023).

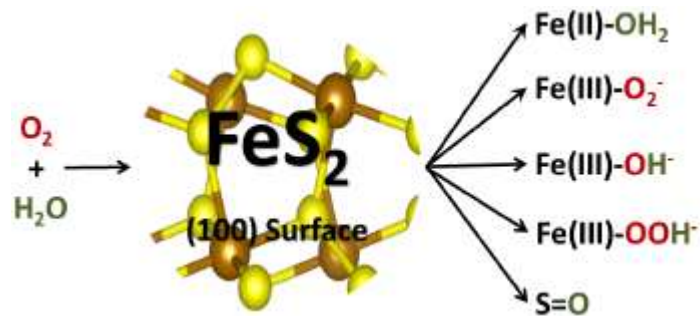
A partir dos dados de mercado apresentados pode-se perceber que o Brasil importa um grande volume de sulfato ferroso e se apresenta como um mercado promissor para um investimento maior em tecnologias que possam proporcionar uma maior produção de sulfato ferroso no mercado interno, diminuindo assim a necessidade de adquirir o produto no mercado externo.

2.4 MECANISMOS E APLICAÇÕES NA CONVERSÃO DE RESÍDUOS MINERAIS

2.4.1 Oxidação da pirita

O processo de oxidação da pirita é complexo porque compreende reações químicas, biológicas, eletroquímicas e envolve muitas etapas com substâncias intermediárias, conforme pode ser observado na Figura 9. Fatores como pH, pO_2 , superfície específica, concentração de agentes oxidantes, morfologia da pirita, presença ou ausência de bactérias e argilominerais, assim como fatores hidrológicos afetam a taxa de oxidação (Machado, 2018).

Figura 9 - Representação das substâncias intermediárias formadas durante a oxidação da pirita.

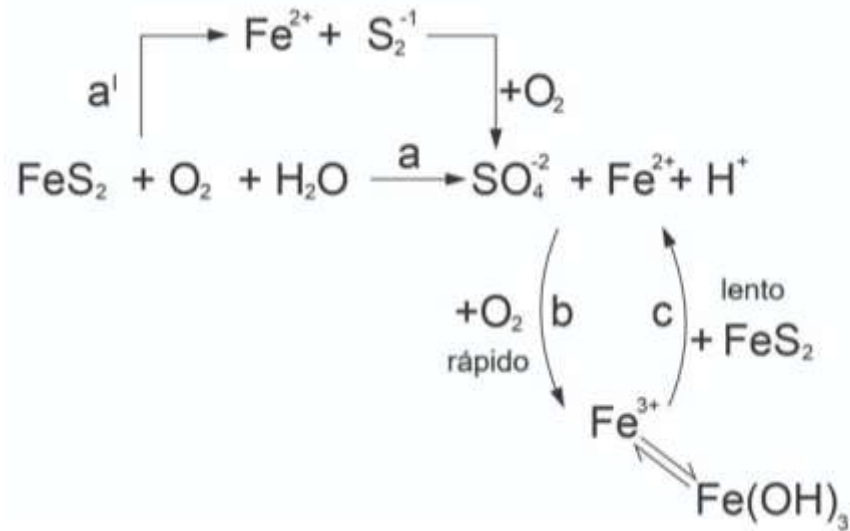


Fonte: Santos, Silva e Duarte (2016).

O pesquisador Lawson (1982) apresentou em sua pesquisa três mecanismos básicos de oxidação da pirita em meio aquoso: I) com catalisadores bacterianos; II) sequência de reações químicas; e III) por meio de reações eletroquímicas sendo que seu estudo se aprofundou nos itens II e III.

A sequência de reações apresentadas na Figura 10 foi derivada do trabalho de oxidação da pirita por meio de bactérias de Temple e Delchamps (1953) apresentado em Lawson (1982). As reações descritas são a base para o aprofundamento de mecanismo de reações químicas de oxidação da pirita. A primeira etapa representa a oxidação pelo oxigênio molecular para Fe^{2+} e sulfato via reação a ou a', a etapa representada pela letra b é a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} sendo considerada uma etapa determinante para a velocidade da reação e a oxidação da pirita pelo íon férrico etapa c sendo uma etapa rápida.

Figura 10 - Sequência simplificada de reações químicas da pirita.



Fonte: Figura Adaptada de Lawson (1982).

A taxa de oxidação da pirita depende de alguns fatores como área superficial, pH da solução e concentração de agentes oxidantes (Moses *et al.*, 1987).

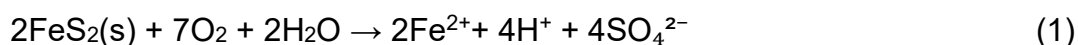
Moses *et al.* (1987) destacaram a influência da área superficial da pirita nos mecanismos de oxidação, ressaltando que a morfologia de piritas provenientes de diferentes regiões pode afetar significativamente as etapas reacionais. Estudos como os de Rimstidt e Vaughan (2003) demonstram que a oxidação da pirita ocorre predominantemente na superfície do mineral, o que evidencia uma forte dependência da disponibilidade de área superficial para a formação de complexos ativados. Esse aspecto pode ser potencializado por processos de cominuição, como a moagem de alta energia, que promovem a redução do tamanho de partícula e o aumento da área específica.

O processo de cisalhamento também pode ser justificado a partir da ciência mecanoquímica, onde a energia mecânica é empregada proporcionando um maior grau de amorfização fazendo com que as ligações atômicas entre os elementos constituintes dos minerais sejam enfraquecidas, indicando promoção de reatividade dos minerais (Akhtar; Pourghahramani, 2015). Os autores citados também demonstraram em suas pesquisas um aumento do grau de amorfização da pirita ativada mecanoquimicamente de 53% para 83% em 50 min quando comparado com a ativação mecânica. Os resultados foram alcançados operando um moinho de bolas planetário com um volume de 250 cm³ por 20 e 50 min com velocidade de rotação de

400 rpm em atmosfera de argônio. Utilizou-se esferas de 20 mm em uma proporção bola-pó de 20:1. Para a ativação mecanoquímica utilizou-se pó de ferro em proporção estequiométrica 1:1 com a pirita para formar 2 mols de FeS.

Um aspecto importante a ser destacado, é que na natureza não existe superfície perfeitamente cristalina da pirita, além disso, a presença de outros minerais associados ou de bactérias pode influenciar no processo de oxidação da pirita (Dos Santos, 2015).

Os mecanismos de oxidação da pirita em meio aquoso podem ser divididos em direto e indireto. No mecanismo direto a reação de oxidação ocorre pelo oxigênio atmosférico de acordo com a Equação (1):



Essa reação ocorre de forma espontânea na natureza quando a pirita é exposta ao ar e a umidade produzindo acidez, íons Fe^{+2} e SO_4^{2-} .

A produção de sulfato a partir da pirita envolve a transferência de sete a oito elétrons por átomo de enxofre, dependendo se o composto de origem é um mono ou dissulfeto. Considerando que as reações redox em meio aquoso geralmente envolvem a transferência de apenas um ou dois elétrons por etapa, infere-se que a oxidação da pirita ocorra por meio de múltiplas etapas reacionais. Essa hipótese é corroborada por Moses *et al.* (1987), que sugerem mecanismos de oxidação em estágios sucessivos, compatíveis com a complexidade do processo.

O mecanismo indireto está representado pela Equação (2) onde nessa primeira etapa ocorre a oxidação do Fe^{+2} para Fe^{3+} se mantido o potencial oxidante do meio.



Nessa etapa ocorre um consumo de acidez e oxigênio. Sendo que em pH abaixo de 3,5 a oxidação do íon Fe^{2+} somente pelo oxigênio dissolvido se torna extremamente lenta (Vigânico, 2014).

Entretanto, a Equação (2) pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas dos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* que são ativas em pH 1,4 a 4,0 e temperatura entre 5 e 35 °C.

A partir dessa observação e tendo como objetivo manter o Fe^{2+} em solução para formação de sulfato ferroso é importante manter o pH abaixo de 3,5 em mecanismo abiótico. Mantendo o pH baixo também proporciona uma melhor dissolução dos metais. Com o pH do meio superior a 3 o Fe^{3+} gerado pela Equação (2) poderá precipitar na forma de hidróxido gerando acidez conforme a Equação (3) (Lopes, 2017):

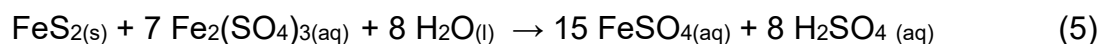


Sendo assim, em pH maior que 3,5 a taxa de oxidação da pirita pode ser limitada pela baixa solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (óxido férrico hidratado) (Caldeira, 2005). Reduzindo assim a quantidade de Fe^{3+} disponível para oxidar a pirita.

O Fe^{3+} gerado na Equação (2) pode reagir com a pirita liberando Fe^{2+} que será oxidado para Fe^{3+} por via predominantemente bacteriana em pH abaixo de 3,5 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando em um ciclo crescente, conhecido como “autocatálise”. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes da reação tenha sido consumida (Vigânico, 2014):



A oxidação da pirita pelo Fe^{3+} Equação (4) pode ocorrer até cem vezes mais rapidamente do que a oxidação via oxigênio (Lopes, 2017). O que torna importante em mecanismo abiótico a adição de agentes oxidantes como o sulfato férrico a fim de proporcionar o Fe^{3+} disponível para oxidar a superfície da pirita mais rapidamente e manter o pH baixo a fim de evitar a precipitação na forma de hidróxido férrico (Zeng *et al.*, 2013). Em princípio a reação que rege este processo é representado na Equação (5):



O ácido sulfúrico produzido pela oxidação da pirita pode influenciar indiretamente a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Por exemplo, em ambientes altamente ácidos, o ácido sulfúrico pode aumentar a solubilidade de íons metálicos incluindo o

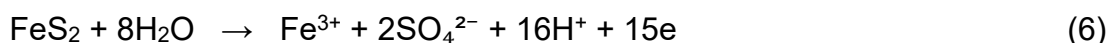
Fe^{3+} , o que pode afetar a disponibilidade de Fe^{2+} para reações de oxidação (Singer; Stumm, 1970).

Singer e Stumm (1970) também sugeriram que a taxa de oxidação do Fe^{2+} por oxigênio é sensível ao pH do sistema, demonstrando uma dependência significativa. Esses resultados fornecem dados importantes sobre como as condições de pH podem afetar a velocidade da reação de oxidação do Fe^{2+} em sistemas abióticos.

2.4.2 Mecanismos da conversão da pirita em sulfato ferroso

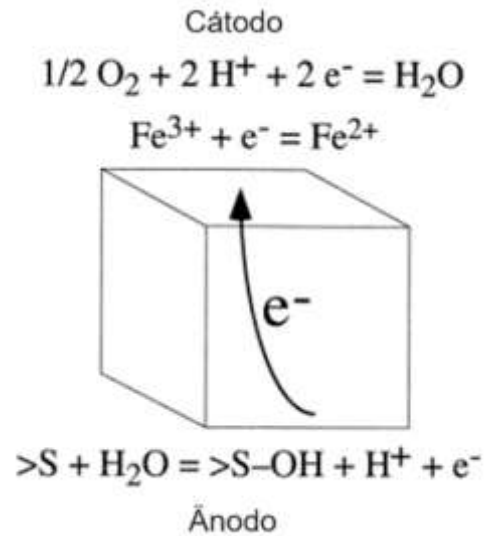
A oxidação da pirita para formação de sulfato ferroso em solução é um processo complexo que envolve muitas etapas de transferência de elétrons que ocorrem do átomo de enxofre no mineral para um oxidante aquoso sendo que apenas um ou, no máximo, dois elétrons podem ser transferidos por vez, e um agravante nesse processo é o fato de que os minerais terem natureza eletroquímica, o que significa que os elétrons podem se mover de uma parte do mineral para outra, de modo que as várias reações ocorram em locais diferentes (Rimstidt; Vaughan, 2003).

Guimarães (2005) em seu estudo sobre especiação de Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio aquoso descreveu alguns dos complexos intermediários formados durante as etapas de transferência de elétrons. No mecanismo eletroquímico de oxidação da pirita ocorre a transferência de elétrons para produzir Fe^{3+} , SO_4^{2-} e H^+ , de acordo com a Equação (6):



Na primeira etapa, uma reação catódica transfere elétrons da superfície da pirita para as espécies oxidantes aquosas O_2 e/ou Fe^{3+} . Na segunda etapa há o transporte de carga do local anódico para substituir o elétron perdido do local catódico. Por fim, em um sítio anódico, o átomo de oxigênio da água interage com um átomo de enxofre para criar espécie sulfoxi, liberando elétrons e íons hidrogênio para a solução (Figura 11). A reação nos sítios catódicos é a etapa determinante da velocidade de todo o processo (Rimstidt; Vaughan, 2003).

Figura 11 - Processo eletroquímico de oxidação da pirita.



Fonte: Rimstidt e Vaughan (2003).

Apesar do oxigênio ser um importante oxidante da pirita, o átomo de oxigênio no produto sulfato origina-se majoritariamente da água e não do oxigênio molecular (Reedy; Beattie; Lawson, 1991; Usher *et al.*, 2004). Uma estratégia importante para entender essa reação na pirita é desenvolvendo experimentos com água isotopicamente marcada (H_2^{18}O).

Usher *et al.* (2004) estudaram a oxidação da pirita por análise de *High Attenuated Total Reflectance - Infrared Spectroscopy* HATR-IR, com o uso de água marcada e observaram em seus experimentos uma banda no espectro de infravermelho após 3 h, em 1105 cm^{-1} que foi caracterizado como sulfato ($\text{S}^{16}\text{O}_4^{-2}$) e um deslocamento para 1030 cm^{-1} que foi associado a formação de ($\text{S}^{18}\text{O}_4^{-2}$), porém a banda mais intensa observada indicou a espécie ($\text{S}^{18}\text{O}_4^{-2}$), confirmando a hipótese que os oxigênios dos sulfatos vêm predominantemente das moléculas de água.

O modelo de Singer e Stumm (1970) é consistente com essas conclusões e também explica a evidência isotópica de que o oxigênio do sulfato vem principalmente da água em pH baixo.

Estudos de Moses *et al.* (1987) sobre a taxa de oxidação da pirita por Fe^{3+} e O_2 demonstraram um mecanismo onde o Fe^{3+} é o oxidante direto da pirita em sistemas aeróbicos e anaeróbicos, considerando estudos teóricos que demonstram uma baixa probabilidade de uma reação direta entre o oxigênio molecular paramagnético e a pirita diamagnética.

Ainda que tenha sido comprovado em experimentos que a origem do oxigênio no produto sulfato é majoritariamente das moléculas de água, e que o Fe^{3+} é o oxidante direto em sistemas aeróbicos, a atuação do oxigênio molecular na reação de oxidação da pirita é muito importante visto que pesquisas demonstraram que Fe^{3+} e O_2 juntos oxidam a superfície mais facilmente do que quando os dois são adicionados individualmente no meio (Moses; Herman, 1991). O que pode indicar um papel importante do oxigênio na transferência de elétrons da superfície da pirita visto que estudos de Rimstidt e Vaughan (2003) indicaram um mecanismo de reação onde elétrons são liberados da superfície para as espécies oxidantes aquosas como O_2 e Fe^{3+} . Sendo a oxidação da pirita um processo que envolve a transferência de sete a oito elétrons, a presença de uma espécie receptora de elétrons poderia facilitar as etapas de oxidação com produtos principais sendo substâncias majoritariamente compostas de sulfato.

Moses e Herman (1991) realizaram um estudo experimental com intuito de refinar a pesquisa proposta em 1987 e esclarecer a participação do Fe^{3+} , Fe^{2+} e O_2 . Eles avaliaram a oxidação da pirita somente com Fe^{3+} e a produção de sulfato não foi observada, porém quando adicionaram oxigênio no sistema reacional ocorreu a formação. Observaram também que taxa de oxidação somente com oxigênio diminuiu a metade quando comparado com os dois oxidantes juntos. De acordo com os autores o Fe^{3+} é um oxidante eficaz, mas a reação não pode ser sustentada por muito tempo sem a presença de oxigênio dissolvido.

O Fe^{2+} formado a partir do processo de oxidação com Fe^{3+} se adsorve na superfície da pirita limitando que novas reações aconteçam pois impede o contato do Fe^{3+} criando uma camada que dificulta a continuidade do ciclo de reações com a mesma velocidade das taxas iniciais. De acordo com Guimarães (2005) a molécula de oxigênio pode adsorver na superfície de metais e óxidos metálicos, mas nenhum dado experimental existente comprovou a adsorção do oxigênio a superfície da pirita.

Como o Fe^{2+} adsorvido à superfície da pirita não permite que o Fe^{3+} que é o oxidante preferencial e aceita elétrons da pirita se aproximem, o oxigênio dissolvido interage com o ferro adsorvido oxidando-o a Fe^{3+} que inicia novamente o ciclo até a dissociação de tiosulfato da superfície da pirita, que podem em solução oxidar-se a politionatos ou sulfatos (Guimarães, 2005). O sulfato é formado por uma oxidação eletroquímica ou homogênea de tiosulfato na presença de oxidantes (Caldeira, 2005).

Sasaki (1994) determinou a quantidade de espécies de enxofre dissolvidas ao longo do tempo em soluções ácidas. Com ácido sulfúrico nas primeiras 10 h houve uma concentração negativa dessas espécies o que foi atribuído a adsorção de íons sulfatos para superfície oxidada da pirita. Seu estudo também indicou que o filme formado pelo ar na superfície da pirita é carregado positivamente em soluções ácidas.

A pirita sendo carregada positivamente pode reagir com a água em uma interação íon-dipolo que é uma ligação forte. Os elétrons não ligantes da água seriam atraídos pela superfície positiva da pirita.

Usher *et al.* (2005) presumiram em suas pesquisas que a água tem uma energia de adsorção significativamente maior do que o oxigênio molecular e bloquearia o acesso do O₂ à superfície da pirita, exibindo uma adsorção competitiva. Porém em proporção adequada, o O₂ é capaz de acessar sítios reativos de Fe, facilitando a transferência de elétrons e a oxidação do enxofre.

Rimstidt e Vaughan (2003) apontaram que é a etapa determinante da taxa de oxidação do mineral sulfeto é a transferência de elétrons da superfície do mineral para o oxidante aquoso no sítio catódico (Figura 11).

A área superficial representa um parâmetro valioso no processo de oxidação da pirita conforme foi demonstrada por (Nicholson; Gillham; Reardon, 1988) onde a taxa de oxidação foi inversamente proporcional ao diâmetro das partículas de pirita. Esse resultado sugere que a superfície da pirita desempenha um papel importante na adsorção dos oxidantes e no processo de transferência de elétrons.

Outros estudos teóricos e experimentais também constataram que a dissolução da pirita em ambientes aquosos é governada pela difusão do oxidante através de um líquido na superfície da pirita (Rimstidt; Vaughan, 2003; Rosso; Becker; Hochella Jr, 1999; Usher *et al.*, 2005).

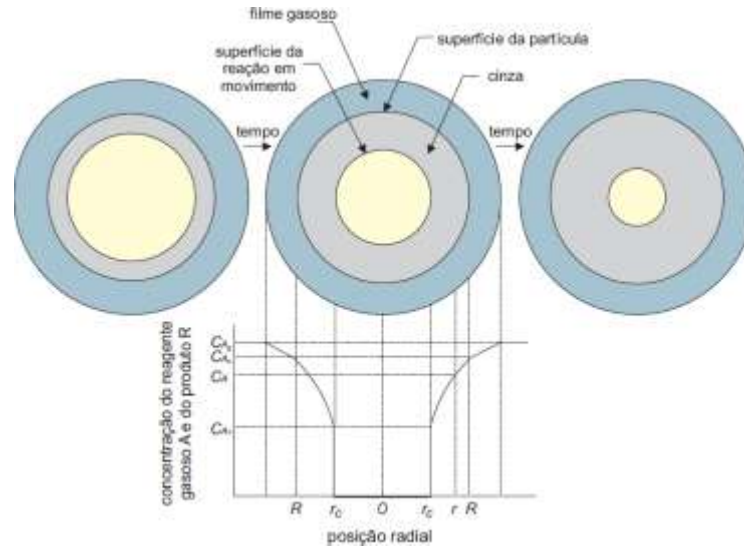
Assim, demonstrando que as variações na área de superfície exposta são um fator muito importante no controle da taxa de oxidação e em geral a taxa de oxidação da pirita aumenta com a concentração de íons férricos, e diminui com as concentrações de íons ferrosos (Caldeira, 2005; Rimstidt; Vaughan, 2003).

2.4.3 Cinética da oxidação da pirita em moinho de alta energia

A oxidação da pirita é uma reação heterogênea na qual um fluido (geralmente gasoso) interage com uma partícula sólida. Esse tipo de reação envolve múltiplas etapas, tais como: a difusão dos reagentes gasosos através da camada limite que envolve a partícula e seus poros; a adsorção e reação do gás com a superfície sólida; a dessorção dos produtos formados; e sua posterior difusão para o meio reacional (Nunes, 2016). Para descrever a cinética de reações heterogêneas não catalisadas em partículas sólidas, um dos modelos mais aplicados é o do núcleo não reagido, também conhecido como *Shrinking Core Model* (SCM). Desenvolvido por Yagi e Kunii (1955), esse modelo descreve a conversão do sólido como um processo progressivo que se inicia na superfície externa e avança em direção ao centro da partícula, formando uma camada de produto, porosa ou não, que dificulta a continuidade da reação (Fogler, 2009; Levenspiel, 1976).

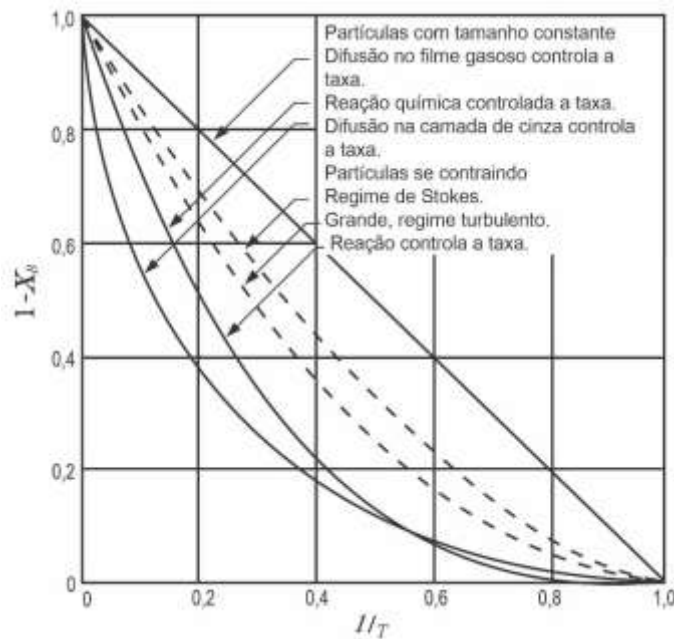
O SCM considera cinco etapas sequenciais: (1) difusão do reagente através do filme gasoso até a superfície externa da partícula; (2) penetração através da camada de cinza até o núcleo não reagido; (3) reação química entre o reagente e o sólido na interface; (4) difusão dos produtos para fora da camada de cinza; e (5) difusão dos produtos para o fluido principal. A etapa com maior resistência define o regime cinético dominante. Em sistemas onde a camada de produto/cinzas não é removida, a conversão tende a diminuir à medida que essa barreira se espessa, o que pode limitar o processo de oxidação, como ocorre comumente na pirita. A Figura 12 apresenta uma representação esquemática desse modelo, e a Figura 13 mostra como a conversão varia conforme a etapa limitante do processo.

Figura 12 - Representação do modelo do núcleo não reagido.



Fonte: Adaptado de Levenspiel (1976) *apud* Heidari *et al.* (2021).

Figura 13 - Progresso de reação em partícula esférica com fluido envolvente medido em termos de tempo para uma conversão completa.



Fonte: Levenspiel (1976).

No entanto, ao se empregar moagem de alta energia, o comportamento previsto pelo modelo do núcleo encolhente (*Shrinking Core Model* – SCM) pode ser significativamente alterado. Esse tipo de moagem promove intensas forças de impacto, fricção e cisalhamento, capazes de fragmentar as partículas, expor áreas internas reativas e romper mecanicamente a camada passivante que se forma durante

a oxidação. Dessa forma, o núcleo anteriormente isolado volta a ter contato direto com o agente oxidante, o que sustenta a continuidade da conversão. Esse mecanismo é especialmente relevante para minerais como a pirita, cuja oxidação forma camadas de produto que atuam como barreiras à difusão (Levenspiel, 1976).

Além disso, a moagem de alta energia reduz significativamente o tamanho das partículas e aumenta a área superficial específica do sólido, fatores que intensificam a taxa de reação. Segundo Moses *et al.* (1987), a área superficial da pirita exerce papel central na velocidade e nas etapas de sua oxidação, sendo que diferenças morfológicas podem levar a variações consideráveis nos mecanismos reacionais. De forma complementar, Rimstidt e Vaughan (2003) destacam que a oxidação da pirita se inicia predominantemente na superfície, o que reforça a importância de se ampliar a exposição de sítios reativos ao agente oxidante.

Outro efeito relevante da moagem é a ativação mecanoquímica, que resulta da introdução de defeitos estruturais, deformações plásticas e até amorfização parcial do sólido. Segundo Suryanarayana (2001), esses estados metaestáveis apresentam maior energia livre e reatividade, favorecendo reações químicas que, em condições convencionais, ocorreriam lentamente ou exigiriam temperaturas mais elevadas. No caso específico da pirita, esse processo contribui para a ruptura das ligações Fe–S e para a posterior solubilização do ferro, especialmente em meios aquosos contendo oxigênio dissolvido, o que facilita a formação de sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), como descrito por McKibben e Barnes (1986).

Portanto, a aplicação da moagem de alta energia não apenas promove a ativação mecanoquímica da pirita, mas também modifica significativamente a dinâmica da reação heterogênea. Ao superar as limitações impostas pelo modelo do núcleo não reagido, essa abordagem possibilita maiores conversões em tempos mais curtos, viabilizando a valorização de rejeitos minerais por meio de rotas tecnológicas mais eficientes e sustentáveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais e equipamentos empregados no desenvolvimento dos ensaios laboratoriais realizados, bem como os principais métodos utilizados.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA (CP)

O concentrado de pirita foi cedido pela Empresa Rio Deserto, localizada na Unidade de Treviso (SC, Brasil). O resíduo já moído foi usado nos testes com granulometria passante em malha 100 mesh (150 μm). O material de teste foi caracterizado por meio de determinação de massa específica em picnômetro de gás hélio, determinação de enxofre, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Termogravimétrica por Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), análise de ferro total em Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), difração a laser, Espectroscopia Mössbauer (EM), área superficial e volume de poros por BET e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).

3.1.1 Massa específica em picnômetro de gás hélio

A determinação de massa específica em picnômetro de gás hélio foi realizada no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) com auxílio de um picnômetro de gás Hélio modelo ULTRAPYC 1200e (Quantachome Instruments, USA). O princípio do método baseia-se na comparação da variação de pressão do gás hélio entre uma câmara de volume conhecido e a câmara com a amostra a ser analisada, utiliza-se esse gás para se obter maior precisão, devido a facilidade desse gás penetrar na amostra e preencher os vazios, revelando a densidade e o volume real da amostra. O ensaio não destrutivo consiste em pesar em balança analítica a massa e, em seguida, medir o volume verdadeiro do sólido para que seja calculada a massa específica da alíquota de material, isso ocorre em um processo de desgaseificação, com sucessivas purgas para remoção de impurezas e umidade.

3.1.2 Determinação de enxofre

A composição do concentrado pirítico foi analisada a partir das formas de enxofre presentes na amostra. O enxofre total foi determinado em equipamento da LECO CHN628 SERIES SULFUR. A quantificação do enxofre sulfático baseia-se na determinação gravimétrica por eliminação dos componentes orgânicos e na transformação e fixação das diferentes formas de enxofre em sulfato, em atmosfera oxidante, através da mistura de reagentes, em forno mufla sobre condições de tempo e temperatura controlada (30 min, 200 °C). O enxofre pirítico foi determinado por método titulométrico e o orgânico por diferença entre o enxofre total, pirítico e sulfático.

3.1.3 Difração de raios X (DRX)

As identificações das fases cristalinas foram realizadas no Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da UNESC em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, intervalo de medida em 2θ de 10 a 80° e velocidade de varredura de 2.000 deg/min. O tamanho de partícula analisado do concentrado de pirita foi submetido etapa de peneiramento para obtenção de amostra passante em malha 200 mesh.

3.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise elementar semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizada na T-cota em Tijucas-SC utilizando pastilha prensada, com o equipamento modelo Epsilon3 e marca PANalytical.

3.1.5 Análise termogravimétrica por análise térmica diferencial (TG/DTA)

A análise termogravimétrica e análise térmica diferencial foram realizadas no IDT (UNESC) em um analisador térmico NETZSCH STA 449 F1, com aquecimento até 1100 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 40 cm³/min. Foram usadas 31 ± 1 mg da amostra.

3.1.6 Análise de ferro total em espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A análise de ferro total foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Agilent 720) com vista axial, potência de radiofrequência de 1,0 kW e vazão de argônio (plasma) de 12 L/min. A amostra de concentrado de pirita em malha 100 mesh foi preparada a partir da metodologia da agência de proteção ambiental (EPA) 3051A que consiste em digestão da amostra em ácido e filtração. No concentrado de pirita foi realizado uma diluição de 1000x em virtude da alta concentração de ferro.

3.1.7 Difração a laser

O equipamento CILAS 1064 com dispersão líquida de faixa 0,04 μm – 500 μm do Centro de Caracterização de Materiais I (CECAMs), da UNESC foi utilizado para realização da distribuição granulométrica do concentrado de pirita passante em malha 100 mesh com uso de dispersante poliacrilato de sódio em água destilada.

3.1.8 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A EM em ^{57}Fe foi conduzida na geometria de transmissão, utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com atividade nominal de 50 mCi, operando sob aceleração constante. A calibração do espectrômetro foi realizada por meio do espectro obtido de uma lâmina fina de ferro metálico ($\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$). Os espectros foram registrados em temperatura ambiente e ajustados numericamente utilizando funções de linha de absorção Lorentzianas, aplicando-se o critério do mínimo qui-quadrado (χ^2). Os parâmetros de ajuste, deslocamentos isoméricos, desdobramentos quadrupolares, larguras de linha e áreas subespectrais, foram considerados livres durante a modelagem. As análises foram realizadas no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá no Paraná.

3.1.9 Área superficial e volume de poros

A determinação da área superficial específica das amostras foi realizada pelo método de adsorção de gás segundo a Teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET), também conhecida como teoria de adsorção multimolecular. Essa técnica baseia-se na adsorção física de um gás inerte, usualmente nitrogênio (N₂), a baixas temperaturas. As análises de área superficial e volume de poros foram conduzidas no Centro de Caracterização de Materiais II (CeCaM II) da UNESC, utilizando um analisador de superfície Quantachrome NOVA 1200e. O nitrogênio foi utilizado como adsorvato à temperatura de 77,3 K (-195,85 °C), condição padrão para esse tipo de análise.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA RESIDUAL APÓS MOAGEM

O concentrado de pirita residual foi submetido à moagem de alta energia com finalidade mecanoquímica, e o material resultante foi caracterizado por difração a laser, espectroscopia Mössbauer (EM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e área superficial e volume de poros.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após moagem com ar e esferas de 6 mm

Para realização da análise de MEV-EDS utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390 do SENAI de Criciúma operando com um feixe de elétrons de 25 kV. As análises quantitativas dos elementos foram realizadas através do EDS Thermo Noran System SIX, acoplado ao equipamento. A estimativa final foi obtida a partir do valor percentual médio de quatro pontos diferentes. As amostras foram colocadas em um *stub* de alumínio com fita dupla face de carbono e revestidas em ouro (DENTON VACUUM DESK IV®), com a finalidade de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim produzir uma boa qualidade e resolução de imagem.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) nas amostras sintetizadas com oxigênio concentrado foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two. As amostras foram preparadas em pastilhas, obtidas pela mistura homogênea de aproximadamente 2 mg de amostra para 200 mg de brometo de potássio (KBr), utilizando almofariz e pistilo de ágata para garantir uma uniformidade adequada. Antes da aquisição dos espectros das amostras, foi realizado um *background* para correção das interferências do ambiente. Para cada amostra, foram coletadas 8 varreduras, no intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , assegurando a precisão na identificação dos grupos funcionais presentes. Para as amostras com e sem ar, os espectros foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu IRAffinity-1S (Kyoto, JP), pelo método reflectância total atenuada (ATR) entre 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , utilizando 24 varreduras em resolução de 2 cm^{-1} .

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES CONTENDO SULFATO FERROSO E DOS CRISTAIS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA

3.3.1 Análise de concentração de sulfato em solução

As amostras de solução coletadas em intervalos de uma hora foram submetidas a análise de concentração de sulfato pelo método SMEWW – Method 4500-SO₄. O princípio do método consiste em precipitar em um meio de ácido acético o íon sulfato (SO_4^{2-}) com cloreto de bário (BaCl_2) de modo a formar cristais de sulfato de bário (BaSO_4) de tamanho uniforme. A turbidez da suspensão é medida em comprimento de onda específico (normalmente 420-460 nm) usando um espectrofotômetro. A concentração de sulfato é calculada a partir da curva de calibração construída com padrões conhecidos de sulfato.

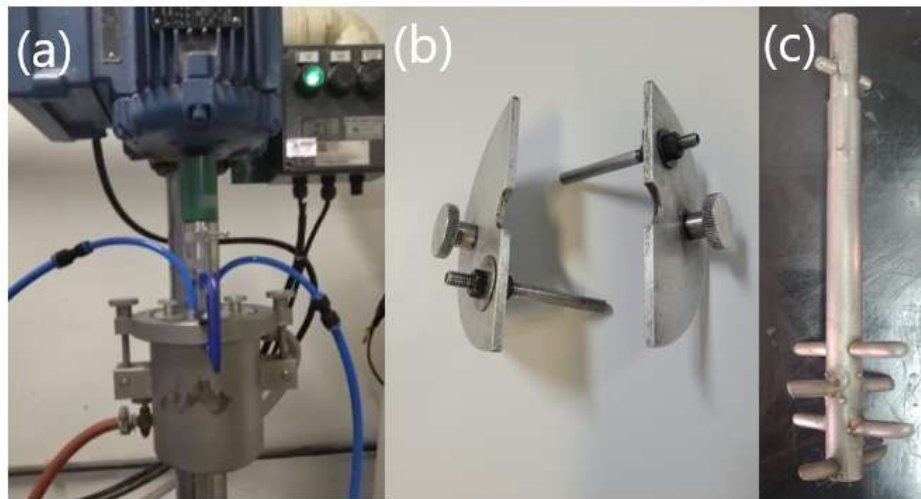
3.3.2 Caracterização dos cristais de sulfato ferroso heptahidratado

As amostras foram analisadas por FTIR e por varredura de metais. Para esta última, o preparo seguiu o protocolo descrito no SMEWW – Method 3030 E, enquanto a quantificação dos elementos metálicos foi realizada por ICP-OES, conforme o SMEWW – Method 3120 B.

3.4 DESCRIÇÃO DO REATOR DE CISALHAMENTO

O processo de oxidação do concentrado pirítico ocorreu em um moinho atritor NETZSCH PE075 com volume útil de 500 cm³, já descontando o volume ocupado pela haste de moagem de 20 cm³ (Figura 14).

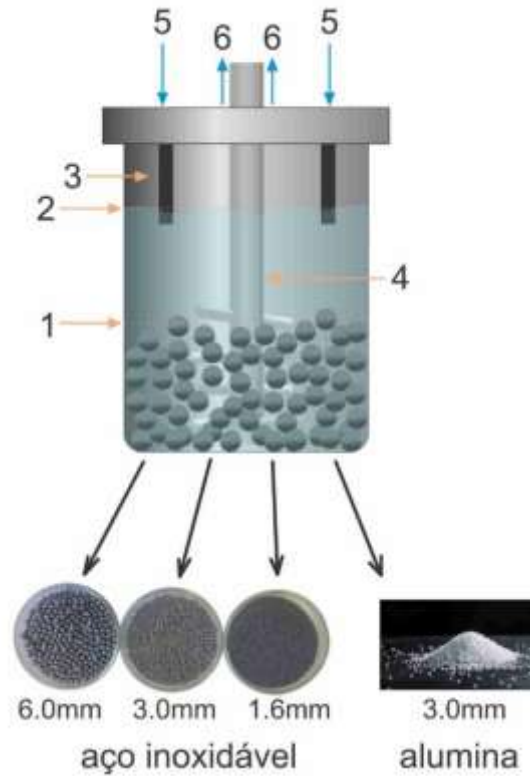
Figura 14 - Moinho atritor utilizado no estudo: (a) vista geral do equipamento; (b) tampa adaptada para injeção controlada de ar/O₂; (c) haste de agitação para homogeneização da suspensão durante a moagem.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Utilizou-se esferas de alumina de 3,0 mm e de aço inoxidável com 1,6, 3,0 e 6,0 mm de diâmetro (Figura 15) e operou-se também o moinho sem esferas mantendo somente a agitação. O volume de água foi suficiente para manter o volume de trabalho e garantir a imersão completa das hastes de borbulhamento de ar. Operou-se o moinho com uma rotação de 700 rpm sendo a condição operacional ideal ao utilizar esferas de 6 mm para evitar impacto excessivo das mesmas na tampa do moinho e transbordamento da solução. As moagens com as esferas menores, não apresentaram dificuldades operacionais. A duração do processo foi 8 h com monitoramento da temperatura.

Figura 15 - Representação esquemática do sistema de reação: 1- nível de esfera inicial; 2 - nível de suspensão inicial; 3 - sonda de injeção de gás; 4 - impulsor; 5 - entrada de gás; 6 - saída de gás; e imagens dos corpos de moagem: esferas de aço inoxidável 304 de 1,6, 3,0 e 6,0 mm e esferas de alumina de 3,0 mm.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Foi injetado oxigênio concentrado e ar durante o processo de cisalhamento. Para o experimento com O₂ concentrado foi utilizado em média 88% de oxigênio obtido através do equipamento concentrador de oxigênio Onyx Plus Airsep. Onde a injeção de ar atmosférico ou O₂ foi monitorada por meio de um rotâmetro (marca SHLLJ), a uma vazão de 8,0 L/min. Conforme apresentado pela Figura 16.

Figura 16 - Rotâmetro de acrílico para vazão de 1 a 15 L/min.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Para a definição dos diâmetros das esferas de moagem, adotou-se como referência a Terceira Lei da Cominuição de Bond (1952), utilizando como parâmetro o D_{80} de $42 \mu\text{m}$, valor obtido por interpolação dos dados da análise granulométrica por difração a laser (Tabela 10). Seguindo as orientações do fabricante do moinho atritor (NETZSCH), que recomenda uma relação de 10 a 40 vezes entre o diâmetro das esferas e o tamanho característico das partículas, estabeleceu-se um fator de proporcionalidade de 30x em relação ao D_{80} . Esse critério resultou em um diâmetro mínimo teórico de $1,26 \text{ mm}$ ($42 \mu\text{m} \times 30$) para as esferas.

Além disso, a razão bola-pó foi fixada em 20:1 (m/m), selecionada com base no tamanho inicial das partículas de pirita ($<150 \mu\text{m}$) e em condições operacionais. Essa combinação de parâmetros visou otimizar a transferência de energia mecânica e a ativação superficial da pirita.

3.4.1 Determinação dos parâmetros de moagem

Neste estudo, adotou-se um volume útil total de 500 cm^3 para o moinho, sendo que 85% deste volume (425 cm^3) foi ocupado pela combinação de esferas, pirita e água, conforme metodologia estabelecida por Alex e Kumar (2017).

Para o cálculo da massa de esferas necessária considerou-se porosidade nominal de 0,4, relacionando-a com a densidade das esferas de acordo com a Equação (7) (Austin, 1994):

$$J = \frac{\left(\frac{m_e}{\rho_e}\right)}{(V)} \times \frac{1}{1-\varepsilon} \quad (7)$$

Na qual J é a fração ocupada pelas esferas, m_e e ρ_e são respectivamente a massa em (g), e a densidade média das esferas em (g/cm^3), V é o volume útil do moinho em (cm^3) e ε é a porosidade. Os parâmetros para cálculo de J foram adaptados de estudos com moinho de tambor rotativo, que indicam eficiência ótima para valores de ocupação aparente entre 35% e 55% do volume útil (Bosa *et al.*, 2007). Neste trabalho, adotou-se $J = 0,4$ (40%) como fração de ocupação por esferas.

A densidade das esferas foi medida em laboratório por deslocamento de água, resultando em $7,14 \text{ g}/\text{cm}^3$ para esferas de 6 mm. Já para as esferas de 1,6 e 3 mm por possuírem um tamanho reduzido optou-se pela fórmula de determinação de volume, conforme a Equação (8) e a partir da massa medida em balança obteve-se a densidade de $8,05 \text{ g}/\text{cm}^3$ para 3 mm e $8,32 \text{ g}/\text{cm}^3$ para 1,6 mm, o valor foi comparado com os dados de catálogo de fabricantes de aço 304, do qual é feito as esferas de diâmetros menores, utilizadas nessa pesquisa e o valor informado de $8 \text{ g}/\text{cm}^3$ corrobora com a técnica e os cálculos utilizados, sendo assim optou-se por utilizar o valor de $7,14 \text{ g}/\text{cm}^3$ para (6 mm) e $8 \text{ g}/\text{cm}^3$ para (3 e 1,6 mm).

$$V = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3 \quad (8)$$

Considerando o volume de 500 cm^3 , a massa de esferas de 6 mm calculada foi de $856,8 \text{ g}$ conforme pode ser observado na Equação (9).

$$0,4 = \frac{\left(\frac{m_e}{7,14}\right)}{500} \times \frac{1}{1-0,4} = 856,8 \text{ g} \quad (9)$$

A relação bola/pó (BPR, *ball to powder ratio*) é uma variável importante no processo. Há pesquisas utilizando diversas BPR desde variações (1:1) até (220:1) (Alex; Kumar, 2017; Araujo; Liberati; Ambrozio, 2000) em termos gerais, é utilizado a proporção 10:1 para moinhos de baixa capacidade (Cherubin, 2016). A fim de reduzir a quantidade de amostras necessárias para os testes utilizou-se a proporção 20:1 com massa de amostra utilizada de $42,82 \text{ g}$. Para converter a massa em volume utilizou-se a densidade da amostra que foi medida por picnômetro de gás hélio, obtendo-se como resultado uma densidade média de $3,0116 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Com um volume ocupado pelo concentrado de pirita de 14,21 cm³ somado ao volume ocupado pelas esferas de 120 cm³, utilizou-se 290,79 cm³ de água para completar o volume útil de 425 cm³ do moinho atritor, garantindo que as hastes de injeção de O₂/Ar pudessem borbulhar no meio reacional. O mesmo cálculo foi utilizado para as esferas de 1,6 e 3 mm e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para as corridas experimentais em moinho atritor com esferas de aço inox 304.

Esferas (mm)	Massa esferas (g)	Massa pirita (g)	Volume esferas (cm³)	Volume de pirita (cm³)	Volume de água (cm³)
6,00	856,80	42,82	120	14,21	290,79
3,00	960,00	48,00	120	15,94	289,06
1,60	960,00	48,00	120	15,94	289,06

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Para analisar o impacto das esferas de aço inox na reação de formação de sulfato ferroso heptahidratado, foram utilizadas esferas de alta alumina com 3 mm de diâmetro e densidade de 3,65 g/cm³, conforme informado pelo fabricante, no processo de cisalhamento da pirita em um moinho atritor.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para a corrida experimental em moinho atritor com esferas de alta alumina de 3 mm.

Esferas (mm)	Massa esferas (g)	Massa pirita (g)	Volume esferas (cm³)	Volume de pirita (cm³)	Volume de água (cm³)
3,00	438,00	48,00	120,00	15,94	289,06

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

3.5 ETAPA EXPLORATÓRIA: AVALIAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

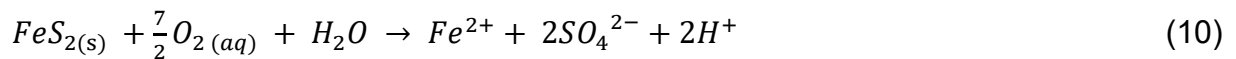
Para um melhor conhecimento do comportamento do processo e assim delimitar o planejamento experimental, optou-se por realizar testes preliminares no moinho de alta energia.

O processo de cominuição foi conduzido utilizando um concentrado pirítico com teor de 51% de FeS₂, conforme determinado por análises de FRX e EM. O

material inicial apresentava granulometria passante em malha 100 mesh (abertura de 150 μm) com tamanho característico D_{80} de 42 μm (Tabela 10). Ensaios preliminares foram realizados em tempos que variaram de 2 h até 8 h e utilizou-se elementos de moagem de aço inox de 6 mm de diâmetro.

Adicionou-se ao moinho o concentrado pirítico, sulfato férrico como agente oxidante, água destilada e ácido sulfúrico para controle de pH, buscando assim acelerar a taxa de oxidação da pirita que depende de fatores como área superficial, pH inicial da solução e concentração de agentes oxidantes.

As concentrações dos agentes oxidantes foram definidas com base no pedido de patente BR 102017002427 (Junior; da Silva; Peterson, 2017), o qual estabelece que a concentração de sulfato férrico deve variar entre 0,01 e 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto a vazão de ar deve corresponder de 1,5 a 3 vezes a quantidade estequiométrica necessária à reação. Para o cálculo da concentração de oxigênio disponível, considerou-se a densidade do ar como 1,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma proporção de 21% de O_2 no ar atmosférico. A reação global considerada para estimativa da demanda estequiométrica de oxigênio foi:



Com base na Equação (10), a vazão de ar utilizada de (8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) forneceu um volume de oxigênio equivalente a mais de três vezes o valor estequiométrico necessário para a completa oxidação da pirita.

3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os fatores avaliados (Tabela 4) pretendem demonstrar a influência da moagem e redução de tamanho de partícula na oxidação da pirita e a necessidade de injeção de oxigênio na taxa de reação.

Tabela 4 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental da etapa de moagem.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Elementos de Moagem (mm)	1,6	3,0	6,0
Oxigênio (%)	88%	21%	0%*

* A reação não ocorreu em atmosfera inerte.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O planejamento experimental inicial seguiu um delineamento fatorial 3^2 , totalizando nove experimentos conduzidos em temperatura ambiente, com tempo de moagem fixado. A escolha das variáveis e seus níveis foi fundamentada em testes preliminares e em condições operacionais previamente estabelecidas.

Adicionalmente, dois experimentos complementares foram incluídos com o objetivo de avaliar os efeitos do tipo de material das esferas de moagem, bem como a influência da ausência dos meios de moagem, possibilitando uma análise mais abrangente do processo. Na Tabela 5 são apresentadas condições experimentais das etapas de moagem.

Tabela 5 - Fatores de planejamento das corridas experimentais.

Experimentos	Material das esferas	Elementos moagem (mm)	Vazão de O₂
R1	304L	1,60	Ar (O ₂) 21%
R2	304L	1,60	(O ₂) 88%
R3	304L	1,60	-
R4	304L	3,00	Ar (O ₂) 21%
R5	304L	3,00	(O ₂) 88%
R6	304L	3,00	-
R7	304L	6,00	Ar (O ₂) 21%
R8	304L	6,00	(O ₂) 88%
R9	304L	6,00	-
R10*	Al ₂ O ₃	3,00	Ar (O ₂) 21%
R11**	-	-	Ar (O ₂) 21%

Os experimentos R3, R9 não será fornecido O₂ ao sistema.

* Massa das esferas ajustada para manter o mesmo volume do meio de moagem

** Na condição sem esferas, o volume das esferas foi substituído por água

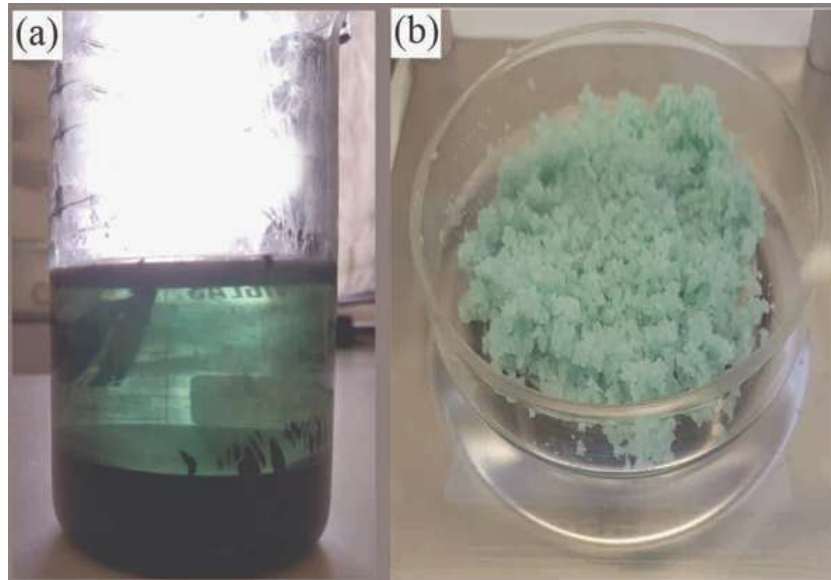
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Foram coletadas oito amostras uma a cada hora, totalizando 8h de moagem. Analisou-se nas amostras concentração de sulfato e tamanho de partícula por difração a laser, realizando uma dispersão adicional em ultrassom (Unique USC1400A) por 5 minutos, minimizando os efeitos de aglomeração da amostra.

Ao término de cada batelada no moinho, a suspensão resultante foi recolhida e submetida a um processo de decantação, a fim de separar o sobrenadante do material sólido não reagido. A técnica de separação utilizada foi filtração a vácuo com uso de filtros com capacidade de retenção de partículas de 12 a 0,45 µm, realizando um refinamento através de sucessivas filtrações a fim de obter um material com maior grau de pureza.

O sulfato ferroso formado por ser solúvel em água fica na solução e sua formação é caracterizada pela presença de uma coloração esverdeada conforme Figura 17b.

Figura 17 - Formação de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): (a) solução obtido após moagem mecanoquímica em moinho de alta energia e (b) cristais obtidos por filtração.

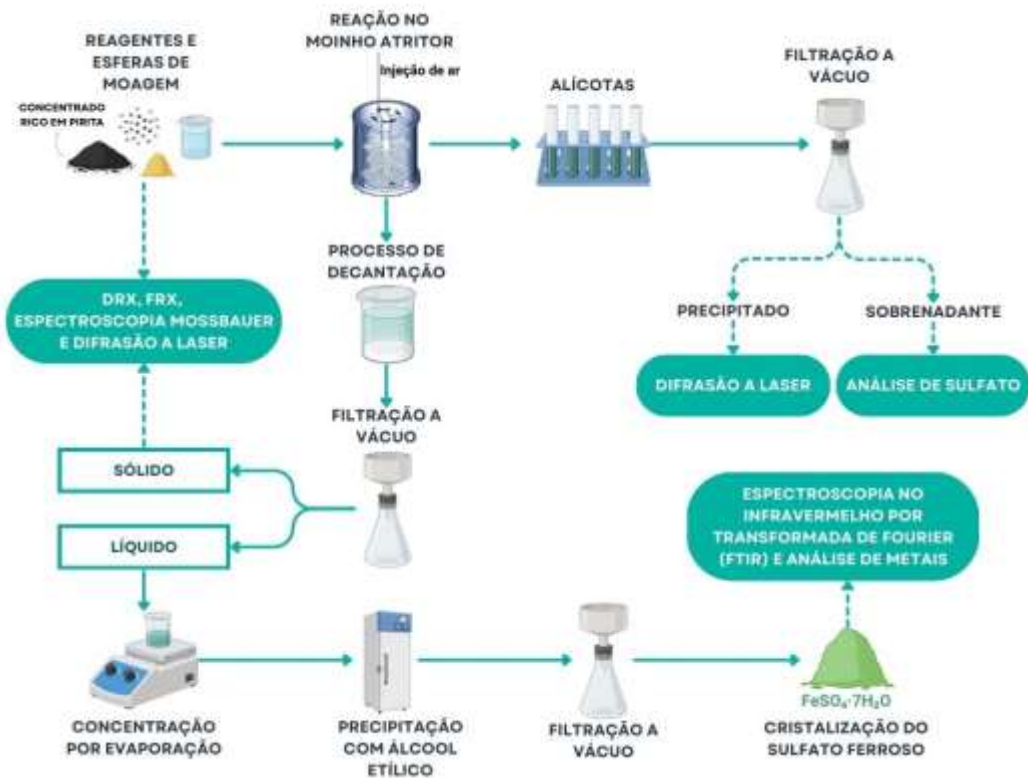


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Após a separação do sobrenadante, o filtrado foi submetido a aquecimento controlado em chapa aquecedora, mantendo-se a temperatura abaixo de $50\text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de evaporar aproximadamente 50% do volume de água sem provocar a degradação térmica do sulfato ferroso heptahidratado. Em seguida, a solução concentrada foi armazenada em refrigerador, com a adição de álcool etílico (Êxodo Científica, grau P.A.), conforme metodologia adaptada de Vigânico (2009), a fim de induzir a cristalização seletiva do sal. Por fim, os cristais formados foram recuperados por nova filtração. Os cristais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidos foram avaliados pela análise de (FTIR), em comparação com uma amostra comercial (Neon, P.A.).

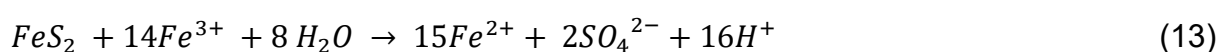
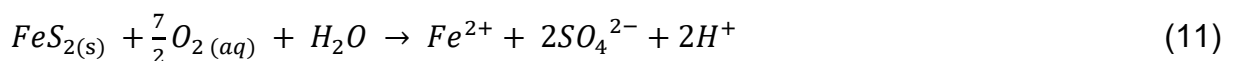
A Figura 18 ilustra o procedimento experimental completo:

Figura 18 - Ilustração do procedimento experimental.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O rendimento final da reação foi determinado subtraindo-se as quantidades iniciais de sulfato ferroso presentes no material de partida, quantificadas por FRX e EM. Estudos sugerem que, em soluções ácidas, a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} Equação (12) ocorre tão lentamente que nenhum ferro férrico é detectado por vários dias (McKibben; Barnes, 1986; Singer; Stumm, 1970). Portanto, neste trabalho, as reações de formação de sulfato consideradas relevantes para a determinação teórica do rendimento são apresentadas nas Equações (11) e (13). Sendo a pirita e o sulfato férrico os reagentes limitantes para cada reação, respectivamente. Uma estimativa do rendimento foi calculada utilizando a Equação (14):



$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa total medida de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Massa estequiométrica esperada de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 \quad (14)$$

Sendo a massa total medida a massa obtida ao final do processo, enquanto a massa estequiométrica esperada foi determinada por meio das Equações 12 e 13. Uma discussão detalhada das premissas adotadas para esta estimativa é fornecida no Apêndice.

Um estudo exploratório foi conduzido para avaliar o efeito do tamanho da esfera na geração de calor durante a moagem. A energia dissipada como calor foi medida reproduzindo as condições experimentais de operação. A variação da temperatura do líquido foi monitorada com o moinho operando exclusivamente com água e meio de moagem, sem injeção de oxigênio, pois o fluxo de ar induz o resfriamento do sistema. A carcaça do moinho foi isolada externamente com lã de fibra de vidro e papel alumínio para minimizar a dissipação de calor para o ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA ANTES DO PROCESSO DE MOAGEM

4.1.1 Determinação de massa específica do concentrado de pirita

A Tabela 6 apresenta valores de densidade do concentrado de pirita medido por picnômetro de gás hélio.

Tabela 6 - Medidas de densidade do concentrado de pirita.

Corrida	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	92,2433	30,7880	2,9961
2	92,2433	30,6989	3,0048
3	92,2433	30,6505	3,0095
4	92,2433	30,6472	3,0098
5	92,2433	30,5905	3,0154
Média	-	30,6294	3,0116
Desvio padrão	-	0,0275	-

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A estimativa preliminar do grau de pureza do concentrado pirítico foi realizada com base na densidade obtida por picnometria com gás hélio. A densidade experimental foi de 3,01 g/cm³, valor inferior à densidade teórica da pirita pura (5,01 g/cm³) (Haynes, 2016).

$$\text{Grau de pureza (\%)} = \frac{(\text{Densidade experimental})}{\text{Densidade teórica}} \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Grau de pureza (\%)} = \frac{3,0116}{5,01} \times 100 = 60\%$$

A partir da razão entre essas densidades, estimou-se uma pureza aproximada de 60%, considerando-se a simplificação linear entre a densidade medida e a da substância pura. Embora essa abordagem seja uma aproximação, ela pode ser útil como triagem inicial para indicar o enriquecimento em fases mais densas, como a pirita.

A técnica de picnometria por gás hélio foi escolhida por proporcionar maior precisão na determinação da densidade real de sólidos pulverulentos e porosos, devido à capacidade de penetração do gás em poros microscópicos. No entanto, visando uma identificação mais robusta da composição da amostra, o grau de pureza do concentrado foi posteriormente confirmado por espectroscopia Mössbauer, complementada por análise de Fluorescência de Raios X (FRX), permitindo a quantificação das fases férricas e do teor total de enxofre e ferro.

Estudos realizados por Weiler (2016) destacam os benefícios ambientais da recuperação da pirita oriunda do rejeito de carvão mineral em Santa Catarina. Segundo o autor, frações com densidade superior a $2,7 \text{ g/cm}^3$ obtidas por separação densimétrica foram classificadas como concentrado de pirita. Dessa forma, o valor de densidade de $3,01 \text{ g/cm}^3$ obtido no presente trabalho corrobora a classificação da amostra como um material com potencial para uso como matéria-prima rica em pirita.

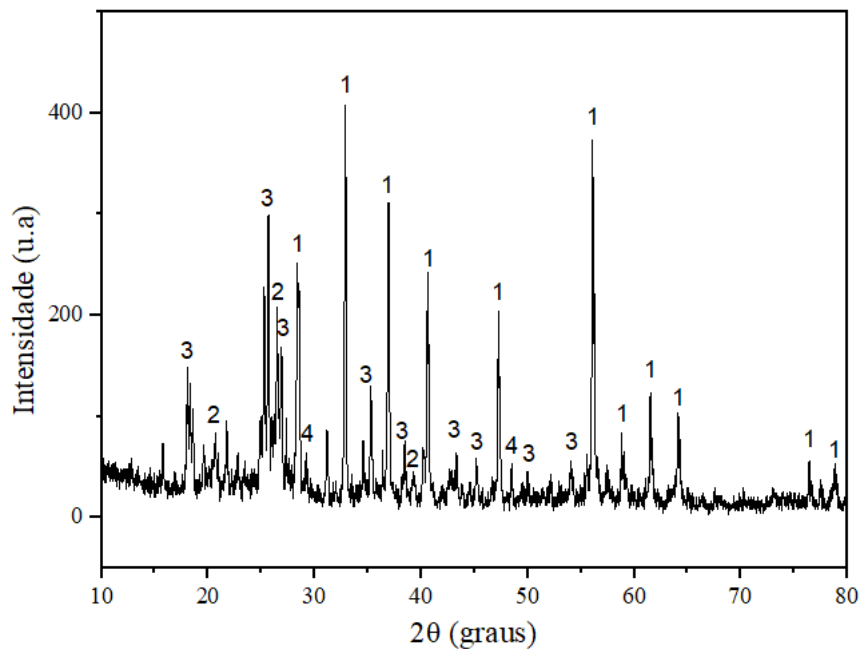
Atualmente, algumas mineradoras da região sul de Santa Catarina realizam o reprocessamento do rejeito de carvão por métodos como a jigagem, com o objetivo de concentrar a pirita e fornecer esse subproduto para indústrias químicas e fundições. A melhoria das técnicas de concentração representa um passo fundamental para a viabilidade de rotas tecnológicas que visem transformar o rejeito pirítico em insumo para a produção de ácido sulfúrico, sulfato ferroso ou outros compostos de interesse industrial e ambiental.

4.1.2 Espectroscopia de difração de raios X (DRX)

A Figura 19 apresenta o padrão de DRX do concentrado de pirita. As seguintes fases cristalinas foram identificadas: pirita (FeS_2) ICSD 01-071-0053; quartzo (SiO_2) ICSD 01-083-2187; sulfato ferroso monoidratado (szomolnoquita $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ICSD 01-083-0078; calcita (CaCO_3) ICSD 01-086-2341. Picos secundários associados às fases minoritárias de argilominerais e aluminossilicatos

não foram caracterizados neste estudo devido à sua baixa intensidade e irrelevância para os principais objetivos centrais da pesquisa.

Figura 19 - Padrão de DRX do concentrado de pirita, onde: 1 - pirita (FeS_2), 2 - quartzo (SiO_2), 3- sulfato ferroso (szomolnokita) ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 4 - calcita (CaCO_3).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

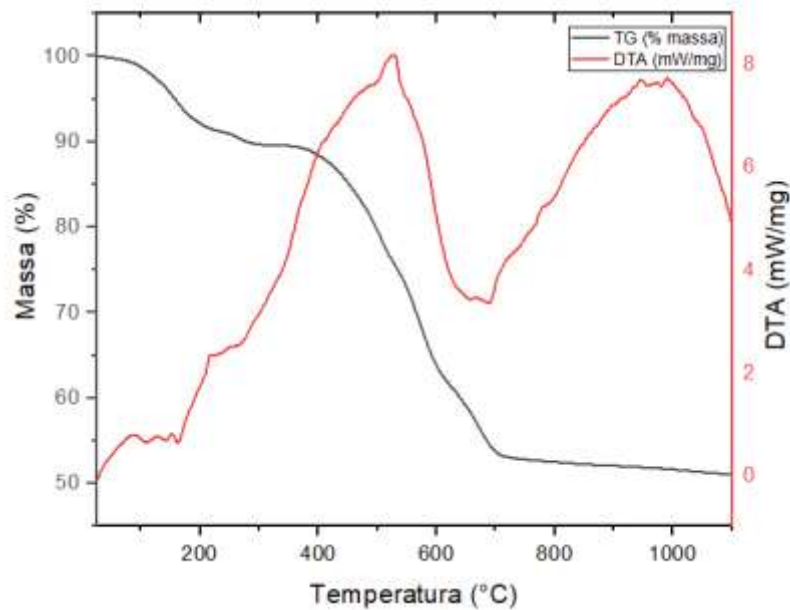
No espectro de DRX da amostra, observa-se predominância da fase de sulfeto de ferro (FeS_2). A identificação da szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) corrobora os resultados da análise de enxofre total (Tabela 7) em que 6,57% do enxofre presente na amostra foi quantificado como enxofre na forma sulfática. Por outro lado, a presença de sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) não pôde ser confirmada por DRX, provavelmente em razão da baixa intensidade das linhas de difração desse composto, o que inviabiliza a obtenção de dados semiquantitativos confiáveis.

Esse comportamento está de acordo com os achados de (Ferrow; Mannerstrand; Sjöberg, 2005), que destacaram as limitações da técnica de DRX na detecção do sulfato ferroso heptaidratado. Esta limitação pode ser atribuída à baixa cristalinidade e a pequena quantidade do sal formado, os picos difratados apresentam intensidade reduzida, dificultando a identificação precisa dos constituintes da amostra.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e análise de termogravimetria derivada (DTG)

Na Figura 20 apresenta TG/DTA do concentrado de pirita em atmosfera de ar sintético.

Figura 20 - TG/DTA do concentrado de pirita em atmosfera de ar sintético.

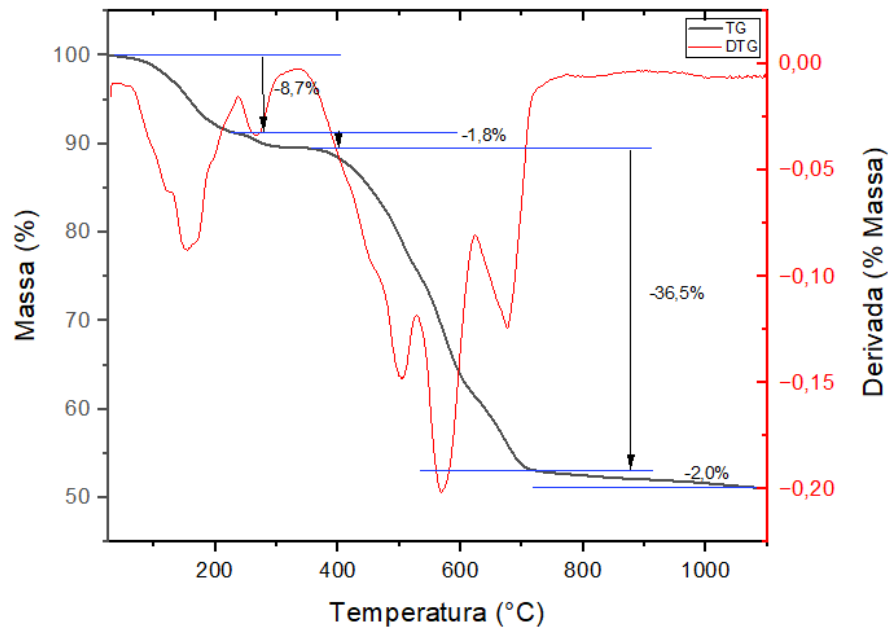


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A baixa intensidade do sinal sugere possível desidratação parcial prévia da amostra.

Na Figura 21 encontra-se a curva da Termogravimetria Derivada (DTG), bem como as perdas de massa observadas na curva termogravimétrica em atmosfera de ar sintético.

Figura 21 - Gráfico DTG do concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

De acordo com a Figura 21, observa-se uma perda de massa inicial de aproximadamente 8,7%, que ocorre entre 65 °C e se estende até aproximadamente 200 °C. Essa faixa de temperatura é característica da perda de umidade e de voláteis, e pode ser atribuída à desidratação parcial do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conforme informado pelo fornecedor Sigma-Aldrich (2024). A presença dessa espécie foi confirmada por EM (Tabela 11).

A partir de 230 °C, é observado um segundo evento endotérmico, com perda de massa adicional de 1,8%. Este comportamento pode ser atribuído à desidratação do sulfato ferroso monohidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), conforme identificado por difração de raios X e sustentado por estudos de Kanari *et al.* (2018) e Maia *et al.* (2020).

Entre 360 °C e 715 °C ocorre a maior perda de massa, totalizando 36,5%. Dentro dessa faixa, a curva de análise térmica diferencial (DTA) apresenta um pico marcante em torno de 625 °C, correspondente à decomposição do sulfato ferroso com formação de hematita (Fe_2O_3), segundo Kanari *et al.* (2018). Essa transformação é compatível com a seguinte reação estequiométrica (Equação (16)) de oxidação da pirita (FeS_2):



Com base nas massas molares da pirita (239,6 g/mol) e da hematita (159,6 g/mol), pode-se estimar que 66,6% da massa inicial da pirita é mantida na forma de hematita, resultando em uma perda teórica de massa de 33,4%. No entanto, a perda experimental observada de 36,5% é superior a esse valor, indicando a ocorrência de reações adicionais.

Essa diferença é explicada pela sobreposição de diversos processos térmicos na mesma faixa de temperatura, como a oxidação de outros sulfetos presentes, a decomposição de carbonatos (Paulik; Paulik; Arnold, 1982) e a desidroxilação de argilominerais (Earnest, 1984; Gomes *et al.*, 2022). Além disso, estudos de (Dunn; De; O'Connor, 1989) apontam que tanto o sulfato ferroso quanto o sulfato férrico podem atuar como intermediários na oxidação da pirita à hematita, reforçando a complexidade do comportamento térmico do concentrado pirítico.

4.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)

Nas Tabelas 7 e 8, são apresentados a composição química semiquantitativa do concentrado de pirita em % e ppm.

Tabela 7 - Composição química semiquantitativa do concentrado de pirita em %.

Elemento	Concentração (%)
Si	3,21
Al	1,67
Fe	27,14
Ca	2,15
Na	0,00
K	0,49
Mg	0,07
Ti	0,06
S	21,67
Cr	0,03
Co	0,11
Outros*	43,21

*basicamente oxigênio, carbono e hidrogênio

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 8 - Composição química semiquantitativa do concentrado de pirita de elementos químicos minoritários investigados, em ppm.

Elemento minoritários	Concentração (ppm)
Cu	63,10
Zn	94,00
As	118,10
Rb	37,20
Sr	76,30
Zr	53,60
Ba	165,60
Pb	349,30

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os resultados comprovam a presença majoritária dos elementos S e Fe bem como a presença de Si e Ca confirmando a presença de quartzo e calcita também identificados no DRX. Os elementos arsênio, chumbo e bário apesar de ser elementos minoritários representam um fator a ser avaliado na pureza da amostra de sulfato ferroso conforme critérios da ANVISA que adota as especificações da Farmacopeia Brasileira (BRASIL, 2019).

4.1.5 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para análise de ferro total

A análise química da amostra indicou o seguinte resultado para o elemento químico ferro, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 - Análise por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado.

Elemento Químico	Porcentagem em massa % (ICP-OES)
Fe	25,09

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

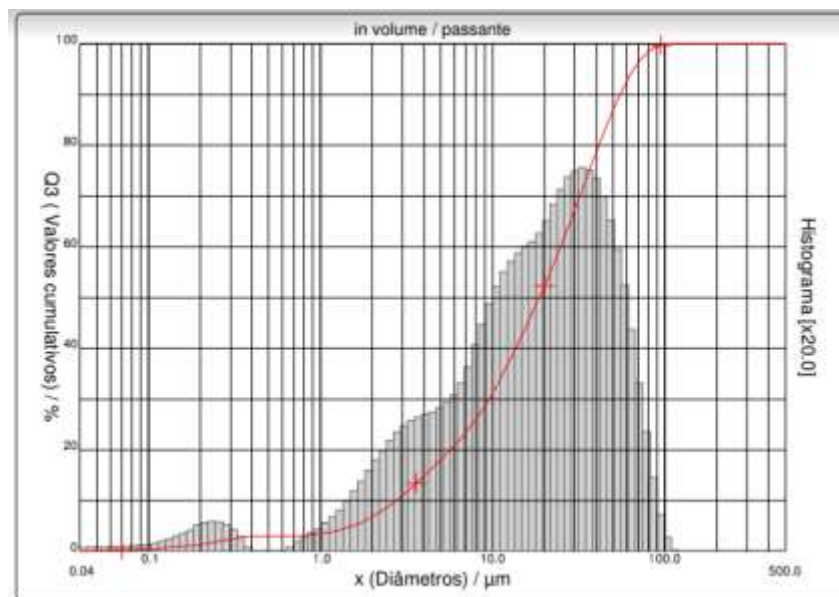
O resultado obtido para o teor de ferro total por ICP apresenta boa concordância com o valor determinado por FRX, de 27%, situando-se dentro de uma margem de erro aceitável. Segundo informações fornecidas pelo técnico responsável pela análise no laboratório, o pico analítico correspondente ao ferro na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi bem definido e livre de interferências significativas, o que indica confiabilidade na detecção do

elemento. No entanto, optou-se por adotar como valor de referência o resultado obtido por FRX, uma vez que a elevada diluição necessária na preparação das amostras para ICP pode comprometer a precisão analítica, especialmente em matrizes complexas como a do CP.

4.1.6 Determinação do tamanho de partícula do concentrado de pirita por difração a laser

A Figura 22 exibe o histograma de distribuição granulométrica obtido por análise a laser do concentrado de pirita, enquanto a Tabela 10 sumariza quantitativamente a distribuição de tamanho de partícula da amostra, fornecendo os percentuais característicos.

Figura 22 - Histograma distribuição granulométrica a laser do concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 10 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita.

Diâmetro das partículas	Valor (µm)
D ₁₀ (10% das partículas ≤)	2,74
D ₅₀ (50% das partículas ≤)	18,65
D ₈₀ (80% das partículas ≤)	42,00
D ₉₀ (90% das partículas ≤)	54,96
Diâmetro médio	24,38

Fonte: Elaborado pela autora (2025)

O parâmetro D_{80} foi adotado como referência para definição do tamanho mínimo das esferas de moagem, uma vez que define a fração mais difícil de quebrar, conforme Bond (1952).

Para garantir representatividade prática e disponibilidade comercial dos elementos moedores, foram selecionadas esferas com diâmetros de 1,6 mm, 3 mm e 6 mm. A escolha da esfera de 1,6 mm atende adequadamente à razão mínima estimada, respeitando o limite inferior calculado (1,26 mm). Já as esferas de 3 mm e 6 mm foram utilizadas de forma a investigar a influência do aumento do diâmetro das esferas na eficiência da moagem e na ativação mecanoquímica da pirita, considerando os efeitos combinados de maior energia de impacto (esferas maiores) e maior área de contato (esferas menores).

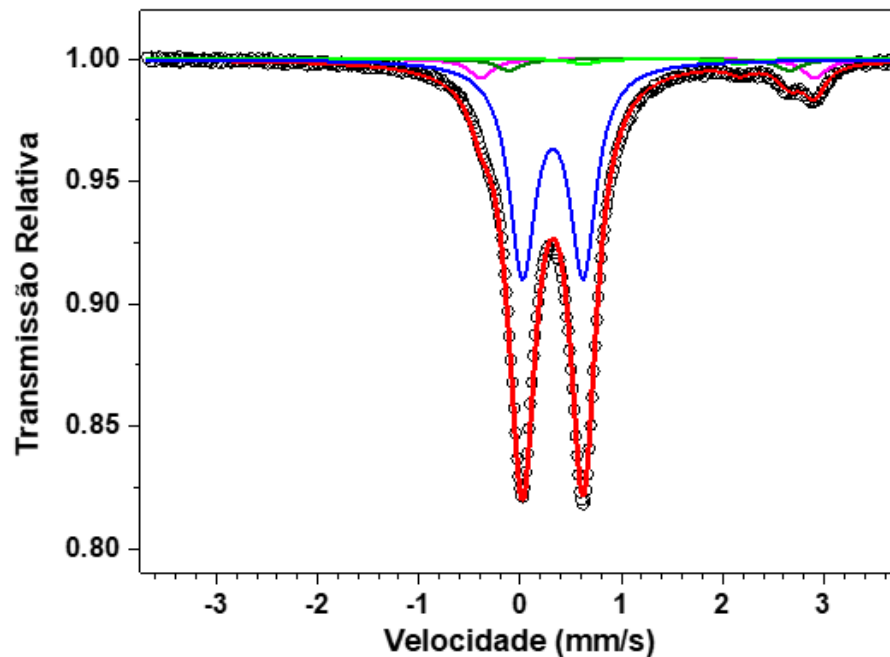
Essa abordagem experimental permitiu avaliar a influência direta do tamanho dos corpos moedores sobre os mecanismos de fragmentação e, conseqüentemente, sobre o rendimento da síntese de sulfato ferroso heptahidratado, fornecendo dados comparativos para a definição de condições operacionais mais eficientes.

4.1.7 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os primeiros sulfetos de ferro investigados pela EM, foram a pirita e a marcassita de ocorrência natural (Goldanskii; Herber, 1968).

Essa técnica é muito útil na identificação dos estados de valência do ferro e a partir do resultado dos parâmetros hiperfinos é possível identificar a composição majoritária da amostra de pirita utilizada, e assim quantificar sua porcentagem em massa. Na Figura 23, observa-se o espectro Mössbauer do concentrado de pirita, onde os círculos representam os pontos experimentais e a linha vermelha a curva teórica.

Figura 23 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita.

Subespectro	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Fase
Dubleto 1 (azul)	0,32	0,32	0,60	88,0	FeS ₂
Dubleto 2 (rosa)	0,27	1,26	3,29	6,0	FeSO ₄ .nH ₂ O (n=4 ou 7)
Dubleto 3 (verde)	0,30	1,27	2,77	4,0	FeSO ₄ .nH ₂ O (n=0 ou 1)
Dubleto 4 (verde claro)	0,27	1,40	1,54	2,0	Fe ²⁺

Onde Γ = Largura de Linha, δ = Deslocamento Isomérico e QS = Desdobramento Quadrupolar.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise de espectroscopia Mössbauer revelou que a pirita apresenta deslocamento isomérico (δ) entre 0,3 e 0,5 mm/s, típico de ferro trivalente em compostos de forte caráter iônico. Entretanto, devido ao caráter covalente das ligações Fe-S, associado a uma diferença de eletronegatividade (Δe) de 0,7, a pirita

comporta-se de maneira distinta, com ligações mais covalentes do que esperado para compostos puramente iônicos (Chandra; Gerson, 2010). Ocasionalmente um desvio das características esperadas para esse deslocamento.

Adicionalmente a pirita possui simetria octaédrica para o ferro e tetraédrico para o enxofre e os desvios da simetria octaédrica podem causar o desdobramento quadrupolar (QS) que foi observado na amostra analisada (Goldanskii; Herber, 1968).

Apesar de alguns desvios de simetria e comportamento, os parâmetros hiperfinos apresentados na Tabela 11 são consistentes com os reportados na literatura para a pirita. Os pesquisadores Kuno *et al.* (2002) atribuíram as posições de pico da pirita usando valores de $\delta = 0,307$ mm/s e QS = 0,610 mm/s a 293 K.

O segundo dubleto foi identificado como sulfato ferroso podendo conter mais de uma fase de hidratação, porém reforça-se a contribuição da espécie sulfato ferroso heptaidratado onde o estudo via Mössbauer de carvão e coque na identificação de fases caracterizou as amostras com os seguintes parâmetros hiperfinos a 295 K: sulfato ferroso heptaidratado $\delta = 1,31$ mm/s e QS = 3,20 mm/s, sulfato ferroso anidro $\delta = 1,25$ mm/s e QS = 2,94 mm/s, sulfato ferroso monohidratado $\delta = 1,26$ mm/s e QS = 2,71 mm/s (Huffman; Huggins, 1978).

Na Tabela 12 estão apresentados os parâmetros de Mössbauer nas amostras de sulfato ferroso com diferentes graus de hidratação.

Tabela 12 - Parâmetros de Mössbauer de amostras de sulfato ferroso com diferentes graus de hidratação.

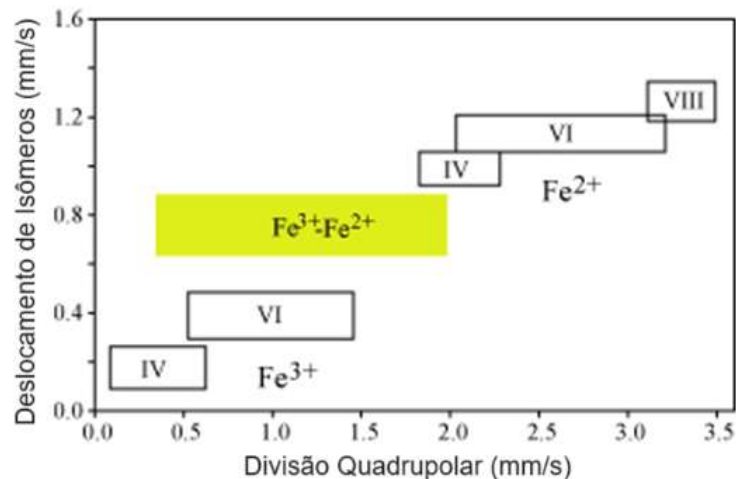
Substância	Temperatura (K)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Autor/Ano
FeSO ₄ .7H ₂ O	Ambiente	1.40	3.20	(DeBenedetti; Lang; Ingalls, 1961)
FeSO ₄ .7H ₂ O	295	1.31	3,20	(Huffman; Huggins, 1978)
FeSO ₄ .H ₂ O	Ambiente	1.23	2.73	(Eymery; Ylli, 2000)
FeSO ₄ .4H ₂ O	295	1.23	3.27	(Huffman; Huggins, 1978)
FeSO ₄	300	1.24	2.76	(Ferrow; Mannerstrand; Sjöberg, 2005)
FeSO ₄	295	1.25	2.94	(Huffman; Huggins, 1978)
FeSO ₄	Ambiente	0.92	2.73	(Grant <i>et al.</i> , 1966)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ambiente	0.55	0	(Huffman; Huggins, 1978)

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A identificação dos parâmetros hiperfinos na amostra de concentrado de pirita se tornou complicada em função de possuir muitas fases contendo ferro e os dados reportados em literatura serem escassos e obtidos de minerais não sintéticos ou subprodutos de processos o que pode gerar diferenças nos dados obtidos. Além disso os subspectros com baixa porcentagem de área não facilitam a identificação definitiva o que gerou um grau de incerteza sobre o grau de hidratação das amostras.

O dubleto quatro apresentado na Tabela 11 apresentou-se como uma fração de difícil identificação, algumas hipóteses foram levantadas sobre FeO (wustita) e FeS (pyrrotita ou troilita) porém os dados dos parâmetros não coincidem com os reportados em literatura e FeS sendo magnético a temperatura ambiente deveria apresentar um sexteto (Wareppam *et al.*, 2023) que não foi observado no espectro Mössbauer. Observando a Figura 24 pode-se atribuir ao quarto dubleto um estado de Fe²⁺ possivelmente em coordenação IV por possuir um δ (*Isomer Shift*) de 1,40 mm/s e QS (*Quadrupole Splitting*) de 1,54 mm/s.

Figura 24 - Valências do ferro e os estados de coordenação IV, VI, VIII.



Fonte: Darby (2023).

O Fe³⁺ ocorre principalmente em coordenação 4 ou 6 com o oxigênio, enquanto o Fe²⁺ pode ser raramente coordenado em 4 ou 5, geralmente em coordenação 6 e, ocasionalmente, em coordenação 8 com o oxigênio (Darby, 2023).

Com base no resultado de fluorescência de raios X (FRX), a amostra apresentou 27,14% de ferro total em massa (Tabela 7). A espectroscopia Mössbauer indicou que 88% desse ferro está presente na forma de ferro pirítico. Aplicando essa

proporção, estimou-se que o teor de ferro presente especificamente na fase de pirita corresponde a 23,88% em massa da amostra ($27,14\% \times 0,88$).

Sendo a pirita composta por 53,45% de enxofre e 46,65% de ferro calculou-se uma porcentagem em massa de pirita na amostra de 51% de FeS_2 .

Considerando o percentual de 51% de pirita na amostra projeta-se um potencial de formação de 1,2 kg de sulfato ferroso heptahidratado por kg de concentrado pirítico, sendo uma reação com rendimento superior a 100% por incorporação de água de hidratação.

4.1.8 Determinação de enxofre

A Tabela 13 apresenta os teores de enxofre na amostra analisada, discriminados entre enxofre pirítico, sulfático, orgânico e total.

Tabela 13 - Formas de enxofre do concentrado pirítico.

Parâmetro	Concentração %
Enxofre Pirítico	19,46
Enxofre Sulfático	6,57
Enxofre orgânico	2,42
Enxofre Total	28,45

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Observa-se que a amostra contém 19,46% de enxofre na forma pirítica e 6,57% na forma sulfática. Este último valor é consideravelmente superior aos teores reportados na literatura para materiais de características semelhantes, como 2,49% e 0,8%, conforme descrito por Vigânico (2009; 2014). Essa discrepância pode estar associada ao tempo prolongado de armazenamento da amostra, o que favorece a oxidação parcial da pirita e, conseqüentemente, a formação de espécies sulfáticas secundárias.

Com base na análise do teor de enxofre pirítico, foi determinada uma concentração de 36,48% de pirita na amostra, valor inferior ao estimado por meio da análise de FRX, que indicaram uma concentração de aproximadamente 51%, calculada com base nos teores de ferro.

Considerando as limitações analíticas associadas à detecção de enxofre, elemento que apresenta baixa sensibilidade em técnicas como FRX, especialmente quando presente em formas gasosas ou instáveis, optou-se por utilizar os teores de

ferro como referência para a estimativa mais precisa da concentração de pirita. O ferro, além de apresentar picos analíticos mais estáveis e intensos, demonstrou consistência entre as técnicas empregadas (ICP e FRX), fornecendo maior confiabilidade ao dado obtido.

Além disso, a determinação de enxofre pirítico por via úmida, embora útil, pode estar sujeita a interferências e perdas em processos que envolvem espécies voláteis ou reações secundárias durante a análise térmica. Dessa forma, o valor de 51% de FeS_2 , calculado com base no teor de ferro, foi adotado como representativo da concentração de pirita na amostra.

Os dados obtidos nas análises de caracterização corroboram os objetivos centrais deste trabalho, proporcionando a elucidação da composição do CP estabelecendo uma linha base confiável para as etapas subsequentes da pesquisa.

4.2 COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FRX E EM NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DE CP.

A combinação das análises de FRX e EM permite estimar tanto a fração de pirita na amostra quanto as concentrações iniciais de sulfato. A presença de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi de aproximadamente $\sim 8,1\%$, enquanto a fase monoidratada representou $\sim 3,3\%$ (Tabela 14). O teor de enxofre obtido por FRX foi de $21,7\%$, enquanto os resultados combinados de outras técnicas (tabela 13) sugeriram uma faixa esperada de 27 a 29% .

Tabela 14 - Determinação da composição da amostra de CP obtidos da combinação das análises de FRX e EM.

Composição do CP	%
Total de Fe no FRX	27,1
Fe como $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (EM)	4,0
Fe como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (EM)	6,0
Fe como FeS_2 (EM)	88,0
Fração de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,1
Fração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,6
Fração de FeS_2	23,9
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no CP	3,3
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ no CP	8,1
FeS_2 no CP	51,2
Total da composição de Ferro no CP	62,6

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

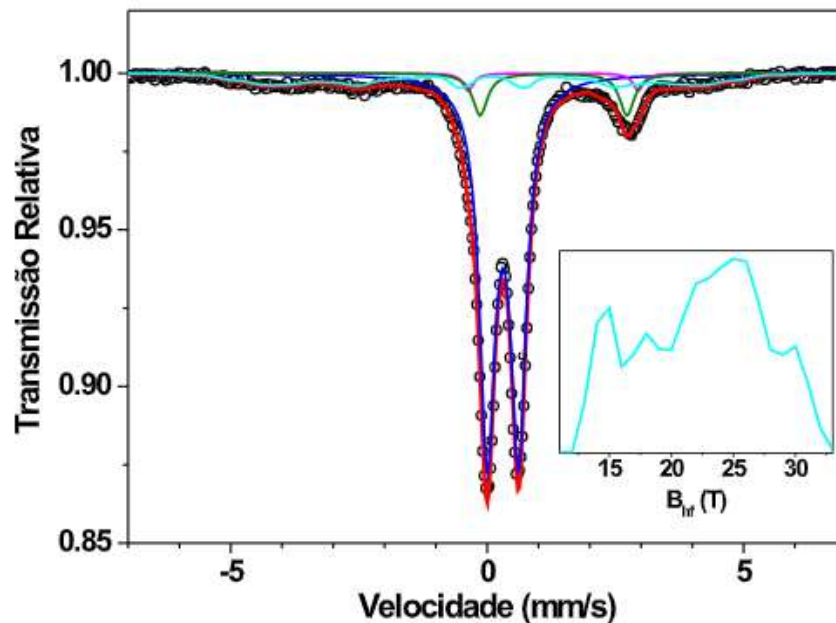
Todas as técnicas analíticas empregadas apresentam algum grau de incerteza. Para os cálculos do rendimento da reação e a determinação da porcentagem de pirita na amostra, o teor quantitativo de ferro obtido por FRX, combinado com os resultados da EM, foi utilizado como base de referência.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE PIRITA RESIDUAL APÓS O PROCESSO DE MOAGEM

4.3.1 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 3 h com injeção de ar (21%) e esferas de 6 mm

A amostra de concentrado de pirita foi submetida à análise por EM com o objetivo de identificar as fases contendo ferro presentes após o processamento. A Figura 25, apresenta o espectro do CP após o ensaio de moagem, realizado em experimento teste com vazão de ar de 7 L/min e rotação de 230 rpm. Durante o experimento, foi aplicado aquecimento da água de recirculação no sistema, resultando em uma temperatura média de 32 °C ao longo das três coletas realizadas. O pH da suspensão variou entre 1,0 (mínimo) e 4,3 (máximo), indicando a necessidade de controle de pH. Para intensificar o processo de oxidação, foram adicionados 35,5 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4), fracionados em alíquotas de 11,83 g por hora ao longo das 3 h de reação no moinho.

Figura 25 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 3 h em processo de moagem com esferas de 6 mm.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A Tabela 15 apresenta parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300 K do concentrado de pirita após 3 h de moagem com esferas de 6 mm.

Tabela 15 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita após 3h de moagem com ar esferas de 6 mm.

Subespectro	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Fase	Bhf (T)
Dubleto 1 (azul)	0,36	0,31	0,61	72,8	FeS ₂	
Dubleto 2 (rosa)	0,25	1,29	3,31	2,4	FeSO ₄ .nH ₂ O (n=4 ou 7)	
Dubleto 3 (verde)	0,35	1,29	2,86	8,2	FeSO ₄ .nH ₂ O (n=0 ou 1)	
Distribuição (azul claro)	0,30	0,02	0,15	16,6	Fe ⁰	23,6

Onde Γ = Largura de Linha, δ = Deslocamento Isomérico, QS = Desdobramento Quadrupolar e Bhf (Tesla) = campo magnético hiperfino.

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

De acordo com a Tabela 15, o primeiro dubleto apresenta parâmetros hiperfinos característicos da pirita (FeS₂), cuja área relativa diminuiu de 88,0% para 72,8% após o processo de moagem a úmido, indicando transformação parcial da pirita em sulfato ferroso. O material analisado foi obtido a partir da fase decantada, separada da solução sobrenadante ao final do experimento de moagem. O sobrenadante, por sua vez, foi utilizado na obtenção e quantificação do sulfato ferroso heptahidratado. A fração sólida decantada (amostra não reagida) foi seca em estufa a 80 °C e posteriormente encaminhada para análise de Espectroscopia Mössbauer (EM).

O segundo dubleto pode ser atribuído à presença de sulfato ferroso hidratado, provavelmente nas formas tetra ou heptaidratada. Machado (2018) relatou valores semelhantes dos parâmetros isoméricos ($\delta = 1,27$ mm/s) e de desdobramento quadrupolar (QS = 3,22 mm/s), embora sem definição do grau exato de hidratação do composto.

Como pode ser observado na Tabela 15, os parâmetros Mössbauer apresentam considerável variação, o que dificulta a determinação precisa da forma hidratada do sulfato ferroso formado. No entanto, nota-se uma redução da área relativa atribuída ao sulfato ferroso hidratado (dubleto 2), de 6% na amostra de partida para 2,4% na amostra pós-moagem. Essa diminuição pode ser explicada pela lixiviação do composto durante o processo de moagem a úmido.

O terceiro dubleto, cuja concentração aumentou significativamente após a moagem, pode estar relacionado à formação de uma camada de encapsulamento nos cristais de pirita. Segundo Ferrow, Mannerstrand e Sjöberg (2005), cristais de pirita podem ser recobertos por sulfatos ferrosos recém-formados, os quais bloqueiam o acesso ao interior do mineral, dificultando a oxidação completa da pirita. Embora o processo de moagem tenha como um dos objetivos remover essa camada superficial, os resultados sugerem que parte do sulfato formado durante o período de decantação e moagem pode ter precipitado/adsorvido sobre os cristais de pirita remanescentes, promovendo novo encapsulamento.

É importante destacar que o aumento relativo da área desse terceiro dubleto não representa a totalidade do sulfato ferroso produzido, já que foi possível isolar 21,33 g de sulfato a partir da fase sobrenadante, obtida a partir do processamento de 62 g de FeS_2 em testes preliminares. A análise EM indicou a presença de sulfato ferroso com diferentes graus de hidratação (entre 0 e 7), o que, aliado à coloração observada do produto (Figura 26), permite inferir a coexistência de sulfato ferroso heptaidratado e monoidratado na amostra analisada.

Figura 26 - Amostras de sulfato ferroso obtidas de testes preliminares.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A presença de 10,6% de material com origem sulfática obtidas da soma dos dubletos 2 e 3 na tabela 15, no sólido não reagido sugere uma possível adsorção superficial desse composto à estrutura da pirita. Esse fenômeno reforça a necessidade da aplicação de estratégias de intensificação de processo, como o uso de moagem com cisalhamento de alta energia, visando aumentar a eficiência da conversão. Além disso, a elevada fração de FeS_2 remanescente (72,8%) justifica a proposta de um processo de recirculação do material decantado, após separação do

sulfato em solução, promovendo uma nova etapa de moagem para ampliação da conversão da pirita residual.

Uma característica adicional observada no material analisado é a presença de partículas magnéticas, evidenciada na Tabela 15 pelo parâmetro de campo hiperfino magnético (B_{hf}), expresso em Tesla. A distribuição espectral revela a presença de uma fase magnética mal cristalizada, atribuída à formação de ferro metálico (alfa-Fe), possivelmente oriunda do desgaste das esferas de aço durante o processo de cominuição. O deslocamento isomérico próximo de zero reforça essa interpretação, pois é característico de ferro metálico, confirmando a presença dessa fase no material analisado.

4.3.2 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 8 h com injeção de O₂ (88%) e esferas de 3 mm (R5).

Os resultados da análise Mössbauer da amostra residual da corrida experimental R5 indicam a presença de ferro metálico (Fe^0) (Tabela 16), representando 30,6% da área espectral, atribuído ao desgaste das esferas de aço inoxidável durante a moagem por atrito. A alta energia de ativação mecanoquímica, combinada com a presença de ácido sulfúrico, levou à liberação de ferro metálico.

Os resultados também revelaram a presença de sulfato ferroso hidratado (18,4%) no duplete 1 (Ferrow; Sjöberg, 2005; Huffman; Huggins, 1978), sugerindo conforme já mencionado adsorção de sulfato na superfície do material (Lv *et al.*, 2024). Apoiando essa hipótese, a concentração de sulfato diminuiu significativamente ao longo do tempo, particularmente no experimento com esferas de 1,6 mm e O₂ concentrado em 4 h (Figura 34), enquanto o sulfato ferroso hidratado persistiu no material residual.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer a 300 K para o concentrado residual da corrida experimental R5. Esses dados permitem quantificar as frações relativas de ferro metálico, sulfato ferroso hidratado e pirita remanescente, fornecendo evidências adicionais ao processo de oxidação da pirita.

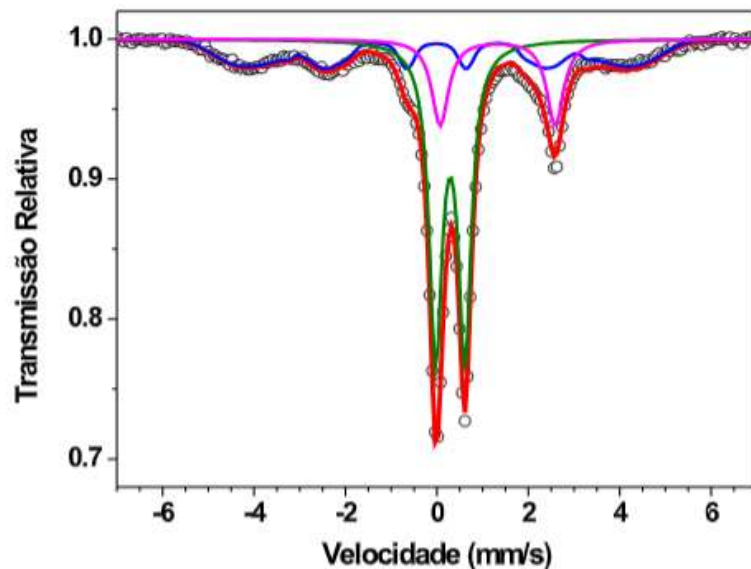
Tabela 16 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita da corrida experimental R5.

Subespectro	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Área (%)	Fase	Bhf (T)
Distribuição (azul)	0,30	0,00	0,03	30,6	Fe ⁰	25,5
Dubleto 1 (rosa)	0,44	1,33	2,52	18,4	FeSO ₄ .nH ₂ O (n=1,2,4 ou 7)	-
Dubleto 2 (verde)	0,34	0,29	0,64	51,0	FeS ₂	-

Onde Γ = Largura de Linha, δ = Deslocamento Isomérico e QS = Desdobramento Quadrupolar e Bhf (Tesla) = campo magnético hiperfino.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 27 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 8 h em processo de moagem com O₂ (88%) e esferas de 3 mm (R5).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A detecção de ferro metálico (Fe⁰) como produto secundário do desgaste das esferas de aço inoxidável (30,6% da área espectral) confirma que o material de moagem tem influência direta na composição final do resíduo, reforçando a necessidade de otimização das condições operacionais para aplicações que exigem alta pureza. Por outro lado, a presença de sulfato ferroso hidratado adsorvido no resíduo sólido (18,4%), demonstra a necessidade de etapas de reciclo do material residual, possibilitando otimizar os rendimentos. Estudos de Paneva *et al.* (2007)

apontaram que, no decorrer do tratamento mecanoquímico, a superfície da pirita foi completamente coberta por sulfatos. Além disso, esses achados destacam a complexidade das reações envolvidas na oxidação mecanoquímica da pirita, especialmente sob atmosfera oxidante e em meio ácido, contribuindo para o avanço do conhecimento sobre os mecanismos de conversão assistida por cisalhamento.

Os resultados da Espectroscopia Mössbauer (EM) indicaram que o uso de esferas de 3 mm por 8 horas promoveu uma conversão mais eficiente da pirita em comparação com a moagem por 3 horas utilizando esferas de 6 mm. No experimento com 3 mm e 8 h, a fração da fase correspondente à pirita diminuiu de 88% para 51%, enquanto com 6 mm e 3 h, essa redução foi de 88% para 72,8%. Esses dados evidenciam que, além do diâmetro das esferas, o tempo de moagem tem papel relevante na intensificação da reação, favorecendo a conversão da FeS_2 em produtos sulfurados solúveis.

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer (EM) após moagem por 8 h sem injeção de ar e esferas de 3 mm (R6).

A análise Mössbauer da amostra residual da corrida experimental R6 revela a presença de três espécies distintas de ferro. A Tabela 17 apresenta os parâmetros hiperfinos que caracterizam cada fase identificada.

Tabela 17 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer a 300K do concentrado de pirita da corrida experimental (R6).

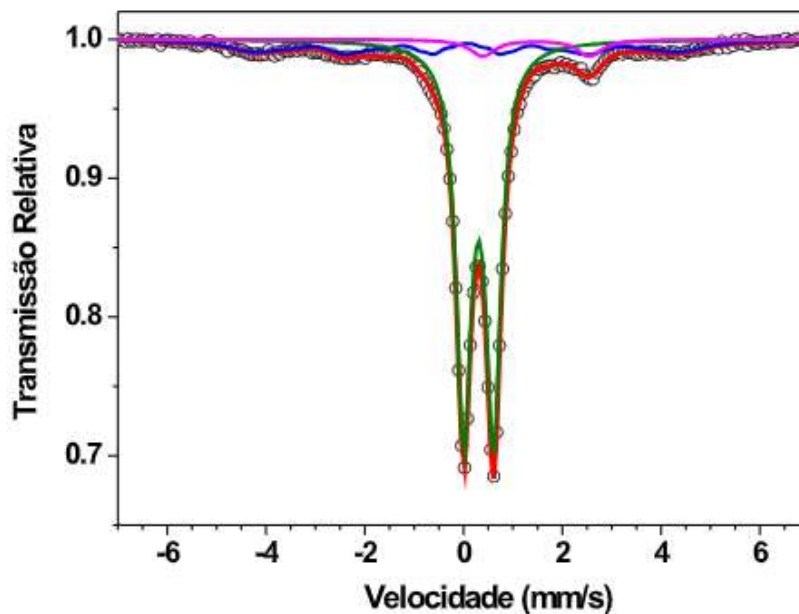
Subespectro	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)	Fase
Distribuição (azul)	0,30	0,07	0,01	24	19,4	Fe^0
Dubleto 1 (rosa)	0,61	1,47	2,16	-	5,5	$\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=1,2,4 ou 7)
Dubleto 2 (verde)	0,36	0,31	0,61	-	75,1	FeS_2

Onde Γ = Largura de Linha, δ = Deslocamento Isomérico e QS = Desdobramento Quadrupolar e Bhf (Tesla) = campo magnético hiperfino.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os subespectros revelam as transformações ocorridas durante a moagem assistida por cisalhamento mecânico em meio ácido. A principal fase identificada foi a pirita residual (FeS_2), representando 75,1% da área espectral, o que indica uma conversão incompleta da pirita, possivelmente devido à ausência de atmosfera oxidante no experimento, mesmo com adição de 37 g de ácido sulfúrico.

Figura 28 - Espectro Mössbauer do concentrado de pirita após 8 h em processo de moagem sem ar e esferas de 3 mm (R6).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Moses e Herman (1991), demonstraram que a oxidação da pirita ocorre mais rapidamente quando Fe^{3+} e O_2 estão presentes simultaneamente do que quando atuam isoladamente, sugerindo um papel sinérgico na transferência de elétrons da superfície mineral. Esse comportamento também é corroborado pelos estudos de Rimstidt e Vaughan (2003), que associam a oxidação superficial à disponibilidade de sítios ativos, reforçando a relevância do oxigênio molecular para o avanço da reação, mesmo em processos mecanicamente assistidos.

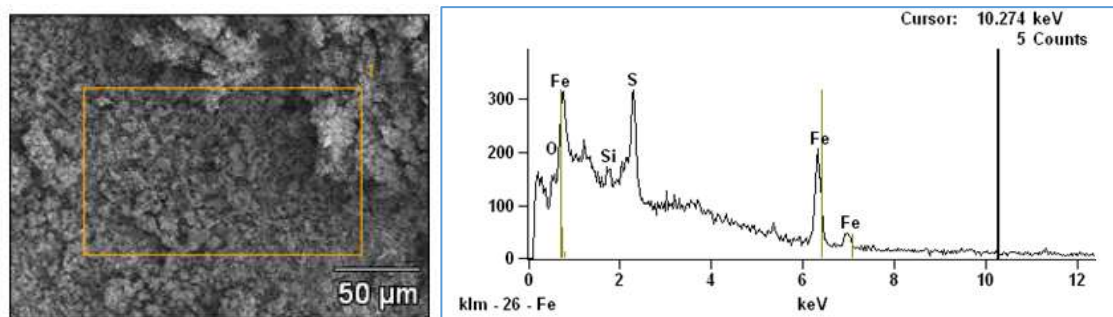
A presença de 5,5% de sulfato ferroso hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), embora em baixa proporção, confirma a adsorção do produto de interesse no material residual. Podendo este ser oriundo também da solubilização de sulfatos já presentes no material de partida conforme foi demonstrado na análise de EM do concentrado pirítico (Tabela 11).

A detecção de 19,4% de ferro metálico (Fe^0), identificado pela distribuição magnética com campo hiperfino de 24 T, é atribuída ao desgaste das esferas de aço inoxidável 304 durante o processo de moagem, evidenciando um fenômeno de tribocorrosão acentuado em meio ácido. Assim, os dados da Espectroscopia Mössbauer reforçam que a conversão da pirita depende não apenas da acidez do meio, e da presença de Fe^{3+} , mas também de variáveis combinadas como presença de oxidantes gasosos.

4.3.4 Análise de MEV-EDS

Na Figura 29 observa-se a micrografia eletrônica de varredura do pó de pirita após 3 h de moagem com esferas de 6 mm.

Figura 29 - Micrografia eletrônica de varredura do pó de pirita após 3 h de moagem com esferas de 6 mm.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A moagem úmida com esferas de aço inox 304 promoveu uma significativa redução no tamanho das partículas de pirita ($< 50 \mu\text{m}$), com formação de aglomerados homogêneos sem fraturamento evidente. Estudos como de Eymery e Ylli (2000) empregaram 60 horas de moagem, e reportaram tamanhos de partícula da pirita na faixa de 4 a $40 \mu\text{m}$. Em contraste, as imagens de MEV obtidas neste trabalho revelam partículas nitidamente menores, indicando uma fragmentação mais eficiente sob as condições experimentais adotadas.

A análise por EDS revelou um excesso de ferro (60,47% em peso) em relação à estequiometria do FeS_2 , além da presença de silício (6,99%), compatível com liberação de quartzo finamente moído e um excesso de ferro proveniente do desgaste

das esferas. A detecção de oxigênio sugere oxidação superficial da pirita durante o processo, possivelmente intensificada pelo meio de moagem com adição de oxigênio.

A imagem de micrografia obtida após a moagem do CP, acompanhada do espectro de EDS realizado em ponto específico, evidenciou a presença dos elementos ferro (Fe), enxofre (S), oxigênio (O) e silício (Si) como majoritários. Esses elementos são compatíveis com a composição da pirita (FeS_2), além de sugerirem a presença de sílica (possivelmente na forma de quartzo) e produtos de oxidação do ferro.

Embora os dados de FRX e DRX tenham sido obtidos antes da moagem, a similaridade entre os elementos detectados por EDS e as fases identificadas anteriormente (Tabela 7 e Figura 19) reforça a conclusão de que a pirita permanece como fase predominante no material, mesmo após o processo de moagem. A concordância entre as diferentes técnicas analíticas empregadas sustenta a confiabilidade da caracterização mineralógica do concentrado.

4.3.5 Determinação do tamanho de partículas do CP

Para caracterizar a evolução da distribuição granulométrica durante o processo de moagem, realizou-se um teste preliminar sob condições controladas: utilizou-se esferas de aço inox de 6 mm, tempo total de 8 h e rotação de 700 rpm. Os resultados das distribuições de tamanho de partícula, obtidas por difração a laser, estão detalhados nas Tabelas 18, 19 e 20.

Tabela 18 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 1 h com esferas de 6 mm.

Diâmetro das partículas	Valor (μm)
D ₁₀ (10% das partículas \leq)	0,87
D ₅₀ (50% das partículas \leq)	5,22
D ₉₀ (90% das partículas \leq)	19,4
Diâmetro médio	7,94

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tabela 19 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 5 h com esferas de 6 mm.

Diâmetro das partículas	Valor (μm)
D ₁₀ (10% das partículas \leq)	2,78
D ₅₀ (50% das partículas \leq)	26,73
D ₉₀ (90% das partículas \leq)	56,42
Diâmetro médio	28,15

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra de concentrado de pirita após moagem por 8 h com esferas de 6 mm.

Diâmetro das partículas	Valor (μm)
D ₁₀ (10% das partículas \leq)	7,67
D ₅₀ (50% das partículas \leq)	42,97
D ₉₀ (90% das partículas \leq)	79,50
Diâmetro médio	43,53

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As amostras cominuídas passaram a apresentar características magnéticas, conforme evidenciado pela análise de EM. Observou-se também que o pó resultante da moagem apresentou granulometria extremamente fina, o que dificultou o processo de decantação e separação do sobrenadante. O aumento aparente no tamanho de partícula, apresentado nas Tabelas 18, 19 e 20, mesmo com o prolongamento do tempo de moagem, é atribuído à aglomeração das partículas finas. Para corrigir esse efeito, foi adotado, no planejamento experimental, um procedimento de dispersão adicional por ultrassom antes da análise por difração a laser.

4.3.6 Área superficial e volume de poros

A área superficial específica das partículas foi determinada pelo método de BET, juntamente com o volume de poros, cujos resultados são apresentados na Tabela 21. Os valores obtidos evidenciam um aumento de ~40% na área superficial (de 4,820 m²/g para 6,720 m²/g), e de ~30% no volume de poros (de 0,02603 cm³/g para 0,03417 cm³/g), após 8 h de moagem com esferas de 3 mm. Esse incremento confirma a eficiência do processo de moagem em promover a fragmentação das partículas e o desenvolvimento de características superficiais que favorecem reações

subsequentes, como a oxidação da pirita, uma vez que partículas menores possuem maior área superficial específica e, portanto, maior reatividade (Xu *et al.*, 2021).

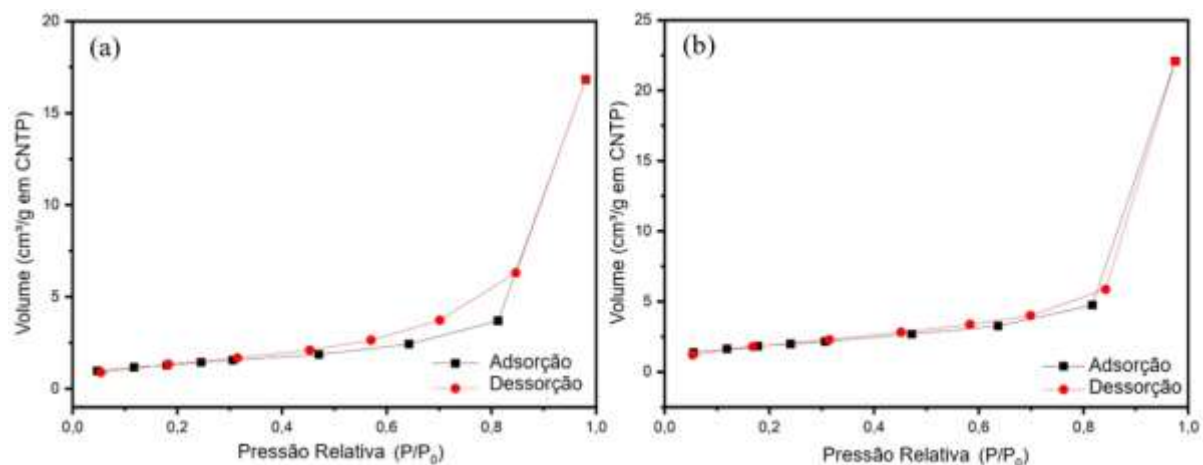
Tabela 21 - Características de área superficial e volume de poros de amostras do CP antes da moagem (CP1) e da amostra cominuída por 8 h (CP2) com esferas de 3 mm de aço inox.

Amostra	Área Superficial BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
CP1	4,820	0,02603
CP2	6,720	0,03417

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 30. Para o CP1 (concentrado pirítico antes da moagem), observa-se uma isoterma do tipo IV com histerese H3, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais mesoporosos com poros em forma de fenda (Guo *et al.*, 2024; Thommes *et al.*, 2015). Esse comportamento indica uma estrutura com mesoporos interparticulares típicos de materiais minerais não processados mecanicamente.

Figura 30 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio em (a) CP1 e (b) CP2 por 8 h com esferas de 3 mm de aço inox.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Após o processo de moagem (CP2), no entanto, observa-se uma transição para uma isoterma do tipo II, que é típica de materiais não porosos ou macroporosos,

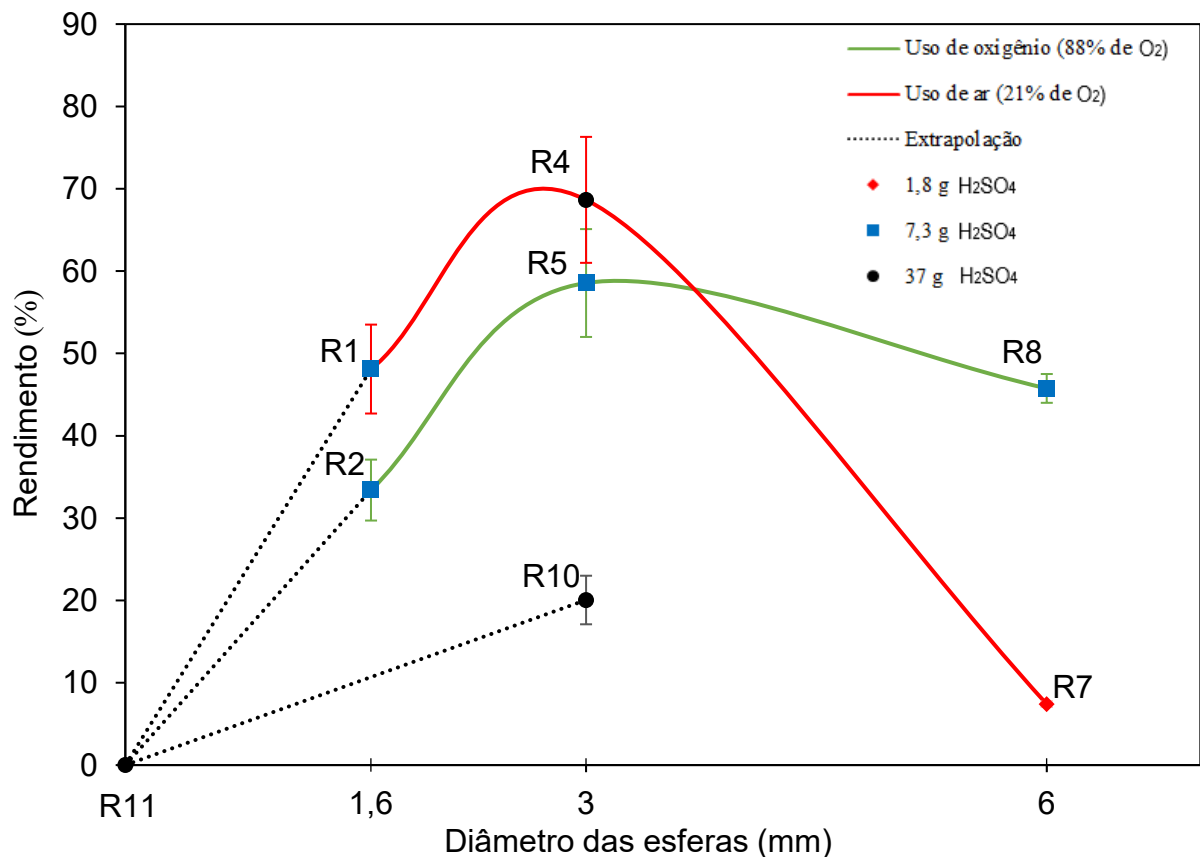
sugerindo que o tratamento mecânico por moagem afetou substancialmente a estrutura porosa do material. Essa mudança pode ser atribuída a diversos fatores, como o colapso parcial da estrutura porosa original, a obstrução dos poros por fragmentos muito finos, ou ainda a formação de novas superfícies devido à ocorrência de fraturas durante a cominuição. Além disso, o aumento da área superficial mesmo com esse tipo de isoterma pode estar relacionado ao preenchimento predominante por monocamadas de nitrogênio em superfícies externas (Mangi *et al.*, 2022).

Esse comportamento indica que o processo mecanoquímico induz modificações na estrutura do sólido, afetando sua porosidade e acessibilidade superficial. Isso tem implicações importantes para o desempenho do material em processos reacionais, como a oxidação controlada da pirita para produção de sulfato ferroso, uma vez que áreas de maior energia superficial tendem a ter maior suscetibilidade à interação com agentes oxidantes.

4.4 RENDIMENTO EM MASSA DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO OBTIDOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

As massas de sulfato ferroso monohidratado e heptaidratado previamente presentes nas amostras foram quantificadas e descontadas do rendimento final, conforme demonstrado no apêndice. Para esse cálculo, foi considerado a conversão completa do sulfato ferroso monohidratado em heptaidratado. A Figura 31 apresenta os rendimentos médios finais das corridas experimentais R1, R2, R4, R5, R7, R8, R10 e R11, determinados a partir da Equação (14), em conjunto com as respectivas massas de ácido sulfúrico adicionadas. Esses experimentos foram conduzidos sob diferentes atmosferas de reação e tamanhos de elementos de moagem.

Figura 31 - Efeito da atmosfera e do diâmetro das esferas no rendimento da síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com diferentes massas de ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os parâmetros experimentais: concentração de ácido sulfúrico (1,8, 7,3 e 37 g), diâmetro das esferas (1,6, 3,0 e 6 mm) de moagem e tipo de atmosfera reacional (0, 21 e 88% de O₂), foram selecionados devido à sua relevância no processo de síntese e serão analisados nas seções subsequentes para determinar sua influência no rendimento e na qualidade do produto.

As corridas R3, R6 e R9 são discutidas separadamente, uma vez que apresentaram resultados que desviaram do comportamento esperado. Tal comportamento está associado a prováveis oxidações incompletas (Rimstidt; Vaughan, 2003), corroboradas pela coloração atípica dos produtos obtidos, sugerindo desvios na conversão desejada. A Tabela 22 apresenta os valores em massa de rendimento obtido e ácido sulfúrico utilizados.

Tabela 22 - Rendimento da síntese de FeSO₄·7H₂O nas corridas experimentais R3, R6 e R9 (sem injeção de ar).

Diâmetro das esferas	Corridas experimentais	Ácido sulfúrico adicionado	Rendimento* (%)
1,6 mm	R3	47 g	46,4 à 37,0
3,0 mm	R6	37 g	30,5 à 24,3
6,0 mm	R9	42 g	65,9 à 52,6

*Detalhamento dos valores apresentados no apêndice.

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Nas condições sem injeção de ar, observou-se que o rendimento da síntese de FeSO₄·7H₂O variou em função do diâmetro das esferas de moagem. Os resultados indicaram que o uso de esferas de 6 mm proporcionou o maior rendimento, com variação de 52,6% à 65,9%. Para esferas de 1,6 mm, os valores oscilaram entre 37% e 46,4%, enquanto para esferas de 3 mm os rendimentos foram inferiores, situando-se entre 24,3% e 30,5%. Uma análise dos fatores influenciadores é realizada nas seções subsequentes.

4.5 VARIÁVEIS OPERACIONAIS E INFLUÊNCIA SOBRE RENDIMENTO E QUALIDADE DO PRODUTO OBTIDO

4.5.1 Controle do pH e consumo de ácido

Durante os experimentos, foi monitorado o aumento progressivo do pH do meio reacional ao longo do tempo de moagem.

Este aumento do pH pode ser atribuído às reações consumidoras de ácido, como impurezas de carbonatos e aluminossilicatos presentes na amostra (Franklin, 2007). A análise de DRX do CP confirmou a presença de calcita, um mineral que neutraliza a acidez. Estudos de Sun *et al.* (2022) também relataram aumentos graduais de pH durante a oxidação da pirita, relacionados ao consumo de ácido pela dissolução da calcita, que não foi detectada após a reação, indicando sua dissolução completa.

Além disso, a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} consome acidez, pois o ferro perde elétrons enquanto o oxigênio (reduzido de zero para -2) os aceita, e os íons H^+ são consumidos para formar água, como mostrado na Equação (2). Singer e Stumm (1970) demonstraram que a formação de ácido sulfúrico inibe a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} em pH baixo. Assim, a adição contínua de ácido sulfúrico durante a síntese de sulfato ferroso é crítica para prevenir a precipitação de hidróxido férrico e neutralizar as reações consumidoras de ácido (Zeng *et al.*, 2013).

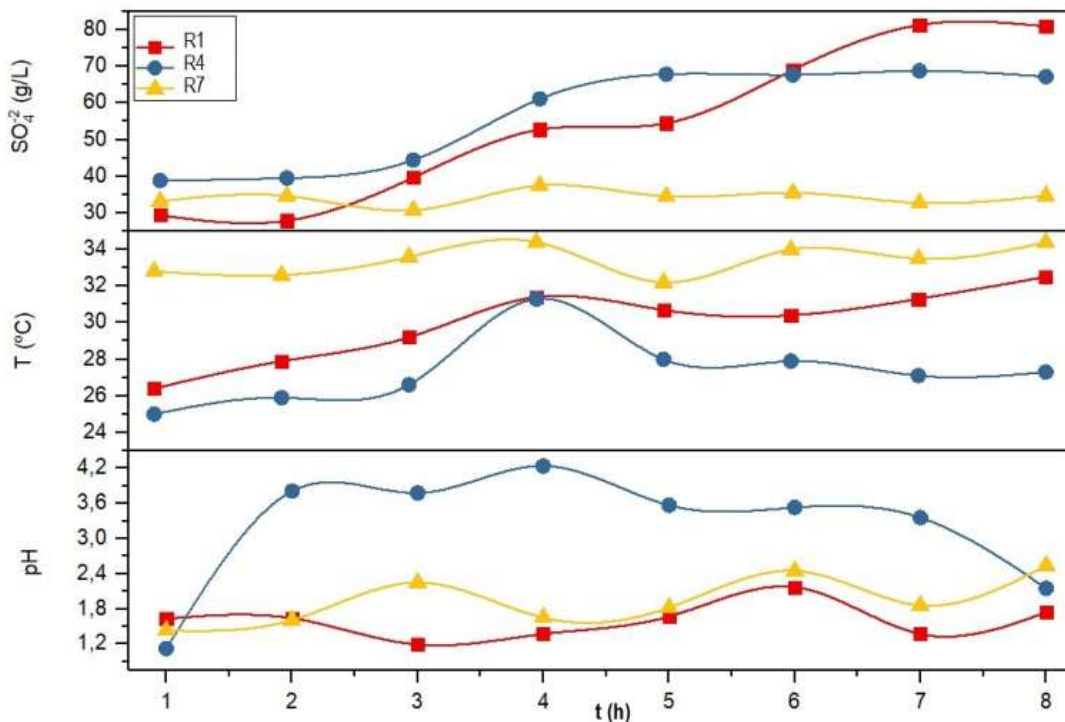
4.5.1.1 Influência do pH nas vias de oxidação do enxofre

O pH exerce uma influência crítica na formação de espécies intermediárias durante a oxidação do enxofre da pirita, envolvendo a transferência complexa de elétrons de S^{-1} (na pirita) para S^{+6} (no sulfato), um processo que requer 7 à 8 elétrons por átomo de enxofre, dependendo se o mineral é um mono ou dissulfeto. Esta transformação ocorre através de múltiplas etapas intermediárias devido às limitações na transferência de elétrons (Basolo; Pearson, 1967). Espécies intermediárias como tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), politionatos (SnO_6^{2-}) e sulfito (SO_3^{2-}) se formam dependendo do pH da solução (Brown; Jurinak, 1989; Descostes; Vitorge; Beaucaire, 2004). A limitação de oxigênio durante a oxidação de sulfetos pode promover a formação e liberação de enxofre elementar, devido à interrupção nas etapas finais de oxidação e à possível estabilização de partículas elementares de enxofre (Rimstidt; Vaughan, 2003).

O experimento com esferas de 3 mm e ar (R4) exibiu as maiores flutuações de pH, requerendo a maior adição de ácido sulfúrico (37 g) ao longo do tempo. Em

contraste, os testes com esferas de 1,6 mm e 6 mm (R1 e R7) mostraram oscilações menores, o que corroborou com uma menor adição de ácido sulfúrico ao longo do tempo, obtendo os resultados demonstrados na Figura 32.

Figura 32 - Concentração de sulfato (SO_4^{2-} (g/L), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R1, R4, R7), com injeção de ar.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Quando a quantidade de ácido é reduzida (corrida R7), o rendimento diminui de forma expressiva (Figura 31). Isso indica que a disponibilidade de prótons (H^+) pode limitar a oxidação da pirita, além de reduzir a contribuição do ferro metálico (Fe^0) liberado pelo desgaste das esferas. As corridas experimentais R1, R4 e R7 demonstraram que a massa de ácido adicionada determinou diretamente o rendimento final.

Nos testes com oxigênio enriquecido (88%) e esferas de aço inoxidável, a concentração de ácido sulfúrico foi mantida constante para isolar o efeito da redução do tamanho de partícula (controlado pelo diâmetro das esferas). Os resultados revelaram que, além da adição de ácido, múltiplos parâmetros governam a eficiência da oxidação da pirita.

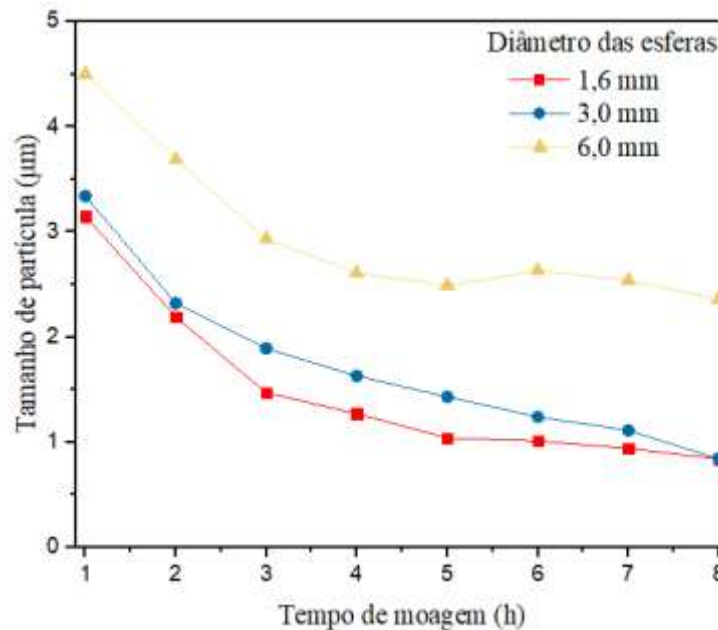
4.5.2 Efeito da redução de tamanho de partícula sobre o processo de oxidação

A Figura 33 mostra que, após 8 h de moagem, as esferas de 1,6 mm reduziram o diâmetro médio inicial das partículas (24,38 μm) para 0,84 μm (~96% de redução), igualando o desempenho das esferas de 3,0 mm. As esferas de 6,0 mm atingiram um tamanho final de 2,44 μm (~90% de redução). A diferença no tamanho final de partícula entre os meios de 1,6 mm e 3,0 mm foi pequena, sugerindo um equilíbrio entre:

- Energia de impacto (maior para esferas maiores);
- Frequência de colisões (maior para esferas menores);

Esse comportamento está de acordo com a teoria da mecanoquímica: enquanto meios de moagem maiores transferem mais energia por impacto, os menores proporcionam mais pontos de contato e maior taxa de colisão, otimizando a eficiência da moagem (Guo *et al.*, 2021; Matsanga; Nheta; Chimwani, 2023).

Figura 33 - Tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem e do diâmetro das esferas de aço inox 304L.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A Figura 31 ilustra rendimentos mais elevados do processo quando se utilizou esferas de moagem de 3,0 mm (corridas R4 e R5). Isso indica que, além da redução do tamanho de partícula, essas esferas favorecem a reatividade por meio de fatores

como maior transferência de energia de impacto para o material (Xu *et al.*, 2021). Esses resultados reforçam o papel crítico da escolha do diâmetro das esferas de moagem, que deve equilibrar a energia e a frequência das colisões para maximizar a eficiência de fragmentação (Matsanga; Nheta; Chimwani, 2023). Esse efeito é particularmente relevante para reações ativadas mecanicamente (como a oxidação da pirita estudada), onde o calor por atrito acelera a cinética de transformação (Wiersma; Rimstidt, 1984).

4.5.3 Relação entre temperatura, moagem e rendimento no processo de oxidação da pirita

Embora a temperatura seja amplamente reconhecida por influenciar a oxidação da pirita, conforme descrito pela equação de Arrhenius (Wiersma; Rimstidt, 1984), este estudo focou na síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sem aquecimento externo, utilizando apenas a moagem de alta energia como fonte de energia. Essa abordagem elimina a necessidade de controle térmico adicional, reduzindo os custos do processo.

A oxidação da pirita não segue uma relação simples de Arrhenius (Rimstidt; Vaughan, 2003), pois as energias de ativação variam dependendo do parâmetro medido (liberação de prótons, sulfato ou dissolução de ferro) (Schoonen *et al.*, 2000). Diferenças de energia de até 40 kJ/mol sugerem que os mecanismos de oxidação do enxofre e do ferro atuam independentemente. Além disso, a relação entre taxa de reação e pH difere entre os parâmetros, refletindo vias distintas para cada componente (Schoonen *et al.*, 2000). Embora a temperatura afete a oxidação da pirita, seu efeito depende dos mecanismos de reação dominantes.

4.5.3.1 Temperatura como fator secundário

A Figura 32 mostra que a temperatura não se correlacionou diretamente com a concentração de sulfato ao longo da ativação mecanoquímica, variando em função do tamanho das esferas e das condições experimentais:

- Esferas de 1,6 mm: Observou-se correlação positiva entre o aumento de temperatura ($27,2^\circ\text{C} \rightarrow 32,5^\circ\text{C}$) e a concentração de sulfato.

- Esferas de 3,0 mm: A concentração de sulfato aumentou apesar da queda de temperatura ($31^{\circ}\text{C} \rightarrow 28^{\circ}\text{C}$ de 4 h para 5 h), indicando que outros fatores além da temperatura passaram a controlar a cinética da reação.

Esse comportamento pode ser explicado por estudos que demonstram que, em temperaturas acima de 30°C , a taxa de oxidação da pirita torna-se menos dependente da temperatura e mais sensível à área superficial disponível para a reação (Nicholson; Gillham; Reardon, 1988). Assim, em sistemas com ativação mecanoquímica ou atrito intenso, como nos testes com esferas de 3,0 mm, estratégias que aumentam a área de contato reativa, podem ser mais eficazes na promoção da oxidação do que tentativas de elevação térmica adicional.

- Esferas de 6,0 mm: Baixos rendimentos de sulfato persistiram mesmo a $32,8^{\circ}\text{C}$ – $34,4^{\circ}\text{C}$, corroborando a hipótese de área superficial reativa limitada e restrições difusionais (Verron *et al.*, 2019).

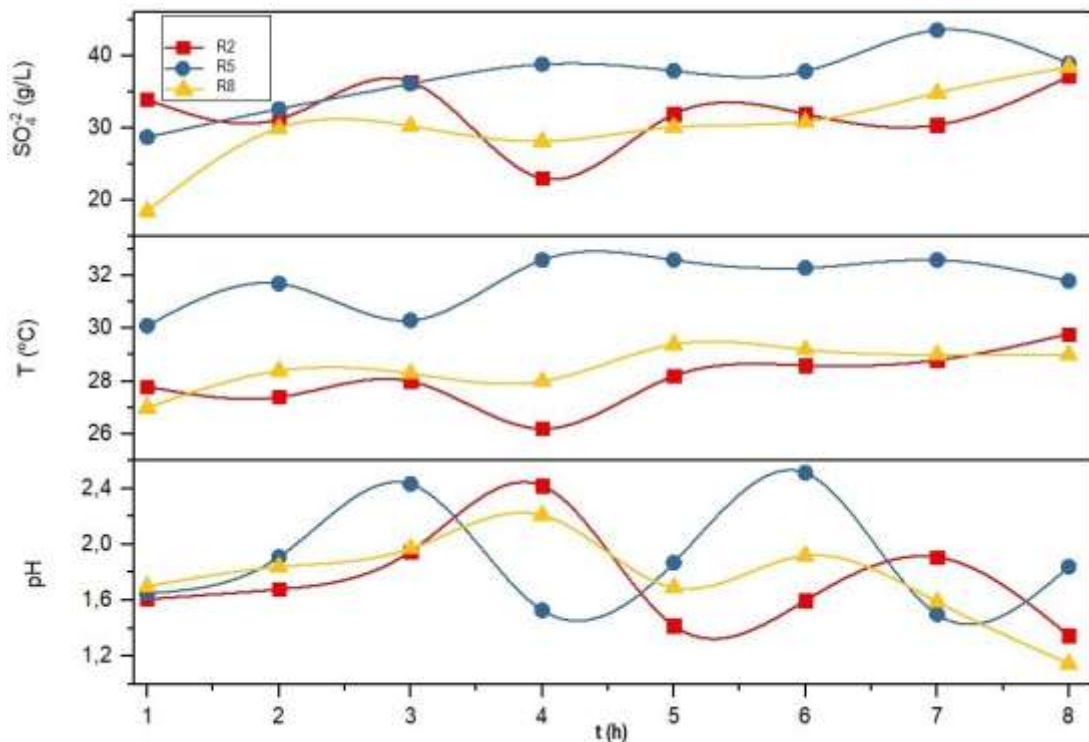
Segundo Holmes e Crundwell (2000), a cinética de oxidação da pirita, em condições onde o oxigênio está presente em excesso, tende a ser controlada por processos na interface mineral-solução, como a difusão e reações superficiais, especialmente em temperaturas elevadas. Nesse cenário, o aumento da temperatura não exerce um efeito relevante sobre a taxa global de oxidação, uma vez que a disponibilidade de oxigênio não constitui uma limitação para o processo.

Esses resultados indicam que, embora a temperatura acelere a oxidação da pirita (Wiersma; Rimstidt, 1984), seu efeito é limitado pela área superficial e pela eficiência do transporte de reagentes (ex.: difusão de oxigênio dissolvido) (Bouffard; Rivera-Vasquez; Dixon, 2006).

Considerando que a solubilidade do oxigênio diminui com o aumento da temperatura, o uso de O_2 enriquecido (88%) e injeção de ar assegurou que a disponibilidade desse reagente não fosse limitante, mesmo em condições de autoaquecimento pelo atrito. Além disso, uma vez que a oxidação da pirita acima de 30°C é primariamente controlada pela área superficial e não pela energia térmica (Nicholson; Gillham; Reardon, 1988), estratégias que privilegiem a geração mecânica de superfície reativa, como a redução do diâmetro das esferas, mostraram-se mais eficazes do que o controle ativo da temperatura. Isso reforça a viabilidade de processos mecanoquímicos autossustentáveis, onde o calor endógeno (gerado por atrito e reação) é suficiente para atingir rendimentos otimizados, sem custos adicionais com aquecimento externo.

A Figura 34 apresenta a evolução da concentração de sulfato, da temperatura e do pH ao longo do tempo de moagem das corridas R2, R5 e R8, conduzidas com injeção de oxigênio concentrado (88%) e utilizando esferas de aço inoxidável de diferentes diâmetros (1,6 mm, 3,0 mm e 6,0 mm). Os dados demonstram como a combinação entre a intensidade de cisalhamento, o tipo de atmosfera reacional e o diâmetro dos meios de moagem influencia simultaneamente os parâmetros físico-químicos do meio reacional. As temperaturas iniciais, tempo zero, foram similares (~24 °C) entre os experimentos possibilitando condições térmicas comparáveis e permitindo avaliar com mais precisão o efeito de cada variável. A análise integrada desses parâmetros é essencial para compreender os mecanismos de oxidação da pirita assistida por moagem de alta energia, especialmente no que se refere ao controle de pH, à formação de sulfato e ao papel da energia dissipada como calor no sistema.

Figura 34 - Concentração de sulfato (SO_4^{2-} (g/L), temperatura T (°C) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R2, R5, R8) com injeção de oxigênio concentrado (88%).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A observação de que as corridas experimentais (R2, R5 e R8) iniciaram com temperaturas semelhantes (tempo zero, ~24 °C) fortalece a hipótese de que o

aumento de temperatura durante os ensaios decorre principalmente do calor liberado pela reação exotérmica de oxidação da pirita (Concer *et al.*, 2017; King; Perlmutter, 1977). Esse efeito térmico é potencializado pela dissipação de energia mecânica sob forma de calor, resultante do atrito e da elevada frequência de colisões entre as esferas de moagem e as partículas do material. Assim, a elevação térmica observada reflete a sinergia entre fenômenos químicos e mecânicos, característicos de sistemas mecanicamente ativados.

As esferas de 3,0 mm foram as que geraram maior aquecimento no sistema, devido ao equilíbrio entre a energia de impacto e a frequência de colisões. Embora as esferas de 6,0 mm possam produzir um aquecimento elevado por impacto, sua menor frequência de colisões reduz o aquecimento global. Por outro lado, as esferas de 1,6 mm, apesar da maior frequência de colisões, fornecem menos energia por impacto individual (Matsanga; Nheta; Chimwani, 2023; Olejnik, 2010).

Essa hipótese foi confirmada por experimentos-controle conduzidos com o moinho operando exclusivamente com água e meios de moagem, sob condições de isolamento térmico. Os resultados demonstraram que as esferas de 3,0 mm foram mais eficazes na geração de calor, produzindo a maior variação de temperatura na água com um ΔT de 32 °C, seguidos de um ΔT de 22 °C para esferas de 1,6 e 6,0 mm.

Esferas de tamanho intermediário (3 mm) resultaram em uma concentração de sulfato relativamente constante durante o experimento (R5, 88% O₂, Figura 34), com um valor médio de 36,8 g/L, indicando cinética de oxidação estabilizada ao longo do tempo. Esse comportamento está alinhado com o maior rendimento em massa de FeSO₄·7H₂O observado nesse caso (65,1%) e concentrações iguais de ácido sulfúrico adicionadas. Isso sugere um equilíbrio entre a área superficial disponível, o transporte de oxigênio na solução e a maior temperatura observada ao longo do tempo.

Assim, a moagem de alta energia desempenha um papel crucial na ativação mecanoquímica da pirita, promovendo a redução do tamanho das partículas e o aumento da área superficial específica. Essas mudanças estruturais aumentam a reatividade do material, facilitando a interação com agentes oxidantes e acelerando a conversão de FeS₂ em FeSO₄·7H₂O (Baláž, 2008; Suryanarayana, 2001). Além disso, a moagem promove o contato íntimo entre os reagentes e melhora a difusão das espécies químicas, tornando o processo mais eficiente tanto do ponto de vista cinético quanto termodinâmico (Baláž, 2008).

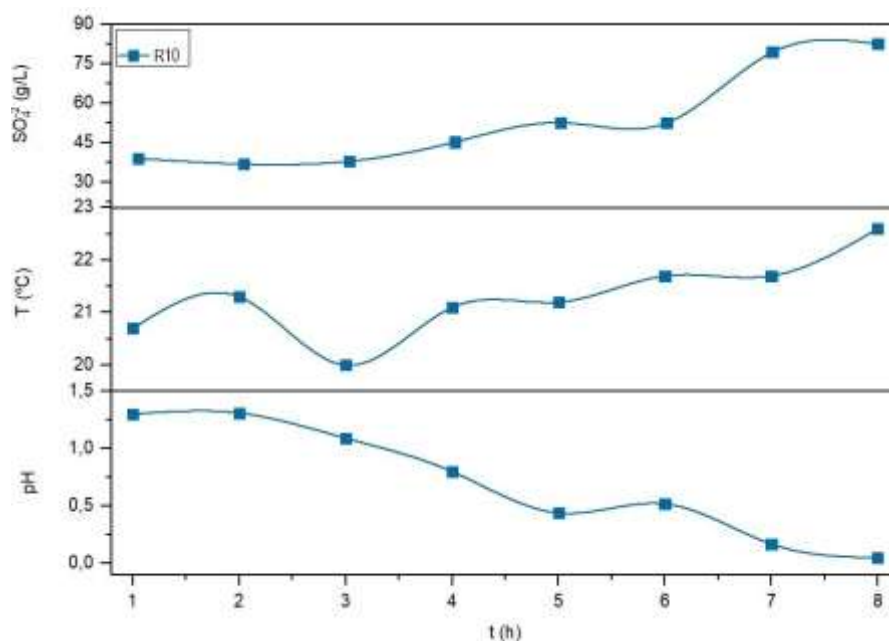
Esses achados redefinem o papel da temperatura no processamento da pirita, demonstrando que a ativação mecanoquímica pode promover rendimentos de oxidação, dissociados de um processo dependente de aquecimento externo, sendo uma contribuição importante dessa pesquisa para um processo de valorização de resíduos mais sustentável.

4.5.4 Ativação mecanoquímica com esferas de alumina

O concentrado de pirita foi processado por moagem de alta energia com esferas de alta alumina, o que resultou em uma perda de massa de aproximadamente 18 g das esferas, atribuída ao desgaste promovido pelas condições altamente ácidas do meio reacional (pH entre 1,16 e 0,05, conforme mostrado na Figura 35). Para assegurar condições similares às da corrida R4 (que apresentou o melhor rendimento da síntese) foram adicionados 37 g de ácido sulfúrico durante o experimento.

A Figura 35 apresenta o perfil de variação da concentração de sulfato, da temperatura e do pH ao longo do tempo, permitindo uma análise comparativa dos efeitos da moagem com esferas de alumina sob atmosfera de ar.

Figura 35 - Concentração de sulfato (SO_4^{2-} (g/L), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de alumina de 3,0 mm (corrida R10) com injeção de ar.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Apesar da redução do tamanho de partícula alcançada por meio da moagem, o rendimento médio foi de apenas 20% (Figura 31). Esse resultado contrasta com os valores obtidos na moagem com esferas de aço inoxidável, as quais promovem um efeito galvânico, conforme relatado por Zhang *et al.* (2020) e Huang e Grano (2005), favorecendo a oxidação da pirita e a consequente formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, resultando em conversões superiores.

A maioria dos sulfetos apresenta propriedades semicondutoras. Durante a moagem, a condutividade elétrica desses minerais intensifica as interações entre o minério e o meio de moagem metálico, formando pares galvânicos em que o meio de moagem atua como ânodo e a pirita como cátodo (Zhang *et al.*, 2020). Esse fenômeno induz a liberação de íons ferrosos no meio, os quais frequentemente precipitam como oxihidróxidos de ferro na superfície das partículas (Azizi *et al.*, 2013; Huang; Grano, 2005).

Segundo Huang e Grano (2005), o uso de esferas de aço inoxidável como meio de moagem aumenta as taxas de oxidação da pirita, evidenciado pela redução da flotabilidade do mineral e formação de hidróxidos de ferro. Esse efeito é atribuído às interações galvânicas entre o meio de moagem e a pirita, nas quais os íons metálicos liberados pelo aço inox catalisam reações de oxidação, aumentando a disponibilidade de oxigênio e a reatividade da pirita. Além disso, o oxigênio amplifica a corrente galvânica, alterando a dinâmica de flotabilidade mineral e influenciando a disponibilidade de espécies oxidantes de ferro (Huang; Grano, 2005; Zhang *et al.*, 2020).

Assim, embora a redução do tamanho de partícula seja um fator relevante no processo, os resultados indicam que o uso de esferas de aço inoxidável foi mais eficaz na síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Isso é atribuído aos efeitos combinados de (i) liberação de ferro metálico, (ii) formação de pares galvânicos e (iii) aumento do transporte eletrônico (Huang; Grano, 2005; Xu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2020).

Esses achados demonstram que a ativação mecanoquímica, isoladamente, não é suficiente para acelerar a formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ressaltando o papel crítico da escolha do meio de moagem na otimização do processo.

4.5.5 Influência da atmosfera na oxidação da pirita e formação de sulfato ferroso heptaidratado

Este estudo comparou as condições de aeração com ar atmosférico (21% de O₂) e oxigênio concentrado (88% de O₂). Contrariando a expectativa de que uma maior concentração de oxigênio favoreceria a conversão da pirita, os resultados apresentados na Figura 31 mostram que o maior rendimento foi obtido com ar atmosférico em vez de oxigênio concentrado. Este resultado pode ser observado na corrida experimental R1 que recebeu a mesma quantidade em massa de ácido sulfúrico adicionado, quando comparada com a corrida experimental R2.

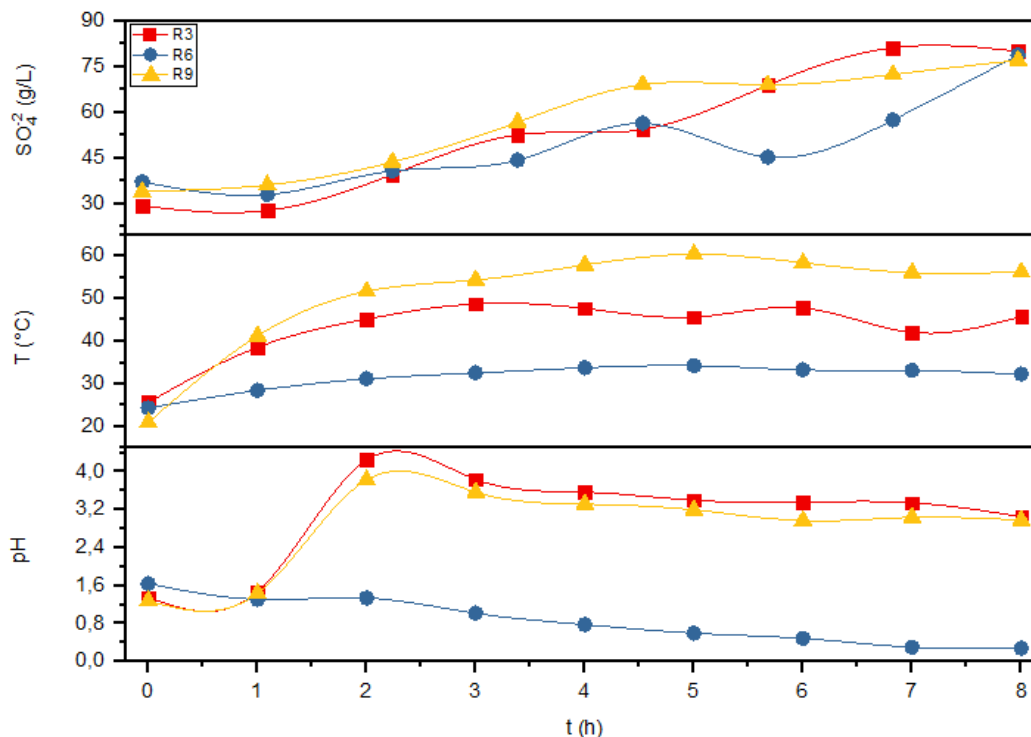
Supõe-se que, sob atmosferas com alta concentração de oxigênio, a taxa acelerada de oxidação da pirita possa favorecer a formação de camadas passivantes compostas por produtos intermediários, como sulfatos complexos e oxihidróxidos de ferro (Berta *et al.*, 2016; Percak-Dennett *et al.*, 2017). Essas camadas poderiam revestir a superfície da pirita, dificultando a conversão completa em sulfato ferroso e reduzindo o rendimento final, quando comparado à injeção de ar atmosférico.

Entretanto, neste estudo, o intenso cisalhamento mecânico no moinho de alta energia pode ter promovido a remoção parcial dessas camadas passivantes, expondo novas superfícies reativas de pirita e mantendo o avanço da conversão.

Dessa forma, os resultados sugerem que o simples aumento na concentração de oxigênio não necessariamente melhora o rendimento da conversão da pirita e pode, na verdade, criar condições desfavoráveis à progressão da reação. Esses achados destacam a importância de considerar não apenas a disponibilidade de oxigênio, mas também o tamanho das partículas, a formação de produtos intermediários, os mecanismos de transporte de carga e a geração de calor no sistema. Essa combinação de fatores possibilita uma conversão sem a necessidade de atmosferas modificadas, sendo energeticamente mais favorável, o que representa uma vantagem técnica e econômica para processos em escala industrial.

A Figura 36 apresenta a evolução das concentrações de sulfato, temperatura e pH ao longo do tempo de moagem para os diferentes tamanhos de esferas utilizados nessas condições.

Figura 36 - Concentração de sulfato (SO_4^{2-} (g/L), temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e pH em função do tempo de moagem utilizando esferas de aço de 1,6, 3,0 e 6,0 mm (corridas R3, R6, R9) sem injeção de ar.



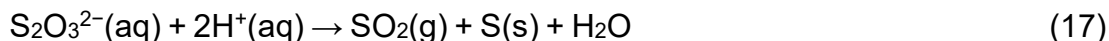
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com o objetivo de avaliar a eficácia do sulfato férrico como agente oxidante isolado, as corridas experimentais R3, R6 e R9 foram conduzidas em moinho de alta energia sem injeção de ar ou oxigênio. Essa abordagem buscou isolar o efeito da ausência de oxigênio na conversão da pirita em sulfato ferroso heptahidratado, permitindo verificar se a presença exclusiva de Fe^{3+} no meio seria suficiente para promover a oxidação da pirita com rendimento satisfatório.

Nos experimentos conduzidos sem a injeção de ar ou oxigênio (R3, R6 e R9), embora algumas corridas tenham apresentado rendimentos aparentes similares aos obtidos com atmosfera oxidante (Tabela 22), a conversão efetiva de FeS_2 em $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi considerada insatisfatória.

A análise das curvas de pH revelou uma elevação expressiva a partir da segunda hora de moagem nas corridas com esferas de 1,6 mm e 6,0 mm, comportamento atribuído ao consumo de íons H^+ durante a decomposição de tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Estes são estáveis apenas em soluções neutras ou alcalinas, mas não em soluções ácidas, devido à decomposição em sulfito e enxofre, e o sulfito

sendo posteriormente degradado a dióxido de enxofre conforme a Equação (17), como demonstrado por Descostes, Vitorge e Beaucaire (2004).



A formação de cristais amarelados (S^0) nas amostras do sulfato ferroso obtido corrobora esse mecanismo, indicando que intermediários de enxofre gerados na oxidação parcial da pirita consomem prótons durante sua decomposição, explicando a variação de pH observada.

Durante a realização dos experimentos de moagem, observou-se uma correlação entre a liberação de gás SO_2 e o aumento do pH do meio reacional. Nas corridas R3 e R9, episódios de vazamento de gás, formação de espuma e odor característico foram frequentemente acompanhados por elevação do pH da solução.

Em contraste, a corrida R6 apresentou um comportamento distinto: ao longo das 8 h de moagem, não foram detectados odor nem formação de espuma, e o pH manteve-se persistentemente baixo ao longo de todo o processo, sugerindo uma conversão limitada da pirita, com consumo reduzido de íons H^+ e possível acúmulo de ácido sulfúrico residual. Essa condição, além de comprometer a precipitação do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, também dificultou a secagem do produto final, como observado experimentalmente.

A hipótese da baixa eficiência da corrida R6 é reforçada pelos dados experimentais (pH estável) e resultados da Espectroscopia Mössbauer (Tabelas 11 e 17), que indicaram uma conversão pouco expressiva da pirita: a área relativa de FeS_2 passou de 88% na amostra inicial para 75,1% após o experimento, o que sinaliza baixa reatividade da fase mineral. Esses resultados corroboram os achados de Moses e Herman (1991), que observaram que a oxidação da pirita por Fe^{3+} , na ausência de O_2 , não resultou na formação de sulfato (SO_4^{2-}). No entanto, quando os autores introduziram oxigênio no sistema reacional, verificou-se a produção significativa de SO_4^{2-} , demonstrando que a presença de O_2 é essencial para a oxidação completa do enxofre.

Além disso, considerando a elevada acidez do meio e o desgaste das esferas de aço inoxidável, é plausível que parte significativa do sulfato ferroso formado nesse experimento tenha se originado da reação direta entre o ferro metálico liberado pelo

desgaste das esferas e o ácido sulfúrico presente. Esse resultado destaca a importância do controle da atmosfera reacional em sistemas mecanicamente ativadas, especialmente quando se busca a conversão seletiva de pirita.

Embora os valores de rendimento estejam na faixa de 24-65%, a natureza do sólido recuperado com alterações de coloração indica que as condições sem oxigênio molecular podem ter favorecido vias reacionais alternativas que culminam na formação de espécies intermediárias de enxofre.

Esses intermediários podem se decompor, resultando na liberação de enxofre elementar. Segundo Rimstidt e Vaughan (2003), essas espécies são etapas transitórias na oxidação completa da pirita até sulfato, e sua formação pode comprometer a seletividade e a pureza do produto desejado.

Ainda que a Espectroscopia FTIR (Figura 40) tenha indicado padrões compatíveis com o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ padrão, para as amostras R3 e R9 a técnica pode não ter sido sensível o suficiente para detectar enxofre elementar. Essa hipótese é corroborada pela coloração atípica dessas amostras, sugerindo que a formação de sulfato ferroso a partir da pirita foi limitada e possivelmente mascarada por produtos oriundos de reações intermediárias.

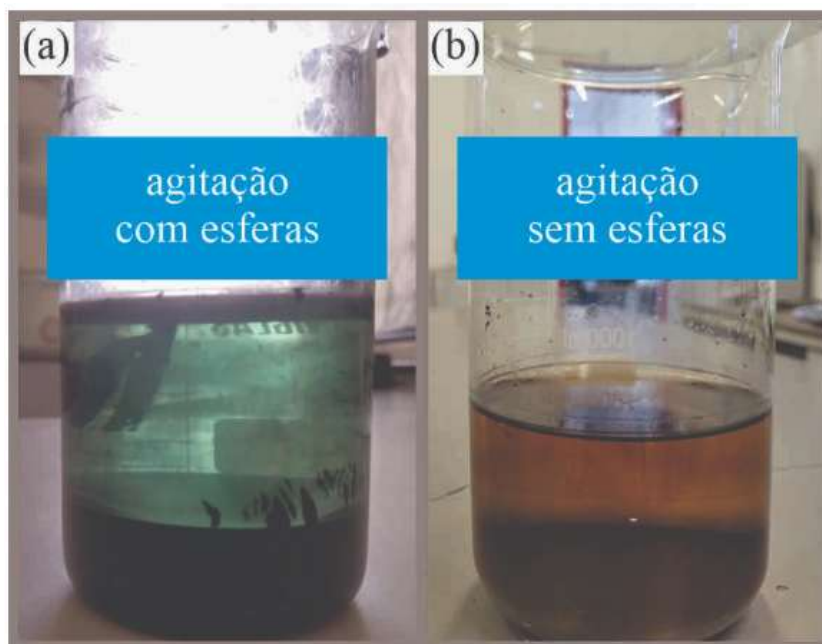
Dentre os ensaios, o experimento com esferas de 3,0 mm (R6) destacou-se por seu comportamento anômalo. Apesar de este diâmetro ter apresentado os melhores resultados sob atmosferas de ar e oxigênio (21% e 88%), o mesmo desempenho não foi reproduzido na ausência de atmosfera oxidante. A ausência de aumento de temperatura e os dados da espectroscopia Mössbauer sugerem uma reação pouco expressiva.

4.5.6 Moagem de alta energia do CP com injeção de ar e sem esferas

Na corrida experimental R11, o CP foi agitado em moinho atritor sob as mesmas condições experimentais do ensaio que obteve maior rendimento (R4), onde foram utilizadas esferas de aço inoxidável de 3 mm e atmosfera de ar, porém sem a presença de meios de moagem. A adição de ácido sulfúrico foi realizada nos mesmos intervalos de tempo utilizados na corrida R4. No entanto, ao final do experimento, não foi observada a coloração característica da solução de sulfato ferroso, como mostra a Figura 37, e os testes de precipitação do sal não obtiveram sucesso. Esses resultados demonstram que, mesmo com a adição de 37 g de ácido sulfúrico e sob atmosfera de

ar, a conversão da pirita em $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ não ocorreu na ausência de esferas de moagem.

Figura 37 - Imagens da suspensão decantada após 8 h de reação e moagem: (a) condição de referência com esferas de aço inoxidável 304 de 3,0 mm (R4), e (b) sem esferas, apenas rotação do impulsor (R11).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Esses resultados reforçam o papel fundamental da moagem de alta energia no processo, que não apenas promove a redução do tamanho das partículas (aumentando assim a área superficial reativa da pirita), mas também favorece interações eletroquímicas induzidas pelas esferas de aço. Os meios de moagem intensificam o contato entre os reagentes e promovem efeitos tanto mecanoquímicos quanto galvânicos (Huang; Grano, 2005; Zhang *et al.*, 2020), ambos essenciais para a oxidação da pirita e a formação do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

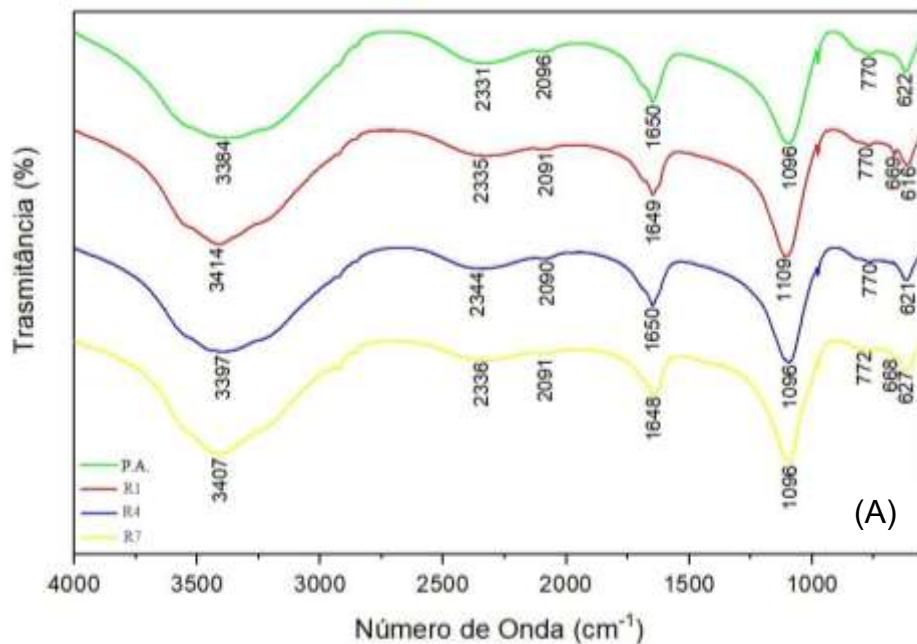
A síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a partir do CP em moinho atritor mostrou-se altamente sensível às variáveis operacionais, refletindo a complexidade do mecanismo reacional envolvido. Apesar disso, os rendimentos alcançados demonstram um potencial elevado, mesmo na ausência de controle de temperatura, indicando perspectivas promissoras para aplicações em escala industrial.

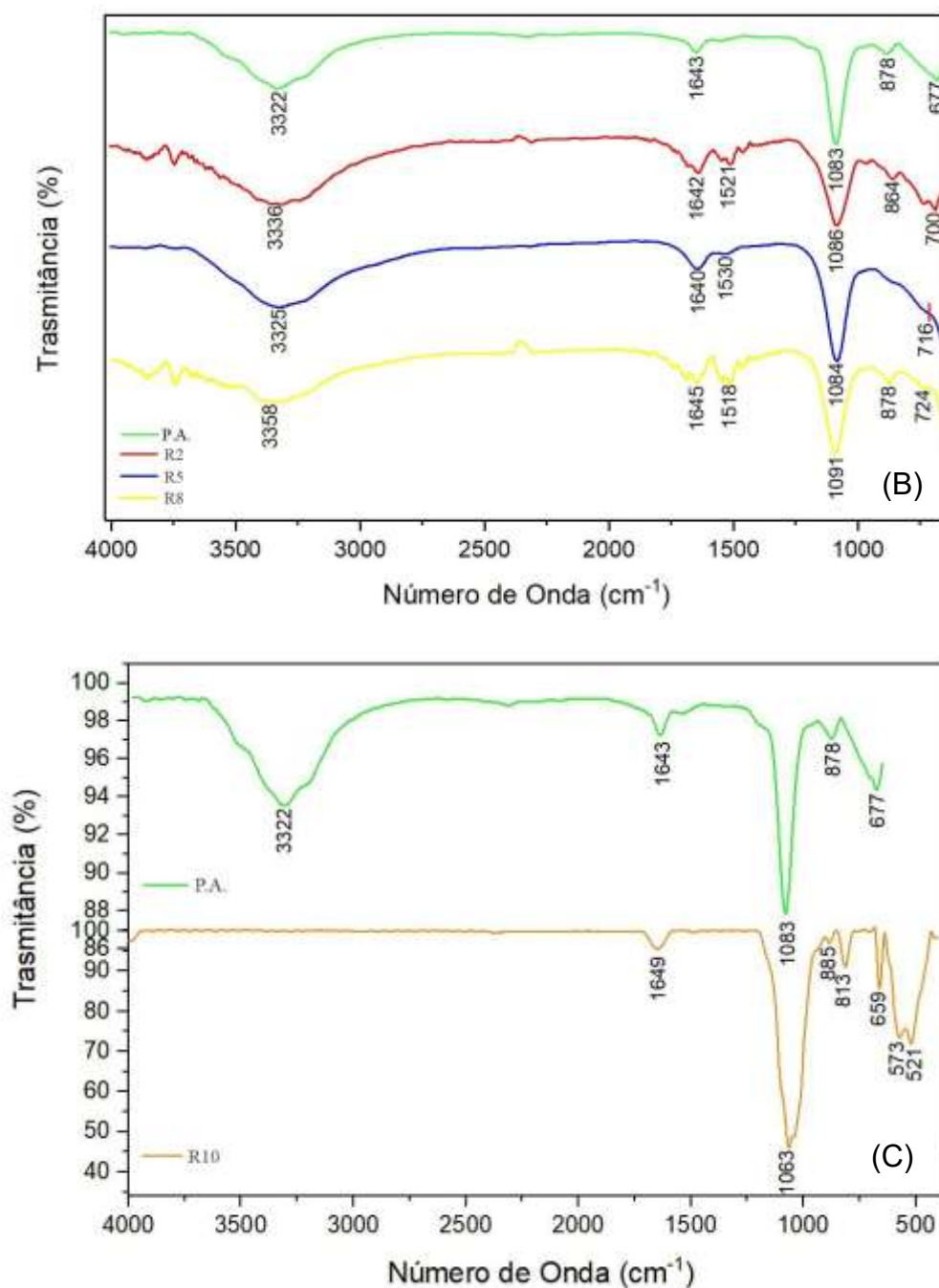
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO OBTIDOS APÓS CRISTALIZAÇÃO

4.6.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de fourier (FTIR) do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido

Os FTIR's dos sólidos cristalizados sintetizados no moinho de alta energia são apresentados nas Figuras 38 e 39, juntamente com uma amostra de referência comercial de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Figura 38 - Espectros FTIR dos sólidos cristalizados das corridas experimentais comparados com padrão analítico (P.A.): (A) R1, R4 e R7 (com injeção de ar); (B) R2, R5 e R8 (com oxigênio concentrado); (C) R10 (usando injeção de ar e meio de moagem com alumina).





Fonte: Elaborado pela autora (2025).

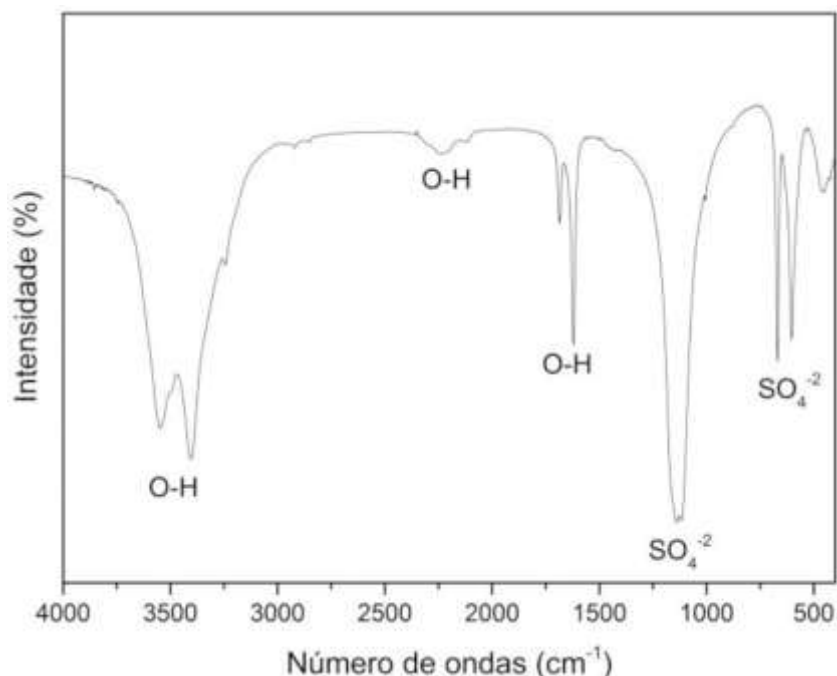
No $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a água de hidratação apresenta vibrações características. As vibrações de alongamento O-H aparecem como bandas largas e intensas entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (Dunn; Gong; Shi, 1992; Ursescu; Malutan; Ciovisa, 2009), causadas pelas interações das moléculas de água com o ambiente iônico do composto. Na Figura 38A, esta banda aparece em 3384 cm^{-1} no padrão analítico e varia entre $3397\text{-}3414\text{ cm}^{-1}$ nas amostras sintetizadas sob ar atmosférico. O pico em $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$

corresponde à deformação das moléculas de água (H-O-H) (Dunn; Gong; Shi, 1992; Ursescu; Malutan; Ciovisa, 2009), complementando as bandas de alongamento O-H.

A assinatura espectral do sulfato inclui picos fortes em 1040-1210 cm^{-1} (vibrações de alongamento assimétrico) e picos de média intensidade em 570-680 cm^{-1} . Geralmente, as absorções nas faixas de 900-1200 cm^{-1} e 500-700 cm^{-1} são típicas dos sulfatos de ferro (Dunn; Gong; Shi, 1992). Os produtos de reação das corridas experimentais (Tabela 5) foram analisados de forma diferente: as amostras enriquecidas com oxigênio (88%) por ATR (Figura 38B), enquanto as amostras com e sem injeção de ar utilizaram pastilhas de KBr (Figura 38A) e (Figura 40), resultando em diferenças espectrais em relação ao padrão analítico.

Picos na região de 2000-2350 cm^{-1} nas análises com pastilhas de KBr podem também originar-se do alongamento O-H conforme apresentado por Cipriano *et al.* (2021) onde na Figura 39 é possível observar os picos de água de hidratação e dos grupos sulfato semelhante ao $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Peterson (2008) também apresentou em sua pesquisa picos nessa região em uma amostra comercial de sulfato ferroso.

Figura 39 - Espectro FTIR de resíduo de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Fonte: Cipriano (2021).

Estas bandas podem ter sido suprimidas nas corridas R2, R5 e R8 devido à razão sinal-ruído inerentemente menor do ATR. Peterson (2008) constatou picos

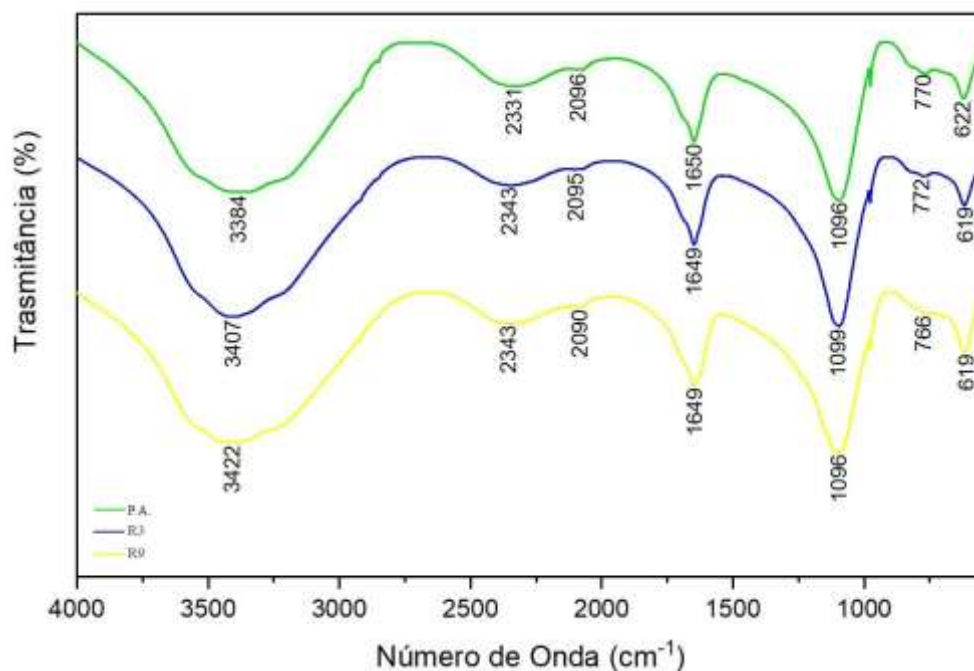
similares em análises de FeSO_4 padrão. Notavelmente, as amostras sintéticas apresentaram grande similaridade com o padrão analítico, confirmando a eficiência e reprodutibilidade da síntese.

Picos de menor intensidade nas amostras sintéticas apresentaram pequenos desvios, atribuíveis a perturbações de simetria, efeitos das moléculas de água ou coordenação metal-ânion. A amostra com esferas de 3,0 mm (R5) exibiu menos oscilações, sugerindo maior pureza em comparação com o padrão. Picos em $3743\text{-}3854\text{ cm}^{-1}$ (Figura 38B, R2 e R8) podem indicar água livre/adsorvida ou etanol residual da precipitação (Socrates, 2001). Em contraste, a água no sulfato heptahidratado normalmente mostra bandas mais largas e em frequências mais baixas devido às interações com a rede cristalina (Dunn; Gong; Shi, 1992; Liu *et al.*, 2013; Mweene; Khanal; Nambaje, 2021).

O espectro FTIR da amostra sintetizada com esferas de alumina (Figura 38C) revelou modificações estruturais em relação ao padrão. A ausência da banda O-H em $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (Dunn; Gong; Shi, 1992; Ursescu; Malutan; Ciovica, 2009) sugere menor hidratação (possivelmente $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou FeSO_4 anidro). O alongamento assimétrico do sulfato deslocou-se de 1083 cm^{-1} (padrão) para 1063 cm^{-1} , enquanto novas bandas em 885 cm^{-1} e 813 cm^{-1} podem indicar vibrações de deformação Al-O sobrepostas com pirita superficialmente oxidada (Jun-Cheng *et al.*, 2006). O pico em 521 cm^{-1} sugere a presença de impurezas de Al_2O_3 ou vibrações de rede do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Renuka; Shijina; Praveen, 2012). Estes resultados demonstram que o meio de alumina produziu produtos de menor pureza em comparação com esferas de aço inoxidável, destacando o impacto relevante do material de moagem no rendimento e qualidade do produto.

Os espectros de FTIR da Figura 40 indicam que as amostras de sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sintetizadas sem injeção de ar, utilizando moinho de alta energia com esferas de 1,6 mm e 6,0 mm, apresentaram elevada similaridade com o padrão analítico, preservando os grupos funcionais característicos do composto.

Figura 40 - Espectros FTIR dos sólidos cristalizados das corridas experimentais comparados com padrão analítico (P.A): R3 e R9 (sem injeção de ar).



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os picos associados à água de hidratação ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) e ao íon sulfato ($\sim 1096\text{ cm}^{-1}$) (Dunn; Gong; Shi, 1992; Ursescu; Malutan; Ciovisa, 2009) mantiveram-se praticamente inalterados, indicando estabilidade química. Pequenas variações na região de baixo número de onda (619 cm^{-1}) sugerem modificações na rede cristalina, provavelmente devido a efeitos mecânicos da moagem, sem comprometer a estrutura molecular. As semelhanças entre os picos do padrão e das amostras sintetizadas confirmam a presença de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Apesar da similaridade nos espectros de FTIR, as diferenças visuais entre as amostras sintetizadas e o padrão comercial sugerem a presença de alterações estruturais ou fases minoritárias não detectáveis por esta técnica analítica. Estas discrepâncias podem ser atribuídas à oxidação incompleta da pirita em condições limitadas de oxigênio, conforme demonstrado por Rimstidt e Vaughan (2003), que pode levar à formação de subprodutos como enxofre elementar (S^0) e óxidos de ferro não estequiométricos (ex.: Fe_3O_4). A dificuldade de identificação destes compostos por FTIR decorre de três fatores principais: sua baixa concentração, a ausência de dipolo permanente no caso do S^0 , e a sobreposição espectral com os intensos picos do FeSO_4 (Socrates, 2001). A presença destas fases, mesmo em quantidades

reduzidas, pode explicar as variações cromáticas observadas, especificamente o tom amarelado associado ao enxofre elementar. Estas alterações atribuíveis aos subprodutos da oxidação incompleta, fundamentaram a decisão de não prosseguir com a análise de FTIR da corrida experimental R6 sem ar utilizando esferas de 3 mm.

4.6.2 Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para varredura de metais nas amostras de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidas nas corridas R1, R4, R7, R2, R5, R8, R3, R6 e R9.

A Tabela 23 apresenta as concentrações dos metais detectados na análise de ICP-OES. Elementos como: Arsênio, Bário, Boro, Cádmio, Estanho, Lítio, Prata, Selênio, Molibdênio, Antimônio, Vanádio, Titânio, Ouro, Urânio, Berílio, Tálcio, Ítrio, Bromo, Paládio, foram analisados, porém não foram identificados dentro do limite da técnica utilizada.

Tabela 23 - Concentrações dos metais nas amostras das corridas experimentais: R1, R4 e R7, com injeção de ar (21%).

Metal	R1 (g/kg)	R4 (g/kg)	R7 (g/kg)
Cálcio	2,47	1,97	4,26
Chumbo	0,11	0,09	0,11
Cobalto	0,69	0,63	0,46
Cobre	0,36	0,02	0,02
Cromo	0,17	3,81	0,83
Ferro Total	74,95	68,78	69,93
Manganês	0,89	0,72	0,49
Magnésio	0,35	0,26	0,43
Níquel	11,05	8,27	5,06
Potássio	0,18	0,86	2,40
Sílica	0,45	0,63	1,31
Silício (SUB)	0,21	0,29	0,61
Sódio	4,84	8,44	6,37
Zinco	0,08	0,05	0,09
Alumínio	0,20	0,94	0,49
Estrôncio	0,03	0,03	0,05

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As análises de varredura de metais nas amostras R1, R4 e R7, obtidas após moagem em meio aquoso por 8 h com esferas de 1,6 mm, 3 mm e 6 mm, respectivamente, sob atmosfera de ar, evidenciam que tanto o diâmetro das esferas quanto a massa de ácido sulfúrico adicionada influenciam a composição final das

amostras. Durante os experimentos, foram adicionados 7,3 g de H_2SO_4 em R1, 37 g em R4 e apenas 1,8 g em R7, refletindo diferentes condições de acidez que podem afetar a solubilização de espécies metálicas. O ferro total (Fe) foi o principal elemento identificado, com concentrações entre 68,78 e 74,95 g/kg, compatíveis com a presença predominante de sulfato ferroso. Contudo, a presença de níquel (Ni) e cromo (Cr) em concentrações relevantes, especialmente em R1 e R4, aponta para desgaste das esferas de aço inoxidável 304, ricas nesses elementos. O cromo atingiu 3,81 g/kg em R4 (3 mm), enquanto o níquel foi mais elevado em R1 (1,6 mm), com 11,05 g/kg, sugerindo que a maior liberação de metais como níquel e cromo resulta não apenas do efeito mecânico associado ao cisalhamento pelas esferas, mas também da acidez do meio reacional, intensificada pela adição de ácido sulfúrico. Essa combinação entre energia mecânica e meio ácido favorece a corrosão do aço inoxidável 304 e a subsequente solubilização desses metais na fase líquida (Addai *et al.*, 2024; Paneva *et al.*, 2007).

Ainda, a presença significativa de elementos como potássio (K), Cálcio (Ca), alumínio (Al) e sílica (SiO_2) nas amostras indica a dissolução de minerais presentes no concentrado de pirita, detectados por FRX (Tabela 7).

Complementando a avaliação dos fatores que influenciam a composição final das amostras, conduziram-se experimentos sob atmosfera de oxigênio concentrado (88%).

A Tabela 24 exhibe as concentrações de metais obtidas nas corridas experimentais R2, R5 e R8, realizadas com injeção de oxigênio a 88%. Nessas condições, investigou-se o impacto da elevada concentração de oxigênio, combinada a diferentes tamanhos de esferas e uma quantidade fixa de ácido sulfúrico (7,3 g).

Tabela 24 - Concentrações dos metais nas amostras das corridas experimentais: R2, R5 e R8, com injeção de oxigênio (88%).

Metal	R2 g/kg	R5 g/kg	R8 g/kg
Cálcio	4,26	2,61	6,34
Chumbo	0,11	0,09	0,12
Cobalto	0,46	0,52	0,47
Cobre	0,02	0,10	0,08
Cromo	0,83	1,07	0,09
Ferro Total	69,93	67,27	69,33
Manganês	0,49	0,48	0,39
Magnésio	0,43	0,50	0,49
Níquel	5,06	4,16	3,16
Potássio	2,40	0,51	0,26
Sílica	1,31	0,22	0,53
Silício (SUB)	0,61	0,00	0,25
Sódio	6,37	3,49	5,11
Zinco	0,09	0,12	0,11
Alumínio	0,49	1,40	0,35
Estrôncio	0,05	0,04	0,06

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com as corridas experimentais R2, R5 e R8 foi possível minimizar o efeito da adição de ácido sulfúrico sobre a liberação de metais no meio aquoso. De maneira geral, o ferro total (Fe) se manteve elevado em todas as amostras, com valores entre 67,27 e 69,93 g/kg, o que corrobora a eficiência da conversão parcial da pirita em sulfato ferroso. A liberação de metais como níquel (Ni) e cromo (Cr), provenientes do desgaste das esferas de aço inoxidável 304, foi inferior nas amostras obtidas sob atmosfera de oxigênio concentrado em comparação aos ensaios conduzidos com ar atmosférico. Embora a adição de 7,3 g de ácido sulfúrico tenha sido mantida constante em todos os experimentos, variações no consumo de ácido ao longo do processo, associadas a mudanças de temperatura e à ocorrência de reações paralelas, como oxidação da pirita e formação de sulfatos solúveis, podem ter modulado o pH final do meio, afetando a solubilização dos metais (Antonijević; Dimitrijević; Janković, 1997). Esses fatores ressaltam a complexidade da interação entre cisalhamento mecânico, química do meio reacional e liberação de contaminantes metálicos.

Para avaliar os efeitos da ausência de atmosfera oxidante, foram conduzidas três corridas experimentais (R3, R6 e R9) sem injeção de ar ou oxigênio, nas quais foram adicionadas, respectivamente, 47 g, 37 g e 42 g de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A Tabela 25 apresenta os teores dos metais quantificados nessas condições, permitindo

comparação direta com os resultados obtidos nas atmosferas reacionais com ar e oxigênio concentrado.

Tabela 25 - Concentrações dos metais nas amostras das corridas experimentais: R3, R6 e R9, sem injeção de ar.

Metal	R3 g/kg	R6 g/kg	R9 g/kg
Cálcio	1,98	18,05	1,39
Chumbo	0,11	0,26	0,10
Cobalto	0,60	0,48	0,51
Cobre	0,00	0,55	0,00
Cromo	6,25	0,19	5,49
Ferro Total	77,46	66,56	69,53
Manganês	0,97	0,22	0,70
Magnésio	0,24	0,34	0,22
Níquel	1,93	1,36	3,51
Potássio	0,67	0,56	0,72
Sílica	0,69	0,11	0,19
Silício (SUB)	0,32	0,05	0,09
Sódio	4,99	5,40	6,47
Zinco	0,04	0,28	0,05
Alumínio	0,78	0,50	1,03
Estrôncio	0,00	0,12	0,00

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Os resultados obtidos nas corridas R3, R6 e R9, realizadas sem a injeção de ar ou oxigênio, contribuem para a compreensão dos efeitos combinados entre atmosfera reacional, acidez e intensidade de cisalhamento no processo de conversão da pirita em sulfato ferroso heptahidratado. Essas amostras foram submetidas à moagem por 8 h em meio aquoso, sob diferentes proporções de ácido sulfúrico: 47 g (R3), 42 g (R6) e 37 g (R9). Essa abordagem experimental visou identificar os efeitos intrínsecos da reação assistida por cisalhamento em ambiente ácido com Fe^{3+} como principal agente oxidante.

A amostra R3, que recebeu a maior carga de ácido, apresentou o maior teor de ferro total (77,46 g/kg) entre todas as condições testadas, demonstrando que a acidez elevada promoveu elevada solubilização de ferro, o que contribui para via mecanoquímica de conversão de FeS_2 em $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Por outro lado, o mesmo experimento apresentou os maiores teores de metais como cromo (6,25 g/kg), manganês (0,97 g/kg) e níquel (1,93 g/kg), oriundos do desgaste das esferas de aço inoxidável 304. Este achado contribui para o avanço do

conhecimento sobre interações tribocorrosivas durante processos de ativação mecanoquímica em suspensão aquosa.

O teor elevado de cálcio na amostra R6 (18,05 g/kg) pode estar associado à dissolução completa da calcita, sem o progresso paralelo da reação principal (oxidação da pirita). Considerando que este experimento apresentou rendimento inferior (Tabela 22) na conversão de pirita em sulfato ferroso, é plausível que parte significativa do ácido disponível tenha sido utilizado nesse processo, o que aumentou a concentração de cálcio no produto.

Embora este estudo não tenha explorado a reutilização do resíduo não reagido em ciclos sucessivos de cisalhamento, os achados apontam para a necessidade de novas estratégias que melhorem a eficiência da conversão da pirita.

Apesar da presença de contaminantes metálicos como níquel e cromo no produto, oriundos do desgaste das esferas de aço inoxidável durante a moagem, os resultados desta pesquisa não devem ser interpretados como um entrave à viabilidade da rota proposta. Vale destacar que processos industriais consolidados, como a produção de sulfato ferroso via decapagem de aço com ácido sulfúrico, também geram soluções contendo a presença de metais lixiviados, que são posteriormente direcionadas a aplicações compatíveis com seu grau de pureza ou passam por processo de purificação.

Nessa perspectiva, o sulfato ferroso obtido a partir da pirita pode ser destinado a usos menos nobres, como agente redutor em tratamentos de efluentes, remediação de solos contaminados, ou como insumo agrícola em formulações fertilizantes, onde a presença de traços metálicos pode ser tolerada ou até mesmo benéfica.

5 CONCLUSÃO

Esta pesquisa comprovou a viabilidade de converter rejeitos de mineração ricos em pirita em sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) por meio de ativação mecanoquímica em moinho de alta energia. A metodologia desenvolvida demonstrou ser eficaz ao operar sob diferentes atmosferas reacionais (sem injeção de ar e com injeção de ar atmosférico e oxigênio concentrado), permitindo uma análise detalhada dos mecanismos de oxidação da pirita e da influência das variáveis operacionais sobre o rendimento do processo.

Verificou-se que a presença de uma atmosfera oxidante é essencial para favorecer a oxidação da pirita, sendo que a injeção de ar (21% O_2), aliada ao controle do pH, resultou no maior rendimento observado. A manutenção do meio ácido evitou a precipitação de hidróxidos férricos, assegurando a permanência de íons Fe^{3+} em solução, fator decisivo para a progressão da reação. O uso de esferas de aço inoxidável de 3,0 mm apresentou desempenho superior em comparação às demais, alcançando até 65,1% de conversão. Isso se deve à combinação entre energia de impacto, frequência de colisões e ao efeito galvânico, que promove transferência eletrônica adicional entre o meio de moagem e a pirita.

Embora o uso de esferas de alumina proporcione uma redução no tamanho das partículas, os rendimentos inferiores (20%) indicam que a ausência de interação eletroquímica limita a conversão da pirita. De maneira complementar, os ensaios realizados sem meio oxidante ou sem esferas de moagem apresentaram rendimentos muito baixos, reforçando a importância do cisalhamento mecânico e da atuação conjunta entre moagem e oxidação química.

Outro aspecto relevante foi a detecção de contaminantes metálicos (como Ni, Cr e Al) oriundos do desgaste das esferas e da matriz mineral. A utilização de rotas de purificação baseadas em processos estabelecidos como a obtenção de sulfato ferroso a partir da galvanização do aço, surge como alternativa para aumentar a pureza do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido.

Destaca-se ainda o caráter sustentável do processo, que não depende de aquecimento externo, utilizando o calor gerado pela reação exotérmica de oxidação e o atrito das esferas como fonte de energia térmica. Essa característica, aliada à simplicidade do sistema e à utilização de insumos acessíveis, contribui para a aplicabilidade industrial da rota proposta.

Assim, a combinação entre moagem com esferas de aço inoxidável, controle de pH e atmosfera oxidante leve (ar) constitui uma estratégia para valorizar rejeitos piríticos. Os resultados obtidos oferecem subsídios sólidos para o aprimoramento de processos de síntese de sulfato ferroso com menor impacto ambiental e custos operacionais reduzidos, abrindo novas possibilidades para o reaproveitamento de resíduos da mineração.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos complementares com pirita de tamanho nanométrico poderiam elucidar se sua área superficial elevada e reatividade inerente superam as limitações de passivação, tornando a injeção de oxigênio concentrado um fator verdadeiramente vantajoso.
- A presença de ferro pirítico não reagido e sulfato ferroso adsorvido detectados por espectroscopia Mössbauer das corridas experimentais analisadas após a moagem sugere que a recirculação do material em novos ciclos de moagem poderia favorecer: (i) a lixiviação de produtos de reação, (ii) a redução do acúmulo de sulfato adsorvido e (iii) o aumento da conversão total.
- A substituição periódica do meio líquido (água destilada) durante o processo de moagem poderia melhorar a eficiência de lixiviação do sulfato ferroso formado. À medida que o tempo de moagem avança, a solução tende a se saturar com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, reduzindo o gradiente de concentração necessário para a dissolução contínua do produto. A renovação do solvente criaria condições mais favoráveis para a extração do sulfato adsorvido nas partículas de pirita, potencializando o rendimento global do processo.
- Adicionalmente, sugere-se que estudos futuros explorem o uso de ligas metálicas alternativas para os meios de moagem, como esferas de ferro-carbono de menor teor de elementos de liga, ou mesmo ligas especiais que apresentem menor solubilidade em meio ácido. Tais modificações podem reduzir a liberação de contaminantes sem comprometer o desempenho da ativação mecanoquímica, ampliando o escopo de aplicações do produto e fortalecendo ainda mais o potencial técnico e ambiental da rota aqui desenvolvida.

REFERÊNCIAS

- ADDAI, Robert *et al.* Tribocorrosion and metal release from austenitic stainless steels 304 and 201 in simulated cassava food contact. **Tribology International**, [s. l.], v. 195, p. 109656, 2024.
- AKHGAR, B N; POURGHAMRAMANI, P. Impact of mechanical activation and mechanochemical activation on natural pyrite dissolution. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 153, p. 83–87, 2015.
- ALEX, T C; KUMAR, Rakesh. Surface and bulk activation of a siliceous bauxite during attrition milling. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 160, p. 32–38, 2017.
- ANTONIJEVIĆ, M M; DIMITRIJEVIĆ, M; JANKOVIĆ, Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 46, n. 1–2, p. 71–83, 1997.
- ANTUNES, Sara C; PEREIRA, Ruth; GONÇALVES, Fernando. Evaluation of the potential toxicity (acute and chronic) of sediments from abandoned uranium mine ponds. **Journal of Soils and Sediments**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 368–376, 2007.
- ARAUJO, E.G.; LIBERATI, J.F.; AMBROZIO, F. A influência do mecanismo de sinterização em compósitos de matriz metálica processados em moinho de alta energia. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14.**, [s. l.], p. 3–6, 2000. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/13427>>. Acesso em: 13 set. 2023.
- AUSTIN, Leonard G. **Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación**. [S. l.]: CYTED. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 1994.

AVAGYAN, Armen B. Environmental building policy by the use of microalgae and decreasing of risks for Canadian oil sand sector development. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 25, p. 20241–20253, 2017.

AZIZI, Asghar *et al.* Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite with low alloy and high carbon chromium steel ball. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2013, n. 1, p. 817218, 2013.

BALÁŽ, Peter. Mechanochemistry in Minerals Engineering. In: BALÁŽ, Peter (org.). **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 257–296.

BANKS, Sheila B; BANKS, David. Abandoned mines drainage: impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. **Engineering Geology**, [s. l.], v. 60, n. 1–4, p. 31–37, 2001.

BAO, Qiu *et al.* Preparation and characterization of a binary-graft-based, water-absorbing dust suppressant for coal transportation. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 136, n. 7, p. 47065, 2019.

BASOLO, F.; PEARSON, R. G. Oxidation-reduction reactions. In: BASOLO, F.; PEARSON, R. G. **Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution**. New York: **John Wiley & Sons**, 1967. p. 454-525.

BEJAN, Dorin; BUNCE, Nigel J. Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 45, p. 1239–1254, 2015.

BELOLLI, Mário; QUADROS, Joice; GUIDI, Ayser. **História do carvão de Santa Catarina**. Criciúma: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002. v. 1
Disponível em: <https://www.siecesc.com.br/pdf/livro_carvao/a_historia_do_carvao_de_santa_catarina.pdf>. Acesso em: 12 set. 2023.

BERTA, Marton *et al.* Surface passivation model explains pyrite oxidation kinetics in column experiments with up to 11 bars $p(O_2)$. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 75, p. 1–13, 2016.

BODAGHPOUR, S; BIGLARIJOO, N; AHMADI, S. A review on the existence of chrome in cement and environmental remedies to control its effects. **International journal of geology**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 62–67, 2012.

BOND, Fred C. The third theory of comminution. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**, [s. l.], v. 193, p. 484–494, 1952.

BOSA, Aline *et al.* Influência do Resíduo in natura das Matérias-primas, Carga de Bolas e Resíduo Final no Tempo de Moagem via Úmida em Moinho de Bolas. **Revista Cerâmica Industrial**, [s. l.], v. 12, n. 6, 2007.

BOUFFARD, Sylvie C; RIVERA-VASQUEZ, Berny F; DIXON, David G. Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 84, n. 3–4, p. 225–238, 2006.

BRAGG, William Lawrence; BRAGG, William Henry. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [s. l.], v. 89, n. 613, p. 476–478, 1914.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Farmacopeia Brasileira**. 6. ed. Brasília: ANVISA, 2019. v. 1.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 604, de 10 de fevereiro de 2022. Dispõe sobre o enriquecimento obrigatório do sal com iodo e das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico destinados ao consumo humano**. Disponível em: <
<https://anvisa.gov.br/legis/datalegis.net/action/UrlPublicasAction.php?acao=abrirAtoPublico&>

num_ato=00000604&sgl_tipo=RDC&sgl_orgao=RDC/DC/ANVISA/MS&vlr_ano=2022&seq_ato=000&cod_modulo=134&cod_menu=1696>. Acesso em: 17 mar. 2022.

BRODNY, Jarosław; TUTAK, Magdalena. Applying computational fluid dynamics in research on ventilation safety during underground hard coal mining: A systematic literature review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 151, p. 373–400, 2021.

BROWN, A. D.; JURINAK, J. J. Mechanism of Pyrite Oxidation in Aqueous Mixtures. **Journal of Environmental Quality**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 545–550, 1989.

CALDEIRA, Claudia Lima. **Estudo da oxidação de pirita em meio alcalino através de modelagem termodinâmica e de análises por difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho e raman**. 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8DWFU2>>. Acesso em: 14 mar. 2022.

CAMPOS, Victor Marques; BRITO, Núbia Natália de. Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulação/floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial**, [s. l.], v. 743, p. 11–17, 2014.

CARDOSO, Kelly Araldi. **Produção de sulfato ferroso a partir do resíduo proveniente da mineração de ferro**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100995>>. Acesso em: 26 out. 2023.

CASTILHOS, Zuleica Carmen; FERNANDES, Francisco Rego Chaves. A bacia carbonífera sul catarinense e os impactos e passivos da atividade da indústria extrativa mineral de carvão na territorialidade. **Recursos minerais e sustentabilidade territorial**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2011. v.1. p.361 – 386, 2011.

CHANDRA, A P; GERSON, A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. **Surface Science Reports**, [s. l.], v. 65, n. 9, p. 293–315, 2010.

CHEN, Guan *et al.* A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. **Journal of cleaner production**, [s. l.], v. 329, p. 129666, 2021.

CHERUBIN, Igor José da Silva. **Síntese e caracterização de niobato de alumínio utilizando a moagem de alta energia**. 2016. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/engmateriais/tccs/formado-em-2016-1/>>. Acesso em: 9 nov. 2022.

CIPRIANO, Pâmela Bento *et al.* Avaliação dos parâmetros de calcinação do resíduo de gesso nas propriedades do gesso reciclado. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 3, p. e13026, 2021.

CONCER, P H *et al.* Kinetics of the oxidation reactions and decomposition of pyrite. **Cerâmica**, [s. l.], v. 63, p. 39–43, 2017.

DARBY, D. M. **Mössbauer Spectroscopy**. Mount Holyoke College. Disponível em: <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/mossbauer.html>. Acesso em: 8 jul. 2023.

DEBENEDETTI, S; LANG, G; INGALLS, R. Electric quadrupole splitting and the nuclear volume effect in the ions of Fe 57. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 60, 1961.

DESCOSTES, M.; VITORGE, P.; BEAUCAIRE, C. Pyrite dissolution in acidic media. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 68, n. 22, p. 4559–4569, 2004.

DIAS, Camila L *et al.* Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 122, p. 50–60, 2014.

DOS SANTOS, Egon Campos. **Mecanismo de oxidação da pirita: uma abordagem através de cálculos DFT**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química-Química Inorgânica.) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/SFSA-A7EJAD>. Acesso em: 13 abr. 2023.

DOS SANTOS, Egon Campos; DE MENDONÇA SILVA, Juliana Cecília; DUARTE, Hélio Anderson. Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 5, p. 2760–2768, 2016.

DU, Tao *et al.* CFD modeling of coal dust migration in an 8.8-meter-high fully mechanized mining face. **Energy**, [s. l.], v. 212, p. 118616, 2020.

DUARTE, Hélio A. Ferro – Um Elemento Químico Estratégico Que Permeia História, Economia e Sociedade. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1146–1153, 2019.

DUARTE, Ana L *et al.* Hazardous elements and amorphous nanoparticles in historical estuary coal mining area. **Geoscience Frontiers**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 927–939, 2019.

DUNN, Jonathan; DE, Gobinda Chandra; O'CONNOR, B H. The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite: Part 1. Oxidation of particles less than 45 μm in size. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 145, p. 115–130, 1989.

DUNN, J G; GONG, Wenqi; SHI, Dingguo. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. **Thermochimica acta**, [s. l.], v. 208, p. 293–303, 1992.

EARNEST, C M. Descriptive oxidative profiles for pyrite in the low temperature ash component of coals by differential thermal analysis. **Thermochimica acta**, [s. l.], v. 75, n. 1–2, p. 219–232, 1984.

ENERDATA. Coal and lignite production. **World Energy & Climate Statistics - Yearbook**, 2023. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/coal-lignite/coal-production-data.html>>. Acesso em: 09 de nov. 2023.

EVANGELOU, V P. **Pyrite oxidation and its control (1st ed.)**. [S. l.]: CRC press, 2018.

EYMERY, J P; YLLI, F. Study of a mechanochemical transformation in iron pyrite. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 298, n. 1, p. 306–309, 2000.

FELIPE, Patrícia de Souza. **Uso de pirita e pirrotita como catalisadores da degradação do azul de metileno por plasma frio**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/188989>>. Acesso em: 26 jul. 2023.

FERROW, Embaie A; MANNERSTRAND, Maria; SJÖBERG, Bosse. Reaction kinetics and oxidation mechanisms of the conversion of pyrite to ferrous sulphate: a Mössbauer spectroscopy study. **Hyperfine Interactions**, [s. l.], v. 163, p. 109–119, 2005.

FERROW, E A; SJÖBERG, B A. Oxidation of pyrite grains: a Mössbauer spectroscopy and mineral magnetism study. **Hyperfine interactions**, [s. l.], v. 163, p. 95–108, 2005.

FOGLER, H. SCOTT, **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, tradução Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr. – 4. Ed., Rio de Janeiro, 2009.

FRANKLIN, Mariza Ramalho. **Modelagem Numérica do Escoamento Hidrológico e dos Processos Geoquímicos Aplicados à Previsão da Drenagem Ácida em uma Pilha de Estéril da Mina de Urânio de Poços de Caldas - MG**. 2007. 337 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FREITAS, V F; SANTOS, I A. Mecanosíntese do composto BiFeO₃. **Cerâmica**, [s. l.], v. 54, p. 338–344, 2008.

FURMANSKI, Luana Milak. **Estudo da utilização de carepa de laminação de aço em processo de obtenção de sulfato ferroso**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/handle/1/4750>>. Acesso em: 11 set. 2022.

GAO, Min-Rui *et al.* Pyrite-type nanomaterials for advanced electrocatalysis. **Accounts of chemical research**, [s. l.], v. 50, n. 9, p. 2194–2204, 2017.

GARBARINO, Elena *et al.* **Best Available Techniques (BAT) reference document for the management of waste from extractive industries in accordance with directive 2006/21/EC**. [S. l.]: JRC Sci. Policy Rep, 2018.

GEORGIU, D *et al.* Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. **Water Research**, [s. l.], v. 37, n. 9, p. 2248–2250, 2003.

GHEDIN, Sara Cristine Denoni. **Remoção dos corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno pelo processo de adsorção utilizando pirita**. 2022. 60 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/236300>. Acesso em: 26 jul. 2023.

GOLDANSKII, V I; HERBER, R H. **Chemical Applications of Moessbauer Spectroscopy**. 1968. - Institute for chemical physics, MOSCOW, USSR, 1968.

GOMES, Thauan *et al.* Pyrite roasting in modified fluidized bed: Experimental and modeling analysis. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 261, p. 117977, 2022.

GRANT, R W *et al.* Sign of the nuclear quadrupole coupling constants in some ionic ferrous compounds. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1015–1019, 1966.

GUIMARÃES, Luciana. **Estudo da especiação química do Fe³⁺ e Fe²⁺ em meio aquoso a partir de cálculos DFT: Implicações para mecanismo de oxidação da pirita**. 2005. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. Disponível em: <https://qui.ufmg.br/~duarteh/teses/Dissertacao_Luciana_Guimaraes.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2023.

GUO, Dong *et al.* A Fusion–Growth Protocell Model Based on Vesicle Interactions with Pyrite Particles. **Molecules**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 2664, 2024.

GUO, Wang *et al.* Effect of grinding media properties and stirrer tip speed on the grinding efficiency of a stirred mill. **Powder Technology**, [s. l.], v. 382, p. 556–565, 2021.

GURGUL, Henryk. The role of coal consumption in the economic growth of the Polish economy in transition. **Energy Policy**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 2088–2099, 2011.

HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN 978-1-4987-5428-6. 2016.

HEIDARI, Aidin *et al.* A Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 24, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/24/7540>.

HOLMES, Paul R.; CRUNDWELL, Frank K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 64, n. 2, p. 263–274, 2000.

HUANG, Guozhi; GRANO, S. Galvanic interaction of grinding media with pyrite and its effect on floatation. **Minerals engineering**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 1152–1163, 2005.

HUFFMAN, Gerald P; HUGGINS, Frank E. Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content. **Fuel**, [s. l.], v. 57, n. 10, p. 592–604, 1978.

JOHNSON, D Barrie; HALLBERG, Kevin B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the total environment**, [s. l.], v. 338, n. 1–2, p. 3–14, 2005.

JUN-CHENG, Li *et al.* Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of γ - Al_2O_3 support. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 253, n. 2, p. 766–770, 2006.

JUNIOR, de Noni Agenor; DA SILVA, Oliveira Adilson; PETERSON, Michael.

Processo para produção de sulfato ferroso hidratado a partir de cominuição contínua da pirita. BR 102017002427 0. Pedido de patente. Data de Depósito: 6 fev. 2017.

KANARI, Ndue *et al.* Thermal behavior of hydrated iron sulfate in various atmospheres. **Metals**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 1084, 2018.

KING, William E; PERLMUTTER, D D. Pyrite oxidation in aqueous ferric chloride. **Aiche Journal**, [s. l.], v. 23, p. 679–685, 1977.

KLEPPE, A K; JEPHCOAT, A P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS_2 pyrite. **Mineralogical Magazine**, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 433–441, 2004.

KUBASKI, Evaldo Toniolo. **Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl.** 2010. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <10.11606/T.3.2010.tde-12082010-164815>. Acesso em: 2 ago. 2024.

KUNO, A *et al.* Mössbauer spectroscopic study on vertical distribution of iron species in sediments from Qinghai Lake, China. **Hyperfine interactions**, [s. l.], v. 141, p. 321–326, 2002.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed.ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

LI, Xinlong *et al.* Suppression of pyrite oxidation by ferric-catecholate complexes: An electrochemical study. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 138, p. 226–237, 2019.

LIU, Jing *et al.* The mineral tooeleite $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – An infrared and Raman spectroscopic study-environmental implications for arsenic remediation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 103, p. 272–275, 2013.

LOGCOMEX. **Plataforma de visibilidade e analytics para comércio global**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <<https://www.logcomex.com/>>. Acesso em: 19 de fev. 2023.

LONG, Hu; DIXON, David G. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 73, n. 3–4, p. 335–349, 2004.

LOPES, Fabrício Abella. **Produção hidrometalúrgica de óxidos magnéticos a partir de concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração de carvão**. 2017. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/165224>>. Acesso em: 14 jul. 2023.

LOTTERMOSER, B. Predicting acid mine drainage: past, present, future. **Glückauf Mining Report**, v. 157, n. 4, p. 280–288, 2021. Disponível em: <https://mining-report.de/english/predicting-acid-mine-drainage-past-present-future>. Acesso em: 11 jul. 2025.

LOWSON, R T. Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen. **Chem. Rev**, [s. l.], v. 82, n. 5, p. 461–497, 1982.

LV, Siqi *et al.* An Electrochemical Study of the Effect of Sulfate on the Surface Oxidation of Pyrite. **Materials**, [s. l.], v. 17, n. 21, p. 5145, 2024.

MACHADO, Morgana de Medeiros. **Síntese de nanopartículas de sulfato ferroso a partir da biotransformação de rejeitos da mineração de carvão**. 2018. 77 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade

Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em:

<<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/189937>>. Acesso em: 3 mar. 2023.

MACÍAS, Francisco *et al.* Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: a contribution for sustainable mining. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 141, p. 1057–1066, 2017.

MAIA, Luisa Cardoso *et al.* Iron recovery from the coarse fraction of basic oxygen furnace sludge. Part I: Optimization of acid leaching conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 32, p. 40135–40147, 2020.

MANGI, Hassan Nasir *et al.* The ungrind and grinded effects on the pore geometry and adsorption mechanism of the coal particles. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 100, p. 104463, 2022.

MARDONOVA, Mokhinabonu; HAN, Young-Soo. Environmental, hydrological, and social impacts of coal and nonmetal minerals mining operations. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 332, p. 117387, 2023.

MARKETREPORTSWORLD. **Fabricantes De Sulfato Ferroso**. [S. l.], [s. d.].

Disponível em: <https://www.marketreportsworld.com/>. Acesso em: 7 maio 2021.

MATSANGA, Nyasha; NHETA, Willie; CHIMWANI, Ngonidzashe. A Review of the Grinding Media in Ball Mills for Mineral Processing. **Minerals**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 1373, 2023.

MCKIBBEN, Michael A; BARNES, Hubert L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 50, n. 7, p. 1509–1520, 1986.

- MERK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ, de acordo com a NBR 14725-4:2014.** [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <<https://www.icb.ufmg.br/institucional/administracao-central/gerencias/residuos/fispq-fichas-de-informacoes-de-seguranca-de-produtos-quimicos/348-sulfato-ferroso-sulfato-de-ferro-ii/file>>. Acesso em: 4 jun. 2023.
- MOSES, Carl O *et al.* Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 1561–1571, 1987.
- MOSES, Carl O; HERMAN, Janet S. Pyrite oxidation at circumneutral pH. **Geochimica et cosmochimica acta**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 471–482, 1991.
- MURPHY, Riley; STRONGIN, Daniel R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. **Surface Science Reports**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 1–45, 2009.
- MWEENE, Levie; KHANAL, Govinda Prasad; NAMBAJE, Claude. Experimental study on the separation of quartz from pyrite using alginate as a selective depressant substantiated by theoretical analysis on intermolecular bonding. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 276, p. 119251, 2021.
- NICHOLSON, Ronald V; GILLHAM, Robert W; REARDON, Eric J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 5, p. 1077–1085, 1988.
- NORDSTROM, Darrell Kirk *et al.* Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 254–258, 2000.
- NUNES, Keila Guerra Pacheco. **Cinética da reação de oxicomustão de carvões minerais com altos teores de cinzas.** 2016. 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/149813>>. Acesso em: 3 mar. 2023.

OLEJNIK, T P. Kinetics of grinding ceramic bulk considering grinding media contact points. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 187–194, 2010.

OLIVEIRA, Camila Machado de. **Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unesc.net/handle/1/4377>>. Acesso em: 26 jul. 2023.

PANEVA, D *et al.* Study of initial stage of mechanochemical transformation in pyrite. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 57–70, 2007.

PARK, Ilhwan *et al.* A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. **Chemosphere**, [s. l.], v. 219, p. 588–606, 2019.

PAULIK, J; PAULIK, F; ARNOLD, M. Simultaneous TG, DTG, DTA and EGA technique for the determination of carbonate, sulphate, pyrite and organic material in minerals, soils and rocks: Part I. Principles of the method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 327–340, 1982.

PERCAK-DENNETT, Elizabeth *et al.* Microbial acceleration of aerobic pyrite oxidation at circumneutral pH. **Geobiology**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 690–703, 2017.

PETERSON, Michael. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 2008. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91664>>. Acesso em: 15 fev. 2023.

PINETOWN, K L; WARD, Colin R; VAN DER WESTHUIZEN, W A. Quantitative evaluation of minerals in coal deposits in the Witbank and Highveld Coalfields, and the potential impact on acid mine drainage. **International Journal of Coal Geology**,

[s. l.], v. 70, n. 1, p. 166–183, 2007. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016651620600108X>>.

PTACEK, C J *et al.* Long-term sulfide oxidation, acid neutralization and metal release processes in mine wastes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 18, n. 70, p. A506, 2006.

RAUPP, Íris Nunes *et al.* Fly ashes from coal gasification applied in the treatment of liquid and gaseous phases. In: **Novel Materials for Environmental Remediation Applications**. Elsevier, 2023. p. 491-508.

REEDY, Brian J; BEATTIE, James K; LOWSON, Richard T. A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 55, n. 6, p. 1609–1614, 1991.

RENUKA, N.K.; SHIJINA, A.V.; PRAVEEN, A.K. Mesoporous γ -alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. **Materials Letters**, [s. l.], v. 82, p. 42–44, 2012.

RIMSTIDT, J Donald; VAUGHAN, David J. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. **Geochimica et Cosmochimica acta**, [s. l.], v. 67, n. 5, p. 873–880, 2003.

ROSSO, Kevin M; BECKER, Udo; HOHELLA JR, Michael F. The interaction of pyrite {100} surfaces with O₂ and H₂O: Fundamental oxidation mechanisms. **American Mineralogist**, [s. l.], v. 84, n. 10, p. 1549–1561, 1999.

SALAMONI, Natália; ROHDEN, Abrahão Bernardo. Durability analysis of concrete foundations exposed to external sulfate attacks in the south of Santa Catarina, Brazil. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 66, 2022.

SANTOS JALLATH, José E *et al.* Acid drainage neutralization and trace metals removal by a two-step system with carbonated rocks, Estado de Mexico, Mexico. **Environmental earth sciences**, [s. l.], v. 77, p. 1–18, 2018.

SASAKI, K. Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 58, n. 21, p. 4649–4655, 1994.

SCHOONEN, Martin *et al.* Effect of temperature and illumination on pyrite oxidation between pH 2 and 6. **Geochemical Transactions**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 23, 2000.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Dados de Segurança do Sulfato Ferroso**

Heptahidratado. Revisado em: 12 jan. 2024. Disponível em:

<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/f8633?lang=pt®ion=BR>>.

Acesso em: 05 jul. 2024.

SILVA, Fernanda Sobreira. **Degradação da mistura de fármacos lamivudina e zidovudina via processos oxidativos avançados empregando pirita como**

catalisador. 2023. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -

Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023. Disponível em:

<<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/49586>>. Acesso em: 26 jul. 2023.

SILVA, Luis F O; WOLLENSCHLAGER, Marcus; OLIVEIRA, Marcos L S. A

preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa

Catarina region, Brazil. **Environmental geochemistry and health**, [s. l.], v. 33, n. 1,

p. 55–65, 2011.

SINGER, Philip C; STUMM, Werner. Acidic mine drainage: the rate-determining step.

Science, [s. l.], v. 167, n. 3921, p. 1121–1123, 1970.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and**

charts. 3. ed. [S. l.: s. n.], 2001.

SONG, Biao *et al.* Pyrite-mediated advanced oxidation processes: Applications,

mechanisms, and enhancing strategies. **Water Research**, [s. l.], v. 211, p. 118048,

2022.

- SOUZA, Vicente Paulo de. **Drenagens Ácidas do Estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações Ambientais**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- STEVENS, E D; DELUCIA, M L; COPPENS, P. Experimental observation of the effect of crystal field splitting on the electron density distribution of iron pyrite. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 813–820, 1980.
- SUN, Zepeng *et al.* Impact of Pyrite Oxidation on the Pore-Structure Characteristics of Shale Reservoir Rocks under the Interaction of Fracturing Fluid. **ACS Omega**, [s. l.], v. 7, n. 30, p. 26549–26559, 2022.
- SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, [s. l.], v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.
- THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TSYBULSKAYA, O N *et al.* Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 13, p. 1–10, 2019.
- URSESCU, Marta; MALUTAN, Teodor; CIOVICA, Sorin. Iron gall inks influence on papers' thermal degradation FTIR spectroscopy applications. **Eur. J. Sci. Theol**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 71–84, 2009.
- USHER, Courtney R *et al.* Mechanistic Aspects of Pyrite Oxidation in an Oxidizing Gaseous Environment: An in Situ HATR–IR Isotope Study. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 39, n. 19, p. 7576–7584, 2005.
- USHER, Courtney R *et al.* Origin of oxygen in sulfate during pyrite oxidation with water and dissolved oxygen: An in situ horizontal attenuated total reflectance infrared

spectroscopy isotope study. **Environmental science & technology**, [s. l.], v. 38, n. 21, p. 5604–5606, 2004.

VENATOR. **Sulfato Ferroso Heptahidratado**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.venatorcorp.com/products-and-applications/products/ferrous-sulfate-heptahydrate>. Acesso em: 13 abr. 2023.

VERRON, Héloïse *et al.* Experimental Study of Pyrite Oxidation at 100 °C: Implications for Deep Geological Radwaste Repository in Claystone. **Minerals**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 427, 2019.

VIGÂNICO, Eunice Maria. **Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/17886>. Acesso em: 17 mar. 2022.

VIGÂNICO, Eunice Maria. **Protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir de concentrado de pirita da mineração de carvão**. 2014. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/117757>. Acesso em: 21 mar. 2022.

VILLETTI, Pedro Ivo Chitolina. **Produção de coagulante férrico a partir da lixiviação de concentrado de pirita da mineração de carvão via cristalização/solubilização de sulfato ferroso: estudo comparativo entre rejeitos de duas jazidas**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/174405>. Acesso em: 26 jul. 2023.

VINOGRADOV, S S. Ecologically safe galvanic production. **Editora: Globus, Moscow**, [s. l.], 2002.

WAREPPAM, Boris *et al.* Mössbauer spectroscopic investigations on iron oxides and modified nanostructures: A review. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 937–957, 2023.

WEILER, Jessica. **Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/141197>>. Acesso em: 14 mar. 2022.

WEILER, Jéssica; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. Pyrite utilization in the carboniferous region of Santa Catarina, Brazil - Potentials, challenges, and environmental advantages. **REM - International Engineering Journal**, [s. l.], v. 72, p. 515–522, 2019. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/remi/a/Lyc4VcdYsyv6rp9PHTgJQJD/?lang=en#>>. Acesso em: 13 set. 2023.

WIERSMA, C.L; RIMSTIDT, J.D. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 85–92, 1984.

WILLIAMSON, Mark A; RIMSTIDT, J Donald. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 58, n. 24, p. 5443–5454, 1994.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Worldwide prevalence of anaemia 1993–2005. Geneva. **WHO global database on anaemia**. Geneva: WHO Geneva, Switzerland, 2005.

XU, Shihong *et al.* Surface chemistry of oxidised pyrite during grinding: ToF-SIMS and XPS surface analysis. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 170, p. 106992, 2021.

YAGI, Sakae; KUNII, Daizo. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. **Symposium (International) on Combustion**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 231–244, 1955.

YANG, Yu *et al.* A review on 'source prevention, process control, end recovery'trinity-comprehensive treatment technology for acid mine drainage. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], 2024.

ZENG, Shengjia *et al.* Effect of pH and dissolved silicate on the formation of surface passivation layers for reducing pyrite oxidation. **Computational Water, Energy, and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 02, p. 50-55, 2013.

ZHANG, Xiaolong *et al.* Effects of grinding media on grinding products and flotation performance of chalcopyrite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 145, p. 106070, 2020.

ZHUO, Hui; QIN, Botao; QIN, Qinghe. The impact of surface air leakage on coal spontaneous combustion hazardous zone in gob of shallow coal seams: A case study of Bulianta Mine, China. **Fuel**, [s. l.], v. 295, p. 120636, 2021.

APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DE RENDIMENTO

Este apêndice apresenta a determinação do rendimento mássico do processo estudado por meio de Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia Mössbauer (EM) e análise estequiométrica da reação.

O rendimento mássico final da reação foi analisado por meio da pesagem dos cristais formados e subtração das quantidades de sulfato ferroso presentes na amostra inicial, conforme determinado por Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectroscopia Mössbauer (EM). O rendimento teórico foi determinado através da estequiometria das Equações 11 e 13, sendo a pirita e o íon férrico os reagentes limitantes, respectivamente. A Equação 14 descreve o método de cálculo usado para determinação de rendimento.

Etapa 1 – Consumo de Pirita na Etapa Rápida (Íon Férrico) com base na Equação (13):

- **Determinação da Proporção em Massa do Ferro (Fe) no Sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$):**

$$\frac{\text{Massa de Fe no } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{Massa Molar do } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{55,85 \times 2}{399,88} = 0,28$$

- **Determinação da Massa de Íon Férrico:**

A massa de íon férrico (Fe^{3+}) presente no sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) foi determinada considerando a contribuição do ferro para a massa molar do composto. Dado que o ferro contribui com aproximadamente 28% da massa molar do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a massa de Fe^{3+} foi calculada conforme a equação:

$$\text{Massa do } \text{Fe}^{3+} = \text{Massa do } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ adicionado} \times \text{Fração mássica do Fe}$$

$$\text{Massa de } \text{Fe}^{3+} = 6,7 \text{ g} \times 0,28 = 1,88 \text{ g}$$

- **Determinação do Consumo de Pirita (FeS_2) pela Reação com Fe^{3+} :**

Considerando que a reação do íon férrico (Fe^{3+}) com a pirita (FeS_2) é a etapa rápida do processo, o consumo de pirita foi calculado com base na estequiometria da

reação (Equação 13). A massa de pirita consumida foi determinada pela razão estequiométrica entre Fe^{3+} e FeS_2 :

$$FeS_2 \text{ consumida} = \frac{\text{Massa Molar da } FeS_2 \times \text{Massa de } Fe^{3+}}{\text{Massa Molar de } 14Fe^{3+}} = \frac{120 \times 1,88}{784} = 0,29 \text{ g}$$

- **Determinação da Pirita Remanescente:**

A massa total de pirita na amostra inicial para 1,6 e 3 mm, considerando um teor de FeS_2 de 51,2%, foi calculada como:

$$\text{Massa total de pirita} = 48 \text{ g} \times 51,2\% = 24,57 \text{ g}$$

A massa de pirita remanescente foi obtida subtraindo a porção consumida por Fe^{3+} .

$$\text{Massa de pirita remanescente} = 24,57 - 0,29 \text{ g} = 24,29 \text{ g}$$

Etapa 2 – Formação de Sulfato na Etapa Lenta Equação (11) (Oxigênio e Água):

A formação de sulfato ($2SO_4^{2-}$) a partir da pirita remanescente foi calculada com base na estequiometria da reação. Considerando a massa residual de pirita (24,29 g) e a massa molar do íon sulfato (96,07 g/mol por SO_4^{2-} , totalizando 192,14 g/mol para $2SO_4^{2-}$), a massa teórica de sulfato formada foi determinada conforme a equação:

$$\text{Massa de Sulfato} = \frac{\text{Massa de pirita remanescente} \times \text{Massa molar do } 2SO_4^{2-}}{\text{Massa molar da } FeS_2}$$

$$\text{Massa de Sulfato} = \frac{24,29 \times 192,14}{120} = 38,85 \text{ g}$$

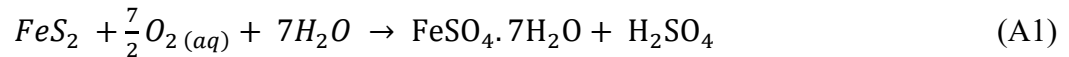
- **Conversão para Sulfato Ferroso Heptaidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$):**

A massa de sulfato ferroso heptaidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) foi calculada com base na razão estequiométrica entre o íon sulfato (SO_4^{2-}) e o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. A relação entre suas massas molares é dada por: $278/96 = 2,89$

$$\text{Assim, a massa de } FeSO_4 \cdot 7H_2O \text{ formada é: } 38,85 \times 2,89 = 112,27 \text{ g}$$

Etapa 3 – Determinação da Formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pela Reação da Pirita com Ácido Sulfúrico:

A reação da pirita (FeS_2) com oxigênio e água (Equação A1) produz sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4):

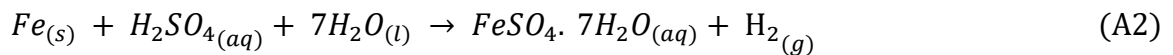


Para cada mol de FeS_2 oxidado, forma-se 1 mol de H_2SO_4 . Entretanto, devido à insuficiência de ferro no sistema para completar a estequiometria com todo o enxofre como sulfato ferroso, assumiu-se que 35% a 50% do enxofre se converte em $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, enquanto o restante é utilizado na síntese de H_2SO_4 . Assim, a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formada varia entre:

$$\frac{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O formado} \times (\%)}{100} = \frac{112,27 \text{ g} \times (35 \text{ to } 50)\%}{100} = \mathbf{39,3 \text{ to } 56,13 \text{ g}}$$

- **Requisito Adicional de Ferro Metálico:**

Para cada mol de FeS_2 oxidado, 1 mol de ferro metálico (Fe) é necessário para reagir com o H_2SO_4 e promover a conversão completa para $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Equação (A2):



Os mols de pirita em 24,29 g foram calculados como:

$$\text{Mols de FeS}_2 = \frac{24,29 \text{ g}}{120 \text{ g/mol}} = 0,202 \text{ mols de FeS}_2$$

Assim, a massa de ferro metálico necessária para a reação é:

$$\text{Massa de Fe} = 0,202 \text{ mol} \times 56 \text{ g/mol} = 11,3 \text{ g}$$

- **Contribuição do Ferro das Esferas de Aço:**

A fonte adicional de ferro no sistema foram as esferas de aço inoxidável 304, que apresentaram um desgaste médio de 7 g durante o processo de moagem. Considerando que o aço 304 contém aproximadamente 70,85% de ferro, a massa de ferro disponível foi:

Contribuição da massa de ferro obtida do desgaste das esferas de aço:

$$\text{Massa de Ferro} = 7 \text{ g} \times 70,85\% = 5 \text{ g}$$

A análise Mössbauer (Tabela 16) identificou que 30,6% do ferro residual permaneceu na forma metálica, indicando que uma parte significativa do ferro das esferas não reagiu com o ácido sulfúrico. Como hipótese, assume-se que 70% do ferro das esferas reagiu, ou seja:

$$\text{Massa de Ferro que reagiu} = 5 \text{ g} \times 70\% = 3,5 \text{ g}$$

Com base na estequiometria da reação (A2), a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formada a partir do ferro metálico das esferas foi determinada:

$$\frac{\text{Massa de Fe} \times \text{Massa molar do } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Massa molar do Fe}} = \frac{3,5 \text{ g} \times 278 \text{ g/mol}}{56 \text{ g/mol}} = 17,4 \text{ g}$$

Etapa 4 – Determinação da Formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pela Adição de Sulfato Férrico:

A Equação (13) foi utilizada para determinar a quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formado, considerando que 100% do sulfato férrico adicionado (6,7 g) foi convertido em sulfato ferroso heptaidratado. Inicialmente, a massa de Fe^{2+} foi determinada com base na estequiometria da reação, onde 14 mols de Fe^{3+} (782 g/mol) originam 15 mols de Fe^{2+} (838 g/mol):

$$\text{Massa de } \text{Fe}^{2+} = \frac{1,88 \text{ g} \times 838 \text{ g/mol}}{782 \text{ g/mol}} = 2,01 \text{ g}$$

A partir da razão molar entre $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e Fe^{2+} , calculou-se a massa de sulfato ferroso heptaidratado:

$$\frac{278 \text{ g/mol}}{56 \text{ g/mol}} = 4,98 \times 2,01 = \mathbf{10 \text{ g}}$$

Etapa 5 – Determinação do Rendimento Teórico Total:

O rendimento teórico total de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi calculado pela soma das contribuições da pirita, do ferro metálico das esferas de aço e do sulfato férrico adicionado:

$$\mathbf{\text{Rendimento teórico} = (\text{contribuição da pirita}) + (\text{contribuição do ferro metálico}) + (\text{contribuição do sulfato férrico})}$$

$$\mathbf{\text{Rendimento teórico} = (39,3 \text{ à } 56,1) \text{ g} + 17,4 \text{ g} + 10 \text{ g} = (66,7 \text{ à } 83,5) \text{ g}}$$

Para esferas de 6 mm, aplicaram-se os mesmos cálculos, mas com massa inicial de pirita de 42,82 g, obtendo: $\mathbf{(35 \text{ à } 50) \text{ g} + 17,4 \text{ g} + 10 \text{ g} = (62,4 \text{ à } 77,4) \text{ g}}$

Etapa 6 – Determinação do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Inicial na Amostra:

Assumindo que todo o sulfato ferroso monohidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) presente inicialmente na amostra (identificado pela análise Mössbauer) se converteu em sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), somado ao $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ previamente existente, a massa total de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi calculada como:

$$\left(48 \text{ g} \times 3,28 \% \times \frac{278 \text{ g/mol}}{170 \text{ g/mol}} \right) + (48 \text{ g} \times 8,09 \%) = \mathbf{6,46 \text{ g}}$$

Cálculo do Rendimento Experimental:

O rendimento experimental foi determinado utilizando a Equação (14), considerando o rendimento mássico obtido nas execuções experimentais e subtraindo os 6,46 g iniciais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ já presentes na amostra.

Tabela 1A. Determinação do Rendimento.

Corridas Experimentais	Atmosfera	Diâmetro das esferas (mm)	Massa de CP (g)	Massa inicial de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Expectativa de rendimento teórico (g)	Massa final obtida (g)	Rendimento (%)
R1	21%	1,6	48,00	6,46	66,7 à 83,5	42,13	53,5 a 42,7
R4		3,0	48,00	6,46	66,7 à 83,5	57,38	76,3 à 61,0
R7		6,0	42,82	5,76	62,4 à 67,4	10,56	7,7 à 7,1
R2	88%	1,6	48,00	6,46	66,7 à 83,5	31,22	37,1 à 29,7
R5		3,0	48,00	6,46	66,7 à 83,5	49,88	65,1 à 52,0
R8		6,0	42,82	5,76	62,4 à 67,4	35,41	47,5 à 44,0
R3	Sem Ar	1,6	48,00	6,46	66,7 à 83,5	37,40	46,4 à 37,0
R6		3,0	48,00	6,46	66,7 à 83,5	26,79	30,5 à 24,34
R9		6,0	42,82	5,76	62,4 à 67,4	50,42	65,9 à 52,6
R10*	21%	3,0*	48,00	6,46	49,3 à 66,13	17,80	23,0 à 17,1
R11**	21%	- **	48,00	6,46	49,3 à 66,13	-	-

*Para esferas de alumina e sem esferas, o rendimento não inclui massa de sulfato de ferro metálico.

**Sem esferas.

$$\text{Rendimento} = \frac{(42,13 - 6,46) \text{ g}}{(66,7 \text{ à } 83,5) \text{ g}} \times 100 = 53,5 \text{ à } 42,7\%$$