

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA – UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

EUNICE MACHADO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DA PIRITA
PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em **Ciência e Engenharia de Materiais da** Universidade do Extremo Sul Catarinense para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

CRICIÚMA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48e Oliveira, Eunice Machado de.
Estudo do tratamento térmico da pirita para obtenção de propriedades magnéticas / Eunice Machado de Oliveira; orientador: Michael Peterson. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.

86p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2015.

1. Pirita – Tratamento térmico . 2. Pirita – Propriedades magnéticas. I. Título.

CDD. 22^a ed. 620.11297

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

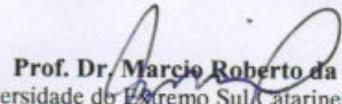
Eunice Machado de Oliveira

Estudo do tratamento térmico da pirita para obtenção de propriedades magnéticas.

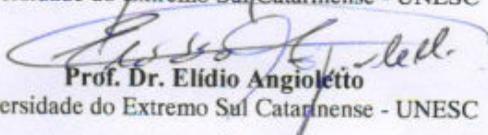
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de fevereiro de 2015.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Karina Donadel
Centro Universitário Barriga-Verde - UNIBAVE

Dedico esta dissertação ao meu pai Arcelino e ao meu esposo Giovanni.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por abençoar o meu caminho, estando sempre presente em todos os momentos.

Ao meu esposo, Giovanni de Oliveira, pelo incentivo e apoio para a conclusão desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Michael Peterson, pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados, os quais muito me auxiliaram durante o desenvolvimento desse estudo.

Aos acadêmicos (as) de iniciação científica de engenharia química, Maria Virginia Bauer Sala e Kelvin Goularte, pelo auxílio prestado no desenvolvimento dos experimentos.

A Paula Han Concer pela contribuição no tratamento dos dados de FTIR e DRX.

A todos os colegas da turma, pela amizade e companheirismo.

A Indústria Carbonífera Rio Deserto – Mina Cruz de Malta – Treviso, pelo fornecimento das amostras. E ao laboratório de Carvão – Urussanga, pela preparação das amostras e pelos ensaios de teor de enxofre.

AUFRGS, através do professor Dr. Alexandre Da Cas Viegas, pela realização dos ensaios de Magnetometria.

A UNESC, por disponibilizar seus laboratórios para a realização dos experimentos.

Aos funcionários do IDT/IPARQUE pela colaboração durante a realização dos procedimentos de laboratórios.

A todos que, mesmo não citados, contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”. (Isaac Newton)

RESUMO

Dispositivos tecnológicos fundamentam-se no magnetismo e em materiais magnéticos. Algumas de suas aplicações envolvem materiais com propriedades ferromagnéticas que se caracteriza por possuir magnetização espontânea. Materiais que possuem estas características mantêm suas propriedades magnéticas mesmo alguns momentos após a ausência do campo magnético que as gerou, este fenômeno é conhecido por magnetização remanescente. A temperatura pode influenciar as características magnéticas dos materiais. Para identificar as propriedades ferromagnéticas da pirita que é o principal rejeito da extração de carvão da região Sul Catarinense foi realizado o tratamento térmico das amostras de pirita em diferentes temperaturas e em atmosfera de CO₂ e de N₂. A purificação das amostras para o tratamento térmico foi realizada através do processo de lixiviação em água destilada, e a secagem foi feita em estufa, em temperatura de 100°C. Após, concluída a purificação e a secagem das amostras, foi realizado o tratamento térmico para identificar as melhores condições de temperatura e atmosfera de tratamento para decomposição da pirita e obtenção da fase magnética, a pirrotita. Os resultados obtidos indicam que ocorre a decomposição parcial da pirita após o tratamento térmico em temperatura de 600°C, e decomposição total da pirita em temperatura de 800°C, para as duas atmosferas, obtendo a fase pirrotita. Após, realizado o tratamento térmico da pirita, as amostras tratadas e a amostra de pirita *natural* foram caracterizadas através da análise de difração de raios-x, apresentando as fases pirita e pirrotita. Através dos resultados de magnetometria foi identificado uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto (-2,56 x 10⁻³) emu e um ponto de coercitividade positiva de 840.740 Oe para a amostra tratada a 800 °C e em atmosfera de CO₂ por 3 h, apresentando o ponto médio de saturação, considerando o aumento e a diminuição do campo magnético aplicado, de 17,20 x 10⁻³ emu (magnetização de saturação), formando o ciclo de histerese magnética. O resultado do teor de enxofre foi avaliado por análise de variância (ANNOVA) para um intervalo de confiança de 99%, tem-se como resposta que em atmosfera de CO₂ e no intervalo testado, a temperatura tem influência sobre o teor de enxofre. A análise por FTIR identificou picos de quartzo e dissulfeto de ferro, picos característicos de amostras de pirita da região Sul Catarinense.

Palavras-chave: Pirita. Pirrotita. Propriedades Magnéticas. Tratamento Térmico.

ABSTRACT

Technological devices are based on magnetism and magnetic materials. Some of its applications involve materials with ferromagnetic properties which is characterized by having spontaneous magnetization. Materials that have these features retain their magnetic properties even moments after the absence of the magnetic field that generated them, this phenomenon is known as remnant magnetization. The temperature can influence the magnetic characteristics of the material. To identify the ferromagnetic properties of pyrite which is the main tailings from the extraction of carbon from South Santa Catarina State heat treatment was performed in pyrite samples at different temperatures and in atmosphere of CO₂ and N₂. Purification of the samples for the heat treatment was performed through the leaching process in distilled water, and drying was performed in an oven at 100 °C temperature. After, completion of the cleaning and drying the sample, thermal treatment was performed to identify the best conditions of temperature and treatment atmosphere for the decomposition of pyrite and obtaining the magnetic phase, pyrrhotite. The results indicate that occurs after partial decomposition of pyrite heat treatment at a temperature of 600 °C and the total decomposition of pyrite at 800 °C for two atmospheres, obtaining the pyrrhotite phase. After that, the heat treatment performed pyrite, the treated samples and the sample of fresh pyrite were characterized by analysis of X-ray diffraction, pyrite and pyrrhotite presented the phases. Through the results was magnetometry identifies a remanent magnetization (Mr) in the negative dot (-2.56×10^{-3}) emu positive and coercivity point 840.740 Oe for the sample treated at 800 °C and a CO₂ atmosphere for three hours, with the average saturation point, whereas the increase and decrease of the applied magnetic field of $17,20 \times 10^{-3}$ emu (saturation magnetization) forming the magnetic hysteresis loop. The result of the sulfur content was assessed by analysis of variance (ANNOVA) for a 99% confidence interval, it is thought that in response CO₂ atmosphere and tested range, the temperature has an influence on the sulfur content. Analysis by FTIR peaks identified quartz and iron disulfide, characteristic peaks of samples of pyrite Southern Santa Catarina region.

Keywords: Pyrite. Pyrrhotite. Magnetic Properties. Heat Treatment.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Decomposição térmica da pirita..... | 31 |
| Figura 2 - Imagem de decomposição da pirita - (MEV)..... | 32 |
| Figura 3 - Pirita tratada em atmosfera oxidante..... | 33 |
| Figura 4 - Temperaturas de decomposição térmica da pirita - N ₂ | 37 |
| Figura 5 - Reações do processo de síntese da pirita..... | 38 |
| Figura 6 - Valores médios de susceptibilidade magnética: minerais..... | 41 |
| Figura 7 - Classes dos materiais magnéticos..... | 42 |
| Figura 8 - Circuito de magnetização de um material ferromagnético..... | 43 |
| Figura 9 - Efeito do tratamento térmico da pirita - 800 °C – 1h..... | 44 |
| Figura 10 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental..... | 46 |
| Figura 11 - Imagem ilustrativa das pilhas de rejeito piritoso..... | 47 |
| Figura 12 – Imagem ilustrativa das amostras após lixiviação..... | 49 |
| Figura 13 - DRX da pirita <i>in natura</i> e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - CO ₂ | 53 |
| Figura 14 - DRX da pirita <i>in natura</i> e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - N ₂ | 55 |
| Figura 15 - Análise magnetométrica da pirita <i>in natura</i> | 56 |
| Figura 16 - Análise magnetométrica da pirita - 400 °C - CO ₂ - 1h..... | 57 |
| Figura 17 - Análise magnetométrica da pirita - 400 °C - CO ₂ - 3h..... | 58 |
| Figura 18 - 1ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - CO ₂ - 2h..... | 59 |
| Figura 19 - 2ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - CO ₂ - 2h..... | 60 |
| Figura 20 - 3ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - CO ₂ - 2h..... | 61 |
| Figura 21 - Análise magnetométrica da pirita - 800 °C - CO ₂ - 1h..... | 62 |
| Figura 22 - Análise magnetométrica da pirita - 800 °C - CO ₂ - 3h..... | 63 |
| Figura 23 - Análise magnetométrica da pirita - 400 °C - N ₂ - 1h..... | 65 |
| Figura 24 - Análise magnetométrica da pirita - 400 °C - N ₂ - 3h..... | 66 |
| Figura 25 - 1ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - N ₂ - 2h..... | 67 |
| Figura 26 - 2ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - N ₂ - 2h..... | 68 |
| Figura 27 - 3ª Análise magnetométrica da pirita - 600 °C - N ₂ - 2h..... | 69 |
| Figura 28 - Análise magnetométrica da pirita - 800 °C - N ₂ - 1h..... | 70 |
| Figura 29 - Análise magnetométrica da pirita - 800 °C - N ₂ - 3h..... | 71 |
| Figura 30 - Comparativo por espectrometria da pirita <i>in natura</i> e tratada em diferentes temperaturas - CO ₂ | 73 |
| Figura 31 - Comparativo por espectrometria da pirita <i>in natura</i> e tratada em diferentes temperaturas - N ₂ | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Produtos de oxidação da pirita..... | 35 |
| Tabela 2 - Matriz dos experimentos do tratamento térmico - CO ₂ | 50 |
| Tabela 3 - Matriz dos experimentos do tratamento térmico - N ₂ | 50 |
| Tabela 4 - Resultado da densidade para pirita <i>in natura</i> e amostras tratadas - CO ₂ e N ₂ | 75 |
| Tabela 5 - Resultado do teor de enxofre para pirita <i>in natura</i> e amostras tratadas - CO ₂ e N ₂ | 76 |
| Tabela 6 - Estimativa dos efeitos: análise do teor de enxofre - CO ₂ | 77 |
| Tabela 7 - Resultados da análise de variância: teor de enxofre - CO ₂ | 78 |
| Tabela 8 - Estimativa dos efeitos: análise do teor de enxofre - N ₂ | 78 |
| Tabela 9 - Resultados da análise de variância: teor de enxofre - N ₂ | 79 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCM - Associação Brasileira do Carvão Mineral
ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica
ANL-ArgonneNationalLaboratory
CECAM - Centro de Caracterização de Materiais
CERTEC - Laboratório de Cerâmica Técnica
CETEM -Centro de Tecnologia Mineral
CSN - Companhia Siderúrgica Nacional
DAM - Drenagem Ácida de Mina
DNPM - Departamento Nacional de Carvão Mineral
DRX - Difração de RaiosX
FRX - Fluorescência de RaiosX
FTIR -Espectroscopia de Infravermelho
ICC - Indústria Carboquímica Catarinense
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE - Parque Científico e Tecnológico
LABREPI - Laboratório de Reatores e Processos Industriais
LPM -Laboratório da Produção Mineral
LAM - Laboratório de Magnetismo
SIECESC - Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense
UFRGS - Universidade federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 25 |
| 2 OBJETIVOS | 27 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 27 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 27 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 28 |
| 3.1 PIRITA..... | 28 |
| 3.2 ATMOSFERAS DE OXIDAÇÃO DA PIRITA..... | 30 |
| 3.2.1 Atmosfera inerte | 30 |
| 3.2.2 Atmosfera oxidante | 33 |
| 3.2.3 Atmosfera de nitrogênio - N₂ | 36 |
| 3.2.4 Atmosfera de gás carbônico - CO₂ | 37 |
| 3.3 DO PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO AOS PRODUTOS..... | 38 |
| 3.4 MAGNETISMO..... | 40 |
| 3.4.1 Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas da pirita | 44 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 46 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 46 |
| 4.2 MÉTODOS/ EQUIPAMENTOS..... | 47 |
| 4.2.1 Coleta das amostras | 47 |
| 4.2.2 Preparação das amostras | 48 |
| 4.2.3 Lixiviação em água destilada | 48 |
| 4.2.4 Tratamento térmico das amostras | 49 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 50 |
| 4.3.1 Difração de raios X (DRX) | 51 |
| 4.3.2 Espectrometria por infravermelho com transformada por Fourier (FTIR) | 51 |
| 4.3.3 Magnetometria | 51 |
| 4.3.4 Análise da densidade | 52 |
| 4.3.5 Análise do teor de enxofre | 52 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 5.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 53 |
| 5.1.1 Resultados das análises por DRX da pirita <i>in natura</i> e das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas - CO₂ | 53 |
| 5.1.2 Resultados das análises por DRX da pirita <i>in natura</i> e das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas - N₂ | 54 |
| 5.2 ANÁLISE MAGNETOMÉTRICA..... | 56 |
| 5.2.1 Resultados das análises de magnetometria da pirita <i>in natura</i> e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - CO₂ | 56 |
| 5.2.2 Resultados das análises de magnetometria das amostras de pirita tratadas em diferentes temperaturas - N₂ | 64 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3 RESULTADO DAS ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO – (FTIR) | 72 |
| 5.3.1 Análise por espectrometria por infravermelho - CO₂..... | 73 |
| 5.3.2 Análise por espectrometria no infravermelho - N₂ | 74 |
| 5.4 ANÁLISE DA DENSIDADE | 75 |
| 5.5 ANÁLISE DO TEOR DE ENXOFRE | 76 |
| 5.5.1 Análise estatística para o teor de enxofre – CO₂..... | 77 |
| 5.5.2 Análise estatística para o teor de enxofre - N₂..... | 78 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 79 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 80 |
| 8 REFERÊNCIAS..... | 81 |

1 INTRODUÇÃO

O carvão é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. O carvão é considerado uma das principais fontes de energia não renovável no país. De acordo com a agência internacional de energia (IEA), o carvão é responsável por aproximadamente 41% da geração total de energia elétrica mundial, tendo como principais restrições quanto a sua utilização o forte impacto socioambiental, a degradação das áreas de mineração, o acúmulo do rejeito pirita e emissão de gás carbônico (CO₂) na combustão.

Durante anos e até hoje a extração do carvão mineral a céu aberto e subterrânea foi realizada sem maiores preocupações com as questões ambientais, comprometendo seus recursos naturais, decorrentes dos rejeitos descartados. Grandes áreas foram degradadas no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina. Para cada tonelada lavrada, são gerados aproximadamente 60% de resíduos sólidos, compostos principalmente de pirita (FeS₂) (Nascimento et al., 2002). Os carvões brasileiros caracterizam-se pelo elevado teor de material mineral e de pirita disseminados na matriz orgânica, gerando grande quantidade de rejeito no processo.

Segundo dados do DNPM (2013), o ranking de produção comercializada do carvão mineral fóssil no Brasil, apresenta o Estado do Rio Grande do Sul como maior produtor, com 63,6% da produção total, Santa Catarina com 35,1% e Paraná com 1,3%. Quando se refere ao faturamento à distribuição se altera colocando Santa Catarina em primeira posição com 61,9% do valor total, Rio Grande do Sul com 31%, e Paraná com 3,2%. O valor total da receita bruta no ano de 2012 pelas carboníferas foi de R\$ 819,31 milhões, com uma redução de 11,35% em relação a 2011. A regulamentação do regime de exploração e aproveitamento dos recursos minerais no país está definida em normatizada no código de mineração de 1967 (decreto-lei n.º 227, de 28/2/1967).

No ano de 2012, o maior consumo do carvão mineral foi registrado para o setor elétrico com um crescimento de 8,6%, com perspectiva de aumento da sua participação no mercado de energia para os próximos anos para atender a demanda por energia de carvão mineral em função do leilão de energia para novos empreendimentos, chamado de A-5. O carvão metalúrgico é consumido na sua maioria pelo setor

siderúrgico. Quanto aos finos de carvão, são destinados para três setores: elétrico, industrial e metalurgia básica, totalizando um aumento do consumo de aproximadamente 17% em relação a 2011.

Dados do Departamento Nacional de Carvão Mineral (DNPM, 2008), salientam que políticas públicas devem ser desenvolvidas de acordo com as decisões técnicas, econômicas, ambientais e tecnológicas para que não seja permitido qualquer discriminação quanto à fonte geradora de energia elétrica.

Nas últimas décadas, empresas, governo estadual e federal passaram a preocupar-se com a recuperação das áreas degradadas decorrente da lavra do carvão em função do surgimento de órgãos de fiscalização ambiental. Projetos de recuperação destas áreas surgiram, como exemplo o "Projeto para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense" coordenado pelo sindicato das indústrias de extração de carvão do estado de Santa Catarina - SIECESC. Um projeto subdividido em projeto de soluções (projeto conceitual), seguido de um projeto básico e um projeto detalhado, que envolve a implantação de um sistema integrado de gestão através do diagnóstico ambiental e planejamento de ações de recuperação, envolvendo as questões ambientais associadas à indústria carbonífera catarinense instalada às margens das bacias do rio Araranguá, Urussanga e Tubarão e outras áreas menores (CETEM, 2001).

A transformação da pirita é possivelmente o mais complexo processo em comparação com outros minerais contendo ferro e carvão, e tem sido amplamente investigada sob condições de combustão de ar convencionais (Weizhi, Lv. et al., 2014).

Waters K. E. et al. (2008), diz que após o tratamento térmico da pirita ocorre mudança de fases, e a magnetização aumenta consideravelmente até 800°C, nesta mudança de fases pode ser encontrado materiais que possuem propriedades magnéticas como a pirrotita.

Materiais com propriedades magnéticas possuem momentos magnéticos permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes Callister (2006).

Neste contexto, o objetivo dessa dissertação é identificar as melhores condições de reação para o rejeito pirita quando submetida ao tratamento térmico em atmosfera de N₂ e de CO₂, para obtenção de propriedades magnéticas que possam possibilitar a utilização desse rejeito pirita, de maneira sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral identificar as melhores condições de reação para o rejeito pirita da região Sul Catarinense, quando submetida ao tratamento térmico em atmosfera de N_2 e de CO_2 , para obtenção de propriedades magnéticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização das amostras de pirita para verificação da pureza.
- Realizar tratamento térmico das amostras de pirita em diferentes temperaturas e em atmosfera de CO_2 e N_2 .
- Pesquisar as melhores condições de tratamento térmico da pirita para obter material com propriedades magnéticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PIRITA

No período de 1934 a 1965, foram iniciados os primeiros estudos e as discussões sobre o uso da pirita do carvão de Santa Catarina na indústria. Inicialmente, o objetivo dos estudos concentrava-se no aproveitamento do enxofre contido na pirita do carvão nacional, através da redução do seu teor de carbono.

Entre estes estudos, nesta mesma época, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) de Volta Redonda – RJ, investigava nos Estados Unidos as possibilidades de recuperação da pirita do carvão porque além de importar o carvão metalúrgico, a empresa consumia toda a produção nacional deste tipo de carvão produzido apenas em Santa Catarina, região do país com reservas de pirita carbonosa, conteúdo alto teor de enxofre que estava sendo descartada (Alcides Goularti filho, 2004).

Em 1949, a tese de José Guilherme de Carvalho intitulada “Aproveitamento econômico do refugo do beneficiamento do carvão”, realizado no lavador de carvão da CSN em Capivari - SC apresentou as seguintes conclusões: a) é possível concentrar a pirita do carvão, de modo a ser usada na produção de ácido sulfúrico; b) existe mercado, e o fornecimento de matéria-prima é favorável à sua implantação; c) é possível produzir ácido sulfúrico com a pirita, e não enxofre elementar; e d) existe a possibilidade de aproveitar o óxido de ferro, resíduo consequente da reação química quando a pirita é submetida ao processo de produção de ácido sulfúrico.

Com estes estudos vislumbrava-se que parte da solução do problema relacionado à degradação em função do rejeito proveniente da extração do carvão estava relacionada ao aproveitamento da pirita contida no rejeito. A expectativa inicial do aproveitamento da pirita carbonosa estava na implantação da ICC (Indústria Carboquímica Catarinense S. A.) localizada em Imbituba-SC, tinha por finalidade a produção de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e enxofre.

Indústria que inicialmente viria a resolver problemas com o rejeito do carvão passou a gerar problemas ainda mais agravantes tanto no meio social quanto ambiental, permanecendo em funcionamento de 1979 a 1993 (Belolli M. et al., 2010).

Com o passar dos anos, com a continuidade da extração do carvão outros estudos foram sendo realizados. No primeiro momento,

voltados para o aproveitamento do enxofre presente na pirita, posteriormente para outras áreas.

A pirita, de fórmula química FeS_2 um dissulfeto de ferro, é o principal constituinte do rejeito da extração de carvão, rejeito abundante de baixo custo. Contêm grandes quantidades de enxofre, e de muitos outros elementos como (Co, Ni, Cu, Mo, outros). Seu processo de oxidação pode gerar o ácido sulfúrico, alterando outros minerais ou baixando o pH do ambiente. O ácido sulfúrico é utilizado na fabricação de fertilizantes, processamento de minérios, síntese química, processamento de efluentes líquidos e no refino de petróleo. Em aplicações industriais como a combustão do carvão a decomposição da pirita pode liberar gases corrosivos, como SO_2 ou SO_3 (Bhargava et al., 2009).

A pirita ao entrar em contato com água faz com que o mineral se dissolva, produzindo uma solução altamente ácida, poluindo a água por drenagem ácida (DAM), gerando problemas ambientais (Chandra e Gerson, 2010).

De estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), a pirita é composta por cátions Fe_2^+ e ânions S_2^{2-} (Fe: S de 1:2), apresenta fratura conchoidal de brilho metálico a irregular, e a pirita natural é encontrada com uma combinação de estruturas morfológicas variadas (Chandra e Gerson, 2010).

Fatores como tamanho da partícula, grau de concentração de oxigênio, taxa de aquecimento, condições de escoamento e diferentes condições ambientais interferem na transformação da pirita, que pode ser transformada em hematita, magnetita e pirrotita (Bhargava et al., 2009).

A pirita tem propriedades paramagnéticas em temperatura ambiente. Mas ao passar por um processo de tratamento térmico e atingir sua T_C (temperatura de Curie) apresenta a fase pirrotita, podendo ser ferrimagnética ao atingir sua temperatura T_C entre 280°C e 320°C .

Reações de decomposição da pirita variam dependendo do ambiente e das condições (atmosfera, temperatura, tamanho de partícula, condição de fluxo) onde estas ocorrem.

3.2 ATMOSFERAS DE OXIDAÇÃO DA PIRITA

3.2.1 Atmosfera inerte

Quando aquecida em atmosfera inerte a pirita (FeS_2) irá se decompor para liberar gás de enxofre e formar sulfeto de ferro de conteúdo de enxofre menor, a pirrotita FeS_x ($1 \leq x < 2$) (Hu G. et al., 2006).

Conforme Masset e Guidotti (2008), as propriedades termodinâmicas da pirita estão bem estabelecidas, sendo estável até 700°C , nesta temperatura começa a decomposição, e a pirita no estado sólido passa a formar a pirrotita e liberar vapor de enxofre. A pirita pode ser estável em sedimentos ou corpos de minérios se forem mantidas as condições intactas desse ambiente.

Porém, todas as situações decorrentes da indústria, dos processos de moagem, das minas a céu aberto, da mineração subterrânea, das pilhas de lixiviação, produzem resíduos que vão em forma de colóides finos para as rochas como rejeito, expondo a pirita em um ambiente aeróbio, oxidante, promovendo sua oxidação (Belzile N. et al., 1997).

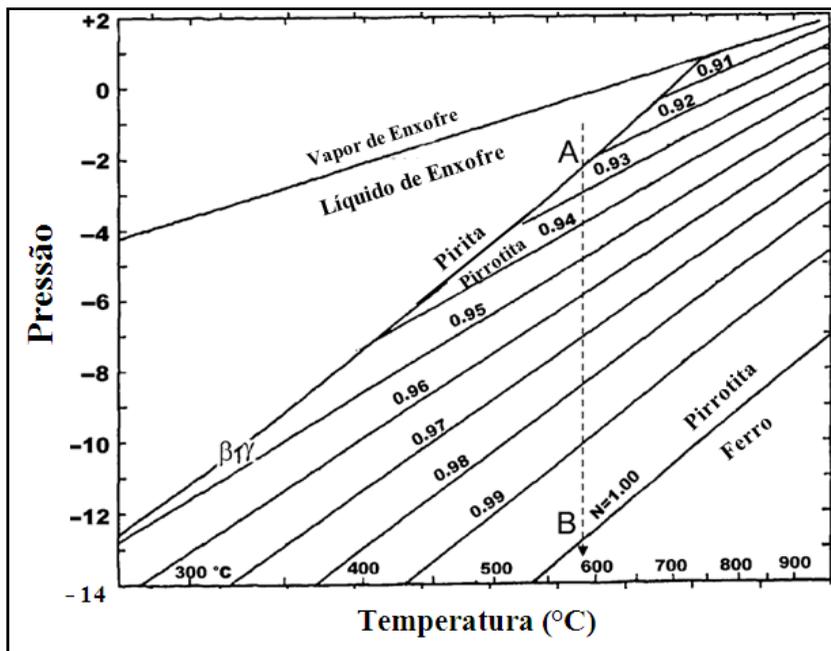
Em ambientes não oxidantes a pirrotita (um sulfureto de ferro não-estequiométrico) é um dos principais produtos de decomposição de fórmula geral Fe_{1-x}S , onde $X \leq 0,125$, através da reação: $\text{FeS}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{S} + 2\text{CO}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ (Bhargava et al., 2009).

Conforme Gornostayev S. et al. (2009), de acordo com seus experimentos em uma atmosfera inerte, a transformação da pirita ocorre nesta sequência: pirita (FeS_2) \rightarrow pirrotita (Fe_{1-x}S) \rightarrow troilite (FeS) \rightarrow Fe.

Um estudo realizado por Toulmin et al. (1963), destacou através do diagrama de equilíbrio do sistema Fe-S (Figura 1) a transformação da pirita em temperaturas elevadas e a relação de equilíbrio entre a pirita, pirrotita e outros produtos de decomposição relacionados.

Neste diagrama representado através da Figura, a linha tracejada que liga os pontos A e B mostra que a uma temperatura de aproximadamente 600°C a pirita começa a se decompor para formar a pirrotita liberando o gás de enxofre. Quando a pressão do gás de enxofre é reduzida para a pressão de equilíbrio do ponto A, a linha tracejada cruza a linha marcada pirita/pirrotita. Este processo é apresentado pela reação: $\text{FeS}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_x(\text{s}) + (1 - 0.5x)\text{S}_2(\text{g})$.

Figura 1 - Decomposição térmica da pirita



Fonte: Hu G. et al. (2006).

Neste diagrama são consideradas a temperatura e a pressão do gás de enxofre (FS_2), líquido de enxofre e vapor de enxofre. N é a fração de pirrotita, quando a pirrotita é expressa como $(\text{FeS})_N(\text{S}_2)_{1-N}$. A linha pirita/pirrotita é a linha de equilíbrio entre as duas. A linha pirita/ferro é a linha de equilíbrio entre troilite e ferro elementar. As linhas entre as linhas de equilíbrio pirita/pirrotita e pirrotita/ferro representam a pirrotita de diferentes valores de N . Os pontos B/Y representam os pontos de transição entre a estrutura cristalina da pirrotita a partir da forma b para a forma Y . A linha pontilhada (A-B) ilustra o processo de transformação da pirita com temperatura fixa.

Nesse diagrama a pirrotita é expressa como $(\text{FeS})_N(\text{S}_2)_{1-N}$, porque a pirrotita era para ser uma solução sólida de enxofre na troilite (FeS). Troilite é FeS_x com $x=1$, onde x e N estão relacionados pela equação $x = (2 - N)/N$, representada pelo ponto B na Figura 1, a pirita continua a decompor-se liberando o gás de enxofre, formando troilite (FeS), representado pela reação: $\text{FeS}_x(\text{s}) \rightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \frac{x-1}{n} \text{S}_n(\text{g})$.

A linha pirrotita/ferro (Figura 1) representa a continuação do processo de decomposição da pirita com a pressão do enxofre sendo reduzida decompondo a troilite e formando o ferro elementar e enxofre sua reação: $\text{FeS (s)} \rightarrow \text{Fe(s)} + \frac{1}{n} \text{S}_n \text{(g)}$.

Hu G. et al. (2006), avaliando os estudos sobre os mecanismos e cinética de transformação da pirita em atmosferas inertes e contendo oxigênio em temperaturas elevadas, relata que em atmosferas inertes a transformação de pirita ocorre seguindo estas etapas: pirita, pirrotita, troilite e ferro.

Todo esse processo é determinado pela temperatura e a pressão do gás de enxofre total no sistema.

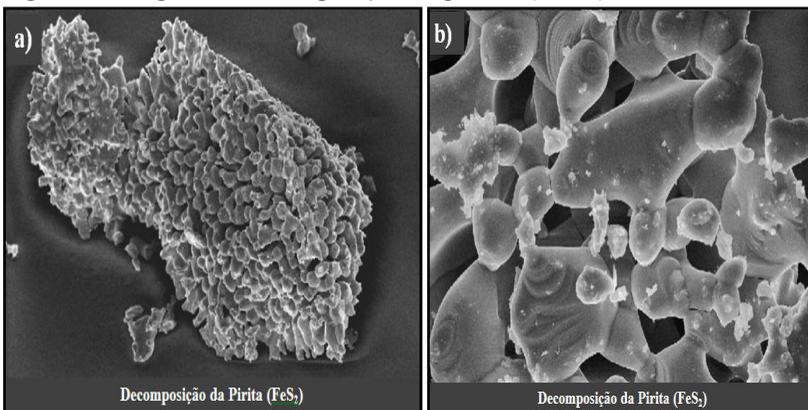
Em condições de equilíbrio, a composição da pirrotita resultante da decomposição da pirita é determinada pela temperatura.

Durante a sua decomposição térmica, a pirita é progressivamente transformada em pirrotita e os grãos FeS_2 se tornam porosos com fugas de gás de enxofre (Figura 2(a, b)).

Ao tamanho do grão é atribuída a pureza inferior intrínseca do mineral. As reações de decomposição da pirita e da pirrotita são endotérmicas.

A decomposição térmica da pirita sintética é mais lenta comparada com a pirita natural (Masset e Guidotti, 2008).

Figura 2- Imagem de decomposição da pirita - (MEV)



Fonte: Masset e Guidotti, (2008).

3.2.2 Atmosfera oxidante

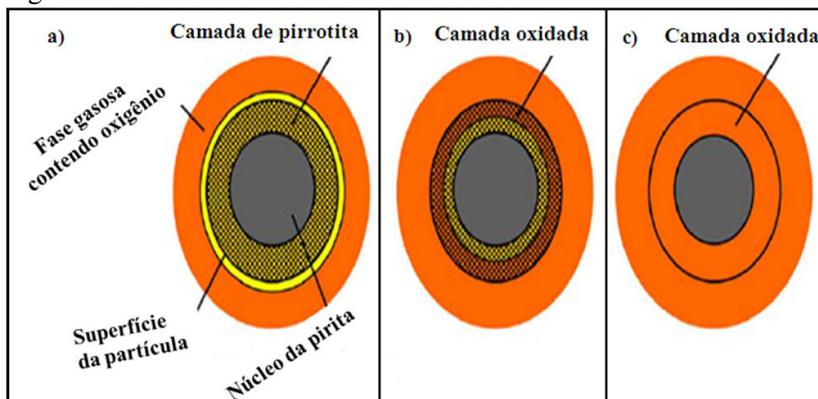
A oxidação da superfície da pirita pode ocorrer após a exposição à atmosfera de oxigênio (O_2) e água (H_2O) (Chandra e Gerson, 2010).

A transformação da pirita em uma atmosfera que contém oxigênio é complexa, e pode proceder por diferentes mecanismos em diferentes condições como: tamanho da partícula, temperatura, taxa de aquecimento, concentração de oxigênio e condições de escoamento. Este processo pode ocorrer tanto em condições naturais ou impostas durante algum tipo de tratamento. Os produtos finais e intermediários formados dependem dos mecanismos de oxidação deste processo.

Em temperatura menor que $800^\circ C$ e ambientes ricos em oxigênio pode levar a oxidação direta da pirita. Em contrapartida, em temperatura superior a $800^\circ C$ e ambientes com baixa atmosfera de oxigênio, ocorre a formação intermediária da pirrotita. Em alguns casos a hematita geralmente aparece. Em condições de oxigênio relativamente baixa (1-5%) e temperatura maior que $1273^\circ C$ ocorre a formação da magnetita (Bhargava et al., 2009).

De acordo com Hu G. et al. (2006), Figura 3(a, b, c) representa o comportamento da pirita quando tratada em atmosfera oxidante, considerando três situações:

Figura 3- Pirita tratada em atmosfera oxidante



Fonte: Hu G. et al. (2006).

Na situação a, o oxigênio não tem contato com a partícula, sofrendo decomposição térmica, como em uma atmosfera inerte. Esta situação pode ocorrer quando a oxidação do gás de enxofre é capaz de

consumir todo o oxigênio durante a sua difusão na superfície da partícula. Neste caso normalmente a temperatura da reação é elevada e ou a concentração de oxigênio é baixa. A pirrotita não será oxidada até que a decomposição da pirita ocorra.

Na situação b, o oxigênio tem contato com a partícula, mas não está em contato com o núcleo de pirita. A pirita sofre decomposição térmica como em uma atmosfera inerte, onde parte da pirrotita formada é oxidada juntamente com a oxidação em fase gasosa de enxofre (SO_2). Esta situação pode ocorrer quando a temperatura da reação não é muito alta e a concentração de oxigênio é relativamente elevada.

Na situação c, o oxigênio entra em contato direto com o núcleo de pirita, oxidando-a. Pode ocorrer quando a temperatura de reação é baixa e a concentração de oxigênio é alta.

Um processo de aquecimento lento, também favorece a oxidação da pirita, formando pequenas quantidades de sulfatos de ferro, que resulta em uma camada mais densa do produto uma vez que o volume molar de sulfatos de ferro são mais elevados do que os dos óxidos de ferro, limitando a difusão para o interior do oxigênio e a difusão para fora do gás de enxofre (muito rápida), influenciando o processo de transformação.

Giannetti B.F. et al. (2001), considera três pontos principais para oxidação da pirita tanto em condições naturais ou impostas durante algum tipo de tratamento: a natureza das reações de oxidação e os produtos, o mecanismo de decomposição do S_2^{2-} em S e SO_4^{2-} , e os fatores determinantes da degradação da pirita.

Decorrente da decomposição térmica e das reações da pirita, os produtos de decomposição intermediários em ambientes oxidantes podem ser óxidos de ferro como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), sulfato de ferro (férico ou ferroso) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4) e dióxido de enxofre (SO_2).

Essa decomposição é influenciada pela temperatura, concentração de oxigênio, condições de fluxo e tamanho de partícula (Gornostayev S. et al., 2009).

Mesmo a pirita podendo decompor-se abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$, a reação é muito lenta e sem mudanças significativas (Bhargava et al., 2004).

A decomposição térmica da pirita é muito importante em termos de processamento de minérios de enxofre, secagem e beneficiamento da pirita, e também de pirólise de carvão contendo pirita. A decomposição da pirita pode ser representada nesta reação: $\text{FeS}_2(\text{s}) \rightarrow \text{FeS}_{1-x}(\text{s}) + \frac{1-x}{2} \text{S}_2(\text{g})$. O produto sólido formado é a pirrotita (Boyabat N. et al., 2003).

Com o processo de oxidação da pirita ocorre a formação de produtos secundários como o sulfato ferroso (FeSO_4) e sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), que podem ser formados como produtos de temperaturas inferiores a 873°C e 923°C . Esta formação de sulfatos pode ser determinada pela composição do gás na frente da reação.

A formação destes sulfatos irá resultar em ganho de massa e aumento de volume como peso molar e o volume molar de ambos os sulfatos. Os quais são mais elevados do que aqueles da pirita e óxidos de ferro, conforme apresentado na Tabela 1.

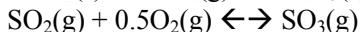
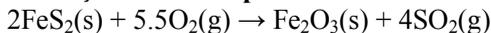
Tabela 1 - Produtos de oxidação da pirita

| Espécie química | Volume molar ($\text{cm}^3/\text{mol de Fe}$) | Peso molar (g/mol de Fe) |
|---|--|--|
| FeS | 18,2 | 87,9 |
| FeS ₂ | 24 | 119,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 15,6 | 79,9 |
| Fe ₃ O ₄ | 14,8 | 77,2 |
| FeO | 12,6 | 71,9 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | 64,6 | 199,9 |
| FeSO ₄ | 41,6 | 151,9 |
| FeSO ₄ H ₂ O | 56,7 | 170 |

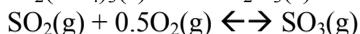
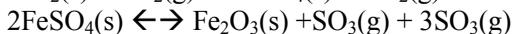
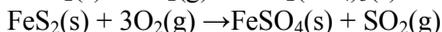
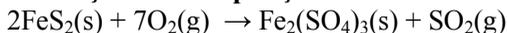
Fonte: Hu G. et al. (2006).

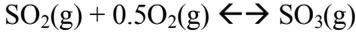
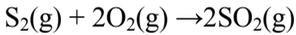
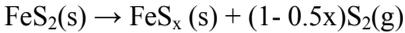
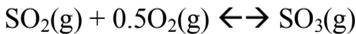
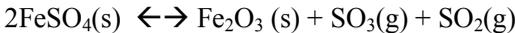
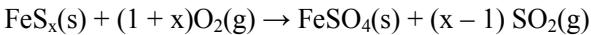
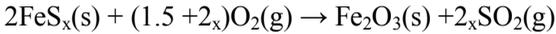
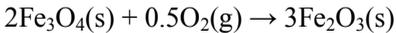
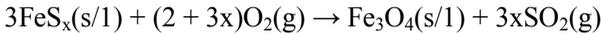
Hu et al. (2006), apresenta um resumo das reações globais de oxidação da pirita para os mecanismos de oxidação direta e sucessiva. Com formação e decomposição de sulfatos e decomposição térmica. Estas reações são apresentadas a seguir:

Oxidação direta da pirita:



Formação e decomposição de sulfatos:



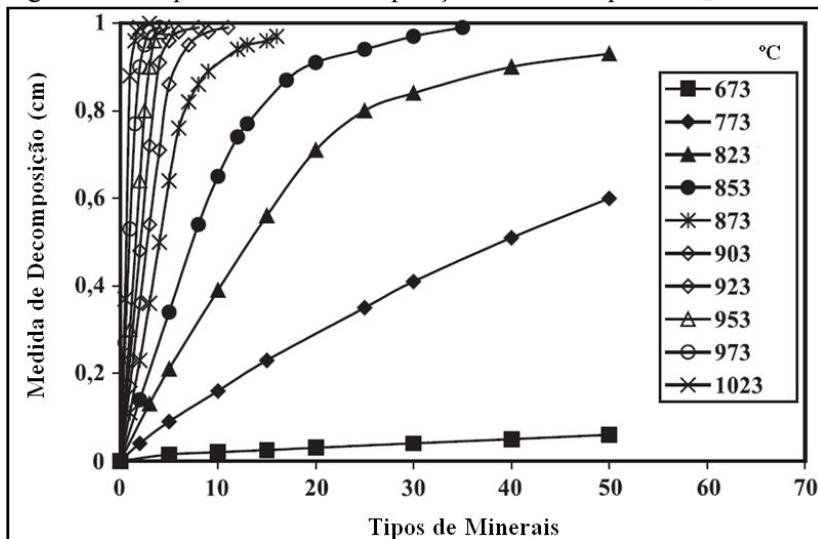
Decomposição térmica e oxidação sucessiva:**Oxidação da pirrotita em temperaturas entre 1173 °C a 1273 °C:****Oxidação da pirrotita em temperatura superior a 1273 °C:****3.2.3 Atmosfera de nitrogênio - N₂**

O efeito da temperatura, da velocidade do gás, do tamanho da partícula e o tempo influenciam no processo de decomposição da pirita quando submetida a uma atmosfera de nitrogênio (N₂).

A decomposição térmica das partículas da pirita é um processo complexo devido ao envolvimento de várias etapas de transferência de calor e massa. Conforme Figura 4, a decomposição se inicia nas temperaturas acima de 673 °C e segue até 1023 °C, em um tempo de dois minutos, com um tamanho de partícula de 0,55 centímetros a uma velocidade do gás de 1,67 centímetros/minutos, apresentado na Figura 4.

Hurst et al. (1990), relata que o oxigênio em uma atmosfera de N₂ pode oxidar a pirita de FeO e Fe₃O₄ através de processos intermediários de formação da pirrotita. A completa remoção do oxigênio e de vapor de água a partir de nitrogênio (N₂), impede a formação de óxidos.

Figura 4 - Temperaturas de decomposição térmica da pirita -N₂



Fonte: Boyabat N. et.al. (2003).

3.2.4 Atmosfera degás carbônico - CO₂

Bhargava et al. (2009), ao estudar o processo de oxidação da pirita em atmosfera de CO₂ e também avaliando estudos anteriores, dentre eles o estudo de Fegley et al. (2000), que mediu a pressão do oxigênio em gás carbônico antes e após o aquecimento da pirita, identificou que em temperaturas mais altas ocorre instabilidade do CO₂ atribuído à dissociação de CO₂ em CO e O₂, proporcionando condições favoráveis para a oxidação do ferro presente na pirita.

Conforme Bhargava et al. (2009), em temperaturas superiores a 500°C a pirita começa o seu processo de decomposição. Em 700 °C ocorre a decomposição parcial da pirita em pirrotita.

Quantidades de oxigênio podem promover a formação de óxido, formando a magnetita e a hematita. A pirrotita é estável apenas em temperaturas inferiores a 800 °C.

A equação geral que melhor representa a transformação da pirita em atmosfera de CO₂ é:



3.3DO PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO AOS PRODUTOS

Amineração e o processamento de minérios como o carvão, pode gerar quantidades significativas de rejeitos, principalmente de pirita (FeS_2) (Jiang, C.L. et al. 2000).

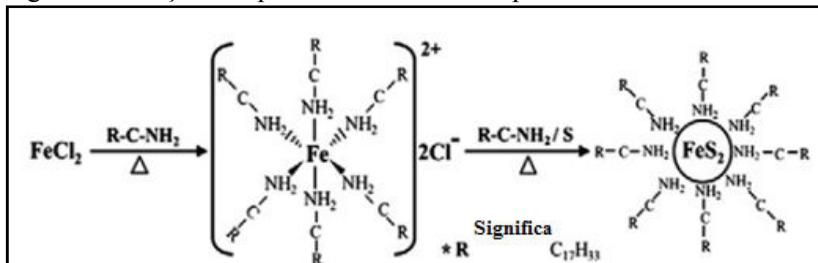
Na natureza existem vários tipos de sulfetos de ferro como pirita, e marcassita, pirrotita e troilite. A pirita possui estrutura de NaCl, com Na + Cl substituídos por $\text{Fe}_2 + \text{S}_2^-$, respectivamente (HsiaoSu-C. et al., 2012).

A pirita além de ser um material abundante na natureza, apresenta a vantagem de ter baixo custo, gap direto e coeficiente de absorção óptica superior ($\alpha = 6 \times 10,5 \text{ cm}^{-1}$), que é maior do que todos os materiais da camada de absorção das células solares utilizadas comercialmente, assegurando a pirita para ser um material de célula solar notável em comparação com muitos outros candidatos.

Os nanocristais semicondutores (NCs) são promissores blocos de construção para dispositivos fotovoltaicos da próxima geração. Mas para funcionalizar esses NCs, é necessário melhorar a pureza da pirita, minimizar defeitos, estequiometria e cristalinidade. Para isso é preciso que a pirita para nanocristalitos seja sintetizada em temperaturas abaixo de 200°C , em atmosfera protetora, visto que usualmente o processamento da pirita ocorre com temperaturas acima de 400°C (HsiaoSu-C. et al., 2012).

A Figura 5 representa um exemplo de procedimentos sintéticos gerais e prováveis reações em um processo de síntese de FeS_2 .

Figura 5 - Reações do processo de síntese da pirita



Fonte: HsiaoSu-C. et al.(2012).

Entre os sulfetos, a pirita (FeS_2) é um semicondutor abundante na terra, atóxico, de posição importante no estudo de sulfetos de metais de transição em função de suas excelentes propriedades eletroquímicas,

de degradação, ópticas e eletrônica. Vias sintéticas têm sido relatadas para preparar cristalitos de FeS_2 (Liu S. et al., 2013).

A pirita (FeS_2) é um forte candidato para a absorção e material de fotocatalise devido às suas propriedades químicas de superfície, com banda adequada de 0,95 eV (Weerasooriya e Tobschall, 2005).

Duan et al. (2004) prepararam filmes de pirita usando o método hidrotermal sol-gel combinado com deposição eletroforética, e Wan et al. (2005), produziu nanofios de matrizes de pirita (FeS_2) sulfurando os nanofios de Fe a 450 °C durante oito horas, usando óxido de alumínio.

O uso da pirita como um cátodo, em baterias de alta temperatura foi relatado pela primeira vez em uma patente por Schneider e Bowser (1978).

No início da década de 1980, o cátodo de pirita era extensivamente estudado pelo laboratório *Argonne National Laboratory* (ANL) para aplicações em baterias recarregáveis, em substituição ao FeS. Foi o material de cátodo mais utilizado nas pilhas térmicas (Masset e Guidotti, 2008).

Conforme relatos de Masset e Guidotti (2008), testes realizados em uma única célula e uma só temperatura, foram realizados para utilização de nanoestruturados de pirita processada por moagem para ser usada como material de cátodo em Li/Si/ FeS_2 para as baterias térmicas, resultando em melhor desempenho eletroquímico.

Com a nanoestrutura os materiais de eletrodos reagem mais rapidamente, são mecanicamente mais robustos que os convencionais, o que conduz ao potencial de alta produtividade e menores custos na fabricação de baterias. Usando materiais nanoestruturados, espera-se que as baterias térmicas fossem mais compactas com maior densidade de energia.

Este tipo de cátodo apresenta como principais vantagens: melhor mistura do eletrólito e pirita na camada do eletrodo; diminuição da espessura do cátodo (ganho de volume) redução das perdas iônicas no cátodo por causa do melhor contato partícula-partícula; melhor molhabilidade das partículas catódicas por eletrólito; melhor contato (ligação) com o coletor de corrente; sem necessidade de moldes caros em função da redução do tamanho das partículas.

3.4 MAGNETISMO

O fenômeno dos materiais que mantêm uma influência de força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais é o magnetismo.

Conhecido há milhares de anos, os princípios e mecanismos básicos que explicam o fenômeno magnético são complexos e seu entendimento foi melhor conhecido pelos pesquisadores nos últimos tempos (Callister, 2008).

“As propriedades magnéticas macroscópicas de materiais são uma consequência de momentos magnéticos associados com os elétrons individuais”. (Callister, 2006, p. 550).

Dispositivos tecnológicos se baseiam no magnetismo e em materiais magnéticos, e a maioria das aplicações envolve materiais com propriedades ferromagnéticas. Podem ser citados como exemplo os sistemas de geração e distribuição de energia, conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis e aviões), eletrônica e telecomunicações, transdutores, sensoriamento, medicina e engenharia biomédica, eletrônica, informática e automação industrial entre outros. O ferro, níquel, cobalto, gádoxido, algumas ligas e magnetitas são materiais com propriedades magnéticas.

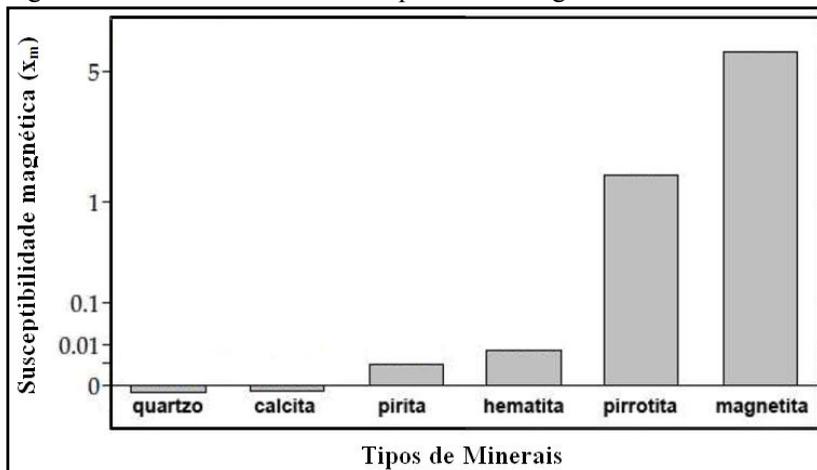
A temperatura pode influenciar as características magnéticas dos materiais. Os materiais ferromagnéticos caracterizam-se por possuírem magnetização espontânea, que ocorre mesmo na ausência de um campo magnético. Porém, se um material ferromagnético for aquecido em sua temperatura crítica (T_c), temperatura de Curie, ocorre um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos, tornando aleatórias as direções dos átomos que estiverem alinhados. A intensidade da temperatura de Curie varia de material a material, por exemplo: ferro – 768°C, cobalto – 1120°C, níquel – 335°C e Fe_3O_4 – 585°C, (Callister, 2008).

A magnetização de um corpo (M) é a soma dos momentos magnéticos (m) por unidade de volume (V). O fator de proporcionalidade entre o campo magnético indutor (H) e a magnetização (M) é chamado de susceptibilidade magnética representada por k : $M=k H$, que é uma medida da capacidade do material adquirir magnetização. Quanto maior a susceptibilidade, maior será a magnetização do material (Lowrie, W. (2004).

A concentração fraca e variável de minerais ferrimagnéticos desempenha um papel importante na determinação das propriedades magnéticas das rochas, para as quais o tipo de mineral ferrimagnético, o

seu tamanho de grão e a maneira que estes materiais adquirem uma magnetização remanescente são fatores importantes. Na Figura 6 são apresentados alguns exemplos de minerais com susceptibilidade magnética.

Figura 6 - Valores médios de susceptibilidade magnética: minerais



Fonte: Lowrie, W. (2004).

Ao analisar o comportamento de um material ferrimagnético, tendo como exemplo a amostra de um mineral, este pode conter milhares de minúsculos grãos de minerais ferromagnéticos.

O circuito de magnetização dos materiais ferromagnéticos apresentam efeitos de histerese magnética. Onde campos fortes de magnetização atingem um valor de saturação (M_s) em que os momentos magnéticos individuais estão alinhados com o campo aplicado. Se o campo de magnetização é reduzido a zero, o material ferromagnético retém parte da magnetização induzida (Lowrie, W., 2004).

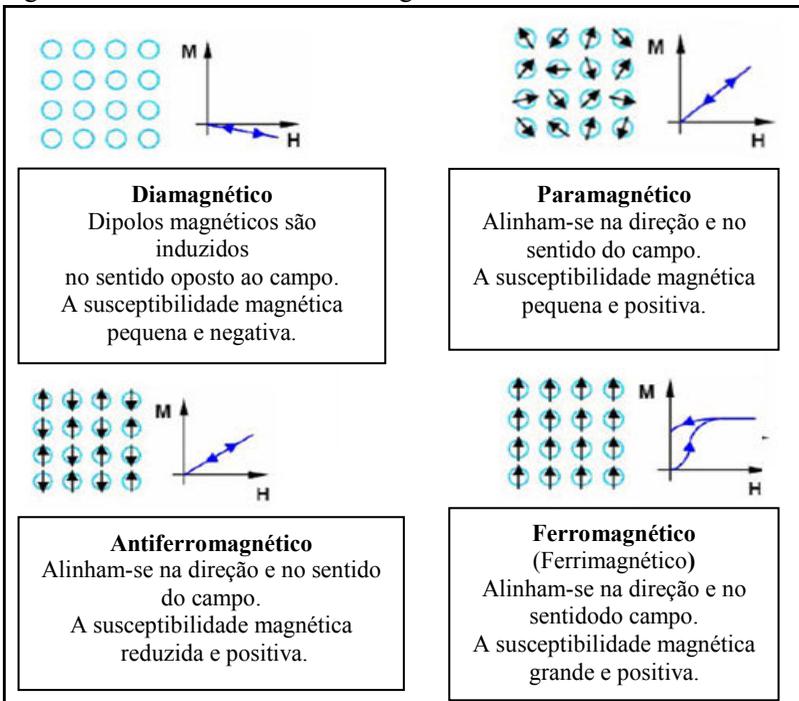
Conforme Callister (2008, p. 554):

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que está em uma temperatura abaixo da T_c (temperatura de Curie) é composto de regiões de pequeno volume onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnéticos em uma mesma direção. tal

região é chamada de domínio e cada um está magnetizado na sua magnetização de saturação. Os domínios adjacentes estão separados por contornos ou paredes de domínio, através dos quais a direção de magnetização varia gradualmente.

A classificação dos materiais magnéticos ocorre de acordo com o seu comportamento magnético. Esta classificação esta representada na Figura 7:

Figura 7 - Classes dos materiais magnéticos



Fonte: Callister(2008), adaptado.

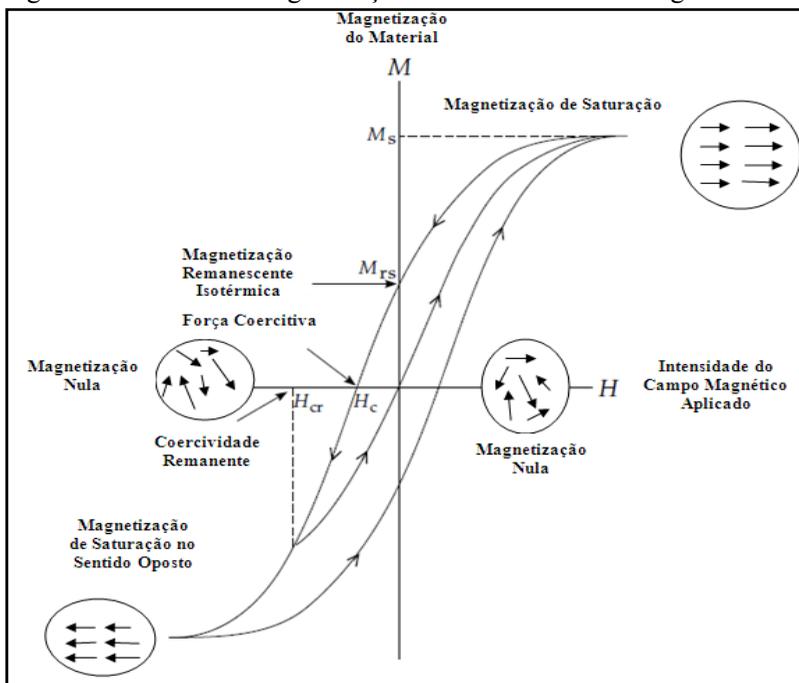
De acordo com Callister (2008, p. 552):

A magnetização máxima possível, ou magnetização de saturação (M_s) de um material ferromagnético representa a magnetização que resulta quando todos os dipolos magnéticos em

uma peça sólida estão mutuamente alinhados com o campo externo; existe também uma correspondente densidade de fluxo de saturação B_s . A magnetização de saturação é igual ao produto entre o momento magnético líquido (ou resultante) para cada átomo e o número de átomos presentes.

A Figura 8, representa o circuito de magnetização de um material ferromagnético.

Figura 8 - Circuito de magnetização de um material ferromagnético



Fonte: Lowrie, W. (2004), adaptado.

Conforme Callister (2006, p. 558):

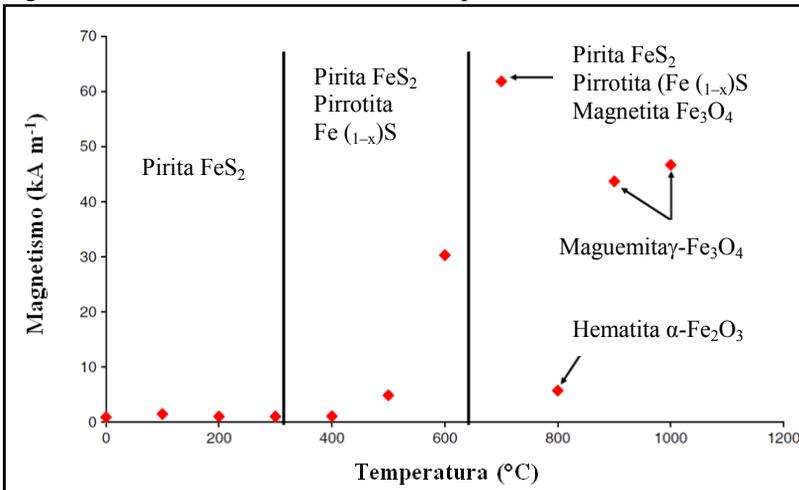
O comportamento de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados através dos movimentos das paredes dos domínios. Com a reversão da direção do campo de saturação (ponto

M_s na Figura 8), o processo segundo o qual a estrutura do domínio se altera é invertido. Em primeiro lugar, existe uma rotação do único domínio com o campo invertido. Em seguida, são formados domínios que possuem momentos magnéticos que estão alinhados com o novo campo, os quais crescem a custa dos domínios originais.

3.4.1 Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas da pirita

Waters K. E. et al. (2008), ao pesquisar o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas da pirita, evidenciou que a pirita não tratada apresenta propriedades paramagnética eferromagnética. Mas após o tratamento térmico ocorre a mudança de fases e a magnetização aumenta consideravelmente até 800 °C, em decorrência da oxidação. Nesta mudança de fases também ocorre a formação da hematita, que possui propriedades magnéticas menores do que a pirrotita, magnetita e maguemita, conforme representado na Figura 9.

Figura 9-Efeito do tratamento térmico da pirita - 800 °C – 1h



Fonte: Waters K. E. et al. (2008).

Em temperatura superior a 400 °C, a magnetização aumenta consideravelmente a partir de menos de 1kA m^{-1} antes do tratamento, para um valor de cerca de 55kA m^{-1} após 700 °C. A magnetização após tratamento térmico a 800 °C é consideravelmente mais baixa do que em 700 °C (Waters K. E. et al. (2008).

Uslu T. et al. (2003), ao estudar o efeito do aquecimento por micro-ondas para obtenção das propriedades magnéticas da pirita, utilizando diferentes frações para as amostras e potência do micro-ondas variável (850 W) e 2.45 GHz (tipo forno micro-ondas de cozinha) em atmosfera (ar) e de nitrogênio (N_2), realizando o controle da temperatura através de um termopar colocado no teto do forno, obteve como resultado deste estudo que o tratamento realizado em micro-ondas tem um efeito considerável sobre as características magnéticas da pirita, mostrando que a susceptibilidade magnética da pirita pode ser aumentada consideravelmente devido à decomposição da pirita a uma fase fortemente magnética, a pirrotita.

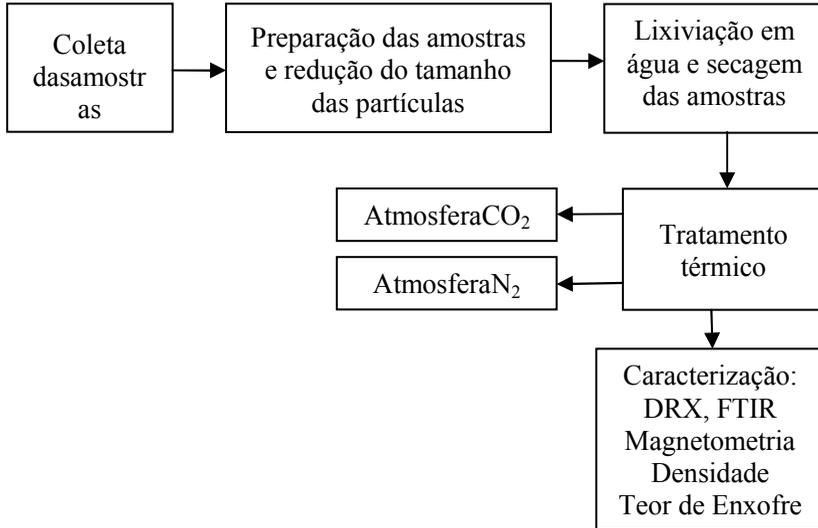
Após o tratamento em micro-ondas em temperaturas entre 325 °C e 825 °C os produtos obtidos foram pirita, pirrotita, troilite, α -hematita, γ -hematita. Destes produtos a pirita, troilite e α -hematita são paramagnéticos e pirrotita e γ -hematita são ferromagnéticos. Diferentes tipos de sulfetos de ferro que se formaram em decorrência do realinhamento do ferro e do enxofre que podem estar presente nestas temperaturas (Uslu T. et al., 2003).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as etapas adotadas para o desenvolvimento desse procedimento experimental.

Na Figura 10 é apresentado o fluxograma dessas etapas.

Figura 10 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental



Fonte: Autor, 2015.

4.1 MATERIAIS

Os materiais e equipamentos, descritos a seguir, foram utilizados para a preparação das amostras no laboratório de carvão da Indústria Carbonífera Rio Deserto– Urussanga, (SC) e nos laboratórios da Universidade do Extremo Sul Catarinense - Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC:

- Água e Água destilada;
- Agitador Fitasom e agitador Magnético;
- Balança analítica (resolução de 0,01 g);
- Bomba a vácuo Primatec (filtragem);
- Britador de Mandíbula de 4 pol para ½ pol e Quarteador;
- Cilindro de CO_2 e N_2 (White Martins);

- Estufa de secagem (100 ± 5) °C;
- Filtro de Papel e funil Buchner;
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Mangueiras poliméricas (coleta de gases);
- Moinho de disco e moinho piriquito;
- Suporte refratário tubular (tratamento térmico);
- Vidraria Kitassato e vidrarias gerais de laboratório.

4.2 MÉTODOS/EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento da metodologia deste estudo estão alocados nos laboratório do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC, Criciúma (SC). No Laboratório de Carvão da Indústria Carbonífera Rio Deserto – Urussanga (SC); no Instituto de Física – Laboratório de Magnetismo - (LAM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre (RS) - Campus do Vale, bairro Agronomia.

4.2.1 Coleta das amostras

As amostras de pirita foram coletadas nas pilhas de rejeito piritoso da mina Cruz de Malta, no município de Treviso (SC), extração de carvão da Indústria Carbonífera Rio Deserto, Figura 11, através do procedimento de catação manual, selecionando previamente as amostras para reduzir o índice de matéria orgânica.

Figura 11- Imagem ilustrativa das pilhas de rejeito piritoso



Fonte: Autor, 2015.

4.2.2 Preparação das amostras

Após procedimento de catação manual, as amostras de pirita passaram pelo processo de britagem em um britador de mandíbulas para redução do tamanho das amostras para ½ pol.

Na sequência, as amostras foram colocadas em um quarteador para dividir as amostras em porções homogêneas.

Posteriormente, aproximadamente 1.500 g de amostras foram moídas em moinho de disco da marca Renard, para obter amostras de 1 pol. Após redução do tamanho das amostras em moagem de moinho de disco as amostras foram novamente moídas em moinho piriquito com bolas de alta alumina de 19mm para que se obtivesse o tamanho de amostra desejada de malha 60 mesh.

Esse processamento para preparação das amostras foi realizado no laboratório de carvão da Indústria Carbonífera Rio Deserto, Urussanga (SC).

4.2.3 Lixiviação em água destilada

Para purificação da amostra de pirita *in natura* foi realizado o processo de lixiviação em água destilada.

O procedimento de lixiviação foi realizado diluindo-se 50 g de pirita *in natura* em dois litros de água destilada, aquecida em temperatura de 80°C. Esse processo foi submetido à agitação magnética por vinte minutos.

Na sequência, essa solução foi filtrada a vácuo, retendo a pirita no filtro de papel. Depois de filtrada a amostra foi colocada sobre o vidro de relógio para secar na estufa de secagem em temperatura de $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 3h.

Esse procedimento de lixiviação e secagem foi repetido por três vezes para cada amostra, para garantir a devida purificação.

No total foi realizado o processo de lixiviação em água destilada para se obter 350 g de amostras de pirita.

Este procedimento foi realizado no laboratório de Reatores e Processos Industriais (LABREPI), do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC.

A Figura 12 apresenta a ilustração das amostras após lixiviação.

Figura 12–Imagem ilustrativa das amostras após lixiviação



Fonte: Autor, 2015.

4.2.4 Tratamento térmico das amostras

O tratamento térmico foi realizado para avaliar os efeitos da temperatura no comportamento da pirita.

A seleção das temperaturas para este experimento foi definida conforme a literatura, que indica que a decomposição da pirita se inicia a partir de 400°C.

A seleção das temperaturas foi realizada seguindo a metodologia do planejamento experimental, fatorial 2^k , com dois fatores: tempo e temperatura, em duas atmosferas distintas: CO_2 e N_2 .

Sete amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de CO_2 , conforme representado na Tabela 2.

Outras sete amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de N_2 conforme Tabela 3.

Ao final deste procedimento foram obtidas quatorze amostras, sete em atmosfera de CO_2 e outras sete em atmosfera de N_2 .

Para reduzir a liberação do odor do enxofre no local onde foi realizado o tratamento térmico, foi colocada uma mangueira polimérica na saída do forno até o lado externo do laboratório. Na extremidade final desta mangueira foi colocada dentro de um recipiente com uma solução de água 1,5 L com 60 g de hidróxido de sódio (NaOH).

Para esse procedimento as amostras foram colocadas dentro de um suporte refratário de cerâmica e o forno utilizado foi o modelo tubular horizontal da marca Jung, com tubo de metal e temperatura até 1300°C. O tratamento térmico foi realizado no laboratório de materiais (LAMAT), Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT/UNESC.

Tabela 2 - Matriz dos experimentos do tratamento térmico - CO₂

| Tratamento térmico em atmosfera de CO₂ | | |
|--|--------------------------|------------------|
| Amostras | Fatores | |
| | Temperatura (° C) | Tempo (h) |
| 1 | 400° C | 1 |
| 2 | 800° C | 1 |
| 3 | 400° C | 3 |
| 4 | 800° C | 3 |
| 5 | 600° C (1 ^a) | 2 |
| 6 | 600° C (2 ^a) | 2 |
| 7 | 600° C (3 ^a) | 2 |

Fonte: Autor, 2015.

Tabela 3 - Matriz dos experimentos do tratamento térmico - N₂

| Tratamento térmico em atmosfera de N₂ | | |
|---|--------------------------|------------------|
| Amostras | Fatores | |
| | Temperatura (° C) | Tempo (h) |
| 1 | 400° C | 1 |
| 2 | 800° C | 1 |
| 3 | 400° C | 3 |
| 4 | 800° C | 3 |
| 5 | 600° C (1 ^a) | 2 |
| 6 | 600° C (2 ^a) | 2 |
| 7 | 600° C (3 ^a) | 2 |

Fonte: Autor, 2015.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os procedimentos descritos a seguir foram utilizados para a caracterização das amostras obtidas a partir do tratamento térmico da pirita.

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

Para identificar as fases cristalinas presentes na amostra, foi utilizado a análise de difração de raios-X.

O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X –(marca Shimadzu, modelo XRD-6000), 2θ (theta), radiação $k\alpha$ com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. A medida foi de (10 a 80°C), com 30 kV de voltagem e 30 mA de corrente elétrica.

O ensaio foi realizado no Centro de Caracterização de Materiais (CECAM), do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC.

4.3.2 Espectrometria por infravermelho com transformada por Fourier (FTIR)

A análise por infravermelho (FTIR) foi utilizada para identificar os picos característicos das amostras da pirita *in natura* e tratadas termicamente.

Para o ensaio de espectrometria por infravermelho foi realizada a análise em equipamento da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, pertencente ao laboratório de materiais (LAMAT) do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC.

Para a análise foi utilizado o intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando o modo de transmitância, com velocidade de 0,2 cm/s . As amostras foram preparadas por prensagem no formato de pastilha de brometo de potássio (KBr).

4.3.3 Magnetometria

Através do ensaio de magnetometria é possível avaliar as propriedades magnéticas do material.

Para a análise, as amostras foram submetidas à aplicação de um campo magnético externo para medir a densidade do fluxo magnético. Os valores de MS (magnetização de saturação) e MR (magnetização remanente) foram definidos em relação ao máximo valor de campo obtido. O equipamento utilizado foi o MicroSense EasyVSM Software Version EasyVSM 201409909-01.

O ensaio foi realizado no Instituto de Física – Laboratório de Magnetismo - (LAM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre (RS) - Campus do Vale, bairro Agronomia.

4.3.4 Análise da densidade

Para a realização do ensaio de picnometria do gás hélio (densidade) foi utilizado o equipamento da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, gás hélio.

O ensaio foi realizado no laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), do Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC.

4.3.5 Análise do teor de enxofre

A análise para a determinação do teor de enxofre presente nas amostras foi realizada no analisador de enxofre S-632, da marca LECO, segundo norma interna LAB-508, Revisão 08 de 1/10/2013, no laboratório de carvão da Indústria Carbonífera Rio Deserto, Urussanga (SC).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das análises realizadas nos laboratórios. Esses resultados foram obtidos através da caracterização da pirita *in naturae* das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas para as duas atmosferas: CO₂ e N₂.

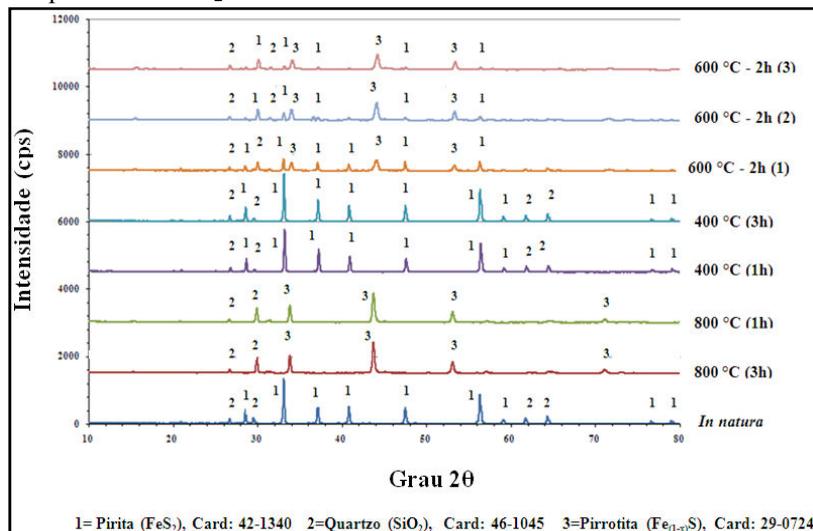
5.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOSX

As análises dos resultados de difratometria de raios X são apresentadas a seguir.

5.1.1 Resultados das análises por DRX da pirita *in naturae* das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas - CO₂

Na Figura 13 são apresentados os resultados da difração de raios X da pirita *in naturae* das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas em atmosfera de CO₂.

Figura 13-DRX da pirita *in natura* e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - CO₂



Fonte: Autor, 2015.

Com base nos resultados obtidos através dos relatórios gerados na análise de difratometria de raios X, foram identificadas as fases presentes das amostras analisadas.

O resultado para as análises da pirita *in naturae* das amostras tratadas termicamente a 400 °C em atmosfera de CO₂ resultou em duas fases: pirita e quartzo, não havendo decomposição da pirita.

O quartzo identificado na amostra pode ser considerado uma impureza.

Com o tratamento térmico em temperatura de 600°C obteve-se como resultado três fases: pirita, pirrotita e quartzo, indicando a decomposição parcial da pirita.

Em temperatura de 800°C ocorre o processo de decomposição da pirita, apresentando duas fases: pirrotita e quartzo. Não sendo identificada a presença da pirita após o tratamento térmico nessa temperatura.

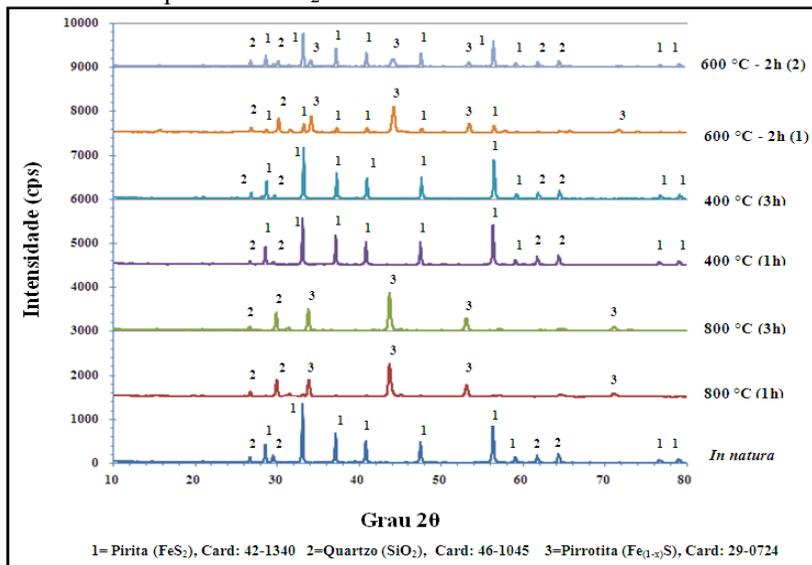
A presença de quartzo neste resultado está coerente, pois esse não sofre decomposição.

Quanto ao comparativo das análises considerando a variável tempo: uma hora e três horas, porém, mantendo a temperatura 400 °C e 800 °C não apresentou mudanças nas fases resultantes desses tratamentos em atmosfera de CO₂.

5.1.2 Resultados das análises por DRX da pirita *in natura* e das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas - N₂

Na Figura 14 são apresentados os resultados da difração de raios X da pirita *in natura* e das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas em atmosfera de N₂.

Figura 14 - DRX da pirita *in natura* e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - N_2



Fonte: Autor, 2015.

Os resultados indicam a presença das fases: pirita e quartzo, para a pirita *in natura* e para as amostras tratadas a 400 °C.

Em temperatura de 600 °C obtêm-se as fases: pirita, pirrotita e quartzo, com decomposição parcial da pirita.

O tratamento térmico a 800 °C ocorre decomposição da pirita com a presença da fase pirrotita, sendo mantida a fase quartzo.

Quando mantida a temperatura, mas variando o tempo, ou seja, 400 °C e 800 °C para o tratamento térmico em um experimento de uma hora e em outro experimento de três horas, estes tratamentos em atmosfera de N_2 não apresentaram fases diferentes.

A variável tempo de tratamento térmico não alterou o resultado das fases apresentadas.

5.2 ANÁLISEMAGNETOMÉTRICA

A análise magnetométricafoi utilizada para identificar a condição mais adequada de tratamento térmico para a obtenção demateriais que possuam em sua composição propriedades magnéticas.

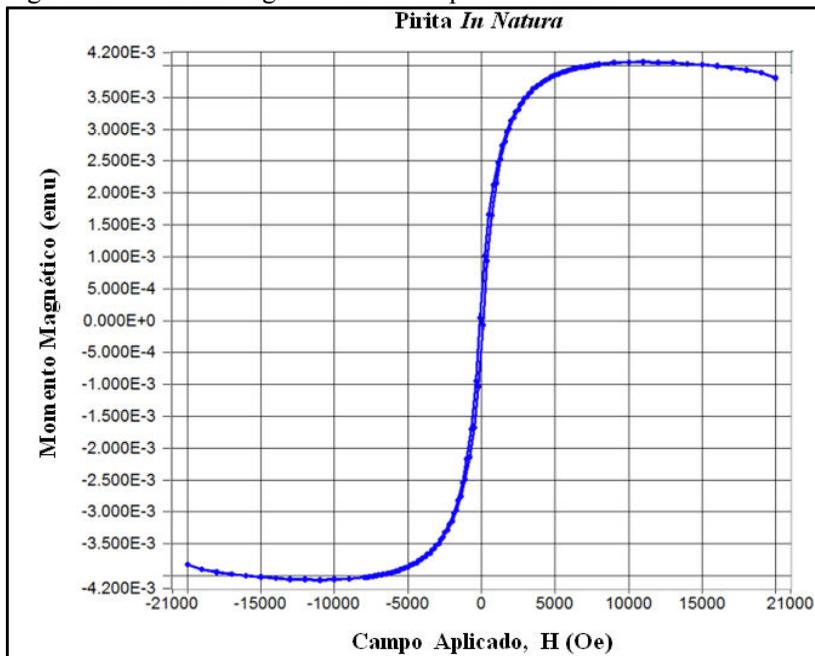
Para identificar estas propriedades foi utilizado o método de estudo das fases formadas. Fases dos materiais que inicialmente foram identificadas através dos ensaios de difratometria de raiosX. O resultado das análises de magnetometriasão apresentadas a seguir.

5.2.1 Resultados das análises de magnetometria da pirita *in natura* e das amostras tratadas em diferentes temperaturas - CO₂

As unidades apresentadas nessas análises magnetométricas estão expressas no sistema C.G.S (centímetro, grama, segundo).

A Figura 15 apresenta a análise magnetométrica de uma amostra de pirita *in natura*.

Figura 15 - Análise magnetométrica da pirita *in natura*



Fonte: Autor, 2015.

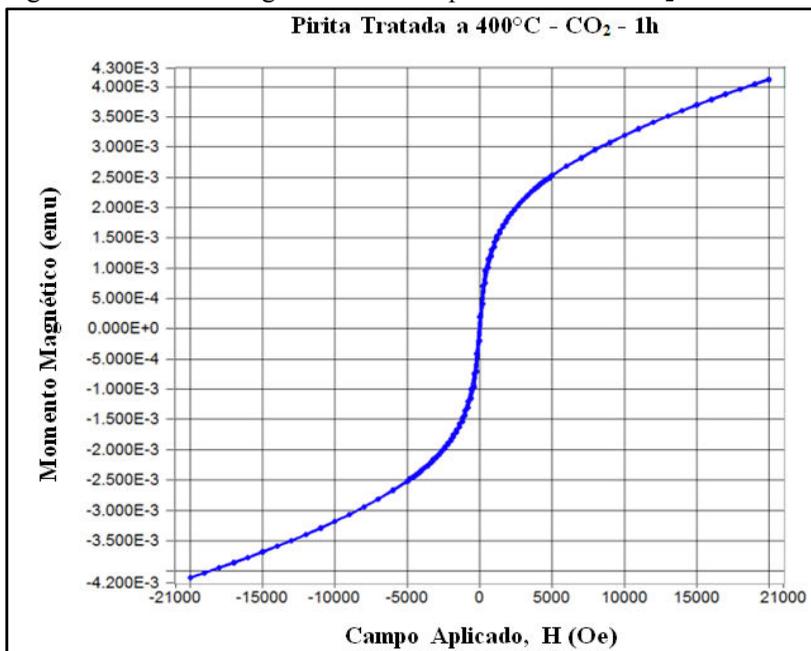
O resultado obtido para a análise magnetométrica da amostra de pirita *in natura* não apresenta histerese, indicando que esta amostra apresenta baixa atividade magnética.

O ponto de saturação médio, considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado, foi de $4,06 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). A magnetização média no campo máximo aplicado é de 3.81×10^{-3} emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de (-388.40×10^{-3}) emu e uma coercitividade positiva de 120.007 Oe.

Nas Figuras 16 a 22 apresenta-se o resultado das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas em atmosfera de CO_2 .

Figura 16 - Análise magnetométrica da pirita - 400°C - CO_2 - 1h



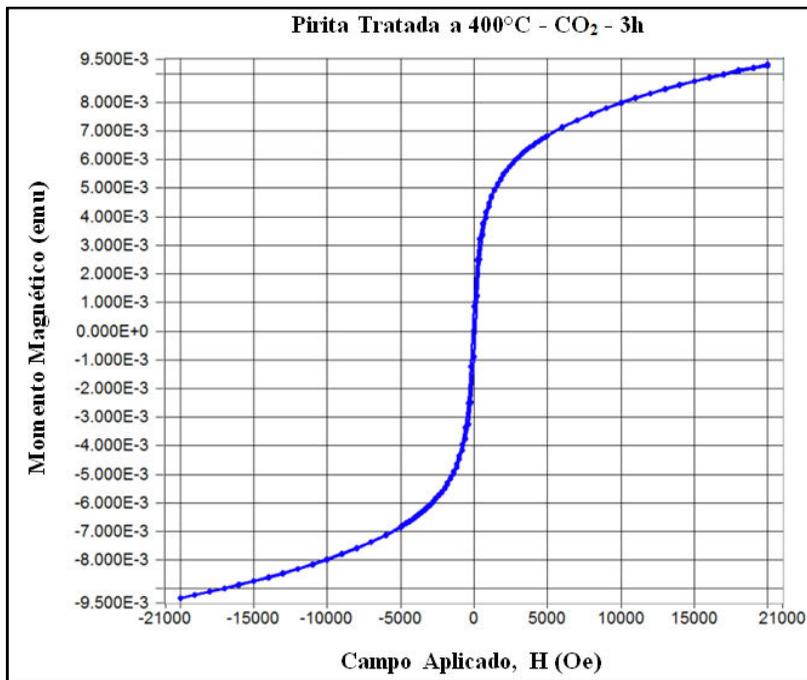
Fonte: Autor, 2015.

A Figura 16 mostra a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 400°C , por 1h em atmosfera de CO_2 . O resultado não apresenta histerese, indicando que esta amostra apresenta baixa atividade magnética.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $4,12 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). Havendo aumento em relação à pirita in natura que foi de $(4,06 \times 10^{-3})$. A magnetização média no campo máximo aplicado é de $4,12 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-196,66 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 64.617 Oe.

Figura 17 - Análise magnetométrica da pirita - 400°C - CO₂ - 3h



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 17 mostra a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 400°C, por 3h em atmosfera de CO₂. O resultado não apresenta histerese, indicando que esta amostra apresenta baixa atividade magnética.

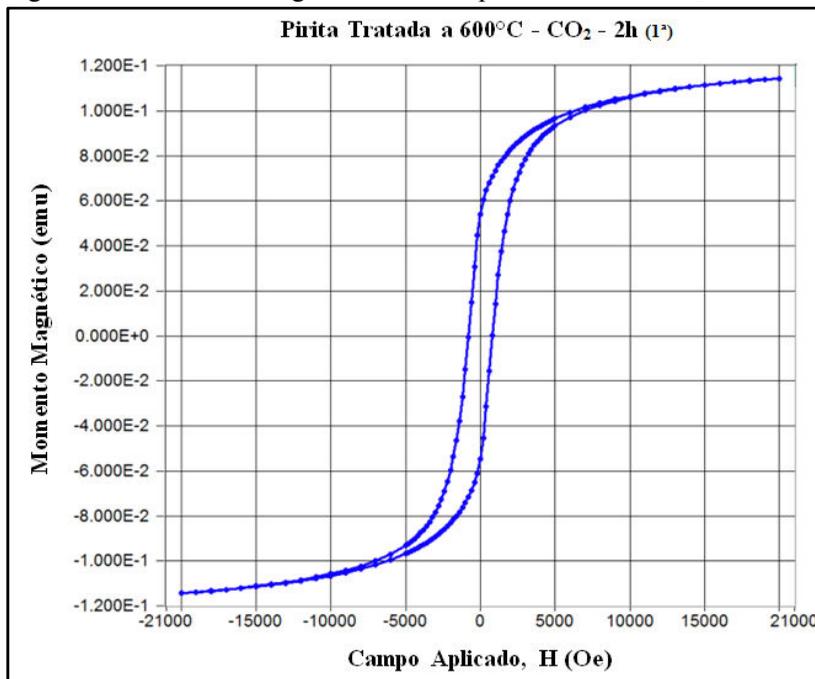
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $9,32 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). Havendo aumento em relação à pirita in

natura que foi de (4.06×10^{-3}) . A magnetização média no campo máximo aplicado é de $9,32 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de (-889.23×10^{-3}) emu e uma coercitividade positiva de 84.305 Oe.

As Figuras 18 a20 apresentam os resultados das três análises magnetométricas da pirita tratada termicamente na temperatura de 600°C , por duas horas.

Figura 18 - 1ª Análise magnetométrica da pirita - 600°C - CO_2 - 2h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 18, 1ª amostra da análise magnetométrica da pirita tratada termicamente na temperatura de 600°C por duas horas indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.48 Oe, produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.07 Oe. O ponto de saturação médio considerando o aumento

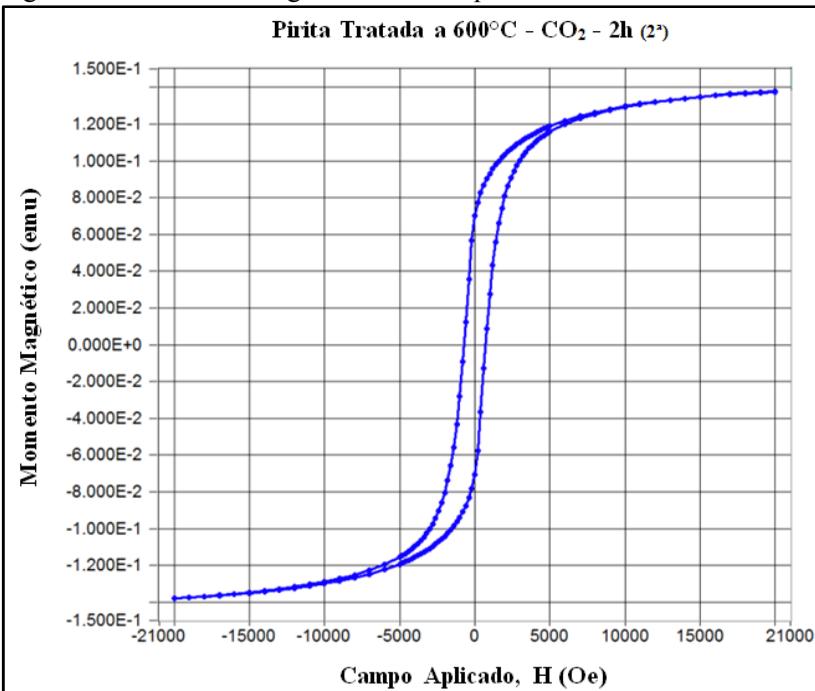
e diminuição do campo magnético aplicado para a primeira amostra nestas condições foi de $114,35 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $114,35 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma remanência (M_r) negativa de $(-54,85 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 799.334 Oe.

Na Figura 19 apresenta-se o resultado da 2ª amostrada análise magnetométrica para a pirita tratada termicamente na temperatura de 600°C , por duas horas.

Figura 19 - 2ª Análise magnetométrica da pirita- 600°C - CO_2 - 2h



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 19 apresenta a 2ª análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 600°C , por 2h em atmosfera de CO_2 .

O resultado indica a presença de histerese magnética. A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.514Oe, produzindo o efeito de histerese (atraso) do

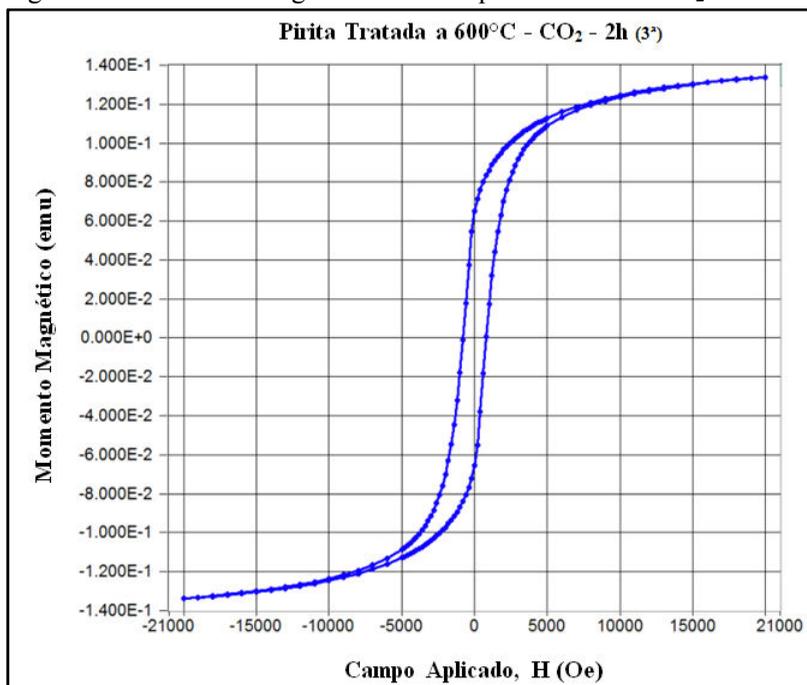
momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.06 Oe.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado para a segunda amostra nestas condições foi de $137,93 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $137,93 \times 10^{-3}$ emu. Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-70,83 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 718.749 Oe.

Na Figura 20 apresenta-se o resultado da 3ª amostra da análise magnetométrica para a pirita tratada termicamente na temperatura de 600 °C, por duas horas.

Figura 20 - 3ª Análise magnetométrica da pirita - 600°C - CO₂ - 2h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado para a 3ª amostra de pirita tratada termicamente a 600 °C por 2h em atmosfera de CO₂ indica a presença de histerese magnética. A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não

retorna pelo seu trajeto original de 0.490 Oe produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.07 Oe.

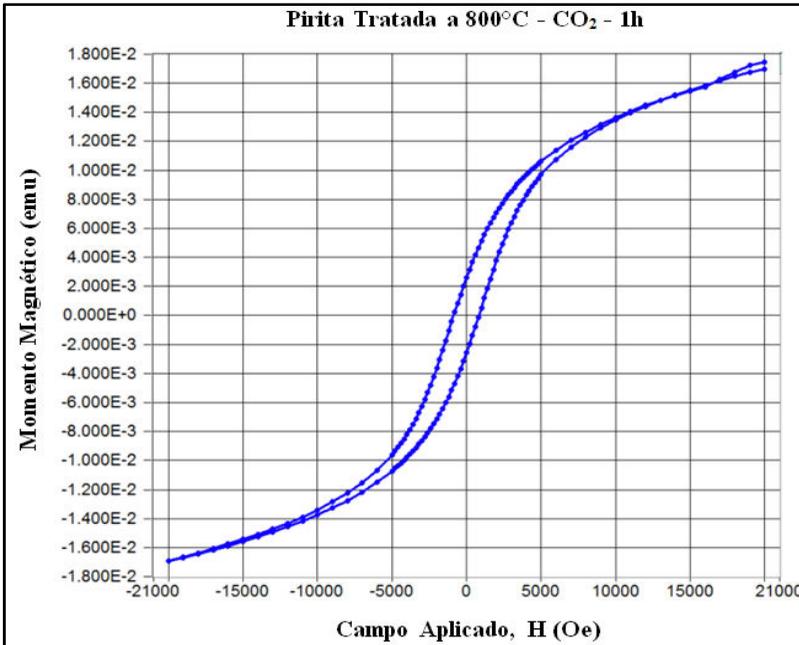
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado para a terceira amostra nestas condições foi de $133,77 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $133,77 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-65,55 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 792.476 Oe.

As Figuras 21 e 22 apresentam os resultados das análises magnetométricas da pirita tratada termicamente na temperatura de 800 °C, por uma hora e por três horas, respectivamente.

Figura 21 - Análise magnetométrica da pirita-800 °C - CO₂- 1h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 21 indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.14 Oe produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.09 Oe.

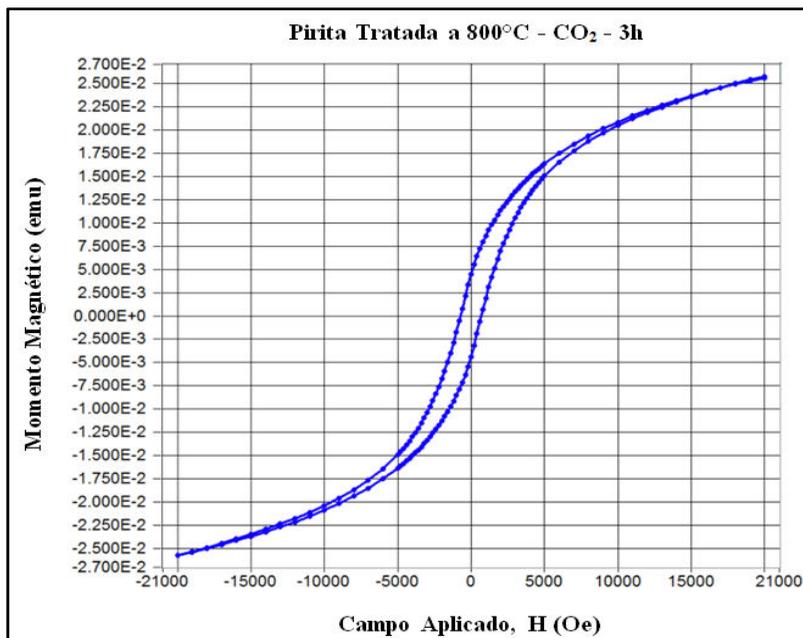
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $17,20 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $16,96 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto $(-2,56 \times 10^{-3})$ emu e um ponto decoercitividade positiva de 840.720 Oe.

A Figura 22 apresenta a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 800 °C, por 3h em atmosfera de CO₂.

Figura 22 - Análise magnetométrica da pirita- 800°C - CO₂ - 3h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 22 indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.17 Oe produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.05 Oe.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $25,73 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $25,73 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto $(-4,37 \times 10^{-3})$ emu e um ponto de coercitividade positiva de 691.362 Oe.

Os resultados indicam a presença de fases ferromagnéticas, com diferenças, para as amostras tratadas em temperaturas entre 600 °C e 800 °C.

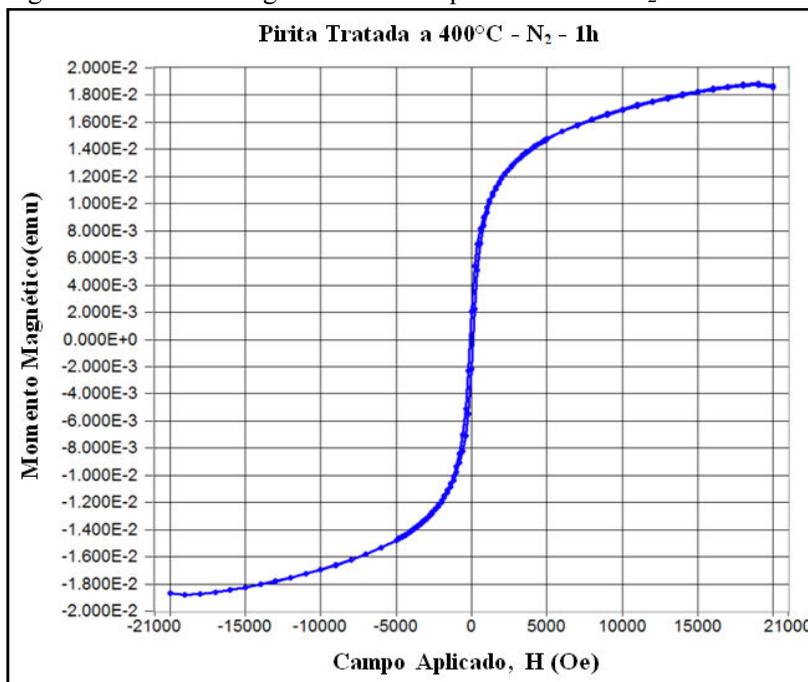
Comparando estes resultados com as amostras de pirita *in natura* e as amostras tratadas termicamente a 400 °C, nestas os resultados indicam a presença de uma menor concentração de fases ferromagnéticas.

5.2.2 Resultados das análises de magnetometria das amostras de pirita tratadas em diferentes temperaturas - N₂

O resultado das análises magnetométricas das amostras tratadas termicamente em temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C, por uma hora, duas horas e três horas, em atmosfera de N₂ são apresentados nas Figuras 23 a 29.

A Figura 23 apresenta a análise magnetométrica para a amostra de pirita tratada termicamente em temperatura de 400°C, por 1h em atmosfera de N₂.

Figura 23 - Análise magnetométrica da pirita - 400°C - N₂ - 1h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 23 não indica histerese, indicando que esta amostra apresenta baixa atividade magnética.

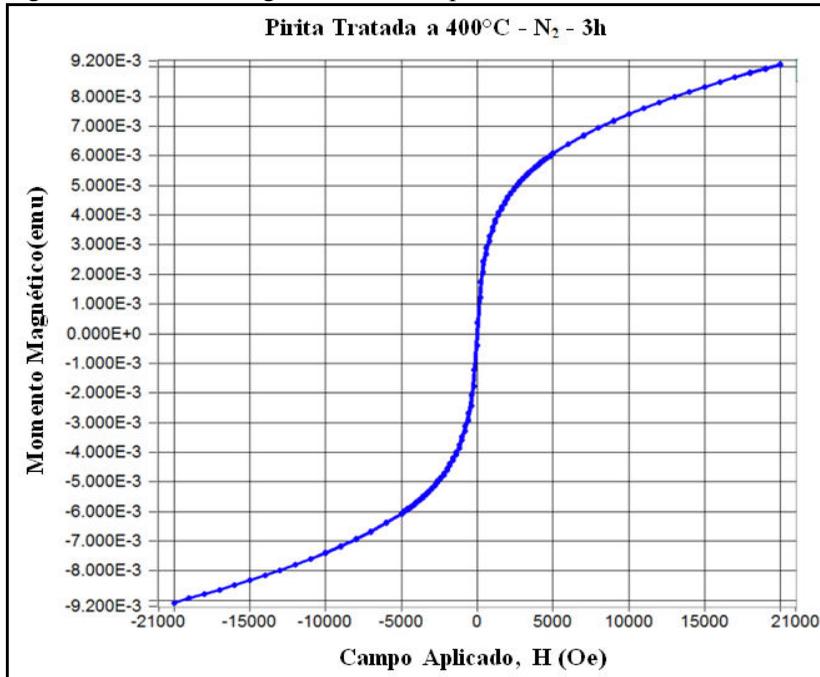
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $18,84 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). Havendo aumento em relação a pirita in natura que foi de $(4,06 \times 10^{-3})$.

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $18,64 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto $(-2,19 \times 10^{-3})$ emu e um ponto de coercitividade positiva de 98.698 Oe.

A Figura 24 mostra a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 400°C, por 3h em atmosfera de N₂.

Figura 24 - Análise magnetométrica da pirita -400°C - N₂ - 3h



Fonte: Autor, 2015.

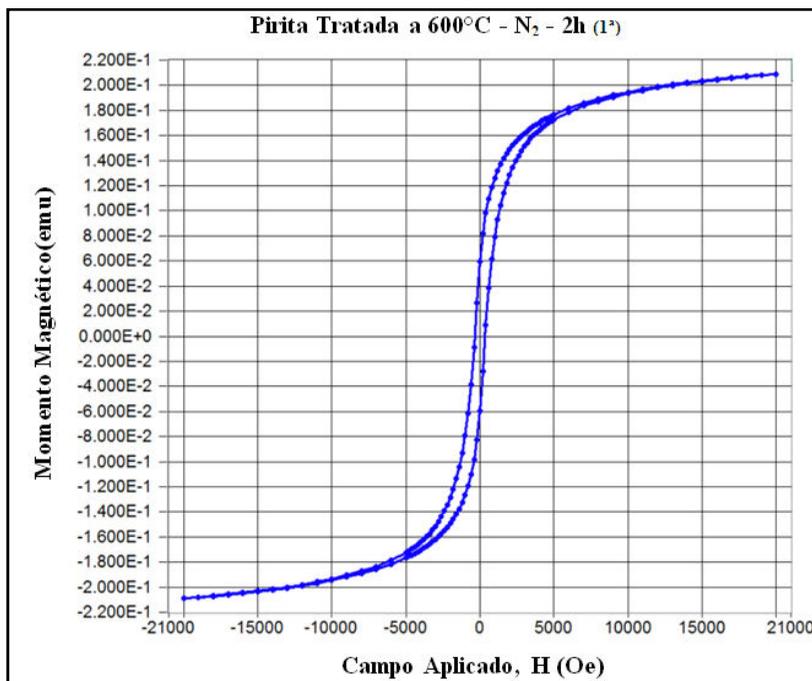
A Figura 24 mostra a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 400°C, por 3h em atmosfera de CO₂. O resultado não indica histerese, indicando que esta amostra apresenta baixa atividade magnética.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $9,08 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). Havendo aumento em relação a pirita in natura que foi de $(4,06 \times 10^{-3})$. A magnetização média no campo máximo aplicado é de $9,08 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-411,67 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 50.312 Oe.

As Figuras 25 a 27 apresentam os resultados das três análises magnetométricas da pirita tratada termicamente na temperatura de 600°C, por duas horas, em atmosfera de N₂.

Figura 25-1ª Análise magnetométrica da pirita -600°C - N₂ - 2h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 25, 1ª análise da amostragem magnetométrica da pirita tratada termicamente na temperatura de 600 °C por duas horas indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.28 Oe, produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.003 Oe.

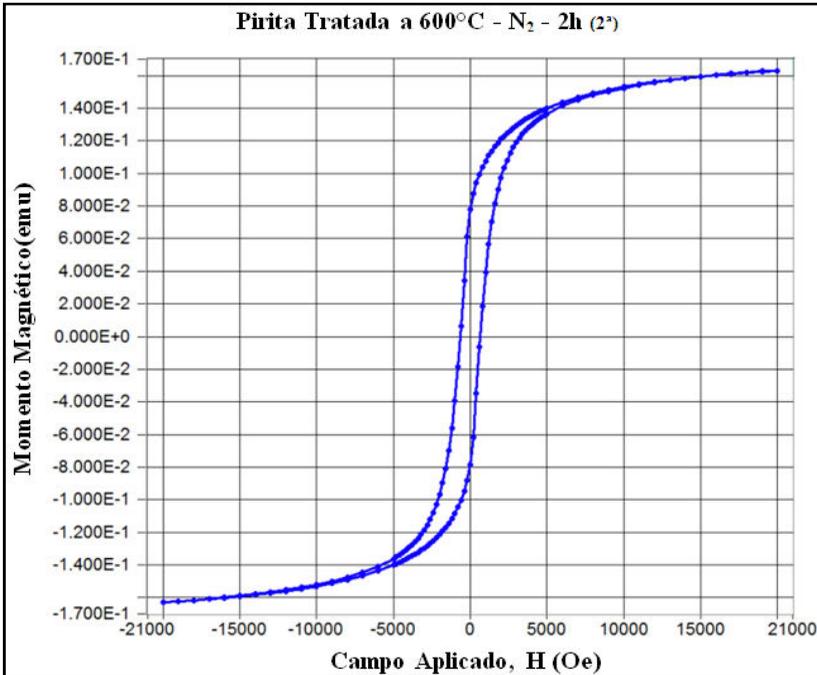
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado para a primeira amostra nestas condições foi de $208,94 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $208,89 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma remanência (M_r) negativa de $(-59,83 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 352.955 Oe.

Na Figura 26 apresenta-se o resultado da 2ª análise da amostragem magnetométrica para a pirita tratada termicamente na temperatura de 600 °C, por duas horas.

Figura 26 - 2ª Análise magnetométrica da pirita -600°C - N₂ - 2h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 26 indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.48 Oe, produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.04 Oe.

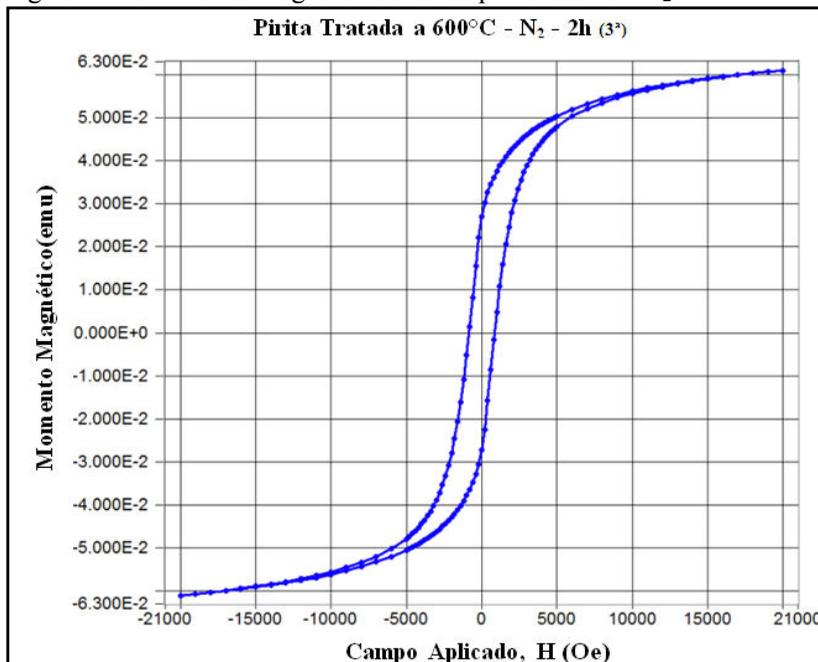
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado para a segunda amostra nestas condições foi de $163,00 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $163,00 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-78,66 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 652.710 Oe.

Na Figura 27 apresenta-se o resultado da 3ª amostra da análise magnetométrica para a pirita tratada termicamente na temperatura de 600 °C, por duas horas.

Figura 27 - 3ª Análise magnetométrica da pirita-600°C - N₂ - 2h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado da Figura 27 indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação, na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.44 Oe, produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.01 Oe.

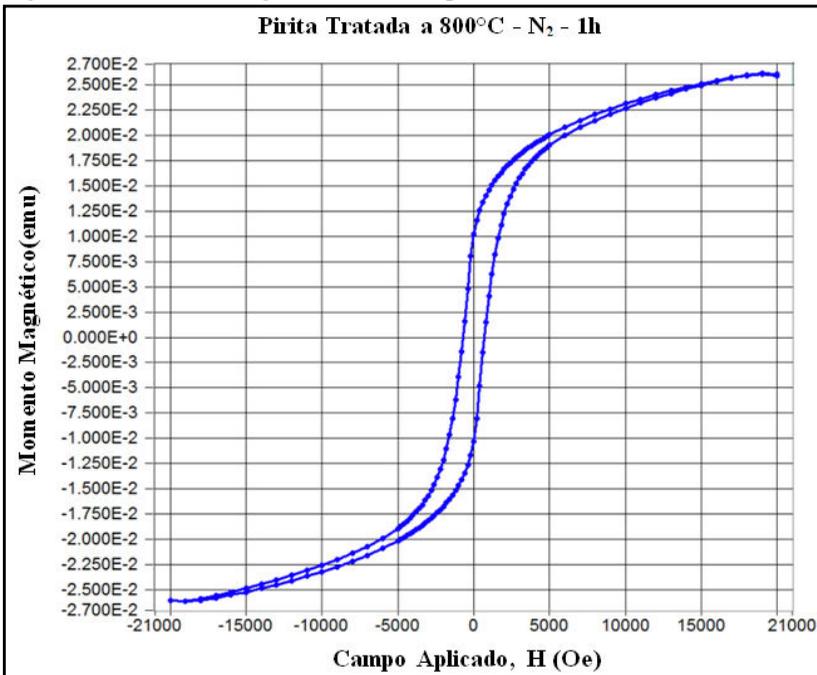
O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado para a segunda amostra nestas condições foi de $61,05 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $61,04 \times 10^{-3}$ emu.

Apresenta uma remanência (M_r) negativa de $(-27,31 \times 10^{-3})$ emu e uma coercitividade positiva de 848.277Oe.

As figuras 28 e 29 apresentam os resultados das amostras tratadas na temperatura de 800°C , por uma hora e três horas.

Figura 28 - Análise magnetométrica da pirita- 800°C - N_2 - 1h



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 28 apresenta a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 800°C por 1h em atmosfera de N_2 indica a presença de histerese magnética.

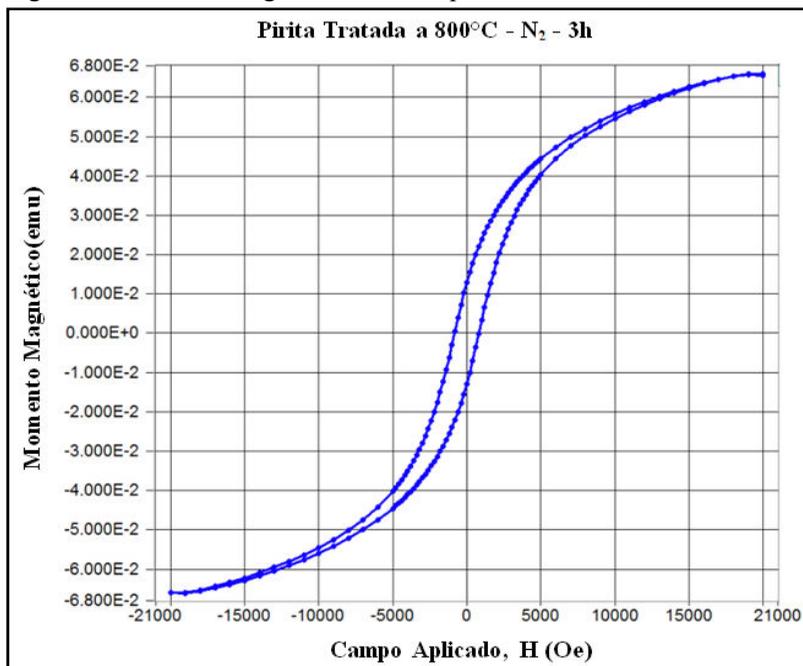
A partir da saturação na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.39 Oe produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.00 Oe.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $26,14 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação). A magnetização média no campo máximo

aplicado é de $26,01 \times 10^{-3}$ emu. Apresentando uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto $(-10,27 \times 10^{-3})$ emu e um ponto de coercitividade positiva de 700.975 Oe.

A Figura 29 apresenta a análise magnetométrica da amostra de pirita tratada termicamente a 800°C , por 3h em atmosfera de N_2

Figura 29 - Análise magnetométrica da pirita- 800°C - N_2 - 3h



Fonte: Autor, 2015.

O resultado apresentado na Figura 29 indica a presença de histerese magnética.

A partir da saturação na medida em que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo magnético, a curva não retorna pelo seu trajeto original no ponto 0.19 Oe produzindo o efeito de histerese (atraso) do momento magnético em relação a H atingindo o ponto de descida em 0.08 Oe.

O ponto de saturação médio considerando o aumento e diminuição do campo magnético aplicado foi de $66,10 \times 10^{-3}$ emu (magnetização de saturação).

A magnetização média no campo máximo aplicado é de $65,96 \times 10^{-3}$ emu.

Apresentando uma magnetização remanescente (M_r) negativa no ponto ($-12,87 \times 10^{-3}$) emu e um ponto de coercitividade positiva de 808.948 Oe.

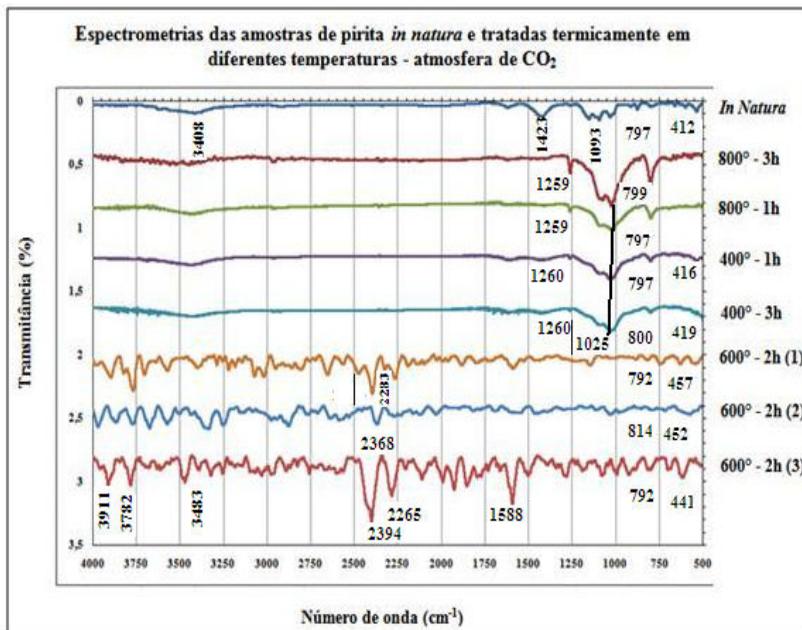
As análises magnetométricas nas temperaturas de 600 °C e 800 °C indica presença de histerese. Este comportamento é um indicativo da presença de fase ferromagnética.

5.3 RESULTADO DAS ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO – (FTIR)

Nesse capítulo apresenta-se um comparativo das espectrometrias por infravermelho para as amostras de pirita *in natura* e para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

5.3.1 Análise por espectrometria por infravermelho-CO₂

Figura 30 - Comparativo por espectrometria da pirita *in natura* e tratada em diferentes temperaturas -CO₂



Fonte: Autor, 2015.

Analisando os resultados apresentados na Figura 30, picos na região em torno de 422 cm^{-1} , característico do dissulfeto de ferro, identificado na amostra de pirita *in natura* 412 cm^{-1} e picos de 416 cm^{-1} e 419 cm^{-1} para as amostras tratadas termicamente a 400°C .

Estes picos não foram identificados nas amostras tratadas em temperatura de 600°C e 800°C .

Foram identificados picos na região de 797 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} , em todas as amostras, indicando a presença de quartzo, fase também encontrada na análise de DRX.

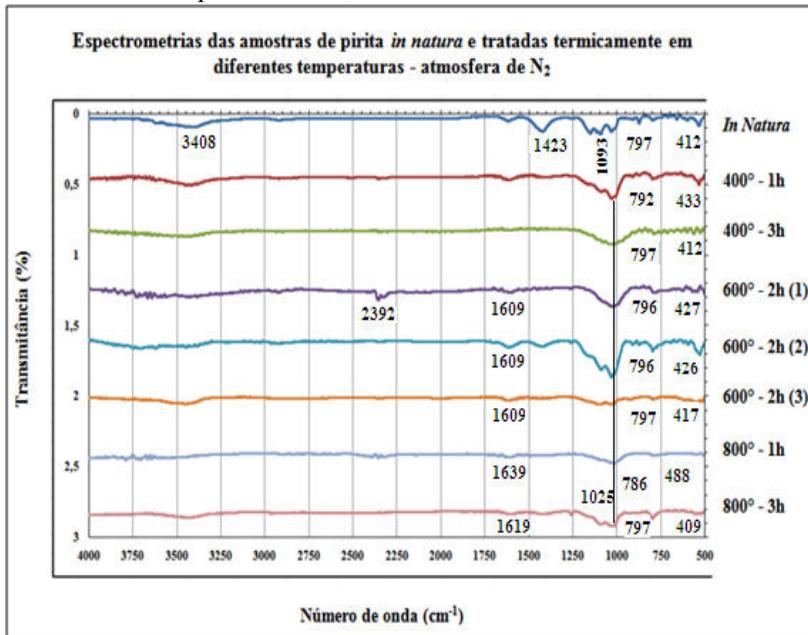
Picos na região de 3400cm^{-1} atribui-se a presença de grupos de radical OH, picos identificados na amostra de pirita *in natura* e nas amostras tratadas a 600°C .

As amostras tratadas em temperatura de 600°C apresentaram picos na região de 2265 cm^{-1} , 2283 cm^{-1} , 2368 cm^{-1} , 2394cm^{-1} , 2368 cm^{-1} .

Comparando os espectros de infravermelho obtidos para as amostras, são identificados redução da magnitude dos sinais de pico que caracterizam a presença de enxofre com o aumento da temperatura, 600°C e 800°C ,devidoà decomposição parcial para 600°C e total para 800°C .

5.3.2 Análise porespectrometria no infravermelho - N_2

Figura 31 - Comparativo por espectrometria da pirita *in natura* e tratada em diferentes temperaturas - N_2



Fonte: Autor, 2015.

NaFigura 31é apresentado o resultado da amostra de pirita *in natura* e tratadas termicamente em atmosfera de CO_2 . Os Tratamentos realizados em atmosfera de CO_2 também apresentaram picos na região

em torno de 422 cm^{-1} , característico do dissulfeto de ferro, picos na região 409 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 427 cm^{-1} , 433 cm^{-1} .

O gráfico de infravermelho utilizado mostra uma análise típica de uma pirita misturada com sulfatos de ferro entre 500 cm^{-1} e 700 cm^{-1} (Peterson et al., 2012).

Na região de 797 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} , picos identificados em todas as amostras são indício da presença de quartzo, fase também identificada na análise de DRX. A amostra tratada em temperatura de 600°C (1) apresentou pico na região de 2392 cm^{-1} , e a amostra *in natura* picona região de 3400 cm^{-1} , estes picos são atribuídos a presença de grupos de radical OH.

5.4 ANÁLISE DA DENSIDADE

A Tabela 4 apresenta os resultados da densidade da pirita *in natura* e das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 400°C , 600°C e 800°C , em atmosfera de CO_2 e N_2 por 1 h, 2 h e 3h.

Tabela 4-Resultado da densidade para pirita *in naturae* amostras tratadas - CO_2 e N_2

| Temperatura $^\circ\text{C}$ | Tempo (h) | Densidade g/cm^3 | | |
|---------------------------------|--------------|--|--|----------------------|
| | | CO_2 | N_2 | <i>In natura</i> |
| 400°C | 1 | 3,77 | 3,85 | $3,69\text{ g/cm}^3$ |
| 400°C | 3 | 3,72 | 3,80 | |
| 600°C | 2 | 3,59 | 3,92 | |
| 600°C | 2 | 3,72 | 3,78 | |
| 600°C | 2 | 3,79 | 3,90 | |
| 800°C | 1 | 3,74 | 3,91 | |
| 800°C | 3 | 3,85 | 3,89 | |
| Média | | $3,80\text{ g/cm}^3$ | $3,87\text{ g/cm}^3$ | |
| Intervalo de Confiança | | $0,0925\text{ g/cm}^3$ | | |

Fonte: Autor, 2015.

Fazendo um comparativo do resultado da média da densidade das amostras tratadas termicamente que foi de $3,80\text{ g/cm}^3$ em atmosfera de CO_2 e $3,87\text{ g/cm}^3$, com desvio padrão de $0,0925\text{ g/cm}^3$, com a

densidade da pirita *in natura* 3,69 g/cm³, tem-se o indicativo de que o processo de lixiviação e tratamento térmico da pirita aumentou a densidade de 3,69 g/cm³ para (3,80 ± 0,0925) g/cm³, caracterizando o aumento da concentração de pirita nas amostras após lixiviação e tratamento térmico.

O resultado deste estudo, quando comparada com a densidade da pirita encontrada na literatura que é de 5,1 g/cm³ (www.galleries.com/Pyrite, 2015), é menor. Porém, com o tratamento térmico realizado tem-se o indicativo do aumento da concentração de pirita nas amostras.

5.5 ANÁLISE DOTEOR DE ENXOFRE

Os resultados da análise do teor enxofre da pirita *in natura* e das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C, em atmosfera de CO₂ e N₂, por uma hora, duas horas e três horas, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Resultado do teor de enxofre para a pirita *in natura* e amostra tratadas - CO₂ e N₂

| Temperatura (°C) | Tempo (h) | Teor de enxofre (%) | | |
|------------------|-----------|---------------------|----------------|------------------|
| | | CO ₂ | N ₂ | <i>In natura</i> |
| 400° C | 1 | 39,50 | 39,80 | 40,40 |
| 400° C | 3 | 40,20 | 39,50 | |
| 600° C | 2 | 33,40 | 25,80 | |
| 600° C | 2 | 35,80 | 34,30 | |
| 600° C | 2 | 33,30 | 38,30 | |
| 800° C | 1 | 30,60 | 29,70 | |
| 800° C | 3 | 30,70 | 30,90 | |

Fonte: Autor, 2015.

O resultado da análise do teor de enxofre para a pirita *in natura* desse estudo foi de 40,40%. É possível estimar a quantidade de pirita (FeS₂) presente na amostra fazendo uso de cálculos estequiométricos. O percentual de enxofre presente em uma amostra de pirita pode ser determinado através da seguinte equação (Concer; P. H., 2013):

$$\%S = ms_2/mFeS_2 \cdot 100 = 64,13/119,98 = 53,45\% \text{ (Eq. 1)}$$

O teor de enxofre obtido para a amostra *naturada* pirita estudada foi de 40,40%, então:

$$\%FeS_2 = \%S_2/\%S_2\text{Teor} \cdot 100 = 40,40/53,45 = 75,58\% \text{ (Eq. 2)}.$$

A amostra da pirita desse estudo apresenta 75,58% de pirita.

5.5.1 Análise estatística para o teor de enxofre –CO₂

A Tabela 6 apresenta a estimativa dos efeitos, através do tratamento de dados estatístico, para a análise do teor de enxofre em atmosfera de CO₂.

Tabela 6 - Estimativa dos efeitos: análise do teor de enxofre -CO₂

| Efeitos estimados: Teor de enxofre (%) R-sqr = ,9338 | | | | | | |
|---|---------------|------------|-------------|----------|----------------------------|-----------|
| MS residual = 2,00619 | | | | | | |
| Fator/Modelo | Efeito | Std | T(3) | P | Limite de Confiança | |
| | | | | | -99% | 99 |
| Significância | 34,78 | 0,53 | 64,98 | 0,00 | 31,65 | 37,91 |
| 1) Temperatura °C | -9,20 | 1,42 | -6,50 | 0,01 | -17,47 | -0,93 |
| 2) Tempo (h) | 0,40 | 1,42 | 0,28 | 0,79 | -7,87 | 8,67 |
| 1 por 2 | -0,30 | 1,42 | -0,21 | 0,84 | -8,57 | 7,97 |

| Efeitos estimados: Teor de enxofre (%) R-sqr= ,9338 | | | | |
|--|---------------------|------------|----------------------------|-----------|
| MS residual = 2,00619 | | | | |
| Fator/Modelo | Coefficiente | Std | Limite de Confiança | |
| | | | -99% | 99 |
| Significância | 34,78 | 0,53 | 31,66 | 37,91 |
| 1) Temperatura °C | -4,60 | 0,71 | -8,74 | -0,46 |
| 2) Tempo (h) | 0,20 | 0,71 | -3,94 | 4,34 |
| 1 por 2 | -0,15 | 0,71 | -4,29 | 3,99 |

Fonte: Autor, 2015.

R-sqr = Coeficiente de correlação

F = Fator de Fisher

P = Probabilidade

R^2 = Ajuste do Modelo

Os resultados obtidos para as propriedades determinadas do teor de enxofre para a amostra da pirita *in natura* e tratada termicamente em diferentes temperaturas foram avaliados pela análise de variância (ANNOVA), conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da análise de variância: teor de enxofre -CO₂

| ANOVA: teor de enxofre (%) | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| R-sqr = ,9338 adj = 0,86759 MS residual = 2,00619 | | | | | |
| Fator | SS | DF | MS | F | P |
| 1) Temperatura °C | 84,64 | 1 | 84,64 | 42,19 | 0,01 |
| 2) Tempo (h) | 0,16 | 1 | 0,16 | 0,08 | 0,79 |
| 1 por 2 | 0,09 | 1 | 0,09 | 0,04 | 0,84 |
| Erro | 6,01 | 3 | 2,00 | | |
| Total SS | 90,91 | 6 | | | |

Fonte: Autor, 2015.

Com um intervalo de confiança de 99% ($\alpha = 0,01$), em atmosfera de CO₂ e no intervalo testado, a temperatura tem influência sobre o teor de enxofre.

Quanto maior a temperatura, menor o teor de enxofre.

O tempo e a interação das variáveis não foram significativos ($p > 0,01$). O valor de R^2 foi satisfatório, o modelo é adequado.

5.5.2 Análise estatística para o teor de enxofre -N₂

As Tabela 8 apresenta a estimativa dos efeitos através do tratamento de dados estatístico para a análise do teor de enxofre em atmosfera de N₂.

Tabela 8- Estimativa dos efeitos: análise do teor de enxofre -N₂

| Efeitos estimados: Teor de enxofre (%) R-sqr = ,496 | |
|--|--|
| MS residual = 29,86988 | |

| Fator/Modelo | Efeito | Std | T(3) | P | Limite de Confiança | |
|-------------------|--------|------|-------|------|---------------------|-------|
| | | | | | -99% | 99 |
| Significância | 34,04 | 2,07 | 16,48 | 0,00 | 21,98 | 46,11 |
| 1) Temperatura °C | -9,35 | 5,47 | -1,71 | 0,19 | -41,27 | 22,57 |
| 2) Tempo (h) | 0,45 | 5,47 | 0,08 | 0,94 | -31,47 | 32,37 |
| 1 por 2 | 0,75 | 5,47 | 0,14 | 0,90 | -31,17 | 32,67 |

Efeitos estimados: Teor de enxofre (%) R-sqr = ,496
MS residual = 29,86988

| Fator/Modelo | Coeficiente | Std | Limite de Confiança | |
|-------------------|-------------|------|---------------------|-------|
| | | | -99% | 99 |
| Significância | 34,04 | 2,07 | 21,98 | 46,11 |
| 1) Temperatura °C | -4,68 | 2,73 | -20,64 | 11,29 |
| 2) Tempo (h) | 0,23 | 2,73 | -15,74 | 16,19 |
| 1 por 2 | 0,38 | 2,73 | -15,59 | 16,34 |

Fonte: Autor, 2015.

Os resultados do teor de enxofre para a amostra *in natura* e tratada termicamente em diferentes temperaturas, foram avaliados pela análise de variância (ANNOVA), conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da análise de variância: teor de enxofre -N₂

| ANOVA: teor de enxofre (%) | | | | | |
|---|--------|----|-------|------|------|
| R-sqr=,496 adj=0 MS Residual = 29,86988 | | | | | |
| Fator | SS | DF | MS | F | P |
| 1) Temperatura °C | 87,42 | 1 | 87,42 | 2,93 | 0,19 |
| 2) Tempo (h) | 0,20 | 1 | 0,20 | 0,01 | 0,94 |
| 1 por 2 | 0,56 | 1 | 0,56 | 0,02 | 0,90 |
| Erro | 89,61 | 3 | 29,87 | | |
| Total SS | 177,80 | 6 | | | |

Fonte: Autor, 2015.

Com 99% de confiança ($\alpha = 0,01$), em atmosfera de N₂ e no intervalo testado, nenhuma variável foi significativa para o teor de enxofre. Porém, o valor de R² foi baixo, provando que o modelo estatístico não foi adequado.

6 CONCLUSÃO

Como conclusão desse estudo, quanto ao objetivo de identificar as melhores condições de reação para o rejeito pirita da região Sul Catarinense para obtenção de propriedades magnéticas obteve-se como resultado que para os tratamentos térmicos realizados em atmosfera de CO_2 e N_2 e em temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi obtido à fase pirrotita.

Os resultados das análises magnetométricas para as amostras tratadas termicamente em temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, para as duas atmosferas utilizadas CO_2 e N_2 , apresentam histerese magnética. Para a amostra *in natura* e tratada termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta baixa atividade magnética.

A análise de espectrometria por infravermelho das amostras estudadas apresentaram picos característicos da pirita da Região Sul Catarinense, o quartzo e o sulfeto de ferro.

O resultado da média da densidade das amostras tratadas termicamente foi de $3,80\text{ g/cm}^3$ para a atmosfera de CO_2 e de $3,87\text{ g/cm}^3$ para a atmosfera de N_2 , com desvio padrão de $0,0925\text{ g/cm}^3$, comparando com a densidade da pirita *in natura* $3,69\text{ g/cm}^3$, tem-se o indicativo de que o processo de lixiviação e tratamento térmico da pirita aumentou a densidade de $3,69\text{ g/cm}^3$ para $(3,80 \pm 0,0925)\text{ g/cm}^3$, caracterizando o aumento da concentração de pirita nas amostras após lixiviação e tratamento térmico.

O tratamento estatístico para a análise do teor de enxofre para a amostra da pirita *in natura* e tratada termicamente em diferentes temperaturas foram avaliados pela análise de variância (ANNOVA), com um intervalo de confiança de 99% ($\alpha = 0,01$), em atmosfera de CO_2 e no intervalo testado, a temperatura tem influência sobre o teor de enxofre. Quanto maior a temperatura, menor o teor. O tempo e a interação das variáveis não foram significativos ($p > 0,01$). O valor de R^2 foi satisfatório, o modelo é adequado.

A análise de variância (ANNOVA) para os resultados do teor de enxofre nas mesmas condições, mais em atmosfera de N_2 , com 99% de confiança ($\alpha = 0,01$), em atmosfera de N_2 e no intervalo testado, nenhuma variável foi significativa para o teor de enxofre. Porém, o valor de R^2 foi baixo, provando que o modelo estatístico não foi adequado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se a continuação dos estudos com o rejeito pirita da região sul Catarinense, pesquisando possibilidades de utilização das propriedades ferromagnéticas da pirita para materiais magnéticos.

Usar o material magnético em aplicações adequadas.

Pesquisar quais os níveis máximos de temperatura que a pirita pode ser submetida para que sejam mantidas suas propriedades magnéticas.

Realizar experimentos em atmosferas de SO_x .

Usar a técnica Mössbauer para caracterização do ferro deste material.

Testar outras rotas de purificação.

8REFERÊNCIAS

ALCIDES Goularti Filho, (Org.). **Memória e cultura do carvão em Santa Catarina**. Florianópolis: Cidade Futura, 2004. 400 p.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. V. 35. Brasília: DNPM, 2010. 871 p.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. 3.ed. Brasília: ANEEL, 2008. 236 p. Disponível em:<<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>> Acesso em: 14 Dez. 2013.

BELOLLI, Mário; QUADROS, Joice; GUIDI, A. **A História do Carvão em Santa Catarina**. V. 2. Criciúma: MEG, 2010. 315 p.

BELZILE, Nelson; MAKI, Stephanie; CHEN, Yu-Wei; GOLDSACK, Douglas. **Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment**. Science of The Total Environment, Volume 196, Issue 2, 20 March 1997, p. 177-186. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2013.

BHARGAVA, S.K.; GARG, A.; SUBASINGHE, N.D. **In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite**. Fuel, Volume 88, Issue6, June 2009, p. 988-993. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez. 2013.

BOYABAT, N.; ÖZER, A.K., BAYRAKÇEKEN, S.; GÜLABOĞLU, M.Ş. **Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere**. Fuel Processing Technology, Volume 85, Issues 2–3, 15 February 2003, p. 179-188. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez. 2013.

BRASIL. **CÓDIGO DE MINAS**. Decreto-lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967. Disponível em:<<http://www.planalto.gov.br/>> Acesso em: 2Jan. 2014.

BRASIL. Ministério da ciência, tecnologia e inovação. **Centro de Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM. Disponível em:<<http://www.cetem.gov.br/>> Acesso em: 15 Dez. 2013.

CALLISTER Jr., William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 702p.

CALLISTER Jr., William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CHANDRA, A.P., GERSON, A.R. **The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: a fundamental perspective**. Surface Science Reports, v. 65, p. 293-315, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez. 2013.

CONCER; Paula Hahn. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição e oxidação térmica da pirita**. 93 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/107360>> Acesso em: 20 Dez. 2013.

DEMOISSON, Frédéric; MULLET Martine; HUMBERT Bernard. **Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: solution species and surface chemistry**. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 316, Issue 2, 15 December 2007, p. 531-540. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2013.

DUAN, H.; ZHENG, Y.F.; DONG, Y.Z.; ZHANG, X.G.; SUN, Y.F. **Pyrite (FeS₂) films prepared via sol-gel hydrothermal method combined with electrophoretic deposition (EPD)**. Materials Research Bulletin, Volume 39, Issue 12, 4 October 2004, p. 1861-1868. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2013.

Fegley Jr B, Lodders K, Treiman AH, Klingelhöfer G. **The rate of pyrite decomposition on the surface of Venus**. ICARUS2000;115:159-80. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2013.

GIANNETTI, B.F.; BONILLA, S.H.; ZINOLA, C.F.; RABÓCZKAY, T. **A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses**. Hydrometallurgy, Volume 60, Issue 1, March 2001, p. 41-53. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez 2013.

GORNOSTAYEV, Stanislav; HÄRKKI, Jouko; KERKKONEN, Olavi. **Transformations of pyrite during formation of metallurgical coke.** *Fuel*, Volume 88, Issue 10, October 2009, p. 2032-2036. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 10 Dez. 2013.

HSIAO, Su-Ching; HSU, Chih-Ming; CHEN, Szu-Ying; PERNG Yu-Hsun; CHUEH Yu-Lun; CHEN Lih-Juann; CHOU, Lih-Hsin. **Facile synthesis and characterization of high temperature phase FeS₂ pyrite nanocrystals.** *Materials Letters*, Volume 75, 15 May 2012, p.152-154. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez. 2013.

HU, Guilin; DAM-JOHANSEN, Kim; WEDEL, Stig; HANSEN, Jens Peter. **Decomposition and oxidation of pyrite.** *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 32, Issue 3, 2006, p. 295-314. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2013.

HURST, H.J.; LEVY J.H.; WARNE, S.St.J. **The application of variable atmosphere thermomagnetometry to the thermal decomposition of pyrite.** *Reactivity of Solids*, Volume 8, Issues 1–2, June 1990, p. 159-168. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 02 Jan. 2014.

JIANG, C.L; WANG, X.H; PAREKH, B.K. **Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation.** *International Journal of Mineral Processing*, Volume 58, Issues 1–4, February 2000, p. 305-318. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 02 Jan. 2014.

Liu Shuling; Li Miaomiao; Li Shu; Li Honglin; Yan Lu. **Synthesis and adsorption/photocatalysis performance of pyrite FeS₂.** Volume 268, 1 March 2013, p. 213-217. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 02 Jan. 2014.

MASSET, Patrick J.; GUIDOTTI, Ronald A. **Thermal activated (“thermal”) battery technology:** Part III a: FeS₂ cathode material. *Journal of Power Sources*, Volume 177, Issue 2, 1 March 2008, p. 595-609. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 21 Dez. 2013.

MINERALS. **The mineral pyrite**. Disponível em:
<<http://www.galleries.com/Pyrite>> Acesso em 08 Fev. 2015.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. **Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina**. Congresso Brasileiro de mina a céu aberto e II congresso Brasileiro de mina subterrânea, 2, 2002 – Belo Horizonte, Anais.

PETERSON, Michael. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) (Tese de doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em:
<<http://www2.enq.ufsc.br/teses/d059.pdf>> Acesso em: 20Dez. 2013.

USLU, T.; ATALAY, Ü.; AROL, A.I. **Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 225, Issues 1–3, 15 September 2003, p. 161-167.
Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/d059.pdf>> Acesso em: 20Dez. 2013.

WATERS, K.E.; ROWSON, N.A.; R.W. Greenwood, WILLIAMS, A.J. **The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite**. Minerals Engineering, Volume 21, Issue 9, August 2008, p. 679-682. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 2 Jan. 2014.

Weizhi, Lv.; Dunxi, Yu.; Jianqun Wu.; Lian, Zhang; Minghou, Xu. **The chemical role of CO₂ in pyrite thermal decomposition**. Journal of Mineral Processing, Volume 35, Issues 1–8, July 2014, p. 3637-3644.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 05 Jan. 2015.

WEERASOORIYA, R.; TOBSCHALL, H.J. **Pyrite–water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 264, Issues 1–3, 15 August 2005, p. 68-74.

W. Lowrie. **Fundamentals of Geophysics**, 2 ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007, 381 p. Disponível em: <avisos.gi.fcen.uba.ar/.../Fundamentals_of_Geophysics-Lowrie.pdf> Acesso em: 14 Nov. 2014.

TOULMIN PRIESTLEY; PAUL B. BARTON, JR. **A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite**. *Geochimica et Geochimica*, Volume 28, 14 October 1963, p. 641- 671. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 14 Nov. 2014.