

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

**ELCIO ANGIOLETTO**

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE FRAÇÕES RESIDUAIS  
PIRITOSAS POR OZONIZAÇÃO EM MEIO ÁCIDO**

**CRICIÚMA  
2025**

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

**ELCIO ANGIOLETTO**

**PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE FRAÇÕES RESIDUAIS  
PIRITOSAS POR OZONIZAÇÃO EM MEIO ÁCIDO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto  
Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Jr.

**CRICIÚMA  
2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A588p Angioletto, Elcio.

Produção de sulfato ferroso a partir de frações residuais piritosas por ozonização em meio ácido / Elcio Angioletto. - 2025.

99 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025.

Orientação: Elidio Angioletto.

Coorientação: Agenor De Noni Jr.

1. Pirita. 2. Ozônio. 3. Resíduos da mineração de carvão. 4. Sustentabilidade ambiental. 5. Economia circular. 6. Sulfato ferroso - Produção.  
I. Título.

CDD 23. ed. 622.33

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Elcio Angioletto

Produção de sulfato ferroso a partir de frações residuais piritosas por ozonização em meio ácido.

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

Criciúma, SC, 28 de abril de 2025.

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Eduardo Junca**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

**Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

**Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

**Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dedico este trabalho à minha esposa e minhas filhas, por compreenderem meus silêncios, respeitarem meus horários e, acima de tudo, por serem presença constante mesmo na ausência.

Aos meus pais e irmãos, que me ensinaram, desde cedo, o valor da honestidade e do estudo. E a todos que, mesmo sem compreender os detalhes do caminho, torceram com generosidade pelo meu avanço.

## AGRADECIMENTOS

Ao longo da caminhada que resultou nesta tese, fui acompanhado por pessoas e instituições às quais expresso minha mais sincera gratidão.

Agradeço à instituição na qual desenvolvi este trabalho, pelo apoio estrutural, acesso a laboratórios e incentivo contínuo à pesquisa. Ao meu orientador e irmão Elidio Angioletto, meu profundo reconhecimento pela orientação firme, pelas críticas construtivas e por acreditar neste projeto desde o início. Sua contribuição vai além da orientação acadêmica: estabeleceu-se um elo de confiança e inspiração.

Ao meu coorientador Agenor de Noni Junior, pelo suporte técnico e teórico, cujas contribuições foram fundamentais para o aprofundamento da discussão e fortalecimento metodológico desta pesquisa.

Aos professores do PPGCEM da UNESC pelas aulas, lições e orientações fraternais ao longo da caminhada.

Agradeço ao CNPq pelo fomento e bolsa de doutorado, sem o qual parte significativa deste trabalho não teria sido possível.

Agradeço a FAPESC pelo auxílio financeiro concedido através do projeto TR 1975 2022.

À colega Michele Coral Dutra, pela parceria e colaboração constante, tanto nos experimentos quanto nas reflexões.

Ao amigo Thauan Gomes, presença constante nas publicações e discussões científicas.

Ao amigo Lauri João Missio, sempre disposto a ajudar.

Ao Tiago de Aquino, pela parceria nos estudos, discussões técnicas e troca generosa de ideias.

Aos laboratórios que realizaram as análises (SATC e LABVALORA) meu agradecimento pela qualidade e seriedade do trabalho técnico realizado.

A minha esposa e às minhas filhas, pela paciência, pelo carinho e pelo apoio incondicional. À minha família, base que sustenta todos os meus passos. O título de doutor será importante, mas o de “pai” dá sentido à vida.

A todos vocês, meu muito obrigado.

## RESUMO

A mineração de carvão é uma atividade de grande importância econômica, especialmente na região sul do Brasil, onde ocorre a geração de grandes volumes de resíduos de mineração contendo pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Esses resíduos de mineração, quando expostos ao ambiente, promovem a geração de drenagem ácida de mina (DAM), um dos mais graves passivos ambientais associados à atividade mineradora. Diante desse cenário, este trabalho investiga uma rota alternativa e sustentável para o reaproveitamento desse resíduo, com foco na obtenção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), composto de amplo uso industrial, agrícola e ambiental. A proposta metodológica se baseou na oxidação do composto piritoso utilizando ozônio ( $\text{O}_3$ ) em meio aquoso. Inicialmente, foram conduzidos testes em reator convencional, com tempos de reação entre 1 e 8 horas. No entanto, os resultados obtidos foram insatisfatórios, indicando limitação cinética e passivação superficial das partículas. Como solução, adotou-se a ozonização assistida por moagem de alta energia, com experimentos variando o tempo (0,5 a 2,0 h), pH inicial, tamanho de partículas, e tipo de esfera de moagem. Foram adicionados ácido sulfúrico e ferro metálico como reagentes auxiliares. A caracterização dos produtos e resíduos foi realizada por DRX, FRX, análise térmica (TG/DSC), espectroscopia Mössbauer e titulação redox com  $\text{KMnO}_4$ . Os resultados indicaram a formação de melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como principal produto cristalizado na reação com ozônio, e rozenita quando o oxidante utilizado foi o oxigênio concentrado, indicando maior seletividade e desempenho reacional do ozônio em comparação ao oxigênio concentrado. Observou-se ainda uma cinética de depleção de ozônio com ordem de reação aproximada de 1,2, auxiliando na estimativa da dosagem ideal. Adicionalmente, foram realizados testes de cristalização da solução reacional, com resultados satisfatórios na obtenção de sulfato ferroso sólido, e propostas futuras incluem a conversão do produto obtido em sulfato de amônio, visando sua inserção na cadeia de fertilizantes. O estudo demonstrou que a ozonização da pirita representa uma rota promissora para o aproveitamento de resíduos de mineração, aliando eficiência técnico-científica, viabilidade econômica e sustentabilidade ambiental.

**Palavras-chave:** Pirita; Ozônio; Resíduos de Mineração; Oxidação; Sustentabilidade Ambiental; Economia Circular.

## ABSTRACT

Coal mining is an activity of great economic importance, especially in the southern region of Brazil, where large volumes of waste containing pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) are generated. When exposed to environmental conditions, these residues promote the formation of acid mine drainage (AMD), one of the most severe environmental liabilities associated with mining activities. In light of this scenario, this study investigates an alternative and sustainable route for the reuse of such waste, focusing on the production of ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ), a compound widely used in industrial, agricultural, and environmental applications. The proposed methodology is based on the oxidation of the pyritic material using ozone ( $\text{O}_3$ ) in aqueous media. Initially, tests were conducted in a conventional reactor with reaction times ranging from 1 to 8 hours. However, the results were unsatisfactory, indicating kinetic limitations and surface passivation of the particles. As a solution, ozonation assisted by high-energy milling was adopted, with experiments varying time (0.5 to 2.0 h), initial pH, particle size, and type of milling media. Sulfuric acid and metallic iron were added as auxiliary reagents. The products and residues were characterized by XRD, XRF, thermal analysis (TG/DSC), Mössbauer spectroscopy, and redox titration using  $\text{KMnO}_4$ . The results indicated the formation of melanterite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) as the main crystalline product in the reaction with ozone, and rozenite when the oxidant used was concentrated oxygen, highlighting the greater selectivity and reaction performance of ozone compared to concentrated oxygen. Furthermore, ozone depletion kinetics showed a reaction order of approximately 1.2, aiding in the estimation of optimal dosing. Additional crystallization tests of the reaction solution yielded solid ferrous sulfate with satisfactory results, and future proposals include converting the product into ammonium sulfate, aiming for its integration into the fertilizer production chain. The study demonstrated that pyrite ozonation represents a promising route for the valorization of mining waste, combining technical-scientific efficiency, economic viability, and environmental sustainability.

**Keywords:** Pyrite, Ozone, Mining Waste, Oxidation, Environmental Sustainability, Circular Economy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da síntese do sulfato ferroso a partir da fração pobre em pirita.....	40
Figura 2 – Detalhe do esquema experimental para ozonização.....	41
Figura 3 – Fluxograma da síntese do sulfato ferroso a partir da fração rica em pirita.....	42
Figura 4 - Representação esquemática do arranjo experimental.....	43
Figura 5 – Difratoograma de raios X da fração pobre em pirita antes da ozonização.....	50
Figura 6 – Curvas TG, dTG e DSC da fração pobre em pirita antes da ozonização.....	51
Figura 7 – Concentração de íons $Fe^{2+}$ em função do tempo de ozonização da fração pobre em pirita.....	53
Figura 8 – Concentração de ferro total em função do tempo de ozonização da fração pobre em pirita.....	53
Figura 9 – Variação do pH da solução durante a ozonização da fração pobre em pirita.....	54
Figura 10 – Variação do potencial de oxirredução (Eh) durante a ozonização da fração pobre em pirita.....	55
Figura 11 – Variação da condutividade elétrica da solução durante a ozonização da fração pobre em pirita.....	55
Figura 12 – Mudança de coloração durante a titulação redox com $KMnO_4$ : (a) coloração inicial da solução, (b) início da adição da solução de permanganato, (c) coloração no ponto de viragem.....	57
Figura 13 – Espectro Mössbauer do produto sólido obtido após a ozonização da fração pobre em pirita.....	59
Figura 14 – Distribuição granulométrica da fração pobre em pirita antes e após a ozonização.....	60
Figura 15 – Perfil da concentração de ozônio ao longo do tempo em diferentes condições de ozonização.....	61
Figura 16 – Representação da taxa de consumo de ozônio em função do tempo.....	62
Figura 17 – Difratoograma de raios X da amostra cristalizada.....	64
Figura 18 – Imagem do produto cristalizado obtido após 4 h de ozonização.....	65
Figura 19 – Espectro Mössbauer da fração rica em pirita antes da ozonização.....	67
Figura 20 – Difratoograma de raios X da fração rica em pirita antes da reação.....	69
Figura 22 – Gráfico de rendimento relativo em função do tempo de ozonização.....	77
Figura 23 - Massa absoluta de produto cristalino obtido em cada ensaio.....	78
Figura 24 - Evolução do pH final da solução com relação ao tempo de ozonização.....	80
Figura 25 - Difração de raios X (DRX) da amostra do produto cristalizado.....	82
Figura 26 - Espectroscopia Mössbauer da amostra do produto cristalizado.....	82
Figura 27 - Resultados de DSC e TG das amostras de sulfato ferroso comercial (a) e sulfato obtido da ozonização da pirita (b).....	83
Figura 28 - Imagens comparativas entre produto comercial (a) e produto experimental (b)....	84
Figura 29 – Difratoograma de raios X da amostra não reagida após 2 h de ozonização.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre rotas de produção de sulfato ferroso.....	34
Tabela 2 – Composição elementar da fração pobre em pirita obtida por FRX antes da ozonização.....	49
Tabela 3 – Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer do produto sólido da fração pobre em pirita.....	59
Tabela 4 – Composição química da amostra cristalizada pela ozonização da fração rica em pirita seguindo a rota original.....	63
Tabela 5 – Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a amostra fração rica em pirita.....	67
Tabela 6 – Composição elementar da amostra de fração rica em pirita.....	70
Tabela 7 – Dados experimentais e rendimentos relativos.....	76
Tabela 8 – Composição elementar da fração sólida antes e após ozonização, obtida por FRX.....	85

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo/ Abreviatura	Significado	Símbolo/ Abreviatura	Significado
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico	DAM	Drenagem Ácida de Mina
DRX	Difração de Raios X	DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial	EPI	Equipamento de Proteção Individual
FAPESC	Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina	FRX	Fluorescência de Raios X
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfato Ferroso Heptaidratado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
ISO	International Organization for Standardization	KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de Potássio
Mössbauer	Espectroscopia Mössbauer	NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
NR	Norma Regulamentadora	O <sub>3</sub>	Ozônio
PDF	Powder Diffraction File	ROM	Run of Mine
ASTM	American Society for Testing and Materials		
EDX	Energy Dispersive X-ray	XRD	X-ray Diffraction (Difração de Raios X)
XRF	X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)	TG	Termogravimetria
Fe	Ferro	SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
2θ	Ângulo de difração (usado em DRX)	ORP	Potencial de oxirredução (Oxidation-Reduction Potential)
Eh	Potencial redox em volts	fm	Fração mássica de enxofre na pirita (massa de S ÷ massa de FeS <sub>2</sub> )
S <sub>p</sub>	Teor de enxofre pirítico na amostra (%)	S <sub>s</sub>	Teor de enxofre sulfático na amostra (%)
S <sub>u</sub>	Enxofre útil, incluindo parte do sulfato derivado da pirita (%)	S <sub>u</sub> (seca)	Enxofre útil corrigido para base seca (%)
PF	Perda ao fogo (%)	FeS <sub>2</sub> (%)	Teor estimado de pirita na amostra (%)
α	Coefficiente de depleção do ozônio em função do tempo (1/h)	Y <sub>s</sub>	Rendimento relativo da massa de sulfato (%)
M <sub>s</sub>	Massa de sulfato obtida no ensaio (g)	M <sub>s</sub> (max)	Massa máxima de sulfato obtida dentre os ensaios (g)
ICDD	International Centre for Diffraction Data	EPA	Environmental Protection Agency

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 - OBJETIVOS E DELINEAMENTO DA PESQUISA</b> .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	15
<b>3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 HISTÓRICO DA MINERAÇÃO DE CARVÃO NA REGIÃO DE CRICIÚMA.....	17
3.2 A MINERAÇÃO DE CARVÃO E OS RESÍDUOS PIRITOSOS NO BRASIL.....	18
3.3 PIRITA COMO FONTE DE IMPACTO AMBIENTAL E DE VALOR ECONÔMICO.....	20
3.4 ROTAS CONVENCIONAIS DE OXIDAÇÃO DA PIRITA: COMPARAÇÕES TÉCNICAS.....	22
3.4.1 Ustulação.....	22
3.4.2 Oxidação sob Pressão.....	22
3.4.3 Oxidação Química com Oxidantes Convencionais.....	23
3.5 OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DA PIRITA.....	24
3.5.1 Oxidação da pirita.....	25
3.5.1.1 COMPORTAMENTO DO OZÔNIO NO MEIO REACIONAL.....	28
3.6 ROTAS DE PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO HEPTAIDRATADO.....	30
3.6.1. Rotas tradicionais de produção de sulfato ferroso.....	30
3.6.2 Rotas alternativas a partir de resíduos.....	31
3.6.3 Estudos de caso de produção de sulfato ferroso a partir de resíduos.....	32
3.6.4 Etapas de purificação e cristalização do sulfato ferroso.....	34
3.6.5 Aspectos ambientais e sustentabilidade.....	35
3.7 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS MINERAIS NA PERSPECTIVA DA ECONOMIA CIRCULAR.....	36
<b>4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	38
4.1 PRIMEIRA ETAPA EXPERIMENTAL – FRAÇÃO RESIDUAL POBRE EM PIRITA.....	38
4.3.1 Sonda Multi-Parâmetro (pH, Eh, Condutividade).....	44
4.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	45
4.3.3 Fluorescência de Raios X.....	45
4.3.4 Espectroscopia Mössbauer.....	45
4.3.5 Análises Térmicas (DSC-TG).....	45
4.3.6 Enxofre pirítico e enxofre sulfático.....	45
4.3.7 Tamanho de Partículas.....	46
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
5.1 RESULTADOS DA OZONIZAÇÃO DA FRAÇÃO POBRE EM PIRITA.....	48
5.1.1 Caracterização da Matéria Prima.....	49
5.1.3 Quantificação do ferro solúvel por titulação redox.....	56
5.1.4 Análise espectroscópica Mössbauer do produto sólido.....	58
5.1.5 Variação do diâmetro médio das partículas durante a ozonização.....	60
5.1.6 Comportamento da concentração e da taxa de consumo de ozônio.....	61
5.1.7 Ozonização da Fração Rica em Pirita com a Rota Inicial.....	63
5.2 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL – FRAÇÃO RESIDUAL RICA EM PIRITA.....	66
5.2.1 Caracterização da fração rica em pirita antes da reação.....	66
5.2.1.5 ESTIMATIVA DO TEOR DE PIRITA NA MATÉRIA-PRIMA.....	73
5.2.2 Avaliação da influência do tempo de ozonização sobre o rendimento do processo.....	75
5.2.3 Caracterização do produto obtido após 2 horas de ozonização.....	81

5.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA ANTES E APÓS A OZONIZAÇÃO.....	84
<b>6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>7 - ESTUDOS FUTUROS.....</b>	<b>89</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

A matriz energética brasileira ainda mantém parcela de dependência do carvão mineral, especialmente nas regiões Sul e Sudeste, onde a exploração desse recurso remonta ao século XIX. Embora sua participação no cenário energético nacional tenha diminuído nas últimas décadas, a atividade carbonífera persiste como fonte de emprego, renda e, também, como geradora de significativos volumes de resíduos sólidos com potencial de impacto ambiental. Um dos componentes mais relevantes desses resíduos é a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), cuja oxidação espontânea é responsável pela formação de drenagem ácida de mina (DAM), um dos passivos mais severos da mineração de carvão. Somente na região sul do Brasil, estimam-se mais de 470 milhões de toneladas de resíduos de carvão acumulados, com uma geração média anual de 5,68 milhões de toneladas, conforme dados da SIECESC (2021) e Oliveira (2016). Esses números demonstram a urgência de soluções que promovam o reaproveitamento racional desses resíduos.

Entre os constituintes desses resíduos, destaca-se a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), cuja oxidação espontânea em presença de oxigênio e umidade contribui de forma significativa para a geração de drenagem ácida de mina, um efluente altamente ácido e rico em metais pesados, com potencial para degradação de solos, corpos d'água e biodiversidade. Apesar de seu papel nos impactos ambientais associados à mineração de carvão, a pirita apresenta também um potencial de aproveitamento tecnológico e econômico ainda pouco explorado. Sua oxidação controlada pode resultar na formação de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), um composto de elevado valor agregado, com aplicações consolidadas nas indústrias química, agrícola, ambiental e alimentar.

Sob o ponto de vista termodinâmico, a pirita é um sulfeto de elevada estabilidade, cuja oxidação natural ocorre em escalas de tempo geológico. Diversas rotas têm sido investigadas com o objetivo de acelerar esse processo, incluindo oxidação bacteriana, ustulação térmica, oxidação sob pressão e uso de agentes químicos convencionais (BOUFFARD et al., 2006; HOLMES & CRUNDWELL, 2000). No entanto, tais rotas apresentam limitações importantes, como elevado consumo energético, liberação de gases poluentes, formação de subprodutos indesejáveis e complexidade operacional.

Considerando essas limitações, o ozônio ( $\text{O}_3$ ) surge como uma alternativa tecnicamente viável para a oxidação de compostos sulfurados. Trata-se de um agente oxidante com potencial padrão de 2,07 V, capaz de promover a degradação seletiva de minerais sulfetados em meio ácido, sem formação de resíduos sólidos indesejados. Li, J et al. (2009) demonstraram que o uso de ozônio, especialmente em presença de íons férricos, potencializa a

conversão de sulfetos refratários, mesmo em matrizes de elevada complexidade mineralógica. Apesar de sua ampla aplicação em áreas como tratamento de águas, descontaminação e processos farmacêuticos, a utilização do ozônio na oxidação de resíduos minerais, e particularmente de pirita, ainda é restrita a estudos laboratoriais específicos voltados à digestão de amostras refratárias (CARRILLO-PEDROZA et al., 2010; GUI et al., 2021).

Neste cenário, este trabalho propõe uma rota tecnicamente fundamentada e ambientalmente adequada para a valorização de resíduos piritosos da mineração de carvão, por meio da oxidação com ozônio em meio aquoso, sob condições brandas de temperatura. O objetivo é a produção de sulfato ferroso cristalino, com pureza compatível para aplicações industriais. Tal abordagem não apenas contribui para a mitigação de impactos ambientais associados à geração de DAM, como também representa uma alternativa nacional para a produção de um composto estratégico.

O sulfato ferroso apresenta ampla aplicabilidade na agricultura (como corretivo e agente antifúngico), na nutrição animal (como suplemento mineral), no tratamento de efluentes (como redutor de  $\text{Cr}^{6+}$ ) e em processos de floculação (PETERSON, 2008). Sua demanda industrial é crescente, sobretudo no Brasil, que, embora seja referência em produção agrícola, ainda depende de importações expressivas de enxofre, matéria-prima essencial para a síntese de ácido sulfúrico e fertilizantes do tipo NPK. Em 2022, o custo de importação de enxofre ultrapassou 600 milhões de dólares, conforme dados do Ministério da Economia (BRASIL, 2023). A relevância estratégica desse elemento foi reforçada pela Resolução nº 2, de 18 de junho de 2021, que o classificou oficialmente como mineral estratégico, ampliando o interesse na exploração de fontes alternativas viáveis.

A região carbonífera de Santa Catarina, onde a geração de resíduos ultrapassa 65% do ROM (*Run of Mine*), apresenta uma fonte abundante e pouco aproveitada de matéria-prima para essa proposta. O aproveitamento controlado da pirita nessa região está alinhado aos princípios da economia circular, promovendo a criação de novas cadeias produtivas, a geração de empregos qualificados e o fortalecimento da soberania mineral brasileira.

Além de sua ampla disponibilidade como subproduto da mineração, o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) apresenta elevada demanda em setores industriais diversos. Trata-se de um composto empregado na formulação de fertilizantes, na indústria farmacêutica (especialmente como suplemento de ferro em medicamentos), em tratamentos de efluentes como agente redutor, na fabricação de pigmentos e, ainda, como insumo em processos de floculação e precipitação química. Essa multiplicidade de aplicações confere ao  $\text{FeSO}_4$  um valor estratégico, sobretudo em contextos que buscam alternativas sustentáveis para a produção de insumos químicos. A

escolha deste composto como produto-alvo da rota desenvolvida neste trabalho se justifica, portanto, não apenas pela viabilidade de sua síntese a partir de fontes secundárias de ferro, mas também pelo seu potencial de inserção em cadeias produtivas consolidadas, alinhando a pesquisa às diretrizes da economia circular.

A inovação proposta neste trabalho reside na combinação do ozônio com técnicas de moagem assistida de alta energia, visando superar as limitações cinéticas da reação ozônio-pirita. Os testes preliminares indicam que, em condições experimentais favoráveis, é possível obter sulfato ferroso na forma cristalina como a melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), com elevadas taxas de conversão e pureza. O uso do ozônio ainda permite a decomposição espontânea do excesso de oxidante em oxigênio, sem subprodutos nocivos, conforme representado na Equação 1.



O diferencial da proposta apresentada nesta tese reside na combinação inédita do uso de ozônio com moagem de alta energia como estratégia de intensificação da reação, aplicada à conversão seletiva da pirita em sulfato ferroso. Essa associação não foi identificada em estudos prévios, nem mesmo entre abordagens voltadas à oxidação acelerada de minerais sulfetados. Além disso, destaca-se a inovação técnica do uso do próprio vaso do moinho como reator químico, dispensando sistemas externos e conferindo simplicidade construtiva, compacidade e viabilidade para aplicações em escala de bancada com resíduos reais de mineração. Até onde se tem conhecimento, essa configuração não possui precedentes na literatura científica nacional ou internacional. Essa rota tecnológica combina sustentabilidade ambiental, inovação química e viabilidade industrial, tornando-se uma solução estratégica para o Brasil.

Além disso, o desenvolvimento da metodologia propõe a otimização da dosagem de ozônio, compreensão da cinética reacional, estudo da estequiometria da reação e avaliação de parâmetros operacionais como pH, tempo, temperatura e granulometria. O domínio desses fatores poderá permitir a escalabilidade da rota proposta para aplicações industriais em plantas-piloto ou unidades modulares em regiões mineradoras.

Neste contexto, este estudo avança em um território científico pouco explorado, propondo uma tecnologia verde, escalável e com potencial disruptivo. Ao investigar a viabilidade técnica da oxidação da pirita com ozônio e sua conversão em sulfato ferroso, esta tese se propõe a contribuir com a solução de um grave problema ambiental e, ao mesmo tempo, apresentar um produto de valor agregado com amplo mercado nacional.

Parte-se da hipótese de que a ozonização em meio ácido, especialmente quando associada à moagem de alta energia, é capaz de romper as barreiras de passivação superficial presentes nas partículas de pirita oriundas de frações residuais de carvão mineral. Essa combinação de estratégias promoveria uma oxidação eficiente e seletiva, favorecendo a formação de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) em condições controladas. A elevada capacidade oxidativa do ozônio, aliada ao atrito mecânico proporcionado pelo processo de moagem, fundamenta essa abordagem como alternativa viável para valorização tecnológica de um passivo ambiental.

A proposta desenvolvida neste trabalho contribui diretamente com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Organização das Nações Unidas. Em especial, dialoga com o ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ao propor uma rota experimental inovadora para revalorização de resíduos; com o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), ao promover o reaproveitamento de rejeitos minerais; e com o ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao mitigar impactos da drenagem ácida de mina por meio de processos mais limpos e sustentáveis (ONU, 2015).

Portanto, esta tese não apenas aborda a mitigação de impactos ambientais associados à mineração de carvão, como também propõe uma rota tecnológica capaz de gerar valor econômico, social e ambiental, alinhada às diretrizes da economia circular e aos compromissos globais de desenvolvimento sustentável.

## 2 - OBJETIVOS E DELINEAMENTO DA PESQUISA

Para a realização desta pesquisa apresentam-se os seguintes objetivos.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a síntese de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) por meio da oxidação do composto piritoso presente em resíduos da mineração de carvão, utilizando ozônio como agente oxidante.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tempo de moagem e da concentração de ozônio na eficiência da oxidação da pirita presente em resíduos carboníferos.
- Verificar a capacidade do ozônio, em meio ácido, de promover a conversão da pirita em sulfato ferroso, com ênfase na seletividade do processo.
- Comparar os produtos obtidos por ozonização com os resultantes da oxidação com oxigênio concentrado, considerando o rendimento, a composição e as fases cristalinas formadas.
- Avaliar indiretamente a conversão da pirita com base na caracterização dos produtos formados e nos indicadores de mobilização de ferro e enxofre.
- Análise de cinética de consumo de ozônio e rendimento da reação como critério de avaliação do processo

### 2.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa foi estruturada em duas etapas experimentais, ambas voltadas à oxidação da pirita presente em frações residuais oriundas da mineração de carvão. A primeira etapa teve caráter exploratório e investigou a aplicação direta do ozônio em meio aquoso, sem adição de ácido nem ferro metálico, com o objetivo de avaliar a viabilidade inicial da reação em condições brandas. Os resultados limitados obtidos nessa fase motivaram a reformulação do sistema reacional.

Na segunda etapa, foram incorporados ácido sulfúrico e ferro metálico como agentes complementares, além da aplicação de moagem de alta energia e diferentes concentrações de ozônio. Essa abordagem permitiu avaliar os efeitos da intensificação do processo sobre a conversão da pirita e sobre a formação de sulfato ferroso. As análises dos produtos formados

incluíram técnicas térmicas, estruturais e espectroscópicas, sendo os dados interpretados com foco no rendimento, na seletividade e no comportamento reacional do sistema.

### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um breve histórico da mineração de carvão na região sul de Santa Catarina, a visão geral sobre o manuseio de resíduo piritoso, sobre a produção do sulfato ferroso e ainda uma revisão sobre novas tecnologias mostrando como o ozônio tem sido utilizado para processamentos diversos.

#### 3.1 HISTÓRICO DA MINERAÇÃO DE CARVÃO NA REGIÃO DE CRICIÚMA

A mineração de carvão no Brasil iniciou, oficialmente, no ano de 1861, no município de Lauro Müller – SC (LIMA, 2016). Inicialmente o carvão era explorado por uma empresa inglesa que após algum tempo de extração, considerou o carvão catarinense de baixa qualidade o que acabou por inibir o interesse. Por volta de 1855, teve início a mineração de carvão em Arroio dos Ratos, no Rio Grande do Sul, e, a partir de 1863, a atividade também passou a ocorrer nas regiões de Candiota e Hulha Negra, com extração realizada em minas de encosta e às margens de cursos d'água (BUENO, 2017).

Durante a Primeira Guerra Mundial houve grande expansão da mineração de carvão no Sul de Santa Catarina: foram ampliados os ramais ferroviários e surgiram várias companhias carboníferas, sendo que em 1917 entrou em operação a Companhia Brasileira Carbonífera Araranguá (CBCA); em 1918, a Urussanga; em 1921, as Companhias Próspera e Ítalo-Brasileira; e em 1922, a Companhia Nacional Mineração Barro Branco (GOULARTI FILHO & MORAES, 2009).

Uma segunda etapa de alta exploração ocorreu no Governo Getúlio Vargas, com a construção da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN e pela política Nacional para o consumo de carvão (Barros, 2012), o decreto determinava o uso de 20% de carvão nacional em sua operação, na composição do coque. Na década de 70, com a crise do petróleo, as atenções voltaram-se novamente para o uso do carvão nacional e o governo, através do Programa de Mobilização Energética – PME, incentivou o consumo do carvão nacional (Koppe e Costa, 2008). A privatização da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), ocorrida no início da década de 1990, marcou uma reestruturação profunda na cadeia produtiva do carvão mineral no Brasil, especialmente no que se refere à demanda por carvão metalúrgico. Como resultado desse processo, verificou-se uma expressiva redução na produção nacional, estimada em mais de

15%, com impactos diretos nas regiões carboníferas que até então abasteciam o setor siderúrgico estatal (LIMA, 2016). Em Santa Catarina, a extração do carvão mineral teve início com a escavação manual de inúmeras bocas de mina nas encostas onde afloravam as camadas carboníferas. As escavações eram feitas com o uso de ferramentas manuais, permitindo a lavra apenas das porções mais brandas da camada. Com o avanço das galerias e o aumento da dureza do minério, as frentes de lavra eram abandonadas e novas bocas de mina eram abertas. Como resultado, observa-se atualmente, especialmente no município de Criciúma (SC), que muitas dessas estruturas abandonadas continuam contribuindo para a geração de drenagem ácida de mina (WEILER, 2016).

Durante a década de 1980, foi registrada na região sul de Santa Catarina uma iniciativa pública voltada à produção de ácido sulfúrico a partir da pirita presente nos resíduos da mineração de carvão. O processo envolvia a concentração do mineral nas instalações da antiga Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), em Criciúma, com posterior ustulação em Imbituba. Segundo descrito por Weiler (2016), o aproveitamento da pirita como matéria-prima química é tecnicamente viável e pode gerar compostos de valor agregado como o sulfato ferroso, embora a rota industrial implantada na época tenha sido descontinuada por inviabilidade econômica.

### 3.2 A MINERAÇÃO DE CARVÃO E OS RESÍDUOS PIRITOSOS NO BRASIL

Fundamental para a economia mundial, o carvão é amplamente empregado na geração de energia. O carvão ainda representa uma das principais fontes de geração de energia no mundo, sendo responsável por aproximadamente 35% da eletricidade global em 2022, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2023), apesar da crescente adoção de fontes renováveis. Embora o carvão mineral esteja associado a impactos ambientais significativos, tecnologias modernas de controle de emissões, como filtros de partículas, dessulfurização de gases e aproveitamento de subprodutos, podem contribuir para a mitigação parcial desses efeitos quando associadas a boas práticas operacionais (WEILER, 2016; IEA, 2022).

O estado de Santa Catarina produz muito carvão, sendo que a maior concentração de indústrias desse setor está localizada na região sul do estado. A bacia carbonífera catarinense contém uma reserva de carvão mineral da ordem de 4,3 bilhões de toneladas, correspondendo a 13% do total do país (CAMPOS et al., 2010).

Os resíduos gerados na região carbonífera de Santa Catarina correspondem, em média, a 65% da massa de carvão ROM (*Run of Mine*) extraído, sendo descartados como material não carbonoso após o beneficiamento. Esses resíduos, frequentemente dispostos em pilhas superficiais, representam um potencial subutilizado de reaproveitamento com implicações ambientais e tecnológicas relevantes (FERREIRA et al., 2021). Estimativas sobre a quantidade de resíduos de mineração de carvão acumulados em Santa Catarina variam conforme a metodologia e o recorte temporal adotados. De acordo com Amaral Filho et al. (2014), até o ano de 2013, os depósitos identificados na região carbonífera já somavam aproximadamente 300 milhões de toneladas, valor frequentemente utilizado como referência técnica conservadora. Por outro lado, estimativas mais recentes indicam que até 2014, já haviam sido geradas cerca de 320 milhões de toneladas (WEILER, 2016), e que entre 2014 e 2021, aproximadamente 50 milhões de toneladas adicionais foram incorporadas ao passivo ambiental (CIECESC, 2021), elevando o total acumulado para cerca de 370 milhões de toneladas. Além disso, estudos recentes indicam que a taxa média de geração de resíduos permanece elevada, com produção estimada de 300 mil toneladas por mês (PEREIRA, 2023), o que evidencia que o passivo segue crescendo. Embora os valores diferenciem-se quanto ao grau de abrangência e atualização, todos convergem quanto à magnitude do problema ambiental e à necessidade urgente de rotas tecnológicas para o reaproveitamento desses materiais, sobretudo da fração rica em pirita, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade.

A mineração de carvão no Brasil, especialmente no estado de Santa Catarina, constitui um importante vetor econômico e energético, mas também apresenta desafios ambientais históricos, sobretudo pela formação e disposição inadequada de resíduos sólidos ricos em enxofre. Estima-se que, somente na região Sul do Brasil, haja um acúmulo superior a 470 milhões de toneladas de resíduos de mineração de carvão, com geração anual média de 5,68 milhões de toneladas (OLIVEIRA, 2020; SIECESC, 2021).

Esses resíduos são compostos principalmente por argilas, minerais inertes e sulfetos metálicos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), que é o principal agente precursor da formação da drenagem ácida de mina (DAM). A exposição desses materiais ao oxigênio e à água gera reações de oxidação que liberam íons  $\text{H}^+$ , sulfato e ferro, contribuindo para a acidificação do solo e contaminação hídrica. Esse cenário é agravado pelo grande volume de material acumulado ao longo de décadas, formando pilhas de resíduos que comprometem extensas áreas.

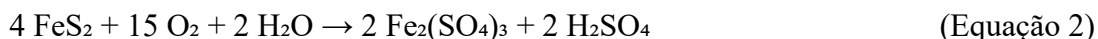
Embora estejam historicamente associados a impactos ambientais significativos, os resíduos provenientes da mineração de carvão representam também uma oportunidade concreta de reaproveitamento e geração de valor, especialmente quando considerados sob a ótica da economia circular. A pirita, principal sulfeto presente nesses resíduos, contém enxofre e ferro, elementos largamente utilizados na indústria na produção de fertilizantes, reagentes químicos e no tratamento de efluentes. Estudos recentes demonstram a viabilidade técnica e ambiental do aproveitamento de compostos piritosos para a produção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) por meio de rotas químicas controladas e ambientalmente mais limpas (FERREIRA et al., 2021; FARACO et al., 2025).

Além da relevância regional, essa abordagem tem implicações nacionais: o Brasil importa grandes volumes de enxofre elementar para a síntese de ácido sulfúrico, base da cadeia produtiva de fertilizantes NPK. Estima-se que os gastos com importação desse insumo ultrapassem US\$ 500 milhões ao ano (Centro de Estudos e Debates Estratégicos, 2014), sendo o enxofre atualmente classificado como mineral estratégico nacional pela Resolução nº 2/2021 do Ministério de Minas e Energia.

A remoção de minerais sulfetados, principalmente a pirita, a partir de processos de separação física, como a separação gravimétrica, tem demonstrado elevada eficácia na mitigação do potencial de geração de acidez dos resíduos de mineração. De acordo com Weiler et al. (2016), o beneficiamento gravimétrico de resíduos carboníferos na região sul de Santa Catarina foi capaz de reduzir em até 90% a acidez líquida do material tratado, além de proporcionar uma diminuição significativa no volume de resíduos descartados. Essa melhoria no perfil geoquímico do material implica diretamente na redução dos custos operacionais das estações de tratamento de águas contaminadas por drenagem ácida de minas (DAM), uma vez que demanda menores quantidades de reagentes neutralizantes e reduz a carga de metais dissolvidos no efluente.

### 3.3 PIRITA COMO FONTE DE IMPACTO AMBIENTAL E DE VALOR ECONÔMICO

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é o sulfeto metálico mais abundante nos resíduos da mineração de carvão e está entre os principais responsáveis pela geração de drenagem ácida de mina (DAM). Na presença de oxigênio e água, sua oxidação espontânea libera íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e prótons ( $\text{H}^+$ ), promovendo acidificação do meio e mobilização de metais pesados. A reação global clássica é representada por:



Esse processo impacta diretamente os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, tornando o ambiente inadequado para usos agrícola, doméstico ou industrial. A pirita apresenta grande estabilidade estrutural, decorrente de sua organização cristalina cúbica de alta simetria. No entanto, sua lenta oxidação espontânea em condições ambientais está principalmente relacionada à estabilidade termoquímica do composto. Esse processo pode se estender por décadas ou até séculos, conforme apontado por estudos que investigam a cinética oxidativa em condições naturais (RODRÍGUEZ et al., 2018).

Contudo, a pirita também pode ser convertida em produtos de alto valor, como o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), através de processos de oxidação controlada. Diversas rotas têm sido investigadas, incluindo oxidação bacteriana, pressurizada, ustulação e oxidação química com agentes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  concentrado e  $\text{KMnO}_4$ . Essas técnicas, entretanto, apresentam limitações operacionais e ambientais, como elevado consumo energético, baixa seletividade e emissão de  $\text{SO}_2$  (BOUFFARD, 2006; OKIBE, 2004).

Nesse contexto, o uso do ozônio ( $\text{O}_3$ ) como agente oxidante apresenta-se como uma alternativa promissora, ainda pouco explorada. Com elevado potencial redox ( $E^\circ = 2,07 \text{ V}$  em meio ácido), o ozônio pode oxidar o enxofre da pirita a sulfato e o ferro a  $\text{Fe}^{3+}$  com alta eficiência e sem geração de subprodutos tóxicos. Estudos recentes indicam que a reação estequiométrica exige cerca de 7,7 mols de  $\text{O}_3$  por mol de  $\text{FeS}_2$ , e que a conversão pode ultrapassar 60% em 1 hora sob condições controladas (RODRÍGUEZ-RODRIGUEZ et al., 2018).

Além disso, a reação com ozônio evita a formação de camadas passivas de  $\text{Fe(III)}$  na superfície da pirita, o que frequentemente limita a eficiência de outros processos oxidativos. Estudos conduzidos com outros minerais sulfurados, como a calcopirita, demonstraram que a presença de íons férricos durante a lixiviação química pode induzir a formação de camadas passivas que inibem a continuidade da reação. Por outro lado, a presença de íons ferrosos atua como agente ativador da superfície, favorecendo a progressão do processo oxidativo (EITRHEIM et al., 2008). Técnicas de apoio como moagem de alta energia tem sido eficazes para superar barreiras cinéticas, aumentar a área superficial de reação e reduzir o tempo necessário para completa conversão. (ANGIOLETTO, 2024, em submissão)

### 3.4 ROTAS CONVENCIONAIS DE OXIDAÇÃO DA PIRITA: COMPARAÇÕES TÉCNICAS

A oxidação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) tem sido historicamente explorada em contextos metalúrgicos, ambientais e industriais, visando transformar o enxofre reduzido em espécies solúveis, como o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), e mobilizar o ferro para posterior recuperação ou remoção. As rotas de oxidação convencionais podem ser agrupadas em três categorias principais: térmica (ustulação), química (uso de oxidantes fortes) e biológica (bio-oxidação), cada qual com características específicas de eficiência, custo e viabilidade operacional.

#### 3.4.1 Ustulação

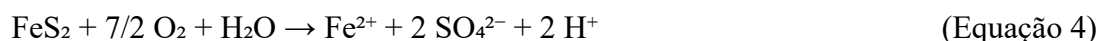
A ustulação é uma rota térmica amplamente utilizada na metalurgia extrativa para decompor sulfetos metálicos, como a pirita, por meio de queima controlada em presença de oxigênio, geralmente acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o processo, formam-se óxidos de ferro, como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com liberação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). A equação global simplificada pode ser representada por:



Embora apresente elevada eficiência oxidativa, essa técnica exige alto aporte energético e demanda sistemas complexos de controle ambiental, devido à emissão de gases tóxicos, como o  $\text{SO}_2$ , um dos principais precursores da chuva ácida (GOMES, 2022; PETERSON, 2004)

#### 3.4.2 Oxidação sob Pressão

A oxidação sob pressão, também chamada de lixiviação pressurizada, emprega autoclaves operando em temperaturas entre  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e pressões de 10 a 20 atm, geralmente com adição de ar comprimido, oxigênio puro ou peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agentes oxidantes. Essa rota apresenta elevada taxa de conversão da pirita em íons férricos e sulfato, sendo eficaz para solubilizar minerais sulfetados resistentes. No entanto, sua aplicação é limitada por exigências técnicas rigorosas, alto custo operacional e necessidade de controle ambiental intensivo, especialmente quanto ao manuseio de gases e pressão. A reação global simplificada pode ser representada por:

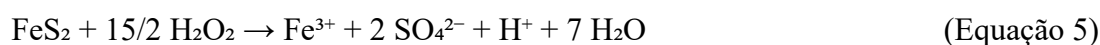


Estudos cinéticos indicam que a oxidação da pirita em meio ácido sob pressão é controlada por reações na superfície mineral, com energia de ativação em torno de 33,2 kJ/mol e ordem de reação de 0,5 em relação à pressão parcial de oxigênio a 210 °C. A formação de enxofre elementar sobre a superfície da pirita pode promover passivação e limitar a taxa de reação em conversões mais elevadas (LONG; DIXON, 2004).

### 3.4.3 Oxidação Química com Oxidantes Convencionais

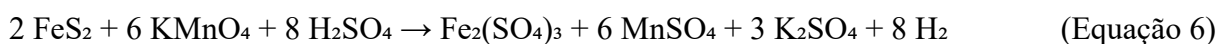
A oxidação química convencional envolve o uso de agentes fortemente oxidantes, como permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>). O permanganato é eficaz na oxidação de Fe<sup>2+</sup> e compostos sulfurados, porém forma precipitados como MnO<sub>2</sub>, exigindo etapas adicionais de separação, o que impacta nos custos operacionais” (ALAZAIZA et al., 2022). O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, amplamente empregado em reações tipo Fenton, sofre degradação térmica rápida em ambientes reacionais prolongados, comprometendo sua estabilidade e eficiência global (PIGNATELLO *et al.*, 2006). O uso do ozônio, muito promissor, será discutido de forma detalhada na próxima seção, dada sua elevada reatividade e peculiaridades cinéticas.

No caso da pirita (FeS<sub>2</sub>), a oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorre por adsorção do oxidante na superfície mineral, seguida da geração de radicais hidroxila (•OH), que promovem a oxidação do enxofre a íons sulfato e do ferro a Fe<sup>3+</sup>. A equação global proposta por Chirita (2004), que representa a conversão idealizada da pirita em meio fosfórico, é:



A taxa de oxidação é influenciada por variáveis como temperatura, granulometria e concentração do oxidante, sendo a energia de ativação estimada em 49 kJ/mol para o intervalo de 30 a 45 °C (CHIRITA, 2004).

No caso do permanganato, a oxidação da pirita resulta em sulfato férrico, sulfato de manganês e sulfato de potássio. A reação geral, em meio ácido, pode ser expressa por:



Apesar da elevada eficiência oxidativa, o uso de  $\text{KMnO}_4$  em sistemas industriais exige cuidados quanto ao controle do pH, à manipulação de subprodutos e ao custo do reagente. Assim, embora úteis como comparação, essas rotas convencionais apresentam limitações que motivam o desenvolvimento de alternativas mais seletivas e sustentáveis.

#### 3.4.4 Oxidação Biológica (Bio-oxidação)

A bio-oxidação emprega bactérias quimioautotróficas, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, que catalisam a oxidação do ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e do enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) a sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em meios ácidos, conforme representado simplificadaamente pelas equações:



Esse processo microbiano acelera drasticamente a degradação da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), promovendo sua conversão indireta por meio da ação contínua do  $\text{Fe}^{3+}$  gerado. A bio-oxidação é amplamente aplicada como pré-tratamento de minérios auríferos, visando a liberação do ouro encapsulado na matriz sulfetada. Embora seja seletiva e energeticamente eficiente, essa metodologia industrial enfrenta limitações importantes, como sensibilidade a pH, temperatura e tempo de residência prolongado para alcançar conversões elevadas (CHENG et al., 2021).

### 3.5 OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DA PIRITA

O ozônio ( $\text{O}_3$ ) é um dos oxidantes mais potentes disponíveis, com um potencial padrão de redução de 2,07 V em meio ácido, o que o torna superior a oxidantes como o oxigênio molecular (1,23 V) e o peróxido de hidrogênio (1,78 V) em termos de força oxidante (WANG et al., 2013). Essa característica confere ao ozônio a capacidade de atuar de forma eficiente sobre compostos reduzidos, mesmo em condições brandas de temperatura e pressão, o que o torna um agente promissor para a oxidação de minerais sulfurados como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

Na oxidação da pirita, o ozônio atua promovendo a conversão do enxofre a espécies solúveis (como o sulfato) e do ferro a íons férricos ou ferrosos, a depender das condições experimentais. Gomes et al. (2022) demonstraram, por meio de testes de coluna com resíduos reais de mineração, que o ozônio intensifica significativamente a liberação de íons sulfato e ferro, antecipando a geração de drenagem ácida de minas e confirmando sua penetração

eficiente em meios porosos. O estudo reforça o potencial do ozônio tanto para aplicações geoquímicas de mobilização de espécies metálicas quanto para cenários de remediação ambiental.

Além da oxidação direta, o ozônio também apresenta a capacidade de remover camadas passivadoras formadas na superfície da pirita como a jarosita e polissulfetos, que normalmente inibem a continuidade da reação. Lv et al. (2021) demonstraram que a aplicação de ozônio em sistemas de lixiviação biológica promove a destruição dessas barreiras, restabelecendo a reatividade da superfície mineral e ampliando a eficiência global do processo.

Outro avanço reportado por Zhang et al. (2022) foi a utilização de bolhas micro e nanométricas de ozônio (OMNBs), que aumentam a área de contato entre o oxidante e o substrato sólido, promovendo maior dispersão e prolongando o tempo de residência do gás. Em ensaios com pirita natural, taxas de conversão superiores a 57% foram alcançadas em apenas uma hora. A adição de Mn(IV) como co-oxidante resultou em um ganho adicional de 21,7% na taxa de oxidação, evidenciando a sinergia entre mecanismos físico-químicos de intensificação do processo.

### 3.5.1 Oxidação da pirita

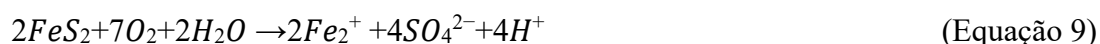
A pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e sua forma polimórfica, a marcassita, são os principais minerais sulfurados associados à geração de drenagem ácida de mina (DAM) na região carbonífera sul de Santa Catarina, conforme registrado por Davidson, Ortiz e Teixeira (1996). Embora possuam a mesma composição química, esses minerais diferem significativamente em estrutura cristalina: a pirita cristaliza no sistema cúbico (isométrico), enquanto a marcassita apresenta estrutura ortorrômbica, o que lhe confere maior instabilidade e reatividade em ambientes ácidos e úmidos.

Essa diferença estrutural tem implicações geoquímicas relevantes, pois a maior instabilidade da marcassita favorece sua decomposição, especialmente sob condições de exposição ao oxigênio e à água. Estudos recentes confirmam que a marcassita ( $\text{FeS}_2$ ), embora quimicamente semelhante à pirita, apresenta comportamento metaestável, com tendência à transformação estrutural em condições controladas de temperatura, umidade e tamanho de partícula. A partir de experimentos *in situ* e *ex situ*, Yao et al (2020) demonstraram que a marcassita se converte em pirita por um mecanismo dependente da nucleação superficial, o que reforça sua menor estabilidade termodinâmica. Complementando essa visão, Rickard e Luther (2007) destacam que certos sulfetos de ferro, especialmente em formas metastáveis como a marcassita, desempenham papel central no controle da reatividade no ciclo do enxofre.

Durante a exposição a oxigênio atmosférico e umidade, como ocorre em frentes de lavra e nas pilhas de deposição de estéril, esses minerais são oxidados, liberando íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e prótons ( $\text{H}^+$ ), o que promove acidificação do meio, dissolução de minerais acessórios e solubilização de metais pesados. Esse processo desencadeia uma série de reações que intensificam os impactos ambientais, afetando a qualidade dos solos, cursos d'água superficiais e aquíferos subterrâneos adjacentes às áreas de mineração.

A compreensão dessas diferenças cristalográficas e reacionais entre pirita e marcassita é fundamental para a proposição de estratégias de remediação e valorização desses materiais em contextos de economia circular, especialmente quando se busca o aproveitamento de subprodutos sulfurados por rotas oxidativas controladas.

A pirita quando no solo em equilíbrio com outros minerais é estável e insolúvel, mas não pode entrar em contato com a água e/ou com o oxigênio atmosférico. Se por algum motivo ela entrar em contato com esses agentes, pode ocorrer as seguintes reações (SALOMONS, 1995):



A busca por alternativas para o processamento de resíduos de mineração, especialmente aqueles ricos em enxofre, é de alta relevância ambiental e econômica. Estudos têm explorado a concentração do teor de enxofre em resíduos por meio de técnicas como a jigagem, visando atingir concentrações que viabilizem a exploração desses materiais.

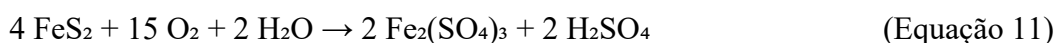
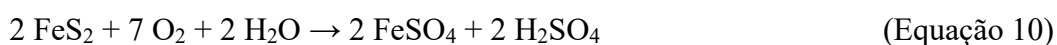
Por exemplo, Englert e Rubio (2011) investigaram o beneficiamento de resíduos piritosos provenientes do processamento de carvão mineral, utilizando elutriação aquosa (jigagem), e observaram a obtenção de um concentrado com alto teor de FeS. Esse tipo de beneficiamento pode transformar resíduos em fontes secundárias de enxofre, contribuindo para a sustentabilidade da mineração.

Além disso, o Programa para Uso Sustentável do Carvão Mineral Nacional destaca que o aproveitamento econômico integral das pilhas de resíduos depende da realização de estudos de viabilidade técnico-econômica, com base em premissas como a concentração de elementos de interesse, incluindo o enxofre, por meio de técnicas de beneficiamento adequadas.

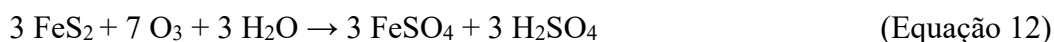
A pirita presente nos resíduos pode ser submetida à ustulação, processo térmico que promove a formação de óxidos de ferro, como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com liberação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), que pode ser capturado em soluções alcalinas contendo hidróxido de sódio ou de cálcio (PETERSON, 2008). Outra possibilidade é a oxidação controlada do conteúdo pirítico

visando à formação de sulfato ferroso, como proposto por Vigânico (2014) em estudos que utilizaram concentrações de pirita provenientes da mineração de carvão. Para esse fim, têm sido exploradas alternativas como moagem e aquecimento em meio oxidante, geralmente oxigênio ( $O_2$ ). No entanto, o uso exclusivo de  $O_2$  apresenta limitações relacionadas ao seu baixo potencial redox, o que restringe a eficiência da conversão da pirita em sulfato ferroso. Nesse contexto, oxidantes mais potentes, como o permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), têm sido investigados por sua maior capacidade de promover a oxidação do enxofre e do ferro, embora gerem subprodutos sólidos que requerem tratamento adicional (FIGUEIRA *et al.*, 2010).

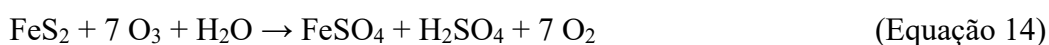
Ainda, a solubilidade do oxigênio em meio aquoso é afetada pela temperatura (de forma negativa) que é proporcional a taxa reacional (HWANG *et al.*, 1987). As Equações 10 e 11 são usualmente citadas para a oxidação da pirita em meio aquoso pelo oxigênio.



Por analogia (HWANG *et al.*, 1987) a partir destas reações, sugeriram representar a ozonização da pirita conforme as Equações 12 e 13.



É perceptível que as equações propostas na literatura, como as apresentadas por Hwang *et al.* (1987), assumem a utilização completa dos três átomos de oxigênio presentes na molécula de ozônio ( $O_3$ ) no processo de oxidação. No entanto, na prática, a ozonização da pirita pode envolver mecanismos nos quais parte do ozônio libera oxigênio molecular ( $O_2$ ) como subproduto, em função da própria dinâmica da decomposição do agente oxidante. Considerando essa possibilidade e com base na análise dos produtos efetivamente obtidos nos experimentos realizados, este trabalho propõe a seguinte equação global balanceada, já publicada em Angioletto *et al.* (2024), como uma representação estequiométrica simplificada do processo:



Essa formulação visa ilustrar, de maneira balanceada e conceitualmente coerente, os caminhos predominantes de transformação química esperados na interação entre pirita e ozônio

em meio ácido, considerando a completa oxidação do enxofre a sulfato e a manutenção do ferro no estado ferroso.

E então há uma oxidação adicional com oxigênio, como já mostrado na Equação 11. A adição das Equações 11 e 13 tem como resultado a Equação 12. Se a reação mostrada na Equação 13 for relativamente rápida em comparação com a reação da Equação 11, então a reação da Equação 13 poderia predominar e a razão molar ozônio/pirita deve se aproximar de 7. O sistema reacional pirita-ozônio foi estudado e verificou-se que é três ordens de magnitude mais reativo quando comparado ao sistema pirita-oxigênio (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018).

Ainda, o problema estequiométrico pode ser mais complexo, pois é possível que outros produtos de reação intermediários de enxofre possam ser formados, especialmente se levarmos em conta que a composição variável de um resíduo de mineração. Aparentemente a razão molar de ozônio/pirita pode variar ao longo do tempo de um intervalo de 2,33 a 7,00 com a demanda de ozônio sendo ainda maior devido as perdas por reações indesejáveis e/ou auto decomposição (HWANG *et al.*, 1987).

Portanto, estudar a ozonização do resíduo piritoso é um desafio sob o ponto de vista do estabelecimento dos mecanismos de reação. Contudo, o ozônio é um oxidante alternativo de grande interesse pois ele se destaca por ter um potencial de oxidação elevado, ser barato e não adicionar resíduos.

A oxidação da pirita em meio ácido utilizando ozônio tem sido apontada como uma alternativa promissora para o tratamento de minérios refratários, dessulfuração de carvão e potencial liberação de elementos valiosos hospedados na matriz sulfurada, como metais de terras raras, conforme sugerido Rodríguez-Rodríguez *et al.* (2018)

#### 3.5.1.1 Comportamento do Ozônio no Meio Reacional

O ozônio ( $O_3$ ), quando empregado como agente oxidante em meio aquoso, apresenta comportamento reativo característico, cuja compreensão fornece subsídios para a avaliação da rota investigada. Essa molécula instável possui meia-vida fortemente condicionada por fatores como pH, temperatura, composição da solução e características da matriz reacional (GOMES *et al.*, 2010).

Em solução ácida, o ozônio apresenta meia-vida relativamente superior à observada em pH neutro ou alcalino, podendo atingir valores entre 20 e 30 minutos a 25 °C (GOMES *et al.*, 2020). Sua decomposição em água ocorre espontaneamente, segundo a reação:  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$ . Esse processo concorre com as reações desejadas e é influenciado por variáveis como

temperatura, presença de superfícies catalíticas (como sílica e metais) e concentração inicial do oxidante (HWANG *et al.*, 1987).

Na presença de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o ozônio atua como oxidante seletivo, promovendo a oxidação simultânea de ferro e enxofre. A literatura descreve que o ozônio pode converter  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$  em  $\text{SO}_4^{2-}$ , favorecendo a formação de sulfatos de ferro, cuja estequiometria depende das condições do meio reacional (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018). A equação global representativa desse processo é apresentada na Equação 13.

Essas reações apresentam elevada velocidade inicial, fato corroborado pela rápida redução da concentração de ozônio observada nos primeiros 30 minutos de reação. A presença de superfícies sólidas, como fragmentos de pirita e partículas minerais, acelera a decomposição do oxidante, interferindo em sua disponibilidade efetiva no sistema (GUI *et al.*, 2021, BATAKLIEV *et al.*, 2014). Essa decomposição heterogênea ocorre paralelamente à oxidação química, diminuindo a concentração efetiva de  $\text{O}_3$  ao longo do tempo.

O tamanho das bolhas de ozônio introduzidas no meio reacional influencia diretamente a eficiência da transferência de massa do oxidante para a fase líquida. Microbolhas, com diâmetro inferior a 1 mm, apresentam maior área superficial específica, o que favorece a solubilidade e prolonga o tempo de residência no sistema. Estudos demonstram que o uso de microbolhas potencializa a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e melhora a disponibilidade do oxidante em suspensão, otimizando sua interação com os reagentes dissolvidos e ampliando a eficiência global do processo (XIONG *et al.*, 2019; HWANG *et al.*, 1987).

O ozônio utilizado no processo é gerado *in situ* a partir de oxigênio concentrado e imediatamente transferido para o meio líquido por difusão gasosa, sem acúmulo prévio, garantindo maior controle sobre a dosagem, reduzindo perdas por decomposição fora do sistema e limitando a exposição ambiental ao oxidante (HEIM & GLAS, 2011).

Portanto, a compreensão do comportamento do ozônio no meio reacional ácido aquoso é importante para otimizar as condições de oxidação da pirita. A literatura indica que a sua alta reatividade, aliada à baixa estabilidade e ao comportamento dependente do tamanho das bolhas, impõe a necessidade de controle do tempo de exposição, concentração, agitação e características do difusor. A eficiência do processo está diretamente ligada à cinética do ozônio e à sua capacidade de interagir com os alvos reacionais antes de sua decomposição espontânea.

### 3.6 ROTAS DE PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO HEPTAIDRATADO

O sulfato ferroso heptaidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) é um sal inorgânico amplamente empregado em diversas aplicações. Na agricultura, é utilizado como fertilizante e corretivo de solos ácidos, contribuindo para o fornecimento de ferro às plantas (CONCENÇO *et al.*, 2015). Na indústria farmacêutica, atua como suplemento de ferro em formulações destinadas ao tratamento de anemias ferroprivas (FORMULÁRIO NACIONAL DA FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2011).

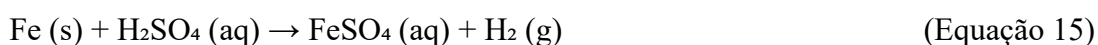
Além disso, apresenta aplicação consolidada no tratamento de águas e efluentes, onde funciona como agente redutor de cromo hexavalente e como coagulante para remoção de sólidos em suspensão, cor e fósforo (QIN *et al.*, 2005). Sua forma heptaidratada é a mais estável sob condições ambientais e possui coloração esverdeada característica.

A crescente demanda por esse composto e a preocupação com a sustentabilidade têm impulsionado pesquisas sobre rotas alternativas de produção, incluindo o aproveitamento de resíduos industriais ricos em ferro, como a carepa de laminação de aço (CONCENÇO *et al.*, 2015) e a pirita presente em frações residuais da mineração de carvão (VIGÂNICO, 2006).

Apesar do avanço nas pesquisas envolvendo fontes alternativas de ferro, são escassos os estudos que investigam, de forma sistemática, o impacto da granulometria da pirita na eficiência de sua oxidação por ozônio. A maioria dos trabalhos dedica-se à avaliação de parâmetros como pH, temperatura e tempo de reação, mas negligencia a influência direta da redução do tamanho médio das partículas como estratégia de intensificação do processo

#### 3.6.1. Rotas tradicionais de produção de sulfato ferroso

A rota clássica de produção de sulfato ferroso heptaidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) baseia-se na reação direta entre ferro metálico – proveniente de sucata ou ferro esponja – e ácido sulfúrico concentrado. Essa reação, amplamente utilizada pela sua simplicidade operacional e baixo custo, é representada pela Equação 15, conforme descrito no Formulário Nacional da Farmacopeia Brasileira (2011):



Apesar da diversidade de rotas descritas para a produção de sulfato ferroso a partir de ferro metálico ou subprodutos siderúrgicos, não foram identificados, até o presente momento,

estudos que explorem a influência da granulometria da pirita na eficiência da oxidação com ozônio.

A produção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) é uma prática comum em diversos setores industriais, especialmente na indústria química, agrícola e de tratamento de água. Este composto é geralmente obtido por meio de processos hidrometalúrgicos que envolvem a reação de ferro metálico com soluções ácidas. A rota clássica mais utilizada é baseada na reação direta entre ferro metálico (como sucata ou ferro esponja) e ácido sulfúrico concentrado é aquela representada pela equação 15.

O produto gerado, o sulfato ferroso em solução, é então cristalizado por resfriamento, obtendo-se  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Esta rota é largamente empregada por sua simplicidade, baixo custo e facilidade de controle operacional (KEHRMANN, 2006).

Além da reação direta entre ferro e ácido sulfúrico, outras rotas clássicas para produção de sulfato ferroso incluem:

- A lixiviação de resíduos contendo pirita com ácido sulfúrico constitui uma rota viável para a solubilização do ferro, que pode ser subsequentemente convertido em sulfato ferroso. Villetti (2017) demonstrou a viabilidade desse processo a partir do concentrado de pirita da mineração de carvão, obtendo coagulante férrico por meio da cristalização e solubilização seletiva do sulfato ferroso.

- A utilização de resíduos industriais ricos em ferro, como carepas ou borra de fosfato, que reagem com ácido sulfúrico formando  $\text{FeSO}_4$  (FURMANSKI, 2016; MENEZES, 2009).

- Processos integrados de tratamento de efluentes industriais contendo ferro solúvel, que após ajuste de pH permitem a cristalização de  $\text{FeSO}_4$  (HOVE et al., 2007).

Cada uma dessas rotas possui vantagens específicas em termos de sustentabilidade, custo e adequação à matéria-prima disponível. A escolha da rota depende do objetivo do processo, do tipo de ferro utilizado (metálico, mineral ou residual) e da destinação final do sulfato produzido (uso agrícola, industrial ou tratamento ambiental).

### 3.6.2 Rotas alternativas a partir de resíduos

A oxidação da pirita é um fenômeno de ampla relevância, tanto em contextos ambientais quanto tecnológicos. Em materiais cimentícios, por exemplo, sua presença pode desencadear reações internas deletérias, como demonstrado por Pereira et al. (2016), que observaram a formação de etringita e gipsita em argamassas de cimento Portland, resultado da liberação de íons sulfato durante a oxidação dos sulfetos. Esses efeitos reforçam a importância

de compreender os mecanismos oxidativos envolvidos, sobretudo quando se busca controlar ou direcionar esse processo, como no caso da conversão química da pirita em produtos de valor agregado.

Rotas sustentáveis para a produção de sulfato ferroso vêm sendo exploradas por meio do aproveitamento de resíduos industriais ricos em ferro, como lamas vermelhas oriundas da indústria de alumínio, escórias de aciaria, carepas de laminação e lodos de decapagem ácida. Esses materiais, muitas vezes classificados como passivos ambientais, podem ser tratados com ácido sulfúrico para obtenção de sulfato ferroso, como demonstrado por Furmanski (2016), que produziu  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a partir de resíduos férricos via solubilização e cristalização.

Embora essas rotas apresentem mérito técnico e ambiental, enfrentam limitações quanto ao rendimento e à pureza do produto final, devido ao baixo teor de ferro solúvel, à presença de contaminantes e à necessidade de pré-tratamentos. Além disso, não contemplam o aproveitamento de resíduos sulfurados como a pirita, que poderia fornecer simultaneamente ferro e enxofre para a produção de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Estudos como o de Vigânico (2006) demonstraram a viabilidade de lixiviar resíduos piritosos em colunas sob ambiente oxidante, obtendo extratos ricos em ferro. Peterson (2008), por sua vez, explorou a oxidação térmica da pirita como rota para a produção de sulfato ferroso, identificando a temperatura e a granulometria como variáveis críticas para o desempenho da conversão. Ferrow et al. (2005) investigaram a conversão da pirita em sulfato ferroso por oxidação térmica em atmosfera de ar, obtendo conversões da ordem de 50% em tempos prolongados, da ordem de centenas de horas.

Apesar desses avanços, não foram encontrados na literatura estudos que explorem sistematicamente a influência da granulometria da pirita na eficiência de sua oxidação em meio ácido utilizando ozônio. A pirita não é usualmente empregada como matéria-prima na produção industrial de sulfato ferroso devido à sua elevada estabilidade cristalina e à baixa reatividade em condições brandas, o que impõe a necessidade de condições intensificadas ou abordagens inovadoras.

### 3.6.3 Estudos de caso de produção de sulfato ferroso a partir de resíduos

Diversos estudos realizados têm explorado a viabilidade de obtenção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de resíduos.

De Buzin et al. (2014) investigaram a produção de sulfato ferroso heptaidratado a partir de scória de aciaria (mill scale), utilizando lixiviação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e subsequente

crystalização, obtendo alto rendimento e pureza do sal. Esse estudo comprova a viabilidade técnica de converter resíduos metálicos industriais em compostos de valor agregado

No sul de Santa Catarina os resíduos gerados pela indústria carbonífera e setores metalúrgicos associados também foram testados com esse objetivo.

Peterson et al. (2015), em estudo focado especificamente no resíduo piritoso da mineração de carvão no sul catarinense, aplicaram análises térmicas (DTA/TG) para identificar a viabilidade da oxidação controlada da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como fonte de sulfato ferroso. A pesquisa sugeriu que o reaproveitamento térmico desses resíduos permite a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , precursores diretos do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , além de mitigar a formação de drenagem ácida de mina (DAM).

Concer (2013) complementa essa linha de investigação ao avaliar, por meio de cinética térmica, as condições ideais de decomposição e oxidação da pirita. Sua abordagem contribui para o entendimento do controle térmico necessário à transformação segura e eficiente dos resíduos carboníferos em insumos químicos industriais.

Vigânico (2014) desenvolveu um protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir do concentrado de pirita obtido por beneficiamento de resíduo. O autor demonstrou que a lixiviação ácida e a oxidação controlada resultam na formação de  $\text{FeSO}_4$  com elevada eficiência, sendo possível obter o sal na forma granulada.

Oliveira (2016) investigou a pureza do resíduo piritoso proveniente da mina Cruz de Malta, em Treviso (SC), e sua conversão em sulfato ferroso e sulfato férrico. O estudo mostrou que a concentração da pirita por catação manual e posterior reação com ácido sulfúrico apresentou bons rendimentos e confirmou a viabilidade técnica da conversão.

Magalhães (2019) também contribuiu para esse campo ao avaliar o uso de drenagem ácida de mina (DAM) como fonte de ferro para produção de coagulantes. Embora seu foco tenha sido a produção de sulfato férrico, o estudo reforça a importância de tecnologias de reaproveitamento de ferro oriundo de resíduos piritosos.

Weiler (2016), em estudo sobre o reaproveitamento de resíduos da mineração de carvão, destacou a importância do beneficiamento do resíduo piritoso como forma de produzir compostos químicos de valor agregado, como o  $\text{FeSO}_4$ , e reduzir o potencial de geração de DAM.

A Tabela 1- apresenta uma comparação entre diferentes rotas de produção de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), considerando o tipo de matéria-prima, reação envolvida, rendimento estimado, custo operacional, impacto ambiental e complexidade operacional.

Tabela 1 - Comparação entre rotas de produção de sulfato ferroso.

Rota de Produção	Matéria-prima	Reação Principal	Rendimento Estimado	Custo Operacional	Impacto Ambiental
Reação direta com ácido sulfúrico	Ferro metálico (sucata ou esponja)	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$	Alto (>90%)	Baixo	Baixo (poucos resíduos, reação limpa)
Lixiviação de resíduo piritoso	Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em resíduo	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4/\text{O}_3 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Moderado (~60%)	Médio	Reduz emissão de DAM e aproveita resíduos
Ustulação térmica	Pirita concentrada	$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ (seguido por $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Alto	Alto (custo energético elevado)	Emissão de $\text{SO}_2$ , requer controle de gases
Tratamento de lodos ácidos	Lodo industrial com Fe	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4$	Variável (40–80%)	Baixo a médio	Reduz poluição de efluentes ácidos
Bio-oxidação com <i>Acidithiobacillus</i>	Pirita + bactérias oxidantes	$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	Baixo a moderado	Baixo (baixo consumo energético)	Baixo impacto, mas operação lenta

Fonte: O autor

Todos esses estudos demonstram o potencial de processos ambientalmente integrados para a obtenção de sulfato ferroso, promovendo não apenas o aproveitamento de resíduos industriais como também a mitigação de impactos ambientais associados à mineração e à metalurgia pesada.

### 3.6.4 Etapas de purificação e cristalização do sulfato ferroso

A obtenção de sulfato ferroso na forma cristalina, especialmente na fase heptaidratada ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), conhecida como melanterita, demanda condições que favoreçam a nucleação seletiva e a estabilidade do composto. Entre os métodos descritos na literatura, destaca-se a utilização de agentes antissolventes, como o etanol, que atuam na redução da constante dielétrica do meio, promovendo a diminuição da solubilidade do sal e, conseqüentemente, favorecendo o processo de precipitação (VIGÂNICO, 2014).

Essa abordagem é valorizada por sua simplicidade operacional, por possibilitar a recuperação e reutilização do solvente e pela capacidade de induzir a formação de cristais com elevada seletividade, sem exigir etapas adicionais de resfriamento controlado ou rigorosos mecanismos de supersaturação. A literatura também aponta que essa técnica é particularmente eficaz em matrizes de elevada acidez, onde a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução favorece a formação da melanterita de forma controlada e estável (VIGÂNICO, 2014).

### 3.6.5 Aspectos ambientais e sustentabilidade

A pirita ( $\text{FeS}_2$ ), presente nos resíduos da mineração de carvão, é o principal composto associado à geração de drenagem ácida de mina (DAM), um dos passivos ambientais mais severos da atividade carbonífera. Sua oxidação espontânea na presença de oxigênio e umidade leva à liberação de íons sulfato e à formação de ácido sulfúrico, provocando acidificação do solo e da água (WEILER, 2020).

Além da pirita, os resíduos podem conter outras formas de enxofre, como o enxofre sulfático, geralmente na forma de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), resultante da combinação dos íons sulfato com íons cálcio. Essa forma apresenta alta solubilidade e contribui para a mobilização de metais pesados associados à matriz mineral. Outras formas, como o enxofre orgânico, ligado à matéria orgânica residual, e o enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ), de origem biológica ou térmica, também estão presentes em proporções variáveis, com menor impacto direto (VILLETTI, 2017; VIGÂNICO, 2014).

Diante desse cenário, diversas estratégias têm sido estudadas para mitigar os impactos ambientais causados pelos resíduos piritosos. Entre elas, destacam-se os processos de dessulfurização, a utilização de resíduos alcalinos para neutralização da acidez e, mais recentemente, o reaproveitamento de resíduos sulfurados como matéria-prima para produção de compostos de valor agregado (BIELLA, 2020)

O uso do ozônio como agente oxidante, em substituição a agentes convencionais, representa um avanço relevante por seu elevado potencial redox e decomposição espontânea em oxigênio, sem formação de subprodutos tóxicos (LI, X et al., 2009).

O aproveitamento da pirita como matéria-prima contribui para transformar um passivo ambiental em insumo de valor, alinhando-se às diretrizes da economia circular. Segundo Vigânico (2014), a reconversão de resíduos industriais em produtos comerciais pode promover ganhos ambientais e sociais. Pereira et al. (2023) demonstraram, em estudo de caso brasileiro,

o potencial técnico e ambiental da valorização de resíduos carboníferos nessa lógica, reforçando a pertinência da rota proposta.

Villetti et al. (2022) destacam que o aproveitamento de subprodutos minerais configura uma oportunidade estratégica para impulsionar modelos produtivos baseados nos princípios da economia circular. Nesse contexto, a reconversão de resíduos em recursos constitui um dos fundamentos essenciais da sustentabilidade industrial contemporânea, ao integrar inovação tecnológica, eficiência ambiental e viabilidade operacional.

### 3.7 Valorização de Resíduos Minerais na Perspectiva da Economia Circular

A economia circular propõe um modelo produtivo regenerativo, em que os resíduos deixam de ser considerados passivos ambientais e passam a ser vistos como fontes potenciais de matérias-primas secundárias. No setor mineral, essa abordagem é particularmente relevante, considerando-se o elevado volume de subprodutos gerados e os desafios ambientais associados ao seu descarte.

Segundo Pereira (2023), a valorização de resíduos constitui uma estratégia eficaz para substituir recursos minerais naturais em diversas aplicações tecnológicas, abrangendo desde a formulação de clínqueres e cimentos até o desenvolvimento de materiais cerâmicos, argamassas e agregados leves. A viabilidade técnica dessas rotas está diretamente condicionada à caracterização físico-química dos resíduos, à sua homogeneidade, estabilidade ao longo do tempo e à existência de processos que possibilitem sua transformação em produtos funcionais e duráveis. O autor ressalta que, além de mitigar a pressão sobre jazidas minerais, a valorização de resíduos pode trazer vantagens energéticas e ambientais expressivas. Em alguns casos, o reprocessamento de determinados materiais residuais pode demandar significativamente menos energia do que os processos convencionais de produção a partir de recursos primários.

Essa perspectiva está alinhada às análises de Kirchherr, Reike e Hekkert (2017), que examinaram 114 definições de economia circular e destacaram a necessidade de uma abordagem sistêmica. Segundo os autores, a implementação efetiva da economia circular exige inovação tecnológica, modelos de negócio sustentáveis e engajamento de múltiplos atores, promovendo uma reestruturação das cadeias produtivas com foco na durabilidade e no reaproveitamento dos materiais.

Vigânico (2014), em trabalho precursor na área, evidenciou que resíduos ricos em pirita provenientes da mineração de carvão podem ser tratados por via hidrometalúrgica para obtenção de sulfato ferroso com elevado grau de pureza, inclusive para aplicações químicas e

farmacêuticas. A autora destacou ainda a possibilidade de recuperar o etanol utilizado na etapa de cristalização, integrando o processo a uma lógica circular de uso e reuso de recursos.

Assim, a valorização de resíduos minerais, além de mitigar impactos ambientais, revela-se uma estratégia concreta para viabilizar cadeias produtivas mais sustentáveis, tecnicamente embasadas e economicamente promissoras.

#### 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente capítulo descreve os procedimentos experimentais adotados nas duas fases do estudo, organizadas de acordo com a natureza e o teor de pirita das frações utilizadas. A primeira etapa concentrou-se na avaliação da reatividade de uma fração pobre em sulfetos, sem adição de ferro metálico ou de ácido sulfúrico, permitindo investigar a influência do tamanho de partícula e o comportamento da pirita em meio aquoso sob ação do ozônio. Já a segunda etapa introduziu modificações relevantes no sistema reacional, incluindo o uso de moinho de alta energia, ferro metálico como agente redutor e acidificação controlada com  $H_2SO_4$  concentrado.

As condições de preparo, a dosagem dos reagentes, os tempos de reação e os parâmetros monitorados são detalhados nas seções seguintes, conforme a etapa correspondente. Em ambas as fases, os produtos sólidos e as soluções obtidas foram submetidos a técnicas complementares de caracterização físico-química, mineralógica e térmica, com o objetivo de avaliar a conversão dos elementos de interesse e identificar os compostos formados.

##### 4.1 PRIMEIRA ETAPA EXPERIMENTAL – FRAÇÃO RESIDUAL POBRE EM PIRITA

A primeira etapa experimental teve como principal objetivo avaliar a possibilidade de obtenção de sulfato ferroso a partir da oxidação da pirita contida em frações residuais da mineração de carvão, sem adição de ácido ou outros reagentes. Essa etapa foi concebida como uma investigação preliminar com foco na viabilidade da rota apenas com ozônio como agente oxidante, em meio aquoso, simulando uma condição de mínima intervenção química. A intenção foi verificar se a presença de pirita, mesmo em baixa concentração, associada à ação oxidante do ozônio, seria suficiente para induzir a formação de sulfato ferroso, o que permitiria um aproveitamento direto do material residual com baixo custo operacional e impacto ambiental reduzido.

O principal objetivo dessa etapa foi investigar se, mesmo em condições brandas (sem acidificação externa e sem adição de ferro metálico) a pirita presente em frações residuais de baixa concentração poderia ser convertida em espécies solúveis de ferro e enxofre, por meio da ação do ozônio em meio aquoso. Essa avaliação permitiria elucidar o papel da granulometria e da área superficial específica no desempenho reacional em meio neutro, estabelecendo uma linha de base para comparação com as etapas posteriores mais agressivas.

A amostra foi seca em estufa a 50 °C por 24 horas, moída em moinho de bolas de bancada, com jarros rotativos, por 30 minutos e peneirada em peneiras metálicas convencionais de laboratório, com malhas equivalentes às séries Tyler (100, 200 e 325 mesh), resultando em três frações granulométricas distintas: (a) de 100 mesh (0,149 mm) a 200 mesh (0,074 mm); (b) de 200 mesh (0,074 mm) a 325 mesh (0,044 mm); e (c) passante em 325 mesh (< 0,044 mm). Cada fração foi utilizada em experimentos independentes, com preparação de suspensões aquosas contendo 1000 mL de água destilada e 10 g de material seco. O pH inicial das soluções era ligeiramente ácido (~5,5), medido com pHmetro digital marca Marte, modelo MB-10, previamente calibrado com soluções padrão pH 4,0 e 7,0. Ao final da reação, observou-se redução do pH para cerca de 3,0, possivelmente em função da formação de íons sulfatados provenientes da oxidação parcial da pirita.

O gás ozônio foi gerado *in situ* por descarga corona a partir de oxigênio concentrado (94%) e borbulhado diretamente na suspensão durante períodos que variaram entre 30 e 480 minutos, sob agitação magnética constante e temperatura ambiente (22–25 °C). Essa variação de tempo foi adotada de forma exploratória, visando avaliar o efeito da exposição prolongada ao ozônio sobre o desempenho oxidativo do sistema em condição branda, sem adição de ácido ou ferro metálico. A escolha dos tempos buscou verificar se durações mais curtas já seriam suficientes para induzir reações oxidativas relevantes ou se tempos mais longos proporcionariam maior conversão ou formação de produtos cristalinos. As concentrações de ozônio utilizadas foram de 10, 12 e 18 g Nm<sup>-3</sup>. O aparato experimental utilizado na primeira etapa é apresentado na Figura 1.

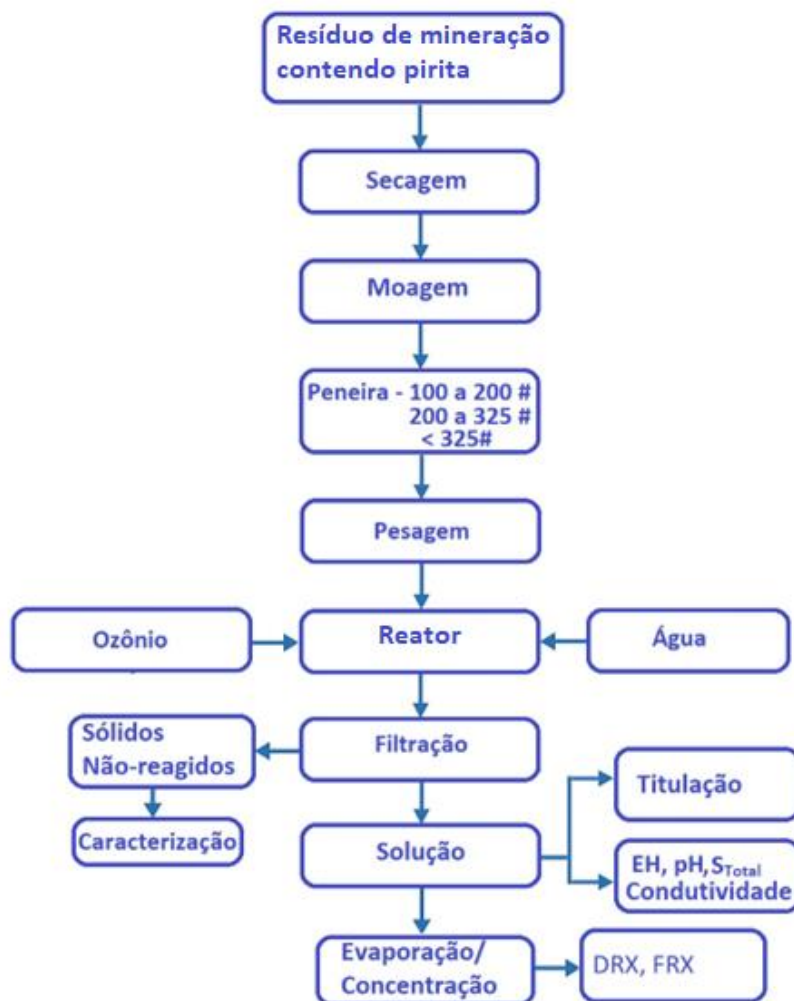


Figura 1 - Fluxograma da síntese do sulfato ferroso a partir da fração pobre em pirita

Fonte: O autor

Após o tempo de exposição ao ozônio, os sólidos foram separados por filtração com papel filtro qualitativo de porosidade média e secos em estufa a 50 °C por 24 h. Em seguida, os materiais sólidos foram desagregados manualmente e submetidos a caracterização por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). A solução filtrada foi submetida a diferentes técnicas analíticas com o objetivo de caracterizar os produtos solubilizados durante os experimentos. A concentração de íons ferro(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) foi determinada por titulação redox com permanganato de potássio, procedimento que permitiu a estimativa do rendimento da síntese de sulfato ferroso. As análises de pH, potencial de oxirredução (Eh) e condutividade elétrica foram realizadas com equipamento multiparâmetro digital, conforme descrito na subseção de equipamentos deste capítulo.

A quantificação de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi realizada por cromatografia iônica, segundo a metodologia EPA 300.1/SMEWW 4110B (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). A concentração total de ferro foi determinada por espectrometria de emissão

óptica com plasma acoplado indutivamente (*ICP-OES, modelo 720, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA*), utilizando o método 3120B do SMEWW. Posteriormente, essa solução foi evaporada a 50 °C até a obtenção de um sólido secundário, o qual também foi caracterizado por FRX, DRX e espectroscopia Mössbauer. Esta última foi aplicada apenas em uma das amostras evaporadas, selecionada como representativa com base na composição e na cristalização observada, devido ao alto custo e à limitação de acesso ao equipamento.

O aparato experimental utilizado, incluindo o sistema de ozonização e agitação, está representado na Figura 2.

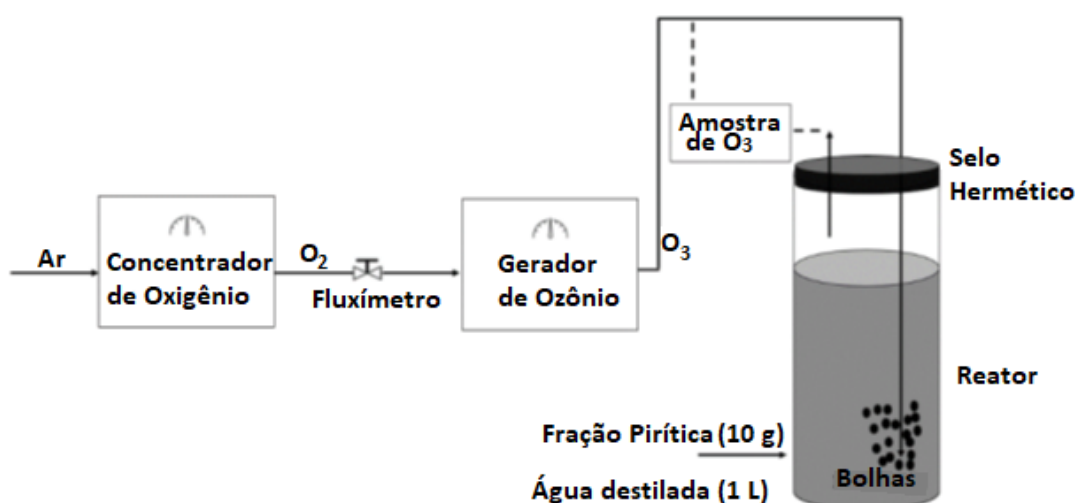


Figura 2 – Detalhe do esquema experimental para ozonização

Fonte: O autor

Os resultados obtidos na primeira etapa, embora tenham evidenciado alterações físico-químicas nos materiais tratados, indicaram que a presença de pirita em baixa concentração, associada à ausência de acidificação e à granulometria original, não foi suficiente para promover a formação seletiva de sulfato ferroso. Esses achados motivaram a reformulação do delineamento experimental, dando origem à segunda etapa, na qual foram introduzidos novos parâmetros de intensificação da reação, incluindo a utilização de frações mais ricas em pirita, adição de ácido e aplicação de moagem de alta energia.

#### 4.2 Segunda etapa experimental: Fração residual rica em pirita

A segunda etapa deste estudo foi conduzida com o objetivo de superar as limitações observadas na fase anterior, em que a fração pobre em pirita, submetida à ozonização em meio neutro, não resultou na formação de sulfato ferroso cristalino. Nesta nova abordagem, buscou-se avaliar a capacidade do sistema em produzir sulfato ferroso a partir da oxidação da pirita sob

condições reacionais intensificadas. Para isso, adotou-se uma fração sólida com maior teor de pirita, a adição de ferro metálico como fonte complementar de  $\text{Fe}^{2+}$  e a acidificação controlada do meio, fatores que favorecem a solubilização dos íons ferrosos e a formação de sulfato. Além disso, foi incorporado o uso do próprio vaso de moagem como reator, promovendo a intensificação do contato entre os reagentes por meio da agitação mecânica associada ao borbulhamento de ozônio, o que contribui para a homogeneização da reação e a eficiência do sistema. Essa nova configuração foi concebida para proporcionar um ambiente reacional mais favorável à geração seletiva de sulfato ferroso, com maior controle e rendimento, como ilustrado na Figura 3.

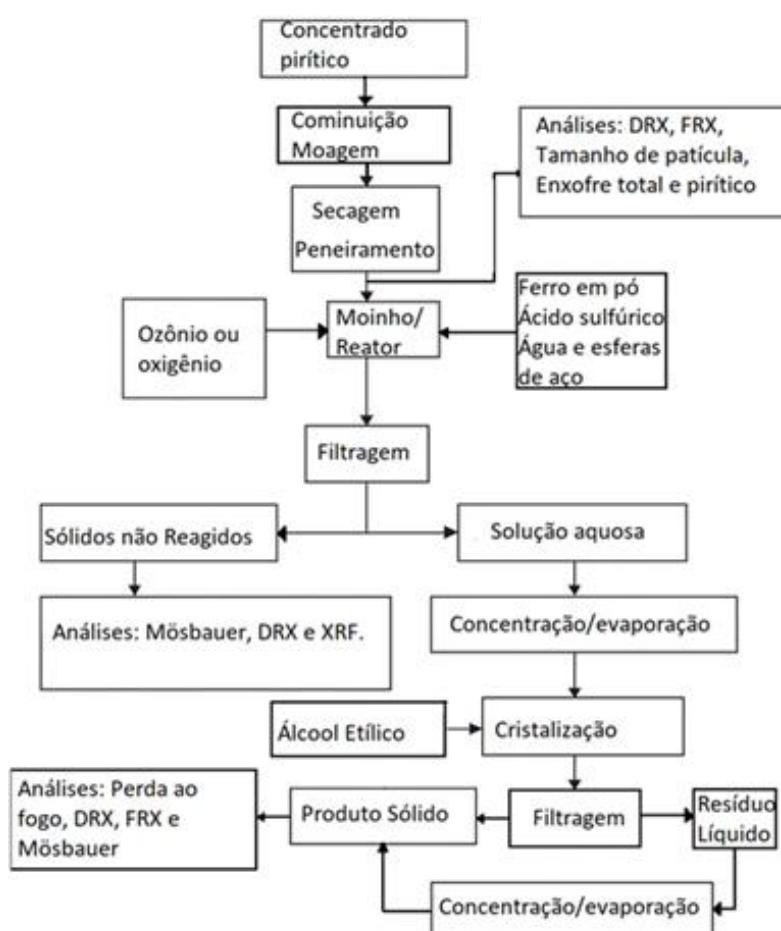


Figura 3 – Fluxograma da síntese do sulfato ferroso a partir da fração rica em pirita

Fonte: O autor

A amostra sólida foi inicialmente seca em estufa a  $50\text{ °C}$  por 24 horas, seguida de moagem e peneiramento, com coleta da fração passante em 200 mesh (0,074 mm). A caracterização da matéria-prima incluiu análises de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, análise térmica (TG/DSC), além da determinação dos teores de enxofre pirítico e sulfático. Essas técnicas permitiram estabelecer um diagnóstico

completo da composição elementar, estrutura cristalina e reatividade potencial do material utilizado.

Para os experimentos, foram preparadas suspensões contendo 30 g da fração rica em pirita, 24 g de ácido sulfúrico concentrado (95%) e 9 g de ferro metálico em pó, dissolvidos em 400 mL de água destilada. A introdução do ferro metálico teve por finalidade fornecer um meio redutor favorável à formação de  $\text{Fe}^{2+}$ , promovendo um ambiente propício à geração de sulfato ferroso em meio ácido. Essa estratégia foi inspirada em estudos anteriores que demonstraram a viabilidade do uso de ferro metálico na síntese de sulfato ferroso a partir de resíduos minerais, como demonstrado por Cardoso (2012), em pesquisa conduzida na Universidade Federal de Santa Catarina.

O sistema reacional consistiu em um moinho de alta energia do tipo Netzsch PE075, operando sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O controle térmico foi realizado por meio de circulação contínua de água na parte externa do vaso reacional, permitindo a dissipação do calor gerado pela moagem e garantindo a estabilidade das condições experimentais. Foram testadas três faixas de diâmetro de esferas de aço: 7,00 mm, 3,2 mm e 1,6 mm, com o objetivo de avaliar a influência do tamanho do meio moedor sobre o rendimento e a eficiência do processo.

O ozônio foi gerado in situ a partir de oxigênio com pureza de 90% por um gerador Brasil Ozônio modelo BR03-PLUS2.1, com vazão controlada por fluxômetro (Soldax Soldas) e concentração monitorada continuamente por analisador BMT 964 BT (BMT Messtechnik GmbH). O gás foi introduzido por borbulhamento direto na suspensão reacional durante os ensaios, conforme detalhado na Figura 4.

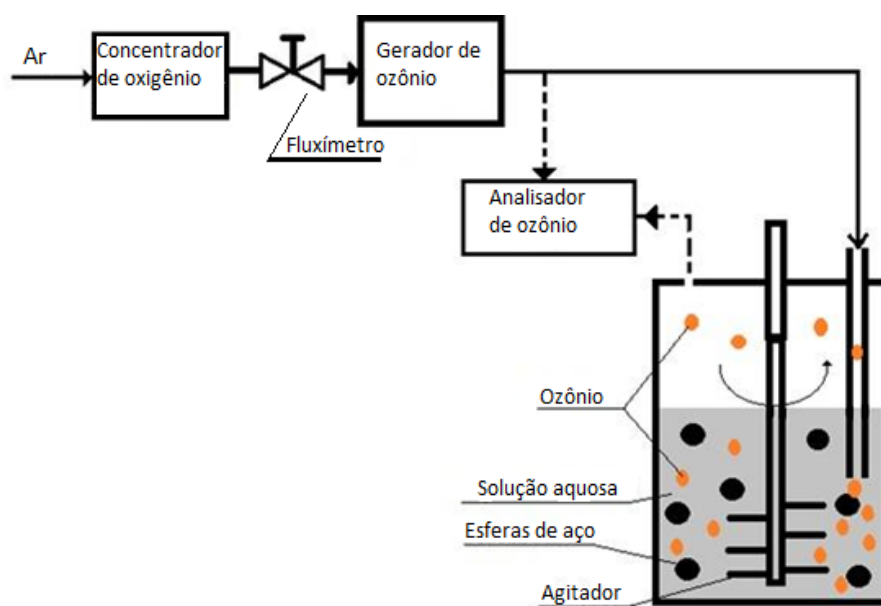


Figura 4 - Representação esquemática do arranjo experimental.

Fonte: O autor

Ao término de cada experimento, os produtos sólidos foram separados por filtração, secos em estufa a 50 °C por 24 horas, desagregados manualmente e posteriormente caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer. A fase líquida, de coloração azul-esverdeada e densidade de 1,089 g/cm<sup>3</sup>, foi submetida à análise de pH, potencial de oxidorredução (Eh), condutividade elétrica, teor de ferro total e sulfato total. Na sequência, essa solução foi concentrada por evaporação a 70 °C e submetida à cristalização induzida pela adição de etanol absoluto, na proporção de 1:1 (v/v), procedimento que favoreceu a precipitação seletiva do sulfato ferroso. O material cristalizado foi seco em estufa a 50 °C e caracterizado, enquanto os sólidos remanescentes foram lavados com água destilada, secos a 60 °C e armazenados para análises complementares.

A configuração experimental adotada foi concebida de forma a integrar, em um único sistema, as etapas de moagem e reação química, utilizando o próprio vaso do moinho como reator. Essa estratégia permite reduzir a necessidade de equipamentos auxiliares, minimizar o consumo energético e evitar a geração de efluentes intermediários, alinhando-se aos princípios da química verde, que preconizam o desenvolvimento de rotas integradas, eficientes e ambientalmente responsáveis (ANASTAS; WARNER, 1998).

Adicionalmente, durante a etapa de ozonização, foram implementadas medidas preventivas rigorosas para garantir a segurança dos operadores, em conformidade com as diretrizes estabelecidas pela Norma Regulamentadora NR-9 (Programa de Prevenção de Riscos Ambientais) e pela ISO 14064-3. As atividades foram realizadas sob exaustão localizada, de modo a evitar a exposição direta dos operadores ao ozônio, garantindo que o excedente de O<sub>3</sub> fosse conduzido de forma segura para o ambiente externo. O protocolo de segurança incluiu o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) compatíveis com agentes oxidantes, tais como luvas de nitrila, óculos de vedação e máscara facial equipada com filtro classe A2-P2.

#### 4.3 - Técnicas e equipamentos analíticos utilizados

As técnicas analíticas empregadas na caracterização da matéria-prima e dos produtos gerados nas duas etapas experimentais são descritas a seguir, com indicação dos respectivos equipamentos utilizados.

##### 4.3.1 Sonda Multi-Parâmetro (pH, Eh, Condutividade)

Utilizou-se a sonda multiparâmetros modelo YSI ProDSS da fabricante Xylem, equipada com sensores para medição de pH, potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica e temperatura, permitindo monitoramento em tempo real das condições da solução durante os experimentos.

#### 4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X foi realizada em um difratômetro Shimadzu 6000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura angular de  $5\text{--}80^\circ$  ( $2\theta$ ), passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 s por passo.

#### 4.3.3 Fluorescência de Raios X

A composição elementar foi determinada por fluorescência de raios X em um espectrômetro Shimadzu EDX 7000, utilizando método semiquantitativo com detecção por dispersão de energia, para elementos de Na até U.

#### 4.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Os estados de oxidação do ferro e as propriedades magnéticas foram avaliados por espectroscopia Mössbauer, realizada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em geometria de transmissão, à temperatura ambiente e sem campo magnético externo, utilizando fonte de radiação  $^{57}\text{Co}$  dissolvida em matriz de ródio (Rh).

#### 4.3.5 Análises Térmicas (DSC-TG)

Além disso, análises térmicas foram conduzidas em uma termo balança Netzsch STA 449F3, operando em atmosfera de ar sintético (80%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{O}_2$ ), com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de alta pureza.

#### 4.3.6 Enxofre pirítico e enxofre sulfático

O enxofre pirítico e o sulfático foram determinados conforme a norma ASTM D2492-90. A quantificação do enxofre total foi realizada por análise elementar, enquanto o

enxofre sulfático foi obtido por lixiviação ácida seguida de análise por cromatografia iônica. A diferença entre o enxofre total e o sulfático permitiu estimar o teor de enxofre pirítico.

#### 4.3.7 Tamanho de Partículas

O analisador de distribuição granulométrica a laser CILAS 1064 foi utilizado para caracterizar o tamanho de partículas das amostras por meio de difração a laser (*Laser Diffraction Particle Size Analyzer*). O equipamento opera na faixa de medição de 0,04 a 500  $\mu\text{m}$ , com alta precisão e reprodutibilidade, permitindo a análise de suspensões ou pós secos. No presente trabalho, o CILAS 1064 foi empregado para analisar os tamanhos de partículas antes e depois da ozonização.

#### 4.3.8 Cromatografia Iônica e ICP-OES (Sulfato e Ferro Total)

A quantificação dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi realizada por cromatografia iônica, utilizando metodologia EPA 300.1/SMEWW 4110B (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). As análises foram conduzidas em cromatógrafo iônico Thermo Scientific Dionex ICS-5000+ (*Thermo Fisher Scientific Inc., Sunnyvale, CA, EUA*).

A determinação da concentração total de ferro foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando o equipamento modelo 720 ICP-OES (*Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA*), conforme o método 3120B do SMEWW. Ambas as técnicas foram aplicadas às soluções obtidas após filtração das amostras tratadas com ozônio.

#### 4.4 – Etapas de purificação e cristalização do sulfato ferroso

Após o processo de ozonização, a solução contendo ferro em meio ácido foi submetida a procedimentos de purificação com o objetivo de promover a cristalização seletiva do composto de interesse. Para isso, foi adotada a adição de etanol como agente antissolvente, metodologia fundamentada na proposta de Vigânico (2014), que demonstrou elevada eficácia na indução da nucleação da melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de soluções contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

A adição do etanol foi realizada de forma controlada, sob agitação contínua e à temperatura ambiente, sem necessidade de etapas adicionais de resfriamento. Esse procedimento promove a redução da constante dielétrica do meio, diminuindo a solubilidade do sal e favorecendo a formação de núcleos de cristalização.

Esse protocolo mostrou-se adequado para as condições da matriz ácida remanescente da reação com ozônio, favorecendo a formação de cristais acinzentados, com morfologia lamelar bem definida. A aplicação deste método resultou em precipitação com rendimento superior a 80% nas amostras submetidas aos maiores tempos de ozonização e maior relação ácido/ferro.

A escolha por esse procedimento se deu não apenas pela simplicidade operacional, mas também pelo seu potencial de escalonamento em rotas sustentáveis, uma vez que o etanol pode ser recuperado e reutilizado no processo. Os resultados obtidos confirmaram a elevada seletividade na formação da melanterita, aspecto posteriormente corroborado pelas análises de difração de raios X (seção 5.2.3).

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos nas duas etapas da pesquisa, estruturadas de forma sequencial e complementar. A primeira etapa teve caráter exploratório e buscou avaliar a viabilidade da oxidação da pirita presente em frações residuais com baixo teor de enxofre, utilizando exclusivamente ozônio em meio aquoso neutro, sem adição de reagentes externos. Essa fase inicial teve como objetivo verificar se a própria pirita, mesmo em baixa concentração e sob condições brandas, seria capaz de gerar compostos de ferro solúveis e iniciar a formação de sulfato ferroso.

A segunda etapa foi concebida como aprofundamento da investigação, partindo das limitações observadas anteriormente. Com base nesse diagnóstico, delineou-se um novo conjunto experimental, empregando frações ricas em pirita, adição controlada de ácido sulfúrico e ferro metálico, além de intensificação da reação por meio do uso do vaso de moagem como reator. O foco passou a ser a síntese seletiva de sulfato ferroso heptaidratado em meio ácido, em um arranjo reacional mais robusto e tecnicamente promissor.

Dessa forma, o capítulo está dividido em duas seções principais. A Seção 5.1 discute os experimentos realizados com a fração pobre em pirita, em condições neutras. A Seção 5.2 apresenta os resultados obtidos com a fração rica, sob abordagem intensificada e voltada à produção de cristais de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.1 Resultados da Ozonização da Fração Pobre em Pirita

Esta seção apresenta os resultados experimentais obtidos com a fração pobre em pirita, incluindo a caracterização da matéria-prima, a evolução da composição da solução ao longo da ozonização e a análise dos produtos sólidos formados. Os dados discutidos aqui possibilitam avaliar os limites e possibilidades do uso do ozônio como agente oxidante em sistemas com baixo teor de enxofre.

O objetivo central desta etapa foi investigar se, sob condições brandas — sem adição de ácido ou ferro metálico —, a pirita presente em frações residuais da mineração de carvão poderia ser oxidada pelo ozônio em meio aquoso, promovendo a formação de espécies solúveis de ferro e enxofre. Esta investigação preliminar buscou estabelecer uma linha de base para comparação com abordagens mais intensificadas e avaliar o potencial de aproveitamento direto do material residual em processos ambientalmente mais simples e economicamente viáveis.

### 5.1.1 Caracterização da Matéria Prima

A caracterização da fração pobre em pirita foi conduzida por meio de análises químicas, mineralógicas e térmicas, com o objetivo de avaliar suas limitações frente à ação oxidante do ozônio. A composição elementar determinada por fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 2, revelou predominância de sílica (62,5%) e alumina (29,2%), seguidas de teores moderados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,1%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (2,1%), e traços de enxofre (0,1% como  $\text{SO}_3$ ), zircônia e outros óxidos. A perda ao fogo estimada por FRX foi de 1,1%, valor inferior ao obtido por análise gravimétrica direta (16,0%), evidenciando as limitações da técnica para quantificação de compostos voláteis, especialmente em amostras fundidas por perolização.

Tabela 2 – Composição elementar da fração pobre em pirita obtida por FRX antes da ozonização.

Elementos	Teor (%)
$\text{SiO}_2$	62,5
$\text{Al}_2$	29,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,1
$\text{K}_2\text{O}$	2,1
$\text{TiO}_2$	1,5
$\text{MgO}$	0,3
$\text{SO}_3$	0,1
$\text{ZrO}_2$	0,1
PF	1,1
Total (%)	100,0

Fonte: O Autor

Essa configuração confirma o caráter silicatado da matriz, com baixa concentração de espécies redox-ativas, o que reduz a propensão à liberação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sob ozonização. A baixa reatividade esperada é compatível com a natureza argilosa do material, pobre em pirita e rico em fases inertes. Para suprir as deficiências do FRX na quantificação de enxofre total e perda ao fogo, adotou-se a metodologia ASTM D4239-18e1 (Método A), em conjunto com método gravimétrico para a perda ao fogo, assegurando maior confiabilidade aos resultados reportados.

A caracterização físico-química da fração pobre em pirita representa uma etapa essencial para compreender sua baixa reatividade frente à ozonização. Como em diversos

estudos com resíduos piritosos, essa análise preliminar orienta a seleção de estratégias tecnológicas mais adequadas. No presente trabalho, a composição elementar foi inicialmente obtida por fluorescência de raios X (FRX), técnica amplamente utilizada, mas com limitações conhecidas na quantificação de elementos voláteis como o enxofre, especialmente após a preparação da amostra por fusão alcalina. Para contornar esse problema, aplicou-se a norma ASTM D4239-18e1 (Método A) para a determinação do enxofre total, enquanto a perda ao fogo foi quantificada por método gravimétrico.

A análise difratométrica por DRX (Figura 5) confirmou a presença predominante de minerais inertes, como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), além de traços de pirita. Essa mineralogia é característica de matrizes silicáticas de baixa reatividade, nas quais a ação oxidante do ozônio é limitada. Resultados similares foram reportados por Oliveira (2020), Weiler (2020), Angioletto (2024) e Faraco (2025), que destacaram a alta variabilidade composicional dos resíduos da região carbonífera de Santa Catarina, influenciada por fatores como a camada geológica, o grau de intemperismo e o histórico de disposição.

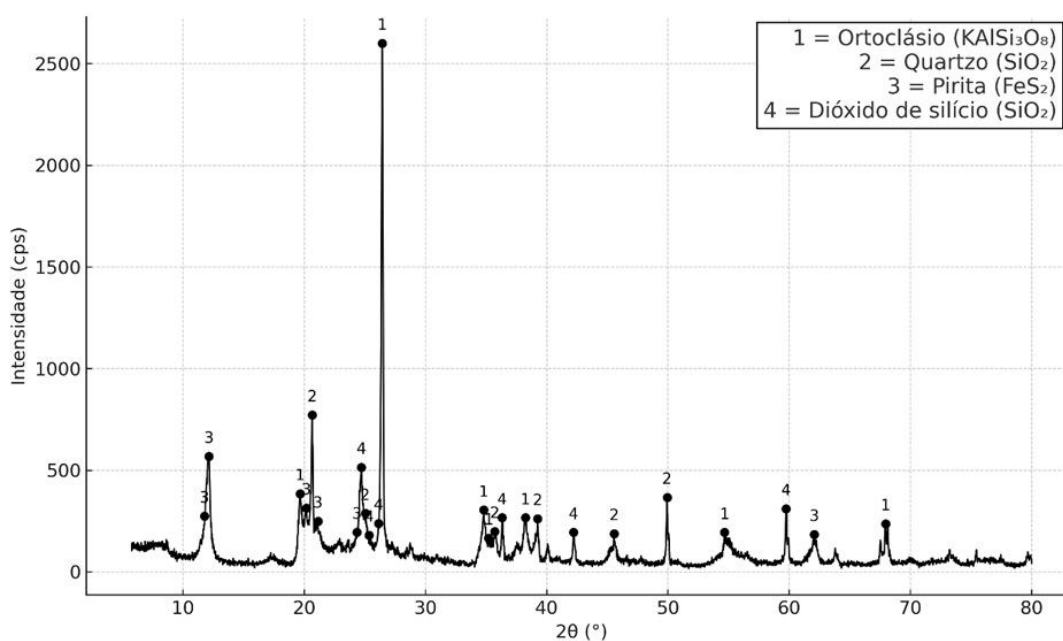


Figura 5 – Difratograma de raios X da fração pobre em pirita antes da ozonização.

Fonte: O autor

A identificação das fases cristalinas foi realizada com base nos cartões-padrão da base de dados PDF-2 do International Centre for Diffraction Data (ICDD), tendo sido atribuídos os seguintes códigos: 01-083-0539 para quartzo, 01-079-2439 para ortoclásio e 01-071-4177 para pirita.

A análise térmica da fração pobre em pirita (Figura 6) revelou comportamento típico de materiais argilosos e silicatados. A curva de perda de massa (TG) indica uma redução total de aproximadamente 16% entre 450 °C e 750 °C, com picos distintos na curva derivada (dTG) em torno de 510 °C e 670 °C. Esses eventos são compatíveis com a desidroxilação de argilominerais e a posterior decomposição de fases hidratadas ou traços de matéria orgânica. A curva de DSC apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro mais discreto, na faixa de 100 a 150 °C, associado à perda de água adsorvida, e o segundo mais intenso, entre 500 °C e 700 °C, coerente com a liberação de voláteis estruturais e reordenação da matriz. A ausência de efeitos exotérmicos pronunciados reforça a baixa presença de compostos oxidáveis, como sulfetos, nesta fração residual.

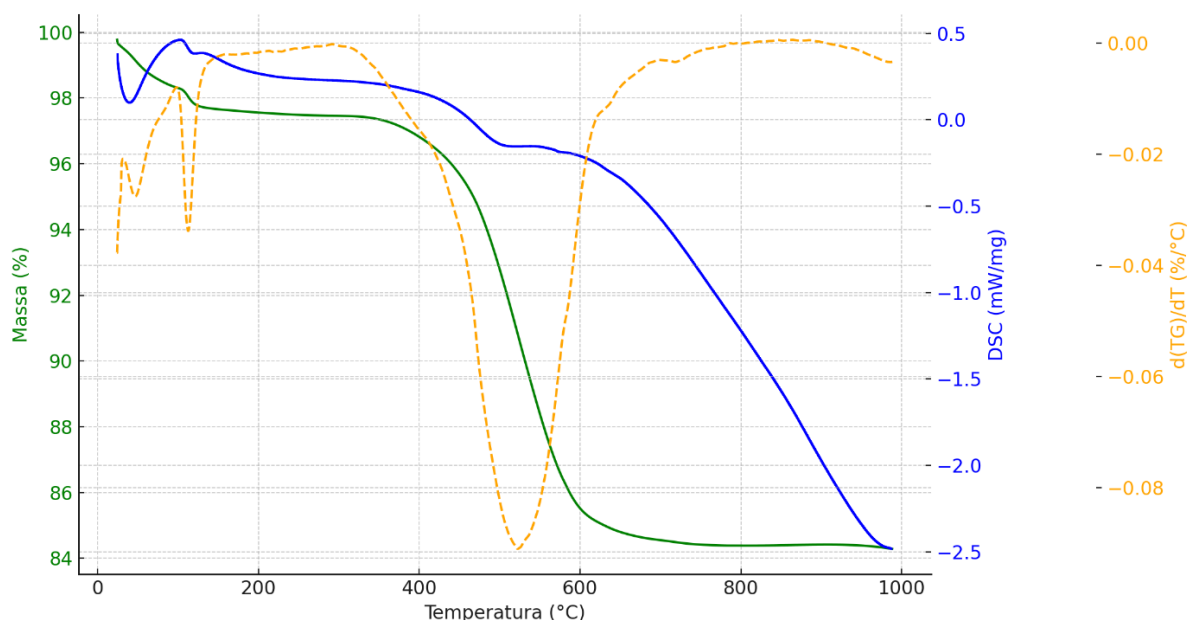


Figura 6 – Curvas TG, dTG e DSC da fração pobre em pirita antes da ozonização.

FONTE: O autor

A curva DSC, expressa em mW/mg, apresenta eventos endotérmicos suaves na faixa de 100 a 200 °C, atribuíveis à liberação de umidade residual e água adsorvida na superfície dos grãos. Um pico endotérmico mais pronunciado em torno de 560 °C coincide com a principal perda de massa registrada na curva TG, o que reforça a interpretação de que ocorre a desidroxilação de argilominerais, especialmente aluminossilicatos. Essa interpretação é coerente com os dados de DRX (Figura 5), nos quais predominam reflexões associadas ao ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e traços de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

A presença marcante de ortoclásio, evidenciada por picos intensos entre 27° e 30° (2 $\theta$ ), está em consonância com a composição elementar silicatada identificada por FRX. A baixa intensidade dos picos relacionados à pirita, somada à ausência de efeitos exotérmicos na

análise térmica, indica a escassez de sulfetos metálicos oxidados sob aquecimento — resultado coerente com o teor reduzido de ferro e enxofre desta fração.

A curva dTG evidencia ainda a ocorrência de múltiplos eventos sobrepostos entre 500 °C e 700 °C, com picos sucessivos na derivada que podem estar relacionados a transformações estruturais ou recristalizações de fases amorfas. A ausência de sinais característicos de melanterita ou goethita, tanto na DRX quanto na DSC, reforça a estabilidade térmica da amostra e seu comportamento pouco reativo frente à oxidação. Esses achados são compatíveis com uma matriz argilosa e fracamente redox-ativa, onde a mobilização de espécies metálicas solúveis é limitada.

Nesse contexto, os resultados térmicos e mineralógicos explicam, em parte, a baixa eficiência da ozonização aplicada a essa fração. A ausência de componentes com potencial redutor efetivo, como sulfetos acessíveis ou óxidos instáveis de ferro, compromete a geração de produtos oxidativos mensuráveis. Para avaliar diretamente a possibilidade de mobilização de espécies solúveis, a subseção seguinte apresenta os dados obtidos na fase líquida, monitorando os parâmetros fisicoquímicos durante e após a exposição ao ozônio.

### 5.1.2 Variação da composição da fase líquida durante a ozonização

A fração pobre em pirita utilizada neste experimento apresentou características que limitam sua reatividade frente ao ozônio. Com base na análise gravimétrica, o teor de enxofre total da amostra foi de 0,280%. Considerando-se que todo o enxofre esteja presente sob a forma de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a relação estequiométrica entre as massas molares permite estimar um teor máximo de aproximadamente 0,52% de pirita. Esse valor representa o limite superior da quantidade potencialmente oxidável por ozônio, indicando uma disponibilidade restrita de material sulfetado.

A composição química obtida por FRX confirmou o predomínio de óxidos inertes, como  $\text{SiO}_2$  (62,55%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (29,12%), o que reforça a baixa reatividade da matriz. A natureza silicatada da amostra, aliada à sua baixa condutividade e superfície limitada, dificulta a liberação de íons metálicos e reduz a eficiência da conversão química global.

A Figura 7 apresenta a evolução da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  na fase líquida durante o experimento. Observa-se um aumento inicial nas primeiras 60 minutos, seguido por uma tendência de estabilização. Esse comportamento é compatível com a baixa disponibilidade de ferro solúvel e com os efeitos da passivação superficial, limitando a continuidade da reação.

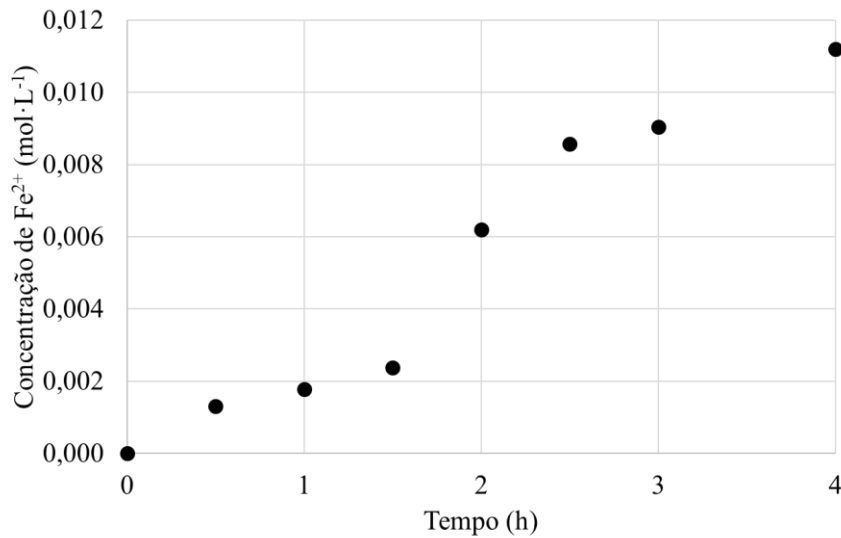


Figura 7 – Concentração de íons Fe<sup>2+</sup> em função do tempo de ozonização da fração pobre em pirita.

Fonte: O autor

Esses resultados estão de acordo com estudos prévios que relatam solubilização limitada da pirita em condições diluídas, especialmente em sistemas com alto teor de sílica e reduzida exposição de sulfetos (PRAJAPATI et al., 2013; WEILER, 2020). A persistência de variações nos parâmetros físico-químicos, como pH, condutividade e potencial de oxirredução (Eh), até o final da reação sugere que o sistema não atingiu equilíbrio, aproximando-se de um regime controlado por difusão e possível passivação superficial.

A Figura 8 apresenta a variação da concentração de ferro total ao longo da ozonização da fração pobre em pirita.

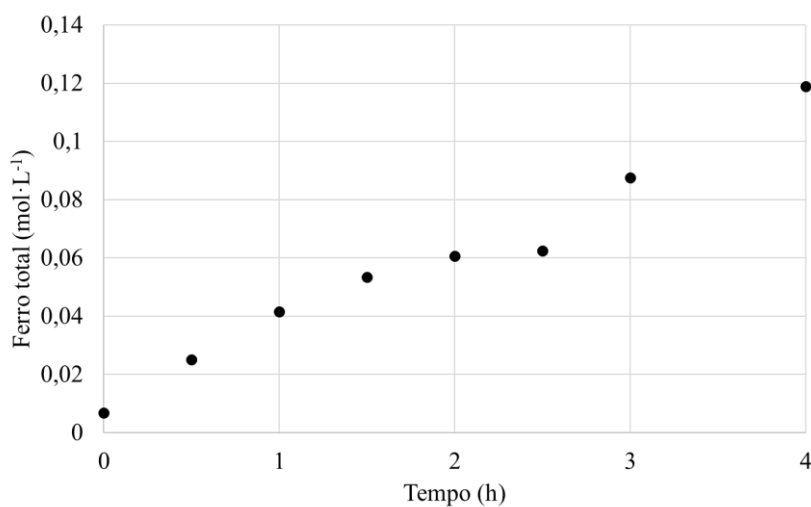


Figura 8 – Concentração de ferro total em função do tempo de ozonização da fração pobre em pirita.

Fonte: O autor

A diferença entre o ferro total e o ferro divalente sugere conversão parcial do  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ , em consonância com o meio ácido e o aumento do potencial de oxirredução durante o processo. Esse padrão foi relatado por Vigânico (2014), que descreveu a liberação inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  durante a solubilização da pirita, seguida de sua oxidação em meio ácido. Villetti (2017) também observou comportamento semelhante em resíduos piritosos da mesma região carbonífera, destacando o papel da matriz silicatada na retenção do ferro em fases sólidas e na limitação da liberação completa de espécies metálicas.

A Figura 9 apresenta a evolução do pH da solução durante a ozonização. Observa-se uma acidificação progressiva ao longo do tempo, mesmo na ausência de acidificação externa, atingindo pH final próximo de 3,0.

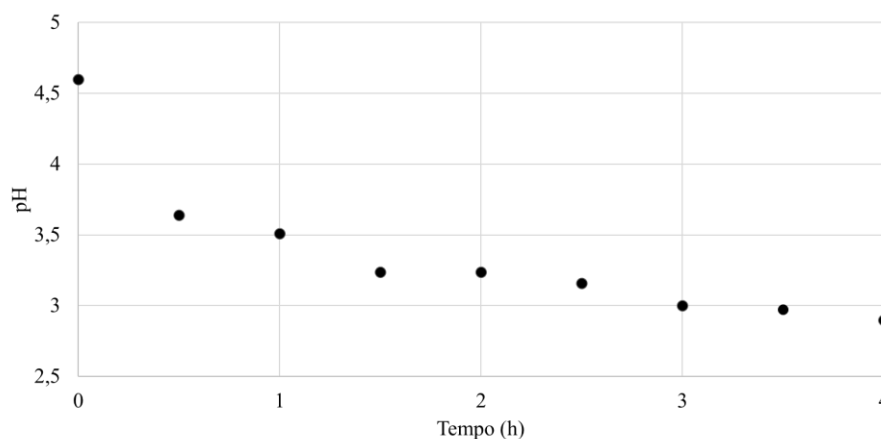


Figura 9 – Variação do pH da solução durante a ozonização da fração pobre em pirita.

Fonte: O autor

Esse comportamento está relacionado à formação de espécies ácidas, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , provenientes da oxidação parcial dos compostos sulfurados. Embora o meio tenha se tornado ácido, o valor final de pH não foi suficiente para estabilizar completamente o ferro na forma divalente, favorecendo a conversão parcial em espécies férricas. Tal resultado é compatível com as observações de Vigânico (2014), que relatou dificuldades na manutenção da estabilidade do  $\text{Fe}^{2+}$  em sistemas com elevado potencial redox e sem controle de acidez.

A Figura 10 exibe a variação do potencial de oxirredução (Eh) da solução ao longo da ozonização. Os dados mostram um aumento contínuo, com valores superiores a 500 mV após 120 minutos de reação, indicando elevação progressiva da capacidade oxidante do meio.

A Figura 10 apresenta a evolução do potencial de oxirredução (Eh) da solução ao longo do tempo de ozonização. Os dados mostram um aumento progressivo do Eh, com valores que ultrapassam 500 mV após 120 minutos de reação. Esse comportamento reflete a elevação gradual da capacidade oxidante do meio, favorecendo a conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  e alterando

o equilíbrio entre as espécies de ferro presentes na solução. A elevação do Eh pode estar associada à presença de ozônio residual não consumido, à medida que a reatividade da matriz diminui com o tempo.

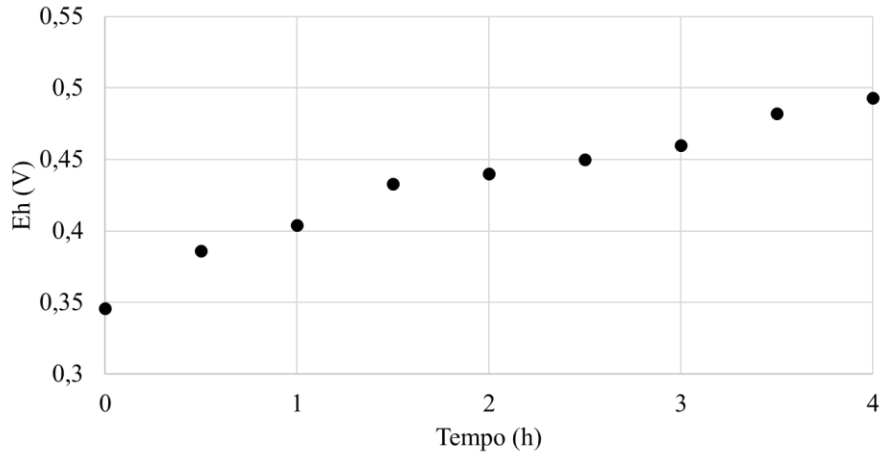


Figura 10 – Variação do potencial de oxirredução (Eh) durante a ozonização da fração pobre em pirita. Fonte: O Autor

Resultados semelhantes foram descritos por Francisco Jr. et al. (2007), ao estudarem a oxidação microbológica de amostras contendo pirita e pirrotita. Os autores observaram que o avanço da dissolução oxidativa promove o aumento do Eh e da condutividade elétrica da solução, indicando mobilização contínua de espécies iônicas e transformação de ferro reduzido em formas oxidadas, mesmo em sistemas com reatividade mineral limitada.

A Figura 11 apresenta a variação da condutividade elétrica da solução durante o processo. Observa-se um aumento expressivo nas primeiras 90 horas de reação, seguido por uma tendência de estabilização.

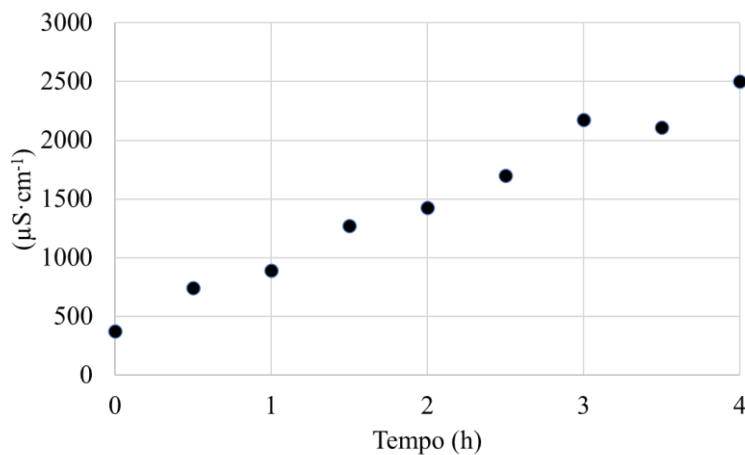


Figura 11 – Variação da condutividade elétrica da solução durante a ozonização da fração pobre em pirita.

Fonte: O autor

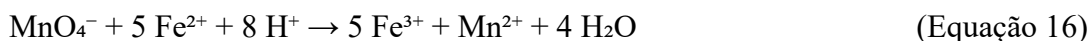
Esse crescimento está relacionado à liberação de espécies iônicas, principalmente sulfato e ferro, ainda que em concentrações absolutas limitadas. A ausência de um platô bem definido sugere que a ozonização não atingiu completamente o estado pleno de equilíbrio iônico e que o sistema permanece ativo em termos de mobilização de espécies solúveis. Tal comportamento também foi observado por Vigânico (2014) e Francisco Jr. et al. (2007), ao investigarem sistemas parcialmente reativos com liberação contínua de íons sob condições limitantes de acidez e reatividade superficial.

De modo geral, a análise integrada dos dados de pH, Eh e condutividade elétrica indica que o sistema reacional não atingiu um estado de equilíbrio pleno, mesmo após 120 minutos de ozonização. A liberação contínua, porém limitada, de espécies iônicas — notadamente  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  — associada à elevação sustentada do potencial redox, revela que a conversão química foi condicionada por fatores estruturais da matriz, como o predomínio de fases inertes e a baixa acessibilidade superficial dos sulfetos. Tais resultados confirmam a baixa reatividade da fração pobre em pirita frente ao ozônio em meio ácido, sugerindo a necessidade de estratégias de intensificação, como o uso de moagem prévia ou adição de catalisadores, para promover uma oxidação mais eficiente dos compostos sulfurados presentes nesse tipo de material residual.

### 5.1.3 Quantificação do ferro solúvel por titulação redox

A determinação da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvidos ao longo do processo de ozonização foi realizada por meio de titulação redox com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), método clássico descrito por Vogel (1981) e amplamente validado para essa finalidade. Essa etapa experimental teve como objetivo avaliar a fração de ferro efetivamente liberada na forma divalente na solução aquosa, reforçando os dados espectrofotométricos e fornecendo subsídios para a compreensão do desempenho limitado do sistema.

O procedimento consistiu na preparação de uma solução padrão de permanganato de potássio ( $\sim 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando ácido sulfúrico como meio acidificante, de modo a garantir condições adequadas à reação. A padronização da solução foi realizada com solução de sulfato ferroso conhecido. A reação redox entre  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , representada na equação 16, ocorre de forma estequiométrica:



A razão molar 1:5 entre o permanganato e o íon ferroso estabelece a base para o cálculo da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na amostra. Durante a titulação, a adição do permanganato leva à oxidação progressiva do ferro<sup>2+</sup>, até o ponto de viragem visual, caracterizado pela persistência de coloração rósea arroxeada na solução. Esse ponto marca o final da titulação e permite a quantificação precisa do ferro divalente presente.

A Figura 12 ilustra o processo de viragem observado em uma das amostras, evidenciando visualmente a transição química: inicialmente a solução apresenta coloração amarelada (indicativa da presença de ferro e traços de impurezas), que se torna vívida e rósea ao se aproximar do ponto de equivalência, e, após o excesso de titulante, adquire coloração uniforme e intensa.

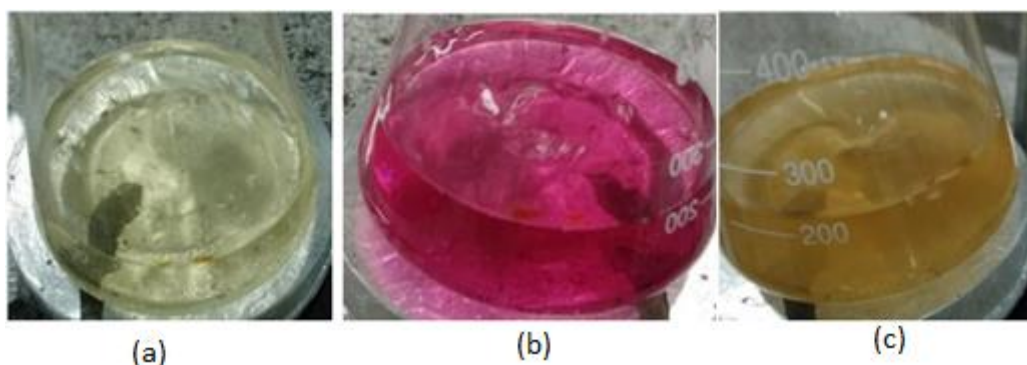


Figura 12 – Mudança de coloração durante a titulação redox com  $\text{KMnO}_4$  : (a) coloração inicial da solução, (b) início da adição da solução de permanganato, (c) coloração no ponto de viragem.

Fonte: Autor.

A presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução aquosa, confirmada pela titulação redox com permanganato de potássio, reflete a liberação parcial de ferro divalente durante as etapas iniciais da reação. Os resultados obtidos na quantificação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  por titulação redox com permanganato de potássio confirmam a liberação parcial do ferro divalente durante o processo de ozonização, em consonância com a literatura que descreve a pirita como principal fonte de ferro solúvel em ambientes ácidos de mineração. Estudos como o de Vigânico et al. (2006) relatam que, nos estágios iniciais da oxidação da pirita, ocorre a predominância de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, os quais são rapidamente oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de oxidantes como o oxigênio dissolvido ou o próprio ozônio, evidenciando o caráter transitório do ferro divalente nesse meio.

A ausência de ferro metálico redutor e o pH moderadamente ácido influenciam negativamente na estabilização do  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme corroborado por trabalhos como o de Carissimi e Gomes (2007), os quais apontam que a manutenção de ferro na forma ferrosa exige condições redutoras e pH controlado. No experimento em questão, tais condições não foram atendidas, resultando em concentrações relativamente baixas de  $\text{Fe}^{2+}$  detectadas pela titulação

e ausência desse estado de oxidação no produto final, conforme validado pela espectroscopia Mössbauer.

Além disso, a natureza silicatada da matriz do resíduo pode ter atuado como barreira difusiva, limitando a liberação do ferro para a solução e dificultando sua quantificação. Estudos demonstram que revestimentos superficiais de sílica sobre pirita formam capas passivantes, reduzindo significativamente o ataque oxidativo e a liberação imediata de ferro (KOLLÍAS et al., 2014). Assim, a comparação entre os dados experimentais e os estudos prévios reforça que a eficiência do processo oxidativo está intrinsecamente ligada à composição mineralógica dos resíduos e às condições operacionais do sistema.

No entanto, as condições do meio marcadas pela ausência de um agente redutor como o ferro metálico, pela composição predominantemente silicatada da matriz e por um pH apenas moderadamente ácido não favoreceram a estabilização do ferro no estado  $\text{Fe}^{2+}$ . Isso resultou na predominância de espécies férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ), como confirmado pela espectroscopia Mössbauer, a qual não indicou a presença de fases contendo ferro divalente no produto cristalizado. Essa evidência reforça a limitação da rota oxidativa empregada nesta etapa, que, apesar da solubilização parcial do ferro, não gerou condições adequadas para a precipitação seletiva de sulfato ferroso.

#### 5.1.4 Análise espectroscópica Mössbauer do produto sólido

A espectroscopia Mössbauer foi aplicada a uma amostra representativa do produto sólido obtido após a evaporação da fase líquida da ozonização da fração pobre em pirita, com o objetivo de identificar os estados de oxidação do ferro presentes nas fases formadas. O espectro foi obtido à temperatura ambiente e ajustado com dois dupletos característicos de ferro trivalente, cujos parâmetros hiperfinos estão apresentados na Tabela 3.

Ambos os sítios exibiram deslocamentos isoméricos (IS) compatíveis com  $\text{Fe}^{3+}$ , diferenciando-se pelos valores de separação quadropolar ( $\Delta\text{EQ}$ ), o que indica ambientes distintos de coordenação ao redor do ferro. A ausência de componentes atribuíveis ao ferro divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ), como os típicos da melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), reforça os dados obtidos nas etapas anteriores, especialmente a não formação de sulfato ferroso cristalino sob as condições reacionais adotadas.

Tabela 3 – Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer do produto sólido da fração pobre em pirita.

Sítio	IS (mm/s)	$\Delta EQ$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	Área relativa (%)
1	0,39	0,64	0,38	61,4
2	0,37	0,90	0,38	38,6

Fonte: Autor.

Esses resultados são compatíveis com a presença de fases contendo  $Fe^{3+}$  mal cristalizadas ou amorfas, como hidróxidos férricos ou óxidos hidratados, e indicam que o ferro disponível no sistema foi completamente oxidado durante o processo. A presença de romboclásio, identificada por DRX, contribui para o entendimento da composição mineral geral da amostra, embora essa fase não contenha ferro e, portanto, não seja detectável por espectroscopia Mössbauer.

A Figura 13 apresenta o espectro Mössbauer obtido para o produto sólido, permitindo a identificação dos estados de oxidação do ferro nas fases formadas.

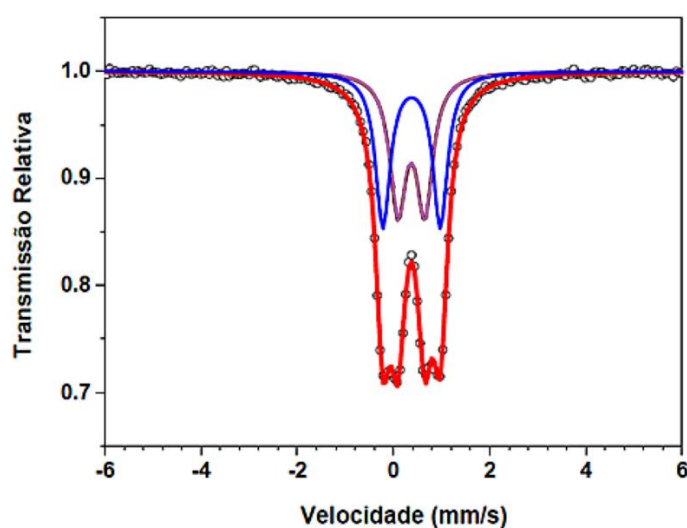


Figura 13 – Espectro Mössbauer do produto sólido obtido após a ozonização da fração pobre em pirita.

Fonte: Autor.

Os pontos pretos representam os dados experimentais, enquanto a curva vermelha contínua corresponde ao ajuste global do espectro. A curva azul representa o duplete principal, associado ao ferro(II) ( $Fe^{2+}$ ) em ambiente octaédrico típico do sulfato ferroso heptaidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), com picos centrados em  $-0,3$  mm/s e  $0,9$  mm/s. A curva roxa contínua representa um segundo duplete de ferro(II), possivelmente relacionado a um ambiente de coordenação distinto ou grau de hidratação diferente, com picos em  $0,1$  mm/s e  $0,6$  mm/s. O

valor médio de deslocamento isomérico ( $\delta \approx 0,4$  mm/s) confirma a predominância da espécie  $\text{Fe}^{2+}$  e ausência de fases férricas oxidativas.

As condições experimentais (matriz predominantemente silicatada, pH levemente ácido e ausência de ferro metálico redutor) não favoreceram a precipitação de fases contendo ferro no estado  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo esse comportamento coerente com a literatura. Souza et al. (2007) observaram que, em sistemas pobres em pirita e sob atmosfera oxidante, é comum a formação de fases contendo exclusivamente ferro trivalente, com ocorrência de aluminossilicatos como a boemita, mesmo após longos tempos de reação.

### 5.1.5 Variação do diâmetro médio das partículas durante a ozonização

A comparação entre as distribuições granulométricas antes e após 120 minutos de ozonização evidencia uma redução significativa no diâmetro médio das partículas, indicando que o processo de ozonização, associado à agitação promovida pelo sistema, contribui para a desagregação da matriz piritosa.

A Figura 14 apresenta a comparação entre as distribuições granulométricas obtidas. A redução no diâmetro médio das partículas, de  $18,55 \mu\text{m}$  para  $17,74 \mu\text{m}$ , corresponde a uma variação relativa de aproximadamente 4,4%, valor compatível com o comportamento de materiais de matriz silicatada, nos quais a ação do oxidante limita-se às interfaces expostas, sem promover desagregação significativa da estrutura cristalina.

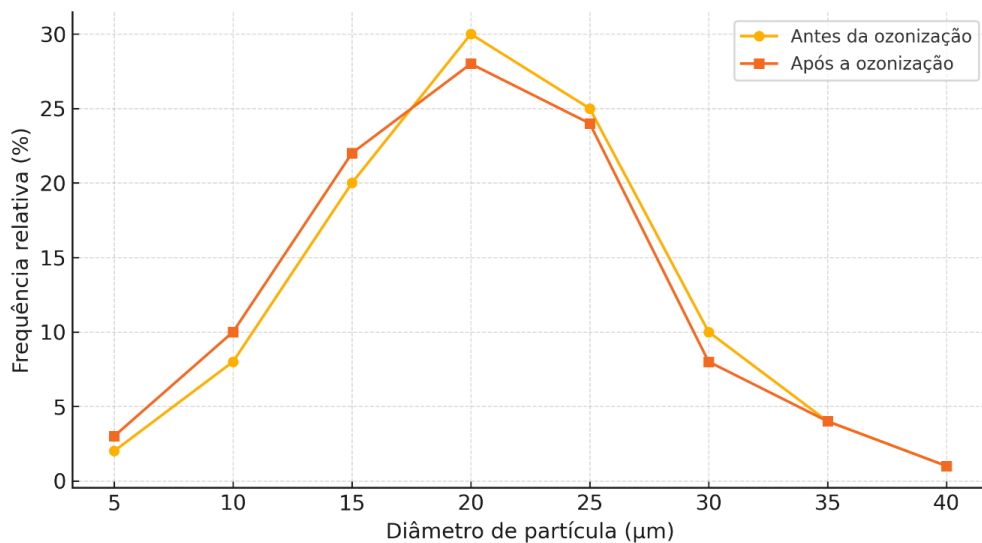


Figura 14 – Distribuição granulométrica da fração pobre em pirita antes e após a ozonização.

Fonte: Autor.

Essa redução também está relacionada à queda do consumo de ozônio ao longo do tempo reacional, conforme evidenciado pela cinética apresentada anteriormente (ANGIOLETTO, 2024). A formação de produtos intermediários ou alterações na estrutura superficial das partículas pode ter contribuído para a redução da superfície reativa efetiva da suspensão. Estudos em materiais silicatados (e vidros) mostram que a oxidação em meio aquoso origina uma camada superficial altamente passivante, que promove reorganização morfológica, estabilização do granulométrico, e leva a um consumo progressivamente decrescente de oxidante, exatamente o perfil observado na presente investigação (FRANKEL et al., 2018).

#### 5.1.6 Comportamento da concentração e da taxa de consumo de ozônio

Durante o processo de ozonização da fração pobre em pirita, a concentração de ozônio foi monitorada continuamente na entrada e na saída do sistema. A Figura 15 apresenta o perfil da concentração do gás em diferentes condições experimentais, com valores variando entre 15 e 18  $\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$  ao longo do tempo reacional. Embora não se tenha observado uma depleção acentuada do ozônio, a tendência de crescimento da concentração sugere que o sistema ainda se encontrava em regime transiente, sem atingir equilíbrio dinâmico no intervalo analisado. Esse comportamento é compatível com a baixa reatividade global da matriz, predominantemente silicatada, que oferece poucos sítios efetivamente redutíveis.

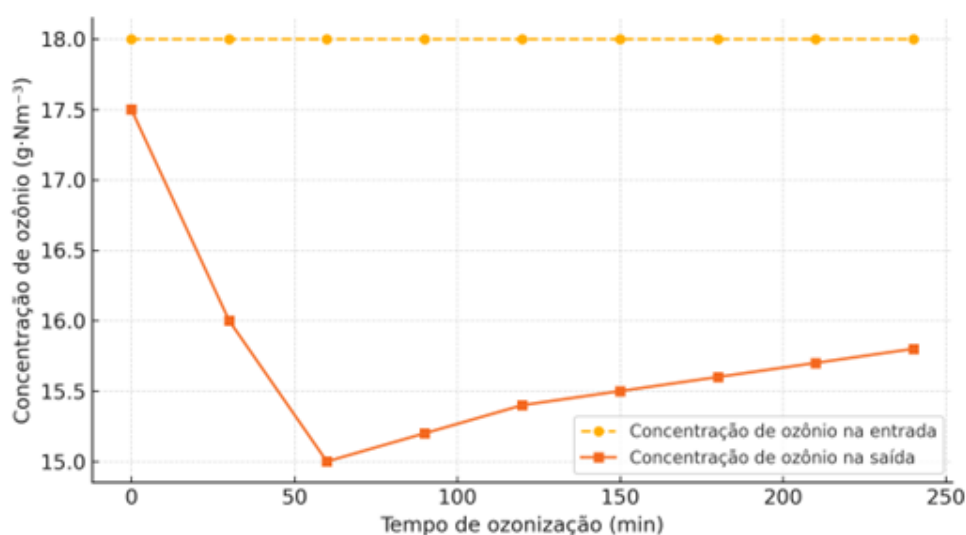


Figura 15 – Perfil da concentração de ozônio ao longo do tempo em diferentes condições de ozonização.

Fonte: Autor.

A Figura 16 ilustra, de forma esquemática, o padrão típico de consumo de ozônio em sistemas de baixa reatividade, com maior consumo nas fases iniciais e queda progressiva ao longo do tempo. Embora não represente dados experimentais diretos, esse modelo auxilia na interpretação do comportamento observado.

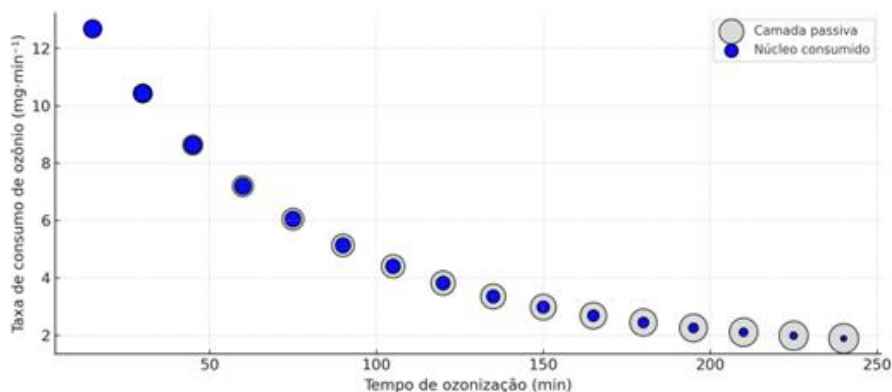


Figura 16 – Representação da taxa de consumo de ozônio em função do tempo.

Fonte: Autor.

Nos primeiros 30 a 60 minutos, é provável que o consumo tenha sido predominante nas regiões mais acessíveis das partículas. A partir desse ponto, a redução na taxa de consumo pode estar relacionada à saturação superficial de espécies reativas e à maior dificuldade de difusão do oxidante para o interior das partículas. Esse padrão é coerente com o observado para outras variáveis do sistema, como a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e de sulfatos, que também se estabilizaram em valores baixos. Estudos como o de Gomes (2020) indicam que, em sistemas heterogêneos com matriz mineral pobre em sulfetos, o consumo de oxidantes como ozônio tende a decrescer com o tempo devido à reorganização superficial e à formação de microbarreiras estruturais, mesmo sem a formação explícita de camadas passivas. Esses fatores, associados à ausência de acidificação externa e à composição quimicamente estável da matriz, comprometem a eficácia do processo e justificam a manutenção de elevadas concentrações de ozônio na saída do sistema, sem efetiva participação reacional nas etapas finais.

A partir dos resultados discutidos nesta seção, verifica-se que a ozonização da fração pobre em pirita, sob as condições avaliadas, não foi capaz de promover a formação de sulfato ferroso cristalino. Embora tenha havido liberação parcial de ferro divalente para a fase líquida, não se observou sua estabilização na forma sólida, e o ferro presente no produto encontrava-se majoritariamente na forma férrica. Fatores como a ausência de um agente redutor, a natureza silicatada da matriz e a falta de acidificação externa contribuíram de maneira significativa para esse resultado. A ausência de respostas satisfatórias levou à substituição da matéria-prima: a

fração pobre em pirita foi substituída por outra fração do mesmo resíduo de mineração, porém com teor mais elevado de pirita.

#### 5.1.7 Ozonização da Fração Rica em Pirita com a Rota Inicial

Após os resultados insatisfatórios obtidos com a fração pobre em pirita, decidiu-se manter as mesmas condições da rota anterior — isto é, sem adição prévia de ácido sulfúrico, sem introdução de ferro metálico e sem uso de moinho de alta energia — porém empregando uma fração mineralógica mais rica em pirita. O objetivo era avaliar se a simples alteração na composição da matéria-prima, com maior teor de enxofre e ferro, seria suficiente para promover reações de oxidação mais efetivas. Essa transição de fração resultou em mudanças perceptíveis nos produtos obtidos, cujas características serão discutidas nas subseções seguintes.

Como essa nova fração não fazia parte da etapa original de caracterização, sua composição química e mineralógica será apresentada após a descrição dos resultados desta etapa experimental. Um único produto sólido com morfologia cristalina visível foi obtido ao final de 4 h de ozonização. A amostra foi submetida à caracterização por FRX e DRX. A composição química (Tabela 4) mostrou teores elevados de óxidos de ferro (36,7%), sílica (20,9%) e alumina (4,9%), além de perda ao fogo de 36,0%. O teor de enxofre, embora não explicitado na tabela, será discutido em seção específica com base em análises direcionadas.

Tabela 4 – Composição química da amostra cristalizada pela ozonização da fração rica em pirita seguindo a rota original.

Óxido	Teor (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,7
SiO <sub>2</sub>	20,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9
K <sub>2</sub> O	0,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
CaO	0,2
NiO	0,1
Outros	0,2
Perda ao fogo	36,0

Fonte: O Autor.

O difratograma da amostra cristalizada, obtida a partir da evaporação da solução filtrada após a ozonização da fração pobre em pirita (Figura 17), revelou a presença de romboclásio ( $\text{FeH}_9\text{O}_{12}\text{S}_2$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), boemita ( $\text{AlHO}_2$ ) e uma fase orgânica compatível com a fórmula  $\text{C}_8\text{N}_4\text{S}_3$ . A identificação das fases foi realizada com base nos cartões-padrão da base PDF-2 (ICDD), sendo utilizados os seguintes códigos: 00-047-1775 (romboclásio), 00-019-0629 (magnetita), 00-033-0311 (bassanita), 00-021-1307 (boemita) e 00-030-1480 (fase orgânica).

A ausência de melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) confirma que o ferro permaneceu predominantemente em sua forma trivalente, como indicado pela espectroscopia Mössbauer. Essa predominância pode ser atribuída à ausência de agentes redutores no sistema e à acidez do meio, que favorecem a oxidação completa do ferro solubilizado. A presença de magnetita, embora não esperada em uma amostra proveniente da fase solúvel, pode estar associada à precipitação secundária de espécies férricas durante a evaporação, possivelmente influenciada por flutuações locais de Eh e pH. Cabe destacar que, como o difratograma refere-se exclusivamente ao sólido obtido por cristalização da solução, não se esperava a detecção de fases insolúveis como a pirita, que foi previamente removida por filtração.

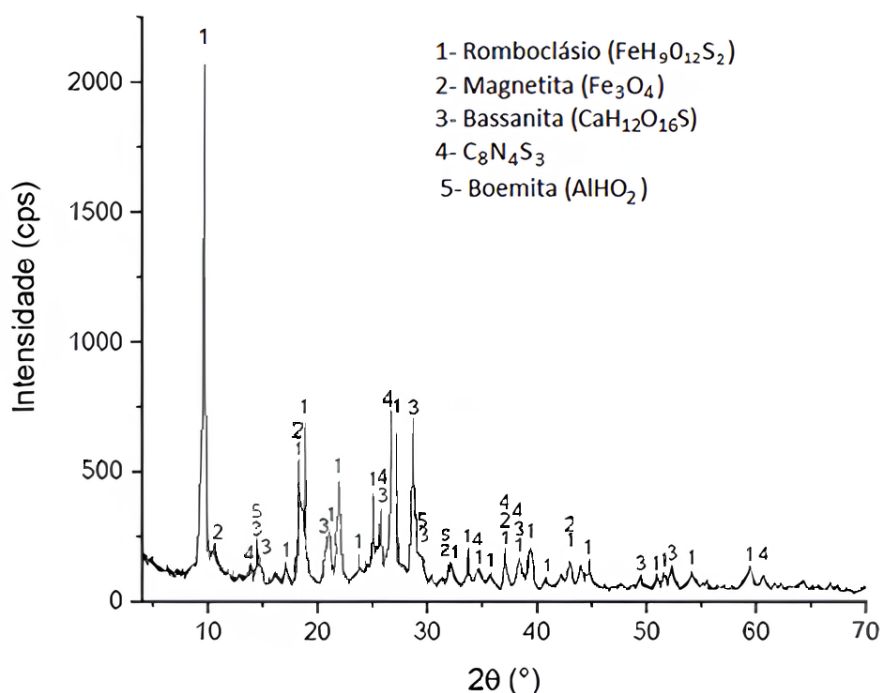


Figura 17 – Difratograma de raios X da amostra cristalizada.

Fonte: Autor.

Visualmente, o produto sólido apresentou coloração branco-amarelada clara e textura pulverulenta fina, sem cristais de grande porte visíveis a olho nu. A tonalidade esbranquiçada e a ausência de brilho vítreo são compatíveis com a presença de fases hidratadas amorfas ou

microcristalinas, como romboclásio, boemita e bassanita. A imagem da amostra está apresentada na Figura 18.

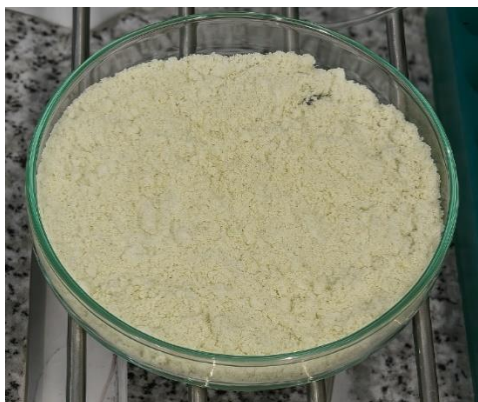


Figura 18 – Imagem do produto cristalizado obtido após 4 h de ozonização.

Fonte: Autor.

A formação do romboclásio como fase predominante no produto obtido pode ser compreendida à luz da termodinâmica das espécies férricas em solução. Em ambientes com pH ligeiramente ácido, especialmente na ausência de ferro metálico e em condições de aeração natural, a oxidação do ferro divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para a forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ) é favorecida, promovendo a precipitação de fases estáveis contendo íons sulfato e hidroxila, como a jarosita e o próprio romboclásio. A predominância do ferro trivalente sob essas condições reflete a distribuição esperada das espécies de ferro em solução, conforme os diagramas de estabilidade apresentados por Majzlan et al. (2006), nos quais se observa que a melanterita é estável apenas em ambientes fortemente ácidos e redutores, enquanto o romboclásio se estabiliza em pH mais elevados, entre 2 e 4, quando a atividade de  $\text{Fe}^{3+}$  é significativa. Essa tendência justifica a ausência de melanterita nos produtos obtidos sob condições pouco ácidas e reforça a interpretação da rota reacional observada.

A partir dos resultados discutidos nesta seção, verifica-se que a ozonização dos resíduos de mineração, sob as condições avaliadas, não foi capaz de promover a formação de sulfato ferroso cristalino. Embora tenha havido liberação parcial de ferro divalente para a fase líquida, não se observou sua estabilização na forma sólida, e o ferro presente no produto final encontrava-se majoritariamente na forma férrica. Fatores como a ausência de um agente redutor, a natureza silicatada da matriz e a ausência de acidificação externa contribuíram de maneira significativa para esse resultado. Esses achados motivaram a reformulação do sistema experimental, conduzindo à etapa subsequente desta pesquisa, na qual a presença de ferro metálico e a acidificação controlada foram introduzidas para potencializar a formação de sulfato ferroso, conforme será discutido na seção 5.2.

## 5.2 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL – FRAÇÃO RESIDUAL RICA EM PIRITA

A segunda etapa experimental foi conduzida com o objetivo de superar as limitações observadas na etapa anterior, em que a ozonização da fração pobre em pirita, realizada em meio neutro, não resultou na formação de sulfato ferroso. Para isso, foram adotadas condições mais rigorosas, com o uso de ácido sulfúrico e adição de ferro metálico, além da seleção de uma fração sólida com maior teor de pirita. A caracterização detalhada dessa amostra inicial é apresentada a seguir, por meio das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer, as quais forneceram subsídios para a interpretação dos resultados obtidos após o processo de ozonização.

### 5.2.1 Caracterização da fração rica em pirita antes da reação

A caracterização da fração sólida selecionada para a segunda etapa experimental foi realizada com o objetivo de estabelecer um ponto de partida confiável para a análise das transformações químicas promovidas pela ozonização em meio ácido. Essa fração, enriquecida em pirita, foi submetida a um conjunto de técnicas analíticas que permitem avaliar sua composição elementar, estrutura cristalina, estado de oxidação do ferro e comportamento térmico. As informações obtidas por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer e análise térmica (TG/DSC) foram integradas para descrever as principais características da amostra antes da reação. Essa abordagem fornece a base necessária para interpretar a conversão dos constituintes sulfurados e metálicos ao longo do processo de ozonização, bem como para distinguir entre produtos reacionais e fases originalmente presentes na matriz.

#### 5.2.1.1 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi aplicada à fração sólida da amostra “pirita sem O<sub>3</sub>” com o objetivo de elucidar o estado de oxidação do ferro presente antes da reação. O espectro obtido, representado na Figura 19, apresenta dois sextetos magnéticos bem definidos, característicos da estrutura cristalina da pirita (FeS<sub>2</sub>). Esses sinais são indicativos da presença de ferro trivalente (Fe<sup>3+</sup>) em ambiente sulfidrato ordenado, como esperado para esse mineral. A

ausência de dupletos ou sinais associados ao ferro divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou a espécies amorfas reforça a interpretação de que o ferro encontra-se integralmente estabilizado em uma única fase cristalina, altamente simétrica, sem evidências de oxidação prévia ou de formação de produtos secundários.

A presença de múltiplos dupletos no espectro Mössbauer obtido para a amostra original sugere a coexistência de espécies ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o que é compatível com um processo de oxidação parcial da pirita. Esses resultados estão de acordo com os achados de Ferrow e Sjöberg (2005), que relataram, em grãos de pirita submetidos a condições oxidantes naturais, a evolução espectral com formação de fases intermediárias contendo ferro em diferentes estados de oxidação. A interpretação conjunta do espectro e dos dados difratométricos indica que o material, embora majoritariamente piritoso, já apresenta sinais de alteração estrutural, possivelmente induzida por intemperismo ou exposição prolongada a ambientes levemente ácidos.

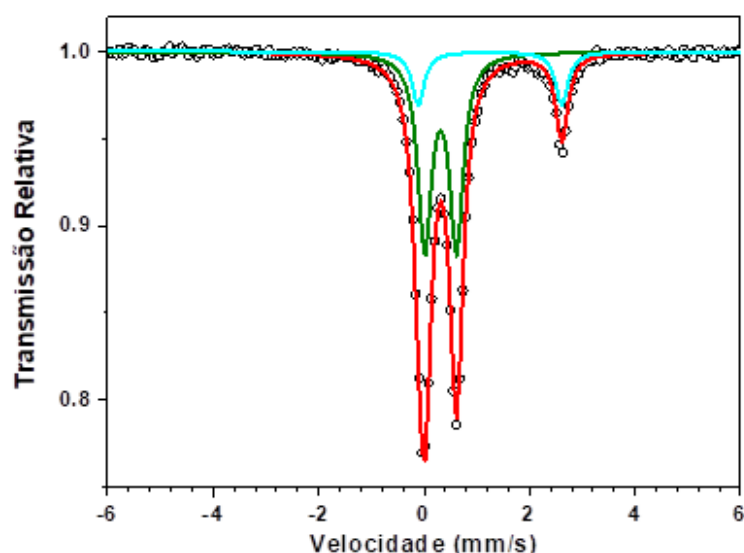


Figura 19 – Espectro Mössbauer da fração rica em pirita antes da ozonização.

Fonte: Autor.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste do espectro, evidenciando deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) típicos do  $\text{Fe}^{3+}$  em estrutura sulfidrata, campos magnéticos internos ( $B_{hf}$ ) elevados e desdobramentos quadrupolares ( $\Delta E_q$ ) compatíveis com a simetria do sítio cristalográfico da pirita. Esses valores reforçam o diagnóstico espectroscópico da amostra como constituída exclusivamente por pirita bem cristalizada.

Tabela 5 – Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a amostra fração rica em pirita.

Componente	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	Bhf (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
Sexteto 1	0,3	-0,04	33,0	0,28	48,6
Sexteto 2	0,36	0,03	31,9	0,32	51,4

Fonte: Autor.

Esse comportamento é coerente com os dados de DRX e FRX apresentados nas subseções anteriores, que confirmam a predominância da pirita como fase majoritária da amostra e sua elevada cristalinidade. A análise Mössbauer, portanto, complementa a caracterização estrutural e eletrônica da amostra original, fornecendo base para avaliar as mudanças induzidas pelo processo de ozonização e a possível conversão do ferro trivalente em ferro divalente nos produtos formados. O espectro da Figura 19 exibe dois sextetos magnéticos associados ao ferro trivalente ( $Fe^{3+}$ ) estabilizado na estrutura cristalina da pirita.

A caracterização obtida neste estudo contrasta com os resultados de Irigoin (2021), que identificaram hematita e magnetita em resíduos de carvão mineral antes de qualquer processo reativo, evidenciando um material já submetido à oxidação ambiental. De forma semelhante ao que foi reportado por Carrillo-Pedroza et al. (2010), que observaram a predominância de pirita como principal fase sulfurada em amostras de carvão antes da aplicação de ozônio, os resultados obtidos no presente trabalho demonstram a presença marcante da pirita como única fase de ferro detectada no espectro Mössbauer da amostra inicial. A ausência de óxidos de ferro ou compostos férricos reforça que a matriz analisada não passou por processos térmicos ou de oxidação anteriores, o que evidencia o caráter preservado do sistema. Essa condição inicial, com pirita estruturalmente íntegra, confere originalidade ao percurso experimental adotado nesta pesquisa, ao possibilitar o acompanhamento direto da transformação induzida exclusivamente pela ozonização em meio ácido.

#### 5.2.1.2 Difractometria de Raios X

A análise por difração de raios X da fração rica em pirita, realizada previamente à etapa reacional, revelou a predominância de fases cristalinas compatíveis com a pirita ( $FeS_2$ ), evidenciada por picos intensos e bem definidos localizados nas regiões de  $2\theta$  compreendidas entre  $28^\circ$  e  $35^\circ$ , atribuíveis aos planos cristalográficos (111), (200), (210) e (211). Esses resultados estão de acordo com o padrão de referência disponível no Crystallography Open Database (COD 9002313), o qual descreve a estrutura cúbica da pirita e os respectivos planos de difração característicos. Esses resultados indicam uma estrutura cristalina preservada,

sugerindo que o material não sofreu alterações significativas por processos de intemperismo ou oxidação superficial.

Na Figura 20 observam-se ainda reflexões secundárias de menor intensidade associadas à presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), minerais frequentemente identificados em resíduos da mineração de carvão. A coexistência dessas fases é coerente com os dados obtidos por FRX para essa amostra e compatível com o histórico geológico da região carbonífera sul-catarinense, que apresenta resíduos compostos por sulfetos metálicos dispersos em matriz silicatada (FERREIRA et al., 2021; OLIVEIRA, 2020).

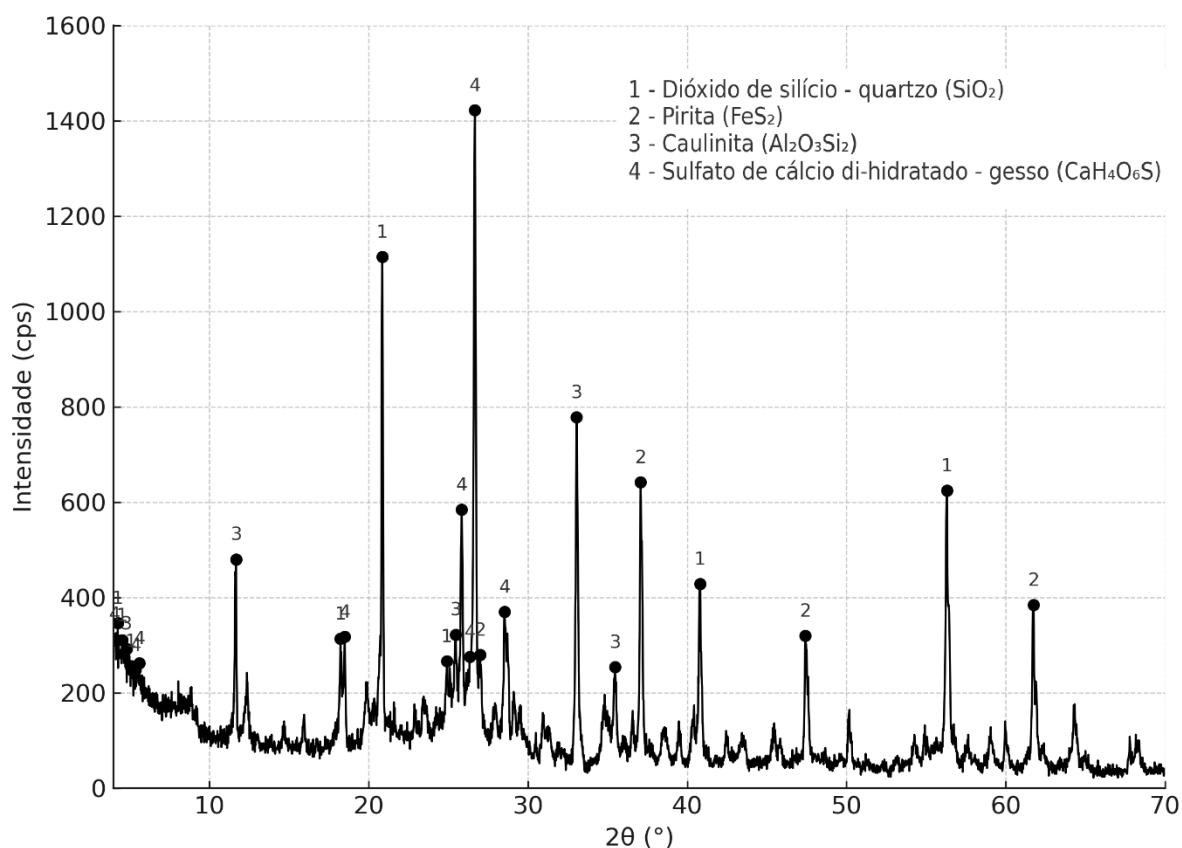


Figura 20 – Difratograma de raios X da fração rica em pirita antes da reação.

Fonte: Autor.

A predominância da pirita cristalina observada na amostra original contrasta com resultados obtidos em estudos que avaliaram o comportamento oxidativo de materiais geológicos submetidos a processos de intemperismo. Li, X et al. (2020) investigaram as alterações em xistos negros sob ação química e biológica, identificando a formação de películas amorfas e fases secundárias na superfície das partículas ainda nos estágios iniciais da oxidação. A perda de definição cristalina e a substituição parcial da estrutura original foram atribuídas à presença de micro-organismos e ao prolongado contato com oxidantes em condições ambientais. Nesse sentido, os difratogramas de materiais já expostos a tais condições

frequentemente revelam ausência de picos intensos de pirita, com predomínio de estruturas parcialmente recristalizadas ou amorfas. O contraste com os dados da presente pesquisa, nos quais se verifica a presença de picos intensos e bem definidos atribuíveis à pirita, caulinita e quartzo, sugere um sistema ainda preservado, não alterado por processos ambientais agressivos. Essa condição reforça a adequação da matéria-prima como ponto de partida para rotas controladas de oxidação, como a ozonização.

Estudos como o de Weiler et al. (2016) destacam que a preservação mineralógica da pirita é um fator crítico para o sucesso em rotas de valorização por oxidação. A utilização de DRX como técnica de caracterização mineralógica inicial permite identificar com precisão o estado do composto piritoso e avaliar seu potencial reativo frente aos oxidantes aplicados, além de orientar a escolha das condições experimentais subsequentes.

### 5.2.1.3 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A análise elementar da fração rica em pirita, obtida por fluorescência de raios X (FRX), teve como objetivo determinar a composição química da matéria-prima antes do início da ozonização. Os resultados são apresentados na Tabela 5 e confirmam a elevada concentração de ferro (Fe) e enxofre (S), com teores superiores a 40%, compatíveis com a predominância de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como fase majoritária do material.

Tabela 6 – Composição elementar da amostra de fração rica em pirita.

ELEMENTOS	TEOR (%)
Fe	40,0
S	28,1
Si	16,5
Al	6,7
Ca	5,0
K	2,5
Ti	0,7
Mn	0,2
Cr	0,1
Sr	0,1

Fonte: O Autor

Além dos principais elementos associados à pirita, observa-se a presença significativa de silício (Si) e alumínio (Al), indicando a coexistência de fases silicatadas, como caulinita e

quartzo, já identificadas na análise de DRX (Seção 5.2.1.1). Também foram detectados elementos-traço como cálcio (Ca), potássio (K), titânio (Ti) e cromo (Cr), os quais podem estar associados a impurezas da matriz mineral ou a fases secundárias presentes na fração residual.

A elevada proporção entre ferro e enxofre no material, bem como a ausência de elementos típicos de oxidação avançada, como formas hidratadas de ferro ou sulfatos complexos, reforça o diagnóstico de que a amostra não passou por processos de intemperismo significativos. Esse fato, somado à boa definição dos picos de pirita observados por DRX, sugere que se trata de uma matéria-prima ainda preservada, com alto potencial reacional frente a agentes oxidantes.

Sob a ótica da economia circular, a caracterização química detalhada confirma o valor estratégico da fração rica em pirita como recurso secundário, tecnicamente viável para rotas de valorização química. O conhecimento preciso da composição elementar é essencial para o planejamento de processos de conversão controlada, como a ozonização em meio ácido, discutida nas seções subsequentes desta tese.

#### 5.2.1.4 Análise térmica (TG/DSC)

A análise térmica do concentrado piritoso é apresentada na Figura 21, a qual contempla simultaneamente as curvas de termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (dTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Observam-se diversas transformações térmicas ao longo do processo de aquecimento. Conjuntamente, esses sinais térmicos fornecem informações valiosas sobre a composição e o comportamento do material, confirmando sua identidade como subproduto da mineração de carvão, rico em ferro e enxofre, mas também contendo quantidades significativas de sílica, alumínio e compostos de cálcio.

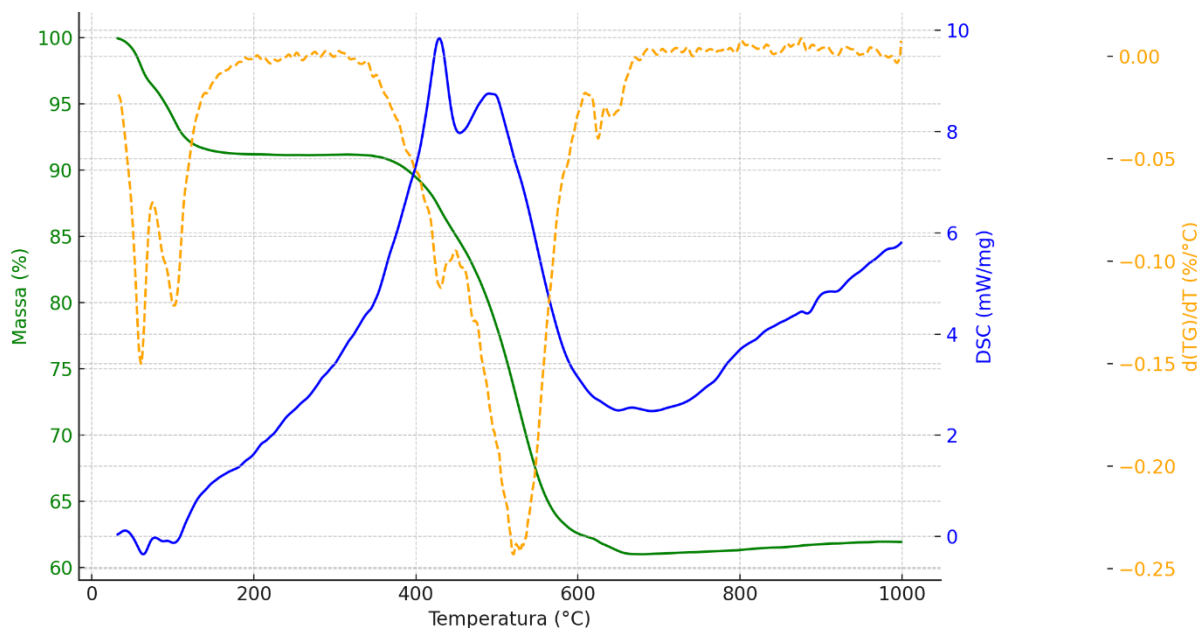


Figura 21. Análise térmica (TG, dTG e DSC) do concentrado piritoso.

Fonte: Angioletto et al. (2025).

A curva TG evidencia uma perda de massa contínua até a estabilização acima de 700 °C, enquanto a curva dTG permite a identificação mais precisa das etapas de decomposição. A primeira região de destaque estende-se de aproximadamente 200 a 450 °C, marcada por um vale pronunciado na dTG, indicando uma perda significativa de massa associada à oxidação do enxofre presente na pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e em outros sulfetos. Esse processo, que resulta na liberação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), é também registrado como um pico exotérmico na curva DSC, entre 400 e 450 °C, compatível com o caráter exotérmico da oxidação da pirita (FRASSON, 2023).

A seguir, entre 450 e 650 °C, observa-se um segundo evento térmico, igualmente detectado pelas três curvas. A dTG apresenta novo mínimo, indicando decomposição contínua da massa, enquanto a DSC exibe atividade térmica nessa faixa, sugerindo a decomposição de sulfatos metálicos, como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , e a possível oxidação de compostos de ferro residuais, com formação de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O comportamento convergente das três curvas reforça a ocorrência de reações térmicas complexas e simultâneas nesse intervalo.

Acima de 700 °C, tanto a TG quanto a dTG indicam que a amostra atinge um estado de estabilidade térmica, com perda de massa praticamente cessada. Esse patamar sugere que os principais eventos de decomposição já se completaram, restando óxidos metálicos termicamente estáveis, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Pequenas flutuações na curva DSC podem estar associadas a transformações estruturais no resíduo remanescente.

A correlação entre os sinais da dTG e da DSC, especialmente nos intervalos de 250 a 450 °C e 500 a 650 °C, reforça a emissão de gases como SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente. Tais emissões indicam a presença de enxofre oxidável e, possivelmente, de carbonatos no sistema.

Esses resultados tornam-se ainda mais elucidativos quando comparados às fases cristalinas identificadas por difração de raios X. A pirita, fase predominante, sofre decomposição entre 400 e 600 °C, liberando SO<sub>2</sub> e originando óxidos de ferro. O gesso, devido à sua natureza hidratada, desidrata entre 100 e 200 °C e se decompõe posteriormente, também contribuindo com a liberação de enxofre. A caulinita, por sua vez, perde água estrutural entre 400 e 600 °C, formando metacaulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), o que altera a estrutura da matriz mineral. O quartzo, sendo altamente estável, permanece inalterado ao longo do processo térmico.

O perfil térmico aqui apresentado é compatível com estudos anteriores de reaproveitamento térmico de resíduos piritosos, como os de Peterson et al. (2015) e Concer (2013), que destacam faixas térmicas similares para a conversão de sulfetos em óxidos e a liberação de espécies sulfuradas. A presença de eventos térmicos bem definidos e a magnitude das perdas de massa confirmam que a fração rica em pirita utilizada nesta pesquisa mantém características estruturais compatíveis com rotas oxidativas controladas, o que reforça sua adequação como matéria-prima em processos de valorização tecnológica, como a ozonização em meio ácido.

Essa interpretação é reforçada pelos dados de fluorescência de raios X discutidos na Seção 5.2.1.3, os quais evidenciam elevados teores de ferro e enxofre, compatíveis com a predominância de pirita na amostra e com o perfil térmico típico de materiais sulfurados ainda não alterados por intemperismo.

#### 5.2.1.5 Estimativa do teor de pirita na matéria-prima

A quantificação direta da pirita em materiais heterogêneos de origem mineralógica complexa é desafiadora, especialmente em matrizes onde a pirita se encontra dispersa em fase silicatada. Por esse motivo, adotou-se uma abordagem estimativa baseada na especiação do enxofre, utilizando dados experimentais obtidos em laboratório para enxofre total, enxofre sulfático e enxofre pirítico, conforme a norma ASTM D2492-90. Todas as concentrações foram corrigidas para base seca, considerando o teor de perda ao fogo.

Os dados experimentais utilizados foram:

- Enxofre total: 13,35%
- Enxofre sulfático (S<sub>s</sub>): 3,80%
- Enxofre pirítico (S<sub>p</sub>): 9,45%

- Perda ao fogo (PF): 43,5%

Para estimar o teor de FeS<sub>2</sub> presente na amostra, considerou-se a fração mássica de enxofre contida na pirita pura, dada pela razão entre a massa molar do enxofre (dois átomos) e a massa molar total do composto:

FeS<sub>2</sub>: 1 átomo de Fe (55,845 g/mol) + 2 átomos de S (2 × 32,065 g/mol)

Massa molar de FeS<sub>2</sub> = 119,975 g/mol

Massa total de S = 64,130 g/mol

Fração mássica de S na pirita (fm):

$$fm = 64,130 / 119,975 \approx 0,5346 \quad (\text{Equação 17})$$

Com base nesse parâmetro, três cenários foram formulados para estimar a proporção de pirita na fração rica:

a) Cenário conservador: considera exclusivamente o enxofre pirítico (S<sub>p</sub>) como proveniente da pirita. Corrigido para base seca, esse valor resulta em 16,73% de S, o que corresponde a aproximadamente 31,3% de FeS<sub>2</sub>.

b) Cenário moderado: considera que, além do enxofre pirítico, uma fração do enxofre sulfático deriva da oxidação superficial da pirita original. Adota-se, de forma criteriosa e justificável, a hipótese de que 50% do enxofre sulfático possui origem piritosa. Esta suposição se baseia na natureza da oxidação esperada durante o manuseio e exposição ambiental do material, em especial nas bordas das partículas de FeS<sub>2</sub>. Corrigido para base seca, o enxofre útil atinge 20,09%, o que leva a uma estimativa de 37,6% de FeS<sub>2</sub>.

c) Cenário otimista: assume que todo o enxofre total presente na amostra se encontra na forma de FeS<sub>2</sub>. Corrigido para base seca, o valor de S sobe para 23,63%, implicando em 44,2% de FeS<sub>2</sub> — valor que representa o limite teórico máximo.

Os cálculos detalhados para o cenário moderado foram os seguintes:

Determinação do enxofre útil (S<sub>u</sub>):

$$S_u = S_p + 0,5 \times S_s = 9,45 + (0,5 \times 3,80) = 11,35\% \quad (\text{Equação 18})$$

Correção para base seca (S<sub>u</sub>, seca):

$$S_u(\text{seca}) = 11,35 / (1 - 0,435) = 11,35 / 0,565 \approx 20,09\% \quad (\text{Equação 19})$$

Cálculo do teor de FeS<sub>2</sub>:

$$\text{FeS}_2(\%) = S_u(\text{seca}) / fm = 20,09 / 0,5346 \approx 37,6\% \quad (\text{Equação 20})$$

A adoção do cenário moderado como referência para os cálculos de rendimento reacional justifica-se por seu equilíbrio entre rigor conservador e realismo experimental. Considera-se plausível que parte do enxofre oxidado a sulfato resulte da transformação superficial da própria pirita durante o processamento e armazenamento da amostra, sem

descaracterizar a origem piritosa do composto. Tal cenário, embora estimativo, foi adotado com base em parâmetros físico-químicos consistentes e em consonância com os dados obtidos por DRX, FRX, TG/DSC e espectroscopia Mössbauer.

A caracterização mineralógica indicou predominância de pirita como fase sulfetada principal, associada a matriz silicatada relativamente inerte. Essa composição confere ao material elevado potencial reacional frente à ozonização, justificando o uso do valor estimado de 37,6% de  $\text{FeS}_2$  em base seca como referência nos cálculos de rendimento discutidos nas seções seguintes.

### 5.2.2 Avaliação da influência do tempo de ozonização sobre o rendimento do processo

Com o objetivo de avaliar a eficiência da rota proposta na conversão do ferro da amostra em sulfato ferroso cristalino, foram conduzidos experimentos variando-se o tempo de ozonização: 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 2,0 h. Em todos os ensaios, a massa da fração rica em pirita foi mantida constante (aproximadamente 30 g), com adição de 9 g de ferro metálico e 24 g de ácido sulfúrico concentrado (95% m/m). O ozônio foi introduzido em excesso em todos os experimentos, de modo a não constituir fator limitante à reação.

Durante os ensaios, observou-se o desgaste das esferas de aço inoxidável utilizadas como meio de moagem, o que contribuiu com ferro adicional ao sistema. A taxa média de desgaste foi previamente determinada (1,847 g/h), e considerando o teor de 70,8% de ferro na liga, estimou-se a contribuição extra de ferro metálico em cada condição. A massa total de ferro disponível em cada ensaio foi, assim, a soma do ferro metálico adicionado e do ferro proveniente do desgaste.

Embora a pirita seja oxidada em meio ácido com liberação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , a presença de ozônio em excesso tende a oxidar parte do ferro para a forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o que desfavorece a formação de  $\text{FeSO}_4$ . Para mitigar esse efeito e manter o ferro em estado divalente, foi adicionado ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), que atua como doador de elétrons, estabelecendo um ambiente redutor local. Essa estratégia favorece a cristalização seletiva da melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), conforme verificado posteriormente por difração de raios X.

A estimativa do teor de  $\text{FeS}_2$  na fração rica (37,6% em base seca), obtida na Seção 5.2.1.5, foi utilizada como base para o cálculo do rendimento específico, permitindo avaliar a eficiência da reação com relação à fração efetivamente reacional da matéria-prima.

A Tabela 7 apresenta os dados experimentais obtidos, contemplando o tempo de ozonização, os valores de pH inicial e final, as massas dos reagentes utilizados, as massas dos

produtos formados e os rendimentos calculados a partir de duas abordagens distintas. O rendimento relativo corresponde à razão entre a massa do produto cristalino obtido e a massa total da fração rica em pirita empregada na reação. Já o rendimento específico considera a proporção entre a massa do produto e a massa estimada de FeS<sub>2</sub> presente na amostra, conforme a relação:

$$\text{FeS}_2 (\%) = 37,6\% \times \text{massa da fração rica}$$

$$\text{Rendimento Relativo (\%)} = \frac{m_p}{m_{fr}} \times 100 \quad (\text{Equação 21})$$

Onde  $m_p$  é a massa do produto e  $m_{fr}$  é a massa da Fração rica em pirita

A avaliação dos dados apresentados na Tabela 7 revela uma tendência clara de aumento do rendimento relativo com o avanço do tempo de ozonização.

A análise dos dados mostra uma tendência clara de aumento no rendimento relativo e específico com o tempo de ozonização. Observa-se que, aos 30 minutos, o rendimento específico atinge 259,18%, indicando que mais do que o equivalente em massa da pirita estimada foi convertido em produto cristalino. Esse valor sobe para 342,25% em 1 h e estabiliza próximo de 381% aos 90 minutos. Após 2 h, ocorre novo aumento expressivo, com rendimento específico de 584%, sugerindo um segundo estágio de conversão intensificada, possivelmente impulsionado pela disponibilidade de ferro metálico e aumento do pH.

Tabela 7 – Dados experimentais e rendimentos relativos.

Parâmetro	0,5 h	1,0 h	1,5 h	2,0 h
Fração rica em pirita (g)	27,41	30,00	27,41	30,00
Ferro metálico (g)	9,00	9,00	9,00	9,00
Desgaste das esferas (g)	2,26	3,97	5,07	5,22
Ácido sulfúrico (g)	24,00	24,02	24,00	24,06
pH inicial	0,52	0,59	0,75	0,79
pH final	0,72	0,95	1,54	2,84
Ferro total (g)	14,60	16,18	16,58	17,07
Massa do produto (g)	26,70	38,58	39,31	65,85
Massa não reagida (g)	34,08	33,38	30,68	33,95
Rendimento relativo (%)	97,46	128,60	143,39	219,51
FeS <sub>2</sub> estimado (g)	10,31	11,28	10,31	11,28
Rendimento específico (%)	259,18	342,25	381,25	584,00

Fonte: O Autor

A evolução do pH ao longo do tempo também é relevante. Parte do ácido é consumido durante a oxidação da pirita e a formação de sais, promovendo uma elevação gradual do pH — que passa de 0,52 para 2,84 — o que pode influenciar a estabilidade das fases cristalinas formadas. A Figura 22 representa graficamente a evolução dos rendimentos em função do tempo.

Esses resultados indicam que o tempo de ozonização exerce influência direta sobre a eficiência da conversão, tanto pela extensão da reação quanto pelo favorecimento da cristalização do produto. O comportamento observado entre 1,0 h e 1,5 h sugere um platô temporário, seguido por uma nova elevação, provavelmente associada à progressiva neutralização do meio ácido e à participação crescente do ferro metálico como redutor. A presença de picos cristalográficos compatíveis com melanterita (identificados por DRX) reforça a formação seletiva de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como produto majoritário nas amostras analisadas, embora seja recomendada, em estudos futuros, a quantificação precisa das fases presentes para refinar os cálculos de rendimento efetivo.

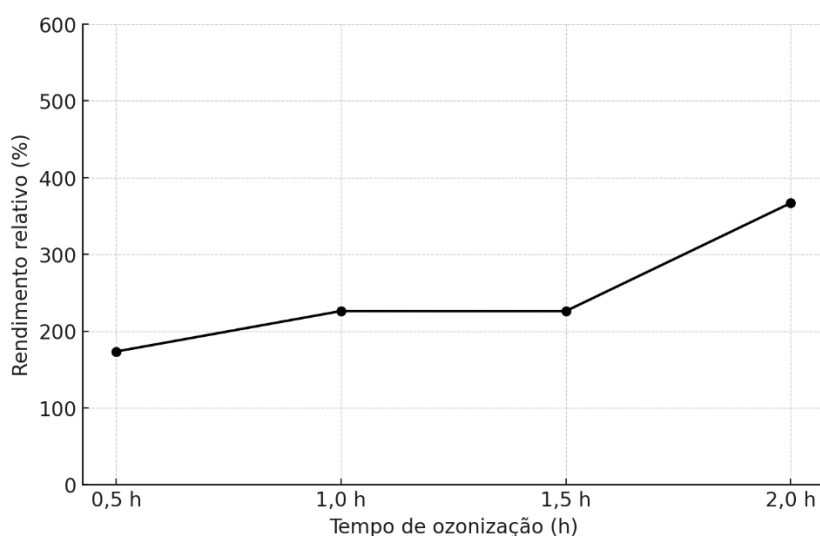


Figura 21 – Gráfico de rendimento relativo em função do tempo de ozonização.

Fonte: Autor.

A obtenção de massas de produto cristalino superiores à quantidade de pirita originalmente presente corrobora a participação ativa do ferro metálico adicionado e do ferro liberado pelo desgaste das esferas de aço inox, os quais ampliam substancialmente a disponibilidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido, favorecendo a formação de melanterita em altos rendimentos.

Embora o ácido sulfúrico adicionado também atue como fonte de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), a formação do sal não pode ser atribuída exclusivamente à sua presença. A pirita fornece, além

de ferro, enxofre em estado reduzido, o qual é oxidado seletivamente pelo ozônio, contribuindo para o balanço global do sistema. A redução progressiva da massa de sólidos não reagidos ao longo dos experimentos e o desaparecimento de picos de pirita nos difratogramas confirmam sua conversão parcial durante o processo.

Portanto, os dados indicam que a formação de sulfato ferroso cristalino é resultado da sinergia entre três componentes principais: o ferro metálico como agente redutor, a pirita como fonte ativa de ferro e enxofre, e o ácido sulfúrico como acidificante e doador de íons sulfato. Essa integração confere à rota experimental elevada seletividade, rendimento e potencial para reaproveitamento de resíduos piritosos em processos industriais de base sustentável.

O aumento do pH final das soluções ao longo do tempo de ozonização indica consumo progressivo de ácido sulfúrico e formação de sais, refletindo a neutralização parcial do meio reacional. Esse comportamento está associado à liberação crescente de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , oriundos tanto da oxidação do ferro metálico quanto da conversão parcial da pirita, como evidenciado pela redução da massa não reagida e pelos dados de DRX.

A Figura 23, que apresenta a massa absoluta de produto cristalino formada em cada ensaio, reforça essa interpretação. A quantidade de melanterita obtida evoluiu de 26,705 g para 65,854 g entre 0,5 h e 2,0 h de reação, confirmando a intensificação do processo com o tempo. Esse aumento expressivo resulta da maior disponibilidade de ferro em solução, favorecida tanto pelo desgaste progressivo das esferas de aço inox quanto pela oxidação sucessiva da fração piritosa.

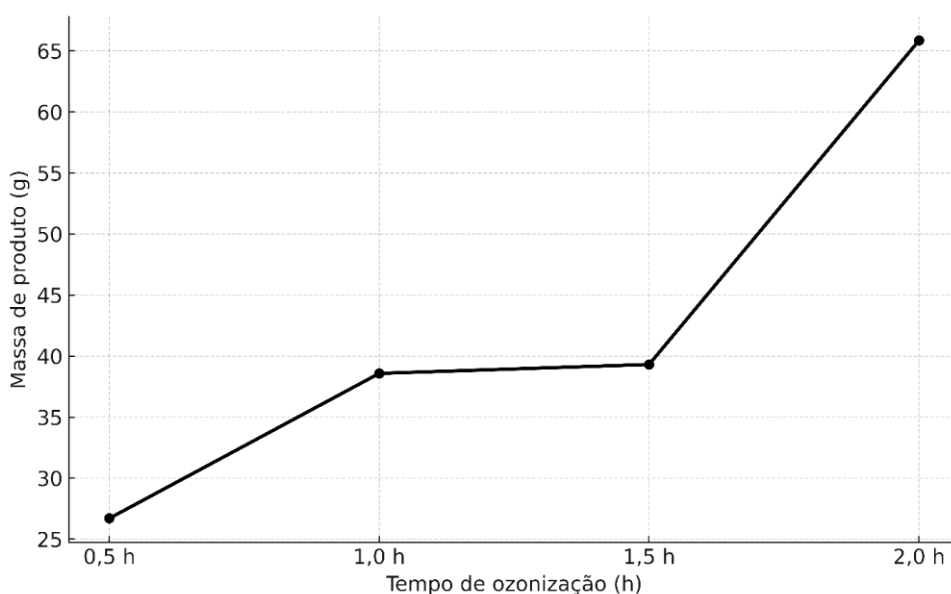


Figura 22 - Massa absoluta de produto cristalino obtido em cada ensaio.  
Fonte: Autor.

Embora a massa da fração rica em pirita varie ligeiramente entre os ensaios, os dados demonstram que o aumento da massa de produto cristalino ultrapassa com folga essas variações iniciais, indicando que o rendimento superior não se deve apenas à carga sólida, mas à eficiência reacional do sistema. A incorporação crescente de ferro metálico, proveniente tanto do reagente adicionado quanto do desgaste das esferas de aço inox, contribui decisivamente para a elevação da massa final. O salto observado entre 1,5 h e 2,0 h de ozonização sugere o atingimento de um limiar cinético ou químico a partir do qual a cristalização da melanterita se intensifica substancialmente.

A estabilização observada entre 1,0 h e 1,5 h de ozonização, com pouca variação na massa de produto, pode indicar uma fase transitória em que o sistema ainda não havia atingido condições favoráveis à precipitação efetiva. Esse comportamento pode estar relacionado à formação temporária de uma camada superficial passivante sobre as partículas ou à saturação momentânea do meio líquido, fatores que limitam a eficiência da liberação de íons ou a nucleação direta durante essa janela temporal. Esse tipo de platô também pode refletir uma etapa de acúmulo gradual de espécies solúveis ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), que se manteriam em solução até o rompimento da estabilidade físico-química na fase de cristalização posterior.

A variação abrupta da massa de produto obtido entre 1,5 h e 2,0 h não reflete necessariamente um evento de nucleação espontânea durante a reação de ozonização, mas sim o acúmulo progressivo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução, cuja concentração atingiu níveis críticos de supersaturação apenas na etapa posterior, de cristalização induzida por adição de etanol. A introdução de um solvente orgânico miscível como o etanol reduz a constante dielétrica do meio e diminui significativamente a solubilidade do sulfato ferroso, favorecendo a precipitação da melanterita. Esse comportamento está de acordo com o observado por Shaikh et al. (2013), que relataram a tendência de sistemas com sulfato ferroso heptaidratado permanecerem estáveis em solução até que uma mudança abrupta nas condições físico-químicas — como temperatura, evaporação ou modificação do solvente — favoreça a formação dos cristais. Assim, o salto na massa final do produto cristalizado está diretamente associado ao maior teor de ferro e sulfato solúveis acumulados durante a ozonização, e não à cinética de nucleação no meio reacional.

A coerência entre a evolução da massa de produto (Figura 23) e o aumento do rendimento relativo (Figura 22) reforça o papel do tempo de ozonização como variável-chave na intensificação do processo. Essa convergência de indicadores justifica a escolha de tempos reacionais mais longos nas etapas subsequentes, desde que associados ao monitoramento das fases formadas e da estabilidade do sistema.

Adicionalmente, a elevação do pH final da solução com o avanço da ozonização, ilustrada na Figura 24, aponta para o consumo contínuo do ácido sulfúrico livre. O pH, que parte de valores inferiores a 1,0, atinge 2,84 após 2,0 h de reação, refletindo não apenas a neutralização parcial do meio ácido, mas também a progressiva formação de sais como a melanterita. Esse comportamento corrobora a interpretação de que o tempo de ozonização promove, simultaneamente, a conversão dos reagentes e a evolução química do meio reacional.

A elevação progressiva do pH final, observada ao longo do tempo de ozonização que compreende os valores de 0,72 após 0,5 h para 2,84 ao final de 2,0 h, reflete transformações químicas que ocorrem no sistema reacional. Esse comportamento é coerente com a conversão da pirita e a oxidação do ferro metálico, ambas liberando íons  $\text{Fe}^{2+}$  e promovendo o consumo gradual do ácido sulfúrico em meio ácido ozonizado. A formação de sais como a melanterita, que ocorre por cristalização a partir de soluções supersaturadas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , também está associada à neutralização parcial da acidez, deslocando o equilíbrio ácido-base da solução.

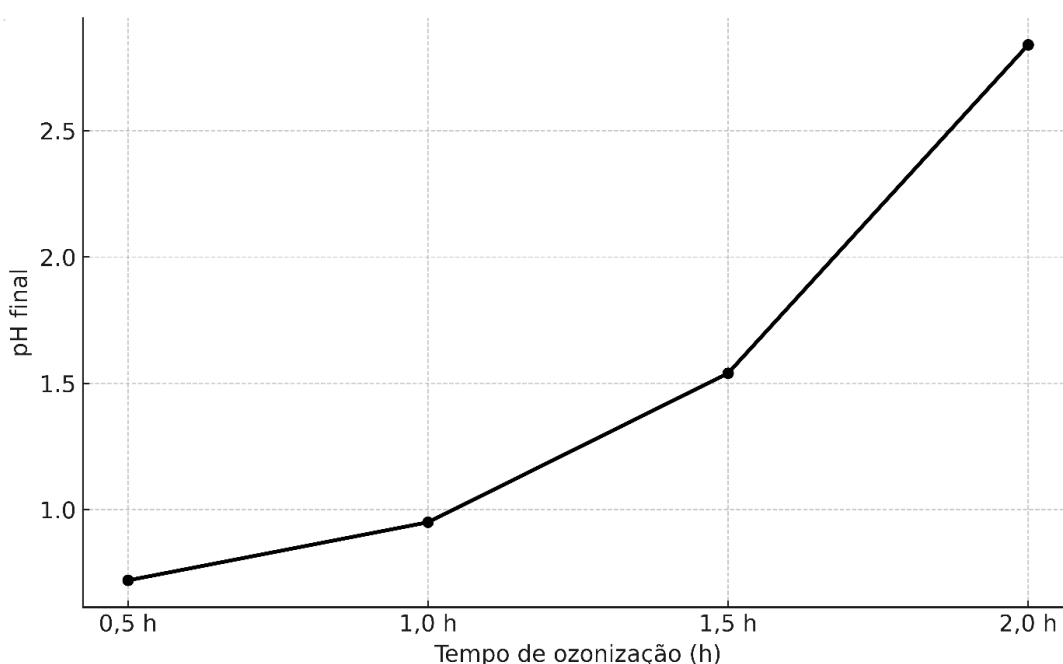


Figura 23 - Evolução do pH final da solução com relação ao tempo de ozonização.  
Fonte: Autor.

A tendência de aumento do pH acompanha a evolução do rendimento e da massa de produto cristalino, sem que se observe comprometimento da estabilidade do  $\text{Fe}^{2+}$  no intervalo analisado. Segundo Greenwood e Earnshaw (1997), o ferro divalente permanece solúvel até cerca de pH 3, compatível com os valores registrados neste estudo. Ainda assim, o patamar de pH próximo a 2,84 ao final de 2,0 h sugere a aproximação de um limite operacional, além do qual podem ocorrer perdas por oxidação para  $\text{Fe}^{3+}$  e precipitação de hidróxidos, o que será discutido em conjunto com os dados mineralógicos.

Estudos como o de Rodríguez-Rodríguez et al. (2018) relatam que o ozônio é altamente eficaz na decomposição da pirita em meio ácido, promovendo a liberação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , além de consumir  $\text{H}^+$  ao longo da reação. Esse comportamento reforça o potencial do  $\text{O}_3$  como agente oxidante direto na solubilização de compostos sulfurados, com implicações importantes para processos de tratamento ou aproveitamento químico desses materiais. De forma semelhante, Hwang et al. (1987) demonstraram que o tempo de exposição ao ozônio tem papel determinante na cinética de oxidação da pirita, favorecendo a dissolução dos componentes ativos. Os resultados obtidos neste trabalho estão alinhados com essas observações e ainda ampliam o escopo ao demonstrar que o uso combinado de ferro metálico e desgaste controlado de aço inox permite ajustar a disponibilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  e direcionar a formação seletiva de sulfato ferroso heptaidratado. A correlação entre pH, rendimento e massa de produto é, assim, consequência do avanço das reações redox e da conversão dos reagentes, e não um efeito direto da elevação do pH em si.

A produção de sulfato ferroso a partir da fração residual piritosa, com rendimento elevado e formação seletiva da melanterita, evidencia não apenas o sucesso da rota experimental, mas também seu potencial como alternativa técnica ao uso de insumos sintéticos. Ao reaproveitar um subproduto da mineração, o processo se insere em uma lógica compatível com os princípios da economia circular, contribuindo para a valorização de resíduos e a mitigação de passivos ambientais associados à pirita.

### 5.2.3 Caracterização do produto obtido após 2 horas de ozonização

A análise dos produtos sólidos obtidos após 2 horas de ozonização revelou a formação de um composto majoritariamente cristalino, associado ao elevado rendimento observado nesta condição. O cenário reacional, caracterizado por excesso de ozônio, meio ácido e presença simultânea de ferro metálico, desgaste de aço inox e fração piritosa, favoreceu a liberação coordenada de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução, criando condições propícias à nucleação e cristalização de sais hidratados de ferro.

A intensidade da resposta do sistema reacional após 2,0 h, refletida no aumento expressivo da massa de produto e na estabilização do pH próximo de 2,8, sugere que este tempo de exposição configura uma janela operacional favorável à formação da melanterita. Os dados experimentais indicam que, além da conversão parcial da pirita, o ferro metálico e o desgaste das esferas atuaram como fontes complementares de  $\text{Fe}^{2+}$ , promovendo elevada saturação iônica e viabilizando a formação seletiva do sulfato ferroso heptaidratado.

Sob esse contexto, procede-se à caracterização cristalográfica (Figura 25), espectroscópica e térmica do produto obtido, buscando confirmar a composição, o estado de oxidação do ferro e a estabilidade térmica da fase formada.

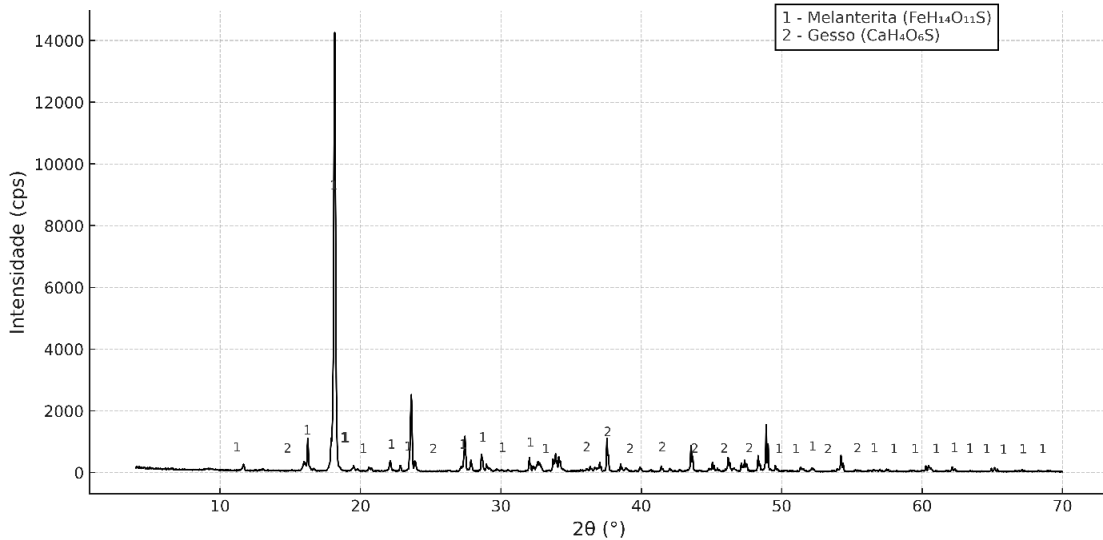


Figura 24 - Difração de raios X (DRX) da amostra do produto cristalizado.

Fonte: Autor.

A espectroscopia Mössbauer da mesma amostra (Figura 26) revelou um único dubleto, com deslocamento isomérico de 1,26 mm/s e desdobramento quadrupolar de 3,22 mm/s, característico de ferro no estado  $\text{Fe}^{2+}$  hidratado. A ausência de sinais atribuíveis a  $\text{Fe}^{3+}$  ou ferro metálico indica que, ao final da ozonização, o ferro disponível foi convertido integralmente à forma ferrosa e incorporado em estrutura cristalina. Os parâmetros obtidos são consistentes com os descritos na literatura para sulfato ferroso hidratado, reforçando a interpretação mineralógica fornecida pela difração de raios X.

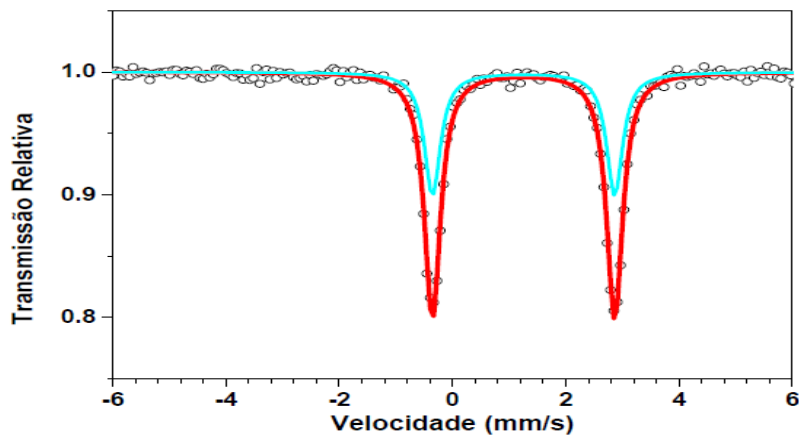


Figura 25 - Espectroscopia Mössbauer da amostra do produto cristalizado.

Fonte: Autor.

Os parâmetros Mössbauer observados neste estudo estão em consonância com os valores reportados por Ferrow e Sjöberg (2005), que analisaram a conversão da pirita em sulfato ferroso, registrando deslocamentos isoméricos entre 1,24 e 1,28 mm/s e desdobramentos quadrupolares na faixa de 3,1 a 3,3 mm/s. Valores similares também foram identificados por Alenkina et al. (2024) na caracterização de compostos farmacêuticos à base de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (szomolnokita) e  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (rozenita), demonstrando a aplicabilidade da espectroscopia Mössbauer na identificação de diferentes formas hidratadas de sulfato ferroso. A concordância dos parâmetros obtidos neste trabalho com os reportados na literatura reforça a identificação da melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como principal fase cristalina formada, em conformidade com os dados de difração de raios X.

A análise térmica (DSC/TG) (Figura 27) revelou um perfil típico de sais hidratados de ferro, com múltiplas etapas de perda de massa e eventos endotérmicos bem definidos. A primeira etapa, em torno de 100 °C, está associada à desidratação superficial, seguida por desidratações estruturais e decomposição do sal entre 200 e 300 °C. Esse comportamento é compatível com a melanterita e foi idêntico ao observado no padrão de sulfato ferroso comercial utilizado para comparação. Os dados térmicos, portanto, reforçam não apenas a formação da fase hidratada como também a estabilidade dessa forma sob as condições experimentais de síntese.

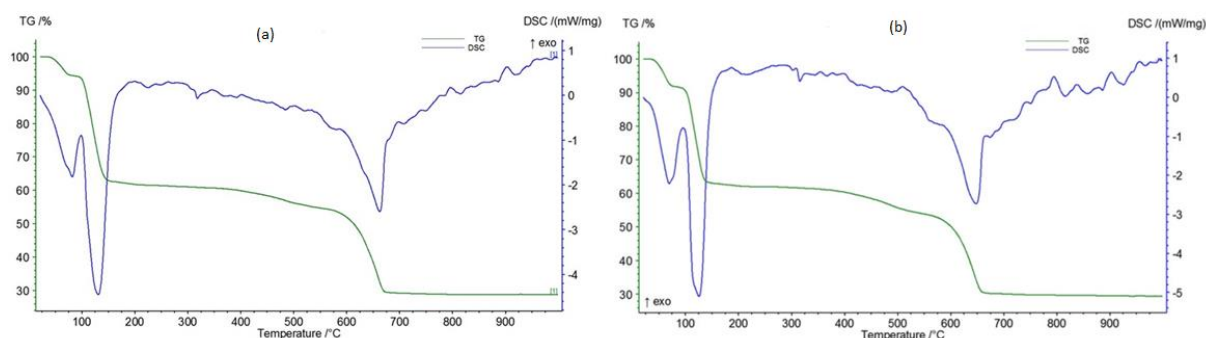


Figura 26 - Resultados de DSC e TG das amostras de sulfato ferroso comercial (a) e sulfato obtido da ozonização da pirita (b).

Fonte: Autor.

Adicionalmente, a análise morfológica por imagem (Figura 28) revelou notável similaridade entre os cristais obtidos experimentalmente e aqueles presentes no padrão comercial de sulfato ferroso. A estrutura acicular bem desenvolvida, combinada com a coloração verde-pálida predominante, constitui forte indicativo da formação de melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Essa correspondência morfológica, ainda que de caráter qualitativo, reforça os resultados obtidos por difração de raios X e análise térmica, conferindo maior robustez à identificação do produto sintetizado. A diferença de tonalidade observada entre o material

obtido e o padrão comercial pode ser atribuída à presença de impurezas metálicas e silicatadas oriundas da fração residual rica em pirita, não presentes no produto industrial de referência.



Figura 27 - Imagens comparativas entre produto comercial (a) e produto experimental (b).  
Fonte: Autor.

A convergência dos dados de DRX, espectroscopia Mössbauer, análise térmica e morfologia cristalina confirma a formação de melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como produto principal da rota de ozonização aplicada à fração rica em pirita. As características observadas coincidem com o padrão comercial utilizado como referência, tanto em estrutura quanto em estabilidade térmica e aspecto visual. Uma vez validada a síntese do composto de interesse, torna-se oportuno avaliar as transformações físico-químicas ocorridas no sistema, especialmente quanto à conversão dos constituintes da matéria-prima original. A seção seguinte apresenta uma análise comparativa da composição química e mineralógica antes e após a ozonização, com o intuito de esclarecer a extensão da reação e o destino dos elementos remanescentes.

### 5.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA ANTES E APÓS A OZONIZAÇÃO

Nesta subseção, são apresentados os resultados obtidos por Fluorescência de Raios X (FRX) e Difractometria de Raios X (DRX) para o sólido não reagido após duas horas de tratamento ozonizado. A comparação entre os dados permite avaliar a eficiência da reação, identificar as fases consumidas ou preservadas e discutir a origem de novos produtos formados durante o processo experimental.

A Tabela 8 apresenta os teores dos principais elementos detectados por FRX. Observa-se uma discreta redução no teor de ferro (de 40,0% para 38,7%), coerente com sua mobilização parcial para a solução ou sua redistribuição em fases secundárias. O enxofre apresentou

aumento percentual (de 28,1% para 32,0%), o que sugere a permanência de compostos sulfurados na fase sólida ou sua recristalização sob nova morfologia.

Tabela 8 – Composição elementar da fração sólida antes e após ozonização, obtida por FRX.

Elemento	Antes da ozonização (%)	Após 2 h de ozonização (%)
Fe	40,0	38,7
S	28,1	32,0
Si	16,6	18,6
Al	6,8	7,0
Ca	2,7	1,7
K	2,0	2,2
Ti	0,7	1,2
Mn	0,0	0,2
Cr	0,0	0,2
Sr	0,0	0,1

Fonte: Autor.

Além disso, o teor de silício aumentou de 16,6% para 18,6%, evidenciando a concentração relativa de constituintes inertes como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), frente à remoção parcial de outras fases. O leve acréscimo no teor de alumínio pode estar associado à formação de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), enquanto a redução do cálcio (de 2,7% para 1,7%) indica provável dissolução parcial de gesso, embora essa fase ainda tenha sido detectada na análise mineralógica posterior.

A elevação da proporção relativa de sílica após o tratamento pode ser interpretada como efeito da remoção seletiva de fases reativas, o que acentua a presença das fases estáveis. Em outras palavras, o processo de ozonização promove uma reorganização da matriz mineralógica, em que os constituintes cristalinos mais resistentes, como o quartzo (PDF 01-085-0794), se tornam proporcionalmente mais evidentes em relação às fases parcialmente solubilizadas.

O difratograma obtido após duas horas de ozonização (Figura 29) confirma a permanência de fases originais, como piritita ( $\text{FeS}_2$ , PDF 01-089-1492), gesso ( $\text{CaH}_4\text{O}_6\text{S}$ , PDF 00-033-0311), caulinita ( $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$ , PDF 01-078-2110) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ , PDF 01-085-0794), além da formação de novas fases, como gibbsita (PDF 00-033-0018), dióxido de titânio –  $\text{TiO}_2$

(PDF 01-075-2552) e uma fase complexa contendo cálcio, ferro e titânio ( $\text{CaFe}_3\text{O}_{12}\text{Ti}_4$ , PDF 04-012-6012). A formação destas últimas é compatível com a dissolução parcial da caulinita e a posterior reprecipitação do alumínio, bem como com a introdução de titânio e ferro metálico por abrasão das esferas de aço inoxidável utilizadas no processo.

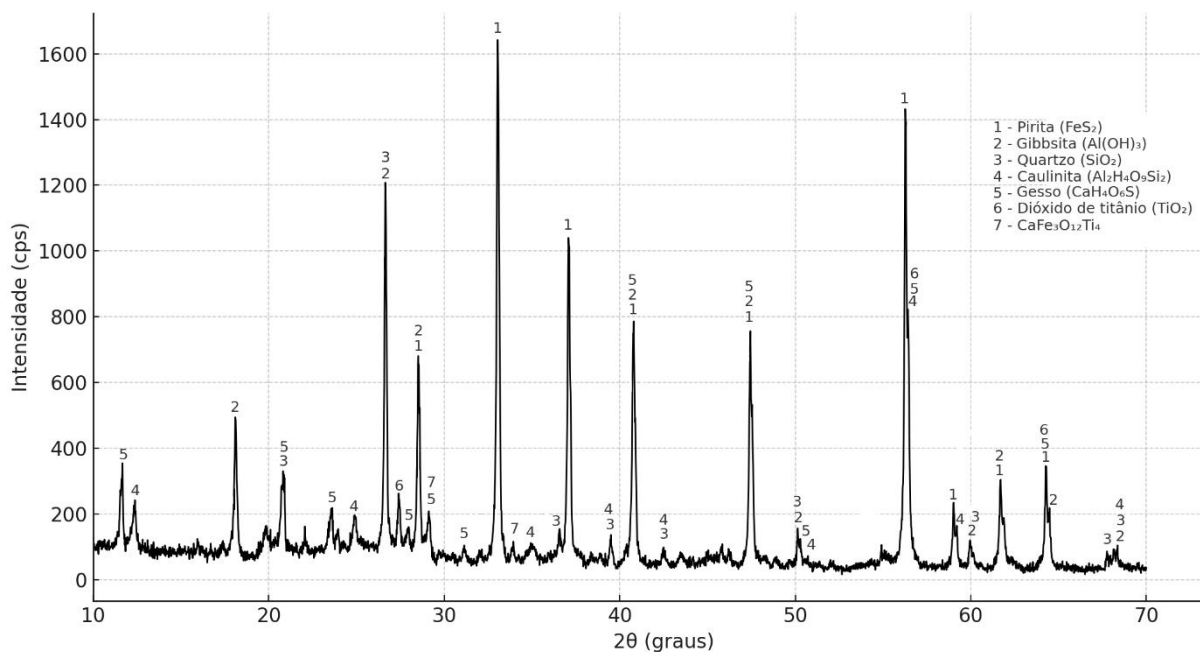


Figura 28 – Difratograma de raios X da amostra não reagida após 2 h de ozonização.  
Fonte: Autor.

A análise integrada dos dados mostra que, mesmo após duas horas de ozonização, a pirita não foi completamente consumida. Ela coexiste com fases estáveis de silício e alumínio, além de produtos secundários gerados em meio ácido e por interação com superfícies metálicas. A persistência do gesso e o surgimento de fases contendo titânio e cálcio reforçam a complexidade das transformações ocorridas no sistema heterogêneo sob ação do ozônio.

Os resultados obtidos na caracterização da fração sólida não reagida são consistentes com os achados de Hwang et al. (1987), que estudaram a cinética de ozonização da pirita em suspensão aquosa. Nesse trabalho, mesmo após longos tempos de reação, parte da pirita permaneceu inalterada, coexistindo com produtos de oxidação como sulfato e ferro dissolvido. Esse padrão é compatível com a presença simultânea de minerais como quartzo, gesso e gibbsita na amostra estudada. A comparação reforça a interpretação de que a conversão da pirita em sistemas heterogêneos é limitada por barreiras de difusão e processos de passivação superficial, mesmo sob ação de um agente oxidante potente como o ozônio.

A estratégia experimental adotada nesta etapa, envolvendo a reação do ferro metálico com ácido sulfúrico para produção de sulfato ferroso, encontra respaldo em estudos anteriores,

como o de Cardoso (2012), que obteve cristais de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a partir da redução de hematita com ferro metálico em meio ácido. Embora o presente trabalho utilize também a ozonização como etapa de oxidação seletiva do enxofre, a presença de ferro metálico na suspensão ácida atua de forma análoga àquela descrita por Cardoso, favorecendo a formação de sulfato ferroso em meio controlado.

## 6 - CONCLUSÕES

Esta tese teve por objetivo desenvolver uma rota alternativa para a produção de sulfato ferroso a partir de frações residuais piritosas, utilizando ozônio como agente oxidante em meio ácido. A proposta se fundamentou na busca por um processo tecnicamente eficaz, ambientalmente sustentável e economicamente viável, capaz de transformar um passivo ambiental em insumo industrial com valor agregado. Os resultados alcançados demonstram que os objetivos estabelecidos foram integralmente atendidos.

A substituição da abordagem convencional, inicialmente testada em reator com agitação simples, por uma metodologia combinando ozonização e moagem de alta energia, permitiu a superação das limitações cinéticas e da passivação superficial das partículas. Essa inovação resultou na obtenção seletiva de melanterita como principal produto cristalizado, validando o objetivo de produzir sulfato ferroso em condições brandas de temperatura e tempo reacional.

A caracterização físico-química do processo e dos produtos obtidos, incluindo análises de DRX, TG/DSC, espectroscopia Mössbauer e titulação redox, contribuiu para o aprofundamento do conhecimento sobre os mecanismos envolvidos na oxidação da pirita pelo ozônio. A determinação da cinética de depleção do oxidante e a avaliação da influência de parâmetros operacionais (tempo, pH, granulometria, tipo de esfera) atenderam aos objetivos específicos voltados à compreensão e otimização do processo.

A tese também contemplou, conforme previsto, a etapa de cristalização e purificação do produto, com sucesso na obtenção de sulfato ferroso sólido. A proposta de conversão futura em sais duplos, como o sulfato de amônio ferroso, foi mencionada e se mostra promissora, alinhando-se à meta de inserção do composto em cadeias produtivas sustentáveis.

Destaca-se, ainda, a utilização do próprio vaso do moinho como reator, estratégia inovadora que contribui para a compacidade e a economia do sistema experimental. Entre os desdobramentos que podem ser explorados em estudos futuros, incluem-se a avaliação da estabilidade do produto cristalizado, a adaptação da rota a outras matrizes minerais sulfuradas e a integração do processo com reagentes de origem renovável.

Dessa forma, os resultados da pesquisa respondem com coerência aos objetivos traçados e reforçam a viabilidade da rota desenvolvida como solução técnica e ambiental para o aproveitamento de resíduos piritosos. Trata-se de uma contribuição relevante à Ciência e Engenharia de Materiais, com potencial de aplicação em escala ampliada e com impactos positivos sobre a sustentabilidade da cadeia minerometalúrgica.

## 7 - ESTUDOS FUTUROS

A presente pesquisa consolidou uma rota tecnicamente viável para a síntese de sulfato ferroso a partir da ozonização de frações residuais piritosas em meio ácido, com notável seletividade na formação de melanterita e potencial de aplicação em contextos industriais. No entanto, os resultados também revelaram desafios e novas frentes de investigação que podem ser exploradas em estudos subsequentes.

Em primeiro plano, destaca-se a necessidade de estudos sistemáticos sobre a estabilidade do produto obtido em diferentes condições de armazenamento, com atenção especial à higroscopicidade e às eventuais transformações para formas menos hidratadas ou amorfas. Avaliações complementares que envolvam ensaios de durabilidade, solubilidade e desempenho agrônômico do sulfato ferroso sintetizado poderão subsidiar sua inserção efetiva nas cadeias produtivas, sobretudo na agricultura e no tratamento de efluentes.

Além disso, propõe-se o desenvolvimento de estratégias para a conversão do sulfato ferroso produzido em sais mais complexos, como o sulfato de amônio ferroso, cujo valor agregado e aplicação como fertilizante multifuncional ampliariam o escopo de uso do material. Também merece aprofundamento a possibilidade de integração da rota proposta com fontes alternativas de reagentes auxiliares, como ácidos orgânicos provenientes de biomassa residual, alinhando o processo às diretrizes da química verde.

Outra vertente relevante, consiste em avaliar a aplicabilidade do método a outras fontes piritosas, com diferentes graus de complexidade mineralógica, como escamas de flotação ou cinzas de combustão de carvão. A comparação da cinética de oxidação nessas matrizes pode revelar limitações ou vantagens adicionais do sistema ozônio + moagem reacional.

Por fim, recomenda-se a ampliação da escala experimental por meio de estudos de engenharia de processo e otimização reacional, buscando viabilizar a aplicação piloto da metodologia. A integração com sistemas contínuos de geração e aplicação de ozônio, bem como a recuperação do gás excedente, constituem etapas importantes rumo à implementação industrial da tecnologia proposta.

## 8 - REFERÊNCIAS

ALAZAIZA, Motasem Y. D.; ALBAHNASAWI, Ahmed; COPTY, Nadim K.; et al. *An overview of chemical oxidation-based remediation technologies for non-aqueous phase liquids removal from soil*. Global NEST Journal, v. 24, n. 1, p. 74-86, 2022. DOI: 10.30955/gnj.003909. Disponível em: [https://journal.gnest.org/sites/default/files/Submissions/gnest\\_03909/gnest\\_03909\\_published.pdf](https://journal.gnest.org/sites/default/files/Submissions/gnest_03909/gnest_03909_published.pdf). Acesso em: 10 jun. 2025.

ALENKINA, Irina V.; CHUKIN, Andrey V.; LEITUS, Gregory; DENISOVA, Olga V.; GRACHEVA, Maria; FELNER, Israel; KUZMANN, Ernő; HOMONNAY, Zoltán; OSHTRAKH, Michael I. Analysis of the iron states in iron-containing pharmaceutical products using Mössbauer spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 237, art. 115745, 2024. DOI: 10.1016/j.jpba.2023.115745.

AMARAL FILHO, Juarez Ramos do; WEILER, Jéssica; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. *Processamento de rejeitos de carvão e redução do impacto ambiental*. AUGMDOMUS, La Plata, v. 6, p. 80–94, 2014. Disponível em: <https://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/43343>. Acesso em: 5 jun. 2025. ISSN 1852-2181.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press, 1998.

ANGIOLETTO, Elcio; GOMES, Thauan; MAGNUS, Eduardo Scheffer; NONI JÚNIOR, Agenor de; ANGIOLETTO, Elídio. Desulfurization of coal pyrite tailings with ozone. *Journal of Environmental Analysis and Progress*, v. 9, n. 3, p. 188–195, 2024. DOI: 10.24221/jeap.9.3.2024.6078.188-195.

ANGIOLETTO, Elídio. *Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração*. Criciúma: Editora Unesc, 2016.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Formulário Nacional da Farmacopeia Brasileira*. 2. ed., rev. Brasília: ANVISA, 2011.

BARROS, Gustavo. *Política industrial e uso do carvão mineral nacional no Brasil (1930–1960)*. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2012. (Texto para discussão nº 007). Disponível em: <https://www2.ufjf.br/poseconomia/files/2012/09/TD-007-2012-Gustavo-Barros1.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2025

BATAKLIEV, Todor; GEORGIEV, Vladimir; ANACHKOV, Metody; RAKOVSKY, Slavcho; ZAIKOV, Gennadi E. The reaction of ozone on the surface of solids. *Open Journal of Physical Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 60–70, 2015. Disponível em: [https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4427716/?utm\\_source=chatgpt.com](https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4427716/?utm_source=chatgpt.com). Acesso em: 10 jun. 2025.

BERTA, Martina; DETHLEFSEN, Frank; EBERT, Markus; GUNDSKE, Katja; DAHMKE, Andreas. *Surface passivation model explains pyrite oxidation kinetics in column experiments*

with up to 11 bars  $pO_2$ . *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 16, p. 1175, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5985-7>.

BIELLA, Amanda Casmiercheki. *Ensaio cinético com cinzas de termoelétrica para redução da DAM*. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Centro Universitário SATC, Criciúma, 2020. Disponível em: <https://repositorio.satc.edu.br/bitstream/satc/517/2/Amanda%20Casmierchcki%20Biella.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2025.

BOUFFARD, Sylvie C.; RIVERA-VASQUEZ, B. F.; DIXON, David G. *Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media*. *Hydrometallurgy*, v. 84, n. 3–4, p. 225–238, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.008>.

BRASIL. Ministério da Economia. Secretaria de Comércio Exterior. Sistema ComexStat. Disponível em: <https://comexstat.mdic.gov.br>. Acesso em: 14 maio 2025.

BUENO, Dreyce Kisholli. *Teores de elementos-traço em solos construídos pós-mineração de carvão no Sul de Santa Catarina*. 2017. 65 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 12 jul. 2017. Disponível em: [https://www.udesc.br/arquivos/cav/id\\_cpmenu/1477/Tese\\_Dreyce\\_corre\\_o\\_final\\_15694157461053\\_1477.pdf](https://www.udesc.br/arquivos/cav/id_cpmenu/1477/Tese_Dreyce_corre_o_final_15694157461053_1477.pdf). Acesso em: 8 jun. 2025.

CAMPOS, Mari Lucia; ALMEIDA, Jaime Antonio de; SILVEIRA, Cristian Berto da; GATIBONI, Luciano Colpo; ALBUQUERQUE, Jackson Adriano; MAFRA, Álvaro Luiz; MIQUELLUTI, David José; KLAUBERG FILHO, Osmar; SANTOS, Julio Cesar Pires. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, Lages, v. 9, n. 2, p. 198–205, 2010. Disponível em: <https://periodicos.udesc.br/index.php/agroveterinaria/article/view/5301>. Acesso em: 10 jun. 2025.

CAPRARO, Ana Paula Brandão; MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias de; CALVO, Analiet; PIERALISI, Ricardo. Concretos contaminados por pirita: corrosão e formação de película passivadora do aço. In: *Congresso Brasileiro de Patologia das Construções (CBPAT 2020)*, 2020. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/358044980>. Acesso em: 20 abr. 2025.

CARDOSO, Kelly Araldi. *Produção de sulfato ferroso a partir do resíduo proveniente da mineração de ferro*. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100995>. Acesso em: 20 abr. 2025.

CARISSIMI, Elvis; GOMES, Cleber. Reaproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 22., 2007, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/326816502>. Acesso em: 18 abr. 2025.

CARRILLO-PEDROZA, F. R.; SORIA-AGUILAR, M.; VILLASANA MARTÍNEZ, O.; PECINA TREVIÑO, E. T.; DÁVALOS SÁNCHEZ, A. *Process development for the removal of pyritic sulphur from a coal by ozone*. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, v. 3, n. 2, p. 155–162, 2010. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2010.035375>.

CHIRITA, P. *Pyrite oxidation by hydrogen peroxide in phosphoric acid solutions*. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, v. 4, n. 3, p. 203–209, 2004. Disponível em: <https://www.911metallurgist.com/wp-content/uploads/2015/12/Pyrite-oxidation-by-hydrogen-peroxide-in-phosphoric-acid-solutions.pdf>. Acesso em: 17 maio 2025.

CHENG, K. Y.; ACUÑA, C. C. R.; BOXALL, N. J.; et al. *Effect of Initial Cell Concentration on Bio-Oxidation of Pyrite before Gold Cyanidation*. *Minerals*, v. 11, n. 8, p. 834, 2021. DOI: 10.3390/min11080834. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min11080834>. Acesso em: 10 jun. 2025.

CIECESC – Câmara de Integração Estadual para a Mineração em Santa Catarina. Relatório técnico de produção de carvão mineral em Santa Catarina – 2021. Criciúma: SIECESC, 2021.

CONCENÇO, Lucas Silveira; FURMANSKI, Luana Milak; MULLER, Gabriel Tavares; SILVA, Carla Cristina; PETERSON, Michael. Obtenção de sulfato ferroso heptaidratado a partir da carepa de laminação de aço. In: SEMANA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA UNESC, 6., 2015, Criciúma. *Anais...* Criciúma: UNESC, 2015. Disponível em: <https://periodicos.unesc.net/cienciaetecnologia/article/viewFile/5414/4808>. Acesso em: 20 abr. 2025.

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

CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE. Entry 9002313 – Pyrite (FeS<sub>2</sub>). COD database, 2009. Disponível em: <https://www.crystallography.net/cod/9002313.html>. Acesso em: 20 abr. 2025.

DAVIDSON, Robert James; ORTIZ, Antonio Gonzales; TEIXEIRA, João Marcos. Impactos ambientais da mineração de carvão e a geração de drenagem ácida. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 26, n. 2, p. 123–130, 1996.

DE BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich; VIGÂNICO, Eunice Maria; SILVA, Rodrigo de Almeida; HECK, Nestor Cezar; SCHNEIDER, Ivo André Homrich; MENEZES, Jean Carlo Salomé dos Santos. *Production of Ferrous Sulfate From Steelmaking Mill Scale*. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 5, n. 4, p. 353–359, 2014. Disponível em: <https://scispace.com/pdf/production-of-ferrous-sulfate-from-steelmaking-mill-scale-3lxs7rx4m5.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2025.

EITRHEIM, E. S.; MAY, D.; FORBES, T. Z.; NELSON, A. W. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric and ferrous ions. *Hydrometallurgy*, v. 94, p. 87–97, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.018>

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. *Beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutriação aquosa*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 3., 2011, Gramado. Anais [...]. [s.l.: s.n.], 2011.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Ferrous sulfate supply chain profile*. Washington, DC, 2023. Disponível em: [https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-03/Ferrous%20Sulfate%20Supply%20Chain%20Profile\\_0.pdf](https://www.epa.gov/system/files/documents/2023-03/Ferrous%20Sulfate%20Supply%20Chain%20Profile_0.pdf). Acesso em: 7 jun. 2025.

FARACO, Maria Natália da Silva; SIMÃO, Lucas; ACORDI, Juliana; OLIVO, Eduarda Fraga; ZACCARON, Alexandre; MONTEDO, Odair Roberto Klein; RIBEIRO, Manuel Joaquim; BERGMANN, Carlos Pedro; RAUPP-PEREIRA, Fabiano. An overview of the coal circularity in Brazil: A new sustainable approach based on sampling method, characterization, and waste valorization. *Resources Policy*, v. 102, 2025. DOI: 10.1016/j.resourpol.2025.105496.

FERREIRA, Leticia Patrício; MÜLLER, Thuani Gesser; CARGNIN, Maykon G.; OLIVEIRA, Camila Machado de; PETERSON, Michael. Valorization of waste from coal mining pyrite beneficiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 105759, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105759.

FERROW, Erik Anders; SJÖBERG, Bengt Anders. Oxidation of pyrite grains: a Mössbauer spectroscopy and mineral magnetism study. *Hyperfine Interactions*, v. 163, n. 1–4, p. 95–108, 2005. DOI: 10.1007/s10751-005-9199-8.

FIGUEIRA, Fernando Pereira; LUZ, Antônio Benedito; ALMEIDA, Sérgio Luiz. Remoção de enxofre de rejeitos da mineração de carvão. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 9., 2010, Salvador. *Anais...* Salvador: ABM, 2010.

FRANCISCO Jr., W. E.; BEVILAQUA, D.; GARCIA Jr., O. Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) e molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ). *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1095–1099, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000500008

FRANKEL, Gerald S.; VIENNA, John D.; LIAN, Jie; SCULLY, John R.; GIN, Stéphane; RYAN, Joseph V.; WANG, Jianwei; KIM, Seong H.; WINDL, Wolfgang; DU, Jincheng. *A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals*. *npj Materials Degradation*, v. 2, art. 15, 2018. DOI: 10.1038/s41529-018-0037-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0037-2>. Acesso em: 8 jun. 2025.

FRASSON, Bruna Juvêncio. *Efeito da natureza do ferro no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas de cimentos álcali-ativados à base de resíduos de mineração de carvão*. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/249980/PECV1313-T.pdf>

FURMANSKI, Luana Milak; BENEDET, Karoline Mayara; MACHADO, Carolina Milcharek; ARNT, Ana Beatriz Cechinel; ROCHA, Márcio Roberto da; PETERSON, Michael. Produção de sulfato ferroso monohidratado a partir de carepa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, São Paulo. Anais [...]. São Paulo: Blucher, 2015. v. 1, n. 3, p. 147–152. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-399-34012-261332. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/produo-de-sulfato-ferroso-mono-hidratado-a-partir-de-carepa-19625>. Acesso em: 20 abr. 2025.

FURMANSKI, Luan Michel. *Estudo da utilização de carepa de laminação de aço em processo de obtenção de sulfato ferroso*. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma. Disponível em: *Repositório Institucional da UNESC*. Acesso em: 7 jun. 2025.

GOMES, Thauan; ROSA, Rafael da; CARGNIN, Maykon; QUADRI, Marinho Bastos; PETERSON, Michael; OLIVEIRA, Camila Machado de; RABELO, Nikelli da Rosa; ANGIOLETTO, Elídio. Pyrite roasting in modified fluidized bed: experimental and modeling analysis. *Chemical Engineering Science*, v. 261, p. 117977, 2022. DOI: 10.1016/j.ces.2022.117977.

GOMES, T.; ANGIOLETTO, E.; QUADRI, M. B.; CARGNIN, M.; SOUZA, H. M. D. Acceleration of acid mine drainage generation with ozone and hydrogen peroxide: Kinetic leach column test and oxidant propagation modeling. *Minerals Engineering*, v. 175, art. 107282, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107282>.

GOMES, Thauan; Oxidação química in situ do rejeito de mineração de carvão para mitigação da drenagem ácida de mina. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/219207>. Acesso em: 20 abr. 2025.

GOULARTI FILHO, Alcides; MORAES, Fabio Farias de. *Formação, expansão e desmonte parcial do complexo carbonífero catarinense*. *História & Perspectivas*, v. 1, n. 40, p. 251–267, jan.–jun. 2009. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/historiaperspectivas/article/view/19214>. Acesso em: 8 jun. 2025.

GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. *Chemistry of the Elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

GUI, Qihao; HU, Yuting; WANG, Shixing; ZHANG, Libo. *Mechanism of synergistic pretreatment with ultrasound and ozone to oxidize sulfide coatings on the surface of gold ores*. *Applied Surface Science*, v. 567, art. 151726, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151726. Acesso em: 8 jun. 2025.

HEIM, C.; GLAS, K. *Ozone II: Characterization of In Situ Ozone Generation Using Diamond Electrodes*. *BrewingScience*, v. 64, n. 5, p. 83–88, out. 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/285788856\\_Ozone\\_II\\_Characterization\\_of\\_in\\_situ\\_ozone\\_generation\\_using\\_diamond\\_electrodes](https://www.researchgate.net/publication/285788856_Ozone_II_Characterization_of_in_situ_ozone_generation_using_diamond_electrodes). Acesso em: 10 jun. 2025.

HOVE, Mfandaizda; VAN HILLE, Robert P.; LEWIS, Alison E. *Iron solids formed from oxidation-precipitation of ferrous sulfate solutions*. *AIChE Journal*, v. 53, n. 10, p. 2569–2577, 2007. DOI: 10.1002/aic.11264. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.11264>. Acesso em: 8 jun. 2025.

HWANG, Charles C.; STREETER, Robert C.; YOUNG, Ronald K.; SHAH, Yatish T. *Kinetics of the ozonation of pyrite in aqueous suspension*. *Fuel*, Volume 66, Issue 11, 1987, Pages 1574–1578. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90022-6)

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Electricity Market Report 2023*. Paris: IEA, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-2023>. Acesso em: 16 maio 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *CO<sub>2</sub> Emissions in 2021*. Paris: IEA, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2021>. Acesso em: 16 maio 2025.

IRIGON, Paula Irigon de. *Reaproveitamento da cinza pesada de termelétrica a carvão mineral para obtenção de sílica gel*. 2021. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/237449>. Acesso em: 20 abr. 2025.

KEHRMANN, Alexander. *Method of producing ferrous sulfate heptahydrate*. U.S. Patent n. 7,097,816, 29 ago. 2006. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7097816B2/en>. Acesso em: 18 abr. 2025.

KIRCHHERR, Julian; REIKE, Denise; HEKKERT, Marko. Conceptualizing the circular economy: an analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 127, p. 221–232, 2017. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.09.005.

KOLLÍAS, Konstantinos; MYLONA, Eleni; ADAM, Konstantinos; PAPASSIOPI, Nektaria; XENIDIS, Antonios. *Suppression of Pyrite Oxidation by Surface Silica Coating*. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, v. 2, p. 37–43, jul. 2014. DOI: 10.4236/gep.2014.24006. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/gep.2014.24006>. Acesso em: 8 jun. 2025.

KOPPE, Jair Carlos; COSTA, João Felipe Coimbra Leite. A lavra de carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. In: SOARES, Paulo Sérgio Moreira; SANTOS, Maria Dionísia Costa; POSSA, Mário Valente (Orgs.). *Carvão brasileiro: tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 25–38. Disponível em: <https://repositorio.mcti.gov.br/handle/mctic/5449>. Acesso em: 20 abr. 2025.

LI, Qi; ZHU, Baolong; LI, Jing. *A comparative study on the micro-surface characteristics at black shale initial oxidation stage*. *Scientific Reports*, v. 10, art. 10406, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-67268-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67268-z>. Acesso em: 20 abr. 2025.

LI, J. et al. Removal of pyrite from coal by ozone in acidic media. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 8, p. 3981–3985, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef900253g>. Acesso em: 2 jun. 2025.

LI, X., Y. Cheng, H. Zhang et al. (2009). Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in sulfuric acid system. *Chemical Engineering Journal*, 153: 518–523. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(15\)30150-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(15)30150-X)

LIMA, Raphael Jonathas da Costa. *Delineando o cenário da privatização da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN): uma perspectiva de interpretação do processo a partir da mobilização dos agentes políticos locais*. Revista Perfis Econômicos, n. 2, p. 87–127, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/327617929>. Acesso em: 20 abr. 2025.

LONG, H.; DIXON, D. G. *Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study*. Hydrometallurgy, v. 73, n. 3–4, p. 335–349, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.010>

LV, Xin; ZHAO, Hongbo; ZHANG, Yisheng; YAN, Zhen; ZHAO, Yujie; ZHENG, Hong; LIU, Wei; XIE, Jun; QIU, Guanzhou. *Active destruction of pyrite passivation by ozone oxidation of a biotic leaching system*. Chemosphere, v. 277, p. 130335, 2021. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2021.130335](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130335)

MAGALHÃES, Fernanda de. *Avaliação do potencial de utilização da drenagem ácida de mina (DAM) como matéria-prima para produção de coagulante férrico*. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: [https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS\\_5d8b77615dce50263f5c548def32c265](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/URGS_5d8b77615dce50263f5c548def32c265). Acesso em: 7 jun. 2025.

MAJZLAN, Juraj; NAVROTSKY, Alexandra; MCCLESKEY, R. Blaine; ALPERS, Charles N. *Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopyrite, coquimbite, rhomboclase, and  $Fe_2(SO_4)_3(H_2O)_5$* . European Journal of Mineralogy, v. 18, n. 2, p. 175–186, mar. 2006. DOI: [10.1127/0935-1221/2006/0018-0175](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0175). Disponível em: <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0175>. Acesso em: 8 jun. 2025.

MENEZES, Jean Carlo Salomé dos Santos. *Produção de coagulantes férricos na mineração de carvão*. 2009. 120 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/18995>. Acesso em: 8 jun. 2025.

MULLER, T. G.; CARGNIN, M.; MAIA, L. T.; CECHINEL, M. A. P.; OLIVEIRA, C. M.; PETERSON, M. *Estudo cinético da decomposição do sulfato ferroso heptahidratado produzido a partir da carepa de laminação de aço*. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, 2018. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 5, p. 416–419. DOI: <https://doi.org/10.5151/cobeq2018-PT.0120>.

OKIBE, Naoko; JOHNSON, D. Barrie. *Biooxidation of pyrite by defined mixed cultures of moderately thermophilic acidophiles in pH-controlled bioreactors: significance of microbial interactions*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 87, n. 5, p. 574–583, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/bit.20138>.

OLIVEIRA, Camila Machado de. *Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares*. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/4377/5/Camila%20Machado%20de%20Oliveira.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2025.

OLIVEIRA, Camila Machado de. *Efeito do processamento da fração piritosa da mineração de carvão sobre as propriedades elétricas e ópticas*. 2020. 148 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/216348>. Acesso em: 8 jun. 2025.

ONU. Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Organização das Nações Unidas, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>. Acesso em: 9 jun. 2025.

PEREIRA, Eduardo; PORTELLA, Kleber Franke; BRAGANÇA, Mariana d'Orey G.; OCHILISKI, Lucas Maier; OLIVEIRA, Isabela Cristina de. *Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna*. *Revista Matéria*, v. 21, n. 2, p. 342–354, 2016. DOI: 10.1590/S1517-707620160002.0033. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/c7RTszTQcgqL9fbQxkk5DKQ/?format=pdf>. Acesso em: 20 abr. 2025.

PEREIRA, Fabiano Raupp; FARACO, Marcelo Neves de Souza; SIMÃO, Luciano; ACORDI, Janice; OLIVO, Emerson Fernandes; ZACCARON, Adriano; MONTEDO, Oscar Rubens Klegues; RIBEIRO, Mateus José; BERGMANN, Carlos Pedro. *Waste valorization of coal mining waste from a circular economy perspective: A Brazilian case study based on environmental and physicochemical features*. *Energy Policy*, v. 171, p. 113212, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301420722006869>. Acesso em: 20 abr. 2025.

PETERSON, Michael. *Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável*. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/91664>. Acesso em: 20 abr. 2025

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006. DOI: 10.1080/10643380500326564. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380500326564>. Acesso em: 20 abr. 2025.

PRAJAPATI, H. R.; TAVARE, N. S.; BHANDARI, V. M. Crystallisation of ferrous sulphate heptahydrate: experiments and modelling. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Hoboken: Wiley, v. 91, n. 1, p. 144–151, jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.20695>. Acesso em: 8 jun. 2025.

QIN, Gang; McGUIRE, Michael J.; BLUTE, Nicole K.; SEIDEL, Chad; FONG, Leighton. *Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate followed by coagulation and filtration: a pilot-scale study. Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 16, p. 6321–6327, 2005. DOI: [10.1021/es050486p](https://doi.org/10.1021/es050486p). Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es050486p>. Acesso em: 8 jun. 2025.

RICKARD, David T.; LUTHER, George W. 3rd. Microbial sulfate reduction in sediments. *Developments in Sedimentology* (vol. 64), Elsevier, Oxford, 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/287276279\\_Microbial\\_Sulfate\\_Reduction\\_in\\_Sediments](https://www.researchgate.net/publication/287276279_Microbial_Sulfate_Reduction_in_Sediments). Acesso em: 10 jun. 2025.

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, Carolina de Jesús; NAVA-ALONSO, F.; URIBE-SALAS, A. *Pyrite oxidation with ozone: stoichiometry and kinetics. Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 57, n. 3, p. 1-10, apr. 2018. DOI: [10.1080/00084433.2018.1460437](https://doi.org/10.1080/00084433.2018.1460437). Acesso em: 8 jun. 2025.

SALOMONS, Wim. *Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention. Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, n. 1–2, p. 5–23, jan. 1995. DOI: [10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E). Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E). Acesso em: 8 jun. 2025.

SHAIKH, A. H.; AKHTAR, A.; ALI, S. S. *Crystallisation kinetics and characterization of ferrous sulfate heptahydrate. Journal of Crystal Growth*, v. 374, p. 74–80, 2013. DOI: [10.1016/j.jcrysgr.2013.03.031](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.03.031). Disponível em: [https://www.academia.edu/11501424/Crystallisation\\_of\\_ferrous\\_sulphate\\_heptahydrate\\_Experiments\\_and\\_modelling](https://www.academia.edu/11501424/Crystallisation_of_ferrous_sulphate_heptahydrate_Experiments_and_modelling). Acesso em: 8 jun. 2025.

VIGÂNICO, Eunice Maria; SILVA, Rodrigo Almeida; MACHADO, Enio Luiz; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. *Produção hidrometalúrgica de sulfato ferroso a partir da pirita presente em rejeitos de carvão*. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA (ENTMME), 21., 2006, Ouro Preto. Anais [...]. Ouro Preto: UFOP/UFMG/CDTN, 2006. p. 373–380. Disponível em: [https://publicacoes.entmme.org/filebase/2009/2006%20-%20EUNICE%20M.%20VIG%C3%82NICO\\_RODRIGO%20A.%20SILVA\\_ENIO%20L.%20MACHADO\\_IVO%20ANDR%C3%89%20H.%20SCHNEIDER%20-%20PRODU%C3%87%C3%83O%20HIDROMETAL%C3%9ARGICA%20DE%20SULFATO%20FERROSO%20A%20PARTIR%20DA%20PIRITA%20PRESENTE%20EM%20REJEITOS%20DE%20CARV%C3%83O.PDF](https://publicacoes.entmme.org/filebase/2009/2006%20-%20EUNICE%20M.%20VIG%C3%82NICO_RODRIGO%20A.%20SILVA_ENIO%20L.%20MACHADO_IVO%20ANDR%C3%89%20H.%20SCHNEIDER%20-%20PRODU%C3%87%C3%83O%20HIDROMETAL%C3%9ARGICA%20DE%20SULFATO%20FERROSO%20A%20PARTIR%20DA%20PIRITA%20PRESENTE%20EM%20REJEITOS%20DE%20CARV%C3%83O.PDF). Acesso em: 20 abr. 2025

VIGÂNICO, E. M. Protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir de concentrado de pirita da mineração de carvão. 2014. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia) –

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2014.

VILLETTI, Pedro Ivo Chitolina. *Produção de coagulante férrico a partir da lixiviação de concentrado de pirita da mineração de carvão via cristalização/solubilização de sulfato ferroso: estudo comparativo entre rejeitos de duas jazidas*. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/174405>. Acesso em: 20 abr. 2025.

VOGEL, A. I. *Química analítica quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1981.

XIONG, Jun; ZHANG, Jie; CHEN, Wenzhen; YANG, ShaoPeng; WANG, Xiangke. A review on ultrasonic catalytic microbubbles ozonation processes: properties, hydroxyl radicals generation pathway and potential in application. *Catalysts*, Basel, v. 9, n. 1, art. 10, 2019. DOI: 10.3390/catal9010010. Acesso em: 8 jun. 2025.

YAO, Xiaojun; WANG, Jiannan; ZHU, Chen; TIAN, Mingzhong; ZHANG, Ling; ZHANG, Jiaqiang; ZHANG, Zongcai. The mechanism and kinetics of the transformation from marcasite to pyrite: in situ and ex situ experiments and geological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 175, art. 27, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00410-020-1658-1>. Acesso em: 10 jun. 2025.

WANG, Yun-Hai; CHEN, Qing-Yun. *Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation*. *Internacional Journal of Electrochemistry*, vol. 2013, Article ID 128248, 1–7, 2013. DOI: 10.1155/2013/128248. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/128248>. Acesso em: 8 jun. 2025

WEILER, Jéssica; AMARAL FILHO, Juarez Ramos do; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. 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 Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 2, p. 337–345, abr./jun. 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/gQG5ntZ8YrwgNdGcvSm86gv/>. Acesso em: 8 jun. 2025..

WEILER, Jéssica. *Dessulfurização, redução do potencial de geração de drenagem ácida e aproveitamento em solos fabricados dos rejeitos de carvão mineral da Região Carbonífera de Santa Catarina*. 2020. 84 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/212394>. Acesso em: 20 abr. 2025.

ZHANG, R. et al. Oxidation of Pyrite Using Ozone Micro-Nano Bubbles. *Mining, Metallurgy & Exploration*, v. 39, p. 709–719, 2022. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00528-2>.