

2ª Edição revisada e ampliada

EDITORES: ADÃO BENVINDO DA LUZ & FERNANDO A. FREITAS LINS

# ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS

## usos e especificações



## SUMÁRIO

### PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

01. PANORAMA DAS ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS NO BRASIL	3
<i>Fernando A. Freitas Lins</i>	

02. DESEMPENHO FUNCIONAL DOS MINERAIS INDUSTRIAIS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS, FERRAMENTA DE MARKETING E ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO	25
<i>Renato R. Ciminelli</i>	

### PARTE II: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES

03. AGALMATOLITO	69
<i>Adão Benvindo da Luz, Paulo Tomedi e Rodrigo Martins</i>	

04. AMIANTO	79
<i>Normando Claudino Moreira de Queiroga, William Bretas Linares, Joselito Dasio da Silva e Adão Benvindo da Luz</i>	

05. AREIA INDUSTRIAL	103
<i>Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins</i>	

06. AGROMINERAIS - ENXOFRE	125
<i>Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque (in memoriam), Ronaldo Simões L. Azambuja (in memoriam) e Fernando A. Freitas Lins</i>	

07. AGROMINERAIS - FOSFATO	141
<i>Francisco E. Lápido Loureiro, Marisa Bezerra de Mello Monte e Marisa Nascimento</i>	

08. AGROMINERAIS - POTÁSSIO	175
<i>Marisa Nascimento, Marisa Bezerra de Mello Monte e Francisco E. Lápido Loureiro</i>	

09. AGROMINERAIS - ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTES MINERAIS ALTERNATIVAS DE POTÁSSIO PARA A AGRICULTURA	205
<i>Éder de Souza Martins, Claudinei Gouveia de Oliveira, Álvaro Vilela de Resende e Marcello Silvino Ferreira de Matos</i>	

10. ARGILA - ATAPULGITA E SEPIOLITA	223
<i>Adão Benvindo da Luz e Salvador Luiz M. de Almeida</i>	

11. ARGILA - BENTONITA	239
<i>Adão Benvindo da Luz e Cristiano Honório de Oliveira</i>	

12. ARGILA - CAULIM	255
<i>Adão Benvindo da Luz, Antônio Rodrigues de Campos, Eduardo Augusto de Carvalho, Luis Carlos Bertolino e Rosa Bernstein Scorzelli</i>	
13. BARITA	295
<i>Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho Magalhães Baltar</i>	
14. BAUXITA	311
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
15. BERILO	339
<i>Marcelo Soares Bezerra e Júlio de Rezende Nesi</i>	
16. CALCÁRIO E DOLOMITO	363
<i>João Alves Sampaio e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
17. CIANITA REFRAATÁRIA	389
<i>Caroline Meira Lopes de Castro Joffily e Claudinei Gouveia de Oliveira</i>	
18. CROMITA	403
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
19. DIAMANTE	427
<i>Mario Jorge Costa e Adão Benvindo da Luz</i>	
20. DIATOMITA	451
<i>Silvia Cristina Alves França, Adão Benvindo da Luz e Paulo Francisco Inforçati</i>	
21. FELDSPATO	467
<i>Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins e José Mario Coelho</i>	
22. FLUORITA	487
<i>João Alves Sampaio, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Mônica Calixto de Andrade</i>	
23. GIPSITA	505
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Flavia de Freitas Bastos e Adão Benvindo da Luz</i>	
24. GRAFITA	527
<i>João Alves Sampaio, Paulo Fernando Almeida Braga e Achilles Junqueira Bourdot Dutra</i>	
25. HALITA	551
<i>Paulo Roberto Cabral de Melo, Renato Senna de Carvalho e Dorival de Carvalho Pinto</i>	

26. LÍTIÓ	585
<i>Paulo Fernando Almeida Braga e João Alves Sampaio</i>	
27. MAGNESITA	605
<i>Luís Rodrigues Armôa Garcia, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rosa Malena Fernandes Lima</i>	
28. MANGANÊS	633
<i>João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade, Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Márcio Torres Moreira Penna</i>	
29. MICA	649
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio e Patrícia Maria Tenório Cavalcante</i>	
30. NEFELINA SIENITO	663
<i>João Alves Sampaio, Sílvia Cristina Alves França e Paulo Fernando Almeida Braga</i>	
31. QUARTZO	681
<i>Pedro Luiz Guzzo</i>	
32. RMIS: ROCHAS E MINERAIS PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	723
<i>Mônica Calixto de Andrade, João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Alberto Buoso</i>	
33. RMIS: ARGILA PARA CERÂMICA VERMELHA	747
<i>Marsis Cabral Junior, José Francisco Marciano Motta, Amilton dos Santos Almeida e Luiz Carlos Tanno</i>	
34. RMIS: ARGILA PLÁSTICA PARA CERÂMICA BRANCA	771
<i>José Francisco Mariano Motta, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Marcelo Soares Bezerra, Marsis Cabral Júnior e José Mario Coelho</i>	
35. TALCO	793
<i>Ivan Falcão Pontes e Salvador Luiz Matos de Almeida</i>	
36. TERRAS-RARAS	817
<i>Simon Rosental</i>	
37. TITÂNIO: MINERAIS DE TITÂNIO	841
<i>Carlos Adolpho Magalhães Baltar, João Alves Sampaio, Mônica Calixto de Andrade e Dorival de Carvalho Pinto</i>	
38. VERMICULITA	865
<i>José Fernandes de Oliveira Ugarte, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	
39. ZEOLITAS NATURAIS	889
<i>Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende, Marisa Bezerra de Mello Monte e Paulo Renato Perdigão Paiva</i>	
40. ZIRCONITA	917
<i>Luiz Carlos Bertolino, Nely Palermo, João Alves Sampaio e Sílvia Cristina Alves França</i>	

**PARTE III: OS MINERAIS E O MEIO AMBIENTE**

41. MINERAIS APLICADOS À TECNOLOGIA AMBIENTAL: MINERAIS VERDES 933  
*Silvia Cristina Alves França, José Fernandes de Oliveira Ugarte e Adriana de A. Soeiro da Silva*
42. EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL E AMBIENTAL A POEIRAS DE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 961  
*Zuleica Carmen Castilhos, Reiner Neumann e Olívia Bezerra*

**GLOSSÁRIO**

# CAPÍTULO 6

## Agrominerais – Enxofre

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque\* (*in memoriam*)<sup>1</sup>  
Ronaldo Simões L. Azambuja\*\* (*in memoriam*)<sup>2</sup>  
Fernando A. Freitas Lins<sup>3</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

O enxofre é um elemento de grande versatilidade, cuja gama de usos vem atravessando séculos. Os antigos egípcios (2000 a.C) já o utilizavam para branquear linho e como pigmento para pinturas. Os chineses (500 a.C) empregaram o enxofre como componente da pólvora; os gregos e, posteriormente, os romanos, além de utilizá-lo em cerimônias religiosas de purificação, em lamparinas e em tratamento de pele, ampliaram grandemente seu uso medicinal.

Sua primeira aparição na guerra deu-se pelos mouros, em 1305, no cerco de Ronda, na Espanha, através do emprego de canhões que utilizavam pólvora como propelente.

O enxofre elementar, até 1838, obtido de depósitos superficiais de origem vulcânica, tinha na Itália (Sicília) o seu maior produtor, daí gerando um monopólio. Como é comum acontecer, o monopólio fez subir os preços em demasia propiciando a utilização industrial de fontes alternativas (piritas),

---

\***Gildo Sá** dedicou parte de sua carreira às questões dos fertilizantes: na CPRM, como Diretor Técnico da Fosfertil por alguns anos, e em suas teses de mestrado e doutorado, já no CETEM. Ao falecer, em 2003, como Diretor do CETEM, preparava uma nota técnica sobre o enxofre, com ênfase em aspectos econômicos e na dependência brasileira deste importante insumo. Para homenageá-lo, os co-autores aproveitaram parte do texto, atualizando-o, e adicionaram novas informações para atender ao escopo do capítulo do livro, na 1ª edição. \*\* **Ronaldo Azambuja**, da primeira turma de geologia da UFRJ, após atuar como consultor e empresário, dedicou longos anos à FINEP/MCT, como analista de projetos do setor mineral. Aposentado, deu sua contribuição ao CETEM entre 2002 e 2005, quando faleceu.

<sup>1</sup>Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

<sup>2</sup>Geólogo/UFRJ, M.Sc. em Geologia/Imperial College, Bolsista do CETEM/MCT.

<sup>3</sup>Engº Metalúrgico/PUC-Rio, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE-UFRJ, Pesquisador Titular do CETEM/MCT; atualmente, Diretor de Transformação e Tecnologia Mineral da SGM/MME.

principalmente na Espanha e em Portugal, ainda na metade do Século XIX. Até então, os principais usos do enxofre eram: a fabricação de pólvora, elaboração de branqueadores e manufatura de compostos medicinais.

No início do século passado, a utilização nos Estados Unidos do método Frasch possibilitou custos produtivos mais baixos e a conseqüente hegemonia americana na produção, a partir de 1913. Com o advento da química industrial moderna, ao longo do século XX, o enxofre passou a ter sua maior aplicação na produção do ácido sulfúrico, considerado por muitos como o “pão da indústria”, já que seu consumo *per capita* indicaria o nível de industrialização de um país.

A média do consumo *per capita* do Brasil de enxofre (S contido), entre 2004 e 2006, foi 15 kg/hab. Este nível de consumo foi alcançado nos EUA no início da década de 1940 e desde os anos de 1970 tem oscilado entre 45 e 55 kg/hab. O consumo mundial atualmente situa-se em 10 kg/hab.

O crescimento populacional, aliado às modernas técnicas agrícolas, transformou o ácido sulfúrico na matéria-prima intermediária principal para a produção de fertilizantes solúveis, principalmente fosfatados. Como se estivesse cumprindo um determinismo de usos, o enxofre, antes fundamental nas guerras, tornou-se poderoso aliado da paz, contribuindo para matar, por meio dos fertilizantes, a fome de populações, ao invés de apenas dizimá-las pela pólvora.

(Se a fome ainda não desapareceu da face da Terra, ou de nosso País, não foi por insuficiência de alimentos, mas por questões políticas e econômicas mais complexas. O aumento dos preços de alimentos, a partir de 2007, após décadas de relativa estabilidade, pegou o mundo de surpresa e fez renascer a preocupação com a segurança alimentar em todos os países que dependem da importação de alimentos, principalmente aqueles mais pobres.)

Segundo dados amplamente conhecidos, pelo menos 85% do enxofre produzido mundialmente (nativo ou recuperado como co-produto) é usado como ácido sulfúrico, cujo emprego em fertilizantes é da ordem de 65%. Resulta que, do enxofre, pelo menos 55% destinam-se à indústria de fertilizantes, que elabora os diversos produtos que os agricultores utilizam para reposição dos nutrientes de solos esgotados ou para melhoria da qualidade de solos originalmente pobres, visando ao aumento da produtividade agrícola. Com respeito aos nutrientes, estes se classificam em:

- (i) macronutrientes primários: N, P e K;
- (ii) macronutrientes secundários: Ca, Mg e S;
- (iii) micronutrientes: Fe, Mn, Cu, Zn, B, Cl, Mo, Ni, Na e Si.

Dentre as classificações existentes de matérias-primas ou produtos, apresenta-se a da ABQUIM:

- (i) matérias-primas básicas: amônia, rocha fosfática, potássio e o enxofre;
- (ii) matérias-primas secundárias: ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico;
- (iii) fertilizantes básicos: substâncias químicas usadas pelos fabricantes finais ou misturadores da cadeia produtiva, consideradas suas “matérias-químicas” (fosfatados, nitrogenados e potássicos);
- (iv) fertilizantes misturados e fertilizantes complexos ou granulados NPK: misturas finais de fertilizantes básicos comercializados e aplicados no solo.

A larga aplicação do ácido sulfúrico resulta em mercado crescente para o enxofre, o que sempre incentivou sua recuperação de diversas fontes, além dos depósitos minerais convencionais, subterrâneos ou superficiais, ou das piritas já citadas, quais sejam: gases (naturais, de refinarias e de processos metalúrgicos), anidrita e gesso.

Saliente-se, também, que o incentivo à recuperação do enxofre contido em gases recebeu forte incremento das legislações ambientais internacionais, que penalizam com altas multas os emissores de enxofre em razão de futuras chuvas ácidas. Haja vista ser mais econômico às empresas o tratamento dos gases sulfurosos do que o pagamento das multas acarretadas pelo seu lançamento à atmosfera, e tendo em conta o aumento das fontes primárias de enxofre, é de supor que os seus preços internacionais tendam a se manter estáveis, ou mesmo em declínio.

Outros capítulos deste livro são dedicados especificamente ao fosfato e ao potássio, os quais, como o enxofre, oneram a balança de comércio exterior, pois o país importa grandes quantidades dessas matérias-primas. Com efeito, em 2007, a produção mineral brasileira de fosfato representou 78% do consumo aparente e de potássio, apenas 10%. A produção de S, toda ela co-produto, alcançou apenas

12% do consumo. Em valores, de bens primários, ocorreu um aumento substancial das importações de 2006 para 2007: em 2006, um total de US\$ 1,1 bilhão (especificamente, US\$ 62 milhões de rocha fosfática, US\$ 950 milhões de KCl e US\$ 116 milhões de S); em 2007, US\$ 1,8 bilhão (US\$ 104 milhões, US\$ 1.500 milhões e US\$ 172 milhões, respectivamente).

Tem-se ainda a importação de nitrogênio, nas formas de amônia, sulfato de amônio e uréia, acrescentados da importação de produtos intermediários para fertilizantes (fosfatos de diamônio-DAP e de monoamônio-MAP).

Estima-se a dependência externa de fósforo em 50% (além da importação de rochas fosfáticas, há também a importação de fertilizantes fosfatados); de nitrogênio, em torno de 70%; e de potássio, 90%. Em síntese, é grande a dependência externa de fertilizantes no país, além de representar um grande ônus à balança comercial; e mais, do ponto de vista estratégico, uma vulnerabilidade aos planos de consolidação do país como uma potência agrícola e de produtor e exportador de biocombustíveis.

O calcário agrícola e a magnesita, e também a gipsita, fontes dos macronutrientes Ca e Mg e S, estão disponíveis em abundância no país, e são também abordados neste livro; ressalte-se que Ca e Mg servem também ao propósito de ajustar o pH do solo, corrigindo sua acidez.

Como já mencionado, o Brasil é (e sempre foi) deficitário na produção de enxofre. As condições geológicas desfavoráveis refletem, de certa forma, o déficit deste insumo. Em 2007, o país importou 2,2 Mt de bens primários e compostos químicos (S contido), totalizando US\$ 172 milhões. A quase totalidade foi de enxofre elementar a granel. A distribuição percentual por países, na importação de bens primários de enxofre, mostrou a emergência da Venezuela como principal fornecedora (46%), deslocando o Canadá (20%) para a segunda posição, seguindo-se os EUA (10%). As importações de 2006 (3,1 Mt) foram atípicas, com os importadores aproveitando os preços baixos e o câmbio favorável para a formação de estoques. (Como que adivinhando a subida dos preços em 2007!) Com efeito, as importações de 2003 a 2005 foram bem inferiores: 1,8; 2,2 e 1,8 Mt, respectivamente.

O preço do enxofre, em valores constantes de 1998 (FOB/t) teve uma queda acentuada desde 1990, caindo, nos EUA, de US\$ 100 para US\$ 28 em 2004. Em 2006, manteve-se em US\$ 28 (valor corrente). A maior oferta de enxofre, tanto como co-produto do aumento do consumo e refino de petróleo

em todo o mundo como da co-produção de ácido sulfúrico pelo aumento da produção de metais não-ferrosos a partir de sulfetos metálicos, explica em parte a trajetória pretérita dos preços. Mas as coisas mudaram rapidamente. A partir de 2007, houve um inesperado aumento dos preços, acompanhando a onda de aumento dos preços dos fertilizantes em geral, que persiste até meados de 2008. O preço médio do enxofre importado em 2007 alcançou US\$ 83/t (contra US\$ 37/t em 2006), enquanto no primeiro semestre de 2008 atingiu US\$ 316/t. Alguns especialistas estimam que o preço do enxofre recuará para níveis um pouco acima dos valores praticados em 2006, diferentemente de outros insumos e fertilizantes. A conferir.

## **2. MINERALOGIA E GEOLOGIA**

### **Mineralogia**

O enxofre, como forma cristalina estável, ocorre sob as formas alfa e beta; ocorre ainda, ao menos, sob duas formas amorfas e duas formas líquidas. A forma amorfa mais conhecida, também chamada de plástica, é o enxofre gama, obtido pelo resfriamento rápido do enxofre cristalino. Uma das principais características do enxofre, ainda não muito bem compreendida, é a sua ocorrência sob mais de uma forma alotrópica em cada estado físico, seja sólido, líquido ou gasoso.

O enxofre tem a letra S como símbolo químico (de “sulfur”), valências 2, 4 e 6, número atômico 16 e peso atômico igual a 32,064. Todas as formas de enxofre (alfa, beta e gama) têm fórmula  $S_8$ , o que significa dizer que o peso molecular de quaisquer das formas alotrópicas desse elemento químico equivale a oito vezes o número atômico. Sua dureza Mohs varia de 1,5 a 2,5. As investigações por Raios-X sugerem que o enxofre sob forma cristalina é composto por anéis de oito átomos, sendo cada anel entrelaçado com outros anéis, dando um padrão normal do enxofre observado através de Raios-X; o enxofre amorfo parece possuir uma estrutura helicoidal, com oito átomos por espiral. A Tabela 1, a seguir, mostra mais algumas propriedades do enxofre, sob as formas alfa, beta e gama.

Tabela 1 – Propriedades e formas do enxofre.

Propriedade/Forma	Alfa	Beta	Gama
Cor	amarela	amarela pálida	amarela pálida
Cristalização	ortorrômbica	monoclínica	amorfa
Densidade relativa (20°C)	2,07	1,96	1,92
Ponto de fusão (°C)	112,8	118,75-119,3	120
Ponto de ebulição (°C)	444,6	444,6	444,6

No que tange à solubilidade, alfa é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em álcool, tolueno, benzeno, éter e amônia líquida e solúvel em bissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono. Beta é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em éter e álcool e solúvel em bissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e benzeno. Gama é insolúvel em água e bissulfeto de carbono.

### Geologia

O enxofre, quando sob a forma nativa, encontra-se associado a domos salinos e erupções vulcânicas. Também é extraído de sulfetos metálicos e sulfatos, além de ser recuperado de gases naturais e/ou industriais. A retortagem de xistos betuminosos contendo enxofre é outra possível fonte de obtenção deste elemento.

No que toca aos domos salinos, explica-se a formação do enxofre da seguinte maneira: sedimentos ricos em fontes de hidrocarbonetos, recobrimo bacias saliníferas, tendem a criar gradientes de pressão que, através de pontos de fraqueza na própria camada sedimentar, podem forçar a ascensão, por plasticidade, dos evaporitos subjacentes; o topo da seqüência intrudida, normalmente contendo halita e anidrita, sofre uma dissolução seletiva, retirando a halita. Concomitantemente, poderá haver um fluxo descendente de hidrocarbonetos em direção ao domo e a introdução de bactérias anaeróbicas dentro do mesmo.

Tais bactérias “alimentam-se” de hidrocarbonetos e da anidrita, que restou insolúvel, produzindo calcário biogênico ( $\text{CaCO}_3$ ) e gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ); este último, no caso dos sedimentos sobrejacentes serem impermeáveis, ficam capturados no domo. Movimentos diapíricos posteriores podem resultar na introdução de bactérias aeróbicas e água, oxidando o  $\text{H}_2\text{S}$  e produzindo enxofre elementar que preenche vazios e poros do calcário biogênico.

As características biológicas e físico-químicas que balizam a gênese descrita, apenas possível dentro de estreitos limites de viabilidade, explicam porque, por exemplo, menos que 1% dos domos de sal do Golfo do México apresentam reservas comerciais de enxofre, associadas aos mesmos, o qual era extraído em profundidade, por dissolução, através do processo Frasch. Em 2000, no entanto, todas as unidades industriais foram fechadas, em face dos baixos preços do enxofre no comércio internacional, atendido principalmente pela co-produção de enxofre de outras atividades industriais.

Saliente-se, ainda, que nos domos mais importantes tem o *cap rock* calcário situado centenas de metros abaixo do nível do mar, em áreas com lâmina de água superior a uma centena de metros. Tal fato exige altos investimentos iniciais, servindo como exemplo o projeto de MAIN PASS, no próprio Golfo do México, que, estimado em US\$ 554 milhões, teve um custo real de implantação da ordem de US\$ 880 milhões.

O enxofre de origem vulcânica é proveniente da oxidação, próxima à superfície, das emanções de gases sulfídricos que acompanham as erupções. Sua pureza depende da quantidade de cinzas que esteja associada à sua deposição. Quanto existe sublimação do enxofre em camadas magmáticas, é obtido um produto de maior pureza. São conhecidos depósitos de enxofre em todas as regiões vulcânicas do mundo.

As reservas mundiais de enxofre são da ordem de cinco bilhões de toneladas, correspondentes ao enxofre associado ao gás natural, petróleo, sulfetos metálicos de cobre, chumbo, zinco, molibdênio e ferro, na forma de elemento nativo nos depósitos em rochas sedimentares deformadas e vizinhas a domos salinos, em depósitos vulcânicos (resultantes da sublimação de vapores sulfurosos de origem magmática) e arenitos betuminosos.

Cerca de 600 bilhões de toneladas estão quantificadas em carvão, folhelhos pirobetuminosos e xistos ricos em matéria orgânica, mas ainda são antieconômicos. Na forma de sulfatos (gipsita e anidrita) os recursos são ilimitados.

A partir da edição de 2005 do *Mineral Commodity Summaries* (USGS) deixou-se de informar as reservas de enxofre por países. A alegação foi que os dados anteriormente publicados eram inadequados por não refletirem a realidade da indústria mundial do enxofre, uma vez que: i) as reservas de enxofre contidas nos combustíveis fósseis e sulfetos metálicos são grandes e ii) estas

matérias-primas podem ser processadas em locais muito distantes de sua origem e a grande parte da produção de enxofre provém de seu processamento. Foi citado o exemplo do enxofre produzido nas refinarias norte-americanas a partir do petróleo importado da Arábia Saudita.

No Brasil, oficialmente, não há conhecimento de reservas de enxofre nativo. De 1972 em diante, com a entrada da Petrosix – Superintendência da Industrialização do Xisto, do Grupo PETROBRÁS, em São Mateus do Sul, Estado do Paraná, o país passou a ter 48 Mt em suas reservas de enxofre, provenientes dos folhelhos pirobetuminosos, pertencentes a Formação Iratí, que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Goiás.

Em 1978, as pesquisas da PETROMISA determinaram recursos de enxofre nativo estratiforme. O local é conhecido como Castanhal, no município de Siriri, Estado de Sergipe. Apesar de ter características geológicas favoráveis ao método Frasch, bom confinamento e boa permoporosidade aparente, recursos minerais de mais de 3,6 Mt, com teor médio de 7,1% , a extração é considerada inviável pelo fato de a distribuição ser muito irregular.

Além dessas reservas oficiais, temos as reservas provenientes do sulfeto de zinco (1,2 Mt) no município de Paracatu/MG, do sulfeto de cobre (35.610 t) no município de Jaguarari/BA, do ouro (748.021 t) no município de Nova Lima/MG e níquel, no município de Fortaleza de Minas/MG. Não contabilizadas ainda as reservas de enxofre nos sulfetos metálicos de cobre da Vale no Pará e da Yamana em Goiás.

Outras fontes de recursos minerais para obtenção de enxofre devem ser mencionadas, embora estejam no momento desativadas ou em fase de pesquisa mineral. São elas: os rejeitos piritosos do carvão mineral, em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, das piritas de Ouro Preto-MG e o enxofre contido nas reservas de gipsita no nordeste do Brasil. Não se mostram, todavia, viáveis para um aproveitamento econômico.

### **3. LAVRA E PROCESSAMENTO**

Os sulfetos metálicos, através da ustulação, produzem anidrido sulfuroso. Este último é normalmente empregado na produção de ácido sulfúrico, de forma direta, ou reduzido a enxofre elementar. Os principais sulfetos metálicos que produzem enxofre e/ou ácido sulfúrico são: pirita e marcassita ( $\text{FeS}_2$ ), e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Alguns sulfatos, principalmente anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e barita ( $\text{BaSO}_4$ ), têm sido reduzidos com carvão para produção de  $\text{SO}_2$ . Daí em diante, o processamento é idêntico àquele obtido com o anidrito sulfuroso proveniente dos sulfetos metálicos. Existe uma rota, denominada Processo MULLER-KUHNE, que utiliza anidrita e carvão para a obtenção simultânea de cimento e ácido sulfúrico. Atualmente, apenas a África do Sul tem uma unidade em operação, utilizando tal tecnologia.

Dos gases naturais e/ou industriais contendo  $\text{H}_2\text{S}$ , também é extraído o enxofre. Países como Canadá e França têm nos gases naturais sulfurosos sua maior fonte de produção de enxofre. Quanto maior for o impacto financeiro das multas impostas pelo lançamento na atmosfera, mais atrativa se torna a recuperação do enxofre contido nas emissões gasosas.

No que diz respeito à recuperação do enxofre contido em xistos ou folhelhos betuminosos, através de retortagem, conquanto seja tecnicamente viável, esbarra no extraordinário volume de *run of mine* a movimentar, no caso de uma produção em larga escala, o que dificilmente poderá ser compatibilizado com normas ambientais, referentes a emissões de particulados durante a lavra, independente de uma discutível viabilidade econômica do processo. Mas, com preço do petróleo alcançando US\$ 140/ barril, os parâmetros de avaliação também podem mudar.

Os processos de obtenção de enxofre dependem de sua origem e podem, resumidamente, ser assim classificados:

**Refino de petróleo** - Com o emprego do processo Klauss faz-se a transformação do  $\text{H}_2\text{S}$  em enxofre elementar, com o auxílio de um catalisador aquecido em determinada temperatura. Processo similar é usado para a recuperação de enxofre de gás natural e de coquerias.

**Metalurgia** - A partir da ustulação de sulfetos de Cu, Zn, Ni, etc. e minérios sulfetados de ouro, sendo o ácido sulfúrico obtido da conversão do  $\text{SO}_2$ . Processo similar é empregado para a obtenção de ácido sulfúrico a partir de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

**Frasch** - O método consiste da fusão do enxofre em profundidade e seu transporte à superfície. Consta de quatro tubos concêntricos dispostos no poço da rocha. A tubulação externa de proteção; um tubo para entrada de água superaquecida

(165°C) para a fusão do enxofre da rocha; um tubo para introdução de ar comprimido (40 bar) para forçar o enxofre liquefeito até a superfície, através da tubulação mais interna.

**Mineração convencional** - (superficial ou subterrânea): para minérios de alto e médio teor de enxofre, faz-se a ustulação para a geração de SO<sub>2</sub> e sua conversão para ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Com minérios de baixo teor, fusão e destilação do enxofre, obtendo-se o enxofre elementar.

Em nível mundial, o enxofre provém 89,5% da co-produção decorrente de outros produtos primários, principalmente como decorrência de medidas ambientais para redução da emissão de SO<sub>2</sub> na atmosfera. Apenas 10,5% de processos (voluntários) diretos de produção de enxofre (mineração de enxofre elementar e de pirita), com a seguinte distribuição aproximada:

- (i) co-produto do refino de petróleo: 19%;
- (ii) co-produto da metalurgia de sulfetos: 18%;
- (iii) co-produto do gás natural: 13%;
- (iv) co-subproduto não diferenciado (petróleo, gás natural etc.): 28%;
- (v) co-produto não especificado: 8%;
- (vi) processo Frasch: 4%;
- (vii) a partir de pirita: 9%;
- (viii) a partir da mineração de enxofre nativo: 1%.

Em quantidade, a produção mundial (S contido), em 2007, alcançou cerca de 67 Mt, com a seguinte distribuição:

- (i) EUA: 9,2 Mt (14%);
- (ii) Canadá: 9,0 Mt (13%);
- (iii) China: 7,8 Mt (12%);
- (iv) Rússia: 7,0 Mt (11%);
- (v) Japão: 3,3 Mt (5%);
- (vi) Demais produtores < 4%, Alemanha, Cazaquistão, Arábia Saudita.

A produção atual de enxofre no Brasil provém do folhelho pirobetuminoso, dos gases sulfurosos resultante do refino de petróleo e dos sulfetos de cobre, zinco, níquel e sulfetos auríferos, resultante de processo pirometalúrgico (ustulação).

Em 2007, a (co-)produção nacional de enxofre (S contido), de 480 mil t, manteve sua trajetória de crescimento, com acréscimo de 10% em relação ao ano anterior. Teve a participação de 33% da Petrobrás – a partir do folhelho pirobetuminoso (4,7%) e das refinarias de petróleo (28%) – e 67% das mineradoras/metalúrgicas (na forma de ácido sulfúrico), na seguinte ordem decrescente: Caraíba Metais, AngloGold Ashanti (ex-Mineração Morro Velho), Cia. Paraibuna de Metais, Cia. Mineira de Metais e Mineração Serra da Fortaleza.

Em 2009 deve aumentar a produção de enxofre proveniente das refinarias da Petrobrás, em face da redução do teor de enxofre nos combustíveis, por restrições ambientais. Serão mais 50 mil t ofertadas ao mercado.

Em 2007, a produção brasileira de  $H_2SO_4$  totalizou 7,4 Mt, originária principalmente da transformação do enxofre a granel importado (pelas empresas de fertilizantes) e, de modo complementar, pela co-produção citada anteriormente.

(Vale registrar que entre 1979 e 1999 a Indústria Carbonífera Catarinense-ICC produzia cerca de 100 mil t/ano de enxofre contido em ácido sulfúrico. A matéria-prima era a pirita dos rejeitos de carvão. A ICC fechou em decorrência da abertura comercial do mercado brasileiro nos anos 90, o que tornou inviável manter a produção.)

Alguns dos novos projetos de produção de cobre e níquel no país merecem citação, pois serão “exportadores” ou importadores de enxofre. Da Vale são cinco projetos de cobre e um de níquel, todos no Pará. O projeto Sossego, que entrou em operação em 2004, com capacidade de 140 mil t/ano de Cu, exporta o concentrado de sulfeto de cobre. O projeto Corpo-118 (45 mil t/ano Cu), que processará minério oxidado por lixiviação em pilha, chegando ao catodo de cobre para consumo interno, importará 90 mil t/ano de enxofre elementar, para sua transformação em ácido sulfúrico, a partir de 2009 ou 2010. O projeto Cristalino (250 mil t/ano de Cu) deverá exportar o concentrado sulfetado.

Os projetos Alemão e Salobo (150 e 200 mil t/ano de Cu, respectivamente) deverão ou exportar os concentrados ou produzir o metal no país, por lixiviação em tanque. Nesta última alternativa, o ácido sulfúrico requerido para a lixiviação será obtido da geração de enxofre da etapa prévia de oxidação sob pressão do concentrado.

O projeto Níquel do Vermelho da Vale, com um minério limonítico, prevê produzir 45 mil t/ano de Ni, a partir de 2009. O processo constará de concentração física para aumentar o teor de níquel de 1,1% para 1,7%, seguindo-se o processo HPAL (*high pressure acid leach*), obtendo-se em seqüência o níquel eletrolítico. O projeto demandará a importação de 350 mil t de enxofre a granel para transformação em ácido e uso na lixiviação do minério.

Por outro lado, ocorrerá a expansão da produção de ouro da AngloGold Ashanti em 2008/9, implicando em dobrar a capacidade anual de co-produção de ácido sulfúrico de 130 mil t (43 mil t de S).

Em síntese, em decorrência apenas desses projetos, haverá um acréscimo de importação de 347 mil t de enxofre, a partir de 2009.

#### 4. USOS, FUNÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

Da aplicação de enxofre, pelo menos de 55% do consumo mundial ocorre na indústria de fertilizantes; nos EUA, 60% e no Brasil, 65%. Em sua utilização na forma de ácido sulfúrico, o mundo responde por de 85% ou mais; nos EUA, 90%; e no Brasil, 78%. A grande parte do ácido sulfúrico é empregada na produção de fertilizantes (na solubilização de concentrados fosfáticos e na produção de sulfato de amônia, entre outros): no mundo, 65%; nos EUA, 67%; e no Brasil, 84%. Apesar desse percentual altamente significativo, o enxofre possui ainda uma variada e extensa gama de outras aplicações:

- (i) ácidos industriais (não utilizados em fertilizantes);
- (ii) pigmentos e clarificantes;
- (iii) explosivos;
- (iv) produtos de petróleo;
- (v) rayon;
- (vi) decapagem;

- (vii) fabricação de polpa de madeira;
- (viii) bissulfetos de carbono;
- (ix) inseticidas,
- (x) fungicidas;
- (xi) agentes alvejantes;
- (xii) corantes;
- (xiii) vulcanização da borracha;
- (xiv) aditivo de asfalto;
- (xv) cimentos e concentrados de enxofre;
- (xvi) tratamento dos vegetais e do solo;
- (xvii) baterias de enxofre e metal alcalino;
- (xviii) isolamentos com espuma de enxofre.

Em nível mundial o enxofre apresenta os seguintes usos por indústrias consumidoras, em ordem decrescente de aplicação:

- (i) fertilizantes;
- (ii) processos químicos;
- (iii) pigmentos;
- (iv) indústria química;
- (v) fabricação de papel;
- (vi) fabricação de aço;
- (vii) fibras celulósicas;
- (viii) fotografia;
- (ix) produção de bissulfeto de carbono;
- (x) fungicidas, inseticidas, etc.

No Brasil, em 2006, o segmento de fertilizantes utilizou 78% do consumo total de ácido sulfúrico e a indústria química e outros segmentos, 22%: processo químico (8,5%), tratamento de metais e metalurgia (5,1%), papel e celulose (1,6%), açúcar, alimentício (1,0%), açúcar e álcool (1,0%) e outros (4,8%).

Com relação às especificações dos principais produtos, o enxofre cru é o enxofre elementar com o mínimo de 99,5% S. Em geral é comercializado na forma de pelotas, briquetes ou tiras (*slats*) para evitar a geração de pó. A única impureza significativa é carbono, presente como hidrocarboneto disperso no próprio enxofre. O ácido sulfúrico comercial é negociado na base 100% (32,69% S), mas transportado com 66° Bé (93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil não tem, no momento, condições geológicas conhecidas que sejam favoráveis ao atendimento da demanda, o que aumenta, a cada ano, a dependência externa. Por outro lado, tem havido uma compensação nos anos recentes pela tendência declinante dos preços, mantendo estável o déficit comercial, até 2006. A evolução dos preços em 2007 e 2008 surpreendeu.

Analisando a situação prevista para médio e longo prazo, e tendo em conta a nova realidade do patamar de preço alcançado pelo enxofre, verifica-se que para melhorar a oferta de enxofre no mercado nacional é preciso que:

- (i) sejam melhorados os conhecimentos geológicos em escala regional e de detalhe em áreas com potencialidade para enxofre;
- (ii) sejam estudados mecanismos fiscais e para-fiscais que estimulem a produção, tornando-a viável e atrativa;
- (iii) sejam incentivados o aproveitamento e a recuperação de enxofre a partir de gases poluidores e de rejeitos de extração mineral de carvão e outros bens minerais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUÁRIO da Indústria Química Brasileira (2007). ABIQUIM.
- BACIC, I. M. G. R. (2008). Enxofre. Sumário Mineral, DNPM.
- HARBEN, P. W. (2002). The Industrial Minerals Handybook, 4<sup>th</sup> Edition, 412 p. Industrial Mineral Information, p. 342 - 349.
- HILDEBRAND, W. R. e SAMPAIO, J. A. (2001). Província Mineral de Carajás. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. J. A. Sampaio, A. B. Luz e F. F. Lins, editores, 398p., p. 77 - 83.
- MANUAL Econômico da Indústria Química. Matérias-Primas e Grupos Químicos (1999). Equipe técnica do CEPED, Governo da Bahia, vol. III, 327p., p. 63 - 70.
- OBBER, J. A. (2008). Sulfur. Mineral Commodity Summaries, USGS.
- OBBER, J. A. (2007). Sulfur. Minerals Yearbook, USGS.