

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

PEDRO IVO CHITOLINA VILLETTI

**PRODUÇÃO DE COAGULANTE FÉRRICO DE ELEVADA PUREZA
OBTIDO A PARTIR DA LIXIVAÇÃO DE UM CONCENTRADO DE
PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO –
VIA CRISTALIZAÇÃO/SOLUBILIZAÇÃO DE SULFATO FERROSO**

Porto Alegre

Dezembro de 2015

PEDRO IVO CHITOLINA VILLETTI

**PRODUÇÃO DE COAGULANTE FÉRRICO DE ELEVADA PUREZA
OBTIDO A PARTIR DA LIXIVAÇÃO DE UM CONCENTRADO DE
PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO –
VIA CRISTALIZAÇÃO/SOLUBILIZAÇÃO DE SULFATO FERROSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO APRESENTADO
AO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA UNIVERSI-
DADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE EN-
GENHEIRO AMBIENTAL.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Coorientador: Fabrício Abella Lopes

Porto Alegre

Dezembro de 2015.

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a minha família, Ivo, Grace e Manu, por todo apoio durante essa etapa da minha vida e por terem me aguentado nos momentos de mau humor nos finais de semestre.

Agradeço ao prof. Ivo Schneider pela orientação deste trabalho, bem como pelo apoio e dedicação, e também por cativar os alunos na área ambiental logo ao entrarem na faculdade durante a cadeira de Introdução à Engenharia Ambiental.

Agradeço ao meu coorientador Fabrício Abella Lopes, que mesmo com suas lidas paternas, sempre se mostrou disponível e me apoiou no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao pessoal do LTM por toda a amizade e apoio, transformando o laboratório em um ótimo ambiente de trabalho. Em especial a Carol e a Laís que sempre se mostraram disponíveis para me ajudar em alguma análise ou para lavar a vidraria que sujei.

Agradeço ao pessoal do Leamet, por me introduzirem no mundo fascinante que é a pesquisa.

Agradeço a todos os professores, bem como suas unidades (IPH e E.E.), pelo apoio e por tudo que aprendi ao longo desta caminhada.

Agradeço ao pessoal da ILV e da Henpro, pela parceria e aprendizado ao longo dos meus estágios, principalmente à Annelize e a Tiele.

Agradeço a todos os amigos que conheci e aos que já conhecia por fazer com que essa graduação tenha sido extremamente memorável e divertida. Principalmente aos meus colegas, que desde o início tornaram a caminhada mais fácil, em especial a Amália, Arthur, Juliano, Giovana, Tabatha, Iporã, Henrique, Jéssica, Raíza, Paula, Lucas, Ayan, Will e todos os outros que devo ter esquecido também.

Agradeço ao Maurício Melati pelos agradecimentos em seu trabalho e também pela parceria no tedú.

Agradeço ao Renan Fernando, por desvirtuar minhas tardes de trabalho querendo perder no ping-pong e agradeço por tudo também.

Agradeço ao governo pela possibilidade de bolsa no Ciências Sem Fronteiras e pelas amizades que fiz no mesmo, em especial ao Augusto e ao Victor.

Agradeço a todos que em algum momento participaram da minha vida, vocês foram muito importantes para o meu desenvolvimento, tanto acadêmico como pessoal.

Agradeço a Renata por todo amor e parceria enquanto estava aqui e por todas DR's enquanto está por lá, porque sem ela a vida seria tão sem graça.

RESUMO

Os resíduos sólidos estão associados a todo processo produtivo e necessitam de gestão adequada para sua redução, tratamento e disposição final. O beneficiamento de carvão mineral para a utilização em termoelétricas gera grandes quantidades de rejeitos, os quais contêm diversos minerais, entre eles a pirita (sulfeto de ferro - FeS_2). A pirita, na presença de água e oxigênio se oxida, gerando a drenagem ácida de minas (DAM), principal fonte de contaminação dos aquíferos e do solo na região de carbonífera de Santa Catarina. Atualmente, a DAM é tratada pelo método de neutralização/precipitação de metais. Essa é uma técnica considerada de “fim-de-tubo” com diversas desvantagens, entre elas o alto custo. Entretanto, através de técnicas preventivas, baseadas nos princípios da produção mais limpa, é possível, concomitantemente, minimizar a geração de DAM e agregar valor a parte ou totalidade dos rejeitos de carvão. Assim, este trabalho teve como objetivo produzir um coagulante férrico de elevada pureza a partir de lixiviado de concentrados de pirita da mineração de carvão. A parte experimental foi realizada a partir de um reator de leito empacotado em planta-piloto e envolveu as seguintes etapas: produção de um lixiviado férrico, conversão do lixiviado férrico em ferroso, precipitação do Fe^{2+} e do sulfato na forma de cristais de sulfato ferroso heptahidratado. Estudou-se, de forma detalhada, a proporção lixiviado: álcool para o melhor rendimento do processo. Ainda, os cristais de sulfato ferroso foram empregados na elaboração de um coagulante férrico através da oxidação deste sulfato ferroso na adição de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. O coagulante produzido mostrou-se eficiente no tratamento de água para fins de abastecimento público.

Palavras-chave: rejeitos de carvão, concentrado de pirita, lixiviação, sulfato ferroso, coagulante.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Porcentagem das reservas mundiais de carvão e seus usos.	15
Figura 2. (a) Módulo de Rejeito de carvão (b) Rejeito de Carvão	16
Figura 3. Geração da DAM a partir de um módulo de rejeito.....	17
Figura 4. Diferença entre a coloração da DAM com predominância de Fe ³⁺ (na frente) e de Fe ²⁺ (ao fundo)..	18
Figura 5. Cristais de Pirita (FeS ₂).....	18
Figura 6. Formas hidratadas de Sulfato Ferroso: (a) szomolnokita (b) rozenite (c) siderotil (d) ferrohexahydrate (e) melanterita.....	20
Figura 7. Etapas Envolvidas no Trabalho.....	26
Figura 8. Representação da estrutura básica da planta piloto.....	28
Figura 9. Gráfico de monitoramento da conversão de Fe ³⁺ em Fe ²⁺	35
Figura 10. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções.....	37
Figura 11. Cristais precipitados nas proporções: (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6 (g) P7 (h) P8 (i) P9.....	38
Figura 12. (a) Sulfato Ferroso Produzido (b) Sulfato Ferroso Comercial.....	39
Figura 13. Coagulante Produzido a partir de Sulfato Ferroso.....	41
Figura 14. Amostra de Água bruta do Guaíba à esquerda e amostra tratada com o coagulante produzido à direita.....	42

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Distribuição das reservas brasileiras de carvão mineral.....	15
Tabela 2. Diferenças entre as características físico-químicas de sulfato ferroso monohidratado e heptahidratado.	21
Tabela 3. Análise imediata e formas enxofre do concentrado de pirita.....	27
Tabela 4. Análise elementar do concentrado de pirita	27
Tabela 5. Equipamentos Utilizados.....	28
Tabela 6. Caracterização elementar do lixiviado férrico.....	33
Tabela 7. Monitoramento da planta piloto na etapa de redução do lixiviado.....	34
Tabela 8. Caracterização elementar do lixiviado ferroso.....	35
Tabela 9. Resultados para escolha da proporção entre lixiviado e álcool.....	37
Tabela 10. Resultados para a análise de metais dos sulfatos ferrosos.....	40
Tabela 11. Comparação entre o coagulante produzido neste trabalho com um coagulante comercial (a base de sulfato férrico), com um coagulante férrico produzido por Menezes (2009) e com as especificações da SABESP.....	42
Tabela 12. Comparação entre água bruta e tratada.....	45

SUMÁRIO

1. Introdução.....	10
2. Objetivos.....	13
2.1. Objetivos Específicos.....	13
3. Revisão Bibliográfica.....	14
3.1. Carvão Mineral.....	14
3.2. Impactos Ambientais da Mineração de Carvão.....	16
3.3. Reações de Oxidação da Pirita.....	18
3.4. Sulfato Ferroso: formas e aplicações.....	20
3.4.1. Produção de sulfato ferroso.....	22
3.5. Coagulantes.....	23
4. Materiais e métodos.....	26
4.1. Materiais.....	26
4.1.1. Concentrado de Pirita.....	26
4.1.2. Planta Piloto.....	27
4.1.3. Equipamentos Analíticos e Auxiliares.....	28
4.1.4. Reagente.....	29
4.2. Métodos.....	29
4.2.1. Operação da Planta Piloto.....	29
4.2.2. Produção de Sulfato Ferroso.....	30
4.2.3. Caracterização do Sulfato Ferroso.....	30
4.2.4. Produção de Coagulante a partir do Sulfato Ferroso.....	31
4.2.5. Aplicação do Coagulante Produzido.....	31
4.3. Métodos Analíticos.....	32
5. Resultados e Discussões.....	33
5.1. Caracterização do Lixiviado Férrico.....	33
5.2. Redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} na planta piloto.....	34
5.3. Caracterização do Lixiviado Ferroso.....	35
5.4. Produção de Sulfato Ferroso.....	36
5.5. Caracterização do Sulfato Ferroso.....	39
5.6. Produção de Coagulante.....	41
5.7. Avaliação da Eficácia do Coagulante.....	42
6. Conclusão.....	43

7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	44
8. Referências Bibliográficas.....	45

1. INTRODUÇÃO

A utilização do carvão mineral pelo ser humano data da época pré-histórica, sendo considerado um dos pilares da Primeira Revolução Industrial no século XVIII, quando foi utilizado para geração de vapor para movimentar máquinas (Belolli et al., 2002; Aneel, 2008). Ainda, o principal uso do carvão mineral é para a produção de energia, sendo responsável por 29,0% da energia primária total produzida no mundo e por 40,4% da energia elétrica produzida (IEA, 2014), contudo também é muito usado para a produção de coque nas usinas siderúrgicas (Osório et al., 2008).

No Brasil, o carvão mineral é a terceira maior fonte de energia não renovável, sendo responsável por 5,7% da energia gerada no país no ano de 2014 (EPE, 2015). Embora a produção mineral de carvão tenha sofrido quedas nos últimos semestres, a utilização do carvão para gerar energia aumentou significativamente, principalmente devido à crise hídrica na região sudeste do país (DNMP, 2014; EPE, 2015). Ainda que não ocupe um lugar de destaque na matriz energética brasileira, é interessante ressaltar que o carvão mineral é o segundo bem mineral mais importado no país, com 36,6% das importações, somente atrás do potássio (41,7%) (DNPM, 2014; DNPM, 2015). Isso ocorre da grande produção de ferro e aço no país, necessitando de grandes quantidades de carvão coqueificável e economicamente acessível, o que difere das reservas brasileiras (Osório et al., 2008).

As reservas brasileiras de carvões estão concentradas, principalmente, nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, produzindo cerca de 13,5 milhões de toneladas do mineral no ano de 2014, sendo utilizado principalmente para uso energético (SIECESC 2014). Embora apresentem diferenças entre cada jazida, de maneira geral, uma das características do carvão mineral brasileiro é sua associação com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, principalmente na forma de pirita, reduzindo a qualidade do carvão. Por esse motivo, para a utilização do mesmo, é necessário que seja feito um processo de beneficiamento do carvão ROM (“Run of mine” ou carvão bruto), gerando além do carvão energético, grandes quantidades de rejeito de carvão, rico em minerais, como a pirita, e sem valor comercial (Amaral Filho et al., 2013).

Devido à despreocupação com os quesitos ambientais, por muito tempo, esse rejeito acabou sendo disposto ao ar livre em grandes pilhas, gerando um grande passivo ambiental. Quando em contato com água e ar, a pirita, presente no rejeito de carvão, tende a se oxidar

gerando um efluente com baixo pH e elevadas concentrações de ferro, sulfatos e outros metais dissolvidos, comumente chamado de drenagem ácida de minas (DAM) (Kontopoulos, 1998).

Além dos impactos ambientais normalmente causados pela atividade mineradora, como alterações na fauna e flora, a disposição inadequada deste rejeito acaba se tornando outro grande problema ambiental, que vem ganhando bastante destaque nos últimos anos (CETEM, 2001). Esse fato pode ser observado no sul de Santa Catarina, na qual a mineração de carvão teve um papel fundamental para o desenvolvimento da região, mas também resultou em uma profunda transformação ambiental, apresentando rios com pH baixos e presença de metais pesados, solos inférteis e atmosfera com níveis alarmantes de enxofre (Peterson, 2008).

A partir da inserção da agenda ambiental na política, principalmente após a RIO-92, os governos estadual e federal junto com os respectivos órgãos fiscalizadores tornaram-se mais rígidos, levando a uma mudança na maneira de como a produção, de um modo geral, deve ser vista. Isso quer dizer, antigamente, existia a premissa de produzir a qualquer custo, independente dos danos que seriam causados. Ao passar do tempo, os resíduos gerados acabaram ganhando importância, devendo ser dispostos e tratados de maneira adequada, sem causar impactos negativos, o que é conhecido como tratamento de “fim de tubo”, onde o resíduo só ganha importância no fim do processo. Atualmente, a visão existente é ainda mais rígida, levando em consideração a não geração, minimização e reutilização dos resíduos, conceitos básicos da produção mais limpa.

Assim, quanto à mineração de carvão mineral, houve um processo parecido. No início da atividade mineradora, o rejeito de carvão era disposto inadequadamente no solo, nos chamados módulos de rejeitos. É o exemplo do estado de Santa Catarina na qual estima-se que exista 300 milhões de toneladas dispostas em mais de 3 mil hectares (Vigânico, 2014). Assim, seguindo a lógica descrita anteriormente, foram desenvolvidos métodos para tratamento e controle da DAM, como a neutralização e precipitação dos metais, e a disposição correta dos rejeitos sólidos, caracterizando o tratamento de “fim de tubo” (Peterson, 2008). Embora ainda seja legalmente aceita, essa prática não é mais vista como adequada, portanto, diversas vem pesquisas vem sendo feito a fim de valorizar os rejeitos da mineração de carvão, transformando o que antes era considerado um problema ambiental como solução para a produção de novos produtos.

Esforços de pesquisas têm sido conduzidos para a concentração e aproveitamento deste mineral. Amaral Filho (2014) estudou métodos de concentração deste mineral. Menezes

(2009) e Colling (2014) estudaram procedimento de lixiviação e a produção de coagulantes férricos a partir da lixiviação da pirita. Todavia, as impurezas associadas ao rejeito do carvão ou ao concentrado de pirita acarretam na lixiviação de metais associados (como Al, Mn, Zn, As, Pb, entre outros), impossibilitando a produção de um reagente de maior pureza. Vigânico (2014), por sua vez, desenvolveu uma metodologia para a produção de cristais de sulfato de ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a partir do lixiviado férrico de um concentrado de pirita, processo que se mostrou extremamente seletivo. O procedimento sugerido pela autora foi a conversão do lixiviado férrico para ferroso, através da passagem do sistema de uma condição oxidante para redutora, seguido da precipitação do sulfato ferroso como melanterita pela adição de álcool etílico de pureza analítica em uma proporção lixiviado:álcool de 50:50.

Acredita-se que, a partir da ressolubilização e oxidação do sulfato ferroso produzido, seja possível obter um coagulante férrico (sulfato férrico) de alta pureza que possa ser aplicado para o tratamento de águas de abastecimento público e residuárias.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a produção do coagulante sulfato férrico de alta pureza a partir da lixiviação de um concentrado de pirita da região carbonífera de Santa Catarina, empregando como etapa de purificação as etapas de cristalização do sulfato ferroso e dissolução do mesmo em água como forma de purificação do reagente.

2.1. Os objetivos específicos

- Produzir um lixiviado férrico e convertê-lo em um lixiviado ferroso a partir da operação de uma planta piloto de biolixiviação;
- Estudar o processo de precipitação do ferro e do sulfato do lixiviado na forma de sulfato ferroso heptahidratado, analisando diferentes proporções de lixiviado:álcool;
- Produzir um lote do coagulante sulfato férrico, a partir da melhor condição de precipitação do sulfato ferroso;
- Caracterizar a pureza do reagente, comparando-o com um padrão comercial;
- Avaliar a eficácia do coagulante produzido, aplicando-o no tratamento de uma amostra de água do Guaíba.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Carvão Mineral

O carvão mineral é definido como uma rocha sedimentar combustível, proveniente de matéria orgânica vegetal depositada em bacias sedimentares (Osório et al., 2008). O processo de transformação desta matéria orgânica em carvão é chamado de carbonificação. Devido à ação da pressão, temperatura, microrganismos, em ambientes sem contato com o ar, essa matéria orgânica, ao longo do tempo, se solidifica, perdendo oxigênio e hidrogênio e se enriquecendo em carbono, formando então o carvão mineral (Borba, 2001). É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre, associados a outros elementos rochosos e minerais, como a pirita (Aneel, 2008; Osório et al., 2008)

A qualidade do carvão mineral é determinada através do grau de carbonificação, ou rank, variando de acordo com o tipo e estágio dos componentes orgânicos (Aneel, 2005). Os estágios da formação do carvão são divididos da seguinte maneira: turfa, com teor de carbono na ordem de 45%; linhito, apresentando de 60 a 75% de carbono; carvão betuminoso, mais utilizado como combustível, apresentando cerca de 75 a 85% de teor carbonífero; e o antracito, considerado o mais puro dos carvões, apresentando índices de carbono superior a 90% (Osório et al., 2008; Aneel, 2005). O uso do carvão mineral é diretamente relacionado com o seu rank, podendo ser utilizado para a geração de energia elétrica, usos industriais, fabricação de ferro e aço e até para uso doméstico, conforme ilustra a figura 1 (WCI, 2005).

As reservas mundiais de carvão mineral podem ser encontradas em diversos países, contudo 72,4% das mesmas estão concentradas em cinco países, sendo eles: Estados Unidos (26,6%), Rússia (17,6%), China (12,8%), Austrália (8,6%) e Índia (6,8%). O Brasil apresenta somente 0,7% do total das reservas mundiais comprovadas (BP, 2015). Segundo o World Coal Institute (WCI) (2005), 47% dessas reservas minerais mundiais são de carvão de baixa qualidade, ou baixo rank, formado por linhito e carvão sub-betuminoso, e 53% por carvão com alto teor de carbono (hulha), com maior valor agregado, sendo comercializado internacionalmente.

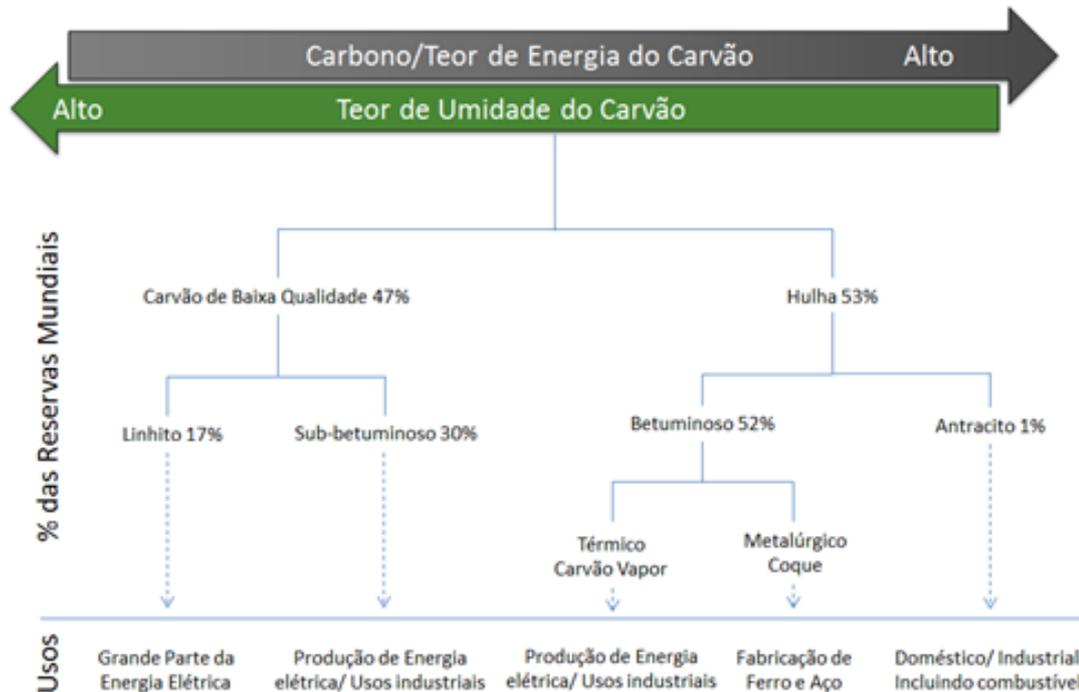


Figura 1. Porcentagem das reservas mundiais de carvão e seus usos. (Fonte: WCI, 2005)

No Brasil, a primeira ocorrência de carvão mineral foi no ano de 1795, descoberta por soldados portugueses, na região de Minas do Leão e Bagé, Rio Grande do Sul (RS). Em Santa Catarina (SC), a descoberta foi feita em 1822, sendo que em 1876 uma ferrovia foi construída para transportar o carvão das minas até o porto de Imbituba (Gomes et al., 2003). Atualmente, já foram achadas reservas em outros estados, como Paraná, São Paulo e Maranhão, contudo somente o primeiro, juntamente com RS e SC, que apresentou viabilidade econômica para a mineração de carvão (DNPM, 2010). Praticamente toda a produção brasileira de carvão mineral é para geração de energia elétrica em centrais térmicas (Osório et al., 2008).

Tabela 1. Distribuição das reservas brasileiras de carvão mineral. (Fonte: DNMP, 2010)

Unidades da Federação	Reservas			
	Medida (t)	Indicada (t)	Inferida (t)	Lavrável (t)
Maranhão	1.092.442	1.728.582	-	-
Paraná	3.444.748	-	-	2.744.744
Rio Grande do Sul	5.157.679.232	10.005.802.742	6.305.524.409	1.571.151.763
Santa Catarina	1.387.655.114	598.349.580	221.594.980	913.435.067
São Paulo	1.077.871	876.268	1.262.500	-
Total	6.550.849.407	10.606.757.172	6.528.381.889	2.487.331.574

As reservas brasileiras apresentam altos índices de cinzas e enxofre, levando a um carvão de baixo rank, e conseqüentemente baixo poder calorífico (IEA, 2006). Segundo Osório

et al. (2008) e Rubio (1988), o carvão da região sul do país apresenta aumento no teor de enxofre e diminuição no conteúdo de materiais inorgânicos na direção sul-norte. Isso quer dizer, o carvão gaúcho apresenta teor médio de enxofre de 0,5% e matéria orgânica de 52%, enquanto em Santa Catarina o carvão contém 3% de enxofre e 40% de matéria inorgânica e o carvão paranaense possui 10% de teor médio de enxofre e cerca de 36% de matéria inorgânica.

Por possuírem essas características, consideradas indesejadas nos processos industriais de geração de energia, visto que geram cinzas e compostos de enxofre durante a queima do carvão, é necessário que o carvão mineral passe por uma etapa de beneficiamento. Assim, após a retirada do minério bruto, ou carvão ROM, da mina explorada, o mesmo passa por etapas de beneficiamento, gerando um material com alto poder calorífico, comercializado para geração de energia, e outro rico em matéria inorgânica, denominado de rejeito de carvão, com elevada concentração de pirita (Colling, 2014).

No ano de 2013, aproximadamente 43% do carvão ROM brasileiro se tornou rejeito (SIECESC 2014), embora esse valor possa chegar até 70% do carvão ROM (Vigânico, 2014). Esse material é composto por uma matéria carbonosa misturada, apresentando teores de pirita, arenitos, siltitos e folhelho (Vigânico, 2014). Muitas vezes, esse resíduo sólido é disposto em locais próximos das minas, em módulos de rejeito, a céu aberto, levando a geração de DAM, um efluente altamente tóxico para o meio ambiente (Colling, 2014). A figura 2 a seguir ilustra os módulos de rejeito de carvão bem como o aspecto do mesmo.



Figura 2. (a) Módulo de Rejeito de carvão (b) Rejeito de Carvão.

3.2. Impactos Ambientais da Mineração de Carvão

Como qualquer empreendimento industrial, a mineração gera impactos ambientais, podendo alterar desde a fauna e flora local, como também contaminar o solo, água e o ar

(CETEM, 2001). Caso não se tenha um controle adequado, pode-se haver um grande impacto ambiental (Salomons, 1995; Machado, 2013).

Quanto à mineração de carvão mineral, os principais impactos ambientais estão relacionados à disposição inadequada dos resíduos sólidos (estéreis e rejeitos), constituídos por materiais carbonosos e minerais, como a pirita, com pouco valor comercial (Fungaro & Izidoro, 2006). Em contato com ar, água e pela ação de bactérias, esse rejeito, rico em sulfeto de ferro pela presença da pirita, acaba se oxidando, desencadeando um processo de acidificação de drenagens e também dissolução de metais, variando de acordo com as características do rejeito, originando a DAM (Solomons, 1995; Silva, 2010; Fungaro & Izidoro, 2006). Assim, esses depósitos são considerados o grande problema da mineração de carvão, levando a um enorme passivo ambiental (Vigânico, 2014; Colling, 2014).

Diversos estudos vêm mostrando o impacto que esta atividade possui no ambiente. Segundo Fungaro & Izidoro (2006), nos Estados Unidos, foi percebido o efeito nocivo da drenagem ácida em uma mina abandonada a mais de 100 anos. No Brasil, a poluição gerada pela DAM também tem ganhado destaque, como no caso de Santa Catarina. Nesta região estima-se que haja um passivo ambiental envolvendo cerca de 300 milhões de toneladas de rejeito de carvão, contaminando as bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urus-sanga, conforme as figuras 3a e 3b (CETEM, 2001; Peterson, 2008; Vigânico, 2014).



(a)



(b)

Figura 3a e 3b. Geração da DAM a partir de um módulo de rejeito.

Além de ser bastante abundante na superfície terrestre (Sasaki et al., 1998), a pirita (FeS_2) é o mineral mais comumente relacionado com a geração de drenagem ácida de minas (Solomons, 1995). A mesma é considerada um mineral estável e insolúvel, desde que não esteja em contato com água e ar (Vigânico, 2014). Ao ser dispostos a céu aberto, os módulos de rejeito de carvão, ricos desse mineral, acabam expostos as intempéries climáticas, ocasionando uma série de reações para a geração da DAM (Solomons, 1995).

Assim, a DAM é considerada uma solução ácida rica em metais, sendo que o ferro é elemento majoritário, apresentando uma coloração esverdeada ou laranja-amarelado a avermelhado, dependendo da predominância de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , como ilustra a figura 4 (Silva, 2010; Schneider apud Skousen, 2006). As características do meio influenciam diretamente na forma predominante de ferro, um meio oxidante apresentará, em sua maioria, Fe^{3+} , da mesma forma, um meio redutor apresentará majoritariamente Fe^{2+} .



Figura 4. Diferença entre a coloração da DAM com predominância de Fe^{3+} (na frente) e de Fe^{2+} (ao fundo).

3.3. Reações de Oxidação da Pirita

A pirita e a marcassita (ambos FeS_2 , porém em formas cristalinas distintas) são os principais minerais responsáveis pela geração da drenagem ácida de minas na mineração de carvão (Solomons, 1995). A Figura 5 ilustra cristais de pirita, principal mineral responsável pela geração da DAM na mineração de carvão do Brasil.

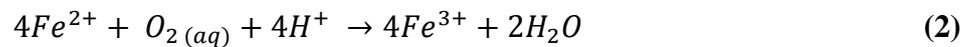


Figura 5. Cristais de Pirita. (Fonte: wikipedia.org)

A pirita é estável e insolúvel, desde que não entre em contato com o ar e a água. Porém, quando colocado em contato com esses agentes, ocorrem as seguintes reações (Salomons, 1995; Kontopoulos, 1998):



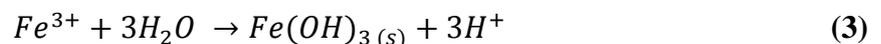
Essa reação é responsável pela produção de acidez, Fe^{2+} e SO_4^{2-} , sendo considerada uma reação de intemperismo químico, mas que também pode ocorrer através de reações bacterianas (Sasaki et al., 1998; Solomons, 1995). Mantendo o potencial de oxidação do meio, irá ocorrer a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , conforme a reação (2) abaixo:



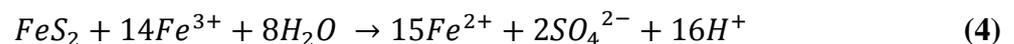
Como pode se observar, nesta etapa haverá um consumo da acidez produzida na oxidação da pirita (1). Essa reação irá ocorrer abioticamente em pH acima de 4,5, diminuindo à medida que o pH decresce. Em pH abaixo de 3,5, a oxidação do íon Fe^{2+} pelo oxigênio se torna extremamente lenta.

Entretanto, a reação (2) pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas dos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (entre outras). Essas bactérias catalisam bioquimicamente a reação, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes. Os gêneros acima são ativos em pH 1,4 a 4,0 e temperaturas entre 5 e 35°C, sendo que as condições ótimas estão em pH 2,0 e temperatura entre 30 e 35°C (Sasaki et al, 1998; Fungaro & Izidoro, 2006).

O Fe^{3+} gerado pela reação (2) pode seguir duas rotas diferentes, dependendo do pH do meio. Caso o mesmo for superior a 3, os íons de Fe^{3+} irão hidrolisar, precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme a reação (3):



A outra possibilidade é que o Fe^{3+} gerado na reação (2) oxide a pirita (FeS_2) pela seguinte reação (4):



Assim, a oxidação da pirita através do Fe^{3+} irá gerar uma quantidade de Fe^{2+} , que será oxidado de acordo com a reação (2), entrando em um ciclo crescente, chamado de autocatálise. A oxidação da pirita pela ação de íons Fe^{3+} , equação (4), pode ocorrer até cem vezes mais rapidamente do que a oxidação via oxigênio, equação (1) (Evangelou & Zhang, 1995; Macha-

do, 2013). Esse ciclo irá permanecer até que toda pirita acessível seja consumida, tanto pelo oxigênio como pelos íons de Fe^{3+} (Colling, 2014).

A etapa determinante para todo esse processo é a formação de Fe^{3+} através da reação (2) (Salomons apud Singer & Stumm, 1995), por isso a presença de certas bactérias acabam sendo fundamental para a oxidação da pirita, visto que aceleram essa reação (Sasaki et al., 1998). Ao final deste processo, obtém-se uma drenagem extremamente ácida, capaz de solubilizar metais que estão presentes no rejeito de carvão, como, por exemplo, Al, Mn, Zn, Pb, causando mais impactos ao meio ambiente (Evangelou & Zhang, 1995).

3.4. Sulfato Ferroso: formas e aplicações

O sulfato ferroso é uma sal inorgânico de fórmula FeSO_4 , de massa molar $151,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, encontrado na natureza em diversas formas hidratadas (Cardoso, 2012). Suas formas hidratadas podem variar entre 1, 4, 5, 6 ou 7 moléculas de água, chamadas de mono, tetra, penta ou heptahidratados (Vigânico, 2014), formando minerais distintos:

- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – relativamente raro, mineralogicamente chamado de szomolnokita;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – relativamente comum, de cor branca, chamado de *rozenite*;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – relativamente raro, nomeado como siderotil;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – relativamente raro, nomeado como ferrohexasulfato;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – relativamente comum, de cor azul-esverdeada, chamado de melanterita

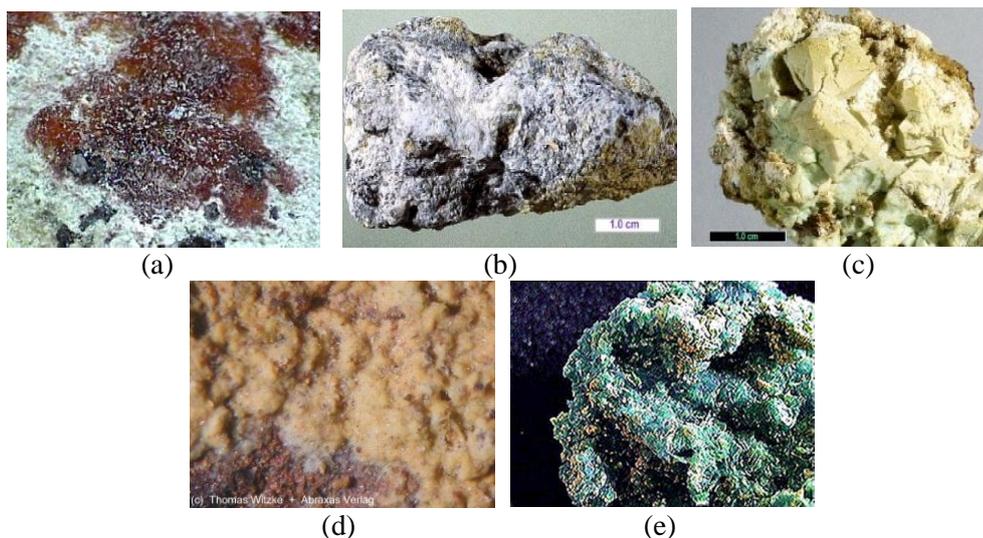


Figura 6. Formas hidratadas de Sulfato Ferroso: (a) szomolnokita (b) rozenite (c) siderotil (d) ferrohexasulfato (e) melanterita. (Fonte: www.webmineral.com, 2015)

Suas propriedades químicas e físicas variam de acordo com o estado de hidratação. A forma mais comum de encontrar sulfato ferroso é no estado heptahidratado, apresentando-se cristal verde claro ou verde azulado, considerado inodoro e com sabor adstringente, eflorescente ao ar seco (Cardoso, 2012). Esta forma de sulfato é facilmente solúvel em água, porém insolúvel em etanol. Em contato com ar úmido, o mesmo se oxida, formando sulfato férrico básico-amarronzado (Vigânico, 2012). A tabela 2 destaca as diferenças entre o estado monohidratado e heptahidratado:

Tabela 2. Diferenças entre as características físico-químicas de sulfato ferroso monohidratado e heptahidratado.

Propriedades	Monohidratado (szomolnokita)	Heptahidratado (Melanterita)
Densidade	3 g/cm ³	1,895 g/cm ³
Ponto de Fusão	680°C	64°C
Solubilidade em água	35,97g/100 ml (90,1°C)	39,89g/100 ml (40,1°C)
Aparência	Cristais brancos amarelados	Cristais azuis esverdeados

Fonte: www.mindat.org

O sulfato ferroso, em suas diversas formas, pode ser utilizado com diversos fins. A seguir serão exemplificados alguns casos em que o mesmo é utilizado:

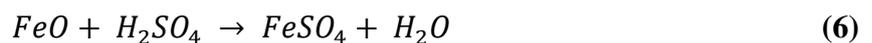
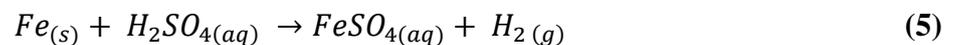
- Medicina – devido à importância do ferro no organismo humano, diretamente vinculado com a produção de células vermelhas do sangue e pelo transporte de oxigênio, o sulfato de ferro pode ser utilizado como um reforço de ferro para o corpo, combatendo doenças como a anemia. Além da ingestão através de medicamentos, estudos como o de Nabeshima et al (2005), Cocato et al (2007) e Bertechini et al (2000) demonstram a viabilidade da utilização deste sal na produção de alimentos, enriquecendo-os com ferro.
- Corantes – o sulfato ferroso pode ser utilizada na produção de corantes, principalmente na tinta ferrogálica, sendo utilizada desde o século V, inclusive usada por nomes famosos como Leonardo da Vinci, Bach, Van Gogh entre outros (Fruen, 2002).
- Agricultura – tanto em sua forma heptahidratada como monohidratada, o sulfato ferroso pode ser empregado na agricultura, a fim de prevenir doenças nas plantas e servir como micronutriente para solos empobrecidos (Koenig & Kuhns, 2010; Vigânico, 2014).

- Tratamento de água e efluentes – a utilização de sulfato ferroso para tratamento de água ou efluentes pode ser feito de duas maneiras. A primeira é através da reação de Fenton, considerado um processo oxidativo avançado (POA), sendo usado juntamente com peróxido de hidrogênio, formando o radical hidroxila (Metcalf & Eddy, 2003) . O segundo uso do sulfato ferroso para esse fim é utilizando-o como coagulante inorgânico, substituindo sais de alumínio. No Brasil, a empresa Kemwater produz e comercializa tanto o sulfato ferroso para oxidação como também o coagulante sulfato ferroso clorado (Vigânico, 2014).

3.4.1. Produção de sulfato ferroso

O sulfato ferroso pode ser produzido de diversas maneiras, variando de acordo com a matéria prima utilizada. Existem diversas patentes registradas quanto à produção de sulfato ferroso, a seguir serão descritas algumas das técnicas mais consagradas tanto para produção comercial quanto laboratorial.

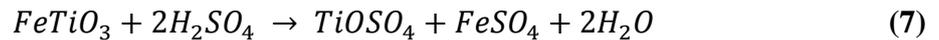
O sulfato ferroso pode ser obtido através da dissolução de ferro puro ou óxidos de ferro em uma solução de ácido sulfúrico a quente, conforme as reações 5 e 6. Nesse procedimento é necessário utilizar etanol para precipitar o sulfato ferroso sólido (Cardoso, 2012).



Essa técnica é bastante utilizada em usinas siderúrgicas através da decapagem química do aço em ácido sulfúrico. Nesse processo, para remover a carepa que se forma no aço recém-laminado, a peça sofre um ataque químico com ácido sulfúrico, removendo a camada de ferro superficial. Assim é gerado um efluente com alta concentração de ferro, sulfato e acidez. Para obter os cristais de sulfato ferroso, o efluente é evaporado, cristalizando o mineral (EPA 625/2-78-017, 1978).

Outra maneira de produzir comercialmente sulfato ferroso é através do processo de produção do dióxido de Titânio (TiO₂), um pó utilizado como pigmento branco, sendo considerado um resíduo deste processo. O processo de obtenção deste produto é através do ataque por ácido sulfúrico a quente a rocha ilmenita (FeTiO₃), produzindo um licor concentrado em sulfato ferroso, que após ser resfriado cristaliza formando o sulfato ferroso em sua forma heptahidratada. No Brasil, especificamente na Bahia, este método é muito utilizado pela empresa

Millenium na produção do dióxido de titânio, assim, em acordo com a empresa Kemwater, transforma o resíduo gerado em coagulante inorgânico para tratamento de efluentes (MME, 2010; Cardoso, 2012). Esse é um clássico exemplo em que se produz um resíduo com valor agregado, podendo ser reprocessado e voltar ao mercado. A reação 7 exemplifica a produção de sulfato ferroso nesse processo, porém não representa toda a obtenção de dióxido de titânio.



Por fim, recentemente, está sendo estudada uma nova fonte de matéria prima para a produção de sulfato ferroso, a pirita. Estudos como Ferrow et al. (2005) e Peterson (2008) utilizaram processos piro metalúrgicos para a obtenção do sulfato ferroso a partir da pirita presente em rejeitos da mineração de metais preciosos e de rejeito de carvão, respectivamente. Já Vigânico (2014) utilizou processos hidro metalúrgicos, não necessitando de energia térmica, para a obtenção de sulfato ferroso heptahidratado a partir de rejeito de carvão rico em pirita. Esses estudos mostraram uma nova rota para a produção de sulfato ferroso, utilizando de um rejeito da mineração, a pirita, que é considerado altamente poluente ao ambiente.

3.5. Coagulantes

Coagulantes são compostos químicos que possuem a capacidade de desestabilizar partículas coloidais não sedimentáveis (Gewehr, 2012). Esses compostos inserem, no ambiente, forças físico-químicas capazes de quebrar a estabilidade das partículas presente no meio, promovendo a formação de coágulos, facilitando a separação destas partículas do meio líquido através da adição de um agente floculante com posterior decantação (Di Bernardo & Sabogal Paz, 2009).

A principal utilização destes coagulantes é com a finalidade de tratamento de água, sendo fundamentais para os sistemas de abastecimentos de água potável devido ao baixo custo e alta eficiência (Dandolini, 2014), e também bastante utilizados para tratamento de efluentes industriais (Menezes, 2009). Segundo Bratby (2006) e Menezes (2009), os principais mecanismos que envolvem a coagulação/floculação para tratamento de água ou efluentes são:

- Compressão da dupla camada elétrica – nesse mecanismo ocorre a desestabilização das partículas coloidais através da adição de grande quantidade de íons de carga contrária, não se adsorvendo na superfície do coloide. Esse fenômeno é observado devido a grande concentração de cargas positivas que causam excesso de íons na camada elé-

trica, comprimido/reduzindo a área de influência ao redor do coloide, sem necessariamente reduzir sua carga;

- Neutralização de cargas – envolve a adsorção de espécies químicas de cargas contrárias em partículas coloidais, resultando em uma carga líquida tendendo a zero. É uma maneira prática de se diminuir a barreira de energia repulsiva e formar flocos estáveis;
- Varredura – adição de grandes quantidades de coagulantes que precipitam na forma de hidróxido (como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$), variando de acordo com o coagulante usado. A precipitação depende também do pH da mistura e da concentração de alguns íons presentes na solução. Os coloides são aprisionados no floco do precipitado metálico, sendo literalmente “varridos” do meio;
- Mecanismo de pontes – esse mecanismo ocorre por intermédio de um polímero floculante. Esse se adsorve a um coloide, capturando-o, após liga-se com outros coloides formando um entrelaçamento, facilitando a decantação. Quanto maior for o peso molecular desse floculante, maior ser comprimento de cadeia e conseqüentemente melhor será a formação de pontes.

O processo de coagulação apresenta uma série de variáveis, como a natureza do poluente, tipo e dosagem do coagulante, pH da água, temperatura, tipo e concentração de componentes solúveis. Dentre as variáveis que podem ser controladas, o pH é considerada a mais importante, tendo que ser normalmente ajustado pela característica dos coagulantes de diminuir o pH do meio (Menezes, 2009).

Geralmente, os coagulantes mais utilizados são à base de alumínio ou ferro, como o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Entretanto outros coagulantes vêm ganhando mercado, como o sulfato ferroso ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), policloreto de alumínio e alguns coagulantes orgânicos a base de tanino.

O sulfato de alumínio é o principal coagulante utilizado no tratamento de água para abastecimento público, sendo o principal coagulante comercializado no Brasil. O cloreto férrico, à base de ferro trivalente, apresenta bastante efetividade como coagulante, sendo utilizado para tratamento de esgotos domésticos e efluentes líquidos industriais. Seu principal problema é a excessiva corrosividade, comprometendo algumas partes metálicas em sistemas de tratamento (Menezes, 2009).

O sulfato férrico, também a base de ferro trivalente, é considerado um ótimo coagulante orgânico, apresentando usos no tratamento de água potável, esgotos domésticos, efluentes

líquidos industriais e estabilização de lodos de estação de tratamento. Como uma de suas características, seus coágulos sedimentam mais rápido que os flocos produzidos utilizando sulfato de alumínio, pois apresentam maior peso, além de possuírem alta eficácia na remoção de algas e fósforo. Em relação ao cloreto férrico, além de ser menos custoso, apresenta menor acidez e índice de corrosão mais baixos nas instalações de tratamento (Menezes, 2009).

Para a produção de coagulantes, geralmente, é necessário à utilização de minerais de grande valor agregado, embora atualmente exista uma tendência de utilização de matérias de menor valor como matéria-prima. No processo de produção do sulfato de alumínio, é utilizada a bauxita (hidróxido de alumínio desidratado: Al_2O_3) de elevada pureza, através do seu tratamento pelo processo Bayer, reagindo com ácido sulfúrico em condições especiais. O cloreto férrico é obtido através da reação entre ácido clorídrico e minério de ferro de alta pureza, da mesma forma o sulfato férrico é produzido através da reação com ácido sulfúrico em condições especiais. Existe a tendência de substituir o minério de ferro, em ambos os casos, por sucata ferrosa, reutilizando um resíduo e economizando em matéria-prima (Menezes, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados neste estudo, descrevendo as metodologias empregadas, como também os equipamentos e reagentes utilizados, a fim de gerar o coagulante férrico a partir do concentrado de pirita de Santa Catarina e aplicá-lo no tratamento de águas para consumo humano. A Figura 7 mostra as etapas envolvidas no trabalho.

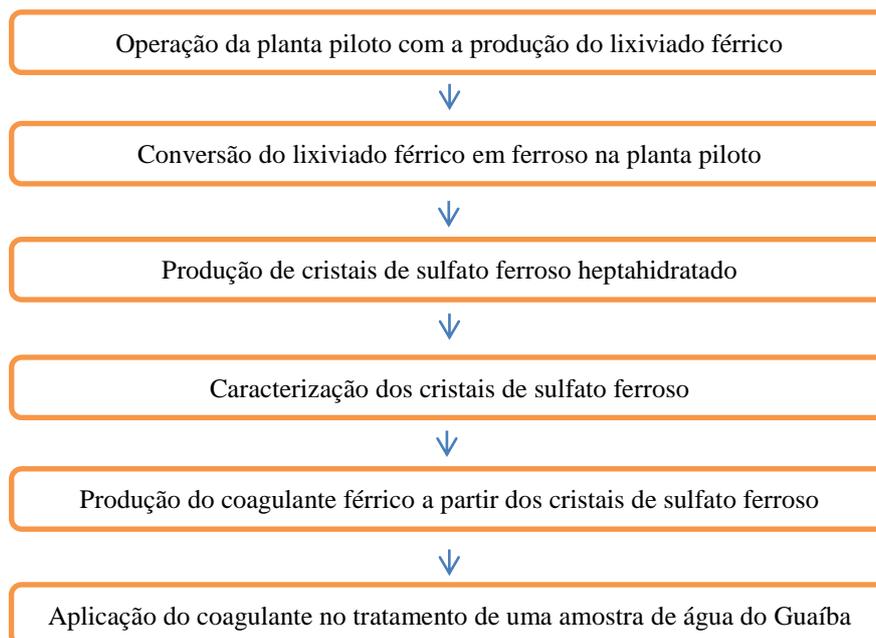


Figura 7. Etapas envolvidas no trabalho.

4.1. Materiais

4.1.1. Concentrado de Pirita

A matéria-prima utilizada foi uma amostra de concentrado de pirita fornecida por uma mineradora situada no município de Forquilha, no Estado de Santa Catarina. O rejeito de carvão oriundo do processo de jigagem, com teor de aproximadamente de 6% de S (12 % FeS_2) foi rebeneficiado por jigagem para obter um concentrado de pirita com teor próximo a 37% de S (68% FeS_2). A granulometria do material é de partículas de 0 a 50 mm. O concentrado de pirita foi caracterizado no estudo de Colling (2014). A análise mineralógica por DRX mostrou que o material é composto majoritariamente por pirita (FeS_2), mas também há presença expressiva de quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$) e mica (filossilicatos). Os resultados das análises imediata e de enxofre estão apresentados na Tabela 3 e os resultados da análise elementar na Tabela 4.

Tabela 3. Análise imediata e formas enxofre do concentrado de pirita.

Análise Imediata e Formas de Enxofre	
Parâmetros (%)	Concentrado de Pirita Forquilha - SC
Teor de Cinzas	66,4
Matéria Volátil	22,7
Umidade	3,7
Carbono Fixo	13,7
Enxofre Sulfático	0,9
Enxofre Pirítico	36,4
Enxofre Orgânico	N.D.
Enxofre Total	37,3

Tabela 4. Análise elementar do concentrado de pirita.

Análise Elementar	
Elemento (mg/kg)	Concentrado de Pirita Forquilha - SC
Alumínio (Al)	17
Arsênio (As)	0,26
Bário (Ba)	N.D.
Cálcio (Ca)	3,6
Cádmio (Cd)	0,0057
Cobalto (Co)	0,0181
Cromo (Cr)	0,0445
Cobre (Cu)	0,0753
Ferro (Fe)	300
Mercúrio (Hg)	0,000094
Potássio (K)	3,7
Magnésio (Mg)	0,3
Manganês (Mn)	0,0559
Sódio (Na)	0,6
Níquel (Ni)	0,0404
Fósforo (P)	0,17
Chumbo (Pb)	0,2
Selênio (Se)	N.D.
Silício (Si)	130
Estanho (Sn)	N.D.
Zinco (Zn)	0,16

4.1.2 Planta Piloto

Para a redução do lixiviado, a planta piloto utilizada foi a mesma desenvolvida por Vigânico (2014), localizada no Centro de Tecnologia da UFRGS. Construída sobre um piso

impermeável e devidamente cercada (Figura 8). A planta piloto utilizada é composta por dois reservatórios, superior e inferior, cada um com capacidade de 500 L. Um reservatório para emergências de 250L foi instalado abaixo do reservatório superior. O modelo de lixiviação consiste em um reator de leito empacotado com recirculação do lixiviado.

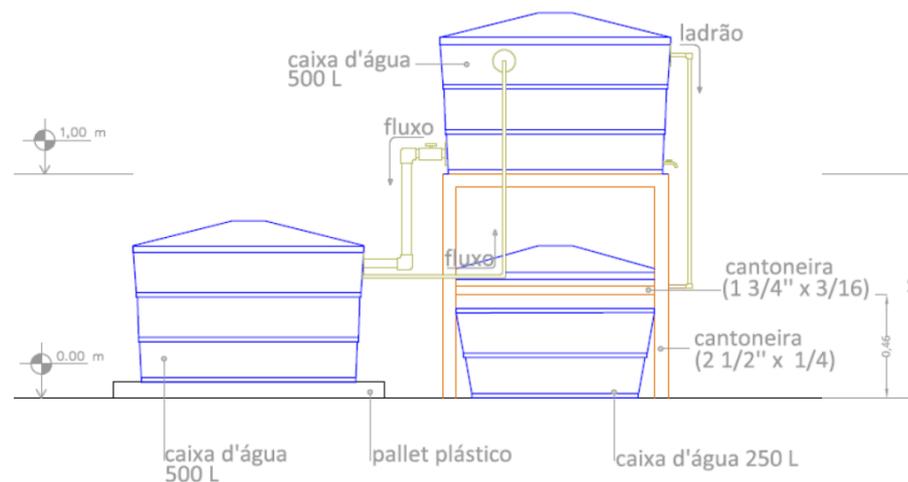


Figura 8. Representação da estrutura básica da planta piloto (Desenho: Beatriz Alicia Vasquez Firpo).

4.1.3 Equipamentos Analíticos e Auxiliares

A tabela 5 apresenta todos os equipamentos utilizados para a realização deste projeto, desde o monitoramento da planta piloto, através de análises químicas do lixiviado produzido, até a produção e caracterização do sulfato ferroso e da produção do coagulante:

Tabela 5. Equipamentos Utilizados

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador Magnético	Fisatom	752A
Balança Analítica	Bioscale	-
Balança Semi-Analítica	Exacta	1200AS
Bomba a Vácuo	Tecnal	Te-058
Chapa de Aquecimento	Jung	CV400d
pHmetro	PHTEK	PHS-3E
Analizador de Enxofre	Leco	S-144DR
Colorímetro	Digimed	DM-COR
Turbidímetro	Hach	2100N
ICP-OES	Perkin Elmer Sciex	Optima 4300 DV

4.1.4 Reagentes

Para as análises químicas, os reagentes utilizados foram de grau analítico, sendo eles:

- Ácido Clorídrico P.A., da marca Anidrol;
- Ácido Sulfúrico P.A. 95%, da marca Dinâmica;
- Ácido Orto-Fosfórico 85%, da marca Neon;
- Cloreto de Mercúrio, P.A. 99%, da marca Qhemis;
- Cloreto Estanhoso, da marca Dinâmica;
- Dicromato de Potássio Puro, da marca Nuclear;
- Difenilaminosulfonato de Sódio P.A., da marca Neon.
- Polímero catiônico da marca Nalco.

Para o estudo da precipitação do sulfato ferroso, foi empregado um álcool etílico absoluto P.A. 99,5% da marca Dinâmica. A fim de comparar o sulfato ferroso precipitado, foi utilizado o Sulfato Ferroso P.A. 99% da marca Dinâmica.

A confecção do coagulante foi feita utilizando Ácido Sulfúrico P.A. 95%, da marca Dinâmica, e Peróxido de Hidrogênio 30 Volumes da marca Dinâmica.

O coagulante comercial a base de sulfato férrico foi fornecido pela empresa Sulfato Rio Grande.

4.2 Métodos

4.2.1 Operação da planta piloto

No reservatório superior, houve um preenchimento com 200 kg de concentrado de pirita. O reservatório inferior teve como função armazenar o lixiviado e bombeá-lo para o reservatório superior. Assim, o funcionamento da planta, para obtenção do lixiviado férrico, se deu por meio da recirculação direta da solução do reservatório inferior para o superior, proporcionando a oxidação da pirita. O volume adicionado de água foi de 200 L. Ao final de um período de 10 semanas, obteve-se 180 L de um lixiviado férrico. Esse lixiviado foi analisado em relação ao pH, concentração de metais e sulfatos somente no final das 10 semanas, não havendo acompanhamento semanal.

A etapa de redução foi realizada com 35L deste lixiviado. O processo consistiu em deixar o lixiviado em contato com o concentrado de pirita, em ambiente fechado, sem recircu-

lação, por um período de 10 semanas. Para tal, o tanque foi vedado e lacrado e a superfície do leito do concentrado de pirita coberta por sacos de areia, visando evitar a entrada de ar no sistema. O lixiviado, durante o processo de redução, foi analisado semanalmente em relação ao pH, Eh, temperatura e concentração de Fe total, Fe^{2+} e Fe^{3+} . A final da etapa de redução, o lixiviado foi analisado em relação ao pH, concentração de metais e sulfatos.

4.2.2 Produção de sulfato ferroso

Após o lixiviado passar pelo processo de redução, igualmente durante 10 semanas em ambiente anaeróbico, é possível precipitar o sulfato ferroso que se formou nesse processo através da adição de álcool etílico absoluto, conforme método desenvolvido por Vigânico (2014). Como o sulfato ferroso é insolúvel em álcool, ao adicionar determinada quantidade deste, os cristais de sulfato ferroso acabam precipitando.

Para verificar a proporção em que se obtém a melhor produção de sulfato ferroso, foram feitas nove diferentes dosagens de lixiviado e álcool etílico P.A.. As dosagens utilizadas, relação lixiviado:álcool, foram: 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 (1:1), 40:60, 30:70, 20:80 e 10:90. Essas análises foram feitas em triplicata a fim de verificar a melhor relação para recuperação do sulfato ferroso. Para aumentar a velocidade de precipitação do sulfato ferroso, a mistura foi agitada manualmente. Após a precipitação, o mesmo foi filtrado com uma bomba a vácuo, resultando em cristais de sulfato ferroso e etanol residual.

O cálculo da recuperação de ferro foi feito analisando a massa de sulfato ferroso que foi precipitada em cada proporção. Pela fórmula química do mineral melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sabe-se que a quantidade de ferro, em peso, é, aproximadamente, 19,94 % do cristal. Também, por balanço de massa, é possível saber a quantidade de ferro que não precipitou.

A partir da melhor relação de lixiviado:álcool, que levou em conta a recuperação de ferro na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o aspecto de cor dos cristais, produziu-se o sulfato ferroso em para a produção do coagulante. Esses cristais foram analisados em termos de composição química comparativamente com um $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de qualidade P.A.

4.2.3 Caracterização do Sulfato Ferroso

Os cristais produzidos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, produzidos partir do lixiviado do concentrado de pirita, foram analisados em termos de composição química. Para fins comparativos, anali-

sou-se também um $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de qualidade P.A. A análise consistiu na dissolução de 1 g dos cristais de sulfato ferroso em 100 mL água destilada e conservação com 3 gotas de ácido HNO_3 concentrado. Essa solução foi analisada por ICP-OES para os metais (Ca, K, Mg, Cu, Zn, Mn, Na, Cd, Cu, Ni, Pb, Al, Co, As e Se). Ferro total foi analisado por via úmida. S total analisado via analisador de Enxofre da marca Leco.

4.2.4 Produção de coagulante a partir do sulfato ferroso

Para a utilização de sulfato ferroso como coagulante é necessário oxidá-lo a sulfato férrico. O procedimento consiste em solubilizar o sulfato ferroso em uma água ácida, formada através da mistura de água destilada com ácido sulfúrico P.A., a fim de dissociar os íons de Fe^{2+} e de sulfato. A oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} é feita através da adição de peróxido de hidrogênio, conhecido por ser um forte agente oxidante. Assim, a fórmula geral do processo foi a seguinte:



Após a otimização das condições, as quantidades e as etapas de produção do coagulante férrico foram: (a) dissolução de um grama de sulfato ferroso em 1,5 mL de água destilada; (b) adição de 1 mL de ácido sulfúrico P.A.; (c) adição de 4 mL de peróxido de hidrogênio.

A reação 8 foi monitorada pelas análises de Fe total, Fe^{3+} e Fe^{2+} , verificando a oxidação do ferro no processo e também sua concentração final. O coagulante produzido foi analisado em relação à concentração de metais em um espectrofotômetro ICP-OES.

4.2.5. Aplicação do coagulante produzido

Para verificar a efetividade do coagulante produzido, o mesmo foi utilizado para o tratamento de uma amostra de água do corpo hídrico Guaíba, coletada na praia de Ipanema. O tratamento foi feito adicionando aproximadamente 60 mg de ferro para cada litro de água, sendo necessário o ajuste de pH para a faixa de 6,5-7,0 com hidróxido de sódio 1 M. Como agente floculante foi adicionado 1mL/L de um polímero catiônico da marca Nalco, concentração de 0,1%. Para verificar a eficácia do tratamento, foram analisadas a turbidez e a cor aparente da água bruta e tratada.

4.3. Métodos Analíticos

As medidas semanais de pH, temperatura e potencial redox foram realizadas utilizando o phmetro de bancada da marca PHTEK, modelo PHS-3E.

Para determinar as formas de ferro (total, Fe^{3+} e Fe^{+2}), foi empregada a análise via úmida, realizada por ensaios titulométricos, segundo a metodologia de Vogel (1981).

A presença de metais (nos lixiviados, na solução de dissolução dos cristais de sulfato ferroso e no coagulante férrico) foram analisados por um espectrômetro ICP-OES.

As análises de sulfatos e acidez dos lixiviados foram realizadas pelo método gravimétrico após a precipitação com cloreto de bário e pelo método da neutralização com CaCO_3 respectivamente.

Todas as análises em meio líquido seguiram os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA-APHA-WEF, 2005).

O teor de sulfato presente nos cristais de sulfato ferroso foi medido através de um analisador de enxofre marca Leco modelo S-144DR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Lixiviado Férrico

A tabela 6 a seguir apresenta o resultado da análise elementar para o lixiviado férrico, que foi utilizado para iniciar o experimento na planta piloto. Além da análise elementar, também foi analisado o teor de sulfatos, com resultado de 271.835,1 mg/L.

Tabela 6. Caracterização elementar do lixiviado férrico.

Elementos	Lixiviado Férrico (mg/L)
Al	1905,1
As	22,0
Ca	261,7
Cd	2,03
Co	4,36
Cr	5,39
Cu	39,5
Fe	40250,0
Hg	< 0,001
Mg	99,1
Mn	31,1
Ni	22,9
Pb	5,71
Si	6104,0
Zn	376,0

Assim, percebe-se que a concentração de ferro total na lixívia apresenta valores bastante superiores aos demais elementos, chegando a uma concentração superior a 40 g/L. Quanto aos outros elementos, o resultado foi esperado, visto que representa a lixiviação dos minerais que foram encontrados no DRX do concentrado de pirita (como o quartzo e caulinita), apresentando concentrações razoáveis de Alumínio e Silício. Além desses elementos, outros contaminantes com valores interessantes foram, em ordem decrescente, o zinco, cálcio e magnésio.

5.2 Redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} na planta piloto

Como o objetivo dos ensaios na planta piloto era a redução do Fe^{3+} presente no lixiviado inicial para Fe^{2+} , para a produção de sulfato ferroso, um monitoramento foi feito durante 10 semanas para os parâmetros de pH, Eh, temperatura, ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} , verificando a conversão do ferro conforme a tabela 7.

Tabela 7. Monitoramento da planta piloto na etapa de redução do lixiviado.

Período	pH	Eh (mV)	T (°C)	Fe_{total} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	Fe^{3+} (g/L)
Semana 0	0,70	623	15,5	40,20	20,1	20,10
Semana 1	0,66	612	18,7	43,28	29,04	14,24
Semana 2	0,60	602	18,9	43,95	30,15	13,18
Semana 3	0,58	591	18,1	44,12	36,81	7,31
Semana 4	0,74	585	19,4	44,34	40,16	4,18
Semana 5	0,63	583	20,4	43,28	42,16	1,12
Semana 6	0,43	587	20,9	44,95	42,22	2,73
Semana 7	0,41	589	22,9	45,23	42,16	3,07
Semana 8	0,55	577	20,3	46,35	43,00	3,35
Semana 9	0,46	582	20,2	46,63	41,88	4,75
Semana 10	0,46	584	19,8	47,75	44,68	3,07

A partir do resultado do monitoramento, pode-se observar que houve uma leve queda no valor do pH, diminuindo de 0,70 para 0,46, indicando que ainda é possível que o concentrado de pirita esteja gerando acidez. Quanto ao Eh, o mesmo apresentou uma diminuição, iniciando em 623 mV, reduzindo até 584 mV. Isso indica que o meio tornou-se mais redutor, assim propiciando reações de redução.

Quanto à presença do ferro, o gráfico da figura 9 ilustra a situação ao longo do monitoramento. De maneira geral houve um aumento interessante de ferro total, passando de 40,20 g/L para 47,75 g/L, isso quer dizer, que o lixiviado está mais concentrado, podendo-se recuperar mais ferro na forma de sulfato ferroso. Quanto às formas de ferro (2+ e 3+), no início do experimento, ambas apresentavam concentração semelhante, porém, como esperado, devido às circunstâncias do meio anaeróbico, o Fe^{3+} reduziu-se para Fe^{2+} , atingindo uma conversão de aproximadamente 94% do ferro total para Fe^{2+} .

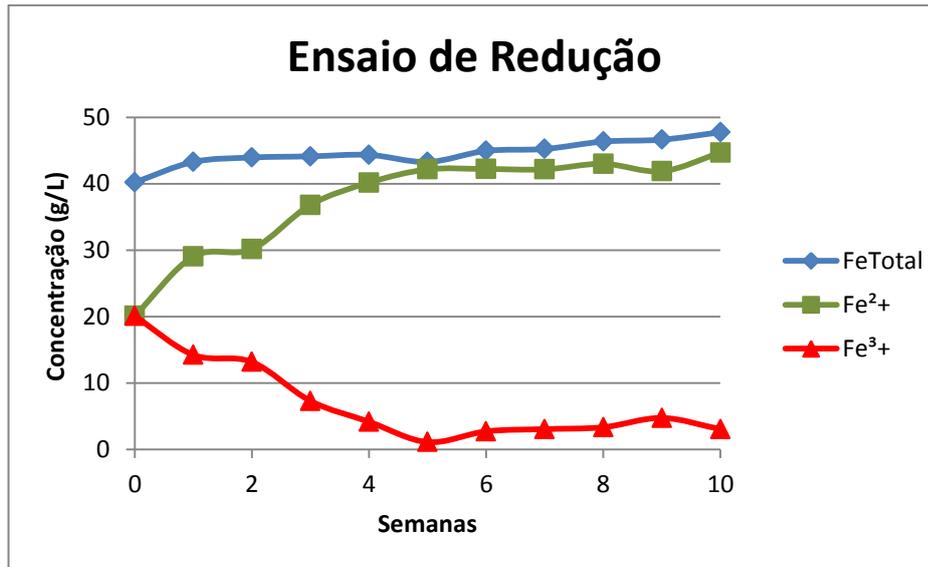


Figura 9. Gráfico de monitoramento da conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} .

5.3. Caracterização do Lixiviado Ferroso

Transcorridas as 10 semanas dos ensaios na planta piloto, convertendo quase que totalmente o ferro em Fe^{2+} , o lixiviado ferroso, que será utilizado para a produção do sulfato ferroso, foi analisado quanto aos seguintes elementos conforme a tabela 8:

Tabela 8. Caracterização elemental do lixiviado ferroso.

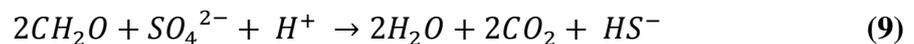
Elementos	Lixiviado Ferroso (mg/L)
Al	2626,0
As	25,0
Ca	561,7
Cd	1,44
Co	5,79
Cr	7,35
Cu	1,54
Fe	47750,0
Hg	< 0,001
Mg	131,6
Mn	26,2
Ni	12,0
Pb	5,71
Si	6000,0
Zn	165,3

Novamente, o Fe apresentou as maiores concentrações, chegando a uma concentração de 47,75 g/L, bastante superior aos outros elementos, como o silício, na concentração de 6 g/L e alumínio, com 2,63 g/L.

Em comparação com o resultado da análise elementar do lixiviado férrico, apresentado anteriormente na tabela 8, houve comportamentos distintos entre certos elementos. Alguns, como Al, As, Ca, Co, Cr, Mg e Si, apresentaram um aumento na sua concentração no lixiviado, embora nenhum destes esteja em níveis preocupantes de contaminação. Isso ocorre devido à acidez do lixiviado que propicia a lixiviação de metais provenientes do concentrado de pirita. Já outros elementos, como Cd, Cu, Mn, Ni e Zn, diminuíram sua concentração no lixiviado, o que será explicado a seguir.

Além da análise elementar, foram analisadas ao final do processo de redução anaeróbica: a acidez, com valor de 107.841,3 mg CaCO₃/L, sólidos totais, resultado de 164.586,0 mg/L, e sulfatos, 129.846,1 mg/L. Estes valores podem ser considerados elevados para esses parâmetros. Contudo, vale ressaltar que houve uma queda relativamente grande na quantidade de sulfatos em comparação ao lixiviado férrico.

A redução de alguns metais, como o zinco, e de sulfatos pode ser explicado pela precipitação dos mesmos na forma de sulfetos. Isso ocorre devido à presença de bactérias acidófilas capazes de reduzirem sulfato para sulfeto em um meio anaeróbico, dessa maneira utilizam o sulfato como acceptor final de elétrons (Sen & Johnson, 1999; Muyzer & Stams, 2008). Além da presença destas bactérias, o meio apresentou-se propício a essas reações de redução, devido à diminuição no potencial redox ao longo das 10 semanas do experimento. Portanto, ao formar sulfetos, conforme a reação (9), os mesmos acabam reagindo com os cátions dos metais (equação 10). Uma das características dessa ligação entre sulfeto e metais é a alta insolubilidade do mineral formado, assim o mesmo precipita no meio, explicando a redução na concentração de certos metais e também de sulfatos (Martins et al., 2010).



5.4 Produção de Sulfato Ferroso

O primeiro passo para a produção do sulfato foi a análise da melhor relação entre o lixiviado e álcool etílico. A figura 10 a seguir ilustra a precipitação das nove proporções diferentes entre álcool e o lixiviado. Pode-se perceber, visualmente, que a partir da proporção P4 até P8 houve grande formação de um precipitado nas soluções.

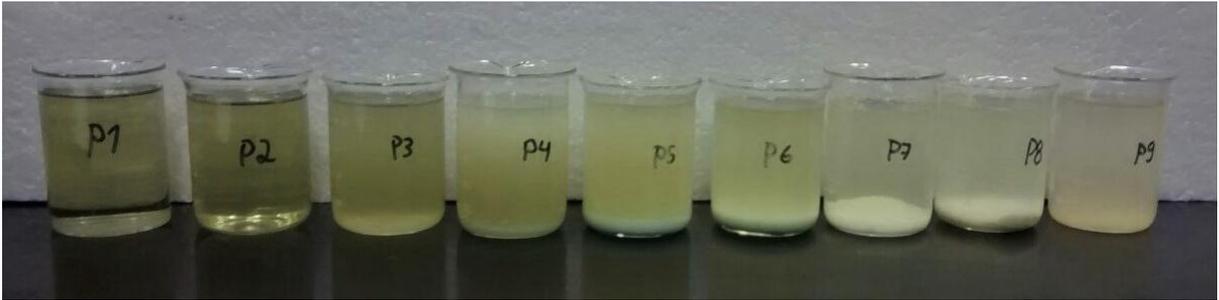


Figura 10. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções.

A tabela 9 a seguir sintetiza os resultados obtidos nos ensaios de solubilização do sulfato ferroso, apresentando a proporção entre cada amostra bem como os valores médios para a massa de sulfato precipitado e a quantidade de ferro recuperado.

Tabela 9. Resultados para escolha da proporção entre lixiviado e álcool.

		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Proporção	Lixiviado	90	80	70	60	50	40	30	20	10
	Álcool	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Massa de Fe_{total} na Mistura (g)		4,3	3,8	3,3	2,9	2,4	1,9	1,4	1,0	0,5
Massa de Sulfato Ferroso Precipitado (g)	Média	1,5	1,4	3,6	7,0	7,4	6,4	5,7	3,9	2,0
	Desvio Padrão	0,16	0,41	1,20	0,23	0,41	0,06	0,31	0,07	0,22
Massa de Ferro Precipitado (g)	Média	0,3	0,3	0,7	1,4	1,5	1,3	1,1	0,8	0,4
	Desvio Padrão	0,03	0,08	0,24	0,05	0,08	0,01	0,06	0,01	0,04
Rendimento em relação ao Fe total (%)	Média	7,0	7,4	21,8	48,7	62,1	67,4	79,7	81,1	82,2
	Desvio Padrão	0,74	2,15	7,18	1,60	3,46	0,58	4,38	1,40	9,09

Analisando esses resultados, percebe-se que a proporção P5, com 50% de lixiviado e 50% de etanol, foi a que apresentou maior produção de sulfato ferroso em massa, com 7,41 gramas. Percebe-se que a porcentagem de recuperação de ferro, em relação à mistura inicial, aumentou quanto maior a quantidade de álcool na proporção. Isso ocorreu devido à característica do sulfato ferroso de ser insolúvel em álcool, precipitando em maior porcentagem quanto maior a quantidade de álcool. Em outras palavras, isso quer dizer que no álcool residual da proporção P9 terá menos ferro que o residual da P1, por exemplo.

Pode-se considerar, relacionando a porcentagem de recuperação de ferro, que quanto maior a quantidade de álcool melhor para o processo, visto que o álcool residual acabaria com menor quantidade de ferro, gerando um efluente menos prejudicial e conseqüentemente aproveita-se quase que todo o ferro. Contudo, conforme as imagens abaixo indicam (figura 11),

quanto maior a quantidade de álcool adicionado na mistura, os cristais precipitam em uma qualidade inferior, apresentando uma cor amarelada. Além disso, deve-se ressaltar que o álcool utilizado apresenta elevado grau de pureza e substancial valor agregado, assim utiliza-lo em maior escala acabaria tornando a atividade inviável economicamente.

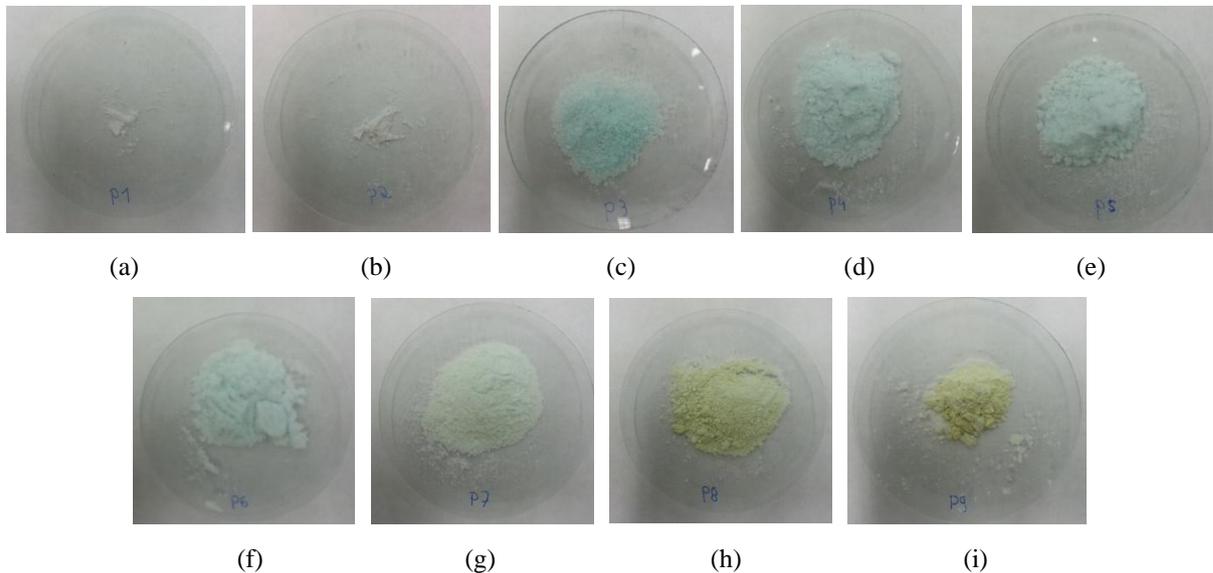


Figura 11. Cristais precipitados nas proporções: (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6 (g) P7 (h) P8 (i) P9.

No processo de precipitação do sulfato ferroso, cada uma das proporções agiu de maneira diferente. As três primeiras proporções (P1, P2 e P3) somente tiveram precipitado após dois dias da mistura, em menores quantidades, e apresentando um mineral mais cristalino, provavelmente por levar mais tempo para precipitar, o mineral conseguiu cristalizar de maneira mais translúcida. As proporções com maior quantidade de álcool (P7, P8 e P9) apresentaram rápida precipitação do sulfato ferroso, porém, como as imagens acima demonstram, apresentaram uma coloração amarelada, podendo ter precipitado como um mineral diferente da melanterita (sulfato ferroso heptahidratado), em uma forma menos hidratada, visto que a mistura apresenta menos quantidade de água. Já as proporções medianas (P4, P5 e P6) foram as que apresentaram as maiores produções de sulfato ferroso como também os minerais com o melhor aspecto, com uma cor azul-esverdeada.

Assim, analisando a quantidade de sulfato ferro produzido, bem como as taxas de recuperação de ferro, para dar continuidade ao trabalho, foi escolhida a P5 como melhor relação entre lixiviado e álcool, apresentando uma relação de 1 para 1, indo de encontro com resultados obtidos na literatura, como Vigânico (2014). A partir dessa proporção, foi produzido sulfato ferroso em maior quantidade a fim de caracterizá-lo e também visando à produção de coagulante.

5.5. Caracterização do Sulfato Ferroso

A partir da produção de sulfato ferroso, na proporção 1:1 de álcool e lixiviado, foi possível caracterizá-lo quanto aos metais presentes e a quantidade de sulfato, comparando-o com sulfato ferroso comercial. Visualmente, conforme figura 12, percebe-se alguma diferença na coloração e na cristalização do mineral, sendo translúcido no sulfato ferroso comercial, porém em granulometria maior.

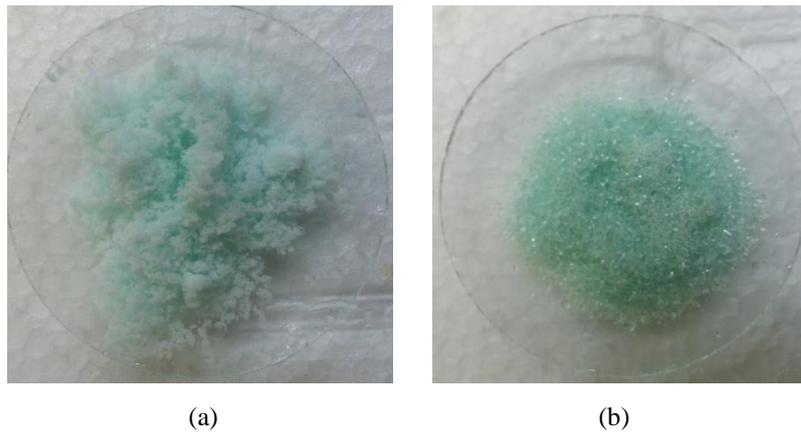


Figura 12. (a) Sulfato Ferroso Produzido (b) Sulfato Ferroso Comercial.

Para a análise de sulfato, os resultados foram os seguintes: o sulfato ferroso comercial apresentou, em média, 12,002% de sulfato em sua composição; já o sulfato ferroso produzido neste trabalho apresentou 11,874% de sulfato. Quanto ao teor de ferro total, o comercial apresentou 20,12% de ferro, enquanto o produzido apresentou 19,96%. Comparando-as pode-se dizer que apresentaram resultados semelhantes e conforme o que era esperado pela estequiometria da melanterita (20% de ferro e 12% de sulfato). A tabela 10 a seguir ilustra a caracterização de ambos os sulfatos ferrosos quanto à presença de metais.

Tabela 10. Resultados para a análise de metais dos sulfatos ferrosos.

Elemento (%)	Sulfato Ferroso Produzido	Sulfato Ferroso Comercial
Fe	19,9628	20,1216
K	0,1972	N.D.
Ca	0,2648	N.D.
Mg	0,0332	N.D.
Cu	0,0015	0,0008
Zn	0,0650	0,0891
Mn	0,0071	0,1167
Na	0,0043	0,0018
Cd	0,0006	0,0006
Cr	N.D.	N.D.
Ni	0,0056	0,0019
Pb	0,0074	0,0025
Al	0,1727	N.D.
Co	0,0037	0,0007
As	N.D.	N.D.
Se	N.D.	N.D.

Quanto ao sulfato ferroso produzido, além da grande quantidade de ferro, notam-se concentrações de cálcio, potássio e alumínio com valores acima de 0,1%, superior aos demais metais. A presença desses metais é explicada pela matéria-prima utilizada, visto que, conforme descrito na análise elementar do concentrado de pirita, apresenta concentração elevada desses metais, indo de encontro também com a caracterização dos lixiviados. Assim, pode-se concluir que, no processo de precipitação do sulfato ferroso, outros minerais também precipitaram, porém em menor quantidade.

Comparando os dois sulfatos ferrosos, de maneira geral, percebe-se que o sulfato ferroso produzido apresentou uma quantidade maior de metais em sua composição, somente apresentando valores menores para zinco e manganês. Analisando a pureza de ambos, o sulfato produzido apresentou aproximadamente 0,76% de impurezas, ou seja, de metais nos cristais de sulfato ferroso, enquanto o sulfato comercial apresentou somente 0,21% de impurezas. Embora o sulfato ferroso produzido contenha mais impurezas, ainda está nos padrões estabelecidos pela marca do sulfato ferroso comercial, que prevê no mínimo de 99% de pureza, visto que o sulfato que foi produzido apresentou, aproximadamente, 99,24% de pureza, podendo ser considerado um padrão analítico. Além disso, é importante ressaltar que os metais encon-

trados em maiores quantidades não são considerados prejudiciais à saúde, sendo bastante importantes na dieta alimentar.

5.6. Produção de Coagulante

Utilizando o sulfato ferroso produzido, a partir da otimização das condições da equação 8, foi produzido um coagulante a base de sulfato férrico. A figura 13 ilustra o aspecto do coagulante que foi produzido.



Figura 13. Coagulante Produzido a partir de Sulfato Ferroso.

Assim, foi possível obter um coagulante com pH 1,60 e concentração de Ferro de aproximadamente 6,1%, com conversão de 98,4% de Fe^{2+} para Fe^{3+} . A tabela 11 apresenta a quantificação de alguns metais presentes no coagulante, comparando-o com um padrão comercial, um coagulante produzido através da lixiviação do concentrado de pirita por Menezes (2009) e com as especificações da SABESP para sulfato férrico.

De maneira geral, o coagulante produzido apresentou índices de metais relativamente menores em comparação aos outros coagulantes, principalmente para os metais considerados mais perigosos a saúde, como cromo, cobre, chumbo. Alguns elementos ficaram em uma faixa próxima de concentração nos três coagulantes, como zinco e arsênio. Houve também metais que ficaram abaixo da concentração do coagulante comercial, mas acima do coagulante produzido por Menezes (2009), como o alumínio e o magnésio.

Embora ainda não tenha a concentração de ferro desejada, o coagulante produzido neste trabalho mostrou-se de elevada pureza, principalmente se comparado a um coagulante comercial, estando dentro dos parâmetros estabelecidos pela SABESP. Quanto aos metais em maiores concentrações, como alumínio e cálcio, os mesmos não são considerados prejudiciais.

Tabela 11. Comparação entre o coagulante produzido neste trabalho com um coagulante comercial (a base de sulfato férrico), com um coagulante férrico produzido por Menezes (2009) e com as especificações da SABESP.

Parâmetros	Coagulante Produzido	Coagulante Comercial	Coagulante Menezes (2009)	Especificações SABESP
Fe (g/L)	61	115,0	165,4	12 %
Al (mg/L)	235,17	4419	68,35	< 340 (mg/kg)
As (µg/L)	< 2	< 1,50	< 1,50	< 50 (mg/kg)
Ca (mg/L)	211,81	56,70	320,28	-
Cd (mg/L)	0,44	< 0,005	< 0,005	< 5,0 (mg/kg)
Cr (mg/L)	< 0,004	305,00	6,52	< 50 (mg/kg)
Cu (mg/L)	1,88	11,50	5,26	-
Mg (mg/L)	42,78	160	8,96	-
Mn (mg/L)	6,02	1585	23,74	< 1200 (mg/kg)
Pb (mg/L)	1,54	15,20	7,26	< 50 (mg/kg)
Zn (mg/L)	36,63	22,40	46,98	-
SO ₄ ⁻² (g/L)	118,74	330,0	353,8	-

5.7. Avaliação da Eficácia do Coagulante

Utilizando o coagulante férrico produzido, foi possível tratar a água proveniente do Guaíba, utilizando aproximadamente 60 mg de Ferro por litro de água tratada, conforme ilustra a figura 14. A tabela 12 compara os resultados de turbidez e cor para a água antes e pós-tratamento, estando nos padrões exigidos pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde.



Figura 14. Amostra de Água bruta do Guaíba à esquerda e amostra tratada com o coagulante produzido à direita.

Tabela 12. Comparação entre água bruta e tratada.

Parâmetro	Água Bruta	Água Tratada	Limites Portaria M.S. nº 2914
Cor Aparente (Hazen)	95,1	2,5	15
Turbidez (NTU)	26,82	0,49	0,5

6. CONCLUSÕES

- A redução do lixiviado férrico para ferroso é possível através de um meio anaeróbico, alcançando 94% de conversão de Fe^{2+} para Fe^3 . Além disso, verificou-se um aumento na concentração de ferro durante este processo, passou de 40 g/L para cerca de 47 g/L;
- A precipitação de sulfato ferroso para este concentrado de pirita foi feito através da adição de álcool etílico, na proporção de 1:1, apresentando cristais de cor semelhante a padrões comerciais e recuperando mais de 60% do ferro presente na mistura;
- Os cristais de sulfato ferroso produzidos a partir da pirita (99,3% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) apresentaram características semelhantes a um padrão analítico (99,9% de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), embora contenha um teor um pouco superior de impurezas, ressaltando que no primeiro os metais indesejáveis presentes em maior quantidade são considerados de baixo risco a saúde;
- A produção de coagulante se tornou viável utilizando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. O coagulante apresentou uma concentração de 6,1% de Ferro total, sendo que 98,4% na forma de Fe^{3+} . O mesmo apresentou pH de 1,60;
- O coagulante mostrou-se eficaz no tratamento da amostra de água do Guaíba. Dentre as análises da água tratada, a cor aparente foi 2,5 Hazen e a turbidez 0,49 NTU, ambos os valores estão de acordo com a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde;
- Assim, pode-se concluir que a rota de produção do coagulante utilizada neste trabalho apresentou-se tecnologicamente viável, proporcionando, talvez, uma nova opção para uso dos dos rejeitos de carvão gerados na região carbonífera de Santa Catarina.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificação da classe de resíduo que o concentrado de pirita se encontra após sucessivas etapas de lixiviação – até escassez da pirita, se possível;
- Quantificação dos resíduos gerados nesse processo, avaliando cada um deles e apresentando metodologias que os reduzam, utilizando os princípios da produção mais limpa;
- Produção de um coagulante mais concentrado, atingindo os valores sugeridos pela SABESP (12% de ferro);
- Utilização de matérias-primas mais baratas em substituição ao álcool etílico P.A. e ao peróxido de hidrogênio;
- Avaliação econômica do processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Carvão Mineral. In: **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2. ed. Brasília: Aneel, 2005. Cap. 8. p. 119-126.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Carvão Mineral. In: **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Aneel, 2008. Cap. 9. p. 129-141.
- AMARAL FILHO, J.R. **Avaliação Ambiental e do Potencial de Aproveitamento de um Módulo de Rejeitos de Carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 90 p., 2009.
- AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H.; BRUM, I. A. S.; SAMPAIO, C. H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C. H.. **Caracterização de um Depósito de Rejeitos para o Gerenciamento Integrado dos Resíduos de Mineração na Região Carbonífera de Santa Catarina, Brasil**. REM. Revista Escola de Minas (Impresso). V.66, p.347 – 353, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. Ed. Washington D.C: APHA/AWWA/ WEF, 2005. 1134p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal**. ASTM D-2492. 2007, 5p.
- AWWA-APHA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Editado por Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg, A.E. 21th Edition. Washington: American Public Health Association, 2005
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão Mineral – Determinação do Teor de Cinza**. NBR 8289. Rio de Janeiro, 4p., 1983a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão Mineral – Determinação do Teor de Matéria Volátil**. NBR 8290. Rio de Janeiro, 3p., 1983b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão Mineral – Determinação de Umidade**. NBR 8293. Rio de Janeiro, 6p., 1983c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Resíduos Sólidos – Classificação**. NBR 10.004. Rio de Janeiro, 77p., 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Amostragem de resíduos sólidos**. NBR 10.007. Rio de Janeiro. 2004b.
- BELLOLI, Mário; Quadros, Joice; Guidi, Ayser. **História do Carvão de Santa Catarina: Volume I**. Criciúma: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 2002.

BERTECHINI, A.G.; FASSANI, E.G.; FIALHO, E.T. **Suplementação de Ferro para Poeiras Comerciais do Segundo Ciclo de Produção**. Revista Brasileira de Ciência Avícola, v. 2, n. 3, p. 267-272, set. 2000.

BP. Coal. In: **Statistical Review of World Energy**. 64. ed. BP, 2015. p. 29-34.

BORBA, Roberto Ferrari. Carvão Mineral. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: Dnpm, 2001. p. 102-120.

BRATBY, J.. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. 2 ed. Londres: IWA Publishing, 2006.

CARDOSO, Kelly Araldi. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir do Resíduo Proveniente da Mineração de Ferro**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM/MCT (Santa Catarina). Siescesc. **Projeto Conceitual para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense**: Volume I. Rio de Janeiro: CTEM, 2001. 78 p.

COCATO, M.L.; RÉ, M.I.; TRINDADE NETO, M.A. et al. **Avaliação por métodos in vitro e in vivo da biodisponibilidade de sulfato ferroso microencapsulado**. Revista de Nutrição, v.20, n.3, p.239-247, 2007.

COLLING, A. V.; MENEZES, J. C. S. S.; SCHENEIDER, I. A. H.. **Bioprocessing of Pyrite Concentrate from Coal Tailings for the Production of the Coagulant Ferric Sulphate**. Minerals Engineering, v. 24, p. 1185 – 1187, 2011.

COLLING, Angéli Viviani. **Bioliqüificação para o Aproveitamento da Pirita Presente em Rejeitos de Carvão Mineral**. 2014. 190 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2014.

DANDOLINI, Ivana. **Reciclagem de Lodo de Estação de Tratamento de Água – Produção de Coagulante por Lixiviação Ácida**. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: DNPM, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **INFORME MINERAL**: 1º/2014. Brasília: DIPLAM, 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **INFORME MINERAL**: 2º/2014. Brasília: DIPLAM, 2015.

DI BERNARDO, L.; SAbOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: ABES, RiMA, 2009. V1.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balço Energético Nacional: Relatório Síntese – ano base 2014**. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

EPA,(EPA-625/2-78-017), **Environmental Protection Agency. Industrial Environmental Research Laboratory**. Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations; capsule report, United States, Washington, 1978.

EVANGELOU, V. P.; ZHANG, Y. L.. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.141-199, maio 1995. Informa UK Limited.

FERROW, E.A.; MANESTRAND, M.; SJÖBERG, B. **Reaction Kinetics and Oxidation mechanisms of the Conversion of Pyrite to Ferrous Sulphate: A Mössbauer Spectroscopy Study**. *Hyperfine Interactions*, v. 163, p. 109-119, 2005.

FRUEN, Lois. Iron-Gall Ink. In: FRUEN, Lois. **The Real World of Chemistry**. 6. ed. [si]: Kendall/hunt Publishing, 2002.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.. **Remediação de Drenagem Ácida de Mina Usando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas Leves de Carvão**. *Quim. Nova*, São Paulo – SP, v. 29, nº 4, p. 735-740, 2006.

GEWEHR, Andre Granzotto. **Tratamento por Coagulação-Floculação de Lixiviado Bruto de Aterro Sanitário com e sem Pré-Tratamento Biológico em Reator Sequencial em Batelada**. 2012. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GOMES, Aramis J. Pereira; CRUZ, Paulo Roberto; BORGES, Lindeberg Pinheiro. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.m.; GONÇALVES, J.H.. **Geologia, Tectônica e Recursos Naturais do Brasil**. Brasília: DNPM, 2003. Cap. 11. p. 577-629.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA (França). Focus on Brazil. In: IEA. **World Energy Outlook 2006**. Paris: IEA, 2006. Cap. 16.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA (França). **Key World Energy Statistics**. Paris: OECD/IEA, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA (França). **Coal Information**. Paris: OECD/IEA, 2015.

KOENIG, Rich; KUHNS, Mike. **CONTROL OF IRON CHLOROSIS IN ORNAMENTAL AND CROP PLANTS**. Utah State University, 2010.

KONTOPOULOS, A. **Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry.** Castro, S. H.; Vergara, F., Sanchez, M. A. (Eds.). University of Concepción, 1998.

MACHADO, Luciana Angelita. **Controle da Geração da Drenagem Ácida da Mineração de Carvão Pelo Método de Aditivos Alcalinos com Escória de Aciaria Elétrica.** 187 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2013.

MARCELLO, R.R.; GALATO, S., PETERSON M.; RIELLA, H.G.; BERNARDIN, A.M. **Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage.** Journal of environmental management, v. 88, n. 4, p. 1280-1284, 2008.

MARTINS, Cláudia Rocha; SILVA, Luciana Almeida; DE ANDRADE, Jailson Bittencourt. **Sulfetos: por que nem todos são insolúveis?.** Quim. Nova, v. 33, n. 10, p. 2283-2286, 2010.

MENEZES, J. C. S. S.. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão.** Tese de Doutorado – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2009.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering. Treatment and Reuse.** Boston: McGraw-Hill, 2003.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Relatório Técnico 36: Perfil do Titânio.** Brasília: 2010.

MUYZER, Gerard; STAMS, Alfons J.M.. **The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria.** Nature Reviews Microbiology, v. 6, n. 6, p. 441-454, 2008.

NABESHIMA, E. H; ORMENESE, R. C. S. C; MONTENEGRO, F. M.; TODA E.;SADHIRA, M. S. **Propriedades Tecnológicas e Sensoriais de Pães Fortificados com Ferro.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 12, n. 3, p. 506-511, 2005.

OSÓRIO, Eduardo; VILELA, Antônio C. F.; SAMPAIO, Carlos Hoffmann. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: Nota Técnica: Carvão e Coque.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.

PETERSON, Michael. **Produção de Sulfato Ferroso a partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável.** 2008. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

RUBIO, J. **Carvão Mineral Caracterização e Beneficiamento, V. 1.** Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988. 240p.

SILVA, Rodrigo de Almeida. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva.** 2010. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pro-

grama de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA – SIECESC. **Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2014**. 2014. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos>. Acesso em: 09 out. 2015.

SALOMONS, W., **Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention**: Journal of Geochemical Exploration, v. 52, p. 5-23, 1995.

SASAKI, K. et al. The role of sulfur-oxidizing bacteria Thiobacillus thiooxidans in pyrite weathering. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 133, n. 3, p.269-278, fev. 1998. Elsevier BV.

SCHNEIDER, Carlos Henrique. **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da Mina Um II - Verdinho**. 133 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2006.

SEN, A. M.; JOHNSON, B. **Acidophilic sulphate-reducing bacteria: candidates for bioremediation of acid mine drainage**. Process Metallurgy, v. 9, p. 709-718, 1999.

VIGÂNICO, Eunice Maria. **Protótipo em Escala Piloto para Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Concentrado de Pirita da Mineração de Carvão**. 2014. 121 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2014.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Quantitativa**. 5 ED., Editora Mestre: São Paulo, 1981.

WEI, X.; VIADERO, Jr, R. C.. **Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Ferric Iron Recovered from Acid Mine Drainage: Implications for Environmental Engineering**. Colloids and Surfaces A: Physicochememical and Engeneering Aspects, v. 294, p. 280-286, 2007.

WORLD COAL ASSOCIATION - WCI. **The coal resource**: a comprehensive overview of coal. WCI, 2005.