

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

THUANI GESSER MÜLLER

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO DE METAIS A
PARTIR DE UM RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO
CARVÃO PRECURSORA DA PIRITA GRAU NANOMÉTRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M958e Müller, Thuani Gesser.

Estudo da obtenção de solução de metais a partir de um resíduo do beneficiamento do carvão precursora da pirita grau nanométrico / Thuani Gesser Müller. - 2022.

92 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Pirita. 2. Solução de metais. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Carvão - Minas e mineração. I. Título.

CDD 23. ed. 549.32

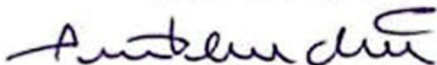
Thuani Gesser Müller

Estudo da obtenção de solução de metais a partir de um resíduo do beneficiamento do carvão precursora da pirita grau nanométrico.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 29 de setembro de 2022.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Maykon Cargin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Dr. José Luiz Westrup
Companhia Catarinense de Água e Saneamento - CASAN

Dedico àqueles que estiveram ao meu lado em toda minha trajetória. Em especial a minha família e meu esposo, Thiago.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por me guiar sempre, iluminando-me, principalmente nos momentos mais difíceis.

Agradeço, incondicionalmente, ao meu esposo Thiago pelo companheirismo, força, apoio, compreensão, confiança e carinho dedicados.

Aos meus pais, Flávio e Janete, bem como meus irmãos, por todo o incentivo que me forneceram nesse período.

Meu agradecimento especial também vai ao professor Dr. Michael Peterson, bem como ao professor Dr. Alexandre Dal-Bó, pela imensa contribuição prestada durante todo o mestrado

Aproveito para agradecer também aos professores do PPGCEM que contribuíram no período do mestrado.

Agradeço ainda aos meus colegas de laboratório, em especial a Nikelli, que me auxiliou imensamente nos testes experimentais.

Meu muito obrigada, também especial, aos meus queridos amigos: Leticia, Camila, Elen, Elis, Julia, Gracieli, Ariadny, que estavam diariamente fazendo parte da minha vida, em momentos de lazer e de estudo, auxiliando nas dúvidas e trocando conhecimentos e experiências.

A FAPESC (Fundação de Amparo a Pesquisa e Educação do estado de Santa Catarina), pelo apoio financeiro para a realização de alguns experimentos

Ao projeto de P&D 05697-1718/2018 “PA- obtenção de novos materiais orgânicos para confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLED’s) e células solares, financiado pela CELESC (Centrais Elétricas de Santa Catarina).

“Penso noventa e nove vezes
e nada descubro; deixo de pensar,
mergulho em profundo silêncio e
eis que a verdade se me revela”.

Albert Einstein.

RESUMO

Os drásticos impactos ambientais da sociedade baseada em combustíveis fósseis prescreveram que recursos alternativos de energia renovável devem ser desenvolvidos e implementados para futuras aplicações em energia limpa. A pirita é um mineral com capacidade para absorver a luz na região visível e converter energia solar em energia elétrica para aplicações em células solares. O presente estudo visa a obtenção de uma solução de metais a partir de um resíduo do beneficiamento do carvão, para uma futura utilização como precursor de ferro na síntese de nanopartículas de dissulfeto de ferro (FeS_2). Para isso, o resíduo (pirita) passou por uma rota piro-hidrometalúrgica, passando por tratamentos térmicos em atmosferas de ar sintético e de argônio, que evidenciaram a presença, após o tratamento térmico, de magnetita no resíduo, tornando o resíduo propício a ataque químico. Foram realizadas análises de DRX, DTA/TG+FTIR e FTIR/ATR nas amostras do resíduo in natura e tratado termicamente. Para a solução de metais, o resíduo tratado termicamente (pirita) sofreu um ataque ácido (HCl) e foi caracterizado quanto aos seus metais pesados pela técnica de ICP-OES. Para analisar a influência da quantidade de pirita e da velocidade de agitação na reação, um planejamento experimental fatorial 3^2 foi utilizado, tendo como variável resposta as concentrações (em mg/L) dos metais analisados por ICP-OES. A quantidade de pirita, tratada termicamente em atmosfera de argônio, utilizada na reação foi fator significativo para a concentração de ferro e de chumbo na solução. E ainda, é possível concluir, que a pirita não lixiviou para a solução realizada com uma grande quantidade de metais pesados.

Palavras-chave: pirita, solução de metais, planejamento experimental

ABSTRACT

The drastic environmental impacts of fossil fuel-based society have prescribed that alternative renewable energy resources must be developed and implemented for future clean energy applications. Pyrite is a mineral with the ability to absorb light in the visible region and convert solar energy into electrical energy for solar cell applications. The present study aims to obtain a metal solution from a coal beneficiation residue, for future use as an iron precursor in the synthesis of iron disulfide (FeS₂) nanoparticles. To this end, the residue (pyrite) went through a pyro-hydrometallurgical route, undergoing thermal treatments in synthetic air and argon atmospheres, which showed the presence, after thermal treatment, of magnetite in the residue, making the residue prone to chemical attack. XRD, DTA/TG+FTIR and FTIR/ATR analyses were performed on the samples of raw and heat-treated residue. For the metals solution, the heat-treated residue (pyrite) underwent an acid attack (HCl) and was characterized for its heavy metals by ICP-OES technique. To analyze the influence of the amount of pyrite and the stirring speed on the reaction, a factorial experimental design 32 was used, having as response variable the concentrations (in mg/L) of the metals analyzed by ICP-OES. The amount of pyrite, thermally treated in argon atmosphere, used in the reaction was a significant factor for the concentration of iron and lead in the solution. And also, it is possible to conclude, that pyrite did not leach into the solution performed with a large amount of heavy metals.

Keywords: pyrite, metals solution, experimental design

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fotografia de um corpo d'água contaminado por DAM.	28
Figura 2 – Fotografia ilustrando a pirita da mineração de carvão (a) bruta e (b) após processo de cominuição.	29
Figura 3 – Estrutura atômica da pirita (FeS_2).....	30
Figura 4 - Fluxograma das etapas do trabalho.	39
Figura 5 - Fotografia da pirita cominuída.	40
Figura 6 - Soluções filtradas de pirita calcinadas em atmosfera de ar sintético e em argônio.	43
Figura 7 - DRX da pirita in natura.	47
Figura 8 - DRX da pirita in natura calcinada em atmosfera controlada de ar sintético	48
Figura 9 - DRX da pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por argônio	49
Figura 10 – Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita in natura (análise realizada com fluxo de Nitrogênio).....	50
Figura 11 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita in natura (análise realizada com fluxo de ar sintético).....	52
Figura 12 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio (análise realizada com fluxo de Nitrogênio).....	53
Figura 13 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio (análise realizada com fluxo de ar sintético).....	54
Figura 14 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético (análise realizada com fluxo de Nitrogênio).....	56
Figura 15 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético (análise realizada com fluxo de ar sintético).....	57
Figura 16 - FTIR/ATR para a pirita in natura	59
Figura 17 - FTIR/ATR para a pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por argônio.	60
Figura 18 - FTIR/ATR para a pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por ar sintético.....	61
Figura 19 – Gráfico de pareto para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio).....	63
Figura 20 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de ferro na solução (mg/L) (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio).....	64

Figura 21 - Gráfico de pareto para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	66
Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução (mg/L) (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	67
Figura 23 - Gráfico de pareto para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	69
Figura 24 – Gráfico de superfície de resposta para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio).....	70
Figura 25 - Gráfico de pareto para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	72
Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)	73
Figura 27 - Gráfico de pareto para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	75
Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	76
Figura 29 - Gráfico de pareto para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	78
Figura 30 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	79

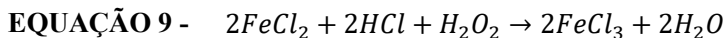
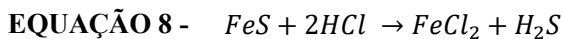
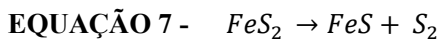
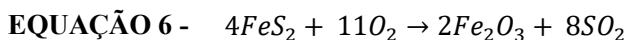
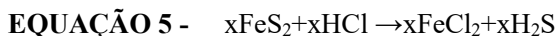
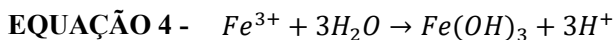
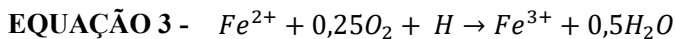
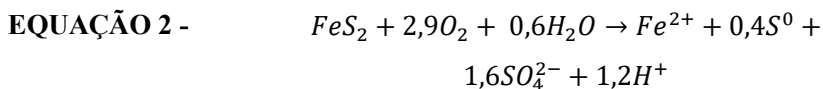
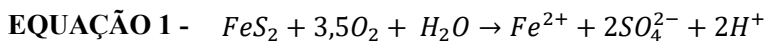
LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz de dados do planejamento experimental 3^2 para produção de solução de metais a partir da pirita.	45
Tabela 2 - Planejamento experimental para a pirita tratada termicamente em atmosfera de Argônio	62
Tabela 3 - Tabela ANOVA para concentração ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	62
Tabela 4 - Tabela ANOVA para concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	65
Tabela 5 - Tabela ANOVA para concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)	68
Tabela 6 - Planejamento experimental para pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético	71
Tabela 7 - Tabela ANOVA para concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	71
Tabela 8 - Tabela ANOVA para concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	74
Tabela 9 - Tabela ANOVA para concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético).....	77
Tabela 10 - Sulfatos e cloretos obtidos na solução realizada com a pirita tratada em atmosfera de argônio.....	80
Tabela 11 - Sulfatos e cloretos obtidos na solução realizada com a pirita tratada em atmosfera de ar sintético	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCM	Associação Brasileira de Carvão Mineral
ANOVA	Análise de variância
ATD	Análise térmica diferencial
ATD/TG+FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ATR	Reflectância Total Atenuada
CELESC	Centrais Elétricas de Santa Catarina
COD	Cystallography Open Database
DAM	Drenagem ácida de minas
DRX	Difração de raios-x
FAPESC	Fundação de Amparo à Pesquisa e Educação do Estado de Santa Catarina
FTIR	Análise de infravermelho por transformada de Fourier
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
LabRePI	Laboratório de Reatores e Processos Industriais
LabValora	Laboratório de Valoração de Resíduos
Rom	Run of mine
TG	Termogravimetria
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

LISTA DE EQUAÇÕES



SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3 REFERENCIAL TEÓRICO	27
3.1 CARVÃO MINERAL.....	27
3.2 PIRITA.....	28
3.2.1 Oxidação da pirita	30
3.2.2 Utilização da pirita como precursora de produtos de maior valor agregado	31
3.3 CONTAMINANTES NA PIRITA.....	32
3.3.1 Metais	33
3.4 NANOPARTÍCULAS DE PIRITA	34
3.5 SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE PIRITA	35
3.5.1 Síntese hidrotermal	35
3.5.2 Síntese solvotermal	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO (PIRITA).....	39
4.1.1 Amostragem do resíduo piritoso	39
4.1.2 Caracterização do resíduo piritoso	40
4.1.2.1 Difração de raios-x (DRX).....	40
4.1.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica com fluorescência acoplada (ADT/TG+FTIR).....	41
4.1.2.3 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR)	41
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA PIRITA.....	41
4.4 PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO DE METAIS	42
4.4.1 Caracterização da solução de metais	43
4.4.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	43
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO (PIRITA).....	47
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	47
5.1.2 Análise térmica diferencial com termogravimetria e FTIR acoplado (DTA/TG+FTIR)	50

5.1.3 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR)	58
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	61
5.2.1 Planejamento experimental para a pirita tratada em atmosfera de argônio.....	61
5.2.2 Planejamento experimental para a pirita tratada em atmosfera de ar sintético.....	70
5.3 SULFATOS E CLORETOS OBTIDOS NA SOLUÇÃO DE METAIS	80
6 CONCLUSÕES	83
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

A mineração de carvão gera uma elevada quantidade de rejeitos que quando dispostos de maneira inadequada, geram impactos ambientais negativos. Como resultado, tem-se a infertilidade do solo, contaminação dos recursos hídricos, além de uma quantidade significativa de enxofre na atmosfera (PETERSON, 2008; VILLETTI, 2017).

Dos rejeitos do carvão, vale destacar a fração piritosa, que representa 14% dos rejeitos obtidos após o processo de beneficiamento do carvão (WEILER; FILHO; SCHNEIDER, 2016). A pirita (FeS_2) é a fração mais associada a drenagem ácida de minas (DAM), que ocorre quando os rejeitos de carvão entram em contato com a água e o ar, oxidando e gerando um efluente com pH baixo, além de elevadas concentrações de ferro, sulfatos e outros metais dissolvidos (KONTOPOULOS, 1998). É um problema ambiental muito comum nas bacias dos rios da região sul de Santa Catarina (VIGÂNICO, 2014).

A pirita é também o mais comum mineral da classe dos sulfetos. É um mineral comum em rochas sedimentares e seu principal uso é como fonte de enxofre para a produção de ácido sulfúrico (DUTROW & KLEIN, 2012).

A pirita catarinense já se mostrou eficiente na produção de sais com elevada pureza (VILLETTI, 2017). A concentração de pirita no resíduo tem influência direta na pureza do sal obtido. Quanto maior a concentração de pirita, menor será a presença de minerais indesejados e melhor a qualidade do produto (MENEZES, 2009).

As atividades de mineração são uma das fontes de contaminação de elementos tóxicos no ambiente superficial. As operações de mineração, juntamente com moagem, concentrador de minérios e descarte de rejeitos, são uma fonte de contaminação por metais pesados. Assim, níveis elevados de metais pesados em solos são encontrados dentro e ao redor de minas metalúrgica devido à descarga e dispersão dos resíduos das minas no ecossistema (FUGE et al., 1989; ALLOWAY, 1995; ADRIANO, 2001; YUKSELEN E ALPASLAN 2001; CARRILLO-CHÁVEZ et al., 2003).

Os drásticos impactos ambientais da sociedade baseada em combustíveis fósseis prescreveram que recursos alternativos de energia renovável devem ser desenvolvidos e implementados para futuras aplicações em energia limpa. A pirita é um mineral com capacidade para absorver a luz na região visível e converter energia solar em energia elétrica para aplicações em células solares (KAUR et al., 2019).

Os nanocristais de pirita vem sendo utilizados nos mais diversos ramos de indústrias, como semicondutores, células solares e células solares híbridas (GANTA et al., 2012; MIDDYA et al., 2014), contra eletrodos em células solares sensibilizadas por corante (SONG et al., 2016), fotocapacitores (GONG et al., 2013), entre outros.

Essas aplicações, por se tratar de produtos com maior valor agregado, necessitam de matérias primas com maior qualidade (pureza). Sendo assim, os nanocristais de pirita produzidos sinteticamente são satisfatórios, uma vez que é obtido cristais de alta pureza.

Esse trabalho busca obter uma solução de metais resultante de um resíduo do beneficiamento do carvão, visando uma futura utilização em nanopartículas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter uma solução de metais a partir de um resíduo do beneficiamento do carvão (pirita), para futura utilização como precursor de ferro na síntese de nanopartículas de dissulfeto de ferro (FeS_2).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar rota pirohidrometalúrgica com a utilização da pirita;
- Caracterização da pirita tratada termicamente;
- Análise da solução resultante do ataque ácido em termos de metais pesados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CARVÃO MINERAL

De acordo com a Associação Brasileira de Carvão Mineral (ABCM), a ocorrência do carvão no Brasil é encontrada principalmente nos estados do Rio Grande do Sul (28 bilhões de toneladas), Santa Catarina (3,3 bilhões de toneladas) e Paraná (104 milhões de toneladas).

Ainda segundo a ABCM, em 2018, a produção de ROM (run of mine – carvão bruto) no estado de Santa Catarina foi de 6.467.265 toneladas, correspondendo a mais da metade do total produzido em toda a região Sul do Brasil (10.483.793 toneladas).

A mineração de carvão teve papel fundamental no desenvolvimento da região do Sul de Santa Catarina, porém, a falta de preocupação com os impactos causados pela sua exploração indevida, fez com que por muito tempo os rejeitos de carvão ficassem dispostos de forma equivocada, o que gerou impactos ambientais negativos. Como resultado, o solo dessa região ficou infértil, os rios com presença de metais pesados e com pH muito ácido, além de uma atmosfera com alto nível de enxofre, levando a um enorme passivo ambiental (PETERSON, 2008; VILLETTI, 2017).

Os carvões brasileiros necessitam de um processo de beneficiamento, por conta de sua associação com matéria mineral. Esse processo gera um rejeito com rochas sedimentares (siltitos e folhelhos) e ainda sulfeto de ferro, na forma de pirita (FeS_2) (AMARAL FILHO et al., 2013).

Quando os rejeitos de carvão entram em contato com a água e o ar, eles oxidam, gerando a drenagem ácida de minas (DAM), que é um efluente com pH baixo, elevadas concentrações de ferro, sulfatos, além de outros metais dissolvidos (KONTOPOULOS, 1998). A DAM é um dos principais problemas ocasionado pela deposição indevida dos rejeitos do carvão, principalmente na Região Sul de Santa Catarina, onde há uma grande contaminação nas bacias dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão (PETERSON, 2008; VIGÂNICO, 2014).

A Figura 1 é uma fotografia que retrata um corpo d'água contaminado pela DAM, é possível observar a cor vermelho-alaranjada característica desse tipo de efluente.

Figura 1 - Fotografia de um corpo d'água contaminado por DAM.



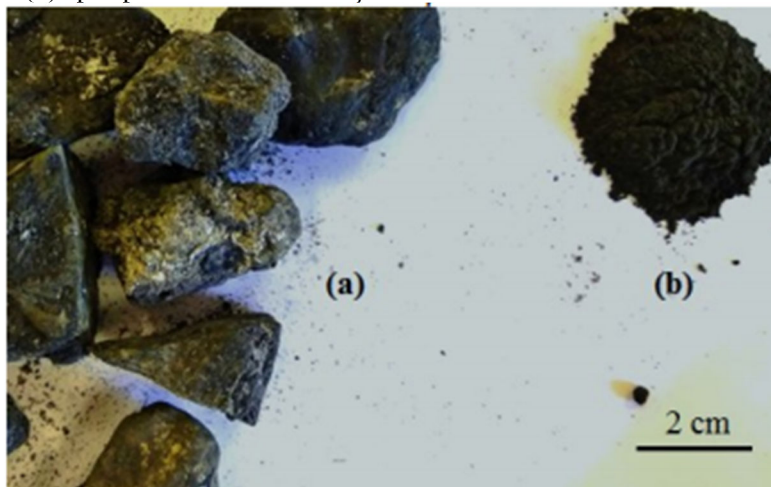
Fonte: (OLIVEIRA, 2020).

3.2 PIRITA

A pirita (FeS_2) é a fração do rejeito de carvão mais relacionada com a geração de DAM. A pirita, quando não está em contato com ar e água, é um mineral estável e insolúvel. Quando disposta a céu aberto, é exposta a intempéries climáticas, onde ocasiona uma série de reações, resultando na geração da DAM (VILLETTI, 2017; KONTOPOULOS, 1998). Após o processo de beneficiamento do carvão bruto, 14% dos rejeitos obtidos são correspondentes a uma fração rica em pirita (FeS_2) (WEILER, AMARAL FILHO, SCHNEIDER, 2016).

A Figura 2 ilustra a pirita bruta da mineração do carvão e após o processo de cominuição.

Figura 2 – Fotografia ilustrando a pirita da mineração de carvão (a) bruta e (b) após processo de cominuição.

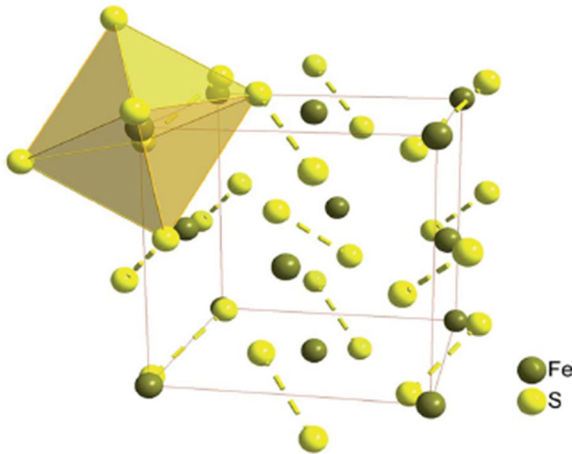


Fonte: (OLIVEIRA, 2020).

A pirita é o mais comum e difundido mineral da classe dos sulfetos. A pirita mineral formou-se tanto em temperaturas altas como baixas, porém, a maior parte possivelmente foi em temperaturas mais elevadas. É um mineral comum nas rochas sedimentares e está associada com muitos minerais, como com a calcopirita, a esfalerita e a galena. Seu principal uso é como fonte de enxofre para a produção de ácido sulfúrico (DUTROW & KLEIN, 2012).

Sua estrutura química é composta por cátion Fe^{+2} e ânion S_2^{-2} em uma proporção Fe:S ideal de 1:2. A estrutura da pirita é cúbica de face centrada, com arranjo semelhante ao do sal-gema (halita – NaCl), com o Na^+ substituído pelo Fe^{2+} e o centro da ligação S-S sendo localizado na posição do Cl. Por conta da diferença entre as eletronegatividades do Fe e S, a ligação predominante nesse composto é a covalente (CHANDRA & GERSON, 2010). A Figura 3 ilustra a estrutura atômica da pirita.

Figura 3 – Estrutura atômica da pirita (FeS_2).



Fonte: (XIAN et al., 2016).

A pirita é ainda um semicondutor extremamente promissor para utilização como camada ativa em células solares fotovoltaicas e fotoeletroquímicas. Possui um band-gap adequado (0,95 eV), forte absorção de luz ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para $h\nu > 1,3 \text{ eV}$), comprimento adequado de difusão do portador minoritário (100 – 1000 nm), além de uma abundância elementar praticamente infinita (PUTHUSSEY et al., 2011).

Os drásticos impactos ambientais da sociedade baseada em combustíveis fósseis prescreveram que recursos alternativos de energia renovável devem ser desenvolvidos e implementados para futuras aplicações em energia limpa. Curiosamente, o FeS_2 pode absorver a luz na região visível e converter energia solar em energia elétrica para aplicações em células solares (KAUR et al., 2019).

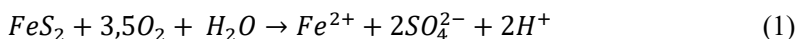
A demanda de energia primária dos Estados Unidos no ano de 2000 (aproximadamente 3,5 TW) poderia ser atendida com 10% da pirita que é descartada anualmente como resíduo da mineração em seis estados isolados do país (PUTHUSSEY et al., 2011).

3.2.1 Oxidação da pirita

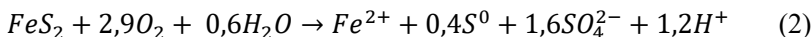
A oxidação da pirita ocorre em soluções aquosas a partir de um mecanismo eletroquímico. A taxa de oxidação tem influência de vários fatores, como o potencial eletroquímico da solução, o tamanho de

partículas, o pH da solução, o tipo e a concentração do oxidante utilizado, a temperatura e ainda, a velocidade de agitação. Diferentes reatividades eletroquímicas são encontradas em amostras diferentes de pirita devido inúmeros motivos, como por exemplo, diferenças nas relações ferro/enxofre, sua morfologia superficial e na sua estrutura cristalina (MOSLEMI E GHARABAGHI, 2016).

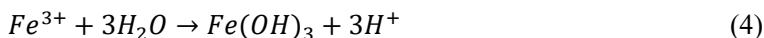
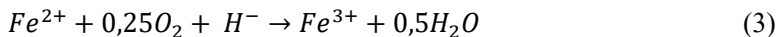
Quando houver uma completa oxidação da pirita, serão produzidos íons de ferro e sulfato na solução. De acordo com Rao e Finch (1988), a completa oxidação da pirita ocorre de acordo com a Equação 1:



Observações indicam que a pirita não tem sua oxidação completa e o enxofre elementar também é produzido, além de Fe^{+2} e dos íons sulfato, como produtos da oxidação incompleta, mostrados na reação da Equação 2 (PECINA *et al.*, 2006).



O ferro produzido pelas reações de oxidação da pirita (Equações 1 e 2) sofre as reações indicadas pelas Equações 3 e 4, formando hidróxidos de ferro (CHERNYSHOVA, 2003).



3.2.2 Utilização da pirita como precursora de produtos de maior valor agregado

Nos últimos anos, a pirita da mineração do carvão vem se mostrando uma boa precursora na produção de produtos com maior valor agregado. Como é o caso de Peterson (2008) que desenvolveu uma rota para a produção de sulfato ferroso a partir da pirita da mineração do carvão. O mesmo foi observado por Vigânico (2014) que utilizou de concentrados de pirita para a produção de sulfato ferroso.

Menezes (2009) em suas pesquisas, desenvolveu cloreto férrico a partir de óxido férrico resultante do processo de ustulação da pirita contida em rejeitos de mineração do carvão. Já Villetti (2017), por sua vez, produziu coagulante férrico a partir da lixiviação de concentrado de pirita por meio da cristalização de sulfato ferroso.

A partir da pirita, também é possível a produção de sulfato férrico. Uma forma de produzir, é a partir da oxidação da pirita por via bacteriana. Colling, Menezes e Schneider (2011) produziram uma solução de sulfato férrico através de técnicas hidrometalúrgicas utilizando um concentrado de pirita obtido a partir do rejeito do beneficiamento do carvão.

A pirita catarinense já se mostrou eficiente na produção de sais com elevada pureza. Villetti (2017) obteve cristais de sulfato ferroso a partir da pirita com pureza semelhante a analítica, com teor de impurezas inferiores a 1%.

A concentração de pirita no resíduo tem influência direta na pureza do sal obtido. Quanto maior a concentração de pirita, menor será a presença de minerais indesejados e melhor a qualidade do produto. Sendo assim, procedimentos que melhorem a concentração de pirita no resíduo devem ser realizados (MENEZES, 2009).

3.3 CONTAMINANTES NA PIRITA

A pirita é um mineral de sulfeto comum que ocorre no carvão e na maioria dos perfis naturais. Estudar a sua dissolução é importante porque sua formação e destruição são rápidas quando comparados com a maioria dos sistemas naturais (BOULEGUE *et al.*, 1982).

A composição da superfície da pirita e a tendência dos íons metálicos da solução aquosa a serem adsorvidos nela também podem, em grande medida, influenciar a taxa de oxidação da pirita. Os minerais de sulfeto têm algumas propriedades de superfície incomuns. Isto é consistente com o fato de que metais como Na, K, Ca, Mg, Al, Ni, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd e As, são conhecidos por ocorrer na superfície natural da pirita (AL *et al.*, 1997)

O contato inicial com a água causa oxidação de sulfeto, gerando HSO_4^- , SO_4^{2-} , e H^+ , resultando na dissolução do metal. O oxigênio no ar acelera o processo de oxidação. Posteriormente, as formas de Fe^{+3} durante a oxidação podem produzir Fe^{+2} , sulfato e ácidos na presença de água, resultando em mais íons de H^+ e ferro envolvidos na interação (TABELIN *et al.*, 2020).

As atividades de mineração intensivas produziram uma grande quantidade de resíduos perigosos em todo o mundo, que são comumente associados com alto conteúdo de minerais sulfetados geradores de ácido e metais e metalóides potencialmente tóxicos (PTMs), por exemplo, As, Sb, Cu, Pb, Cd, Zn, Hg, Ag, Sn, Fe, Al, Mn, Tl, U, Th e W. A erosão, dispersão, lixiviação e transporte atmosférico de rejeitos pode disseminar estes elementos em sistemas aquáticos e terrestres naturais (PAKTUNC *et al.*, 2003, ANAWAR *et al.*, 2011).

Assim, as atividades de mineração causam a degradação ambiental, contaminação da água e do solo e perda da biodiversidade. A extensão dos campos agrícolas e o desenvolvimento suburbano invadiram muitos locais afetados pela mineração em todo o mundo, criando um risco à saúde dos moradores dessas regiões (ANAWAR *et al.*, 2011)

A extensão e o grau de contaminação por metais pesados derivados das atividades de mineração podem variar dependendo do tipo de mineralização, composição de minérios, geologia, topografia, método de mineração, fundição, etc.. Um dos fatores mais importantes que regem as concentrações metálicas em solos de mineração é o tipo de mineralização (JUNG, 2007).

3.3.1 Metais

Dentre os metais que aparecem com maior frequência classificados como poluentes do ar, água e solo estão cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (V), alumínio (Al), prata (Ag), cádmio (Cd), crômio (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (MALAVOLTA, 1994).

O cádmio (Cd) presente em solos naturais normalmente está concentrado em horizontes superficiais, devido ao maior teor de matéria orgânica e metais, os quais podem ficar fortemente adsorvidos neste horizonte durante a ciclagem da vegetação. As atividades com maior potencial de contaminação, são a mineração, fundição e refinamento de metais não-ferrosos, produção e aplicação de fertilizantes fosfatados, combustão de combustíveis fósseis, disposição de resíduos de esgotos municipais, processos de produção e descarte de baterias (ALLOWAY, 1995; CUI; WANG, 2006; ATSDR, 2008)

Por outro lado, o chumbo (Pb) raramente é encontrado no seu estado natural, mas sim em combinações com outros elementos nas formas minerais PbS (galena), PbTe (altaíta), $PbFe_4O_7$ (plumboferrita) $PbSO_4$ (anglesita), sendo um metal estável no solo. Porém dependendo de sua concentração ele se torna perigoso. (ALEXANDRINO, 2014).

A forma elementar do ferro (Fe) raramente é encontrada na natureza, já que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} se combinam facilmente com compostos contendo oxigênio e enxofre para formar óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfetos, sendo mais comumente encontrado na natureza na forma de óxidos. A distribuição de minerais e compostos Fe em perfis de solo é altamente variável e reflete vários processos do solo. (KESLER, 1994; PENDIAS, 2012; LOPES, 2015).

Um dos metais mais abundante na crosta terrestre é o manganês (Mn), o mesmo ocorre geralmente com o ferro. Do ponto de vista ambiental as formas químicas mais importantes são aquelas que contêm Mn^{2+} , Mn^{4+} e Mn^{7+} . Possui ampla aplicação em vários segmentos como na fabricação de ligas metálicas, pigmento na indústria cerâmica, na manufatura de tintas de coloração verde, rósea ou púrpura. Nas formas insolúveis, o Fe^{3+} e o Mn^{4+} , estão presentes em vários tipos de solos. (HEM, 1985; W.H.O, 1996; KALWA, 2011; LOPES, 2015).

3.4 NANOPARTÍCULAS DE PIRITA

Nas últimas décadas, a pirita tem atraído a atenção em estudos na comunidade fotovoltaica/solar como uma alternativa para dispositivos de energia (DOUGLAS et al., 2015; KAUR et al., 2019), por conta de seu baixo custo de matéria prima, por ser um material com ausência de toxicidade e por ter uma grande abundância na terra (HENRÍQUEZ et al., 2020). A exploração das propriedades ópticas e eletroquímicas do FeS_2 tem ganhado impacto por conta de sua vasta utilização em sistemas de captação de energia, como células solares sensibilizadas e ainda, como catalisador para redução de oxigênio e evolução de hidrogênio (JASION et al., 2015; KAUR et al., 2019).

Nanocristais de pirita são utilizados nos mais diversos ramos, em aplicações fotovoltaicas como semicondutores, células solares (GANTA et al., 2012), células solares híbridas (MIDDYA et al., 2014), como contra eletrodos em células solares sensibilizadas por corante (SONG et al., 2016).

Pode também ser utilizada em fotocapacitores, que são um tipo de capacitor que pode ser carregado por luz solar e que ainda permite o armazenamento direto de energia solar. Os fotocapacitores geralmente são sensibilizados com corantes utilizando o TiO_2 , porém, estudos como o de Gong *et al* (2013), que utilizaram nanocristais de pirita sintetizados,

alcançando uma capacidade promissora de captação de luz em todo o espectro do visível até próximo do infravermelho.

Há relatos também de sua utilização na fabricação de baterias, como as de íon-lítio, em reações de quebra de água e dispositivos de fotocatalise (KAUR et al., 2019).

Por se tratar de que necessitem de uma pureza elevada, os nanocristais de pirita precisam ser produzidos sinteticamente, o que proporciona uma quantidade mínima de contaminantes no produto.

Os métodos de síntese de nanocristais de pirita mais comumente encontrados na literatura são o hidrotérmico, solvotérmico, injeção a quente, sulfetação e crescimento de vapor.

Os nanomateriais de pirita geralmente têm energia de band-gap direta de 1,2 eV e indireta de 0,9 eV, possuem também um alto coeficiente de absorção ($\alpha = 6.10^5 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda > 700 \text{ nm}$). São quimicamente estáveis, com abundância na terra e não são tóxicos, além de possuírem um custo relativamente baixo (KAUR et al., 2019).

Os dispositivos de pirita mostram alta eficiência quântica (geralmente superior a 90%) e fotocorrentes ($>40 \text{ mA/cm}^2$), mas pequenas fotovoltagens ($<200 \text{ mV} \sim 20\%$ do band-gap). A baixa fotovoltagem é atribuída a vagas de enxofre e na superfície que geram estados eletrônicos dentro do band-gap (PUTHUSSEY et al., 2011).

Para a produção de nanopartículas de pirita, é necessária a utilização de reagentes precursores de ferro e enxofre. Os produtos mais utilizados como precursores de ferro são o cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4), cloreto ferroso (FeCl_2), e suas formas hidratadas. Dentre os precursores de enxofre, destacam-se o enxofre elementar (S), sulfeto de sódio (Na_2S), trissulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), e suas formas hidratadas (KAUR et al., 2019; QIN et al., 2018; XIAN et al., 2016).

3.5 SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE PIRITA

3.5.1 Síntese hidrotermal

A síntese hidrotermal é um método que depende da solubilidade de minerais em água quente, sob alta pressão, e temperatura superior a 100 °C. A síntese hidrotermal é realizada em autoclave (aparelho constituído por um vaso de aço). Dentro dessa autoclave, haverá água (solvente aquoso) e um nutriente, com todos os elementos para a formação do cristal desejado. É mantido um gradiente de temperatura entre as zonas de crescimento de cristais e de dissolução. No fim, o nutriente se dissolve

por conta da temperatura alta e na extremidade mais fria ele nuclea, transformando-se em cristal (XIAN et al., 2016).

Muitas rotas hidrotérmicas para sintetizar cristais de pirita foram realizadas nos últimos anos. Os precursores utilizados são oriundos de diversos produtos químicos, como o sulfato ferroso (FeSO_4) (DUAN et al., 2004; ZHANG et al., 2012), cloreto férrico (FeCl_3) (KUSH; MEHRA; DEKA, 2013; MIDDYA et al., 2014), cloreto ferroso (FeCl_2) (ZHU et al., 2012; WANG; WANG; WANG, 2010), sulfeto de sódio (Na_2S) (QIU et al., 2013), Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (WU et al., 2004) e enxofre elementar (S) (FENG et al., 2007).

Middya et al. (2014) relataram a síntese de nanopartículas de pirita com band-gap de 2,75 eV com aplicação em células solares híbridas organo-inorgânicas. A síntese se deu por rota hidrotérmica utilizando como reagente precursor de ferro uma solução aquosa de cloreto férrico 0,1 mol/L, bem como a solução de enxofre que foi dada por uma solução 0,1 mol/L de Na_2S . Os autores obtiveram uma eficiência de conversão de energia de 0,064% com um fator de preenchimento de 0,52.

Outro trabalho que se deu utilizando como reagente precursor de ferro o FeCl_3 foi o de (KUSH; MEHRA; DEKA, 2013), porém, este utilizou o cloreto férrico hexahidratado. Sua síntese se deu pelo método hidrotermal e teve como precursor de ferro 0,002 mols de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O precursor de enxofre foi o $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em uma concentração que variava entre 0,001 e 0,002 mols. A síntese se deu por 18 horas a 180 °C.

3.5.2 Síntese solvotermal

A síntese solvotermal é similar a hidrotermal (também é conduzida em autoclave de aço inoxidável), porém, o que difere é que neste método, a solução precursora é um solvente orgânico, e não um solvente aquoso, como no caso da síntese hidrotérmica. Na síntese da pirita pelo método solvotermal, os solventes orgânicos mais utilizados neste método são a etilenodiamida, benzeno, etanodiol e etanol (XIAN et al., 2016).

Os reagentes precursores de ferro e enxofre são similares aos utilizados na síntese hidrotérmica, entre eles estão o sulfato ferroso (FeSO_4) (XUEFENG; YI; YITAI, 2001), cloreto férrico (FeCl_3) (KAR; CHAUDHURI, 2004; WANG et al., 2011), cloreto ferroso (FeCl_2) (WANG, 2010), nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) (KAR; CHAUDHURI, 2005), Na_2S_3 (XUEFENG; YI; YITAI, 2001), sulfeto de sódio (Na_2S) (KAR; CHAUDHURI, 2005), tioureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) (KAR; CHAUDHURI, 2004).

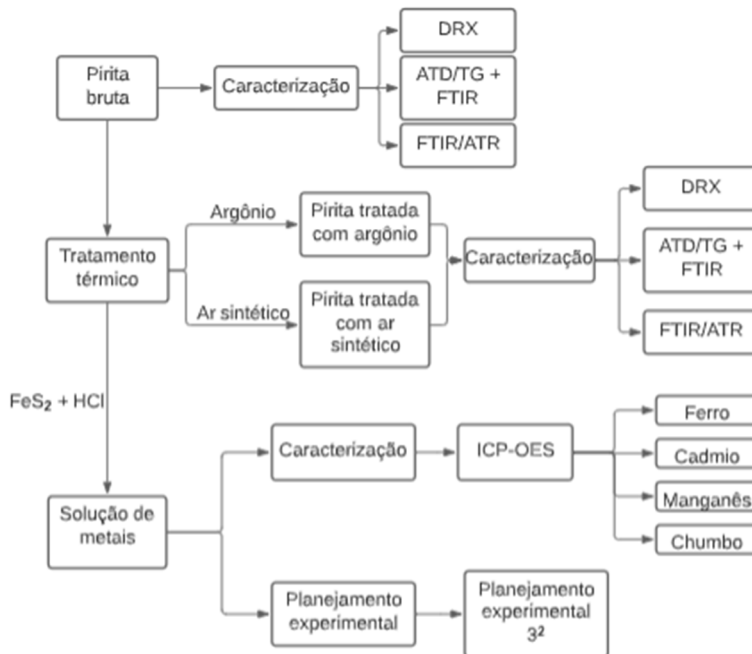
Kar e Chaudhuri (2004), produziram FeS_2 com diferentes morfologias pelo método solvotérmico. Utilizaram como precursores de ferro FeCl_3 , FeSO_4 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. O reagente precursor de enxofre utilizado foi a tioureia. Como solvente orgânico, foi utilizada a etilenodiamida. Foi verificado que os ânions das fontes de ferro, a temperatura e as concentrações molares dos precursores desempenharam um papel importante no controle da morfologia das nanoestruturas de pirita. Obtiveram nanofios de FeS_2 em uma temperatura de síntese de 180 °C e nanofitas de FeS_2 a 210 °C.

Wang *et al* (2011) sintetizaram microesferas de pirita a partir do método solvotérmico simples em solventes mistos de N,N-dimetilformamida (DMF) e etilenoglicol sem a utilização de surfactante. A síntese se deu pela reação entre o cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ureia e enxofre elementar, além dos solventes orgânicos. A mistura foi selada em autoclave de aço inoxidável revestida por Teflon e mantida a 160 °C por 12h.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4 a seguir, traz um fluxograma que indica o procedimento experimental utilizado no trabalho e suas etapas.

Figura 4 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Autora, 2022.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO (PIRITA)

4.1.1 Amostragem do resíduo piritoso

O resíduo piritoso foi fornecido por uma carbonífera do sul de Santa Catarina e foi coletada após o processo de beneficiamento do carvão mineral e separação do concentrado de pirita.

Para eliminar a umidade presente na amostra, o resíduo piritoso foi seco em estufa a vácuo Marconi MA 030/12 a 40 °C por 12 horas.

Com o objetivo de diminuir o tamanho de partículas para homogeneizar a amostra e favorecer as reações químicas, o resíduo passou por processos de cominuição, realizados em britador mandíbula, moinho de discos e moinho excêntrico (Servitech/CT-242) de 500 mL com revestimento interno de alumina e esferas de alta alumina com diâmetros inferiores a 20 mm durante 30 minutos a fim de obter o resíduo passante em malha 200 mesh.

Na Figura 5 está disposta uma fotografia da pirita in natura utilizada no trabalho após o processo de cominuição.

Figura 5 - Fotografia da pirita cominuída.



Fonte: Autora, 2022.

4.1.2 Caracterização do resíduo piritoso

4.1.2.1 Difração de raios-x (DRX)

A análise mineralógica foi realizada em um difratômetro de raios X (DRX Shimadzu XRD-6000), goniômetro 2theta, radiação $k\text{-}\alpha$ do cobre

($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de $2^\circ/\text{min}$ e intervalo de medida de 10 a 80° , com 25 kV de voltagem e 25 mA de corrente elétrica.

Uma massa de aproximadamente 1 g da amostra a ser analisada foi compactada manualmente em um molde metálico de forma a permitir a leitura da superfície de interesse.

4.1.2.2 Análise térmica diferencial e termogravimétrica com fluorescência acoplada (ADT/TG+FTIR)

Com o objetivo de verificar o comportamento térmico do resíduo piritoso, o mesmo foi submetido à análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) com FTIR acoplado, no Laboratório de Valoração de Resíduos (LabValora/UNESC).

Os ensaios de DTA/TG acoplados em FTIR foram realizados em equipamento da marca Netzsch com possibilidade de variação da atmosfera e acompanhamento das reações envolvidas no processo de oxidação/decomposição da amostra. As condições dos ensaios foram as seguintes: em atmosfera com fluxo de ar sintético e em atmosfera com fluxo de nitrogênio (até 1000°C).

O equipamento de análise térmica simultânea permitiu o ensaio de ATD e TG para acompanhamento das reações exo/endotérmicas e da perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura, além do FTIR para determinação dos compostos gerados nas reações durante o aquecimento.

4.1.2.3 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR)

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em conexão com a Reflectância Total Atenuada (ATR) foi utilizada para coletar informações sobre a estrutura do composto em estudo, permitindo identificar os picos característicos de grupamentos funcionais presentes na amostra. A análise ocorreu em um espectrofotômetro Bruker Tensor II com acessórios de reflectância total atenuada (ATR) do LabValora/IDT/UNESC, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA PIRITA

A pirita, quando não passa por um tratamento térmico prévio, não é reagente a ataques químicos. Sendo assim, para que a pirita consiga reagir com ácidos, em soluções, um tratamento térmico se faz necessário.

As amostras de pirita foram então tratadas termicamente em atmosferas controladas de argônio e ar sintético, a uma temperatura de 750 °C, por 1 hora.

O tratamento térmico da pirita foi realizado em forno basculante no Labvalora, da marca Fortelab, modelo POB 1600/1.

Para a caracterização da pirita tratada termicamente, foram realizados os mesmos ensaios da caracterização da pirita in natura, que foram difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica com fluorescência acoplada (DTA/TG + FTIR), análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR).

4.4 PRODUÇÃO DE SOLUÇÃO DE METAIS

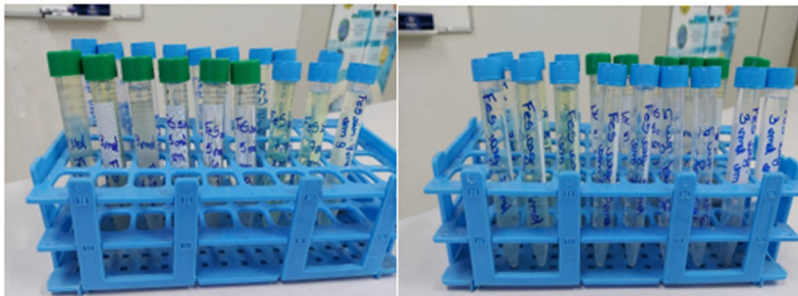
Para avaliar a presença de metais (contaminantes) presentes na reação química entre a pirita (FeS_2) e ácido clorídrico (HCl), uma solução de metais foi preparada.

Para o preparo da solução de metais, a pirita que passou por tratamento térmico (calculada em mols) foi misturada com ácido clorídrico (calculado em mols), e foram dissolvidos em 100 mL de água destilada. Seguiram por uma agitação em agitador magnético SSAGa SolidSteel por 3 horas. A reação química pode ser observada na Equação 5:



Cada amostra foi filtrada com a utilização de uma bomba a vácuo. A solução que passou pelo filtro (Figura 6), foi coletada e levada para análises de quantificação de Fe, Mn, Pb e Cd, pela técnica de ICP-OES.

Figura 6 - Soluções filtradas de pirita calcinadas em atmosfera de ar sintético e em argônio.



Fonte: Autora, 2022.

4.4.1 Caracterização da solução de metais

4.4.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) visando a análise dos teores de Fe, Mn, Pb, Cd foi realizada em um equipamento Agilent 720 com vista axial, potência de radiofrequência de 1,0 kW e vazão de argônio (plasma) de 12 L/min. A preparação das amostras (digestão) seguiu o método U.S. EPA 3051A.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Segundo Montgomery, Runger e Hubele (2004), planejamentos fatoriais são frequentemente usados nos experimentos envolvendo vários fatores em que é necessário estudar o efeito conjunto dos fatores sobre uma resposta. Entretanto, vários casos especiais do planejamento fatorial geral são importantes pelo fato de eles serem largamente empregados em trabalhos de pesquisa e devido ao fato de eles formarem a base de outros planejamentos de considerável valor prático.

O planejamento experimental realizado foi do tipo 3^2 (dois fatores e três níveis), visando avaliar a presença de Fe, Mn, Pb, Cd na amostra de pirita que passou pelo tratamento térmico a 750°C em atmosfera com ar sintético e em argônio. As dependentes (fatores) do planejamento experimental são a massa de pirita na solução e a velocidade de agitação. A partir da reação (equação 1), foi possível calcular a quantidade em massa de FeS_2 e HCl , para o preparo da solução.

Foi utilizado 1,5 mols de FeS_2 para o primeiro, 2,5 mols de FeS_2 para o segundo e 3,5 mols de FeS_2 para o terceiro, assim cada um passou por uma agitação de 1250 rpm, 1750 rpm e 2250 rpm, por 3 horas.

Para a elaboração do planejamento experimental fatorial, utilizouse o software Statistica 12.0.

Utilizando-se o software foi realizada a análise estatística, através do modelo de análise de variância (ANOVA). Considerou-se fator com significância estatística aquele com um valor de α inferior a 0,05, ou seja, com um intervalo de confiança de 95 %.

A Matriz de dados do planejamento experimental 3^2 encontra-se na Tabela 1 a seguir, em que dois fatores (massa e velocidade) e três níveis (-1, 0 e +1) foram utilizados.

Tabela 1 - Matriz de dados do planejamento experimental 3^2 para produção de solução de metais a partir da pirita.

Experimento	Níveis		Fatores	
			Massa (mol)	Velocidade (rpm)
1	-1	-1	1,5	1250
2	-1	0	1,5	1750
3	-1	+1	1,5	2250
4	0	-1	2,5	1250
5	0	0	2,5	1750
6	0	+1	2,5	2250
7	+1	-1	3,5	1250
8	+1	0	3,5	1750
9	+1	+1	3,5	2250

Fonte: Autora, 2022.

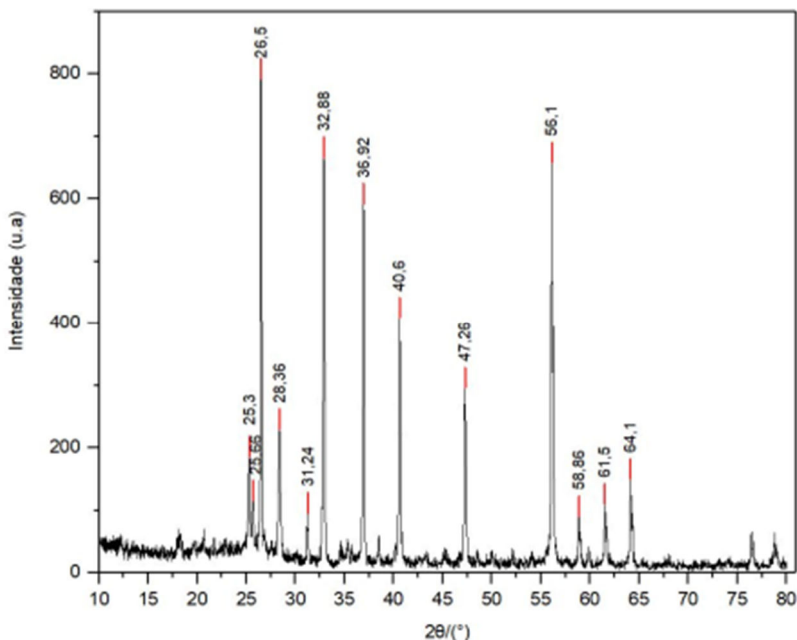
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO (PIRITA)

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Visando identificar a estrutura cristalina das amostras de pirita, a análise realizada foi a de difração de raios X. Na figura 7 abaixo, está apresentado o difratograma da pirita in natura.

Figura 7 - DRX da pirita in natura.

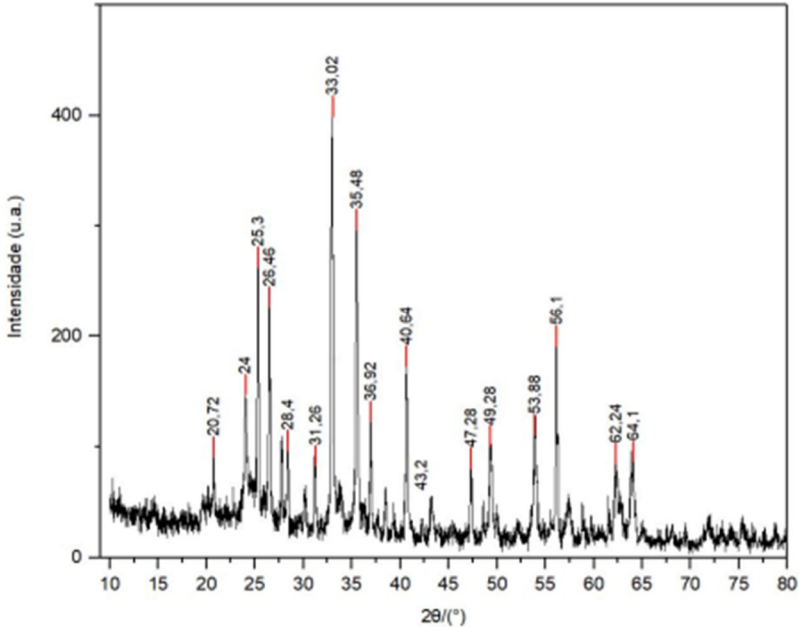


Fonte: Autora, 2022.

O difratograma da pirita in natura confirma a presença de picos característicos da pirita FeS_2 , que podem ser indicados nos ângulos de $28,36^\circ$; $32,88^\circ$; $36,92^\circ$; $40,6^\circ$; $47,26^\circ$; $56,1^\circ$; $58,86^\circ$; $61,5^\circ$; $64,1^\circ$. O ângulo de $26,5^\circ$ indica pico característico de quartzo (SiO_2), enquanto o ângulo de $25,3^\circ$; $25,66^\circ$ e $31,24^\circ$ indica a presença de aragonite (CaCO_3).

A figura 8, por sua vez, apresenta a estrutura cristalina da pirita (in natura) que passou pelo processo de calcinação a 750°C em atmosfera de ar sintético.

Figura 8 - DRX da pirita in natura calcinada em atmosfera controlada de ar sintético

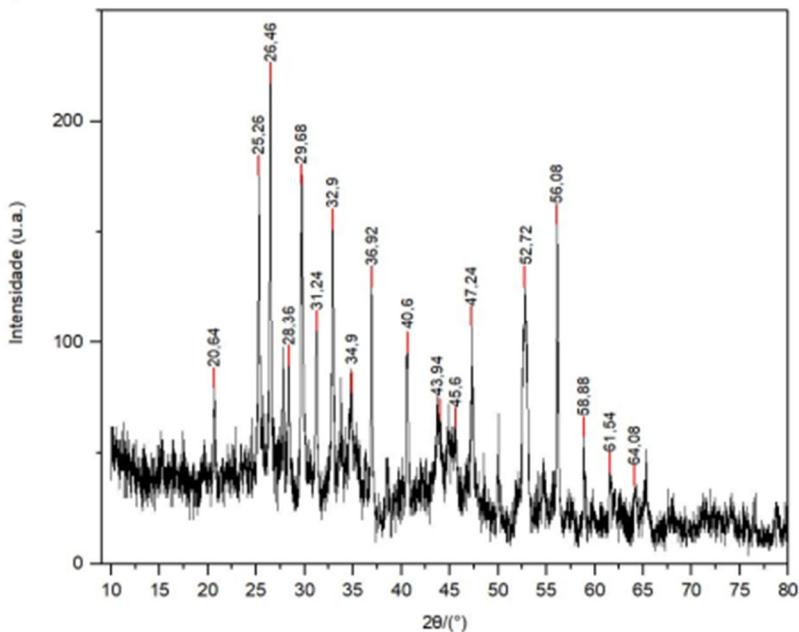


Fonte: Autora, 2022.

Pode-se identificar no difratograma, a presença de picos de FeS_2 localizados nos ângulos $28,4^\circ$; $33,02^\circ$; $36,92^\circ$; $40,64^\circ$; $47,28^\circ$; $56,1^\circ$; $64,1^\circ$. Há correlações de picos de quartzo (SiO_2) nos ângulos de $20,72^\circ$ e $26,46^\circ$, e ainda, aragonite (CaCO_3) nos ângulos de $25,3^\circ$ e $31,26^\circ$. Nas regiões com ângulos de 24° ; $35,48^\circ$; $43,2^\circ$; $49,28^\circ$; $53,88^\circ$ e $62,24^\circ$ a fase cristalina identificada foi de magnetita (Fe_3O_4).

A Figura 9, apresenta o resultado de DRX da pirita in natura calcinada em 750°C em atmosfera controlada por argônio.

Figura 9 - DRX da pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por argônio



Fonte: Autora, 2022.

O pico característico de pirita (FeS_2) é observado nas regiões com ângulos de $28,36^\circ$; $32,9^\circ$; $36,92^\circ$; $40,6^\circ$; $47,24^\circ$; $56,08^\circ$; $58,88^\circ$; $61,54^\circ$ e $64,08^\circ$. Picos característicos de magnetita (Fe_3O_4) são encontrados nos ângulos de $29,68^\circ$; $34,9^\circ$; $43,94^\circ$; $45,6^\circ$ e $52,72^\circ$. Já nas regiões de ângulo de $20,64^\circ$ e $26,46^\circ$ é possível observar picos de quartzo (SiO_2) e nos ângulos de $25,26^\circ$ e $31,24^\circ$ encontram-se picos característicos de aragonite (CaCO_3).

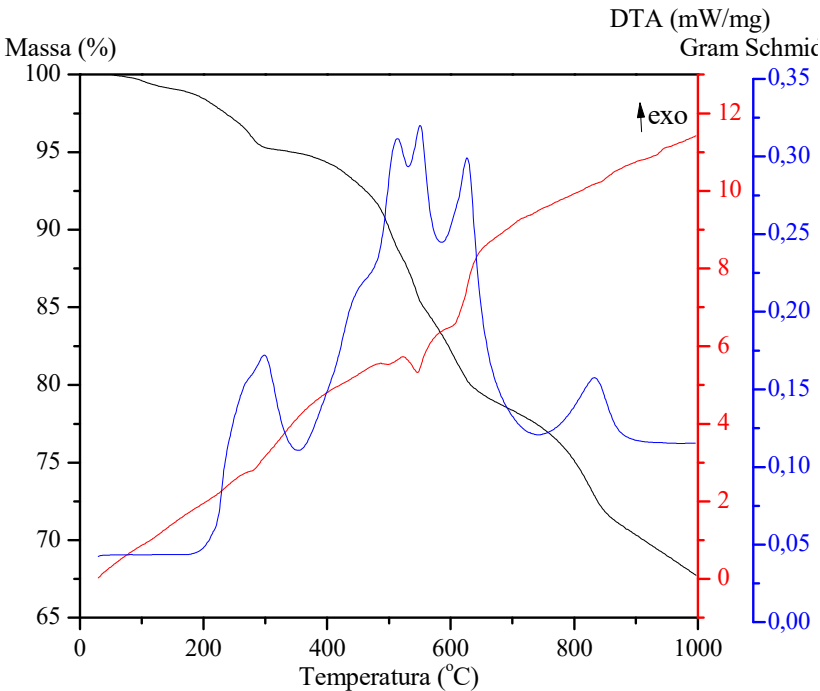
Para analisar os resultados dos difratogramas presentes nas figuras acima, foram utilizadas as cartas de Crystallography Open Database (COD) para FeS_2 (01-071-0053), SiO_2 (01-074-1811), CaCO_3 (01-071-2392) e Fe_3O_4 (01-076-0958).

Foi possível comparar entre os difratogramas (figuras 7, 8 e 9) que o tratamento térmico trouxe para a amostra a presença de picos de magnetita. Isso é importante visto que a magnetita se permite ser atacada por ácidos em soluções.

5.1.2 Análise térmica diferencial com termogravimetria e FTIR acoplado (DTA/TG+FTIR)

Na Figura 10, está disposto o gráfico com os resultados da análise de DTA/TG com FTIR acoplado para a amostra de pirita in natura, sendo que a análise foi realizada com fluxo controlado de N₂.

Figura 10 – Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita in natura (análise realizada com fluxo de Nitrogênio)

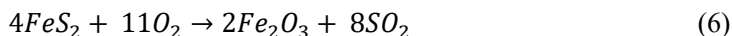


Fonte: Autora, 2022.

O primeiro evento de perda de massa, localiza-se em temperaturas abaixo de 100 °C, com uma variação de massa de aproximadamente 1%, e pode ser associado a perda de umidade do material. Em seguida, há uma outra perda de massa, de aproximadamente 4% no intervalo de temperatura de 100 °C e 300 °C (possivelmente algum hidróxido, ou

voláteis de matéria orgânica). No intervalo de 300 a 600 °C, tem-se uma perda de aproximadamente 15% de massa, referente a decomposição da pirita. Já de 700 a 875 °C, há uma perda de 8% (decomposição de carbonatos e de alguma ligação de carbono remanescente).

De acordo com a reação química indicada pela Equação 6, a completa oxidação da pirita está associada a uma perda de massa teórica de aproximadamente 33,5% (DING et al., 2019; PETERSON, 2008). A análise termogravimétrica indicada na Figura 10 mostra uma perda de massa de ~ 34%. Sendo assim, há uma concordância entre os resultados obtidos, uma vez que os materiais analisados não apresentam 100% de pureza.



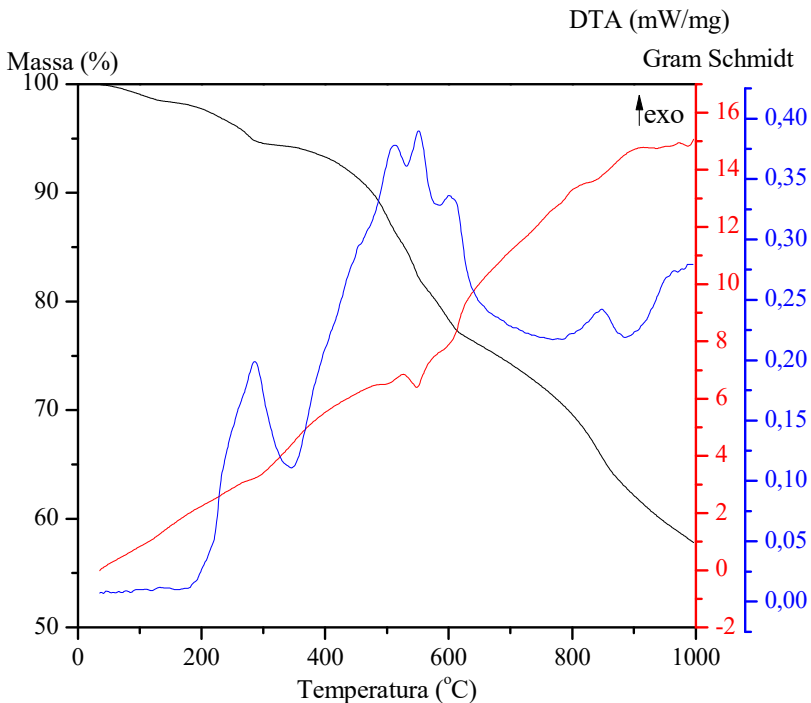
O DTA indica que, em concordância com o que foi observado por Peterson (2008), há um pico endotérmico, em regiões de temperaturas próximas aos 550 °C, relacionado a liberação do enxofre presente na pirita, para a formação de pirrotita, de acordo com a Equação 7:



Pode-se observar em 250°C para o sinal de Gram Schmidt o pico máximo de geração de gases que se inicia em torno de 200 °C com término em 300 °C. Em torno de 500 °C, 555 °C e 610°C, podem estar ocorrendo eventos simultâneos, como a desidroxilação de argilominerais e também a decomposição da pirita (Peterson, 2018).

A Figura 11 traz os resultados da análise de DTA/TG com FTIR acoplado realizado para a pirita in natura, realizado ainda sob atmosfera de ar sintético.

Figura 11 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita in natura (análise realizada com fluxo de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

De acordo com a Figura 11, o primeiro evento de perda de massa, localiza-se em temperaturas abaixo de 100 °C, tendo uma variação de massa inferior a 1%, sendo associado a perda de umidade do material. Em seguida, no intervalo de temperaturas de 100 a 300°C, de aproximadamente 4,5%. No intervalo de 400 a 620 °C, tem-se uma perda de aproximadamente 17% de massa, que é referente a decomposição térmica da pirita. Já de 700 a 1000 °C, há mais uma perda de massa de 16% que pode ser relacionada a decomposição de carbonatos e de alguma ligação de carbono remanescente.

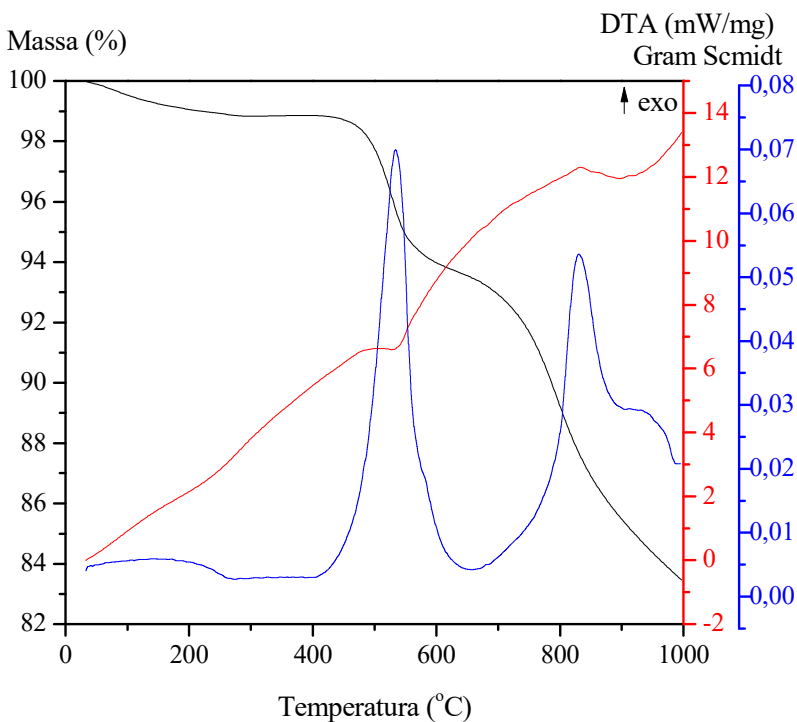
O DTA indica que, em temperaturas próximas a 550 °C, há um pico endotérmico, possivelmente relacionado a liberação do enxofre presente na pirita, para a formação de pirrotita (PETERSON, 2008).

A curva de FTIR (Gram Schmidt) obtida para a pirita in natura em atmosfera de Nitrogênio é similar a encontrada para a pirita in natura em

atmosfera de ar sintético, porém, as curvas no primeiro estão mais acentuadas.

A Figura 12 apresenta os resultados encontrados com a análise de DTA/TG com FTIR acoplado para a amostra de pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de argônio. A análise foi dada em atmosfera controlada de N₂.

Figura 12 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio (análise realizada com fluxo de Nitrogênio)



Fonte: Autora, 2022.

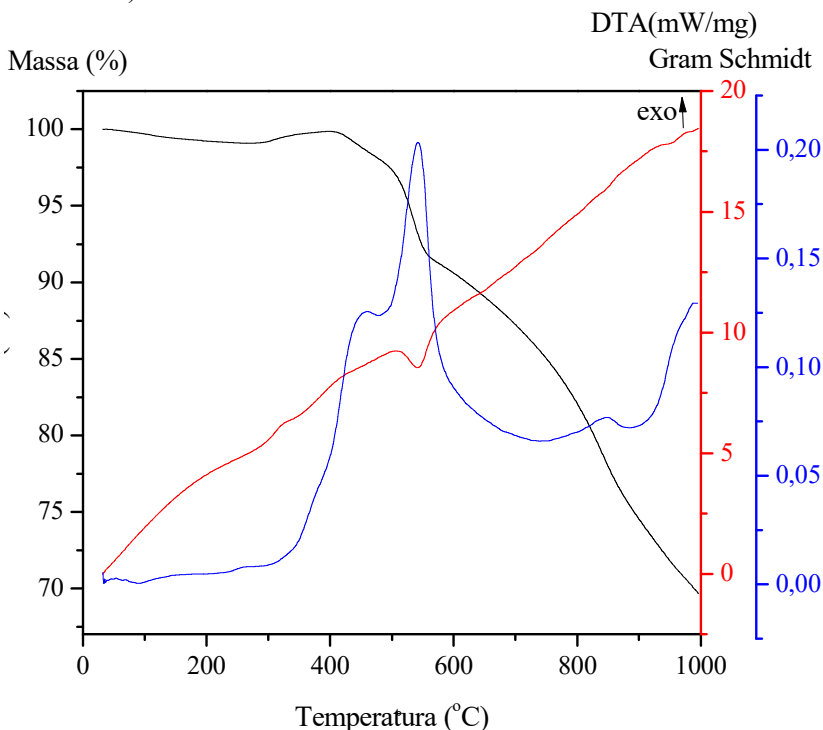
Os resultados indicam que a perda de massa da pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio acontece em duas principais etapas. A primeira, referente a decomposição térmica da pirita, no intervalo de temperatura de 400 a 650 °C, com uma perda de aproximadamente 5,5% de massa, e a segunda, no intervalo de

temperatura de 650 a 1000°C, que é referente a decomposição de carbonatos e de alguma ligação de carbono remanescente, com uma perda de 10% de massa.

A partir do DTA, é possível observar, em temperaturas próximas a 550 °C, um pico endotérmico, que está possivelmente relacionado a liberação do enxofre presente na pirita, para a formação de pirrotita (PETERSON, 2008). E em 830°C observa-se ainda, um pico endotérmico referente a decomposição do carbonato de cálcio presente nesta amostra de pirita.

A Figura 13 apresenta os resultados encontrados com a análise de DTA/TG com FTIR acoplado para a amostra de pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de argônio. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético.

Figura 13 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio (análise realizada com fluxo de ar sintético)



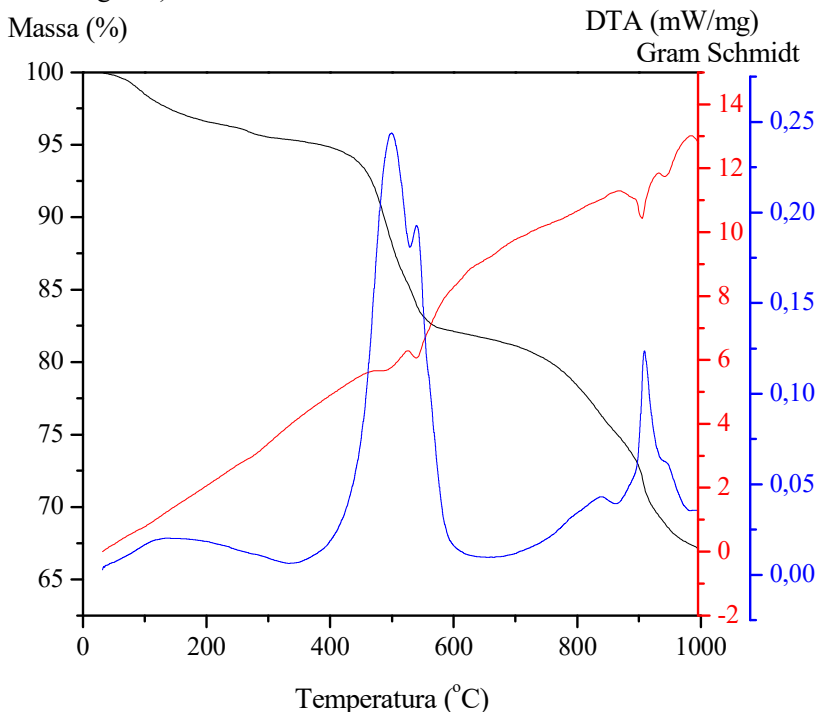
Em concordância com os resultados obtidos a partir da análise realizada em atmosfera de Nitrogênio (figura 12), em atmosfera de ar sintético (figura 13), a pirita tratada termicamente por argônio mostrou um comportamento de perda de massa similar, com dois principais eventos de perda. O primeiro, no intervalo de temperaturas de 300 a 550 °C, com uma perda de aproximadamente 7,8% de massa, referente a decomposição da pirita e a segunda, no intervalo de temperatura de 550 a 1000°C, com uma perda de 21% de massa, possivelmente relacionado a decomposição de carbonato e de alguma ligação de carbono remanescente.

O DTA indica que há um pico endotérmico, em regiões de temperaturas próximas aos 550 °C, possivelmente relacionado a liberação do enxofre presente na pirita, para a formação de pirrotita (PETERSON, 2008).

Na curva do FTIR em torno de 440°C e 540°C, é possível observar que neste caso, ocorre a reação de decomposição da pirita em pirrotita, FeS. Esta decomposição térmica produz ainda enxofre elementar.

A Figura 14 a seguir demonstra os resultados encontrados com a análise de DTA/TG com FTIR acoplado para a amostra de pirita que foi tratada termicamente em atmosfera de ar sintético. A análise foi dada em atmosfera controlada de N₂.

Figura 14 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético (análise realizada com fluxo de Nitrogênio)



Fonte: Autora, 2022.

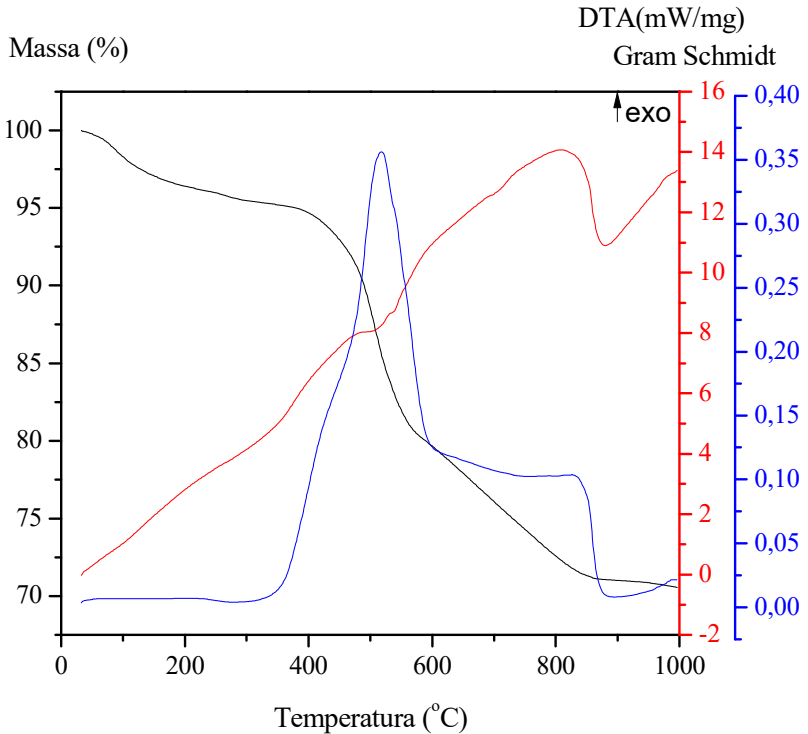
Para a pirita tratada em atmosfera de ar sintético, e com a análise sendo feita em atmosfera de nitrogênio, obtiveram-se três principais eventos de perda de massa. O primeiro, até a temperatura de 300 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 4,5%, o segundo, referente a decomposição térmica da pirita, no intervalo de 300 a 600 °C, tendo uma perda de aproximadamente 13,5% de massa, e por fim, entre as temperaturas de 700 e 1000 °C, indicando a decomposição de carbonatos e de alguma ligação de carbono remanescente, onde houve uma perda de massa de 14%.

Observando a curva de DTA, é possível analisar em temperaturas próximas aos 500 °C, reações endotérmicas que podem evidenciar uma liberação do enxofre presente na amostra, indicando a decomposição da pirita e a formação da pirrotita (PETERSON, 2008).

De acordo com o sinal de Gramschmidt que registra e identifica todos os gases gerados durante as reações, para a curva de FTIR, em torno de 500°C, ocorre o pico máximo de liberação de gases que tem início em torno de 300 °C até 600 °C, ocorre a ustulação da pirita gerando SO_x, já em 833,403°C ocorre a combustão do carbono fixo remanescente, presente na pirita, resíduo da produção de carvão.

A Figura 15 traz os resultados encontrados com a análise de DTA/TG com FTIR acoplado para a amostra de pirita que foi tratada termicamente em atmosfera de ar sintético. A análise foi realizada também em atmosfera controlada de ar sintético.

Figura 15 - Gráfico de DTA/TG com FTIR acoplado para a pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético (análise realizada com fluxo de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

Para a pirita tratada em atmosfera de ar sintético, e com a análise sendo feita também em atmosfera de ar sintético, observa-se também, três principais eventos de perda de massa. O primeiro, até temperaturas próximas de 300 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 4%, o segundo, que representa a decomposição térmica da pirita, no intervalo de 400 a 550 °C, com uma perda de aproximadamente 15% de massa e por fim, na faixa dos 550 aos 850 °C, relacionado à decomposição de carbonatos e de alguma ligação de carbono remanescente tendo uma perda de aproximadamente 9% de massa.

Para o DTA em temperaturas próximas a 550 °C e 880°C temos eventos endotérmicos, em torno de 550 °C, é observada a decomposição da pirita, transformando-se em pirrotita, como já foi analisado por Peterson (2008).

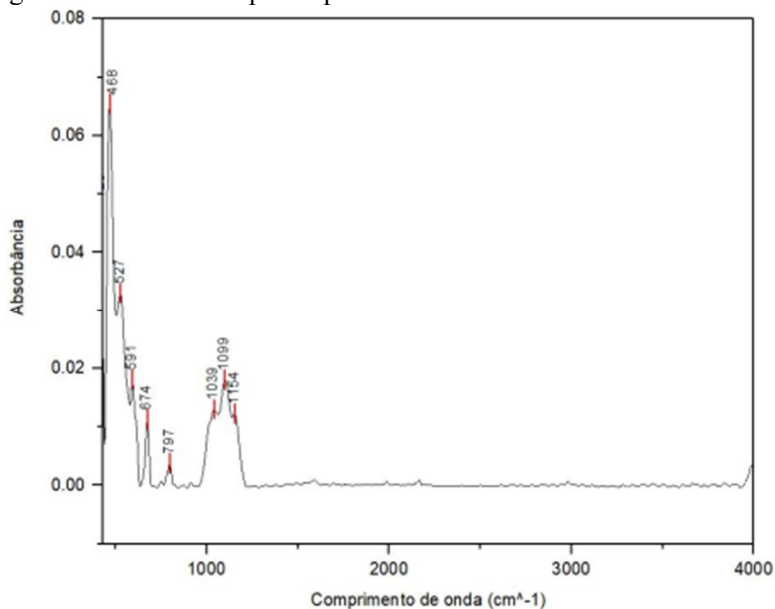
As curvas ficam menos acentuadas no FTIR, quando comparados à amostra com análise realizada em atmosfera de N₂.

5.1.3 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR)

Visando coletar informações a respeito da estrutura de cada composto químico, identificando assim os picos característicos de cada grupo funcional, a análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em conexão com a Reflectância Total Atenuada (ATR) foi utilizada.

Na Figura 16 observa-se o FTIR/ATR da pirita in natura. A banda localizada na região de absorção de 468 cm⁻¹ caracteriza a presença de pirita (FeS₂). Nos intervalos de 900 a 1200 cm⁻¹ e entre 500 e 700 cm⁻¹ presença de sulfatos de ferro, nas bandas de comprimentos de onda com 591 cm⁻¹, 674 cm⁻¹, 1039 cm⁻¹, 1099 cm⁻¹ e 1154 cm⁻¹. No comprimento de onda por volta de 797 cm⁻¹ é possível observar vibrações de estiramento da ligação ferro-enxofre. Pode-se observar ainda, a presença de óxido de ferro em torno de 527 cm⁻¹ (LIESE, 1967; DUNN, et al. 1989; EVANGELOU; 2000; PETERSON, 2008).

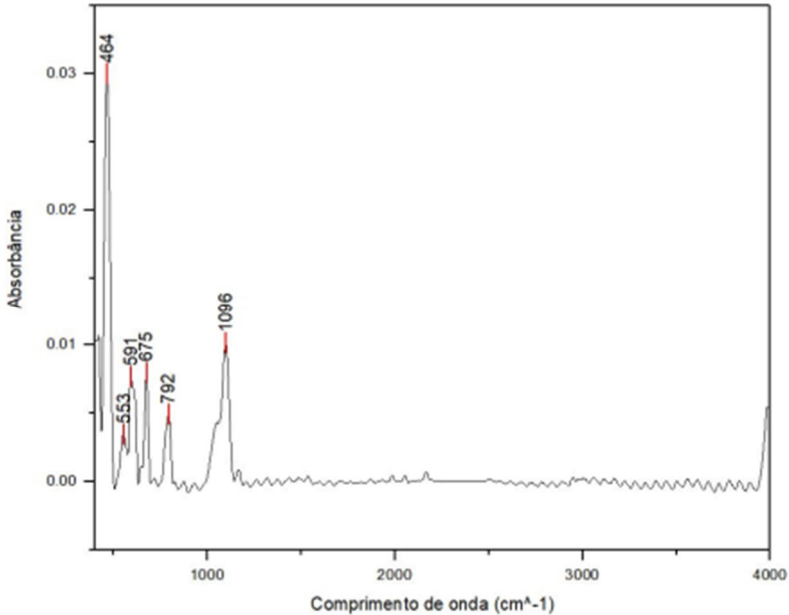
Figura 16 - FTIR/ATR para a pirita in natura



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 17 apresenta a amostra de pirita calcinada a 750°C em atmosfera controlada de argônio, onde foi identificado pico em 464 cm⁻¹, referentes às vibrações do alongamento característico de pirita (FeS₂). No comprimento de onda por volta de 797 cm⁻¹ é possível observar vibrações de estiramento da ligação ferro-enxofre. As bandas com os comprimentos de ondas de 553 cm⁻¹, 591 cm⁻¹, 675 cm⁻¹ e 1096 cm⁻¹ são característicos de sulfatos de ferro (DUNN, et al. 1989; EVANGELOU 2000).

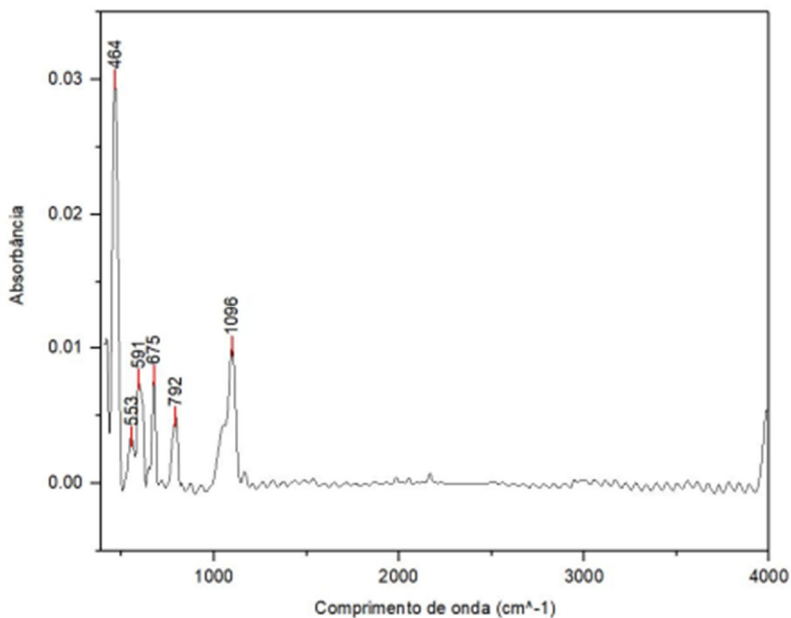
Figura 17 - FTIR/ATR para a pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por argônio.



Fonte: Autora, 2022.

Foram apresentados na Figura 18 os resultados de FTIR/ATR para a amostra de pirita calcinada em 750°C com atmosfera controlada de ar sintético, banda com comprimento de onda de 464 cm⁻¹, característico de FeS₂. No comprimento de onda por volta de 797 cm⁻¹ é possível observar vibrações de estiramento da ligação ferro-enxofre. Nas bandas de 556 cm⁻¹, 591 cm⁻¹, 675 cm⁻¹ e 1096 cm⁻¹, é observado a presença de sulfatos de ferro (DUNN, et al. 1989; EVANGELOU 2000).

Figura 18 - FTIR/ATR para a pirita in natura calcinada em atmosfera controlada por ar sintético



Fonte: Autora, 2022.

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

5.2.1 Planejamento experimental para a pirita tratada em atmosfera de argônio

Na Tabela 2 encontram-se os resultados dos contaminantes dados para o planejamento experimental fatorial 3^2 realizado para a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de Argônio, que teve sua matriz de dados apresentada no Capítulo 4 (Tabela 1).

A análise de ICP-OES, que identificou as concentrações de Chumbo, Ferro, Manganês e Cádmiu, não identificou a presença de cádmio nas soluções em questão.

Tabela 2 - Planejamento experimental para a pirita tratada termicamente em atmosfera de Argônio

Experimento	Pb (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
1	2,14	509,4	2,46
2	2,53	720,2	1,5
3	2,27	636,4	1,45
4	2,91	1038,8	1,91
5	4,12	1487,6	2,47
6	3,05	1605	1,47
7	5,6	2006	3,55
8	3,87	1854	1,62
9	4,44	1519,4	2,68

Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 3 tem-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de ferro obtida na solução de metal, realizada com a pirita que foi tratada termicamente com argônio.

Tabela 3 - Tabela ANOVA para concentração ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	2114836	2	1057418	15,018	0,0138
(2)	43438	2	21719	0,308	0,7506
Erro	281634	4	70408		
Total SS	2439907	8			

(1) Massa de pirita tratada (mols)

(2) Velocidade de agitação (rpm)

$$R^2 = 0,8846 \quad \alpha = 0,05$$

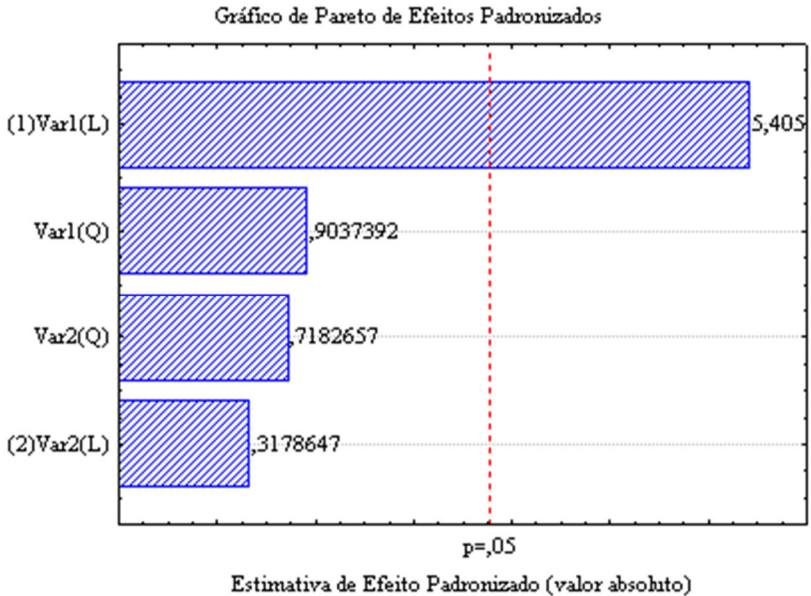
Fonte: Autora, 2022.

A partir da Tabela 3 é possível concluir, com 95% de confiabilidade, que a quantidade, em massa, de pirita tratada, foi fator significativo para a concentração de ferro na solução. Ou seja, uma maior

quantidade de pirita tratada aumenta a concentração de ferro presente na solução.

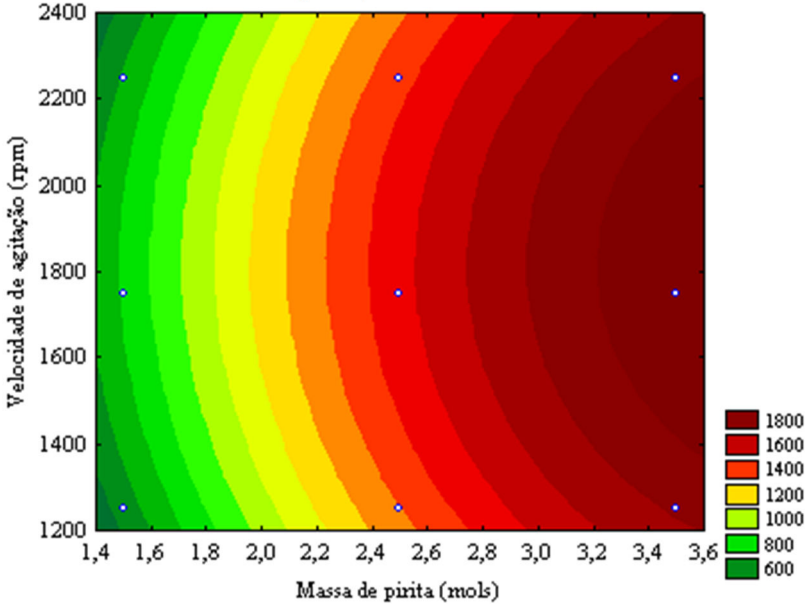
Nas Figuras 19 e 20 estão apresentados o gráfico de pareto e a superfície de resposta para a concentração de ferro na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de argônio, respectivamente.

Figura 19 – Gráfico de pareto para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 20 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de ferro na solução (mg/L) (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio).



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 19 e 20, que quanto maior for a quantidade de massa da pirita tratada termicamente (em mols) na reação, maior será a concentração de ferro na solução. Porém, o mesmo não se aplica para a velocidade de agitação, uma vez que essa não teve resultado com significância estatística na concentração de ferro presente na solução.

Na Tabela 4, pode-se analisar os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de chumbo obtida na solução de metal, realizada com a pirita que foi tratada termicamente com argônio.

Tabela 4 - Tabela ANOVA para concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	8,58149	2	4,2907	7,4151	0,0451
(2)	0,13496	2	0,0674	0,1166	0,8928
Erro	2,31458	4	0,5786		
Total SS	11,03102	8			

(1) Massa de pirita tratada (mols)
(2) Velocidade de agitação (rpm)

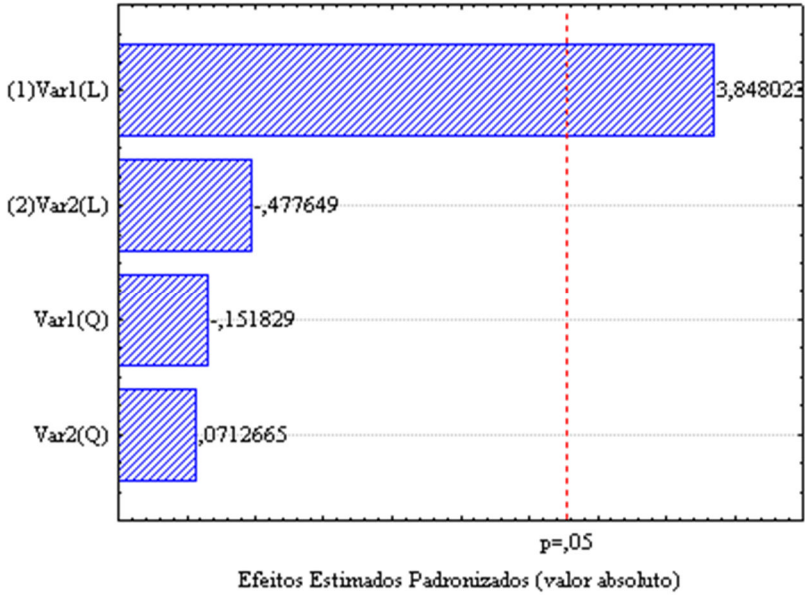
$R^2 = 0,7901$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2022.

A partir da Tabela 4 é possível concluir, com 95% de confiabilidade, e com um valor de correlação quadrática de 0,7901 (R^2), que a quantidade, em massa, de pirita tratada, foi fator significativo para a concentração de chumbo presente na solução. Ou seja, uma maior quantidade de pirita tratada aumenta a concentração de chumbo presente na solução. O mesmo não acontece para a velocidade de agitação, que não é fator significativo na variável resposta.

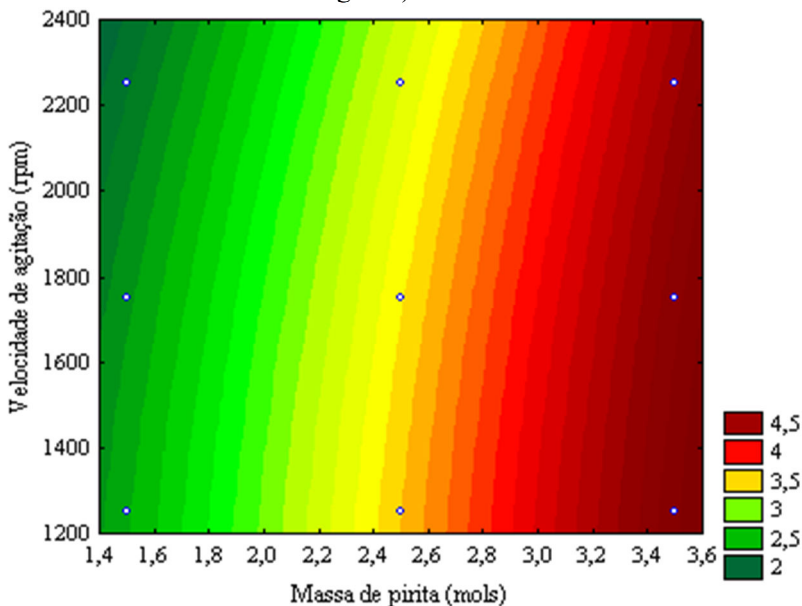
Nas Figuras 21 e 22 estão apresentados o gráfico de Pareto e a superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de argônio, respectivamente.

Figura 21 - Gráfico de pareto para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução (mg/L) (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 21 e 22, que quanto maior for a quantidade de massa da pirita tratada termicamente (em mols) na reação, maior será a concentração de chumbo presente na solução. Porém, o mesmo não se aplica para a velocidade de agitação, pois essa não teve significância estatística na variável resposta.

Na Tabela 5, pode-se analisar os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de manganês (Mn) obtida na solução de metal, realizada com a pirita que foi tratada termicamente com argônio.

Tabela 5 - Tabela ANOVA para concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	1,1274	2	0,5637	1,2405	0,3809
(2)	1,1201	2	0,6006	1,3217	0,3625
Erro	1,8176	4	0,4544		
Total SS	4,1464	8			

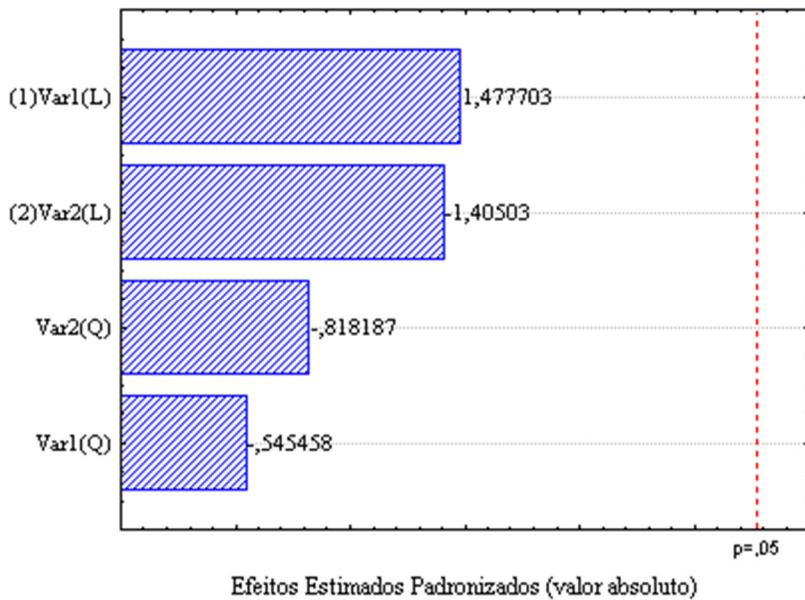
(1) Massa de pirita tratada (mols)
 (2) Velocidade de agitação (rpm)
 $R^2 = 0,5616$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2022.

A partir da Tabela 5 é possível concluir, com 95% de confiabilidade, e com um valor de correlação quadrática de 0,5616 (R^2), que a quantidade, em massa, de pirita tratada, não foi fator significativo para a variável resposta (concentração de manganês na solução). O mesmo acontece para a velocidade de agitação, que não é fator significativo na variável resposta.

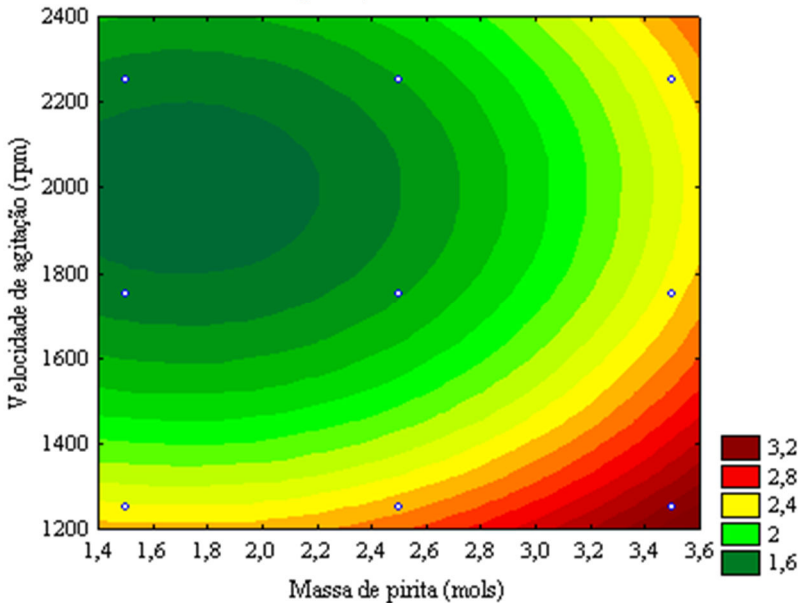
Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados o gráfico de pareto e a superfície de resposta para a concentração de manganês na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de argônio, respectivamente.

Figura 23 - Gráfico de pareto para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 24 – Gráfico de superfície de resposta para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de argônio)



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 23 e 24, em conformidade com os resultados encontrados na Tabela 5, que nem a quantidade de massa de pirita e nem a velocidade de agitação foram fatores significativos na variável resposta.

Esse resultado que não apresenta significância estatística indica que a pirita não está lixiviando uma quantidade significativa desse metal pesado para a solução, ao sofrer um ataque químico.

5.2.2 Planejamento experimental para a pirita tratada em atmosfera de ar sintético

Na Tabela 6 encontram-se os resultados dos contaminantes dados no planejamento experimental 3^2 (três níveis e dois fatores) realizado para a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético. A matriz de dados do planejamento experimental foi indicada no Capítulo 4 (Tabela 1).

A análise de ICP-OES, que analisou as concentrações de chumbo (Pb), ferro (Fe), manganês (Mn) e cádmio (Cd), não identificou a presença de cádmio nas soluções analisadas.

Tabela 6 - Planejamento experimental para pirita tratada termicamente em atmosfera de ar sintético

Experimento	Pb (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
1	1,23	1355	0,09
2	1,29	1928	0,08
3	10,26	2144	2,95
4	9,35	1615	3,06
5	3,29	2672	4,38
6	6,05	980,8	2,18
7	5,71	1129	2,07
8	3,63	3758	4,84
9	9,58	2394	3,13

Fonte: Autora, 2022.

Na Tabela 7, é possível analisar os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de ferro obtida na solução de metal, realizada com a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético.

Tabela 7 - Tabela ANOVA para concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	835071	2	417535	0,7897	0,5139
(2)	3135108	2	1567554	2,965	0,1622
Erro	2114720	4	528680		
Total SS	6084899	8			

(1) Massa de pirita tratada (mols)

(2) Velocidade de agitação (rpm)

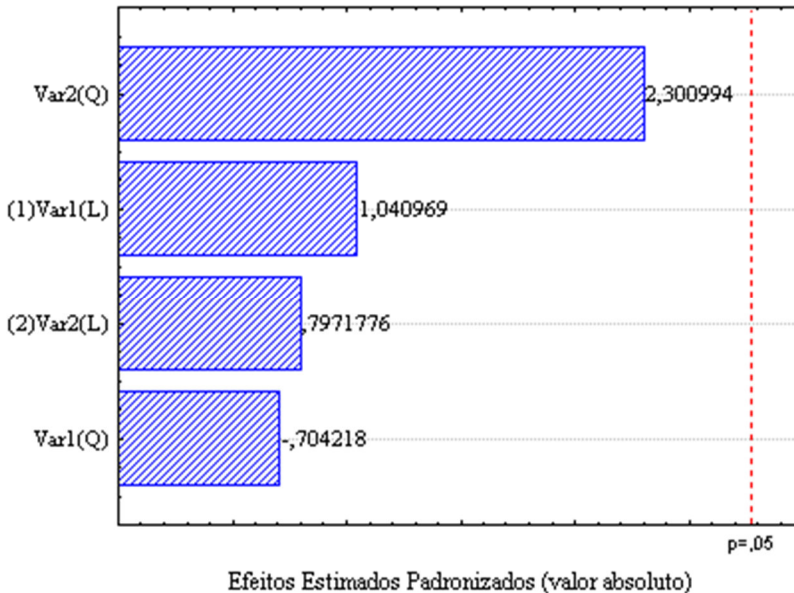
$R^2 = 0,6524$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2022.

A partir dos resultados encontrados na Tabela 7 é possível concluir, com 95% de confiabilidade, e com um valor de correlação quadrática de 0,6524 (R^2), que a quantidade, em massa, de pirita tratada, não foi fator significativo para a variável resposta (concentração de ferro na solução). O mesmo acontece para a velocidade de agitação, que não é fator significativo na variável resposta.

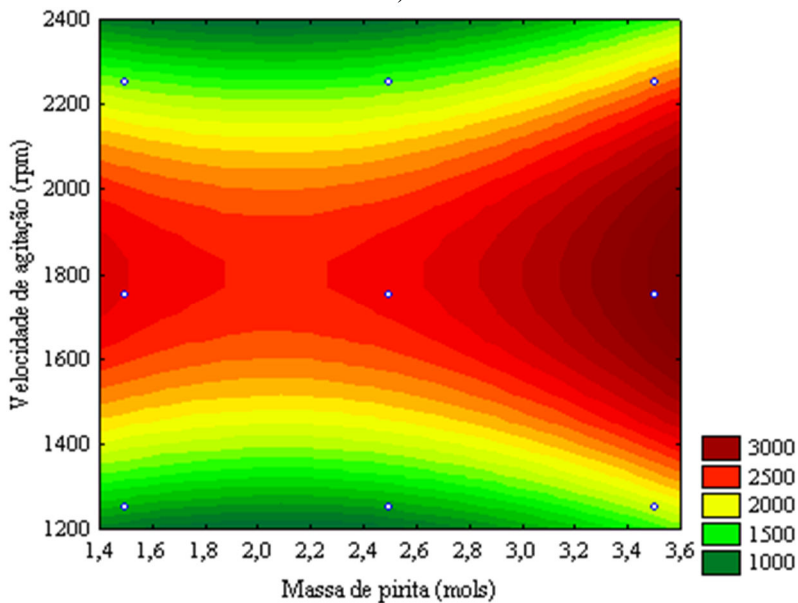
Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados o gráfico de pareto e a superfície de resposta para a concentração de ferro na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético, respectivamente.

Figura 25 - Gráfico de pareto para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 26 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de ferro na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 25 e 26, em conformidade com os resultados encontrados na Tabela 7, que nem a quantidade em mols de pirita na solução e nem a velocidade de agitação foram fatores significativos na variável resposta.

Na Tabela 8, tem-se os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de chumbo encontrada na solução de metais, realizada com a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético.

Tabela 8 - Tabela ANOVA para concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	8,0756	2	4,0378	0,4203	0,6828
(2)	52,2254	2	26,1127	2,7185	0,1796
Erro	38,422	4	9,6055		
Total SS	98,723	8			

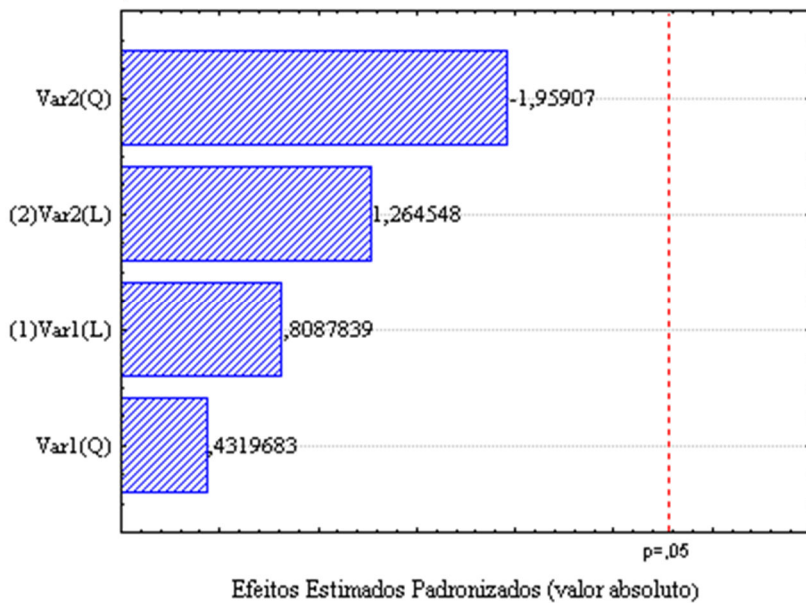
(1) Massa de pirita tratada (mols)
 (2) Velocidade de agitação (rpm)
 $R^2 = 0,6108$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2022.

Observa-se, a partir dos resultados encontrados na Tabela 7, que, com 95% de confiabilidade, e com um valor de correlação quadrática de 0,6108 (R^2), a quantidade, em massa, de pirita tratada, não foi fator significativo para a variável resposta (concentração de chumbo na solução de metais). O mesmo acontece para a velocidade de agitação, que não é fator significativo na variável resposta.

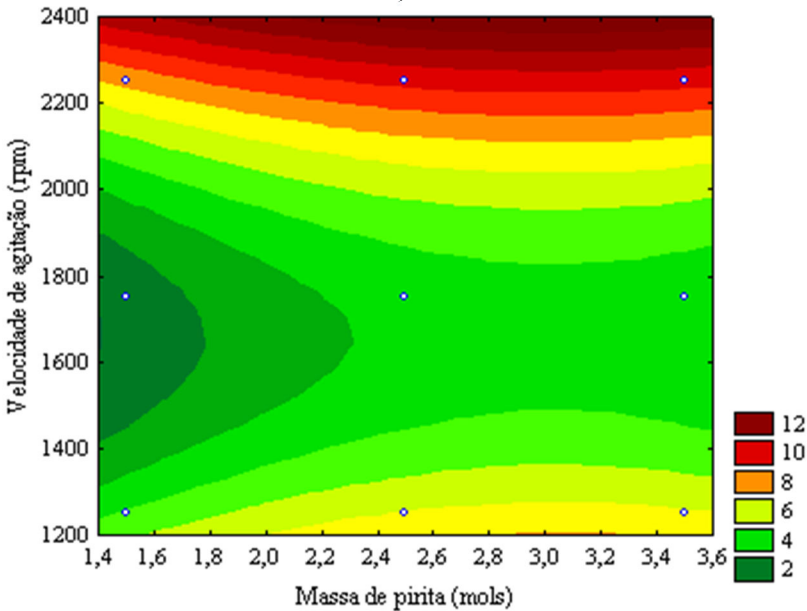
Nas Figuras 27 e 28 estão apresentados o gráfico de Pareto e a superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético, respectivamente.

Figura 27 - Gráfico de pareto para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 28 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de chumbo na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 27 e 28, em conformidade com os resultados encontrados na Tabela 5, que nem a quantidade em mols de pirita na solução e nem a velocidade de agitação foram fatores significativos na variável resposta.

Na Tabela 9, estão apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) para a quantidade de manganês encontrada na solução de metais, realizada com a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético.

Tabela 9 - Tabela ANOVA para concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	10,0347	2	5,0173	2,2716	0,2192
(2)	2,9966	2	1,4983	0,6783	0,5575
Erro	8,8347	4	2,2086		
Total SS	21,866	8			

(1) Massa de pirita tratada (mols)
 (2) Velocidade de agitação (rpm)

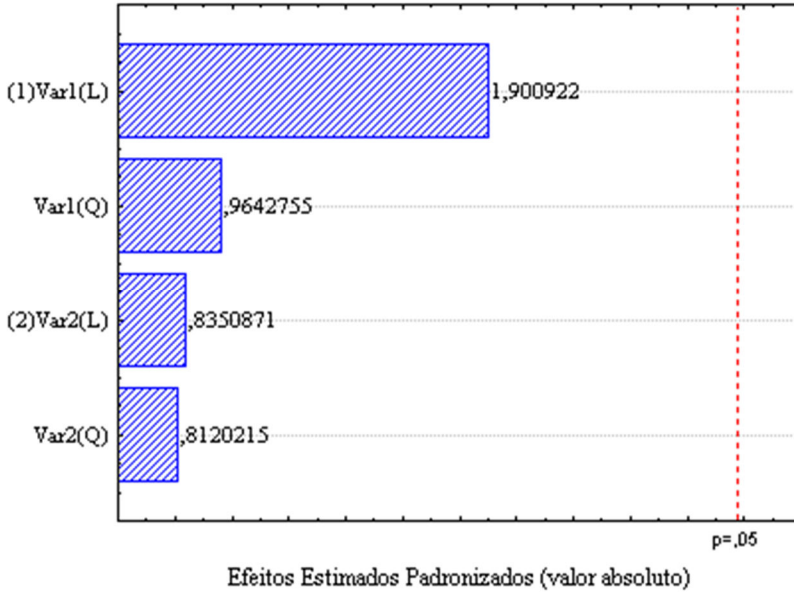
$R^2 = 0,5959$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2022.

Observa-se, a partir dos resultados encontrados na Tabela 9, que, com 95% de confiabilidade, e com um valor de correlação quadrática de 0,5959 (R^2), a quantidade, em massa, de pirita tratada, não foi fator significativo para a variável resposta (concentração de manganês na solução de metais). O mesmo acontece para a velocidade de agitação, que não é fator significativo na variável resposta.

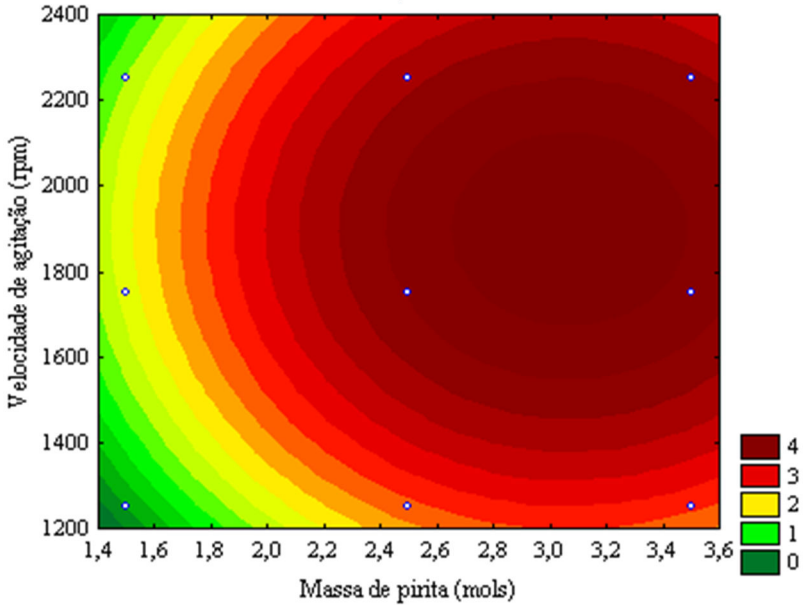
Nas Figuras 29 e 30 estão apresentados o gráfico de Pareto e a superfície de resposta para a concentração de manganês na solução obtida a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera controlada de ar sintético, respectivamente.

Figura 29 - Gráfico de pareto para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

Figura 30 - Gráfico de superfície de resposta para a concentração de manganês na solução (experimento realizado com a pirita tratada em atmosfera controlada de ar sintético)



Fonte: Autora, 2022.

É possível observar, a partir das Figuras 29 e 30, em conformidade com os resultados encontrados na Tabela 9, que nem a quantidade em mols de pirita na solução e nem a velocidade de agitação foram fatores significativos na variável resposta.

Como explicado no tópico 5.2.1, para o caso da variável resposta concentração de manganês para a pirita tratada em atmosfera de argônio, o fato de os planejamentos experimentais não apresentarem resultados de níveis de significância estatística inferiores a $\alpha = 0,05$, indicam que a quantidade de pirita e a velocidade de agitação não foram fatores que influenciaram significativamente nas variáveis resposta (concentração de ferro, chumbo e manganês).

Esses resultados que não apresentam significância estatística também indicam que a pirita não está lixiviando uma quantidade significativa de metais pesados para as soluções, quando sofre um ataque químico.

5.3 SULFATOS E CLORETOS OBTIDOS NA SOLUÇÃO DE METAIS

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados (em mg/L) de cloretos e sulfatos presentes na solução de metais, naquela realizada com a pirita que foi tratada em atmosfera controlada de argônio. A disposição dos experimentos segue a mesma ordem adotada no planejamento experimental fatorial 3^2 que foi apresentado na matriz de dados do planejamento experimental (Tabela 1).

Tabela 10 - Sulfatos e cloretos obtidos na solução realizada com a pirita tratada em atmosfera de argônio

Experimento	SO ₄ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
1	98,6	952,2
2	93,3	547,2
3	76,6	742
4	109	995,6
5	130,6	607,5
6	152,3	1179,2
7	210,8	1689,3
8	182,4	1722
9	146,6	1394,5

Fonte: Autora, 2022.

É possível observar uma crescente na quantidade (em mg/L) de sulfatos, por conta da liberação de SO₄ presente na pirita para a solução. Quanto maior a quantidade em mols de pirita na solução, é evidente um aumento na concentração de sulfatos na solução. No caso dos cloretos, como a quantidade de ácido clorídrico para a reação aumenta em maiores concentrações molares de FeS₂, possivelmente uma parte de cloretos não é reagida, o que também impacta em um aumento na concentração do componente na solução.

Na Tabela 11 estão dispostos os resultados de concentrações de sulfatos e cloretos para a reação realizada com a pirita que foi tratada termicamente em atmosfera de ar sintético. É possível observar que as concentrações de sulfatos e cloretos são maiores quando comparados com os resultados obtidos a partir da pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio. Isso pode ser explicado pela maior possibilidade de formação

de magnetita em atmosfera de ar sintético, mais reativa e com maior propensão a reagir formando cloretos e sulfatos.

Tabela 11 - Sulfatos e cloretos obtidos na solução realizada com a pirita tratada em atmosfera de ar sintético

Experimento	SO₄(mg/L)	Cl(mg/L)
1	455	1385,1
2	230	397,8
3	276,6	971,5
4	311,4	747,3
5	449,2	937,7
6	520,4	1619,1
7	572,3	1909,2
8	429,6	1380,4
9	307	1026,9

Fonte: Autora, 2022.

6 CONCLUSÕES

Ao passar por tratamentos térmicos em atmosferas controladas de argônio e de ar sintético, a pirita (resíduo) apresentou magnetita em ambos os casos.

A magnetita pode ser atacada quimicamente por ácidos, formando soluções de metais, que podem gerar sais de maior valor agregado, trazendo aplicações ambientalmente vantajosas para o resíduo em questão (pirita).

A pirita da região sul do estado de Santa Catarina tem grande potencial de ser transformada, por meio de processos piro-hidrometalúrgicos em outros produtos, como é o caso do cloreto ferroso e férrico, além do sulfato ferroso.

As análises térmicas realizadas indicaram a liberação de uma quantidade significativa de gases que, a depender da atmosfera, oxidante ou redutora, pode gerar gases SO_x ou S_2 .

O planejamento experimental fatorial 3^2 indicou que, para a pirita tratada termicamente em atmosfera de argônio, a variável massa (em mols) de pirita tratada foi significativa para as variáveis resposta concentração (em mg/L) de ferro e chumbo, ou seja, quanto maior a quantidade de pirita na reação, maior a concentração dos metais na solução.

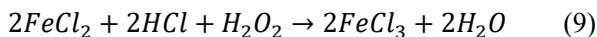
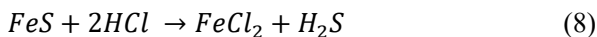
Os planejamentos experimentais que não obtiveram resultados com níveis significância estatística inferiores a $\alpha = 0,05$ indicam que a quantidade de pirita e a velocidade agitação da reação não foram fatores significativos nas variáveis resposta, concentração de ferro, chumbo e manganês para a pirita tratada termicamente por ar sintético e na variável resposta concentração de manganês para a pirita tratada em atmosfera de argônio. Esses resultados indicam que a pirita não está lixiviando uma quantidade significativa de metais pesados para as soluções, quando atacada quimicamente.

O trabalho forneceu informações com grande relevância para os processos de tratamento da pirita in natura, promovendo o avanço nos estudos de solução ambiental para a pirita e apresentando grande potencial para a ampliação de sua aplicação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para outros trabalhos:

- Produção de cloreto férrico a partir da pirita;
 - O cloreto férrico poderá ser obtido a partir da pirrotita, para isso, precisa-se realizar um tratamento térmico em atmosfera controlada e em temperaturas adequadas;
 - A produção de cloreto férrico é dada então em duas etapas, a primeira é atacando a pirrotita com ácido clorídrico para obter cloreto ferroso, e a segunda, atacando o cloreto ferroso com água oxigenada e ácido clorídrico, conforme as Equações 8 e 9:



- Síntese de pirita nanométrica a partir do cloreto férrico obtido;
 - A síntese das nanopartículas de pirita será realizada pelo método hidrotermal, replicando a síntese desenvolvida por (KUSH; MEHRA; DEKA, 2013).
 - Inicialmente, dissolve-se cloreto férrico e surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) em de água bidestilada. Essa solução será agitada a temperatura ambiente. Durante a agitação, $Na_2S \cdot 9H_2O$ deve ser adicionado a solução. A mistura resultante será transferida para uma autoclave de aço inoxidável com forro de Teflon e mantida por 18 horas a uma temperatura de 180 °C, e em seguida, resfriada naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Os precipitados deverão ser recolhidos por centrifugação e lavados várias vezes com água destilada e etanol.

REFERÊNCIAS

ABCM. **Associação Brasileira do Carvão Mineral**. Disponível em: <<https://www.carvaomineral.com.br>>. Acesso em: 10 fev. 2021.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological Profile for Cadmium. U.S. **Public Health Service**, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 2008.

ANAWAR, H.M.; FREITAS, M.C.; CANHA, N. Evaluation of atmospheric particle dispersion at a contaminated mine using biomonitors. **International Journal of Environment and Health**. v.5, p.84-92, 2011.

AL, T.A.; BLOWES, D.W., MARTIN, C.J.; CABRI, L.J.; JAMBOR, J.L. Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 6t, No. 12, pp. 2353-2366, 1997.

ALEXANDRINO, R.C.S. **Determinação do Valor de Prevenção Para Solos Contaminados Por Chumbo no Estado de Minas Gerais**. 146f. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Lavras – Minas Gerais, 2014.

ALMEIDA, V. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Production of a ferric chloride coagulant by leaching an iron ore tailing. **Minerals Engineering**, v. 156, n. June, p. 106511, 2020.

AMARAL FILHO, J. R. DO; SCHNEIDER, I. A. H.; BRUM, I. A. S. DE; SAMPAIO, C. H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347–353, 2013.

BOULEGUE, J.; LORD, C. J.; CHURCH, T. M. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 43, p. 453-464, 1982

CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. **Surface Science Reports**, v.

65, n. 9, p. 293–315, 2010.

CHERNYSHOVA, I.V. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solution, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Volume 558, Pages 83-98, 2003.

COLLING, A. V.; MENEZES, J. C. S. D. S.; SCHNEIDER, I. A. H. Bioprocessing of pyrite concentrate from coal tailings for the production of the coagulant ferric sulphate. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 11, p. 1185–1187, 2011.

CUI, Y.; WANG, Q. Physiological responses of maize to elemental sulphur and cadmium stress. **Plant, Soil and Environment**, v. 52, n. 11, p. 523–529. 2006.

DE OLIVEIRA, E. M.; DE OLIVEIRA, C. M.; BAUER SALA, M. V.; MONTEDO, O. R. K.; PETERSON, M. Thermal behavior of pyrite in the CO_2 and N_2 atmosphere for obtaining pyrrhotite: A magnetic material. **Materials Research**, v. 21, n. 6, 2018.

DOUGLAS, A.; CARTER, R.; OAKES, L.; SHARE, K.; COHN, A. P.; PINT, C. L. Ultrafine Iron Pyrite (FeS_2) Nanocrystals Improve Sodium-Sulfur and Lithium-Sulfur Conversion Reactions for Efficient Batteries. **ACS Nano**, v. 9, n. 11, p. 11156–11165, 2015.

DUAN, H.; ZHENG, Y. F.; DONG, Y. Z.; ZHANG, X. G.; SUN, Y. F. Pyrite (FeS_2) films prepared via sol-gel hydrothermal method combined with electrophoretic deposition (EPD). **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 12, p. 1861–1868, 2004.

DUTROW & KLEIN, C. **Química dos Cristais de Silicatos Formadores de Rochas**. [s.l: s.n.].

FENG, X.; HE, X.; PU, W.; JIANG, C.; WAN, C. Hydrothermal synthesis of FeS_2 for lithium batteries. **Ionics**, v. 13, n. 5, p. 375–377, 2007.

FRANCO, E. S. **Avaliação Da Influência Dos Coagulantes Sulfato De Alumínio E Cloreto Férrico Na Remoção De Turbidez E Cor Da Água Bruta E Sua Relação Com Sólidos Na Geração De Lodo Em Estações De Tratamento De Água**. p. 207, 2009.

GANTA, L. K.; DHAKAL, T. P.; RAJENDRAN, S.; WESTGATE, C. R. **Synthesis of FeS₂ Nano Crystals for Ink-Based Solar Cells** *Materials Research Society*, 2012.

GE, H.; HAI, L.; PRABHAKAR, R. R.; MING, L. Y.; SRITHARAN, T. Evolution of nanoplate morphology, structure and chemistry during synthesis of pyrite by a hot injection method. **RSC Advances**, v. 4, n. 32, p. 16489–16496, 2014.

GONG, M.; KIRKEMINDE, A.; KUMAR, N.; ZHAO, H.; REN, S. Ionic-passivated FeS₂ photocapacitors for energy conversion and storage. **Chemical Communications**, v. 49, n. 81, p. 9260–9262, 2013.

HEM, J. D. “Study and Determination of the Chemical Characteristics of Natural Waters”. 3^a Edição, US **Geological Survey Water-Supply Paper** 2254. p. 263, 1985

HENRÍQUEZ, R.; VÁSQUEZ, C.; MUÑOZ, E.; GREZ, P.; MARTÍN, F.; RAMOS-BARRADO, J. R.; DALCHIELE, E. A. Phase-pure iron pyrite (FeS₂) micro- and nano-sized crystals synthesized by simple one-step microwave-assisted hydrothermal method. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 118, n. July 2019, p. 13–17, 2020.

JASION, D.; BARFOROUSH, J. M.; QIAO, Q.; ZHU, Y.; REN, S.; LEONARD, K. C. Low-Dimensional Hyperthin FeS₂ Nanostructures for Efficient and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6653–6657, 2015.

JUNG, M.C. Contamination by Cd, Cu, Pb, and Zn in mine wastes from abandoned metal mines classified as mineralization types in Korea. **Environmental Geochemistry and Health** volume 30, pages 205–217 (2008).

Kalwa, Miguel. **Diagnóstico da concentração de HPAs e fons metálicos em sedimentos do Lago de Itaipu-PR**. 2011. 87 f. Dissertação (mestrado) – (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica), Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, 2011.

KAR, S.; CHAUDHURI, S. Solvothermal synthesis of nanocrystalline FeS₂ with different morphologies. **Chemical Physics Letters**, v. 398, n. 1–3, p. 22–26, 2004.

KAR, S.; CHAUDHURI, S. Synthesis of highly oriented iron sulfide nanowires through solvothermal process. **Materials Letters**, v. 59, n. 2–3, p. 289–292, 2005.

KAUR, G.; KAUR, M.; THAKUR, A.; KUMAR, A. **Recent Progress on Pyrite FeS₂ Nanomaterials for Energy and Environment Applications: Synthesis, Properties and Future Prospects**. Springer US, 2019. v. 3

KESLER, S. E. Mineral Resources, Economics and the Environment. **Macmillan College Publishing Company**, New York, p. 391. 1994.

KONTOPOULOS, A. **Effluent Treatment in the Mining Industry**. [s.l.] University of Concepcion, 1998.

KUSH, P.; MEHRA, N. C.; DEKA, S. Synthesis, characterization and optical properties of novel hierarchical flower like pyrite FeS₂ particles for low cost photovoltaics. **Science of Advanced Materials**, v. 5, n. 7, p. 788–795, 2013.

LI, Q.; BECKER, T.; ZHANG, R.; XIAO, T.; SAND, W. Investigation on adhesion of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* via atomic force microscopy equipped with mineral probes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** V.173 p. 639–646, 2019.

LIU, Y.; GE, Z.; LI, Z.; CHEN, Y. High-power instant-synthesis technology of carbon nanomaterials and nanocomposites. **Nano Energy**, v. 80, n. September 2020, p. 105500, 2021.

LOPES, Thiara. Reis. **Caracterização do esgoto sanitário e lodo proveniente de reator anaeróbio e de lagoas de estabilização para 100 avaliação da eficiência na remoção de contaminantes**. 2015. 122 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

MALAVOLTA, E. Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: **Produquímica**, 1994. 140p.

MENEZES, J. C. S. DOS S. **Produção de coagulantes férricos na mineração do carvão**, 2009.

MIDDYA, S.; LAYEK, A.; DEY, A.; RAY, P. P. Synthesis of nanocrystalline FeS₂ with increased band gap for solar energy harvesting. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 8, p. 770–775, 2014.

MOSLEMI, H.; GHARABAGHI, M. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 2016.

OLIVEIRA, C. M. DE. **Efeito do processamento da fração piritosa da mineração de carvão sobre as propriedades elétricas e ópticas** Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

E.T. Pecina, A. Uribe, F. Nava, J.A. Finch, The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems, **Minerals Engineering**, V 19, Issue 2, P 172-179, 2006,

PENDIAS, A. K. Trace elements in soils and plants. 4 ed. CRC Press: **Taylor & Francis Group**, Nova York, 2012.

PETERSON, M. **Produção De Sulfato Ferroso a Partir Da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. p. 127, 2008.

PUTHUSSERY, J.; SEEFELD, S.; BERRY, N.; GIBBS, M.; LAW, M. Colloidal Iron Pyrite (FeS₂) **Nanocrystal Inks for Thin-Film Photovoltaics**. p. 716–719, 2011.

QIN, H.; JIA, J.; LIN, L.; NI, H.; WANG, M.; MENG, L. Pyrite FeS₂ nanostructures: Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 236–237, n. December 2017, p. 104–124, 2018.

QIU, X.; LIU, M.; HAYASHI, T.; MIYAUCHI, M.; HASHIMOTO, K. Solution-based synthesis of pyrite films with enhanced photocurrent generation. **Chemical Communications**, v. 49, n. 12, p. 1232–1234, 2013.

S. R. Rao & J. A. Finch. Galvanic Interaction Studies on Sulphide Minerals, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 27:4, 253-259, (1988).

SONG, C.; WANG, S.; DONG, W.; FANG, X.; SHAO, J.; ZHU, J.; PAN, X. Hydrothermal synthesis of iron pyrite (FeS₂) as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 133, p. 429–436, 2016.

TABELIN, C.B.; CORPUZ, R.D.; IGARASHI, T.; TABELIN, M.V.; ALORRO, R.D.; YOO, K.; RAVAL, S.; ITO, M.; HIROYOSHI, N. Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: Importance of soluble phases, iron oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite. **Journal of Hazardous Materials**, 399 (2020).

VIGÂNICO, E. M. **Protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir de concentrado de pirita da mineração do carvão**, 2014.

VILLETTI, P. I. C. 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. **Dissertação de Mestrado**, p. 92, 2017.

WANG, D.; WU, M.; WANG, Q.; WANG, T.; CHEN, J. Controlled growth of uniform nanoflakes-built pyrite FeS₂ microspheres and their electrochemical properties. **Ionics**, v. 17, n. 2, p. 163–167, 2011.

WANG, D. W.; WANG, Q. H.; WANG, T. M. Controlled growth of pyrite FeS₂ crystallites by a facile surfactant-assisted solvothermal method. **CrystEngComm**, v. 12, n. 3, p. 755–761, 2010.

WEILER, J.; FILHO, J. R. DO A.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas - Estudo de caso na Região Carbonífera de Santa Catarina. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 337–345, 2016.

WU, R.; ZHENG, Y. F.; ZHANG, X. G.; SUN, Y. F.; XU, J. B.; JIAN, J. K. Hydrothermal synthesis and crystal structure of pyrite. **Journal of Crystal Growth**, v. 266, n. 4, p. 523–527, 2004.

W.H.O. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health criteria and other supporting information. **Guidelines for drinking-water quality** 2ª Edição, v. 2., Genebra, 1996.

XIAN, H.; ZHU, J.; LIANG, X.; HE, H. Morphology controllable syntheses of micro- and nano-iron pyrite mono- and poly-crystals: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 38, p. 31988–31999, 2016.

XUEFENG, Q.; YI, X.; YITAI, Q. Solventothermal synthesis and morphological control of nanocrystalline FeS₂. **Materials Letters**, v. 48, n. 2, p. 109–111, 2001.

ZHANG, D.; WANG, X. L.; MAI, Y. J.; XIA, X. H.; GU, C. D.; TU, J. P. Enhanced electrochemical performance of FeS₂ synthesized by hydrothermal method for lithium ion batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 4, p. 263–269, 2012.

ZHANG, T.; CHANG, H.; WU, Y.; XIAO, P.; YI, N.; LU, Y.; MA, Y.; HUANG, Y.; ZHAO, K.; YAN, X. Q.; LIU, Z. B.; TIAN, J. G.; CHEN, Y. Macroscopic and direct light propulsion of bulk graphene material. **Nature Photonics**, v. 9, n. 7, p. 471–476, 2015.

ZHU, L.; RICHARDSON, B.; TANUMIHARDJA, J.; YU, Q. Controlling morphology and phase of pyrite FeS₂ hierarchical particles via the combination of structure-direction and chelating agents. **CrystEngComm**, v. 14, n. 12, p. 4188–4195, 2012.

ZOU, J.; GAO, J. Preparation of nanosize iron pyrite FeS₂ and its properties. **Materials Science Forum**, v. 610–613, p. 459–462, 2009.