

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

PRODUÇÃO DE COAGULANTE FÉRRICO A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO DE CONCENTRADO DE PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO VIA CRISTALIZAÇÃO/SOLUBILIZAÇÃO DE SULFATO FERROSO – ESTUDO COMPARATIVO ENTRE REJEITOS DE DUAS JAZIDAS

PEDRO IVO CHITOLINA VILLETTI

Dissertação para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, novembro de 2017

PEDRO IVO CHITOLINA VILLETTI

PRODUÇÃO DE COAGULANTE FÉRRICO A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO DE CONCENTRADO DE PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO VIA CRISTALIZAÇÃO/SOLUBILIZAÇÃO DE SULFATO FERROSO – ESTUDO COMPARATIVO ENTRE REJEITOS DE DUAS JAZIDAS

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, novembro de 2017

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Elvis Carissimi

Fabício Abella Lopes

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha família, Ivo, Grace, Manu, Marcelo e, agora, Alice, por todo apoio durante essa etapa da minha vida.

Agradeço ao prof. Ivo Schneider pela orientação deste trabalho, bem como pelo apoio e dedicação ao longo de toda a graduação e mestrado.

Agradeço a banca, Elvis, Fabrício e Pedro, por aceitarem este convite.

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, melhores bolsistas que esse Brasil já viu, que sempre se mostraram disponíveis para me ajudar e ao Fabrício, já anteriormente como coorientador, que ajudou bastante com os dados deste trabalho.

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

Agradeço a todos os professores, tanto na graduação como no mestrado, pois sem eles não haveria aprendizado

Agradeço ao pessoal da ILV e da Henpro, pelo apoio e ajuda nas horas que necessitei faltar ao trabalho.

Agradeço a todos os amigos que já conhecia e aos novos feitos nesta pós-graduação, o apoio de vocês é fundamental para o sucesso. Um agradecimento especial aos queridos “primeiros alunos” da turma de introdução 2016/1, que deram início a minha divertida ‘trajetória’ docente, espero que não fique só em vocês, mas se ficar, foi show.

Agradeço aos antigos colegas de colégio, Cacaio, Daniel, Felipe e Matheus e também aos meus colegas da faculdade, 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 por aproveitar as minhas assistências no futebol. Agradeço ao Renan Fernando, embora tenha largado o ping-pong, pela parceria, principalmente nas indiadas do trabalho.

Agradeço ao Augusto e ao Victor, porque vocês também merecem.

Agradeço a Lúcia por ser esse ser tão encantador.

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

RESUMO

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 nas regiões carboníferas. Atualmente, a DAM é tratada pelo método de neutralização/precipitação de metais. Essa é uma técnica considerada “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 à parte ou totalidade dos rejeitos de carvão. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a produção do coagulante sulfato férrico a partir da lixiviação de um concentrado de pirita oriundo de rejeitos de carvão via cristalização/solubilização de sulfato ferroso, comparando o processo para duas jazidas distintas de carvão mineral. Amostras de concentrados de pirita foram obtidas de rejeitos de carvão das jazidas do Estado de Santa Catarina, minerados na cidade de Forquilha, e do Estado do Paraná, na cidade de Figueira. 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 com auxílio de etanol. Estudou-se, de forma detalhada, a proporção lixiviado:etanol para o melhor rendimento do processo. Os cristais de sulfato ferroso produzidos a partir do concentrado de pirita catarinense apresentaram características semelhantes a um padrão analítico (menos de 1% de impurezas). Os cristais produzidos a partir da pirita paranaense apresentaram um índice levemente superior ao padrão estabelecido comercialmente (1,08%), além de apresentar alguns metais bastante perigosos à saúde, como arsênio. Também se estudou a produção do coagulante férrico via dissolução dos cristais de sulfato ferroso e oxidação do ferro pela adição de soluções aquosas com agentes ácidos e oxidantes. A melhor condição obtida foi a seguinte: 5 g de sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada, 1,5 mL de peróxido de hidrogênio e 5 gotas de ácido sulfúrico. Essa proporção proporcionou um coagulante com quase 12% de ferro, sendo que 97% deste ferro na forma férrica. O coagulante produzido foi utilizado no tratamento de água do corpo hídrico Guaíba, empregando-se como referência os padrões brasileiros de potabilidade (Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde). Mostrando-se eficiente no tratamento de água para fins de abastecimento público.

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

ABSTRACT

The coal processing for use in power plants, generates amounts of residues, which contain various minerals, such as pyrite (iron sulfide-FeS₂). Pyrite, in the presence of water and oxygen, oxidizes, generating acid mine drainage (AMD), the main source of contamination of aquifers and soil in the carboniferous region of Santa Catarina. Currently, the AMD is treated by the method of neutralization/precipitation of metals. This is a technique considered "end-of-pipe" with many disadvantages, like the excessive cost. However, through preventive techniques, based on the principles of cleaner production, it is possible, at the same time, minimize the generation of AMD and to add value to a part or totality of coal waste. Thus, the objective of this work was to study the production of ferric sulphate coagulant from the leaching of a pyrite concentrate from coal tailings via crystallization / solubilization of ferrous sulphate, comparing the process to two distinct mineral coal deposits. Samples of pyrite concentrates were obtained from coal tailings from the State of Santa Catarina mines, mined in the city of Forquilha, and from the State of Paraná, in the city of Figueira. The experimental part was carried out in a bed reactor packed in a pilot plant and involved the following steps: production of a ferric leachate, conversion of ferric leachate into ferrous, precipitation of Fe²⁺ and sulphate as crystals of ferrous sulphate heptahydrate. It was also studied, in detail, the proportion leached:ethanol for the best yield of the process. The ferrous sulphate crystals produced from the Santa Catarina pyrite concentrate showed characteristics similar to an analytical standard (less than 1% of impurities). The crystals produced from the Paraná pyrite concentrate presented an index slightly higher than the commercially established standard (1.08%), besides presenting some metals very dangerous to health, such as arsenic. The production of ferric coagulant was also studied by dissolving the ferrous sulphate crystals and iron oxidation by adding aqueous solutions with acidic and oxidizing agents. The best condition obtained was as follows: 5 g of ferrous sulphate, 7.5 ml of distilled water, 1.5 ml of hydrogen peroxide and, 5 drops of sulfuric acid. This proportion provided a coagulant with almost 12% iron, with 97% of this iron in the ferric form. The coagulant produced was used in the water treatment of lake Guaíba, using as reference the Brazilian standards of potability. The coagulant produced showed to be efficient in the water treatment for public supply purposes

Keywords: coal waste, pyrite concentrate, leaching, ferrous sulphate, coagulant.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Porcentagem das reservas mundiais de carvão e seus usos..... | 19 |
| Figura 2. (a) Módulo de Rejeito de carvão (b) Rejeito de Carvão..... | 21 |
| Figura 3. Geração da DAM a partir de um módulo de rejeito..... | 23 |
| Figura 4. Diferença entre a coloração da DAM com predominância de Fe^{3+} (na frente) e de Fe^{2+} (ao fundo)..... | 23 |
| Figura 5. Carvão mineral com presença de pirita..... | 24 |
| Figura 6. Formas hidratadas de Sulfato Ferroso: (a) szomolnokita (b) rozenite (c) siderotil (d) ferroxahydrate (e) melanterita..... | 27 |
| Figura 7. Etapas Envolvidas no Trabalho..... | 35 |
| Figura 8. Análise DRX do concentrado de Forquilha - SC..... | 36 |
| Figura 9. Análise DRX do concentrado de Figueira – PR..... | 36 |
| Figura 10. Representação da estrutura básica da unidade piloto..... | 38 |
| Figura 11. Representação em 3D da unidade piloto..... | 38 |
| Figura 12. Etapa aeróbica da lixiviação do concentrado de pirita..... | 40 |
| Figura 13. Evolução da concentração de ferro ao longo de dez semanas – Amostra de Santa Catarina..... | 50 |
| Figura 14. Evolução da concentração de ferro e suas formas – Amostra Paraná..... | 51 |
| Figura 15. Conversão semanal de Fe^{3+} em Fe^{2+} na etapa anaeróbica – amostra Santa Catarina..... | 55 |
| Figura 16. Conversão semanal de Fe^{3+} em Fe^{2+} na etapa anaeróbica – amostra Paraná..... | 56 |
| Figura 17. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções de etanol e lixiviado da amostra de Santa Catarina..... | 60 |
| Figura 18. Imagem dos cristais precipitados nas proporções: (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6 (g) P7 (h) P8 (i) P9 – amostra de Santa Catarina..... | 61 |
| Figura 19. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções de etanol e lixiviado da amostra do Paraná..... | 62 |
| Figura 20. Imagem dos cristais precipitados nas proporções (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6 (g) P7 (h) P8 (i) P9 – amostra do Paraná..... | 63 |
| Figura 21. Rendimento e massa de sulfato ferroso precipitado para cada proporção lixiviado:etanol nas amostras de Santa Catarina e Paraná..... | 64 |
| Figura 22. Ferro restante na solução de etanol residual..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 23. (a) Sulfato Ferroso – amostra Santa Catarina (b) Sulfato Ferroso – amostra Paraná (b) Sulfato Ferroso Comercial..... | 67 |
| Figura 24. Proporção entre Fe^{2+} e Fe_{total} para cada condição aplicada na oxidação do ferro na produção do coagulante a partir do sulfato ferroso produzido a partir do concentrado de pirita do Paraná..... | 72 |
| Figura 25. Coagulante produzido a partir de 5 g de sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada, 5 gotas de ácido sulfúrico e 1,5 ml de H_2O_2 | 73 |
| Figura 26. Tratamento de água do Guaíba variando a dosagem de coagulante..... | 76 |
| Figura 27. Melhor dosagem escolhida para os coagulantes produzidos – 120 mg de ferro por litro..... | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Distribuição das reservas brasileiras de carvão mineral..... | 20 |
| Tabela 2. Principais contaminantes no carvão mineral, suas forma mineral associada e concentração média no E.U.A., Brasil e mundo..... | 21 |
| Tabela 3. Métodos de controle da DAM..... | 26 |
| Tabela 4. Diferenças entre as características físico-químicas de sulfato ferroso monohidratado e heptahidratado..... | 28 |
| Tabela 5. Análise imediata e formas enxofre dos concentrados de pirita. | 36 |
| Tabela 6. Análise semi quantitativa por FRX..... | 37 |
| Tabela 7. Análise elementar dos concentrados de pirita..... | 37 |
| Tabela 8. Equipamentos utilizados neste estudo..... | 39 |
| Tabela 9. Diferentes proporções para precipitação de sulfato ferroso..... | 41 |
| Tabela 10. Quantidade de reagentes utilizados para estudo da importância do ácido sulfúrico..... | 43 |
| Tabela 11. Quantidade de reagentes utilizados para estudo da oxidação dos íons de ferro..... | 44 |
| Tabela 12. Reagentes utilizados para oxidação dos íons de ferro através da produção de oxigênio singletto | 45 |
| Tabela 13. Monitoramento semanal na etapa aeróbica – amostra Santa Catarina..... | 49 |
| Tabela 14. Monitoramento semanal na etapa aeróbica – amostra Paraná..... | 50 |
| Tabela 15. Caracterização elementar do lixiviado férrico..... | 52 |
| Tabela 16. Monitoramento semanal na etapa anaeróbica – amostra Santa Catarina..... | 55 |
| Tabela 17. Monitoramento semanal na etapa anaeróbica – amostra Paraná..... | 56 |
| Tabela 18. Caracterização elementar do lixiviado ferroso..... | 58 |
| Tabela 19. Resultados de precipitação em etanol para lixiviado de Santa Catarina..... | 60 |
| Tabela 20. Resultados de precipitação em etanol para lixiviado do Paraná..... | 62 |
| Tabela 21. Resultados para a análise de metais dos sulfatos ferrosos..... | 68 |
| Tabela 22. Conversão de Fe^{3+} para Fe^{2+} variando a adição de ácido sulfúrico..... | 70 |
| Tabela 23. Conversão de ferro Fe^{3+} para Fe^{2+} variando o tipo e a concentração reagente oxidante..... | 71 |
| Tabela 24. Comparação entre os coagulantes produzidos neste trabalho com um coagulante comercial..... | 74 |
| Tabela 25. Análise de água bruta e tratada do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões organolépticos da Portaria MS nº 2914..... | 77 |

| | |
|--|----|
| Tabela 26. Análise de água bruta e tratada do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões de metais da Portaria MS nº 2914..... | 77 |
| Tabela 27. Análise de água bruta e tratada do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões para alguns componentes orgânicos da Portaria MS nº 2914..... | 78 |
| Tabela 28. Análise de água bruta e tratada do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões microbiológicos da Portaria MS nº 2914.... | 78 |
| Tabela 29. Custo estimado para a produção de sulfato ferroso..... | 80 |
| Tabela 30. Custo estimado para a produção de coagulante..... | 81 |

Sumário

| | | |
|-----------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 3.1. | CARVÃO MINERAL | 18 |
| 3.2. | IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO | 22 |
| 3.3. | REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DA PIRITA..... | 24 |
| 3.4. | SULFATO FERROSO: FORMAS, APLICAÇÕES E PRODUÇÃO | 27 |
| 3.5. | COAGULANTES..... | 30 |
| 3.5.1. | Sulfato de alumínio | 32 |
| 3.5.2. | Cloreto férrico | 32 |
| 3.5.3. | Policloreto de alumínio | 32 |
| 3.5.4. | Sulfato férrico | 33 |
| 3.5.5. | Sulfato ferroso | 33 |
| 3.5.6. | Sulfato ferroso clorado | 34 |
| 3.5.7. | Taninos | 34 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 4.1. | MATERIAIS | 35 |
| 4.1.1. | Concentrado de pirita | 35 |
| 4.1.2. | Unidade piloto | 38 |
| 4.1.3. | Equipamentos analíticos e auxiliares | 39 |
| 4.1.4. | Reagentes | 39 |
| 4.2. | MÉTODOS..... | 40 |
| 4.2.1. | Operação da unidade piloto | 40 |
| 4.2.2. | Produção de sulfato ferroso | 41 |
| 4.2.3. | Caracterização do sulfato ferroso | 42 |
| 4.2.4. | Produção de coagulante a partir do sulfato ferroso | 42 |
| 4.2.5. | Análise dos coagulantes | 45 |
| 4.2.6. | Aplicação do coagulante produzido | 45 |
| 4.3. | MÉTODOS ANALÍTICOS | 46 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1. | COMPARAÇÃO ENTRE OS CONCENTRADOS DE PIRITA | 47 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 5.2. | PRODUÇÃO DE LIXIVIADO FÉRRICO | 48 |
| 5.3. | CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO FÉRRICO | 52 |
| 5.4. | CONVERSÃO DO LIXIVIADO FÉRRICO EM FERROSO | 54 |
| 5.5. | CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO FERROSO | 57 |
| 5.6. | PRODUÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO FERROSO..... | 60 |
| 5.7. | CARACTERIZAÇÃO DO SULFATO FERROSO | 66 |
| 5.8. | PRODUÇÃO DE COAGULANTE | 70 |
| 5.9. | ANÁLISE DO COAGULANTE..... | 74 |
| 5.10. | AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO COAGULANTE | 76 |
| 5.11. | CONSIDERAÇÕES QUANTO A VIABILIDADE ECONÔMICA | 79 |
| 6. | CONCLUSÕES..... | 83 |
| 7. | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 85 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 86 |

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). O principal uso do carvão mineral ainda é para a produção de energia, sendo responsável por 28,1% da energia primária total produzida no mundo e por 39,3% da energia elétrica produzida (IEA, 2017). Também é muito usado para a produção de coque nas usinas siderúrgicas (Kalkreuth et al., 2016) e para produção de carvão ativo, amplamente utilizado para tratamento de efluentes.

No Brasil, o carvão mineral é a terceira maior fonte de energia não renovável, sendo responsável por 5,5% da energia gerada no país no ano de 2015 e 2,9% da eletricidade produzida (EPE, 2017). A produção de carvão mineral no Brasil é bastante variável, dependendo principalmente da situação energética no país (DNMP, 2016; DNPM, 2017). Ainda que não ocupe um lugar de destaque na matriz energética, é interessante ressaltar que o carvão mineral é um dos bens minerais mais importados no país, alterando a liderança com potássio. No último semestre, o carvão foi responsável por 37,5% das importações, enquanto o potássio foi responsável por 36,9% dos valores em reais de minerais importados (DNPM, 2016; DNPM, 2017). Isso ocorre devido à grande produção de ferro e aço no país, necessitando de grandes quantidades de carvão coqueificável de forma economicamente acessível, o que difere das reservas brasileiras (Kalkreuth et al., 2016).

As reservas brasileiras de carvões estão concentradas, principalmente, nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, produzindo cerca de 13 milhões de toneladas do mineral no ano de 2015, sendo utilizado principalmente para uso energético (SIECESC, 2016). 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, reduzindo a qualidade do carvão. Por esse motivo, para a utilização do mesmo, é necessário que seja feito o 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).

Pode se mencionar que a mineração de carvão teve um papel fundamental para o desenvolvimento da região do Sul do Estado de Santa Catarina, mas também resultou em uma profunda transformação ambiental. Devido à despreocupação com os quesitos ambientais, por

muito tempo, esse rejeito foi disposto ao ar livre aleatoriamente no solo ou em módulos, o que ocasionou um grande passivo ambiental. O resultado foi grandes áreas degradadas, solos inférteis, rios com pH baixos e presença de metais pesados e atmosfera com níveis alarmantes de enxofre (Peterson, 2008).

Quando em contato com água e ar, a pirita, presente no rejeito de carvão, se oxida, 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). Outro grande problema ambiental em relação ao carvão é devido a sua queima, responsável por 60% de enxofre lançado na atmosfera (IEA, 2017)

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 mais abrangente, 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. Pode-se exemplificar com o que ocorreu no Estado de Santa Catarina na qual estima-se que exista 300 milhões de toneladas de rejeitos dispostos em mais de 3 mil hectares. 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 pesquisas vêm sendo feitas a fim de valorizar os rejeitos da mineração de carvão, transformando o que antes era considerado um problema ambiental em solução para a produção de novos produtos.

Esforços de pesquisas têm sido conduzidos para a concentração e aproveitamento da pirita presente nos rejeitos de carvão 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) e Lopes (2017), por sua vez, desenvolveram 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 seletivo para eliminação de uma gama de metais contaminantes. O procedimento sugerido por Vigânico (2014) e Lopes (2017) 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 etanol etílico de pureza analítica em uma proporção lixiviado:etanol de 50:50.

Acredita-se que, a partir da resolubilização e oxidação do sulfato ferroso produzido, seja possível obter um coagulante férrico (sulfato férrico) de elevada pureza, sem presença de contaminantes do concentrado de pirita, que possa ser aplicado para o tratamento de águas de abastecimento público e residuárias. Também, é necessário estudar a viabilidade desse processo para rejeitos de carvão provenientes de jazidas diferentes, verificando se é aplicável a diversas jazidas de carvão ou se existe contaminantes específicos que interfiram no processo. Assim, neste trabalho, foram estudados, como matéria-prima, os rejeitos de carvão das jazidas do Estado de Santa Catarina, minerados cidade de Forquilha, e do Estado do Paraná, explorados na cidade de Figueira.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a produção otimizada de um coagulante sulfato férrico a partir da lixiviação de um concentrado de pirita, comparando o processo para duas jazidas distintas de carvão mineral.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir um lixiviado férrico similar a drenagem ácida de minas em planta-piloto de biolixiviação;
- Converter este lixiviado em um lixiviado ferroso a partir da operação da unidade piloto em uma etapa anaeróbia, propícia a oxidação de metais;
- Estudar o processo de precipitação do ferro e do sulfato do lixiviado na forma de sulfato ferroso heptahidratado, analisando diferentes proporções de lixiviado:etanol;
- Estudar, de forma comparativa, dados de processo e do produto final utilizando dois concentrados de pirita distintos.
- Estudar dissolução do sulfato ferroso e conversão dos íons ferrosos a férricos empregando diferentes ácidos e agentes oxidantes em meio aquoso;
- Produzir um lote do coagulante sulfato férrico, a partir da melhor condição estabelecida neste trabalho, caracterizando a pureza do reagente, comparando-o com reagente comercial;
- Avaliar a eficácia do coagulante produzido, aplicando-o no tratamento da água do corpo hídrico Guaíba;
- Avaliação econômica do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho aborda, inicialmente, o carvão mineral e seus contaminantes, enfatizando os impactos ambientais causados pela presença de pirita e sua oxidação, formando a drenagem ácida de minas. Também são abordados os métodos de controle deste efluente, explicitando como este trabalho se encaixa em relação as definições de sustentabilidade. Após são destacadas as características e aplicações do sulfato ferroso, um dos produtos desta pesquisa, bem como sua forma de produção. Por fim, é abordada a etapa de coagulação para tratamento de água e efluente, exemplificando os principais coagulantes vendidos e sua produção.

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, a forma mais utilizada como combustível, apresentando cerca de 75 a 85% de carbono; 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 (26,1%), China (21,4%), Rússia (14,1%), Austrália (12,7%) e Índia (8,3%). O Brasil apresenta somente 0,6% do total das reservas mundiais comprovadas (BP, 2017). 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.

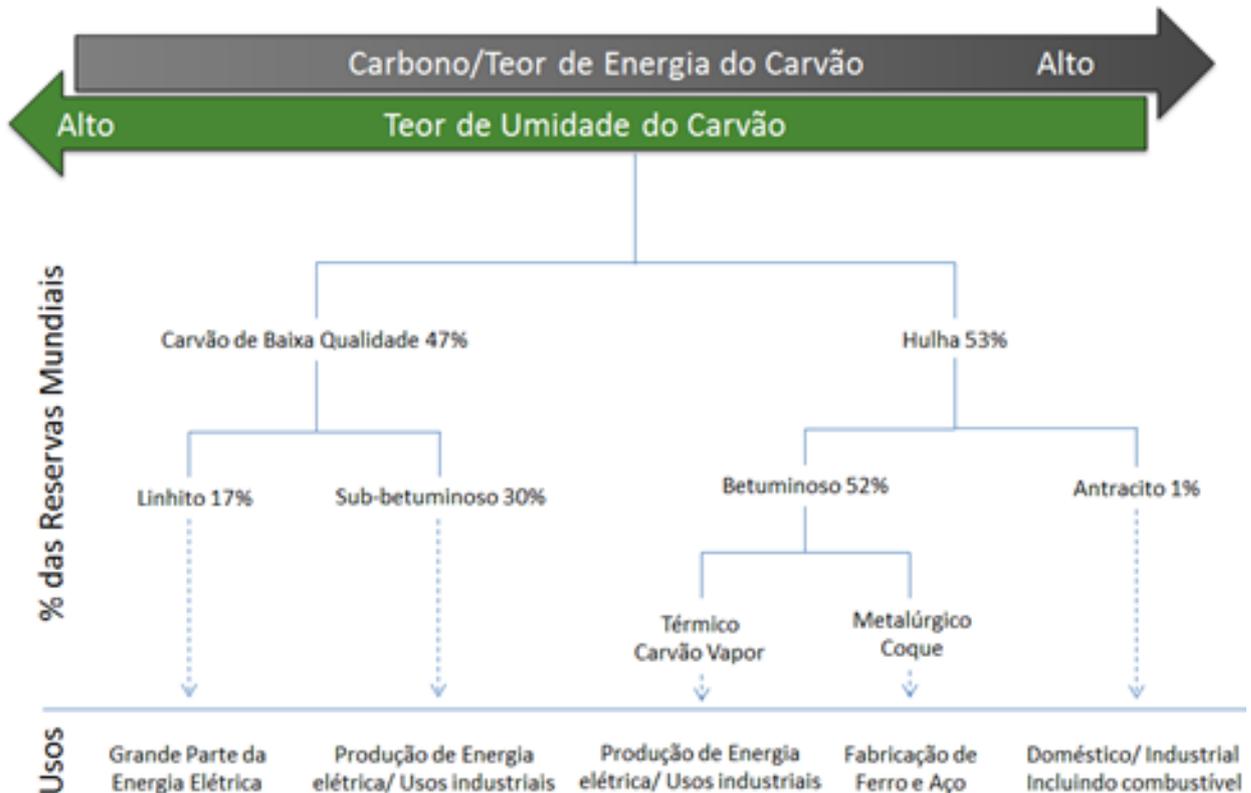


Figura 1. Porcentagem das reservas mundiais de carvão e seus usos. (Fonte: WCI, 2005)

No Brasil, a primeira ocorrência de carvão mineral foi no ano de 1795, descoberta por soldados portugueses, nas regiões 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). Há reservas em outros estados, como Paraná, São Paulo e Maranhão, contudo somente o primeiro, juntamente com RS e SC, apresentou viabilidade econômica para a mineração de carvão, conforme os dados na Tabela 1 (DNPM, 2010). Praticamente toda a produção brasileira de carvão mineral é para geração de energia elétrica em centrais térmicas (EPE, 2016).

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 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 inorgânica 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 sua queima, é necessário que o carvão mineral passe por uma etapa de beneficiamento. Assim, após a retirada do minério bruto, ou carvão ROM (*“run of mine”*), 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 (Amaral Filho, 2013).

No ano de 2015, aproximadamente 48,5% do material extraída das minas de carvão foi descartado como rejeito (SIECESC, 2016), embora, em outras épocas, esse valor possa chegar até 70% do carvão ROM. Esse material é composto por arenitos, siltitos e folhelhos ricos em matéria carbonosa e a presença de pirita. Muitas vezes, esse resíduo sólido é disposto em locais próximos das minas, em módulos de rejeitos a céu aberto, levando a geração da drenagem ácida de minas (DAM), um efluente altamente prejudicial para o meio ambiente (Weiler et al., 2016). A figura 2 a seguir ilustra os módulos de rejeito de carvão bem como seu aspecto.



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

O carvão é um mineral bastante heterogêneo, apresentando concentrações diferentes de quase todos os elementos da Tabela periódica. Esses elementos, geralmente, estão associados a silicatos, carbonatos, óxidos, sulfatos e sulfetos (Silva et al., 2009). A Tabela 2 exemplifica alguns contaminantes, apresentando as concentrações médias mundiais no carvão bem como a forma mineral associada ao carvão.

Tabela 2. Principais contaminantes no carvão mineral, sua forma mineral associada e concentração média no E.U.A., Brasil e mundo. (Fonte: Valkonic, 1983; Silva et al., 2009)

| Elemento | Forma Mineral | Concentração média (%) | | |
|-----------------|--------------------|------------------------|----------|-----------|
| | | E.U.A | Brasil | Mundo |
| Alumínio | Caolinita | 1,4 | 9,24 | 1,0 |
| Arsênio | Arsenopirita | 0,0015 | 0,0024 | 0,0005 |
| Boro | Ilite e turmalina | 0,0049 | 0,0049 | 0,0075 |
| Cádmio | Esfalerita | 0,00013 | 0,00005 | - |
| Cálcio | Calcita e Gipsita | 0,54 | 0,51 | 1,0 |
| Chumbo | Galena | 0,0016 | 0,0011 | 0,0025 |
| Cobalto | Linnaeite | 0,0007 | 0,0006 | 0,0005 |
| Cobre | Calcopirita | 0,0019 | 0,0016 | 0,0015 |
| Cromo | - | 0,0015 | 0,0015 | 0,001 |
| Enxofre | Pirita | 2 | 3,16 | 2 |
| Ferro | Pirita | 1,6 | 4,17 | 1,0 |
| Magnésio | - | 0,12 | 0,37 | 0,02 |
| Manganês | Calcita e siderita | 0,1 | 0,0043 | 0,005 |
| Mercúrio | Pirita | 0,000018 | 0,000017 | 0,0000012 |
| Níquel | Millerita | 0,0015 | 0,0014 | 0,0015 |
| Potássio | - | 0,18 | 0,022 | 0,01 |
| Silício | Quartzo | 2,6 | 21,48 | 2,8 |
| Sódio | - | 0,06 | 0,313 | 0,02 |
| Titânio | Óxido | 0,08 | 0,41 | 0,05 |
| Zinco | Esfalerita | 0,0053 | 0,0053 | 0,0050 |

O uso do carvão apresenta um grande impacto no meio ambiente e na saúde humana decorrente do perigo potencial desses contaminantes, vindo a ser um problema tanto na mineração de carvão, como no seu beneficiamento, transporte e combustão (Kalkreuth et al., 2010). Assim, os estudos visando a utilização de rejeitos de carvão devem considerar os possíveis contaminantes presentes, como, por exemplo, os metais pesados, podendo inviabilizar a utilização deste rejeito para a produção de coagulantes para tratamento de água.

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 haver um grande impacto ambiental (Solomons, 1995; Machado, 2013).

Em relação a produção de energia, ainda que o carvão passe pela etapa de beneficiamento, uma série de contaminantes é lançado na atmosfera. A queima de carvão é responsável por 60% da emissão de enxofre na atmosférica (IEA, 2017). As cinzas produzidas na queima, por possuírem diversos contaminantes, são uma fonte de contaminação do solo, como exemplo pode-se citar a presença de arsênio no solo próximo à termelétrica da Cidade de Figueira - PR (Flues et al., 2008).

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, os quais possuem pouco ou nenhum 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 (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.

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 ganha 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 Urussanga, 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. A mesma é considerada um mineral estável e insolúvel, desde que não esteja em contato com água e ar. 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 que resultam na geração da DAM (Solomons, 1995; Kontopoulos 1998).

Assim, a DAM é considerada uma solução ácida rica em metais, sendo que o ferro é o elemento majoritário, apresenta 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).

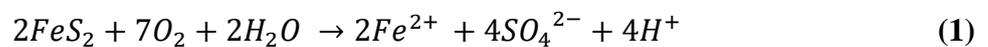
3.3. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DA PIRITA

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.

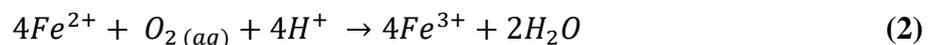


Figura 5. Carvão mineral com presença de pirita (Fonte: Thiesen, 2012).

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):



Nessa etapa, ocorre a oxidação do enxofre, sendo esta reação 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):

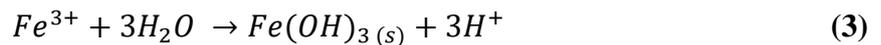


Nesta etapa há um consumo de parte da acidez produzida na oxidação da pirita (1). Essa reação irá ocorrer abioticamente em pH acima de 4,5, diminuindo à medida que o pH decresce. Em pH abaixo de 3,5, a oxidação do íon Fe^{2+} pelo oxigênio se torna extremamente lenta.

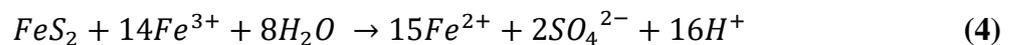
Entretanto, a reação (2) pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas dos gêneros *Thiobacillus* e *Leptospirillum* (entre outras). Essas bactérias catalisam bioquimicamente a reação, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes. Os gêneros acima são

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 pH 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 10^6 vezes mais rapidamente do que a oxidação via oxigênio, equação (1). Esse ciclo irá permanecer até que toda pirita acessível seja consumida, tanto pelo oxigênio como pelos íons de Fe^+ (Evangelou & Zhang, 1995).

A etapa determinante para todo esse processo é a formação de Fe^{3+} através da reação (2) (Salomons, 1995), por isso a presença de certas bactérias acaba 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).

A geração de drenagem ácida de minas é um problema ambiental que já vem sendo estudado a algumas décadas. Kontopoulos (1998) apresentou alguns métodos para controle da DAM, dividindo-os em três categorias: preventivos, de contenção e de remediação, ilustradas na Tabela 3.

O primeiro grupo tem como objetivo prevenir a geração da DAM, impedindo o contato dos rejeitos com água, ar ou bactérias, para que não ocorra a oxidação de sulfetos metálicos, como a pirita. Dentre essas técnicas podemos citar: exclusão de oxigênio por cobertura de água ou por cobertura seca, remoção ou isolamento de sulfetos, aditivos alcalinos e bactericidas.

Os métodos de contenção visam impedir o fluxo da DAM para o meio ambiente, após a mesma ter sido gerada. Os principais controles de contenção nesses casos são: prevenção do fluxo de água, disposição em estruturas de contenção e paredes reativas porosas. A Tabela 3 resume os métodos mais comumente usados de controle da DAM.

Ainda, existem os métodos de remediação da drenagem ácida de minas. Estes são divididos entre os métodos ativos e passivos, e visam o tratamento do efluente para que não seja prejudicial ao ambiente. Os métodos passivos são baseados na utilização de filtros de calcário, drenos anóxicos de calcário e banhados construídos, nos quais a presença de agentes naturais, como plantas, é crucial para precipitação/adsorção de contaminantes. Já os métodos ativos utilizam de agentes químicos para o tratamento de efluentes, como é o caso na neutralização e precipitação (Rubio, 2004).

Tabela 3. Métodos de controle da drenagem ácida de minas

| CONTROLE DA DAM | | |
|------------------------------|--|------------------------------|
| Métodos preventivos | Remoção/isolamento de sulfetos | |
| | Exclusão de oxigênio por cobertura de água | |
| | Exclusão de oxigênio por cobertura seca | |
| | Aditivos alcalinos | |
| | Bactericidas | |
| Métodos de contenção | Métodos de Contenção | |
| | Prevenção do fluxo de água | |
| | Paredes reativas porosas | |
| | Disposição em estruturas de contenção | |
| Métodos de remediação | Ativos | Neutralização e precipitação |
| | Passivos | Filtros de calcário |
| | | Drenos anóxicos de calcário |
| | | Banhados construídos |

O método mais difundido e utilizado é a neutralização e precipitação de metais, ainda visto como uma técnica de “fim-de-tubo”. O processo é realizado através da adição de reagentes alcalinos, geralmente hidróxido de cálcio, no efluente ácido até pH desejável para precipitação dos metais (na forma de hidróxidos). Este processo, além da necessidade de reagentes químicos, gera uma grande quantidade de lodo, rico de hidróxidos metálicos.

Este trabalho baseia-se no método preventivo de remoção/isolamento de sulfetos. Contudo, não se limita somente a remoção isolamento de sulfetos, mas procura encontrar uma aplicação para a pirita, no caso a produção de coagulantes férricos. A concepção do estudo parte de premissas da Produção mais limpa (P+L), sustentabilidade e de inovação, produzindo novos produtos a partir de rejeitos e amenizando os impactos causados pela mineração de carvão.

3.4. SULFATO FERROSO: FORMAS, APLICAÇÕES E PRODUÇÃO

O sulfato ferroso é um sal inorgânico de fórmula FeSO_4 , de massa molar 151,90 g/mol, 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 heptahidratado, 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.

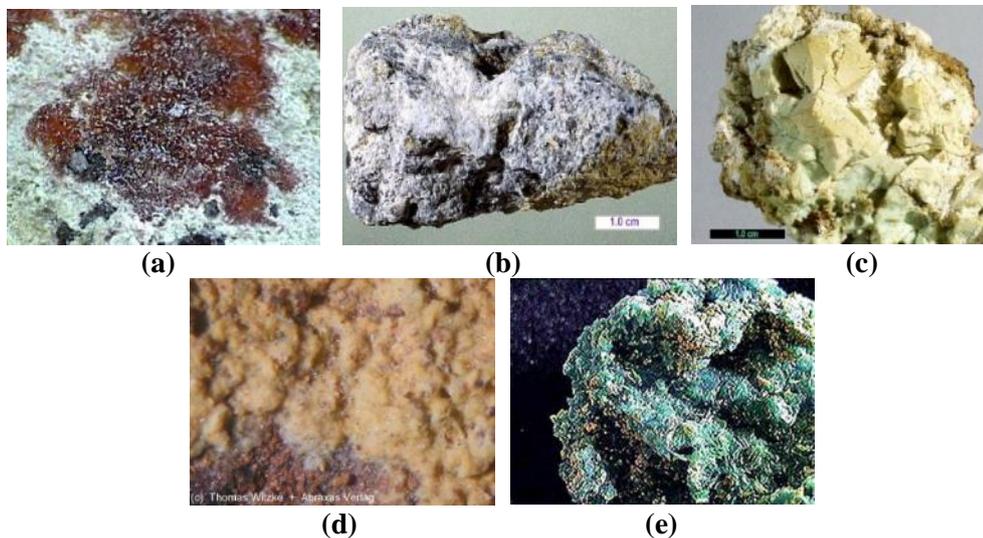


Figura 6. Formas hidratadas de Sulfato Ferroso: (a) szomolnokita (b) rozenite (c) siderotil (d) ferrohexasulfato (e) melanterita. (Fonte: www.webmineral.com, 2015)

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, e fluorescente ao ar seco (Cardoso, 2012). Esta forma de sulfato é facilmente solúvel em água, porém

insolúvel em etanol. A Tabela 4 destaca as diferenças entre o estado monohidratado e heptahidratado:

Tabela 4. Diferenças entre as características físico-químicas de sulfato ferroso monohidratado e heptahidratado.

| Propriedades | Monohidratado (szomolnokita) | Heptahidratado (Melanterita) |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Massa molar | 170 g/mol | 278 g/mol |
| % Ferro | 32,5% | 20% |
| 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 (2017)

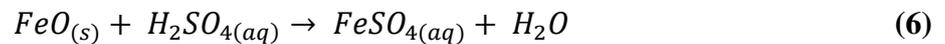
O sulfato ferroso, em suas diversas formas, pode ser utilizado com diversos fins. A seguir serão exemplificados alguns casos em que o mesmo é utilizado:

- 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) demonstraram a viabilidade da utilização deste sal na produção de alimentos, enriquecendo-os com ferro.
- Corantes – o sulfato ferroso pode ser utilizado 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).
- 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 como coagulante inorgânico ou como precursor para a produção de sais férricos, alternativos aos 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). O segundo uso 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).

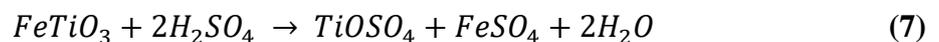
O sulfato ferroso pode ser produzido de diversas maneiras, variando de acordo com a matéria prima utilizada. Existem diversas patentes registradas quanto à produção de sulfato ferroso. A seguir serão descritas algumas das técnicas mais consagradas tanto para produção comercial quanto laboratorial.

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.



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). Também se pode utilizar etanol para precipitar o sulfato ferroso sólido (Cardoso, 2012).

Outra maneira de produzir comercialmente sulfato ferroso é através do resíduo do processo de produção do dióxido de Titânio (TiO₂). 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 Cristal na produção do dióxido de titânio. Em acordo com a empresa Kemira, esse resíduo gerado é transformado 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, vem sendo estudada a pirita como uma nova fonte de matéria prima para a produção de sulfato ferroso. Estudos como Ferrow et al. (2005) e Peterson (2008)

utilizaram processos pirometalúrgicos 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) e Lopes (2017) utilizam processos hidrometalúrgicos, não necessitando de energia térmica, para a obtenção de sulfato ferroso heptahidratado a partir de concentrados de pirita. Esses estudos indicaram a possibilidade de produção de sulfato ferroso por uma nova rota.

Um dos itens mais importantes a se observar para a produção de sulfato ferroso, indicando os possíveis usos, é a pureza do material. Alguns usos, como farmacêutico, necessitam de uma pureza maior. Dos processos já difundidos, a dissolução de ferro puro obtém um cristal com pureza superior a 99,5%, enquanto os processos por decapagem do aço e produção de dióxido de titânio ficam com pureza na faixa de 85 a 96% (Silva, 2010). Estudos de Villetti (2015) a partir de concentrados de pirita de rejeitos de carvão produziram cristais de sulfato ferroso a partir da pirita com pureza superior a 99%, porém pouco se sabe sobre as influências da origem da matéria prima sobre a qualidade final dos produtos, sendo este um dos focos da presente pesquisa.

3.5. COAGULANTES

Coagulantes são compostos químicos que possuem a capacidade de desestabilizar partículas coloidais não sedimentáveis. Esses compostos modificam as condições físico-químicas, sendo capazes de quebrar a estabilidade das partículas presente no meio, promovendo a formação de coágulos, facilitando a separação destas partículas do meio líquido para posterior decantação (Bratby, 2006; Di Bernardo & Sabogal Paz, 2009).

A principal utilização dos coagulantes é com a finalidade de tratamento de águas. São fundamentais para os sistemas de abastecimentos de água potável e tratamento de efluentes industriais, devido ao baixo custo e alta eficiência (Metcalf & Eddy, 2003). Segundo Bratby (2006), 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 à grande concentração de cargas positivas que causam excesso de íons na camada elétrica, 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 das 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 considerado a mais importante, tendo que ser normalmente ajustado pela característica dos coagulantes de diminuir o pH do meio (Bratby, 2006).

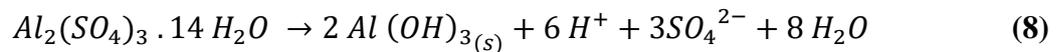
Geralmente, os coagulantes mais utilizados são à base de alumínio ou ferro, como o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Entretanto outros coagulantes vêm ganhando mercado, como o policloreto de alumínio, sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso clorado e alguns coagulantes orgânicos a base de tanino.

Após a adição de qualquer um dos coagulantes, é comum o uso de agentes floculante, que são polímeros de cadeia longa capazes de aumentar o tamanho e taxa de sedimentação ou flotação dos agregados, atuando no mecanismo de pontes (Bratby, 2006; Metcalf e Eddy, 2003).

3.5.1. Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio é o principal coagulante utilizado no tratamento de água para abastecimento público, sendo utilizado desde os egípcios (2000 A.C.). Possui a seguinte fórmula química $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, podendo ser utilizado na forma líquida ou em pó. Possui pH ácido e coloração, quando líquido, levemente amarelado (Cavalcanti, 2016).

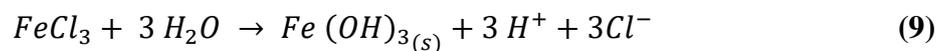
Como coagulante, o sulfato de alumínio reage com a alcalinidade do efluente, produzindo hidróxido de alumínio, composto insolúvel, conforme fórmula (8).



A matéria prima empregada no processo de produção do sulfato de alumínio é 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. Assim é produzido um coagulante com concentração aproximada de 9% de alumínio (Bratby, 2006).

3.5.2. Cloreto férrico

O cloreto férrico, à base de ferro trivalente ($FeCl_3$), 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). Este coagulante pode ser utilizado na forma líquida ou em cristais. Possui pH extremamente ácido ($< 0,5$), com concentração superior a 40% na forma líquida e cor marrom escura (Bratby, 2006; Cavalcanti, 2016). A reação de precipitação de hidróxido de ferro é a seguinte:



De maneira similar ao sulfato de alumínio, o cloreto férrico, em escala industrial, é produzido através da dissolução de minério de ferro ou sucata ferrosa em ácido clorídrico. Comumente é necessário oxidar íons de Fe^{2+} nesse processo, utilizando oxigênio ou cloro gasoso (Menezes, 2009).

3.5.3. Policloreto de alumínio

Nos últimos anos, uma série de coagulantes pré-polimerizados tem sido desenvolvidos, sendo o policloreto de alumínio (PAC) o mais utilizado. Sua fórmula química é variável, sendo expressa da seguinte maneira: $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$. Possui coloração marrom-avermelhada e pH

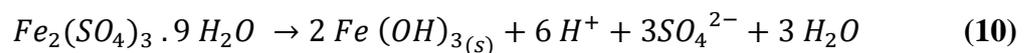
ácido. Pode ser adquirido tanto em pó quanto na forma líquida, sua concentração varia de acordo com a fórmula química de cada composto (Di Bernardo, 2009).

A variação mais utilizada de policloreto de alumínio é de fórmula $Al_2(OH)_5Cl$, produzido no Reino Unido na década de 50, considerado um líquido bastante denso, podendo chegar a 10% de alumínio (Bratby, 2006). É produzido através da reação entre alumínio (ou seus minérios) e ácido clorídrico.

3.5.4. Sulfato férrico

O sulfato férrico, também a base de ferro trivalente, de fórmula $Fe_2(SO_4)_3$, é considerado um ótimo coagulante inorgânico, 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 densidade, 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).

Este coagulante pode ser obtido em pó ou na forma líquida, essa com concentração aproximada de 11,5% m/m Fe^{3+} . É utilizado para coagular em uma ampla faixa de pH, entre 4 e 11, sendo excelente removedor de cor em pH baixos como ótimo removedor de ferro e manganês em pH alto (Bratby, 2006).

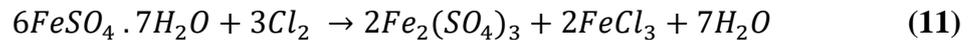


3.5.5. Sulfato ferroso

Coagulantes a base de sulfato ferroso, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, reagem com a alcalinidade natural da água/efluente formando hidróxidos ferrosos, ainda solúveis em água. Para bom funcionamento deste coagulante, é necessário oxidar os hidróxidos formados da forma ferrosa para férrica, para isso utiliza-se aeração, adição de oxigênio dissolvido ou cloro gasoso. É recomendado para utilização, em conjunto com cal, para remoção de ferro e manganês em pH alto (Bratby, 2006).

3.5.6. Sulfato ferroso clorado

É um coagulante híbrido, composto por sulfato férrico e cloreto férrico. É produzido através da oxidação do sulfato ferroso com cloro, gerando assim dois coagulantes distintos, sendo bastante utilizado industrialmente, conforme reação:



Sua utilização é indicada quando uma pré-cloração é necessária no sistema. Uma vantagem deste coagulante em relação ao sulfato ferroso é a ampla faixa de pH de atuação, entre 4,0 a 11,0, sendo mais indicado para pH elevados (Bratby, 2006). Possui um teor mínimo de Fe_2O_3 de 18%, com densidade de 1,5 g/L.

3.5.7. Taninos

Taninos são compostos da classe dos polifenóis, encontrado em uma grande variedade de plantas. Tradicionalmente é utilizado na indústria de couro, como agente de curtimento (Gusmão, 2014). Estudos como Zhan & Zhao (2003) e Sánchez-Mártin et al. (2010) mostraram a eficácia deste composto como coagulante, removendo de maneira eficaz metais pesados e turbidez, em dosagens até 40% menor que sulfato de alumínio. Além disso, os taninos não exigem correção de pH, visto que não consome a alcalinidade do meio, mantendo o pH praticamente constante, sendo efetivos em uma faixa de 5,0 a 8,0 (Anjos, 2016).

Por serem obtidos de fontes vegetais, estes compostos possuem elevada biodegradabilidade de baixa toxicidade, gerando um lodo menos perigoso, isento de metais oriundos de coagulantes, como ferro e alumínio.

No Rio Grande do Sul, o extrato de tanino é proveniente de árvores do tipo Acácia Negra, conhecido como tanato quaternário de amônio. Segundo a fabricante TANAC, em seu site, descreve o coagulante como polímeros catiônicos de baixa massa molecular.

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 e aplicá-lo no tratamento de águas para consumo humano. A figura 7 mostra as etapas envolvidas no trabalho.

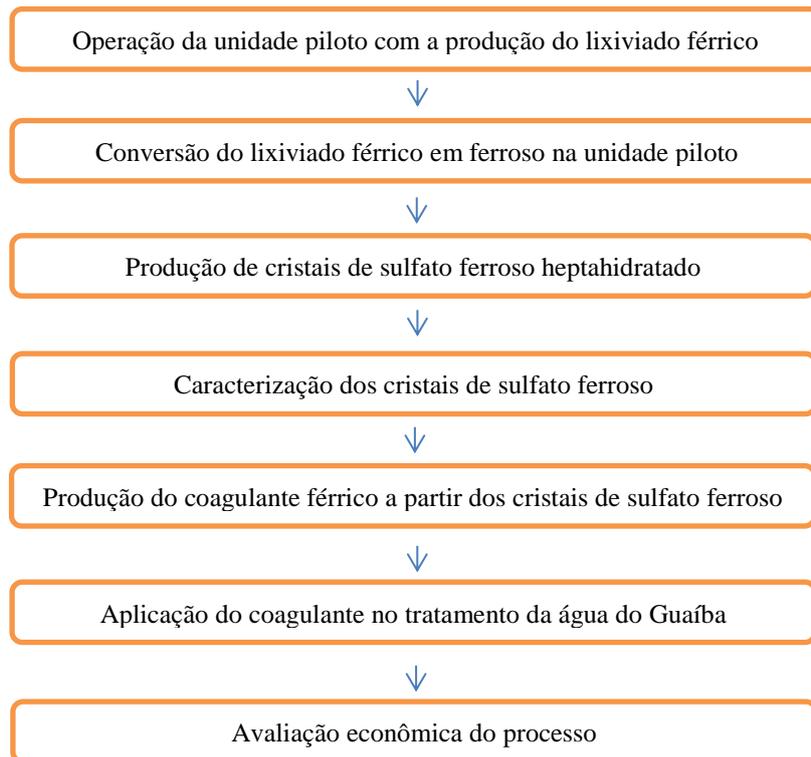


Figura 7. Etapas envolvidas no trabalho.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Concentrado de pirita

Como matéria-prima principal para a produção do coagulante férrico foi utilizado duas amostras de concentrado de pirita. A primeira foi fornecida por uma mineradora situada no município de Forquilha – Santa Catarina, a segunda fornecida por uma mineradora da cidade de Figueira – Paraná. Ambas as amostras são oriundas do processo de beneficiamento do carvão mineral pelo processo de jigagem. Os materiais, de ambas as jazidas, possuem granulometria inferior a 50 mm.

O concentrado de pirita proveniente de Santa Catarina foi previamente caracterizado no estudo de Colling (2014). Enquanto o concentrado proveniente do Paraná, foi caracterizado nos

estudos de Vigânico (2014). Os mesmos foram submetidos à análise imediata, formas de enxofre, análise mineralógica por Difração de Raios-X (DRX), análise por fluorescência de Raio-X (FRX) e análise elementar por ICP. As Tabelas 5, 6, 7 bem como as figuras 8 e 9 ilustram estes resultados, sendo discutidos posteriormente.

Tabela 5. Análise imediata e formas enxofre dos concentrados de pirita.

| Análise Imediata e Formas de Enxofre | | |
|---|-------------------------------------|----------------------------|
| Parâmetros (%) | Forquilha Santa Catarina | Figueira Paraná |
| Carbono Fixo | 14,2 | 8,5 |
| Cinzas | 62,2 | 66,4 |
| Materiais Voláteis | 23,6 | 25,1 |
| Enxofre Orgânico | ND | ND |
| Enxofre Pirítico | 36,4 | 39,1 |
| Enxofre Sulfático | 0,9 | 0,8 |
| Enxofre Total | 37,3 | 39,9 |

ND – Não detectado

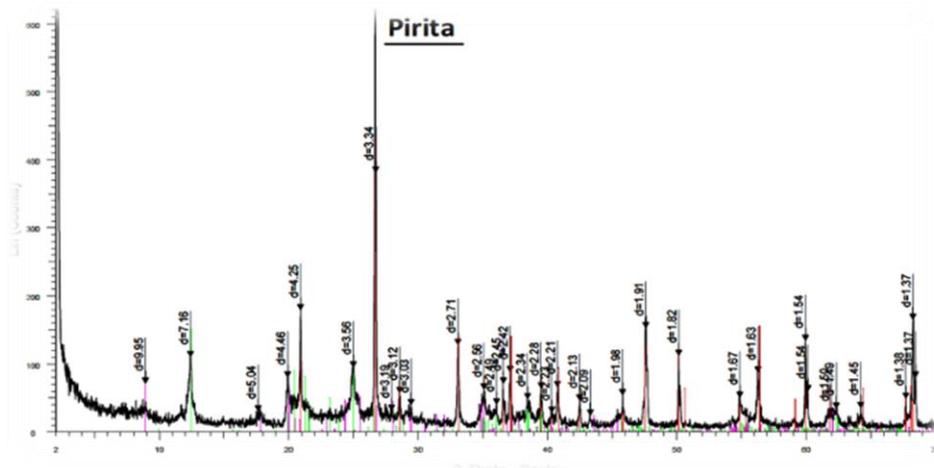


Figura 8. Análise DRX do concentrado de Forquilha - SC.

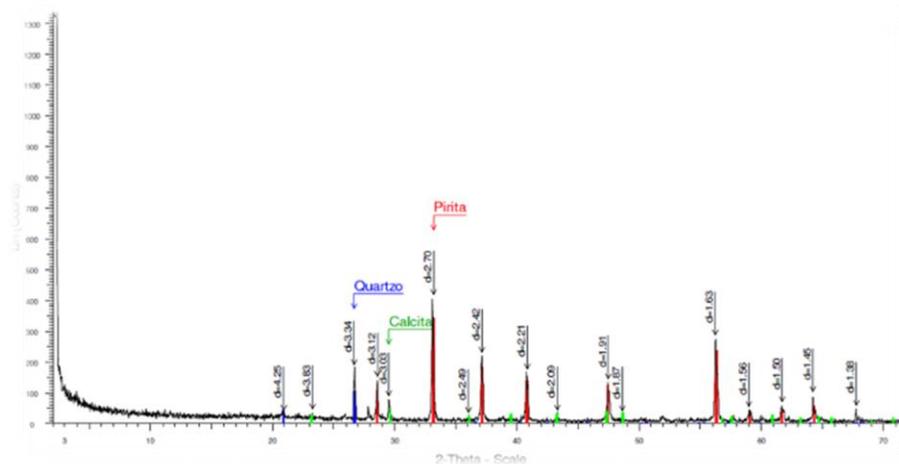


Figura 9. Análise DRX do concentrado de Figueira - PR.

Tabela 6. Análise semi quantitativa por FRX.

| Análise FRX | | |
|---------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Elemento (%) | Forquilha Santa Catarina | Figueira Paraná |
| Alumínio | 4,0 | 1,3 |
| Arsênio | N.D. | 0,6 |
| Cálcio | 0,5 | 7,3 |
| Enxofre | 37,5 | 37,6 |
| Ferro | 49,0 | 43,0 |
| Fósforo | N.D. | 0,4 |
| Lantânio | N.D. | 0,1 |
| Manganês | N.D. | 0,3 |
| Potássio | 1,0 | 0,4 |
| Silício | 7,9 | 8,1 |
| Zinco | N.D. | 0,4 |

ND – Não detectado

Tabela 7. Análise elementar dos concentrados de pirita.

| Análise Elementar | | |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Elemento (%) | Forquilha Santa Catarina | Figueira Paraná |
| Alumínio (Al) | 1,700 | 0,680 |
| Arsênio (As) | 0,026 | 0,430 |
| Bário (Ba) | N.D. | 0,030 |
| Cádmio (Cd) | 0,001 | 0,002 |
| Cálcio (Ca) | 0,360 | 1,940 |
| Chumbo (Pb) | 0,020 | 0,070 |
| Cobalto (Co) | 0,002 | 0,002 |
| Cobre (Cu) | 0,008 | 0,002 |
| Cromo (Cr) | 0,004 | 0,001 |
| Estanho (Sn) | N.D. | 3,700 |
| Ferro (Fe) | 30,000 | 31,800 |
| Fósforo (P) | 0,017 | 0,020 |
| Magnésio (Mg) | 0,030 | 0,040 |
| Manganês (Mn) | 0,006 | 0,130 |
| Mercúrio (Hg) | N.D. | N.D. |
| Níquel (Ni) | 0,004 | 0,004 |
| Potássio (K) | 0,370 | 0,170 |
| Selênio (Se) | N.D. | N.D. |
| Silício (Si) | 13,000 | 9,180 |
| Sódio (Na) | 0,060 | 0,130 |
| Zinco (Zn) | 0,016 | 0,400 |

ND – Não detectado

4.1.2. Unidade piloto

Foram utilizadas duas unidades piloto de uma planta piloto de lixiviação, uma para cada concentrado de pirita, desenvolvidas por Vigânico (2014) e Colling (2014), localizada no Centro de Tecnologia da UFRGS. Foram construídas sobre um piso impermeável e devidamente cercadas (figura 10 e 11). Cada unidade piloto é composta por dois reservatórios, superior e inferior, cada um com capacidade de 500 L. Um reservatório para emergências de 250L foi instalado abaixo de cada reservatório superior.

O modelo de lixiviação consistiu em um reator de leito empacotado com recirculação do lixiviado, através de uma bomba submersa resistente a acidez (marca Sarlo Better – modelo SB 2000) de vazão máxima de 2 m³/h. Para a recirculação do lixiviado, utilizou-se uma moto bomba afogada resistente a acidez, distribuindo o lixiviado na superfície do leito de concentrado de pirita através de um sistema de tubos perfurados. O lixiviado percolava no material e retornava ao reservatório inferior.

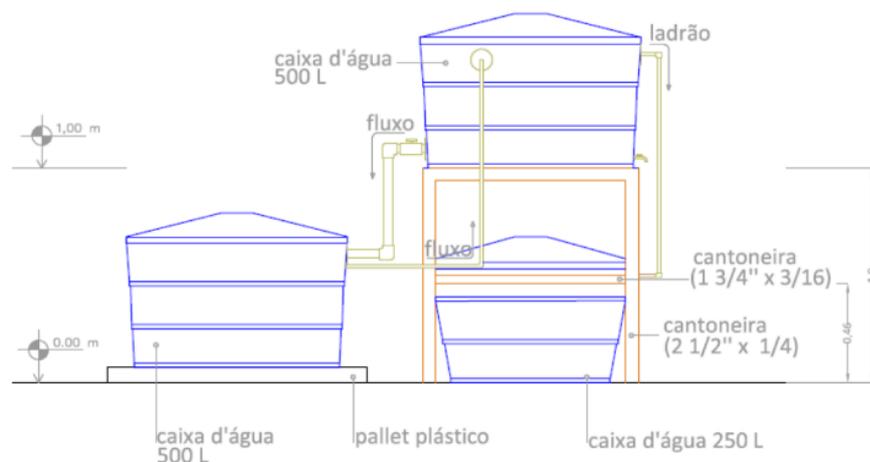


Figura 10. Representação da estrutura básica de uma unidade piloto (Desenho: Beatriz Alicia Vasquez Firpo).

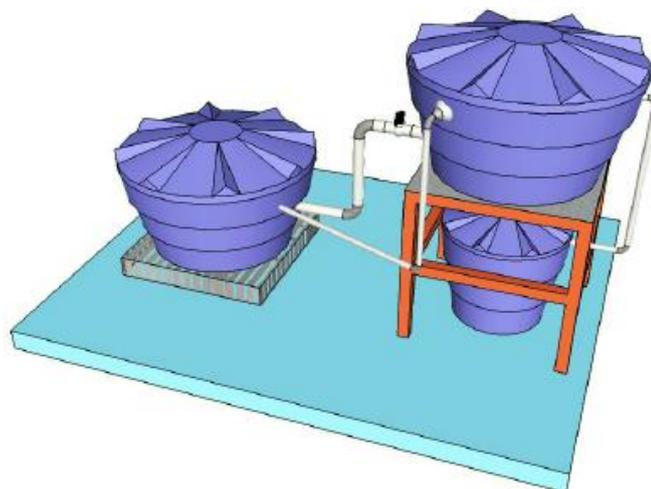


Figura 11. Representação em 3D de uma unidade piloto (Desenho: Beatriz Alicia Vasquez Firpo).

4.1.3. Equipamentos analíticos e auxiliares.

A Tabela 8 apresenta todos os equipamentos utilizados para a realização deste projeto, desde o monitoramento da unidade piloto, análises químicas do lixiviado produzido, produção e caracterização do sulfato ferroso até a produção do coagulante:

Tabela 8. Equipamentos utilizados neste estudo

| 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 |
| Medidor de Potencial Redox | PHTEK | PHS-3E |
| Estufa | DeLeo | 9 |
| Analizador de Enxofre | Leco | S-144DR |
| Colorímetro | Digimed | DM-COR |
| Turbidímetro | Hach | 2100N |
| ICP-OES | Perk.in 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.

Para o estudo da precipitação do sulfato ferroso, foi empregado um etanol 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 como padrão.

A síntese do coagulante foi feita utilizando Ácido Sulfúrico P.A. 95%, da marca Dinâmica, e Peróxido de Hidrogênio 200 Volumes, comercializado pela empresa Henpro, além de Hipoclorito de sódio (13%), também comercializado por essa empresa.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Operação da unidade piloto

As unidades piloto foram desenvolvidas para lixiviação no modelo de reator de leito empacotado via recirculação de lixiviado. Então, cada reservatório superior foi preenchido com 200 kg de concentrado de pirita. O reservatório inferior foi preenchido inicialmente com 200 litros de água proveniente do abastecimento público, tendo como função armazenar o lixiviado e bombeá-lo para o reservatório superior após início do processo. Ressalta-se que cada unidade piloto utilizou um concentrado de pirita diferente, não havendo interação entre eles.

A primeira etapa do processo, visou a obtenção de um lixiviado férrico, simulando as condições de geração de drenagem ácida de minas em um módulo de rejeito. Assim, o funcionamento das unidades piloto, para obtenção deste lixiviado, se deu por meio da recirculação direta da solução do reservatório inferior para o superior, proporcionando a oxidação da pirita, durante 9 a 10 semanas. Empregou-se uma moto bomba submersa que distribuía o lixiviado através de tubos perfurados, conforme figura 12. O processo ocorreu à temperatura ambiente.



Figura 12. Etapa aeróbica da lixiviação do concentrado de pirita.

Durante esse período, no lixiviado, foi realizado um monitoramento semanal quanto ao pH, Eh, temperatura e concentração de ferro total e suas formas (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Ao final deste período, esse lixiviado foi analisado em relação ao pH, concentração de metais e sulfatos.

A etapa de redução foi realizada utilizando cerca de 35 litros de lixiviado férrico, quantidade suficiente para submergir o concentrado de pirita no reservatório superior da unidade piloto. O processo consistiu em deixar o lixiviado em contato com o concentrado de pirita, em ambiente fechado, sem recirculação de ar, por um período de 6 a 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, em ambiente anaeróbico, é possível precipitar o sulfato ferroso que se formou nesse processo através da adição de etanol absoluto, conforme método desenvolvido por Vigânico (2014). Como o sulfato ferroso é insolúvel em etanol, 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, aplicaram-se nove diferentes dosagens de lixiviado e etanol P.A.. As dosagens utilizadas, relação lixiviado:etanol, 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 uma solução de água e etanol residual.

Tabela 9. Diferentes proporções para precipitação de sulfato ferroso.

| Proporções | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Lixiviado (mL) | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| Etanol (mL) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |

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, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, sabe-se que a quantidade de ferro, em peso, é, aproximadamente, 19,94 % do cristal. Também, por balanço de massa, foi possível saber a quantidade de ferro que não precipitou.

A partir da melhor relação de lixiviado:etanol, 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 quantidade para a produção do coagulante. Esses cristais foram analisados em termos de composição química de forma comparativa com um $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de qualidade P.A.

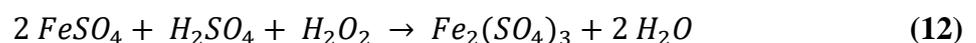
4.2.3. Caracterização do sulfato ferroso

Os cristais de melanterita, produzidos partir do lixiviado do concentrado de pirita, foram analisados em termos de composição química. Para fins comparativos, analisou-se também um sulfato ferroso heptahidratado de qualidade analítica.

A análise consistiu na dissolução de 1 g dos cristais de sulfato ferroso em 100 mL água deionizada 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). A concentração de ferro total foi analisada por via úmida (Vogel, 1981). Enxofre total analisado via analisador de Enxofre da marca Leco.

4.2.4. Produção de coagulante a partir do sulfato ferroso

A produção de um coagulante férrico a partir de cristais de sulfato ferroso ocorre através da oxidação dos íons ferrosos. Um procedimento consagrado consiste em solubilizar o sulfato ferroso em uma água ácida, formada através da mistura de água com ácido sulfúrico P.A.. A oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} é feita através da adição de peróxido de hidrogênio, conhecido por ser um forte agente oxidante, etapa essa a mais importante para produção de coagulante. Assim, a fórmula geral do processo é a seguinte:



Estudos anteriores de Villetti (2015), demonstraram ser viável tecnicamente a produção deste coagulante a partir de cristais de sulfato ferroso, utilizando água, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (30 volumes), resultando em um coagulante com concentração de ferro próxima a 6%. Contudo, acredita-se que essa técnica poderá ser aprimorada, obtendo um coagulante mais concentrado, atingindo os níveis exigidos (cerca de 12%), reduzindo também os custos de produção.

Para isso, foram realizados diversos testes, variando tanto a quantidade dos reagentes como também os substituindo por outros de menor valor econômico. Para realizar esse estudo

de otimização da rota de produção de coagulante, somente foi usado os cristais de sulfato ferroso produzidos a partir do concentrado de pirita do Paraná.

➤ Importância do Ácido Sulfúrico

A principal função do ácido sulfúrico nessa reação é a criação de um meio ácido, no qual é possível dissociar os íons de ferro dos íons de sulfato, facilitando assim a oxidação do primeiro. Para verificar a influência deste ácido na reação (12), foram realizados três ensaios, nos quais foram mantidos constantes os volumes/massas de sulfato ferro, água destilada e peróxido de hidrogênio (150 V), variando somente o volume do ácido sulfúrico, conforme Tabela 10.

Tabela 10. Quantidade de reagentes utilizados para estudo da importância do ácido sulfúrico.

| Ensaio | Sulfato Ferroso (g) | Água Destilada (mL) | Peróxido de hidrogênio 150 V (mL) | Ácido Sulfúrico (mL) |
|--------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|
| A1 | 5,0 | 7,5 | 3,0 | 0 |
| A2 | | | | 0,25 |
| A3 | | | | 0,5 |

A eficiência do processo está na oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3} , considerando também que o volume de ácido é irrisório em relação a concentração total de ferro, portanto, para analisar a importância e definir a melhor quantidade de ácido, os ensaios foram monitorados em relação a presença de Fe^{2+} , em triplicata. O melhor resultado foi aquele em que a porcentagem de Fe^{+2} for mais próxima a zero.

➤ Oxidação dos íons de ferrosos

Essa é a principal etapa na produção de coagulante a base de sulfato férrico a partir de cristais de sulfato ferroso. Além de utilizar quantidades razoáveis de agentes oxidantes, pode-se estudar o emprego de diversos agentes, visando a otimização do processo bem como uma redução de custos.

Como um dos objetivos deste estudo é a redução de custos, para realizar a oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} , foram utilizados agentes oxidantes de fácil obtenção e relativamente baratos. Esse estudo foi realizado utilizando os seguintes reagentes, em sua forma mais concentrada: peróxido de hidrogênio (200 volumes) e hipoclorito de sódio (13%), conhecidos, respectivamente, por água oxigenada e água sanitária. Cada teste foi realizado utilizando 5 gramas de

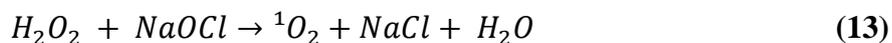
sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada e 0,25 mL de ácido sulfúrico P.A, variando a concentração dos agentes oxidantes conforme Tabela 11:

Tabela 11. Quantidade de reagentes utilizados para estudo da oxidação dos íons de ferro.

| Ensaio | Sulfato Ferroso (g) | Água Destilada (mL) | Ácido Sulfúrico (mL) | Peróxido de Hidrogênio 200 V (mL) | Hipoclorito de Sódio (mL) |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| P1 | 5 | 7,5 | 0,25 | 0,5 | - |
| P2 | | | | 1,0 | - |
| P3 | | | | 1,5 | - |
| P4 | | | | 2,0 | - |
| P5 | | | | 2,5 | - |
| P6 | | | | 3,0 | - |
| P7 | | | | 3,5 | - |
| P8 | | | | 4,0 | - |
| H1 | | | | - | 1,0 |
| H2 | | | | - | 3,0 |
| H3 | | | | - | 4,0 |
| H4 | | | | - | 5,0 |

A utilização de hipoclorito de sódio, além de ser mais barato, possui algumas vantagens em relação ao peróxido de hidrogênio, relacionadas aos íons de cloro. O cloro livre na reação pode reagir com os íons férricos formando um coagulante híbrido, a base de sulfato férrico e cloreto férrico. Além disso, se houver um residual de cloro, é interessante pela sua capacidade sanitizante para uso em abastecimento de água, reduzindo a quantidade de cloro utilizada nas estações de água.

Também foi testado a mistura entre peróxido de hidrogênio com hipoclorito de sódio, conforme a Tabela 12. Esta reação gera moléculas de oxigênio singleto, conforme equação **13**. A vantagem deste processo, além de ser extremamente oxidante, é a redução de reagentes e a diminuição de custos.



Assim foram testadas as seguintes misturas:

Tabela 12. Reagentes utilizados para oxidação dos íons de ferro através da produção de oxigênio singlete.

| Ensaio | Sulfato Ferroso (g) | Água Destilada (mL) | Ácido Sulfúrico (mL) | Peróxido de hidrogênio (mL) | Hipoclorito de Sódio (mL) |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------|
| PH1 | 5,0 | 7,5 | 0,25 | 0,5 | 0,5 |
| PH2 | | | | 1,0 | 1,0 |
| PH3 | | | | 1,0 | 2,0 |
| PH4 | | | | 2,0 | 1,0 |

Os ensaios realizados foram monitorados pelas análises, em triplicata, de Fe total, Fe³⁺ e Fe²⁺, verificando a oxidação do ferro no processo e também sua concentração final. Por fim, analisando também o aspecto visual dos coagulantes produzidos, foi definido, baseado nos princípios de redução de matéria prima e não geração de resíduos, o melhor método para produção de coagulante férrico via sulfato ferroso.

4.2.5. Análise dos coagulantes

Após a definição da melhor proporção entre os reagentes, foram produzidos coagulantes a partir dos cristais de sulfato ferroso precipitados tanto do concentrado de pirita catarinense como paranaense. Estes foram analisados em relação à concentração de metais (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn) seguindo os procedimentos estabelecidos pelo “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA-APHA-WEF, 2005).

4.2.6. Aplicação do coagulante produzido

Para verificar a efetividade do coagulante produzido, a melhor dosagem foi utilizada para o tratamento da água do corpo hídrico Guaíba, coletada na praia de Ipanema. Inicialmente, foram realizadas uma série de tratamentos em pequena escala (100 mL) visando ajustar a concentração do reagente, utilizando entre 30 a 240 mg Fe/L de água, variando em intervalos de 30 mg de Ferro. Em volume de coagulante, foram testadas as dosagens variando entre 0,25 a 2,0 mL de coagulante férrico para cada litro de água, com intervalos de 0,25 mL para cada teste.

Visualmente, escolheu-se, para ambos os coagulantes (Santa Catarina e Paraná), a dosagem adequada para o tratamento de água do corpo hídrico Guaíba. A partir disso, foi realizado um tratamento em uma escala maior 5 litros para análise. Todos os tratamentos realizados tiveram pH ajustado para 7,0 a 7,5 com hidróxido de sódio 1 M.

Para verificar a eficácia do tratamento, as amostras foram filtradas com filtro simples e enviadas para análise de potabilidade, segundo os padrões estabelecidos na Portaria 2914 do Ministério da Saúde, para os padrões organolépticos, metais e biológicos.

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, no Laboratório de Solos, Faculdade de Agronomia – UFRGS.

Todas as análises em meio líquido seguiram os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” para cada parâmetro (metais, acidez, sulfatos, pH) (AWWA-APHA-WEF, 2005). Essas análises foram realizadas pelo laboratório Econsulting.

O teor de enxofre 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. COMPARAÇÃO ENTRE OS CONCENTRADOS DE PIRITA

A primeira etapa deste estudo consistiu na comparação entre as duas matérias primas, elencando as características gerais de ambos concentrados de pirita bem como quais os possíveis contaminantes que poderão ser considerados como problema para a produção de um coagulante. Estudos anteriores de Villetti (2015) já demonstraram ser possível a obtenção deste coagulante, contudo a variação de matéria prima pode alterar a qualidade do produto final bem como mudar a dinâmica do processo.

Assim, analisando os estudos já realizados com esses concentrados de pirita, Forquilha – SC por Colling (2014) e Figueira – PR por Vigânico (2014), com resultados ilustrados anteriormente, pode-se observar diferenças entre os materiais.

Em relação a análise imediata, que indica o percentual de material que queima no estado gasoso (materiais voláteis), no estado sólido (carbono fixo) e o residual (cinzas) (Brito & Barichelo, 1978), o concentrado de pirita de Santa Catarina apresenta um teor superior de carbono fixo (14,2% contra 8,5%), indicando ainda a presença de matéria carbonosa, não separada pelo beneficiamento do carvão ROM. O material do Paraná apresentou quantidade relativamente maior de matéria volátil (25,1% contra 23,6%) e de cinzas (66,4% contra 62,2%). O maior teor de cinzas indica uma maior presença de componentes inorgânicos no concentrado de pirita.

Quanto a análise do enxofre total e de suas formas, o concentrado de pirita do Paraná apresentou os maiores teores de enxofre total (39,9% contra 37,3%), com 2,7% a mais de enxofre na forma pirítica na amostra. A análise de enxofre sulfático foi bastante similar para as amostras (0,9% para SC e 0,8% para PR), enquanto que não foi detectado enxofre na forma orgânica. Estes resultados indicam que o concentrado de pirita do Paraná possui um teor maior de enxofre na forma de pirita e, conseqüentemente, maior teor do ferro na amostra.

Em relação a análise mineralógica por DRX, ambas amostras mostraram um elevado teor de pirita (FeS_2), sendo o mineral de maior presença, e de quartzo (SiO_2). A amostra catarinense apresentou ainda caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e mica (filossilicato de composição variada – encontrado na sua forma dioctaédrica: moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$). Já a amostra paranaense, além dos minerais citados, apresentou teores de calcita (CaCO_3).

As análises semi quantitativa por FRX e elementar quantificam a concentração de metais presentes nas amostras. Assim, notam-se algumas diferenças importantes entre ambos os materiais, principalmente no que tange os contaminantes dos mesmos.

O teor de ferro, crucial para produção do sulfato ferroso, apresenta valores elevados para ambas as amostras (SC – 30% e PR – 31,8%), ressaltando que a amostra do Paraná possui cerca de 6% a mais de ferro em comparação com a amostra de Santa Catarina.

O concentrado de pirita de Santa Catarina apresentou índices significativos para os seguintes metais: silício (13%), alumínio (1,7%), potássio (0,37%) e cálcio (0,36%). Enquanto que a amostra do Paraná possui concentrações expressivas de silício (9,18%), estanho (3,7%), cálcio (1,94%), alumínio (0,68%), arsênio (0,43%), zinco (0,40%), potássio (0,17%), sódio (0,13%) e manganês (0,13%). Pode-se notar que os elementos presentes em maior concentração foram identificados na análise mineralógica por DRX em suas formas mineralógicas (silício – quartzo; alumínio – caulinita e mica; cálcio – calcita).

Comparando estes materiais, a amostra de Santa Catarina apresentou índices maiores de elementos como alumínio, potássio e silício. Já o material do Paraná apresentou concentração maiores de diversos elementos, como cálcio, manganês, zinco e sódio, e outros bastante perigosos como arsênio e estanho.

A análise elementar representou detalhadamente o que era esperado através das análises imediata e formas de enxofre. Isso quer dizer, a amostra paranaense, que havia maior teor de enxofre pirítico e teor de cinzas, apresentou uma maior concentração de ferro e elevadas concentrações de outros elementos metálicos. Ressalta-se que a diferença entre o enxofre pirítico das amostras, cerca de 7%, foi similar com a diferença de ferro pela análise elementar, de 6%.

Ainda que os outros elementos não apareceram em quantidades expressivas (acima de 0,1%) não se deve descartar a presença dos mesmos ao decorrer do processo. Como este trabalho visa utilizar processos hidrometalúrgicos nos concentrados de pirita, a lixiviação dos elementos pode ser seletiva, lixiviando elementos que, até então, possuíam baixa concentração.

5.2. PRODUÇÃO DE LIXIVIADO FÉRRICO

Os concentrados de pirita foram lixiviados em ambiente aeróbico a fim de produzir uma lixívia rica em ferro, devido a oxidação da pirita, conforme equação (1). O material foi lixiviado por dez semanas para a amostra de Santa Catarina e nove semanas para a amostra do Paraná,

sendo analisada semanalmente quanto ao pH, Eh e teor de ferro e suas formas. As Tabelas 13 e 14 mostram os resultados do monitoramento para cada amostra.

- Amostra de Santa Catarina

Ao longo do monitoramento da amostra de Santa Catarina, pode-se perceber que houve uma redução drástica do pH, atingindo o valor de 0,70, o que indica a liberação de íons H^+ na solução pela oxidação da pirita. Pode-se considerar que o Eh da solução diminuiu irrisoriamente, mantendo-se como um ambiente oxidante

Tabela 13. Monitoramento semanal na etapa aeróbica – amostra Santa Catarina

| Período | pH | Eh (mV) | T (°C) | Fe_{total} (g/L) | Fe²⁺ (g/L) | Fe³⁺ (g/L) |
|------------------|-----------|----------------|---------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Semana 0 | 6,9 | - | - | - | - | - |
| Semana 1 | 1,16 | 635 | 20,0 | 31,3 | 26,8 | 4,5 |
| Semana 2 | 1,13 | 631 | 19,0 | 31,8 | 26,5 | 5,3 |
| Semana 3 | 1,02 | 632 | 19,4 | 33,5 | 25,7 | 7,8 |
| Semana 4 | 0,71 | 631 | 15,0 | 34,3 | 25,9 | 8,4 |
| Semana 5 | 1,02 | 634 | 19,0 | 36,3 | 27,9 | 8,4 |
| Semana 6 | 0,72 | 631 | 21,2 | 36,6 | 27,7 | 8,9 |
| Semana 7 | 0,74 | 630 | 18,5 | 37,7 | 27,9 | 9,8 |
| Semana 8 | 0,72 | 632 | 20,0 | 39,6 | 27,6 | 12 |
| Semana 9 | 0,71 | 625 | 15,0 | 41,6 | 22,9 | 18,7 |
| Semana 10 | 0,70 | 623 | 15,5 | 40,2 | 20,1 | 20,1 |

Quanto ao teor de ferro, conforme ilustrado no gráfico da figura 13, houve um aumento considerável logo na primeira semana e, passado esse período, um aumento constante ao longo das semanas seguintes até atingir uma concentração de 40,2 g/L. Esse comportamento foi observado nos estudos anteriores e Vigânico (2014) e Lopes (2017). Também se pode perceber que inicialmente grande parte do ferro na solução estava na forma 2+. Entretanto, gradualmente houve um aumento na concentração de ferro na forma 3+, que pode ser explicada pelo aumento da atividade bacteriana. Na 10ª semana atingiu-se o equilíbrio, quando foi encerrada essa etapa devido a estabilização da concentração de ferro no meio aquoso. Nessa condição, aproximadamente 50% do ferro estava presente na forma férrica e 50% na forma ferrosa. A figura 13 ilustra esses resultados.

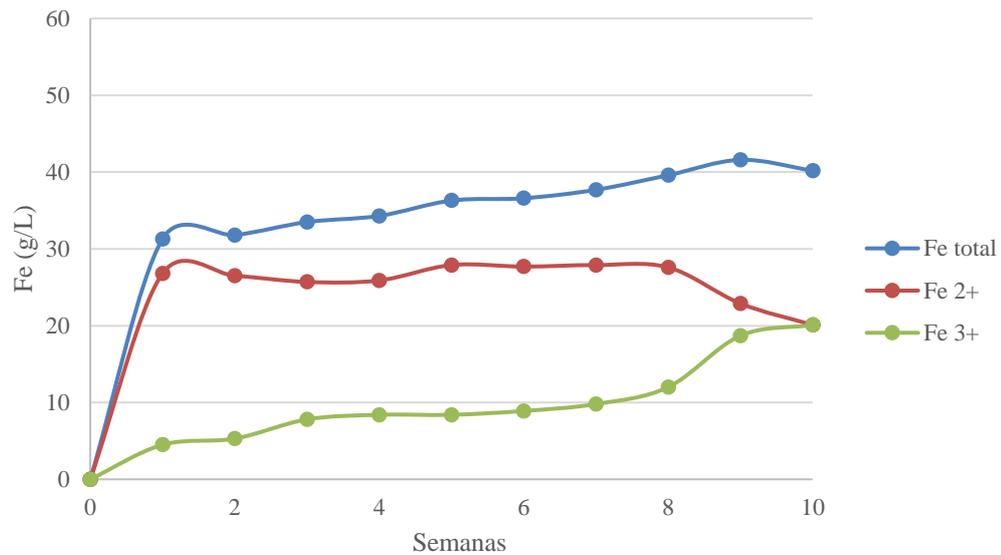


Figura 13. Evolução da concentração de ferro ao longo de dez semanas – Amostra de Santa Catarina.

- Amostra do Paraná

Da mesma forma que na amostra de Santa Catarina, na amostra do Paraná houve uma drástica redução do pH do meio, em função da oxidação da pirita e consequente liberação de íons H⁺. O potencial eletroquímico (Eh) da solução apresentou um aumento considerável nessa etapa, passando de 570 a 635, havendo assim um incremento na capacidade oxidativa do meio.

Tabela 14. Monitoramento semanal na etapa aeróbica – amostra Paraná

| Período | pH | Eh (mV) | T (°C) | Fe _{total} (g/L) | Fe ²⁺ (g/L) | Fe ³⁺ (g/L) |
|-----------------|-----|---------|--------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Semana 0 | 6,8 | - | 16 | - | - | - |
| Semana 1 | 2,7 | 570 | 22 | 26,3 | 8,9 | 17,7 |
| Semana 2 | 2,4 | 581 | 22 | 38,5 | 13,4 | 25,1 |
| Semana 3 | 2,3 | 591 | 21 | 39,9 | 17,6 | 23,3 |
| Semana 4 | 2,2 | 610 | 17 | 40,8 | 14,9 | 25,9 |
| Semana 5 | 2,1 | 618 | 16 | 43,2 | 12,3 | 30,9 |
| Semana 6 | 1,8 | 624 | 17 | 47,7 | 14,2 | 33,5 |
| Semana 7 | 1,9 | 630 | 18 | 54,7 | 15 | 39,7 |
| Semana 8 | 1,8 | 633 | 21 | 55,9 | 15,2 | 40,7 |
| Semana 9 | 1,9 | 635 | 23 | 56,1 | 16 | 40,1 |

Houve um aumento expressivo na concentração de ferro no lixiviado nas duas primeiras semanas e um aumento um gradual a partir da terceira semana, alcançando cerca de 56 g/L

ao término de 9 semanas. Pode-se também perceber um aumento gradual do Fe^{3+} ao longo das semanas. Contudo, neste caso, houve sempre a predominância de Fe^{3+} . Ao final do processo, cerca de 70% estava na forma férrica e 30% na forma ferrosa, conforme ilustra figura 14.

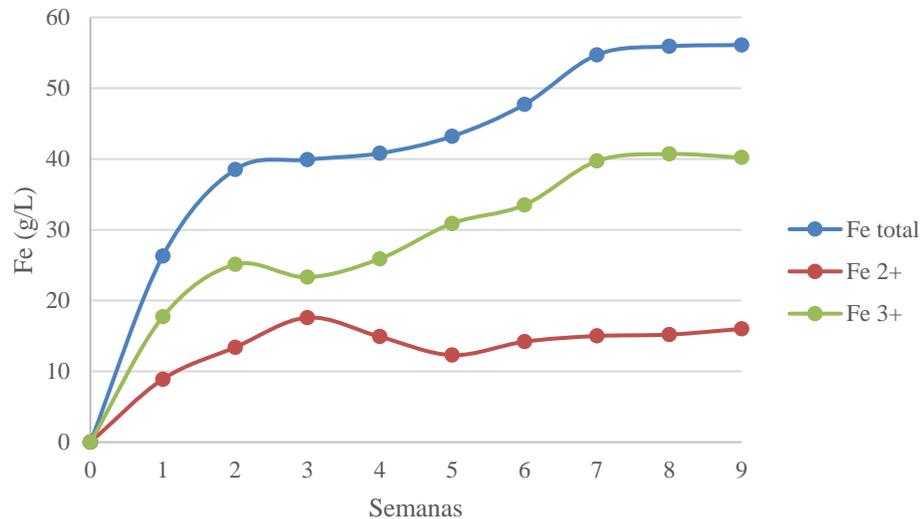


Figura 14. Evolução da concentração de ferro e suas formas– Amostra Paraná.

- Comparativo

Já nessa primeira etapa podem-se perceber algumas diferenças na dinâmica do processo de ambos concentrados de pirita nas unidades piloto. Como era de se esperar, gerou-se um efluente extremamente ácido. A concentração final de ferro foi superior no lixiviado proveniente do Paraná, isso é explicado devido a maior concentração de enxofre pirítico (ou seja, maior quantidade de pirita para ser oxidada) e de ferro no concentrado de pirita paranaense e também pela maior concentração de Fe^{+3} no lixiviado, favorecendo o mecanismo indireto de oxidação da pirita.

A diferença nas formas em que o ferro está na solução, predominantemente Fe^{3+} no Paraná e em iguais quantidades Fe^{3+} e Fe^{2+} em Santa Catarina, pode ser causada pela diferença entre o comportamento microbiótico em cada planta. Isso quer dizer, na planta-piloto do Paraná, a atividade microbiana encontra-se mais elevada, favorecendo a conversão do Fe^{2+} para Fe^{3+} equação (2) e oxidação da pirita pela reação (4). Essa maior atividade bacteriana pode ser explicada pelo pH do meio. O pH do meio na unidade de lixiviação com concentrado de pirita no Paraná está na faixa ótima (1,4 a 4,0), conforme estudos de Sasaki et al (1998) e Fungaro &

Izidoro (2006), enquanto que na planta de Santa Catarina o pH está abaixo desta faixa, reduzindo assim a ação das bactérias. Esse pH um pouco mais elevado pode ser explicado pela presença de calcita no concentrado de pirita do Paraná.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO FÉRRICO

Após a operação da primeira etapa nas unidades piloto, em meio aeróbico, o lixiviado foi coletado e analisado, a fim de verificar quais elementos foram lixiviados a partir dos concentrados de pirita. A Tabela 14 apresenta o resultado da análise elementar para o lixiviado férrico de ambas as jazidas.

Tabela 15. Caracterização elementar do lixiviado férrico.

| Elementos (mg/L) | Forquilha Santa Catarina | Figueira Paraná |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------|
| Al | 1905,1 | 620,2 |
| As | 22,0 | 435,2 |
| Ca | 261,7 | 718,4 |
| Cd | 2,03 | 0,2 |
| Co | 4,4 | 81,4 |
| Cr | 5,4 | 0,3 |
| Cu | 39,5 | 0,2 |
| Fe | 40.250,0 | 56.150,50 |
| Hg | < 0,001 | < 0,001 |
| Mg | 99,1 | 504,7 |
| Mn | 31,1 | 130,5 |
| Ni | 22,9 | 6,2 |
| Pb | 5,7 | 0,7 |
| Si | 6104,0 | 99,7 |
| Zn | 376,0 | 106,0 |
| SO ₄ ²⁻ | 27.183,51 | 21.900,00 |

Analisando inicialmente o lixiviado proveniente de Santa Catarina, percebe-se que a concentração de ferro total na lixívia é de 40,25 g/L, bastante superior a concentração dos outros metais. Quanto a concentração dos outros elementos, o resultado foi similar as características elencadas anteriormente da matéria prima utilizada. Isso quer dizer, os elementos de destaque,

tanto na difração por DRX quanto na análise elementar, do concentrado de pirita, como o alumínio e o silício, foram os que apresentaram maiores concentrações nesse lixiviado, indicando a solubilização não só dos elementos que compõem a pirita, mas dos demais minerais presentes (quartzo, caulinita e mica). Além desses elementos, outros contaminantes com valores interessantes foram encontrados, em ordem decrescente, o zinco, cálcio e magnésio.

Para o concentrado do Paraná, o ferro também foi o elemento de maior destaque, com concentração de 56,15 g/L. Outros elementos também merecem destaque, alguns provenientes dos principais minerais, como o cálcio da calcita, e outros presentes no concentrado de pirita em diversas formas e em menores quantidades, como alumínio, arsênio, magnésio, manganês e zinco. Contudo, um dos elementos esperados nesse lixiviado, devido sua alta concentração no material, o silício, não apresentou concentração relevante nessa etapa.

Comparando ambos os lixiviados, analisando as características mais importantes, nota-se um teor relativamente maior de ferro total no lixiviado proveniente do Paraná, cerca de 40% superior ao lixiviado de Santa Catarina. Ainda que a matéria prima paranaense tivesse mais ferro inicialmente (cerca de 6%), houve uma diferença bem maior neste lixiviado inicial, o que vai impactar na quantidade de sulfato ferroso precipitado posteriormente.

Outro dado importante é em relação aos ditos contaminantes no lixiviado, ou seja, qualquer outro elemento/composto que não seja ferro ou sulfato. O lixiviado catarinense apresentou concentrações significativas dos seguintes elementos: silício, alumínio, cálcio e zinco. Os três primeiros elementos foram os que, através da análise elementar do concentrado de pirita, apresentaram maior concentração na matéria prima. O zinco, ainda que no concentrado de pirita estivesse em uma baixa concentração, devido ao pH extremamente baixo do lixiviado, foi solubilizado de forma mais significante.

Diferentemente da amostra catarinense, o lixiviado paranaense, com exceção de ferro e enxofre, não apresenta elementos em concentrações superiores a 1.000 mg/L. Entretanto apresenta uma gama de elementos distintos em concentrações diversas, como alumínio, arsênio, cálcio, magnésio, manganês, silício e zinco. Comparando com a análise elementar do concentrado de pirita, os elementos em maior concentração no lixiviado após essa etapa são os mesmos que apresentaram concentrações elevadas na matéria-prima, exceto pelo magnésio, que, da mesma forma que o zinco na amostra catarinense, devido ao baixo pH da solução, foi solubilizado.

O estudo dos contaminantes presentes no lixiviado é extremamente importante, pois, dependendo da qualidade do lixiviado, será produzido cristais de sulfato ferroso e, posteriormente, coagulante férrico com impurezas, podendo restringir o uso destes produtos.

5.4. CONVERSÃO DO LIXIVIADO FÉRRICO EM FERROSO

A segunda etapa dos ensaios nas unidades piloto teve como objetivo a redução do Fe^{3+} presente no lixiviado inicial para Fe^{2+} , para a posterior produção de sulfato ferroso. Dessa maneira o lixiviado produzido na primeira etapa foi utilizado na mesma unidade piloto, só que agora proporcionadas condições anaeróbicas. O monitoramento foi feito durante 10 semanas para o concentrado de pirita de Santa Catarina e 6 semanas para o concentrado do Paraná, contemplando os parâmetros de pH, Eh, temperatura, ferro total, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os resultados estão listados nas Tabelas 16 e 17.

➤ Amostra de Santa Catarina

A partir do resultado do monitoramento do processo de lixiviação da amostra de Santa Catarina, pode-se observar que houve uma leve queda no valor do pH, diminuindo de 0,70 para 0,46, indicando que ainda ocorre a geração de acidez. Quanto ao Eh, o mesmo apresentou uma diminuição, iniciando em 623 mV, reduzindo até 584 mV. Isso indica que o meio se tornou mais redutor, propiciando reações de redução. Como o meio está em ausência de oxigênio, a reação predominante no meio é de oxidação da pirita através dos íons de Fe^{3+} , conforme reação (4), produzindo ferro bivalente, sulfato e íons H^+ .

Quanto à presença do ferro, o gráfico da figura 15 ilustra a situação ao longo do monitoramento. De uma 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. Esse aumento era esperado pela conversão do ferro trivalente e conseqüente oxidação da pirita, resultando em mais íons de ferro dissolvidos no lixiviado.

Tabela 16. Monitoramento semanal na etapa anaeróbica – amostra Santa Catarina.

| Período | pH | É (mV) | T (°C) | Fe _{total} (g/L) | Fe ²⁺ (g/L) | Fe ³⁺ (g/L) |
|-----------|------|--------|--------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Semana 0 | 0,70 | 623 | 15,5 | 40,2 | 20,1 | 20,1 |
| Semana 1 | 0,66 | 612 | 18,7 | 43,3 | 29,0 | 14,2 |
| Semana 2 | 0,60 | 602 | 18,9 | 44,0 | 30,2 | 13,2 |
| Semana 3 | 0,58 | 591 | 18,1 | 44,1 | 36,8 | 7,3 |
| Semana 4 | 0,74 | 585 | 19,4 | 44,3 | 40,2 | 4,2 |
| Semana 5 | 0,63 | 583 | 20,4 | 43,3 | 42,2 | 1,1 |
| Semana 6 | 0,43 | 587 | 20,9 | 45,0 | 42,2 | 2,7 |
| Semana 7 | 0,41 | 589 | 22,9 | 45,2 | 42,2 | 3,1 |
| Semana 8 | 0,55 | 577 | 20,3 | 46,4 | 43,0 | 3,4 |
| Semana 9 | 0,46 | 582 | 20,2 | 46,6 | 41,9 | 4,8 |
| Semana 10 | 0,46 | 584 | 19,8 | 47,8 | 44,7 | 3,1 |

Quanto às formas de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺), no início do experimento, ambas apresentavam concentração semelhante, porém, como esperado, devido às circunstâncias do meio anaeróbico, o Fe³⁺ reduziu-se para Fe²⁺, atingindo uma conversão de aproximadamente 94% do ferro total para Fe²⁺ ao longo das 10 semanas.

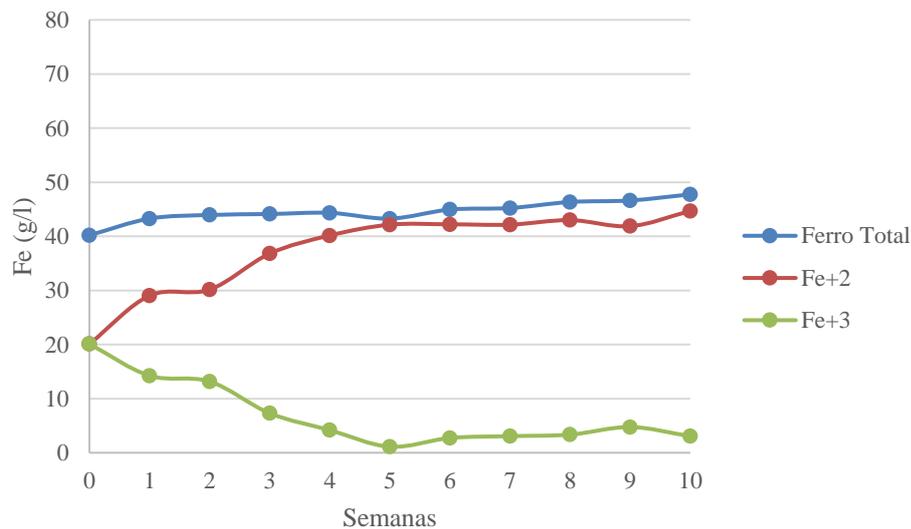


Figura 15. Conversão semanal de Fe³⁺ em Fe²⁺ na etapa anaeróbica – amostra Santa Catarina.

➤ Amostra do Paraná

Em relação ao concentrado de pirita do Paraná, nota-se que houve, ao final do processo, uma leve queda no pH, de 1,9 a 1,7. Contudo houve um pico de pH mínimo na semana 2, a

partir do qual houve um consumo de acidez no meio, indicando a predominância de outra reação além da oxidação da pirita via ferro trivalente. Essa reação provavelmente é oriunda do consumo de carbonatos, como a calcita, presente no material (Vigânico, 2014). Em relação ao Eh, houve uma diminuição, indicando um meio mais redutor.

Tabela 17. Monitoramento semanal na etapa anaeróbica – amostra Paraná.

| Período | pH | Eh (mV) | T (°C) | Fe _{total} (g/L) | Fe ²⁺ (g/L) | Fe ³⁺ (g/L) |
|----------|-----|---------|--------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Semana 0 | 1,9 | 635 | 23 | 56,2 | 16,0 | 40,2 |
| Semana 1 | 1,2 | 612 | 18 | 73,1 | 67,5 | 5,6 |
| Semana 2 | 0,5 | 601 | 20 | 75,6 | 71,5 | 4,1 |
| Semana 3 | 0,9 | 596 | 17 | 75,8 | 68,1 | 7,7 |
| Semana 4 | 1,4 | 591 | 20 | 76,1 | 71,2 | 4,9 |
| Semana 5 | 1,6 | 585 | 21 | 76,8 | 75,1 | 1,7 |
| Semana 6 | 1,7 | 584 | 20 | 76,9 | 76,6 | 0,3 |

O teor de ferro apresentou um aumento bastante significativo, atingindo concentração de 76,9 g/L, um aumento de 37% no teor inicial do mesmo. Assim, da mesma forma que a amostra de Santa Catarina, obteve-se um lixiviado ainda mais concentrado de ferro, decorrente da oxidação da pirita via Fe³⁺. A conversão de ferro trivalente para bivalente ocorreu de maneira extremamente rápida, sendo que na primeira semana 92,3% do ferro já estava na sua forma reduzida. Ao longo das semanas não houve incremento significativo no teor de ferro total, somente conversão de quase todo ferro (99,6%) em ferro bivalente.

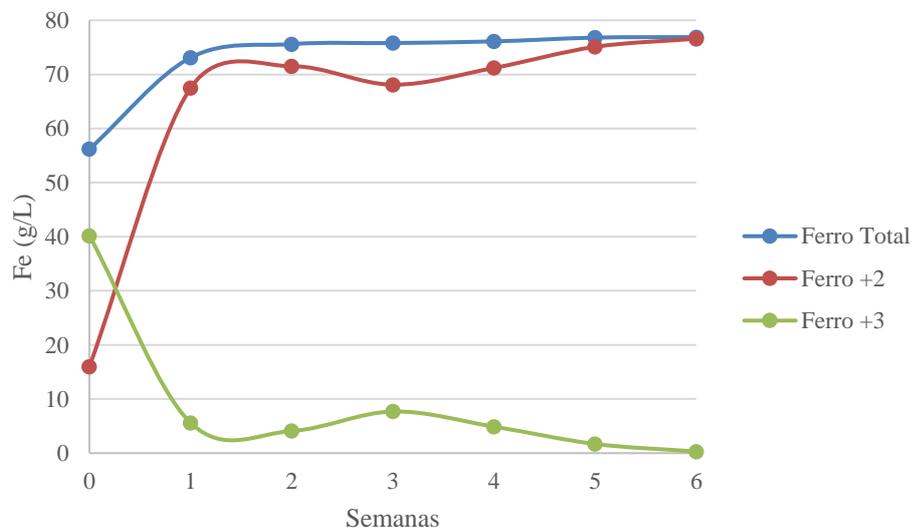


Figura 16. Conversão semanal de Fe³⁺ em Fe²⁺ na etapa anaeróbica – amostra Paraná.

➤ Comparativo

Diferente da primeira etapa na unidade piloto, em que houve diferenças significativas na dinâmica do processo entre os concentrados de pirita, nessa etapa houve similaridade no processo. De maneira geral, conseguiu-se conversões elevadas de Fe^{3+} para Fe^{2+} , acima de 93,5%, além de um aumento substancial na quantidade de ferro no lixiviado.

As principais diferenças estão no pH na amostra do Paraná e nas concentrações de ferro total. Quanto ao primeiro item, pode-se explicar através do consumo de carbonatos da amostra, reduzindo a concentração de íons H^+ . A amostra paranaense, conforme mostrado via análise de DRX, apresentou o mineral calcita, de fórmula CaCO_3 , logo um carbonato.

Quanto ao teor de ferro, o lixiviado proveniente do concentrado do Paraná chegou a concentração final de 76,9 g/L, enquanto o lixiviado de Santa Catarina concentrou-se a 47,75 g/L. Isso indica uma concentração de ferro cerca de 60% maior no lixiviado paranaense. Ainda que o concentrado de pirita apresenta maior teor de ferro no Paraná (6% a mais), o lixiviado, após a etapa de redução, apresentou uma diferença 10 vezes maior, em porcentagem, entre ambos os lixiviados. Pode-se concluir que as condições de oxidação da pirita no concentrado paranaense foram mais favoráveis.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO FERROSO

Transcorridas a etapa de redução nas unidades piloto, convertendo quase que totalmente o ferro em Fe^{2+} , o lixiviado, que será utilizado para a produção do sulfato ferroso, foi analisado e os resultados expressos na Tabela 18:

Tabela 18. Caracterização elementar do lixiviado ferroso.

| Elemento (mg/L) | Forquilha Santa Catarina | Figueira Paraná |
|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Al | 2.626,0 | 1.257,0 |
| As | 25,0 | 1.274,0 |
| Ca | 561,7 | 289,3 |
| Cd | 1,4 | 63,4 |
| Co | 5,8 | 16,0 |
| Cr | 7,4 | 7,4 |
| Cu | 1,5 | 0,04 |
| Fe | 47.750,0 | 76.952,0 |
| Hg | < 0,001 | < 0,001 |
| Mg | 131,6 | 431,1 |
| Mn | 26,2 | 760,4 |
| Ni | 12,0 | 22,0 |
| Pb | 5,7 | 5,7 |
| Si | 6.000,0 | 3.600,0 |
| Zn | 165,3 | 5.097,0 |
| SO₄²⁻ | 12.984,6 | 14.716,5 |

Em ambas as amostras, o Fe apresentou as maiores concentrações, chegando a uma concentração de 47,75 g/L em Santa Catarina e 76,95 g/L na amostra do Paraná. Para os outros elementos a concentração máxima foi de 6 g/L de silício na amostra de catarinense e de 5,1 g/L de zinco no lixiviado paranaense.

Analisando estritamente o lixiviado do concentrado de Santa Catarina, em comparação com o resultado da análise elementar do lixiviado preliminar, apresentado anteriormente na Tabela 16, houve comportamentos distintos entre certos elementos. Alguns, como Al, As, Ca, Co, Cr e Mg, 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 presentes no concentrado de pirita. Já outros elementos, como Cd, Cu, Mn, Ni, Si e Zn, diminuíram sua concentração no lixiviado.

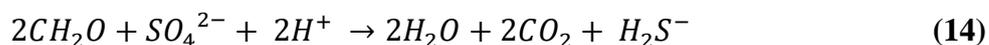
O lixiviado do concentrado paranaense apresentou também comportamentos distintos entre os elementos analisados no lixiviado anteriores. Houve um aumento na concentração de

Al, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Si e Zn, enquanto os metais Ca, Co, Cu e Mg apresentaram concentrações menores após a etapa de redução.

Na amostra catarinense, ainda que tenha tido um incremento na concentração dos metais, não houve nenhum aumento significativo, sendo que o maior foi de alumínio, com incremento de 0,6 g/L. Entretanto, a amostra paranaense se mostrou bastante propícia a lixiviação de metais, apresentando aumentos significativos na concentração de certos contaminantes. Por exemplo, houve incremento de 0,6 g/L de alumínio, 0,8 g/L de arsênio, 0,6 g/L de manganês, 3,6 g/L de silício e 5 g/L de zinco.

Assim, visando a produção de sulfato ferroso, o concentrado de pirita do Paraná apresenta a seu favor um lixiviado com concentração de ferro bem superior a amostra catarinense. Contudo, também apresenta altos índices de contaminantes, que podem vir a precipitar com o sulfato ferroso, podendo inviabilizar o processo. Ainda, alguns desses contaminantes são considerados “piores”, devido a sua toxicidade, como arsênio e zinco.

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, pois 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 do experimento. Portanto, ao formar sulfetos, conforme a reação (14), os mesmos acabam reagindo com os cátions dos metais (15). 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).



Inclusive, alguns estudos, como de Alvarez et al. (2007), Jimenez-Rodrigues et al. (2009) e Bai et al (2013), mostraram, em escala de bancada, ser possível realizar o tratamento da drenagem ácida de minas utilizando essas bactérias redutoras de sulfato, conseguindo eficiências de remoção superiores a 90% para metais, sendo uma alternativa ao tratamento físico-químico.

5.6. PRODUÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO FERROSO

O primeiro passo para a produção do sulfato ferroso, em maiores quantidades, foi o estudo da melhor relação de mistura entre o lixiviado e etanol. Foram realizadas 9 diferentes proporções para esse estudo, de 100 mL cada, conforme detalhado anteriormente.

➤ Amostra de Santa Catarina

A figura 17 ilustra a precipitação das nove proporções diferentes entre etanol e o lixiviado. Pode-se perceber, visualmente, que a partir da proporção 4 até 8 houve grande formação de um precipitado nas soluções.

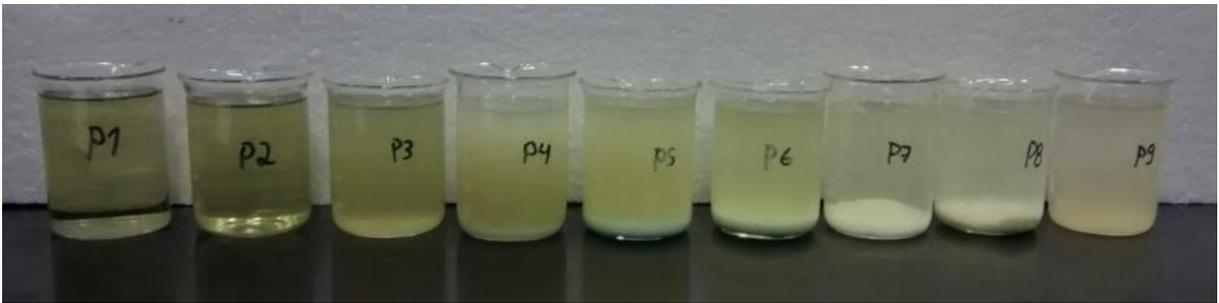


Figura 17. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções de etanol e lixiviado da amostra de Santa Catarina.

A Tabela 19 sintetiza os resultados obtidos nos ensaios de solubilização do sulfato ferroso, apresentando os valores médios para a massa de sulfato ferroso precipitado e a quantidade de ferro recuperado.

Tabela 19. Resultados de precipitação em etanol para lixiviado de Santa Catarina.

| Proporções | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Lixiviado/Etanol | 90:10 | 80:20 | 70:30 | 60:40 | 50:50 | 40:60 | 30:70 | 20:80 | 10:90 |
| 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 média de Sulfato Ferroso Precipitado (g) | 1,5 | 1,4 | 3,6 | 7,0 | 7,4 | 6,4 | 5,7 | 3,9 | 2,0 |
| Massa média de Ferro Precipitado (g) | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 1,4 | 1,5 | 1,3 | 1,1 | 0,8 | 0,4 |
| Rendimento em relação ao Ferro total (%) | 7,0 | 7,4 | 21,8 | 48,7 | 62,1 | 67,4 | 79,7 | 81,1 | 82,2 |

Analisando esses resultados, percebe-se que a proporção 5, com 50% de lixiviado e 50% de etanol, foi a que apresentou maior produção de sulfato ferroso em massa, com 7,4 gramas. Percebe-se que a porcentagem de recuperação de ferro, em relação à mistura inicial, aumenta

quanto maior a quantidade de etanol na proporção. Isso ocorreu devido à característica do sulfato ferroso de ser insolúvel em etanol.

Pode-se considerar, relacionando a porcentagem de recuperação de ferro, que quanto maior a quantidade de etanol melhor para o processo, visto que o etanol 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 da figura 18 indicam, quanto maior a quantidade de etanol adicionado à mistura, os cristais precipitam em uma qualidade inferior, apresentando uma cor amarelada. Além disso, deve-se ressaltar que o etanol utilizado apresenta elevado grau de pureza e substancial valor agregado, assim utilizá-lo em maior escala acabaria tornando a atividade mais onerosa.

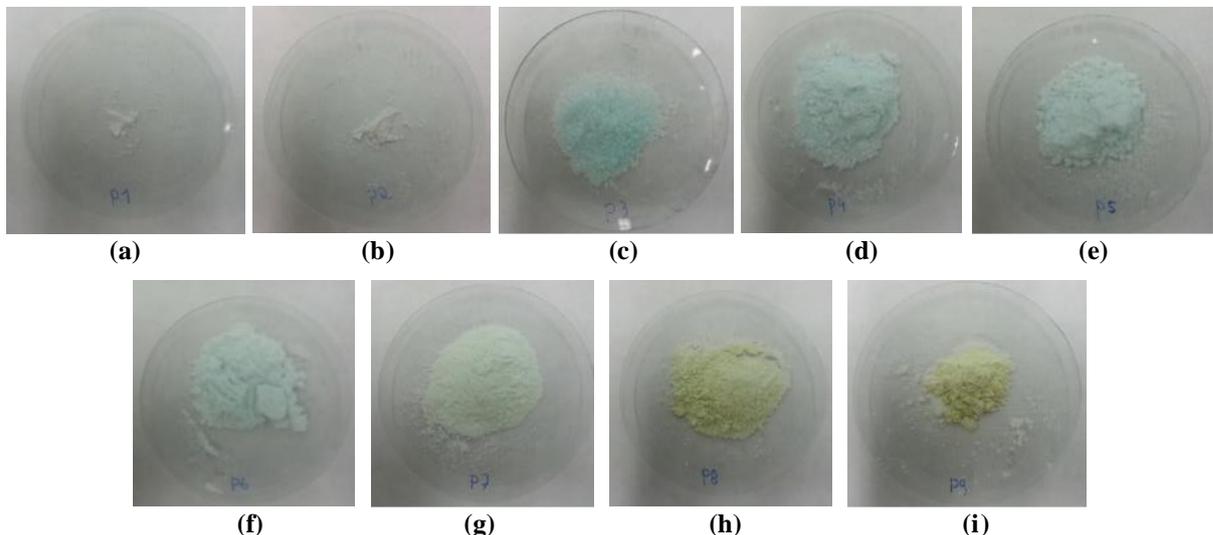


Figura 18. Imagem dos cristais precipitados nas proporções: (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5, (f) P6, (g) P7, (h) P8 e (i) P9 – amostra de Santa Catarina.

Em termos cinéticos e da qualidade dos cristais, no processo de precipitação do sulfato ferroso, também ocorreram diferenças. As três primeiras proporções (1, 2 e 3) somente tiveram precipitado após dois dias de repouso. O precipitado foi em menor quantidade, contudo o aspecto foi mais cristalino. Provavelmente, por levar mais tempo para precipitar, o mineral conseguiu cristalizar de maneira mais translúcida. As proporções com maior quantidade de etanol (7, 8 e 9) apresentaram rápida precipitação do sulfato ferroso, porém, como as imagens demonstram, apresentaram uma coloração amarelada, indicando algo diferente do que o mineral melanterita (sulfato ferroso heptahidratado), podendo ser uma forma menos hidratada de sulfato ferroso ou com algum grau de oxidação. Já as proporções medianas (4, 5 e 6) foram as que apresentaram as maiores produções de sulfato ferroso e cristais de boa qualidade, com uma coloração azul-esverdeada.

Assim, analisando a quantidade de sulfato ferro produzido e seu aspecto, bem como as taxas de recuperação de ferro, para dar continuidade ao trabalho, foi escolhida a proporção 5 de Santa Catarina como melhor relação entre lixiviado e etanol, apresentando uma relação de 1 para 1. A partir dessa proporção, foi produzido sulfato ferroso em maior quantidade a fim de caracterizá-lo e também visando à produção de coagulante.

➤ Amostra do Paraná

A figura 19 ilustra os resultados das misturas realizadas com o lixiviado proveniente do Paraná. Percebe-se uma coloração mais escura no lixiviado com menor quantidade de álcool, ficando mais claro na medida que se é adicionado etanol. Percebe-se a formação de grande quantidade de sulfato ferroso nas proporções 2 a 7.

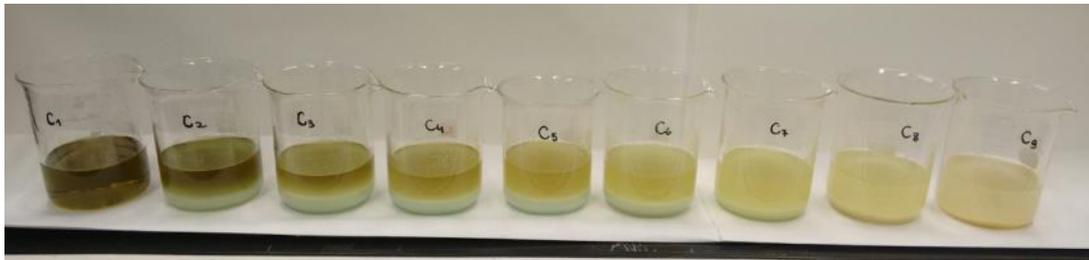


Figura 19. Precipitação de Sulfato Ferroso em diferentes proporções de etanol e lixiviado da amostra do Paraná.

A Tabela 20 sintetiza os valores obtidos na precipitação de sulfato ferroso em cada proporção, indicando também a quantidade de ferro em cada proporção bem como o rendimento de recuperação do mesmo.

Tabela 20. Resultados de precipitação em etanol para lixiviado do Paraná.

| Proporções | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Lixiviado/Etanol | 90:10 | 80:20 | 70:30 | 60:40 | 50:50 | 40:60 | 30:70 | 20:80 | 10:90 |
| Massa de Fe_{total} na Mistura (g) | 6,9 | 6,2 | 5,4 | 4,6 | 3,8 | 3,1 | 2,3 | 1,5 | 0,8 |
| Massa média de Sulfato Ferroso Precipitado (g) | 12,5 | 15,9 | 17,4 | 17,5 | 14,5 | 11,9 | 9,4 | 6,3 | 2,8 |
| Massa média de Ferro Precipitado (g) | 2,5 | 3,2 | 3,5 | 3,5 | 2,9 | 2,4 | 1,9 | 1,3 | 0,6 |
| Rendimento em relação ao Ferro total (%) | 36,1 | 51,7 | 64,6 | 75,8 | 75,4 | 77,3 | 81,4 | 81,9 | 72,8 |

Nota-se que a proporção 4 – 60% de lixiviado e 40% de etanol – é a que apresentou maior precipitado, em massa, de sulfato ferroso, com 17,5 g de sulfato por 100 mL de mistura, seguido de perto pela mistura 3. Quanto a recuperação de ferro da mistura, percebe-se que a

mesma aumenta de acordo com o aumento na quantidade de etanol, até a proporção 8 (20% de lixiviado e 80% de etanol), quando se obtém um pico de 81,9% de recuperação.

Além de analisar os dados quanto a precipitação e recuperação, deve-se avaliar o aspecto visual dos cristais para definir qual a melhor proporção. A figura 20 ilustra os cristais precipitados para cada proporção. Claramente, nota-se que o precipitado das misturas contendo maior volume de etanol (7, 8 e 9) apresentam uma coloração amarelada, bem distinta da coloração desejada azul-esverdeada, característica do sulfato ferroso.



Figura 20. Imagem dos cristais precipitados nas proporções (a) P1 (b) P2 (c) P3 (d) P4 (e) P5 (f) P6 (g) P7 (h) P8 (i) P9 – amostra do Paraná

Relacionando o aspecto dos cristais, a massa de sulfato ferroso precipitado e a melhor recuperação de ferro, foi escolhida a proporção 4 como a melhor para o processo com matéria prima do Paraná. Ainda que a mistura 3 foi bastante similar, a taxa de recuperação de ferro foi consideravelmente abaixo, gerando um resíduo líquido mais contaminado, impossibilitando, talvez, a recuperação do etanol utilizado via destilação, como realizado por Vigânico (2014).

➤ Comparativo

A figura 21 resume os dados das Tabelas 19 e 20, indicando a quantidade de sulfato ferroso precipitado e o rendimento de recuperação de ferro através do processo realizado. Esse comparativo deve ser realizado considerando o processo como um todo, mas também considerando as melhores proporções de cada concentrado de pirita.

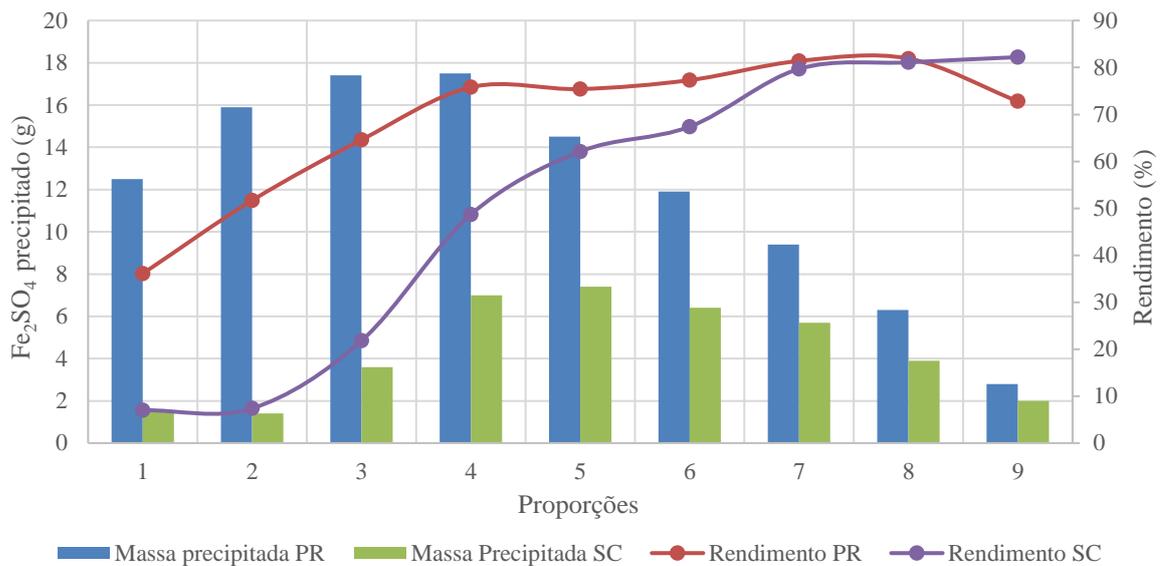


Figura 21. Rendimento e massa de sulfato ferroso precipitado para cada proporção lixiviado:etanol nas amostras de Santa Catarina e Paraná.

Considerando o processo como um todo, houve certa similaridade entre os dois materiais, sem considerar quantitativamente os resultados. Inicialmente apresentaram um rendimento menor, bem como menor quantidade de sulfato ferroso precipitado. Entre as proporções 3 a 6 existe um pico de material precipitado com rendimento crescente quanto maior a proporção de etanol. Também existe uma estabilização em relação ao rendimento do processo, sendo esse nas proporções com maior quantidade de etanol (7 a 9).

A grande diferença entre os dois processos está relacionada a quantidade de precipitação do material de interesse e no rendimento de recuperação de ferro. Percebe-se, através da figura 21, que o concentrado de pirita do Paraná apresentou uma quantidade de precipitado bem superior ao concentrado catarinense, principalmente nas misturas iniciais. A maior diferença na precipitação é para a proporção 2, no qual o processo catarinense representa somente 8% do precipitado paranaense. A menor diferença é na mistura 9, onde o precipitado catarinense representa 70% do precipitado do Paraná.

Da mesma forma, o rendimento foi bastante superior para o concentrado do Paraná até a proporção 6. Nas primeiras misturas, a diferença entre os rendimentos é bastante considerável. Na proporção 2, houve um rendimento de 51,7% para o concentrado do Paraná e de 7,4% para o de Santa Catarina. A partir da proporção 7 existe uma similaridade nos valores de rendimento, cerca de 80%, sendo que na última proporção o processo de Santa Catarina apresenta melhor rendimento que o processo paranaense.

O comportamento distinto está relacionado com as diferenças do lixiviados. Ainda que, conforme os estudos de Vigânico (2014) e Colling (2014), a matéria prima de estudo não apresentasse grandes diferenças quanto o teor de ferro e enxofre, os lixiviados após etapas aeróbicas e anaeróbicas mostraram uma grande diferença entre ambos, apresentando níveis mais elevados no processo paranaense. Assim, o lixiviado que apresentou maior concentração de ferro, neste caso o paranaense, também apresentou maior quantidade de sulfato ferroso precipitado bem como maior rendimento no processo.

A fim de se verificar a viabilidade econômica de cada situação, deve-se levar em conta as melhores proporções lixiviado:etanol, os quais nesse estudo foram: proporção P5 de Santa Catarina e proporção P4 do Paraná. Em relação a quantidade de sulfato ferroso, o lixiviado catarinense precipitou 7,4 gramas do mineral por 100 mL de mistura, enquanto que a proporção 4 paranaense precipitou 17,5 gramas para 100 mL de mistura. Em outras palavras, o processo utilizando material do Paraná teve uma precipitação cerca de 2,3 vezes superior a melhor proporção catarinense. Percebe-se que esse valor é superior a diferença entre a concentração de ferro no lixiviado, que era cerca de 1,6 vezes maior no paranaense.

Quanto ao rendimento, influenciando na qualidade do resíduo líquido, ainda que a proporção 4 do Paraná utilize menor quantidade de etanol, seu rendimento foi bastante superior a proporção 5 catarinense. A primeira apresentou 75,8% de recuperação de ferro, enquanto a segunda apenas 62,1%. Nesse ponto, pode-se explicar também os motivos de escolher essas proporções para cada caso.

Por exemplo, para o caso do Paraná, poderia se escolher a proporção P3, na qual teria como vantagem a menor utilização de etanol gerando quase a mesma quantidade de sulfato ferro (17,4 g contra 17,5 g), contudo o rendimento na recuperação de ferro foi substancialmente menor (64,6% contra 75,8%), o que geraria um efluente mais carregado, podendo inviabilizar o processo economicamente. No caso de Santa Catarina, a proporção P6 ou P4 também poderiam ser escolhidas, a primeira por apresentar maior rendimento e a segunda por utilizar menor quantidade de etanol. Assim, levando em conta a maior quantidade de sulfato ferroso precipitado, o melhor rendimento de recuperação de ferro e a menor quantidade de etanol utilizado, a proporção 5 ainda se mostrou melhor.

Portanto, essa comparação se torna importante para evidenciar a viabilidade econômica deste processo, podendo ser restritivo o uso de uma maior quantidade de etanol ou um efluente de difícil tratamento. Assim, ao comparar os processos, nota-se que o concentrado de pirita

paranaense apresenta uma larga vantagem nesse aspecto. Além de produzir cerca de 2,3 vezes mais do mineral desejado, utiliza uma menor quantidade de etanol etílico P.A., de alto valor agregado.

Ainda que não seja o foco deste estudo, visto que não será utilizado no cálculo da viabilidade econômica, o gráfico da figura 22 representa as concentrações residuais de ferro em cada resíduo líquido para cada proporção. Esse resultado está relacionado com o rendimento de cada mistura, apresentando um resultado bastante variável. Nota-se que, mesmo com concentrações de ferro na mistura bastante superior, em alguns casos (2, 3 e 4), o residual paranaense apresentou um efluente menos concentrado que o catarinense, principalmente devido a seu rendimento bastante superior. Reitera-se através dessa figura o efeito do etanol na mistura, precipitando quase que todo o ferro nas proporções mais elevadas (7, 8 e 9). Contudo, de maneira geral, comparando com a legislação atual, Consema nº 355, todos os residuais líquidos estão acima do permitido (10 mg/L), necessitando de um tratamento posterior.

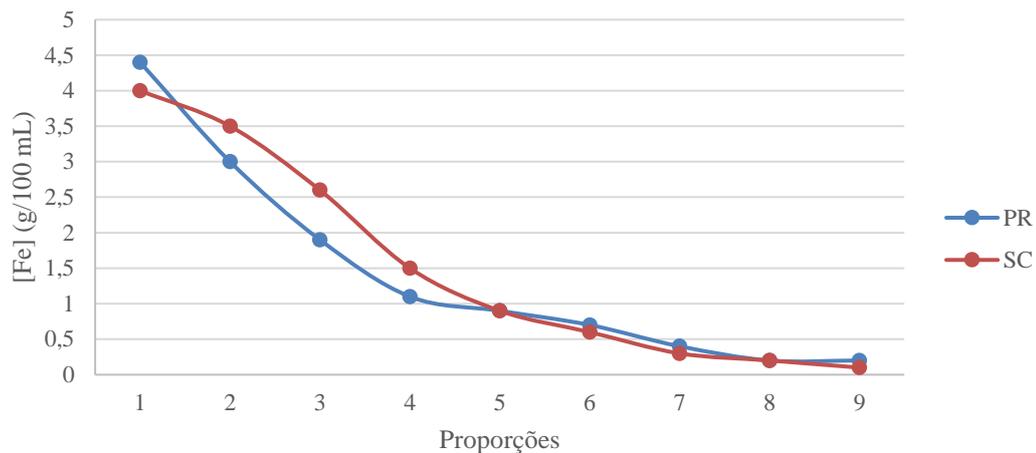


Figura 22. Ferro restante na solução de etanol residual

Sem analisar os outros contaminantes, pode-se também fazer uma breve comparação quanto os efluentes líquidos de cada processo, considerando a melhor proporção escolhida. Nesse caso, conforme figura 22, a proporção 5 catarinense se mostrou menos contaminada que a proporção 4 paranaense, ainda que bastante próximos, podendo ser considerada a única vantagem, até agora, do concentrado de pirita proveniente de Santa Catarina.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DO SULFATO FERROSO

A partir da produção de sulfato ferroso em maior escala, utilizando a proporção P5 (1:1 lixiviado/etanol) para Santa Catarina e proporção P4 (60:40 lixiviado/etanol) para Paraná, foi

possível caracterizá-los quanto aos metais presentes, comparando-os com um sulfato ferroso comercial. Visualmente, conforme figura 23, percebe-se alguma diferença na coloração e na cristalização do mineral, sendo translúcido e em granulometria maior no sulfato ferroso comercial em relação a ambos os sulfatos ferrosos produzidos.

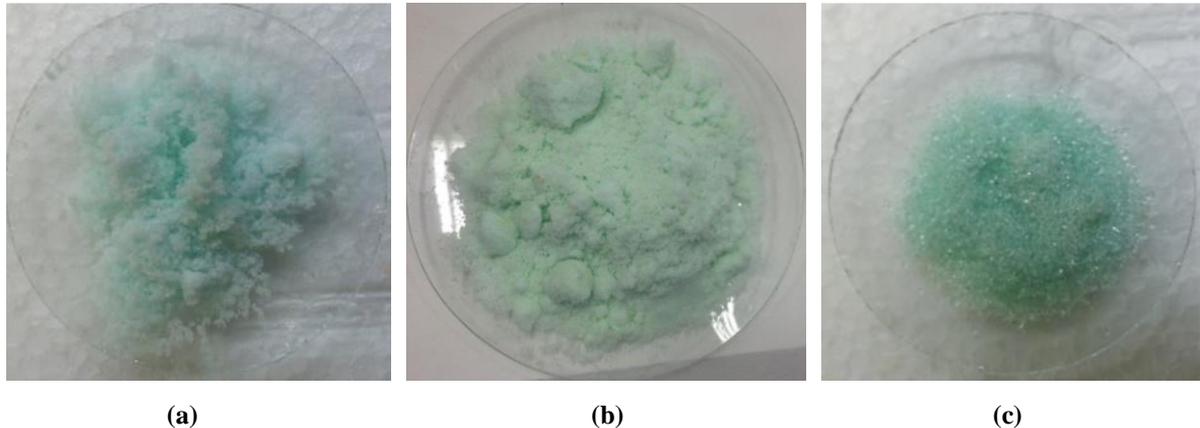


Figura 23. (a) Sulfato Ferroso – amostra Santa Catarina (b) Sulfato Ferroso – amostra Paraná (c) Sulfato Ferroso Comercial.

Para a análise de enxofre, os resultados foram os seguintes: o sulfato ferroso comercial apresentou 12,0% de enxofre em sua composição; já o sulfato ferroso produzido por concentrado de pirita catarinense apresentou 11,9% de enxofre; e o paranaense: 12,3%. Percebe-se que foram valores bem próximos ao comercial, como também ao valor estequiométrico (12%).

Quanto ao teor de ferro total, o comercial apresentou 20,12% de ferro, enquanto o produzido via SC apresentou 19,96% e via PR 20,3%. 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 enxofre). A Tabela 21 ilustra a caracterização de todos os sulfatos ferrosos quanto à presença de metais.

Tabela 21. Resultados para a análise de metais dos sulfatos ferrosos.

| Elemento (%) | Sulfato Ferroso Santa Catarina | Sulfato Ferroso Paraná | Sulfato Ferroso P.A. Comercial |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| Al | 0,173 | 0,009 | N.D. |
| As | N.D. | 0,01 | N.D. |
| Ca | 0,265 | 0,02 | N.D. |
| Cd | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Co | 0,004 | 0,01 | 0,001 |
| Cr | N.D. | N.D. | N.D. |
| Cu | 0,002 | 0,002 | 0,001 |
| Fe | 19,96 | 20,30 | 20,12 |
| K | 0,197 | - | N.D. |
| Mg | 0,033 | - | N.D. |
| Mn | 0,007 | 0,06 | 0,117 |
| Na | 0,004 | 0,003 | 0,002 |
| Ni | 0,006 | 0,002 | 0,002 |
| Pb | 0,007 | 0,001 | 0,003 |
| Se | N.D. | ND | N.D. |
| Zn | 0,065 | 0,96 | 0,089 |
| Total Impurezas | 0,76% | 1,08% | 0,21% |

ND – Não detectado

Quanto ao sulfato ferroso comercial, é estabelecido pela empresa que o produz que, para padrões analíticos, o limite para impurezas é de 1%, ou seja, os cristais de sulfato ferroso devem ter uma pureza de, no mínimo, 99%. O resultado da análise acima ficou dentro desse parâmetro, apresentando somente 0,21%, sendo que os contaminantes encontrados com índices mais elevado foram o manganês e zinco. Isso quer dizer, que é possível comercializar cristais de sulfato ferroso com certo grau de contaminantes.

Quanto ao sulfato ferroso produzido pelo concentrado de pirita de Santa Catarina, além da grande quantidade de ferro, notam-se concentrações significativas de cálcio, potássio e alumínio com valores acima de 0,1%. Outros metais também são encontrados em valores mais baixos, mas ainda significativos, como: magnésio e zinco. 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.

O sulfato ferroso proveniente da jazida paranaense possui como principal contaminante o metal zinco, apresentando quase 1% desse elemento. Além deste, apresenta valores significativos, em ordem decrescente, de manganês, cálcio, arsênio, cobalto e alumínio. Da mesma

forma, esses elementos estão significativamente presentes no concentrado de pirita utilizado, conforme caracterização de Vigânico (2014).

Afim de comparar os minerais produzidos com a amostra comercial, percebe-se que aqueles produzidos a partir de um concentrado de pirita possuem uma concentração maior de contaminantes, para quase todos os elementos analisados, exceto manganês. Analisando a pureza das amostras, o sulfato ferroso comercial apresentou um índice de 99,79% de pureza, ou seja, 0,21% de contaminantes. O sulfato ferroso produzido com matéria prima de Santa Catarina contém cerca de 0,76% de impurezas, assim, 99,24% de pureza, acima do limite mínimo de pureza definido pelo comerciante. Já o produzido com material paranaense possui cerca de 1,08 de material indesejado, levando a minerais com 98,92% de pureza, abaixo do limite estipulado.

Em relação aos contaminantes encontrados, os mesmos são considerados indesejados, contudo, dependendo da concentração e do uso, podem não afetar ou simplesmente impedir o uso do produto final. Por exemplo, o arsênio é um elemento altamente tóxico, a presença deste no sulfato ferroso proveniente do Paraná pode impedir a sua utilização para uso farmacêutico, agropecuário ou como coagulante. Outros elementos também apresentam efeitos, tóxicos Di Bernardo (2009) cita alguns problemas de saúde relacionados a altas concentrações de contaminantes:

- Alumínio – doenças neurológicas, síndrome “diálise de demência”;
- Arsênio – altamente tóxico, dores musculares, vômito, diarreia, câimbra, lesões dermatológicas e câncer;
- Cádmio - osteoporose, redução fertilidade, ataque ao rim;
- Chumbo – distúrbios mentais, tremor muscular, dor abdominal, danos aos rins;
- Cobre – intoxicação, degeneração hepática;
- Manganês – letargia, tremores, distúrbios mentais;
- Sódio – hipertensão;
- Zinco – febres, náuseas, vômito, danos gástricos;

Todos esses elementos, em concentrações altas ou baixas, foram encontrados em pelo menos uma das amostras produzidas neste trabalho. Isso indica que além da viabilidade econômica, relacionada com a produção do sulfato ferroso, também deve-se analisar a viabilidade técnica do processo, gerando um produto que apresente uma qualidade apreciável para ser comercializada. Com o intuito de produzir coagulantes férricos, deve-se tomar cuidados para que metais tóxicos, como arsênio, não fique presente na água tratada.

Assim, visando comparar somente os cristais de sulfato ferroso produzidos nesse trabalho, pode-se concluir que o proveniente de Santa Catarina apresenta uma pureza maior, inclusive com índice de pureza dentro dos limites definidos como padrão comercial (> 99,0%), além de apresentar elementos menos nocivos à saúde humana. Quanto ao sulfato ferroso proveniente do concentrado de pirita paranaense, o mesmo apresentou índices de contaminantes superior ao permitido para padrão analítico, ainda que bem próximo do limite, mas apresentou contaminação de metais altamente tóxicos, como arsênio.

5.8. PRODUÇÃO DE COAGULANTE

Utilizando cristais sulfato ferroso produzido via matéria-prima do Paraná, foi estudada a importância do ácido sulfúrico na reação bem como a otimização no processo de oxidação de íons ferrosos para férricos.

➤ Importância do ácido sulfúrico

Conforme descrito, manteve-se constante a massa de sulfato ferroso (5 g), quantidade de água destilada (7,5 mL) e de peróxido de hidrogênio 150 V (3 mL), variando-se o volume de ácido sulfúrico P.A., os resultados estão ilustrados na Tabela 22:

Tabela 22. Conversão de Fe^{3+} para Fe^{2+} variando a adição de ácido sulfúrico.

| Ensaio | Ácido Sulfúrico (gotas) | Teor de Fe^{2+} (%) |
|--------|-------------------------|-----------------------|
| A1 | 0 | 3,52 |
| A2 | 5 | 0,06 |
| A3 | 10 | 0,10 |

Pode-se observar que a presença de ácido sulfúrico é essencial para o sucesso da reação. A amostra em que não houve adição de ácido sulfúrico apresentou grandes quantidades de íons ferrosos, cerca de 3,5% de Fe^{2+} no coagulante. Já as amostras em que houve adição de ácido sulfúrico indicam a quase totalidade da oxidação dos íons de ferro, visto que o teor de Fe^{2+} foi próximo a zero.

Em relação a melhor quantidade de ácido sulfúrico, 0,25 ou 0,5 mL, percebe-se que não existe muita diferença no rendimento da reação. Contudo, como o intuito desse estudo é utilizar a menor quantidade de insumos possível, foi estipulado que 0,25 mL, cerca de 5 gotas, de ácido sulfúrico é a melhor dosagem deste ácido na reação para 5 gramas de sulfato ferroso.

➤ Oxidação dos íons de ferro

O estudo de oxidação dos íons de ferro foi realizado variando as quantidades dos reagentes oxidantes (peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio). Manteve-se constante o volume de água destilada (7,5 mL), o volume de ácido sulfúrico (5 gotas) e a massa de sulfato ferroso (5 gramas). Os resultados deste estudo estão listados na Tabela 23.

Tabela 23. Conversão de ferro Fe^{2+} para Fe^{3+} variando o tipo e a concentração reagente oxidante.

| Ensaio | Peróxido de hidrogênio (mL) | Hipoclorito de Sódio (mL) | Fe^{2+} (%) | Fe^{3+} (%) | Fe_{total} (%) |
|--------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| P1 | 0,5 | - | 5,6 | 7,2 | 12,8 |
| P2 | 1,0 | - | 2,0 | 10,4 | 12,4 |
| P3 | 1,5 | - | 0,3 | 11,3 | 11,6 |
| P4 | 2,0 | - | 0,3 | 10,3 | 10,6 |
| P5 | 2,5 | - | 0,2 | 10,1 | 10,3 |
| P6 | 3,0 | - | 0,2 | 10,0 | 10,2 |
| P7 | 3,5 | - | 0,1 | 9,8 | 9,9 |
| P8 | 4,0 | - | 0,1 | 8,8 | 8,9 |
| H1 | - | 1,0 | 7,0 | 2,5 | 9,5 |
| H2 | - | 3,0 | 2,1 | 6,0 | 8,1 |
| H3 | - | 4,0 | 0,3 | 7,5 | 7,8 |
| H4 | - | 5,0 | 0,01 | 7,1 | 7,1 |
| PH1 | 0,5 | 0,5 | 2,8 | 7,5 | 10,3 |
| PH2 | 1,0 | 1,0 | 0,2 | 10,0 | 10,2 |
| PH3 | 1,0 | 2,0 | 0,01 | 9,9 | 10,00 |
| PH4 | 2,0 | 1,0 | 0,01 | 9,9 | 10,00 |

Quando adicionou-se o peróxido de hidrogênio, observou-se que quanto maior o volume utilizado, maior será a conversão de Fe^{+2} para Fe^{+3} . Contudo, menor será a concentração de ferro no produto final, pois está sendo adicionado uma parcela de água. A partir da utilização de 1,5 mL de peróxido de hidrogênio, a conversão de ferro é bastante satisfatória, resultando em uma solução com mais de 95% de Fe^{+3} em relação ao ferro total.

A concentração de ferro é maior quanto menor a quantidade de peróxido adicionado, variando de 12,79 a 8,82%. Coagulantes comerciais de sulfato férrico possuem cerca de 12%

de ferro em sua composição. Para esse estudo, somente com oxidação via peróxido de hidrogênio, considerando que a conversão do ensaio P3 foi bastante satisfatória, o resultado é um coagulante com 11,64% de ferro, bastante próximo dos valores comerciais. Portanto, caso seja utilizado este agente oxidante, a proporção otimizada para produção de coagulante é a do ensaio P3: 5 g de sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada, 5 gotas de ácido sulfúrico e 1,5 mL de peróxido de hidrogênio 200 Volumes.

Os resultados da oxidação dos íons ferrosos utilizando somente hipoclorito foram similares a oxidação via peróxido de hidrogênio. Quanto maior foi o volume de hipoclorito, menor o teor de Fe^{+2} e de ferro total. A conversão de Fe^{+2} para Fe^{+3} foi bastante satisfatória a partir da adição de 4,0 mL deste agente, produzindo um coagulante com menos de 5% do ferro total na forma ferrosa. Contudo, a concentração final de ferro foi bastante inferior ao esperado. Enquanto se esperava algo próximo a 12%, o ensaio com melhor conversão e menor quantidade de reagentes ficou com concentração de ferro próximo a 7,8%. Isso se deve a baixa concentração de hipoclorito, cerca de 13%, necessitando de uma quantidade maior de reagente, e consequentemente diminuindo a concentração final de ferro.

A reação que gera oxigênio singlete, utilizando tanto hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, se mostrou também bastante eficaz na conversão de ferro. Utilizando 1,0 mL de cada reagente (ensaio PH2), obteve-se um coagulante com concentração interessante, próxima a 10%, e conversão quase total de Fe^{+2} para Fe^{+3} .

O gráfico da figura 24 ilustra o teor total de ferro no coagulante para cada ensaio bem como o teor de íons ferrosos. O objetivo foi comparar os resultados obtidos entre as diferentes situações avaliadas.

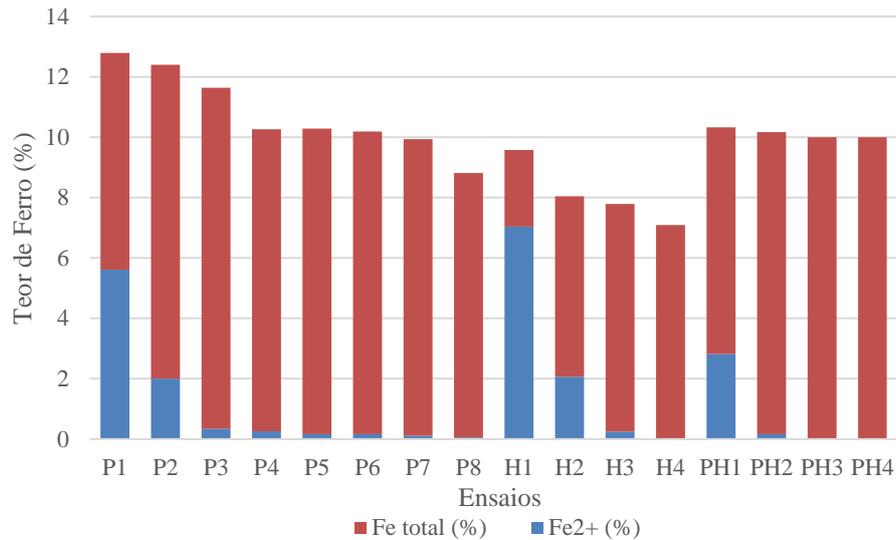


Figura 24. Proporção entre Fe^{2+} e Fe_{total} para cada condição aplicada na oxidação do ferro na produção do coagulante a partir do sulfato ferroso produzido a partir do concentrado de pirita do Paraná .

Como já comentado anteriormente, os ensaios P3 e PH2 foram os que obtiveram melhor resultado para cada tipo de reagente, considerando a conversão de ferro, o teor de ferro e a quantidade de reagente utilizado. Comparando os dois, o primeiro apresentou uma concentração de 11,64% de ferro e teor de Fe^{2+} de 97,1% em relação ao ferro total, enquanto o segundo teve como resultado um coagulante com 10,17% de teor de ferro, com 98,3% dos íons na forma Fe^{2+} . Ambos os resultados estão bastante próximos ao oferecido comercialmente.

A grande diferença está no aspecto final do coagulante e sua estabilidade. O coagulante produzido pelo método tradicional, utilizando somente peróxido de hidrogênio, se mostrou estável e com coloração bastante característica aos coagulantes férricos, conforme imagem mostrada na figura 25. Contudo, os coagulantes produzidos via oxigênio singlete apresentaram precipitação de materiais ao ficarem em repouso, provavelmente sais da reação entre peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio.

Por fim, ainda que a utilização de hipoclorito de sódio, sozinho ou em conjunto com peróxido de hidrogênio, tenha algumas vantagens, como ser um produto mais barato, gerar um coagulante híbrido e com cloro residual, sua eficácia, em ambos os casos, foi inferior ao método tradicional. Um agravante na oxidação via oxigênio singlete é a precipitação de certos elementos. Portanto, a partir do estudo de otimização, chegou-se ao seguinte resultado como a melhor proporção para produção deste coagulante:

- Sulfato Ferroso – 5 gramas;
- Água destilada – 7,5 mL;

- Ácido Sulfúrico – 5 gotas;
- Peróxido de Hidrogênio 200 volumes – 1,5 mL.



Figura 25. Coagulante produzido a partir de 5 g de sulfato ferroso, 7,5 ml de água destilada, 0,25 mL de ácido sulfúrico e 1,5 mL de H₂O₂.

5.9. ANÁLISE DO COAGULANTE

A partir da otimização no processo de produção do coagulante férrico, foram produzidas amostras para analisar o grau de pureza do mesmo, para ambas as matérias primas. A Tabela 24 apresenta a quantificação de alguns metais presentes no coagulante, comparando-o com um coagulante padrão comercial a base de sulfato férrico (retirado do estudo de Menezes, 2009).

Tabela 24. Comparação entre os coagulantes produzidos neste trabalho com um coagulante comercial.

| Parâmetros | Coagulante Produzido Santa Catarina | Coagulante Produzido Paraná | Coagulante Comercial |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Fe (g/L) | 112,7 | 116,4 | 115,0 |
| Al (mg/L) | 233,7 | 59,8 | 4419,0 |
| As (µg/L) | <0,01 | 31,8 | < 1,50 |
| Ca (mg/L) | 388,2 | 381,9 | 56,70 |
| Cd (mg/L) | <0,004 | 24,3 | < 0,005 |
| Co (mg/L) | 12,3 | 24,8 | - |
| Cr (mg/L) | <0,009 | <0,009 | 305,00 |
| Cu (mg/L) | 11,1 | 3,15 | 11,50 |
| Mg (mg/L) | 158,6 | 471,6 | 160 |
| Mn (mg/L) | 24,7 | 709,5 | 1585 |
| Ni (mg/L) | 24,1 | 30,9 | - |
| Pb (mg/L) | 5,95 | 6,15 | 15,20 |
| Zn (mg/L) | 179,4 | 5135,0 | 22,40 |

Analisando inicialmente o teor de ferro em cada coagulante produzido neste trabalho, percebe-se que ambos obtiveram um valor parecido, entre 11 e 12 %, chegando próximo aos valores mínimos encontrados na literatura (a partir de 11,5 % m/m) (Di Bernardo, 2009). Também se ressalta que se obteve um coagulante com concentração bastante próxima ou superior a uma amostra comercial.

Quanto a presença de contaminantes nesses produtos, de modo geral, houve um resultado bastante similar a análise dos cristais de sulfato ferroso. Para o coagulante com cristais obtidos do rejeito de carvão de Santa Catarina, obteve-se teores mais elevados de alumínio, cálcio, magnésio e zinco. Com a exceção do cromo, cádmio e arsênio, todos outros elementos analisados foram detectados, mesmo que em concentrações poucos significativas.

Quanto ao outro coagulante, produzido a partir do concentrado de pirita do Paraná, a análise resultou em elevados teores de zinco, manganês, magnésio e cálcio. Outros elementos também merecem destaque como, por exemplo, o arsênio, pela sua toxicidade. Neste coagulante, somente não foi encontrado cromo. Esse resultado também se assemelha a análise elementar dos cristais de sulfato ferroso, apresentando maior concentração dos metais que já apareceram em maior quantidade anteriormente.

Comparando ambos os coagulantes, entre si e com a amostra comercial, que os resultados são bastante variados. Por exemplo, para o alumínio, o coagulante comercial apresentou resultado muito superior aos coagulantes produzidos, de 1 a 2 ordens de grandeza de diferença. Já o arsênio só foi encontrado na amostra do Paraná, devido à presença deste elemento no concentrado de pirita, enquanto cromo só apareceu na amostra comercial. O zinco, na amostra do Paraná, foi muito superior as demais amostras, chegando a 5 g/L deste contaminante.

Por ser um coagulante a base de sulfato, é interessante ressaltar que o alumínio, em sua forma Al^{3+} , também é considerado como um coagulante. A contaminação deste metal pode ser vantajosa, pois geraria um coagulante híbrido, a base de sulfato férrico e de alumínio.

De maneira geral, todos os coagulantes apresentaram certo grau de contaminação, inclusive o comercial, apontando a possibilidade de comercialização dos coagulantes produzidos. O coagulante proveniente da matéria catarinense apresentou o melhor resultado, com pureza similar ou até maior do coagulante comercial. Para o coagulante paranaense, além do alto valor de zinco, a presença de arsênio é bastante prejudicial, pois não se deseja contaminar a água com este elemento, necessitando de uma avaliação da presença deste na água tratada.

5.10. AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO COAGULANTE

A partir dos coagulantes férricos produzidos foi realizado um estudo da melhor dosagem para tratamento de água do corpo hídrico Guaíba. Foram utilizados de 0,25 a 2,0 mL de coagulante por litro de água bruta, variando 0,25 mL em cada amostra, totalizando assim 8 ensaios. Em termos da dosagem de ferro por litro de água, a concentração variou entre 30 a 240 mg de ferro por litro, com acréscimos de 30 mg em 30 mg. A figura 26 traz imagens do ensaio conduzido para definir a melhor dosagem. A qualidade da coagulação foi avaliada visualmente.

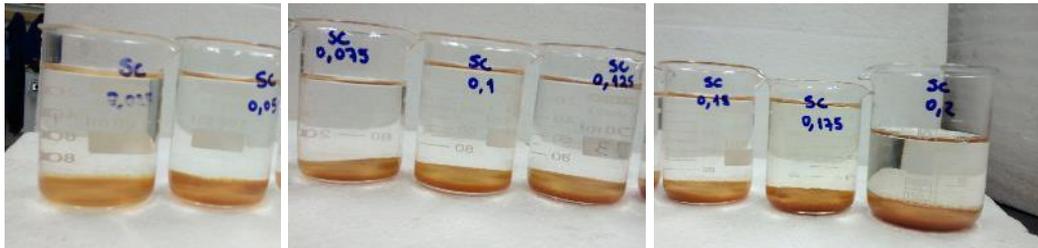


Figura 26. Tratamento de água do corpo hídrico Guaíba variando a dosagem de coagulante.

O melhor resultado visual para ambos coagulantes foi de 1 mL por litro de água (dosagem de 120 mg de Fe por litro), conforme figura 27.

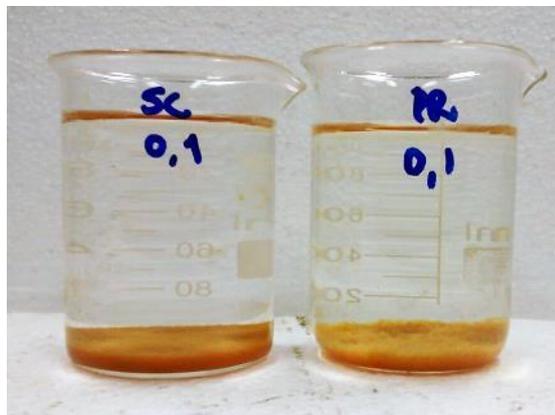


Figura 27. Melhor dosagem escolhida para os coagulantes produzidos – 120 mg de ferro por litro.

As Tabelas 25, 26, 27 e 28 apresentam os resultados da análise da água bruta do corpo hídrico Guaíba e das águas tratadas, considerando os padrões de potabilidade estabelecidos pelo Ministério da Saúde, Portaria nº 2.914.

Tabela 25. Análise das águas bruta e tratadas do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões organolépticos da Portaria MS nº 2914.

| Parâmetro | Portaria MS nº 2914 | Água Bruta | Água Tratada Coagulante Santa Catarina | Água Tratada Coagulante Paraná |
|--|---------------------|----------------|--|--------------------------------|
| pH | 6,0 a 9,5 | 6,8 | 7,41 | 7,10 |
| Gosto e odor | - | Característico | Não objetável | Não objetável |
| Cor Aparente (Hazen) | 15 | 50 | 5 | 5 |
| Turbidez (NTU) | 5 | 13,78 | < 1,0 | < 1,0 |
| Dureza total (mg/L) | 500 | 21 | 20 | 25 |
| Sólidos totais dissolvidos (mg/L) | 1000 | 116 | 386 | 405 |
| Temperatura (°C) | - | 24,5 | 28,9 | 28,8 |
| Cloreto (mg/L) | 250 | 5,20 | 5,98 | 7,02 |
| Sulfato (mg/L) | 250 | 3,77 | 227 | 242 |
| Amônia (mg/L) | 1,5 | 0,339 | 0,357 | 0,378 |
| Sulfeto de Hidrogênio (mg/L) | 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Subs. Tensoativas reag- gem azul de metileno (mg/L) | 0,5 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |

Em relação aos padrões organolépticos da água, ambos coagulantes foram efetivos no tratamento, resultando em todos os parâmetros dentro do limite estabelecido

Tabela 26. Análise das águas bruta e tratadas do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões de metais da Portaria MS nº 2914.

| Parâmetro | Portaria MS nº 2914 | Água Bruta | Água Tratada Coagulante Santa Catarina | Água Tratada Coagulante Paraná |
|------------------|---------------------|------------|--|--------------------------------|
| Alumínio (mg/L) | 0,2 | 2,01 | < 0,05 | < 0,05 |
| Antimônio (mg/L) | 0,005 | < 0,006 | < 0,006 | < 0,006 |
| Arsênio (mg/L) | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Bário (mg/L) | 0,7 | 0,23 | < 0,01 | < 0,01 |
| Cádmio (mg/L) | 0,005 | < 0,004 | < 0,004 | < 0,004 |
| Chumbo (mg/L) | 0,01 | < 0,006 | < 0,006 | < 0,006 |
| Cobre (mg/L) | 2 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| Cromo (mg/L) | 0,05 | < 0,009 | < 0,009 | < 0,009 |
| Ferro (mg/L) | 0,3 | 1,17 | < 0,06 | < 0,06 |
| Manganês (mg/L) | 0,1 | < 0,01 | < 0,01 | 0,065 |
| Mercúrio (µg/L) | 1 | < 1,0 | < 1,0 | < 1,0 |
| Níquel (mg/L) | 0,07 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Selênio (mg/L) | 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Sódio (mg/L) | 200 | 6,89 | 9,71 | 11,4 |
| Urânio (mg/L) | 0,03 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Zinco (mg/L) | 5 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |

Quanto aos parâmetros inorgânicos, o resultado mostrou que ambas as amostras podem ser consideradas como potáveis. A presença de metais na água tratada foi ínfima, exceto pelo manganês quando aplicou-se o coagulante produzido com matéria prima do Paraná e o sódio quando foram aplicados os coagulantes produzido a partir da matéria prima de Santa Catarina e do Paraná. Todos os outros elementos não foram detectados pela análise.

Tabela 27. Análise das águas bruta e tratadas do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões para alguns componentes orgânicos da Portaria MS nº 2914.

| Parâmetro | Portaria MS nº 2914 | Água Bruta | Água Tratada Coagulante Santa Catarina | Água Tratada Coagulante Paraná |
|---------------------------|---------------------|------------|--|--------------------------------|
| Monoclorobenzeno (µg/L) | 120 | < 3 | < 3 | < 3 |
| Xileno total (µg/L) | 300 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| Benzeno (µg/L) | 5 | < 2 | < 2 | < 2 |
| 1,2 Diclorobenzeno (µg/L) | 10 | < 5 | < 5 | < 5 |
| 1,4 Diclorobenzeno (µg/L) | 30 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Etilbenzeno (µg/L) | 200 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 |
| Tolueno (µg/L) | 170 | < 5 | < 5 | < 5 |

Em relação aos elementos orgânicos presentes na Portaria nº 2914, a água tratada com ambos os reagentes estão dentro dos limites.

Tabela 28. Análise das águas bruta e tratadas do corpo hídrico Guaíba com coagulantes produzidos a partir de concentrados de pirita e os padrões microbiológicos da Portaria MS nº 2914.

| Parâmetro | Portaria MS nº 2914 | Água Bruta | Água Tratada Coagulante Santa Catarina | Água Tratada Coagulante Paraná |
|---|---------------------|------------|--|--------------------------------|
| Contagem de Bactérias Heterotróficas (UFC/mL) | 500 | 9.000 | 780 | Zero |
| Coliformes Totais | Ausência | 240.000 | Ausência | Ausência |
| Escherichia coli | Ausência | 49.000 | Ausência | Ausência |

Quanto aos padrões microbiológicos, a amostra tratada com coagulante do Paraná se mostrou potável, enquanto a amostra tratada com coagulante de Santa Catarina apresentou contagem de bactérias heterotróficas levemente acima do limite. Contudo, o coagulante reduziu 93% das bactérias na água bruta do Guaíba, também se ressalta que os coagulantes não têm função sanitizante e não foi adicionado cloro no tratamento.

Portanto, pode-se concluir que ambos os coagulantes foram bastante eficazes no tratamento de água para abastecimento público. A única ressalva que deve ser feita é em relação a

necessidade de um elemento sanitizante, como o cloro, que já é comumente usado em estações de tratamento de água.

5.11. CONSIDERAÇÕES QUANTO A VIABILIDADE ECONÔMICA

Até então, discutiu-se acerca da viabilidade técnica deste processo para dois concentrados de pirita distintos. Pode-se dizer que ambos produziram um coagulante de altíssima qualidade, sem grandes restrições ao produto final. Portanto, é necessário fazer um estudo de viabilidade econômica a fim de verificar se é vantajoso produzir este coagulante férrico a partir de concentrados de pirita. Ainda que essa seja uma etapa decisiva na implantação de um novo processo, neste trabalho é realizada uma abordagem inicial quanto a viabilidade econômica, pois diversos fatores ainda podem reduzir custos.

Esse estudo econômico pode ser dividido em duas partes: precipitação dos cristais de sulfato ferroso e a produção do coagulante férrico. Essa divisão se torna interessante pela variedade de usos para o sulfato ferroso, podendo ser usado na sua forma heptahidratada, para processos oxidativos avançados, ou em sua forma oxidada e líquida, no caso o coagulante férrico.

➤ Cristais de sulfato ferroso

A produção dos cristais de sulfato ferroso é a que necessita de um maior investimento inicial. Neste processo é necessária uma estrutura física (unidade piloto) composta por no mínimo uma unidade piloto, contendo: dois reservatórios maiores, um reservatório menor como elemento de segurança, além de uma moto bomba resistente à acidez e material de PVC (tubos, conectores e registro). Também é necessária uma estrutura metálica a fim de promover a circulação por gravidade.

Atualmente, acredita-se que para montar a unidade piloto nos moldes deste estudo custaria cerca de R\$ 1.000,00, (incluindo gasto energético e água de abastecimento) sem contar mão-de-obra. Contudo, ressalta-se que a unidade piloto pode ser “reutilizada”, isto é, após um ciclo da produção do lixiviado a mesma pode ser usada novamente, inclusive com a mesma matéria prima. O estudo de Vigânico (2014) demonstrou teoricamente que esse concentrado de pirita pode produzir um lixiviado férrico/ferroso durante cerca de 17 ciclos de lixiviação. Assim, para fins deste estudo, serão considerados como base 5 ciclos de lixiviação (cerca de 1 ano) utilizando esse material sem necessidade de manutenção, ou seja, o valor da implementação da unidade piloto será dividido por 5 partes (R\$ 170,00 por ciclo).

Além da planta, outro insumo necessário e essencial é o etanol P.A.. O preço atual para revenda está em R\$ 10,04 por litro, em embalagens de 50 litros. Para fins comparativos, o preço do sulfato ferroso comercial grau técnico gira em torno de 11,12 por kg, em sacos de 25 kg.

A seguir será detalhado o estudo do cálculo para produção de 1 kg para ambas as matérias primas, durante um ciclo de lixiviação. Vale ressaltar que cada ciclo gera cerca de 60 litros de lixiviado ferroso, liquor que será submetido ao etanol para a precipitação do sulfato ferroso na forma de melanterita. Também, será considerado que:

- I. Santa Catarina – cada 50 mL do lixiviado misturado com 50 mL de etanol produziu 7,4 gramas de sulfato ferroso;
- II. Paraná – cada 60 mL de lixiviado misturado com 40 mL de etanol produziu 17,5 gramas do mineral;

Assim, extrapolando esses valores para 60 litros de lixiviado, chega-se a seguinte situação:

Tabela 29. Custo estimado para a produção de sulfato ferroso.

| Gasto | Santa Catarina | | Paraná | |
|------------------------------------|----------------|-------------|-----------|-------------|
| | Usado | Preço (R\$) | Usado | Preço (R\$) |
| Unidade piloto | 1/5 | 200,00 | 1/5 | 200,00 |
| Etanol | 50 litros | 502,00 | 40 litros | 401,60 |
| Custo Total por ciclo (R\$) | 702,00 | | 601,60 | |
| Produção por ciclo (kg) | 8,88 | | 17,50 | |
| Preço por kg | 79,05 | | 34,37 | |

Analisando esses resultados, percebe-se que a grande diferença entre o processo dos dois concentrados. O concentrado de pirita do Paraná produziu mais que o dobro do mineral em um ciclo, conseqüentemente, além de usar menor quantidade de etanol, seu preço foi muito mais barato. Contudo ainda esse preço está longe do sulfato ferroso comercial (sem padrão analítico).

O custo do sulfato ferroso padrão analítico, por quilograma, pode chegar a cerca de R\$ 70,00, próximo ao valor do processo via Santa Catarina. Nota-se aqui que os cristais produzidos pelo concentrado de pirita catarinense obtiveram uma pureza similar ao padrão analítico comercial, ou seja, apresentou menor teor de impurezas que o máximo aceito.

Somado a isso, existe a possibilidade de reutilizar o etanol, estudos de Vigânico (2014) mostraram que é viável utilizá-lo mais de uma vez bem como recuperá-lo via destilação fracionada, eliminando os contaminantes. Outros estudos, Lopes (2017), mostram a viabilidade de utilizar etanol combustível como matéria prima, indicando uma menor precipitação de cristais de sulfato ferroso, porém a um custo bastante inferior (cerca de R\$ 3,15 por litro).

Assim, embora os números iniciais possam parecer desfavoráveis, ainda existem possibilidades para reduzir os custos gerais do processo. Também, pode-se elevar a qualidade do sulfato ferroso, comercializando-o como padrão analítico, conforme análise anterior. Portanto, esse processo ainda pode vir a apresentar, economicamente, números favoráveis.

➤ Produção de coagulante férrico

Diferentemente do processo anterior, este não dependerá da matéria prima envolvida, desde que tenha a quantidade necessária de sulfato ferroso. Conforme descrito no estudo de otimização do processo, é necessário utilizar a seguinte proporção: 5 gramas de sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada, 1,5 mL de peróxido de hidrogênio 200 volumes e cerca de 5 gotas de ácido sulfúrico P.A. (cerca de 0,25 mL).

Comercialmente, o peróxido de hidrogênio 200 V é vendido por cerca de R\$ 13,05 por litro, em bombonas de 30 litros. O preço do ácido sulfúrico P.A. é R\$ 17,80 por litro, em bombonas de 5 litros. Um litro de água destilada, com certificado, está em torno de R\$ 5,00. Caso seja vendido a granel, o coagulante a base de sulfato férrico tem um preço de R\$ 2,40 por litro do produto.

Assim, a Tabela 30 auxilia no estudo monetário do processo de produção de coagulante férrico a partir dos cristais de sulfato ferroso:

Tabela 30. Custo estimado para a produção de coagulante.

| Produto | Preço por litro (R\$) | Utilizado para 1 l de coagulante (mL) | Valor gasto (R\$) |
|---|------------------------------|--|--------------------------|
| Peróxido de Hidrogênio 200 Volumes | 13,05 | 166,6 | 2,18 |
| Ácido sulfúrico | 17,80 | 28 | 0,50 |
| Água destilada | 5,00 | 805,4 | 4,02 |

Analisando a Tabela, o coagulante produzido, sem contar o gasto com os cristais de sulfato férrico, ficaria em torno de R\$ 6,70 por litro, bem acima do valor comercial. Contudo,

esse valor pode ser considerado ilusório visto que a água destilada pode ser produzida no próprio local, diluindo os custos. Ainda pode-se substituir a água destilada por água de abastecimento ou de água de chuva bem como utilizar ácido sulfúrico grau técnico, cerca de 5 vezes mais barato que o padrão analítico.

Portanto, ainda que sejam necessários alguns estudos quanto a pureza do coagulante com a troca desses reagentes, pode-se chegar a um custo aproximado para produção deste coagulante por cerca de R\$ 2,30 por litro, bem próximo ao comercial.

De maneira geral, ao analisar todo o processo, da maneira como foi feito nesse estudo, não apresenta uma viabilidade econômica favorável, principalmente na produção de cristais de sulfato ferroso. Contudo, conforme já descrito, é possível ainda reduzir bastante esse valor: substituindo as matérias primas de maior valor (etanol P.A., água destilada e ácido sulfúrico P.A.), reutilização de certos materiais (como etanol). Além disso, pode-se considerar nesse estudo econômico os gastos atuais com a disposição deste concentrado de pirita bem como os gastos com tratamento da drenagem ácida de minas gerada.

6. CONCLUSÕES

- A partir de uma unidade piloto foi possível produzir, em meio aeróbico, utilizando recirculação de água de abastecimento em um leito empacotado de concentrado de pirita, um lixiviado ácido com concentrações altas de ferro e sulfato. Também foi verificada a presença de diversos contaminantes, como alumínio, zinco e arsênio;
- O lixiviado férrico apresentou uma concentração de 40,25 g/L de ferro para o concentrado de pirita de Forquilha – SC e 56,2 g/L para o de Figueira – Paraná. Para o lixiviado proveniente de Santa Catarina, o ferro total estava dividido entre sua forma férrica e ferrosa, já no do Paraná, era majoritariamente ferroso (acima de 70%);
- A redução do lixiviado férrico para ferroso é possível através de uma etapa em meio anaeróbico. Essa se mostrou bastante eficaz, resultando em uma conversão acima de 97,5% de Fe^{+3} para ambas as amostras;
- No processo de conversão de ferro férrico para ferroso, verificou-se que houve um aumento na concentração de ferro e outros metais, como arsênio. Contudo, também houve uma redução de outros elementos, variando de acordo com cada concentrado de pirita. Também foi observada uma redução substancial de sulfatos;
- A precipitação de sulfato ferroso é possível através da adição de etanol no lixiviado ferroso. A proporção de maior precipitação de sulfato ferroso para o lixiviado catarinense foi de 50:50 lixiviado:etanol, enquanto para o lixiviado paranaense foi de 60:40;
- O rendimento de recuperação de ferro via cristalização de sulfato ferroso foi de 62,1% para a amostra de Santa Catarina e de 75,8 % para a do Paraná. O primeiro produziu 7,4 g de cristais a cada 100 mL da mistura, enquanto a segunda 17,5 g por cada 100 mL de mistura;
- Os cristais de sulfato ferroso produzidos a partir da pirita catarinense apresentaram características semelhantes a um padrão analítico (menos de 1% de impurezas), embora contenha, de maneira geral, um teor um pouco superior de impurezas. Os cristais produzidos a partir da pirita paranaense apresentaram um índice levemente superior ao padrão estabelecido comercialmente (1,08%), além de apresentar alguns metais bastante perigosos a saúde, como arsênio;

- O processo de produção de coagulante férrico a partir de cristais de sulfato ferroso foi otimizado. Estabeleceu-se como ideal a seguinte proporção de reagentes: 5 g de sulfato ferroso, 7,5 mL de água destilada, 1,5 mL de peróxido de hidrogênio e 0,25 mL de ácido sulfúrico. Essa proporção proporcionou um coagulante com quase 12% de ferro, sendo que 97% deste ferro na forma férrica. Produziram-se lotes deste coagulante utilizando ambos os concentrados de pirita;
- Os coagulantes foram caracterizados, a fim de verificar seus contaminantes, e comparados com um padrão comercial. De maneira geral, ambos os coagulantes produzidos neste trabalho possuem pureza similar ao padrão comercial, apresentando alguns contaminantes em concentração superior e outros em quantidade menor;
- Ao serem utilizados para tratamento de água, ambos os coagulantes apresentaram excelentes resultados, dentro dos padrões de potabilidade. A única exceção foi para alguns parâmetros microbiológicos, nos quais o coagulante produzido a partir do concentrado de pirita de Santa Catarina não atingiu os valores desejados. Entretanto salienta-se que os coagulantes não têm como função principal a desinfecção da água, sendo adicionado cloro posteriormente;
- Em relação a utilização de concentrados de pirita distintos, ambos se mostraram viáveis tecnicamente para esse processo. Diversas diferenças foram percebidas ao longo do processo, entre as principais cita-se: (a) quantidade de sulfato ferroso precipitado, que é superior no concentrado do Paraná; (b) e qualidade dos cristais de sulfato ferros e do coagulante, principalmente no que tange os contaminantes perigosos, como o arsênio, que foi percebido nos produtos de origem paranaense;
- Em relação a análise econômica do processo, ainda que não se considerou diversos fatores, esse processo ainda não é viável. Entretanto existem diversas possibilidades que possam reduzir os custos de produção, como por exemplo: utilizar água de abastecimento em vez de água destilada, substituir reagentes de padrão analítico por outros de menor pureza, reaproveitamento/destilação do etanol residual ou substituição por etanol combustível;
- Ainda que não viável economicamente, esse processo pode ser considerado uma nova rota para produção de coagulantes, utilizando, como matéria-prima, um resíduo altamente danoso ao meio ambiente.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a forma mineral associada dos contaminantes presentes no concentrado de pirita, verificando a viabilidade de removê-los anteriormente ao processo de lixiviação;
- Estudo de redução de custos do processo, principalmente em relação a precipitação dos cristais de sulfato ferroso e a produção de coagulante;
- Aplicação do coagulante produzido em efluentes industriais de maior complexidade;
- Realizar estudo de balanço de massa de todos os elementos durante o processo na unidade piloto;
- Realizar o estudo de otimização dos processos de geração de lixiviado férrico e conversão para lixiviado ferroso;
- Estudo da recuperação do álcool após precipitação de cristais de sulfato ferroso;
- Analisar as variáveis microbiológicas do processo, visando acelerá-lo;
- Verificar a viabilidade de produzir cristais de sulfato ferroso monohidratado, de maior valor comercial;

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.

AMARAL FILHO, Juarez Ramos do. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. 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.

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.

ANJOS, Patricia Schacker dos. **Aplicação de sulfato de alumínio e taninos vegetais na coagulação-floculação de efluentes de curtume**. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2016.

ALVAREZ, M.T., CRESPO, C., MATTIASON, B.. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. **Chemosphere** **66**, 2007.

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.

BAI, He et al. Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. **Bioresource technology**, v. 128, p. 818-822, 2013.

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 Poedeiras 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, 2017. p. 36-40.

BORBA, Roberto Ferrari. **Carvão Mineral**. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Balanco 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.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. IPEF, 1978.

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.

CAVALCANTI, José Eduardo. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2 ed. São Paulo: Engenho, 2016.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM/MCT (Santa Catarina). Siescsc. **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. **Biolixiviação 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/2016**. Brasília: DIPLAM, 2016.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **INFORME MINERAL: 2º/2016**. Brasília: DIPLAM, 2017.

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. **Balanco Energético Nacional: Relatório Síntese – ano base 2016**. Rio de Janeiro: EPE, 2017.

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.

FLUES, Marlene et al . Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e as no solo de Figueira, PR - Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 25-30, 2008 .

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 Batedada**. 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.

GUSMÃO, André Luis da Silva. **Uso de taninos no tratamento de água para abastecimento**. 2014. 38 f. Trabalho de conclusão de Curso - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2015.

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, 2017.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA (França). **Coal Information**. Paris: OECD/IEA, 2017.

JIMÉNEZ-RODRÍGUEZ, A. M. et al. Heavy metals removal from acid mine drainage water using biogenic hydrogen sulphide and effluent from anaerobic treatment: Effect of pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1, p. 759-765, 2009.

KALKREUTH, W. et al. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, n. 3, p. 213-236, 2010.

KALKREUTH, W; LOURENZI, P.; OSÓRIO, E. Distribuição, reservas e caracterização dos depósitos de carvão no Brasil – aplicações para a contribuição na matriz energética, meio ambiente, sustentabilidade e recursos humanos. In: (Org). *Recursos minerais no Brasil: problemas e desafios*. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. pg 351 - 361

KOENIG, Rich; KUHN, 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.

LOPES, Fabrício Abella. **Produção hidrometalúrgica de óxidos magnéticos a partir de concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração de carvão**. 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, 2017.

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.

RUBIO, Jorge. Processo para tratamento de efluente da mineração. In: CETEM. *Tratamento de minérios*. 4 eds. Rio de Janeiro: 2004.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 10, p. 2051-2058, 2010.

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.

SILVA, Rodrigo de Almeida. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva**. 2010. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

SILVA, L. F. O. et al. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 31, n. 4, p. 475-485, 2009.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA – SIECESC. **Carvão Mineral - Dados Estatísticos - Ano 2015**. 2016. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/dados_estatisticos>. Acesso em: 27 jun. 2017.

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

THIESEN, R. F. T.. **Implantação e operação de planta piloto para a produção do coagulante sulfato férrico a partir da pirita presente em rejeito de carvão**. Feira de Iniciação à Inovação e ao Desenvolvimento Tecnológico – UFRGS. 2012.

VALKOVIC, Vlado. **Trace elements in coal**. Volume 2. Boca Raton: CRC Press, 1983.

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.

VILLETTI, Pedro Ivo. **Produção de coagulante férrico de alta pureza produzido a partir da lixiviação de um concentrado de pirita da mineração de carvão – via cristalização/solubilização de sulfato ferroso.** 2015. 49 f. Trabalho de conclusão de Curso - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2015.

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 Engineering Aspects, v. 294, p. 280-286, 2007.

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

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

ZHAN, Xin-Min; ZHAO, Xuan. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. **Water Research**, v. 37, n. 16, p. 3905-3912, 2003.