

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM)

Tese de Doutorado

PRODUÇÃO DE COAGULANTES FÉRRICOS
NA MINERAÇÃO DE CARVÃO

Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Scheneider

Porto Alegre, 2009.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS (PPGEM)

PRODUÇÃO DE COAGULANTES FÉRRICOS
NA MINERAÇÃO DE CARVÃO

JEAN CARLO SALOMÉ DOS SANTOS MENEZES

Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Dr.^a. Gelsa Edith Navarro Hidalgo
Prof. Dr. Paulo Sérgio Moreira Soares
Prof. Dr.^a. Andréa Moura Bernardes

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor em
Engenharia – Área de Concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

Porto Alegre, RS.

2009

Este trabalho de Conclusão foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de doutor em ENGENHARIA e aprovado em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Programa em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Orientador
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA:

Dr^a. Gelsa Edith Navarro Hidalgo
LAPROM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Sérgio Moreira Soares
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

Prof. Dr^a. Andréa Moura Bernardes
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as coisas boas que ele nos proporciona.

A Patrícia pelo amor e paciência.

À Carbonífera Criciúma pela colaboração durante a realização de nossas pesquisas.

Ao Professor Carlos Hoffmann Sampaio pela disponibilização da estrutura do LAPROM para a realização deste trabalho.

A amigo Carlos Henrique Schneider pelo apoio e por suas valorosas colaborações para a realização desta pesquisa.

Ao amigo e Professor Ivo André Schneider pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os colegas do LEAMET que de alguma forma colaboraram durante a realização desta tese.

Ao CNPq por proporcionar a minha bolsa de doutorado.

A Rede Carvão pelo suporte financeiro e material para a realização deste trabalho.

E ao LULA que acabou com o congelamento das bolsas de Pós-Graduação no país e multiplicou o número de bolsas disponíveis!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE QUADROS E TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO	4
2.1. Carvão Mineral	4
2.1.1. Características e Usos do Carvão Mineral	4
2.1.2. A Mineração de Carvão no Brasil	6
2.1.3. Impacto Ambiental dos Rejeitos na Mineração de Carvão no Brasil	9
2.2. Drenagem Ácida de Minas (DAM)	14
2.2.1. Ocorrência de DAM na Mineração de Carvão	15
2.2.2. Oxidação da Pirita e a Formação da Drenagem DAM	17
2.2.3. Tratamento da DAM	16
2.2.4. O Lodo Gerado no Tratamento Ativo da DAM	23
2.3. Agentes Coagulantes	24
2.3.1. Sistemas coloidais	24
2.3.2. Modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE)	25
2.3.3. Teoria DLVO – Balanceamento de Forças	27
2.3.4. Tratamento de efluentes por coagulação/floculação e separação sólido/líquido	29
2.3.5. Aplicações dos Agentes Coagulantes	33
2.3.6. Processos de Fabricação de Coagulantes	36
2.3.7. Drenagem Ácida de Minas Como Fonte de Agentes Coagulantes	37
3. EXPERIMENTAL	39
3.1. Materiais	39
3.1.1. Amostra de DAM	39
3.1.2. Amostra de Rejeito de Carvão	39
3.1.3. Amostra de Concentrado de Pirita	39
3.1.4. Amostras de Água e Esgoto	40
3.1.5. Água, Reagentes Analíticos e Reagentes Comerciais	40
3.1.6. Equipamentos	41

3.2. Métodos	42
3.2.1. Produção de Sulfato Férrico por Precipitação Seletiva da DAM	42
3.2.2. Produção de Coagulante a Partir de Rejeito de Carvão e Concentrado de Pirita	44
3.2.3. Aplicações do Coagulante no Tratamento de Água e Esgoto	47
3.2.4. Caracterização do Rejeito de Carvão e do Concentrado de Pirita	48
3.2.5. Análises Químicas em Amostra de Água e Esgoto	50
3.2.6. Critérios para o Balanço de Massa e Recuperação dos Produtos	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. Produção do Coagulante Férrico por Precipitação Seletiva da DAM - SF- PS _{DAM}	53
4.1.1. Caracterização da DAM	53
4.1.2. Produção e Caracterização do Coagulante	54
4.1.3. Tratamento de Água de Abastecimento com o SF-PS _{DAM}	57
4.2. Produção do Coagulante Férrico a Partir de um Rejeito de Carvão – SF-RC	59
4.2.1. Caracterização preliminar do Rejeito de Carvão – SF-RC	59
4.2.2. Lixiviação do Rejeito de Carvão	62
4.2.3. Evaporação dos Extratos da Lixiviação	68
4.2.4. Tratamento de Água de Abastecimento Público	70
4.2.5. Tratamento de Esgoto de uma Instituição de Ensino Superior com o SF-RC	73
4.2.6. Características do Rejeito de Carvão Antes e Após o Processo de Produção do Coagulante	74
4.3. Produção do Coagulante a Partir do Concentrado Piritoso da Camada Cambuí	76
4.3.1. Caracterização Preliminar do Concentrado de Pirita - CP	76
4.3.2. Lixiviação do Concentrado de Pirita	79
4.3.3. Evaporação dos Extratos da Lixiviação da Camada Cambuí	85
4.3.4. Tratamento de Água de Abastecimento Público com o SF-CP	87
4.3.5. Tratamento de Esgoto de uma Instituição de Ensino Superior com o SF-CP	90
4.3.6. Características do Concentrado de Pirita Antes e Após o Processo de Produção do Coagulante	91
4.4. Considerações Sobre a Produção Industrial de Coagulantes Como Apresentada no Presente Estudo	92
5. CONCLUSÕES	96
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
7. REFERÊNCIAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Evolução da produção brasileira de carvão mineral (ROM) no período de 1925 a 2007	7
Figura 2	Localização geográfica das jazidas de carvão no sul do Brasil	8
Figura 3	Produção brasileira acumulada de carvão (ROM) no período de 1925 a 2007	9
Figura 4	Produção brasileira acumulada de rejeitos de carvão no período de 1925 a 2007	10
Figura 5	Imagem de um depósito de rejeitos de carvão em operação na região Carbonífera de Santa Catarina	11
Figura 6	Imagem de rejeitos de carvão dispostos na região carbonífera de Santa Catarina	12
Figura 7	Nódulos de pirita presentes em rejeitos de carvão	16
Figura 8	Contaminação das águas em torno de área minerada	16
Figura 9	Diagrama esquemático de um sistema ativo de tratamento da DAM	19
Figura 10	Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica	20
Figura 11	A e B Sedimentador de Lamelas Utilizado no Tratamento da DAM em Empresa de Mineração de Carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina, C e D Lodo Férrico Resultante da Neutralização da DAM	21
Figura 12	Partículas coloidais suspensas em meio aquoso (Ravina, 1993). (a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão. (b) Partículas “sem carga”, livres para colidir e se agregarem	25
Figura 13	Modelo da dupla camada elétrica	27
Figura 14	Barreira de energia para a interação entre partículas coloidais	28
Figura 15	A) Sulfato de alumínio comercial líquido, B) sulfato férrico comercial e C) esquema de uma estações de tratamento de água	35
Figura 16	Esquema geral da produção do coagulante sulfato férrico a partir da precipitação seletiva do ferro presente drenagem ácida de minas	43
Figura 17	Reator de Lixiviação com Recirculação do Material Lixiviado	44
Figura 18	Esquema geral da produção do coagulante sulfato férrico a partir de rejeito de carvão ou concentrado de pirita	46
Figura 19	Fotografia do lodo e do coagulante produzido por precipitação seletiva do ferro presente na DAM	55
Figura 20	Difração de Raios-x da amostra de rejeito de carvão da Camada Barro Branco	60
Figura 21	pH da solução aquosa ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC	63
Figura 22	Eh da solução aquosa ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC	63
Figura 23	Fe ⁺² e Fe ⁺³ extraídos ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC	63
Figura 24	Fotografia do rejeito de carvão da Camada Barro Branco durante o processo de oxidação da pirita amostrando a presença de bactérias acidofílicas	64
Figura 25	Massa de ferro extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 26	Massa de alumínio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 27	Massa de cálcio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 28	Massa de magnésio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 29	Massa de manganês extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 30	Massa de zinco extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 31	Massa de cobre extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65

Figura 32	Massa de chumbo extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	65
Figura 33	Massa de sulfato extraída em cada ciclo de lixiviação no RC	66
Figura 34	Relação mássica da concentração entre Fe/Al no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 35	Relação mássica da concentração entre Fe/Ca no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 36	Relação mássica da concentração entre Fe/MgI no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 37	Relação mássica da concentração entre Fe/Mn no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 38	Relação mássica da concentração entre Fe/Zn no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 39	Relação mássica da concentração entre Fe/Cu no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 40	Relação mássica da concentração entre Fe/Pb no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	67
Figura 41	Relação molar da concentração entre Fe/SO ₄ ⁻² no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC	68
Figura 42	Fotografia do extrato evaporado do rejeito de carvão rico em sulfato férrico	69
Figura 43	Teste de Jarros aplicado no tratamento de água de abastecimento público	71
Figura 44	Fotografia da água bruta e tratada com os SF-RC, SF e SA	71
Figura 45	Difração de raios-x do concentrado de pirita da Camada Cambuí	77
Figura 46	pH da solução aquosa ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação da CP	80
Figura 47	Eh da solução aquosa ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP	80
Figura 48	Fe ⁺² extraído ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP	80
Figura 49	Fe ⁺³ extraído ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP	80
Figura 50	Fotografia do concentrado de pirita da Camada Cambuí durante o processo de oxidação da pirita amostrando a presença de bactérias acidofílicas	80
Figura 51	Massa de ferro extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 52	Massa de alumínio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 53	Massa de cálcio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 54	Massa de magnésio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 55	Massa de manganês extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 56	Massa de zinco extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 57	Massa de cobre extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 58	Massa de chumbo extraído em cada ciclo de lixiviação no CP	82
Figura 59	Massa de sulfato gerada em cada ciclo de lixiviação no CP	83
Figura 60	Relação mássica da concentração entre Fe/Al no extrato após cada ciclo de lixiviação do CP	84
Figura 61	Relação mássica da concentração entre Fe/Ca no extrato após cada ciclo de lixiviação do CP	84
Figura 62	Relação mássica da concentração entre Fe/Mg no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	84

Figura 63	Relação mássica da concentração entre Fe/Mn no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	84
Figura 64	Relação mássica da concentração entre Fe/Zn no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	84
Figura 65	Relação mássica da concentração entre Fe/Cu no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	84
Figura 66	Relação mássica da concentração entre Fe/Pb no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	84
Figura 67	Relação mássica da concentração entre Fe/SO ₄ ⁻² no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP	85
Figura 68	Teste de Jarros aplicado no tratamento de água de abastecimento público	88
Figura 69	Fotografia da água bruta e tratada com os SF-RC, SF e SA	88
Figura 70	Concepção de um sistema para a produção de coagulante (SF-PS _{DAM}) a partir da precipitação seletiva do ferro em estações de tratamento de DAM	92
Figura 71	Concepção de um sistema para a produção de coagulante por lixiviação dos materiais ricos em pirita	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reservas mundiais das principais fontes de energia não-renováveis	5
Tabela 2	Composição da matriz energética mundial	6
Tabela 3	Características dos carvões de algumas jazidas brasileiras	8
Tabela 4	Características de alguns depósitos de rejeitos de carvão na região sul do Brasil	11
Tabela 5	Relação dos sulfetos metálicos que ocorrem na natureza	14
Tabela 6	Métodos de controle da drenagem ácida de minas	19
Tabela 7	Estações de tratamento de efluentes de DAM em operação no Brasil	22
Tabela 8	Principais pesquisas na recuperação de metais contidos na DAM	24
Tabela 9	Equipamentos utilizados na realização do trabalho	41
Tabela 10	Metodologias Utilizadas na Realização dos Ensaio de Qualidade do Esgoto Bruto e dos Tratados	51
Tabela 11	Metodologias Utilizadas na Realização dos Ensaio de Qualidade da Água Bruta e das Tratadas	52
Tabela 12	Características da drenagem ácida de mina (DAM) utilizada para a produção do lodo férrico	54
Tabela 13	Composição química do coagulante SF-PS _{DAM} (produzido a partir da precipitação seletiva da DAM) e do coagulante SF (produzido a partir de sucata metálica) e do coagulante AS (produzido a partir da bauxita)	56
Tabela 14	Relação mássica entre o Fe e os demais componentes na DAM bruta e no SF-PS _{DAM} .	57
Tabela 15	Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-PS _{DAM} , SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1	58
Tabela 16	Características do Rejeito de Carvão da Camada Barro Branco	59
Tabela 17	Fluorescência de Raios-x das amostras Camada Barro Branco em Termos de Massa Elementar Percentual nas Amostras	61
Tabela 18	Massa específica real, massa específica aparente e porosidade do leito de rejeito de carvão com granulometria entre 2 e 6 mm	61
Tabela 19	Volume gerado e concentração de metais e sulfatos após cada ciclo de lixiviação do rejeito de carvão	64
Tabela 20	Relação mássica entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para cada ciclo de lixiviação do rejeito de carvão	66
Tabela 21	Volume gerado e concentração de metais e sulfatos nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do rejeito de carvão	69
Tabela 22	Relação entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para os coagulantea produzidos a partir do rejeito de carvão	70
Tabela 23	Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-RC 1º/2º ciclos, SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1	72
Tabela 24	Características do esgoto bruto e tratado com os coagulantes SF-RC 1º/2º ciclos e SF para uma dosagem de 100mg/L (Fe) em pH 7,0 +/-0,1	73
Tabela 25	Resultados das análises do rejeito de carvão antes e após o processo de lixiviação	74
Tabela 26	Características do concentrado de pirita da Camada Cambuí	76

Tabela 27	Fluorescência de raios-x da amostra de concentrado de pirita da Camada Cambuí em termos de massa elementar percentual.	78
Tabela 28	Massa específica real, massa específica aparente e porosidade do leito de concentrado de pirita com granulometria entre 2 e 6 mm	78
Tabela 29	Volume de extrato e concentração de metais e sulfato após cada ciclo de lixiviação no concentrado de pirita da Camada Cambuí	81
Tabela 30	Relação entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para cada ciclo de lixiviação do concentrado de pirita	83
Tabela 31	Volume gerado e concentração de metais e sulfatos nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do concentrado de pirita (SF-CP) e do sulfato férrico comercial (SF)	86
Tabela 32	Relação mássica entre o elemento ferro e demais metais nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do concentrado de pirita	87
Tabela 33	Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-CP 1º/5º ciclos, SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1	89
Tabela 34	Características do esgoto bruto e tratado com os coagulantes SF-CP 1º/5º ciclos e SF para uma dosagem de 100mg/L (Fe) em pH 7,0 +/-0,1	90
Tabela 35	Análises do concentrado de pirita antes e após o processo de lixiviação	91
Tabela 36	Materiais necessários para a produção do PSDAM	93
Tabela 37	Materiais necessários para a produção do SF-RC e do SF-CP	94

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
CCSA – Carbonífera Criciúma S/A
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
CF - Cloreto férrico
CIEL - Companhia Industrial Eletroquímica
COAG – Coagulação
CPI - Cagulantes poliméricos inorgânicos
DAM – Drenagem ácida de mina
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DCE – Dupla camada elétrica
DLVO - Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
DQO - Demanda química de oxigênio
EIA - Energy Information Administration
EPA – Environmental Protection Agency
ETA – Estação de tratamento de água
ETE – Estação de tratamento de efluentes
FAD – Flotação por ar dissolvido
ICC - Indústria Carboquímica Catarinense
ISO – International Organization for Standardization
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
PEAD - Polietileno de alta densidade
pH – Potencial hidrogeniônico
RPM – Rotações por minuto
SIECESC – Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão de Santa Catarina
SA – Sulfato de alumínio
SABESP – Companhia de Saneamento Básico de São Paulo
SF – Sulfato férrico
(SF-PS_{DAM}) - Sulfato férrico a partir da precipitação seletiva do ferro
SF-RC - Sulfato férrico obtido a partir de rejeito de carvão
SF-CP - Sulfato férrico obtido a partir de rejeito de concentrado de pirita
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

A mineração de carvão gera milhões de toneladas de rejeitos, contendo pirita (FeS_2). A oxidação da pirita, na presença de ar e água, dá origem a um importante problema ambiental comum em regiões de mineração de carvão, a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A oxidação da pirita em presença de água promove a formação de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) o que promove a liberação de ferro nas formas de Fe^{+2} e Fe^{+3} , sulfatos e uma série de outros metais como Al, Mn e Zn. Esse problema ocorre de forma bastante intensa na região carbonífera do sul do Brasil em especial nos Estados de Santa Catarina e Paraná. A DAM produzida pelos rejeitos da mineração de carvão necessita passar por um processo de tratamento visando diminuir a acidez e a carga de metais despejada no meio, de forma a atender as exigências ambientais. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a produção de um coagulante, o sulfato férrico, a partir dos seguintes materiais: (a) lodo férrico obtido por precipitação seletiva da DAM; (b) rejeito obtido pela jigagem do carvão da Camada Barro Branco, Santa Catarina; e (c) concentrado de pirita obtido pelo rebeneficiamento do rejeito de carvão da Mina do Cambuí, Paraná. A metodologia para a produção do coagulante a partir do lodo consistiu na inicialmente na precipitação seletiva do ferro em pH 3,8, lavagem do precipitado, adição de ácido sulfúrico e evaporação para obtenção de uma solução com concentração de Fe^{3+} de até aproximadamente 12%. A metodologia para a obtenção do coagulante a partir da pirita presente no rejeito de carvão ou no concentrado de pirita consistiu na percolação de água sob condições oxidantes para a produção de uma lixívia rica em sulfato férrico. A lixívia também foi evaporada para obtenção de uma solução de sulfato férrico com concentrações de Fe^{3+} de até aproximadamente 12%. A qualidade do coagulante produzido foi avaliada em termos da concentração de Fe, Al, Ca, Mn, Zn, Cu e sulfatos. Os resultados demonstram que todos os materiais estudados apresentaram potencial de produção do coagulante. Entre os contaminantes encontrados, destacam-se os elementos alumínio, cálcio, manganês e zinco. Entretanto, quanto maior o teor de enxofre da amostra, maior o rendimento e maior pureza do produto. Concluiu-se que o beneficiamento do rejeito de carvão para a concentração da pirita permite a obtenção de sulfato férrico de melhor qualidade. Os coagulantes produzidos foram utilizados no tratamento do esgoto do Campus do Vale da UFRGS e de água de abastecimento da região de Porto Alegre. As idéias de valorização dos rejeitos da mineração de carvão estão em sintonia com os princípios da atualidade no que diz respeito ao desenvolvimento sustentável e aos programas de valoração de resíduos e produção mais limpa.

PALAVRAS-CHAVE: drenagem ácida de minas (DAM), sulfato férrico, coagulante, esgoto, água.

ABSTRACT

The coal mining generates millions of tonnes of tailings containing pyrite (FeS_2). The oxidation of pyrite in the presence of air and water, gives rise to an important environmental problem common in areas of coal mining, the generation of acid mine drainage (AMD). The oxidation of pyrite in the presence of water promotes the formation of H_2SO_4 (sulfuric acid) which promotes the release of iron in the form of Fe^{+2} and Fe^{+3} , sulphates and a host of other metals such as Al, Mn and Zn. This problem occurs quite intense in the coal in southern Brazil in particular in the states of Santa Catarina and Parana. The DAM produced by coal waste mining need to go through a treatment process in order to decrease the acidity and metal load discharged into the environment, in order to meet environmental requirements. The objective of this work was to study the production of a coagulant, ferric sulfate, with the following materials: (a) ferric sludge obtained by selective precipitation of DAM (b) obtained by reject coal concentration of the Layer Barro Branco, Santa Catarina, and (c) pyrite concentrate obtained by concentration of the tailings coal mine of Cambuí, Paraná. The methodology for the production of coagulant from sludge was the first in the selective precipitation of iron in pH 3.8, washing the precipitate with sulfuric acid and evaporation to obtain a solution with Fe^{3+} concentration of approximately 12% with Fe_2O_3 . The methodology for obtaining the coagulant from the pyrite present in coal or reject the pyrite concentrate was the percolation of water under oxidizing conditions to produce a liquor rich in ferric sulphate. Leach was also evaporated to obtain a solution of ferric sulphate with concentrations of Fe^{3+} up to approximately 12%. The quality of the coagulant was evaluated in terms of concentration of Fe, Al, Ca, Mn, Zn, Cu and sulfates. The results show that all the materials studied showed potential for production of the coagulant. Among the contaminants found, highlight the elements aluminum, calcium, manganese and zinc. However, the higher the sulfur content of the sample, the higher the yield and higher purity of the product. It was concluded that the processing of the waste coal to the concentration of pyrite to obtain ferric sulphate better. Coagulants produced were used in the treatment of sewage Campus do Vale UFRGS and water supply in the region of Porto Alegre. Ideas for use of tailings from coal mining are in line with the principles of the present time regarding the development and evaluation programs for waste and cleaner production.

KEY WORDS: acid mine drainage (AMD), ferric sulfate, coagulant, sewer, water.

1. INTRODUÇÃO

Os empreendimentos do setor mineral trazem benefícios sociais e econômicos para a comunidade na qual o mesmo se localiza. No entanto, também podem acarretar em sérios danos se conduzidos de forma inadequada e sem as devidas precauções no que se refere ao controle da poluição ambiental (Monteiro, 2004).

Os rejeitos do beneficiamento do carvão, por conterem um alto teor de pirita, são geradores da drenagem ácida de minas (DAM). A DAM é considerada um problema ambiental grave, pela sua natureza, amplitude e dificuldade de resolução do problema. Os rios afetados por este tipo de contaminação caracterizam-se por sua alta acidez, assim como elevadas concentrações de sulfato, ferro, alumínio, manganês e outros metais (Kontopoulos, 1998; Johnson e Hallberg, 2005).

A formação da DAM se dá por uma série de reações, envolvendo processos químicos e biológicos. Resumidamente, a reação de oxidação química da pirita (FeS_2) na presença de ar e água origina sulfato férrico, sulfato ferroso e ácido sulfúrico em meio aquoso. O baixo pH promove a solubilização de outros metais existentes no meio, agravando ainda mais o impacto ambiental (Kontopoulos, 1998).

A geração de DAM ocorre em vários locais do mundo, alguns dos quais adquiriram notoriedade. Um exemplo é o complexo mineiro de “Iron Mountain”, atualmente desativado, na Califórnia (EUA). A DAM é classificada como hiperácida, uma vez que foram medidos valores altíssimos de acidez livre (Nordstrom et al, 2000; Johnson e Hallberg, 2003). Outro exemplo é a ocorrência de DAM nas bacias dos Rios “Tinto” e “Odiel” (Espanha), no cinturão pirítico da península Ibérica. Neste local, a DAM já ocorria naturalmente, mas foi agravada por vários empreendimentos de mineração (Ferris et al, 2004; Nieto et al, 2007). Outros locais atingidos pela drenagem ácida, com sérias conseqüências nos recursos hídricos são as minas de carvão da Pensilvânia (EUA), os depósitos de rejeitos de mineração em Ontario (Canadá), a mina de Eastern Transvaal (África do Sul), as minas de carvão de Enugu (Nigéria), as minas de carvão de Buller (Nova Zelândia), as minas de carvão de Queen River (Austrália), as minas de carvão de King River (Austrália) e a região carbonífera de Santa Catarina (Brasil).

Na mineração de carvão do Brasil, o problema da DAM é grave. Estima-se que já foram gerados 300.000.000 de toneladas de rejeitos de carvão, com níveis variáveis de pirita (FeS_2), com potencial de produção de drenagem ácida. Na região carbonífera de Santa Catarina, houve comprometimento significativo dos recursos hídricos nas Bacias dos Rios Araranguá, Urussanga e Tubarão. Os cursos d'água apresentam elevada acidez, altos valores de ferro, alumínio e sulfato, resultando na destruição da biota aquática e eliminando as possibilidades de uso da água para as comunidades ribeirinhas (de Luca, 1991; Menezes et al, 2000; Centro de Ecologia, 2000; Gomes, 2004).

O controle da DAM no Brasil tem sido realizado predominantemente pela remediação em onerosos processos ativos de tratamento, que envolvem a neutralização do efluente com hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio. Os metais precipitados são removidos em lagoas de sedimentação, tanques de sedimentação convencionais, tanques de lamelas ou unidade de flotação por ar dissolvido (Silva et al, 2009). O lodo contém tipicamente 2 a 5% de sólidos e altas concentrações de ferro e alumínio, juntamente com concentrações menores de manganês, zinco e outros metais. Esse lodo, atualmente, é destinado a aterros e não apresenta ainda uma forma de aproveitamento estabelecida.

Neste contexto fica evidente a importância de se diminuir a geração de passivos ambientais pelas carboníferas bem como investir em estudos que possibilitem o aproveitamento do lodo e de minerais presentes nos rejeitos, transformando resíduos sólidos em co-produtos da extração do carvão com valor de mercado agregado. Assim, neste trabalho investigou-se a possibilidade de obtenção de um coagulante férrico a partir de duas rotas. A primeira pela precipitação seletiva da DAM e a segunda a partir de processos hidrometalúrgico de oxidação da pirita presente em rejeitos de carvão.

Deve-se enfatizar que a coagulação é uma operação de tratamento físico-químico largamente aplicado no tratamento de águas de abastecimento público e de efluentes industriais. Os principais reagentes empregados são o sulfato de alumínio, o cloreto de alumínio, o sulfato férrico e o cloreto férrico; ou suas formas parcialmente hidrolisadas, o poli-sulfato de alumínio, o poli-cloreto de alumínio, o poli-sulfato férrico e o poli-cloreto férrico. Atualmente, há uma tendência de substituição dos sais de alumínio pelos sais de ferro como agentes coagulantes. O alumínio está sendo relacionado a algumas doenças neurológicas, incluindo o mal de Alzheimer (Walton 2006; Becaria et al, 2006).

Como o cloreto férrico é altamente corrosivo, o sulfato férrico surge como uma excelente opção. Atualmente, o sulfato férrico é, em sua maioria, produzido pela dissolução de sucata ferrosa em ácido sulfúrico. Nesse processo, caso haja a falta de cuidado na seleção da sucata, pode haver a produção de reagentes contaminados com metais indesejados, tais como cádmio, chumbo, cobre, cromo, manganês, níquel e zinco.

Portanto, o objetivo geral da presente pesquisa é o desenvolvimento de tecnologias para a produção de coagulante férrico (poli ferro sulfato) a partir de resíduos da produção de carvão mineral.

Os objetivos específicos foram:

- desenvolvimento de uma rota de produção do coagulante pela precipitação seletiva do ferro de uma drenagem ácida de minas;
- desenvolvimento de um processo de produção do coagulante a partir da lixiviação da pirita presente em rejeitos de carvão;
- desenvolvimento do processo produção do coagulante visando um reagente de maior pureza utilizando-se um concentrado de pirita obtido a partir do beneficiamento gravimétrico de rejeitos de carvão;
- análise da qualidade das soluções coagulantes produzidas e aplicação dos reagentes no tratamento do esgoto do Campus do Vale da UFRGS e no tratamento de água para abastecimento público da região de Porto Alegre-RS;
- avaliação dos potenciais ganhos tecnológicos, econômicos e ambientais na cadeia produtiva do carvão decorrentes das inovações acima desenvolvidas.

Assim, a presente pesquisa está focada no conceito de produção mais limpa que pode ajudar as carboníferas a remediar e/ou prevenir impactos ambientais além de incrementar a receita com um co-produto da mineração de carvão (o sulfato férrico), aumentando seus índices de sustentabilidade empresarial (Golder, 2004).

2. REVISÃO

A presente revisão bibliográfica tratará de basicamente sobre três temas. O primeiro é o carvão mineral, seus usos e aspectos ambientais. O segundo é a drenagem ácida de minas (DAM), abordando assuntos relacionados a sua gênese e métodos de tratamento. O terceiro é sobre agentes coagulantes, sua função na desestabilização de sistemas coloidais, os principais reagentes empregados e sua produção.

2.1. Carvão Mineral

O carvão é um combustível fóssil que teve origem a partir da acumulação de restos de plantas em ambiente aquático, que impediu sua oxidação. Com o passar do tempo, esses depósitos foram sendo soterrados por matéria mineral (areia, silte e argila, por exemplo). Este soterramento gradativo provocou um aumento da pressão e da temperatura sobre a matéria orgânica, expulsando o oxigênio e o hidrogênio (processo de carbonificação), concentrando o carbono, que é o principal constituinte do carvão (Pitt, 1979).

2.1.1. Características e Usos do Carvão Mineral

O carvão é composto por uma ampla variedade de compostos orgânicos sólidos, que passaram por um processo de fossilização. A qualidade do carvão é determinada pelo conteúdo de carbono, que determina o seu potencial calorífico e varia de acordo com o estágio de carbonificação ou “rank”. A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito, com um índice de carbono que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso (hulha), mais utilizado como combustível, com cerca de 75% a 85% de carbono; e o mais puro dos carvões, o antracito, que apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (ANEEL, 2005).

Outro indicador de qualidade é o chamado “grade”, que mede de forma inversamente proporcional o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera. Um baixo “grade” significa que o carvão possui um alto percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, o que acarreta em um menor poder calorífico e uma menor qualidade (DNPM, 2001).

O carvão é um recurso mineral que é utilizado principalmente para a fabricação de aço e geração de energia, tendo papel fundamental para a economia mundial. Para a fabricação de aço é utilizado carvão coqueificável, que é um carvão que possui um alto “rank” e um alto “grade”. Deve apresentar propriedade aglomerante, fundamental no processo de produção do coque para siderurgia.

Para produção de energia pode ser empregado um carvão de menor qualidade, a partir do tipo linhito, sendo apenas necessário algumas adaptações dos equipamentos da termelétrica às características do carvão utilizado. O carvão é atualmente a principal fonte mundial de energia não-renovável. É a fonte de energia não-renovável mais abundante em reservas e perspectiva de tempo de utilização, sendo considerada em longo prazo a mais importante reserva energética mundial, como demonstrado na Tabela 1 (DNPM, 2001).

Tabela 1. Reservas mundiais das principais fontes de energia não-renováveis.

Recursos	Reservas Mundiais (Mtce) (1)	Vida Útil Estimada (anos)
Carvão	726.000	219
Petróleo	202.000	41
Gás Natural	186.000	65

Fonte: DNPM (2001)

(1) Mtce = milhões de toneladas em carvão equivalente.

Na composição da matriz energética global, o carvão só perde em importância para o petróleo. Que ocupa esta posição de destaque em função dos seus usos diversificados. Porém, quando se avalia em relação ao uso para geração de eletricidade, o carvão ocupa a posição de principal recurso mundial (Tabela 2).

Apesar de ser um combustível potencialmente poluente, o carvão deve continuar desempenhando um importante papel como fonte de energia no cenário mundial, devido à disponibilidade de enormes reservas que estão geograficamente espalhadas no mundo.

Tabela 2. Composição da matriz energética mundial.

Recursos	Consumo Global de Energia (%)	Geração Global de Eletricidade (%)
Carvão	23,3	38,4
Petróleo	35,7	8,9
Gás Natural	20,3	16,1
Nuclear	6,7	17,1
Combustíveis Renováveis	11,2	-
Hídricos	2,3	17,9
Outros (1)	0,4	1,6

Fonte: World Coal Institute (2004)

(1) Inclui energia eólica, solar, geotérmica, etc.

Dessa maneira, o carvão apresenta um grande potencial de contribuir, por exemplo, para aumento das taxas de eletrificação nos países em desenvolvimento contribuindo para redução dos níveis de pobreza, para industrialização e para melhoria da qualidade de vida, entre os quais se enquadra o Brasil (EIA, 2007).

2.1.2. A Mineração de Carvão no Brasil

No Brasil, o carvão mineral foi descoberto em 1827, na localidade de Guatá, município de Lauro Müller, Santa Catarina. Em 1904, foi criada a Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Mas somente a partir das I e II Guerras Mundiais é que a indústria do carvão se estabeleceu no Brasil. Teve seu ápice na década de 70, quando teve um pico de crescimento em resposta à crise mundial do petróleo. Atualmente mantém-se constante e sua função é quase que exclusiva para uso em geração de energia elétrica (SIECESC, 2009). A variação na produção brasileira de carvão ao longo do tempo é demonstrada na Figura 1.

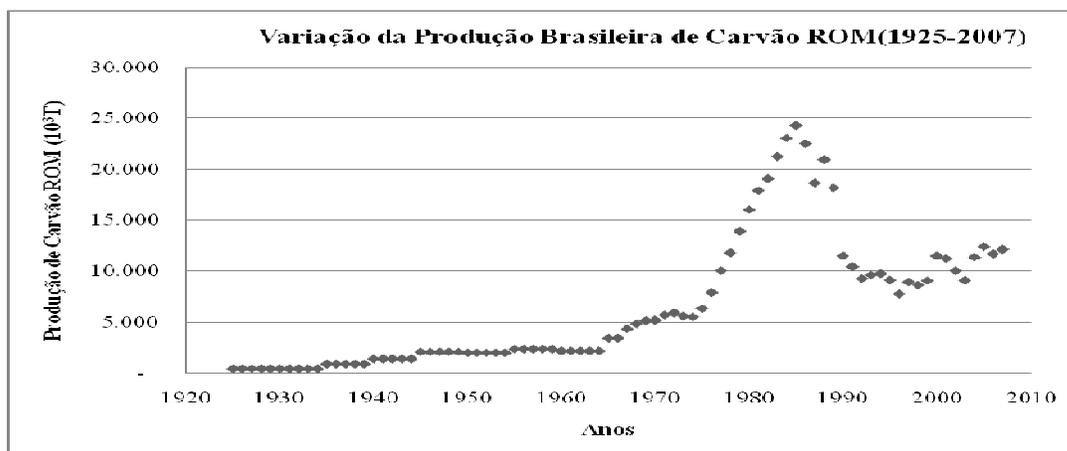


Figura 1. Evolução da produção brasileira de carvão mineral (ROM) no período de 1925 a 2007.

Assim movidas por essa atividade econômica, muitas cidades nasceram, cresceram e municípios se emanciparam, como Candiota, Hulha Negra, Minas do Leão, Butiá e Arroio dos Ratos, no Rio Grande do Sul; e Criciúma, Lauro Müller e Siderópolis, em Santa Catarina.

No Brasil, as jazidas de carvão localizam-se principalmente nos três estados da Região Sul (Figura 2). O ambiente em que foram formados os carvões brasileiros determinou suas características e possíveis aplicações nos dias de hoje. Os pântanos costeiros estavam sujeitos ao avanço de dunas litorâneas e da água do mar, rico em sais dissolvidos. Tais características conferiram ao carvão brasileiro um alto conteúdo de impurezas (teor de cinzas em torno de 40 e 55% e de enxofre entre 1 e 2,5%, chegando a 5,5%) e um baixo poder calorífico (normalmente entre 3.000 e 4.500 cal/g) (Monteiro et al, 2004). A Tabela 3 resume algumas características das principais jazidas.



Figura 2. Localização geográfica das jazidas de carvão no sul do Brasil
(Fonte: CETEM, 2009).

Tabela 3. Características dos carvões de algumas jazidas brasileiras.

Estado	Jazida	Poder Calorífico (kcal/kg)	Carbono (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)
PR	Cambuí	4.850	30	45	6
	Sapopema	4900	30,5	43,5	7,8
SC	Barro Branco	2.700	21,4	62,1	4,3
	Bonito	2.800	26,5	58,3	4,7
	Candiota	3.200	23,3	52,5	1,3
	Santa Terezinha	3.800-4.300	28,0-30,0	41,0-49,5	0,5-1,9
RS	Morungava/Chico Lomã	3.700-4.500	27,5-30,5	40,0-49,0	0,6-2,0
	Charqueadas	2.950	24,3	54,0	1,3
	Leão	2.950	24,1	55,6	1,3
	Iruí	3.200	23,1	52,0	2,5
	Capané	3.100	29,5	52,0	0,8

Fonte: DNPM (2001)

Os carvões brasileiros apresentam, do norte para o sul, um acréscimo no conteúdo de material mineral e um decréscimo no teor de enxofre. Devido à associação com a matéria mineral, os carvões minerais nacionais necessitam passar por processos de beneficiamento (Rubio, 1988; Sampaio e Tavares, 2005), gerando rejeitos ricos em matéria mineral e pirita (FeS_2), com teores de enxofre que chegam na ordem de 15% (Redivo, 2004; Lilge et al, 2005). Esses rejeitos de carvão, quando dispostos de forma inadequada causam grande impacto ambiental.

2.1.3. Impacto Ambiental dos Rejeitos na Mineração de Carvão no Brasil

A Figura 3 apresenta a produção brasileira acumulada de carvão ROM e a Figura 4 a produção acumulada de rejeitos, ambas no período entre 1925 a 2007. Pode-se observar que já foram produzidos cerca de 550 milhões de carvão ROM e 300 milhões de toneladas de rejeitos.



Figura 3. Produção brasileira acumulada de carvão (ROM) no período de 1925 a 2007.

Fonte: SIECESC (2009).

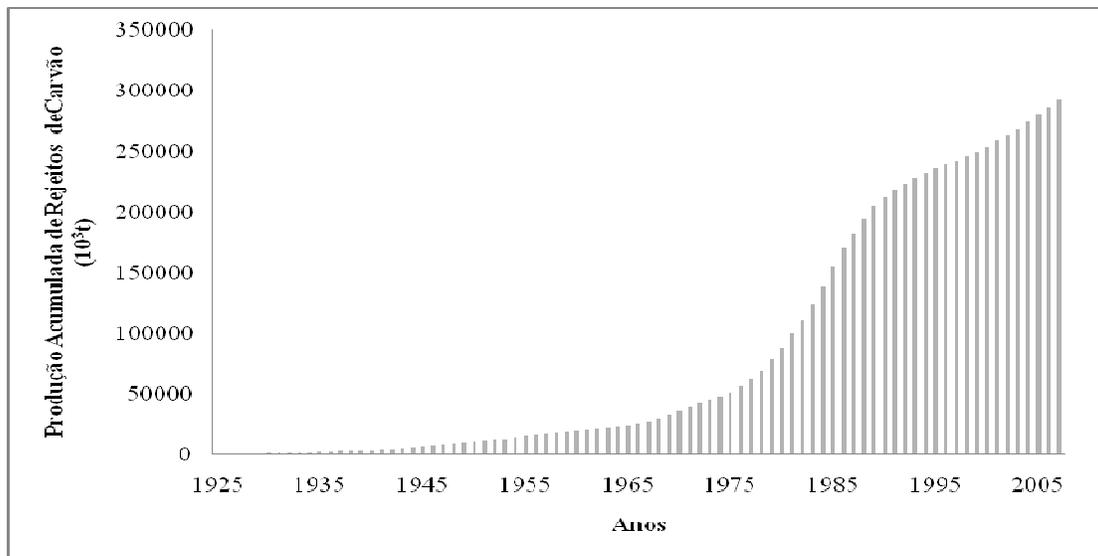


Figura 4. Produção brasileira acumulada de rejeitos de carvão no período de 1925 a 2007. Fonte: SIECESC (2009).

De modo geral, quando a mina de carvão é a céu aberto, o rejeito do beneficiamento do carvão é devolvido a cava durante a operação de recuperação do terreno. Porém, quando a mina é subterrânea, não tem sido prática no Brasil o retorno do rejeito para mina, sendo depositado na superfície. Assim, no Estado do Rio Grande do Sul, onde a mineração ocorre predominantemente a céu aberto, os problemas com rejeitos de carvão são menores. Porém, no Estado de Santa Catarina, onde a mineração ocorre predominantemente em minas subterrâneas, os problemas ambientais são graves. Alguns depósitos de rejeitos de carvão e suas características estão listados na Tabela 4.

Em Santa Catarina, onde atualmente há o maior número de empresas carboníferas, mineram-se essencialmente as camadas Barro Branco e Bonito. Do carvão extraído, tipicamente 40 a 70% é descartado como rejeito. Esse material é composto por matéria carbonosa misturada com pirita, argilas, arenitos e folhelhos. Estima-se que haja na região carbonífera catarinense um passivo ambiental envolvendo cerca de 200 milhões de toneladas de rejeito de carvão. Além do impacto físico decorrente do grande volume de material, esse material é responsável pela geração de centenas de milhares de m³ diários de águas ácidas que são jogados nos mananciais hídricos. Uma imagem de um depósito de rejeitos de carvão é apresentada na Figura 5 e uma imagem de uma área degradada por rejeitos de carvão é apresentada na Figura 6.

Tabela 4. Características de alguns depósitos de rejeitos de carvão na região sul do Brasil.

Depósito	Massa	Teor de S	Situação
Localização	(t)	(%)	Comentários Adicionais
Módulo de Rejeitos da UM-II CCSA Forquilha, SC	13.000.000	5,7	Em operação. Gera uma drenagem ácida de minas altamente concentrada, a qual é tratada por processo ativo. Referência: Amaral Filho (2009)
Depósito de Rejeitos da Nova Próspera Mineração Criciúma, SC	115.000	0,9	Desativado Grande parte do potencial de geração de acidez está esgotado, pois está abandonado a mais de 13 anos. Não há tratamento para a DAM. Referência: Maciel e Schneider (2009)
Depósito de Rejeitos do Capão da Roça, Copelmi Mineração Charqueadas, RS	1.800.000	1,3	Em recuperação. Gera uma drenagem ácida em termos relativos menos concentrada, a qual é tratada por processo ativo Referências: Schneider (2006) e observações do autor



Figura 5. Imagem de um depósito de rejeitos de carvão em operação na região Carbonífera de Santa Catarina (cortesia de Carbonífera Criciúma S/A, 2009).



Figura 6. Imagem de rejeitos de carvão dispostos na região carbonífera de Santa Catarina (cortesia de Edson Maciel, 2008).

Estima-se que na Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina existam cerca de de 786 km de rios atingidos por DAM compreendidos nas bacias dos Rios Araranguá, Tubarão e Urussanga. A contaminação os recursos hídricos é devido a 134 áreas mineradas a céu aberto, perfazendo 2.924 há, 115 áreas com depósitos de rejeitos ocupando 2.724 há, 77 lagoas ácidas, além de centenas de minas subterrâneas (Brasil, 2008).

Uma idéia do desperdício de materiais pode ser observada a partir da análise do Módulo de Rejeitos da UM-II CCSA (Figura 5 e Tabela 4), onde estão depositados 13.000.000 de toneladas de rejeito de carvão com um percentual de pirita em torno de 5,7 %. Atualmente são geradas 50 m³/h de DAM com pH ao redor de 2,8 e concentrações médias de Fe, Al, Mn e Zn de 5.500 mg/L, 720 mg/L, 72 mg/L e 50 mg/L respectivamente. Anualmente, são desperdiçadas aproximadamente 6.000 toneladas de ácido sulfúrico, 2.500 toneladas de ferro, 315 toneladas de alumínio, 31 toneladas de manganês e 22 toneladas de zinco.

Historicamente, o foco das carboníferas sempre esteve na produção de carvão mineral. Entretanto, entre 1982 e 1993, a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC) centralizava uma

ação de beneficiamento de rejeitos de carvão em Forquilha, SC, para a concentração da pirita. O concentrado de pirita era empregado para a produção de ácido sulfúrico em uma planta em Imituba, SC. Essa ação permitia a produção de um produto comercial e minimizava o potencial de geração de acidez dos rejeitos de carvão. Entretanto, foi desativada e ainda hoje é considerado como uma grande perda no ciclo produtivo de carvão na região. Atualmente, a concentração da pirita ainda é feita de forma esporádica por algumas mineradoras, porém sem mercado consumidor garantido.

Atualmente, algumas ações têm sido tomadas para minimizar os impactos ambientais decorrentes de depósitos de rejeitos. Por exemplo, a adição de cinzas de termoelétricas alcalinas sobre o rejeito e recuperação do terreno com recobrimento com argila, solo do Horizonte A e vegetação, como no caso do Capão da Roça, Charqueadas, RS. Entretanto, o procedimento não cessou a geração da DAM, de modo que foi necessária a contenção da DAM e a implantação de uma estação de tratamento de efluentes (Schneider, 2006).

No Módulo de Rejeitos da UM-II CCSA, o procedimento adotado foi a adição de finos, coletados nas bacias da água do beneficiamento. O intuito foi minimizar a transferência de ar e a percolação de água pelo módulo de rejeitos. Da mesma maneira, o processo não foi efetivo, sendo necessário a contenção da DAM e o tratamento (Schneider, 2006).

Algumas outras ações também têm sido recentemente investigadas. Uma delas é método de coberturas secas, que vem demonstrando excelentes resultados em unidades experimentais (Soares et al, 2009). Outra é o retorno do rejeito para as minas subterrâneas, método conhecido como “backfill” (Miao et al, 2008). Porém, inovações tecnológicas para o uso da pirita, e outros materiais presente em rejeitos de carvão, não têm sido alvo de estudos.

Assim, grande parte do passivo ambiental da mineração de carvão no Brasil ainda carece de ações. Ainda, como demonstrado, ano a ano aumenta a quantidade de rejeitos de mineração de carvão produzidos no Brasil. Os rejeitos, contendo pirita, na maioria, permanecem sem aplicação industrial, sujeitos a intempérie, gerando águas ácidas, com elevadas concentrações de sulfato, ferro e outros metais dissolvidos. A DAM um problema ambiental grave, que afeta diretamente o ecossistema aquático da região impactada, cujas origens serão detalhadas a seguir.

2.2. Drenagem Ácida de Minas (DAM)

A drenagem ácida de minas (DAM) ou drenagem ácida de rochas (DAR) é formada quando sulfetos metálicos presentes nos minerais são expostos ao ar e água. A geração de DAM pode ocorrer sob condições naturais, na mineração, na construção de estradas e em outras atividades. Mesmo não sendo um fenômeno exclusivo da mineração, é nessa atividade que apresenta um alto potencial poluidor (Skousen et al, 1998; Kontopoulos, 2002).

A DAM não é um fenômeno novo e seus efeitos no meio ambiente são discutidos desde a Idade Média. Agrícola (1556) refere-se de forma crítica em relação à mineração em função dos danos ambientais que pode causar.

“Further, when the ores are washed, the water which has been used poisons the brooks and streams, and either destroys the fish or drives them away. Therefore the inhabitants of these regions, on account of the devastation of their fields, woods, groves, brooks and rivers, find great difficulties in procuring the necessaries of life... Thus is said, it is clear to all that there is a greater detriment from mining than the value of the metals which the mining produces”.

A geração de DAM está geralmente associada com a mineração de carvão e de sulfetos polimetálicos. A Tabela 5 apresenta uma relação de alguns os sulfetos metálicos que ocorrem na natureza (Skousen et al, 1998).

Tabela 5. Relação dos sulfetos metálicos que ocorrem na natureza.

Sulfeto Metálico	Fórmula do Sulfeto Metálico
Pirita	FeS ₂
Marcassita	FeS ₂
Pirrotita	Fe _(1-x) S
Calcocita	Cu ₂ S
Covelita	CuS
Calcopirita	CuFeS ₂
Molibdenita	MoS ₂
Milerita	NiS
Galena	PbS
Esfalerita	ZnS

Adaptado de Skousen et al, 1998.

Os depósitos de sulfetos polimetálicos constituem as maiores reservas de muitos dos metais de grande interesse econômico como o cobre, chumbo e zinco. Constituem também importantes reservas de outros metais como o ouro e o níquel. A mineração destes recursos resulta na geração de grandes quantidades de rejeitos ricos em sulfetos, que potencialmente podem gerar a DAM (Kontopoulos, 1998). Nos jazimento de carvão também ocorrem sulfetos, geralmente sulfetos de ferro, que também geram a DAM, assunto que será tratado a seguir.

2.2.1. Ocorrência de DAM na Mineração de Carvão

A DAM na mineração de carvão é decorrente da oxidação da pirita na presença de ar e água. Essa solução age como lixiviante dos minerais presentes no meio, produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e em ácido sulfúrico (Figura 5). Caso o percolado alcance os corpos hídricos próximos, pode contaminar suas águas, tornando-as impróprias para uso (Kontopoulos, 1998; Skousen et al, 1998; Johnson e Hallberg, 2005).

O bissulfeto de ferro (FeS_2) ocorre predominantemente de duas formas nos extratos geológicos, na forma de pirita e de marcassita. Essas substâncias têm a mesma composição química, mas formas cristalográficas diferentes. A estrutura da marcassita é ortorrômbica, enquanto a da pirita é isométrica (Stumm e Morgan, 1970, Evangelou, 1995). Graças a sua estrutura, a marcassita apresenta uma menor estabilidade se comparada com a pirita. Porém, essa última é a forma predominante nos carvões (Evangelou, 1995). A pirita geralmente ocorre associada ao carvão em diversos locais no mundo, ainda pode ser encontrada associada a outros minérios como zinco, cobre, urânio, ouro e prata.

Em seus trabalhos Caruccio (1976) e Evangelou (1995) demonstram que diferentes características mineralógicas determinam a sua reatividade e são de grande importância na ocorrência do processo de oxidação da pirita. Ainda, foi demonstrado que a pirita de forma framboidal é a mais reativa devido à presença de grânulos com diâmetro médio $< 0,5\mu\text{m}$. A pirita presente nos depósitos de carvão brasileiros ocorrem predominantemente em nódulos, conforme demonstrado na Figura 7.

As fontes de geração de DAM são operações de minas subterrâneas ou a céu aberto, pilhas de bota-fora de estéreis e pilhas de estocagem de rejeitos que contenham pirita. Essas

fontes de geração de DAM podem permanecer ativas por décadas ou até mesmo por séculos após o término das atividades de uma mina (Kontopoulos,1998).

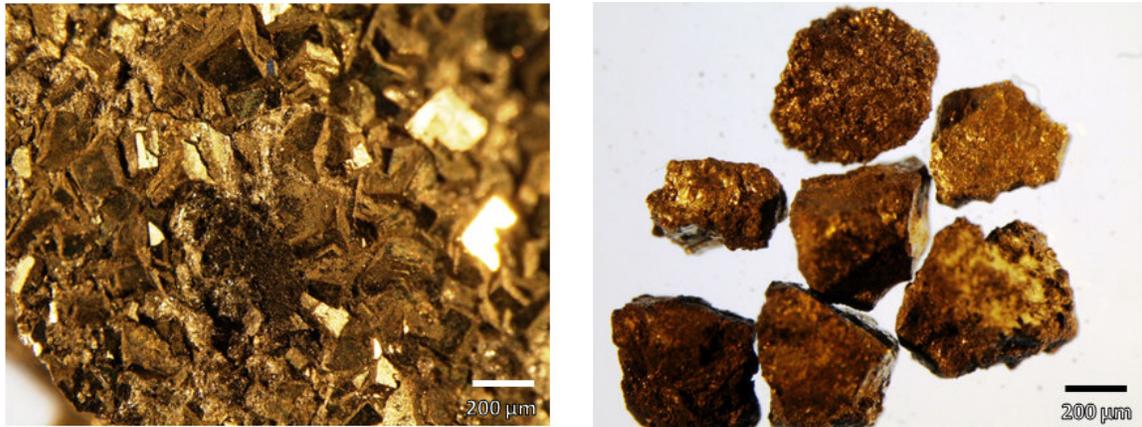


Figura 7. Nódulos de pirita presentes em rejeitos de carvão (Fonte: Amaral Filho, 2009)

Drenagens ácidas de minas criam condições extremas, normalmente não encontradas em ambientes aquáticos. Nos ambientes naturais, a alcalinidade e a acidez do sistema são controladas pelo sistema tampão carbonato-bicarbonato. Os sistemas aquáticos normalmente enquadram-se no intervalo de pH típico de 6-9. Para a vida da biota destes sistemas o pH é fator crucial. A acidez contida na DAM pode acabar com a capacidade de tamponamento do sistema aquático e o baixo pH pode eliminar os organismos. Metais precipitados prejudicam o sistema natural, cobrindo os sedimentos e a vegetação. Ainda, muitos dos metais dissolvidos podem ser tóxicos para os organismos aquáticos (Monteiro, 2004). A Figura 9 ilustra a geração da DAM na mineração de carvão do Estado de Santa Catarina.



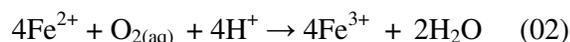
Figura 8. Contaminação das águas em torno de área minerada (Schneider, 2006).

2.2.2. Oxidação da Pirita e a Formação da DAM

De acordo com Kontopoulos (1998), a drenagem ácida resulta de uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação dos sulfetos metálicos resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais pesados. 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 (Kontopoulos, 1998):



A reação (01) produz acidez, Fe^{2+} e SO_4^{2-} . Se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons H^+ :



Entretanto, a reação (02) 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.

O Fe^{3+} gerado na reação (2) poderá ter duas destinações. Se o pH da solução for maior do que 3, o Fe^{3+} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido e gerando acidez, conforme equação (3):



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



O Fe^{2+} resultante da reação (4) será oxidado para Fe^{3+} pela reação (2) e estará novamente disponível para oxidar a pirita, ocorrendo o fenômeno da autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida.

O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de minas apresenta valores significativos de alumínio, manganês e zinco. Pode também apresentar traços de cobre, níquel, cromo, chumbo e outros metais.

Assim, fatores químicos, físicos e biológicos são importantes para determinar a razão da geração de ácido. De acordo com (Akcil e Koldas, 2006) os principais fatores que determinam a razão de geração de ácido são:

- pH;
- temperatura;
- oxigênio contido na fase gasosa;
- oxigênio presente na fase aquosa;
- atividade química do Fe^{3+} ;
- área de exposição do sulfeto metálico;
- energia química requerida para iniciar a geração de ácido;
- atividade bacteriana.

2.2.3. Tratamento da DAM

Segundo Kontopoulos (1998), os métodos de controle da DAM podem ser classificados em preventivos, de contenção e remediação (Tabela 6).

Os métodos preventivos são: remoção/isolamento dos sulfetos, exclusão do oxigênio por cobertura de água, exclusão do oxigênio por cobertura seca, aditivos alcalinos e emprego de bactericidas. Estes procedimentos consistem em evitar que ocorra a oxidação do sulfeto metálico e conseqüentemente evitar a geração das águas ácidas.

Já as formas de mitigação dos efeitos da DAM estão subdivididas em métodos de contenção e remediação. Os métodos de contenção são a prevenção do fluxo de água, paredes reativas porosas e disposição em estruturas de contenção. Os métodos de remediação estão subdivididos em sistemas ativos e passivos. Os métodos ativos são a neutralização/precipitação, seguido de etapa de separação sólido-líquido. Já os sistemas passivos incluem processos tais como filtros de calcário, drenos anóxido de calcário e banhados construídos.

Tabela 6. Métodos de controle da drenagem ácida de minas (adaptado de Kontopoulos, 1998).

Controle da DAM	Métodos Preventivos	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção/isolamento dos sulfetos - Exclusão de oxigênio por cobertura de água - Exclusão de oxigênio por cobertura seca - Aditivos alcalinos - Bactericidas
	Métodos de Contenção	<ul style="list-style-type: none"> - Prevenção do fluxo de água - Paredes reativas porosas - Disposição em estruturas de contenção
	Métodos de Remediação	<ul style="list-style-type: none"> - Neutralização e precipitação (hidróxidos ou sulfetos) - Filtros de calcário - Drenos anóxicos de calcário - Banhados Construídos

O tratamento ativo da DAM, pela neutralização do efluente e precipitação dos metais na forma de hidróxidos, tem sido uma das técnicas mais aplicadas. O processo geralmente consiste em uma tubulação, calha ou valo pelo qual o efluente é captado. A água ácida é conduzida a um tanque de reação (reator) onde ocorre o tratamento químico através da dosagem de reagentes. A separação sólido-líquido é promovida em decantadores, flotadores ou bacias de sedimentação. Após a separação das fases sólida e líquida, o lodo é colocado em leitos de secagem e o efluente tratado é descartado no corpo receptor (Possá e Santos, 2003). Um diagrama esquemático de um processo ativo de neutralização/precipitação para o tratamento da DAM é apresentado na Figura 9.

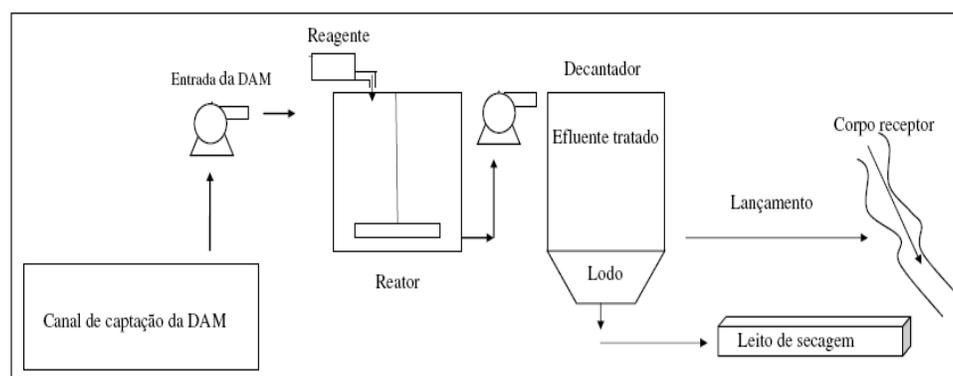


Figura 9. Diagrama esquemático de um sistema ativo de tratamento da DAM.

No caso da DAM em minerações de carvão, os metais de maior interesse são o Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . O Fe^{3+} precipita em valores de pH acima de 3,5 e o Fe^{2+} em valores de pH acima de 8,0. O Al^{3+} precipita na faixa de pH entre 4,5 e 9,0. O Mn^{2+} precipita somente em valores de pH acima de 8,5 (Figura 10).

Neste contexto, quando se deseja remover os metais em uma única etapa, o intervalo de pH varia de 6 a 9. Para cada situação é importante avaliar o pH de precipitação dos metais no processo, devido às múltiplas combinações de acidez e de constituintes metálicos presentes na DAM. Cada composição de DAM requer um ajuste único para obter os melhores resultados na remoção dos poluentes.

As reações de precipitação em meio aquoso são representadas pelas equações genéricas (05) e (06) (Butler, 1998; Mellado e Galvin, 1999; Tchobanoglous et al, 2003).

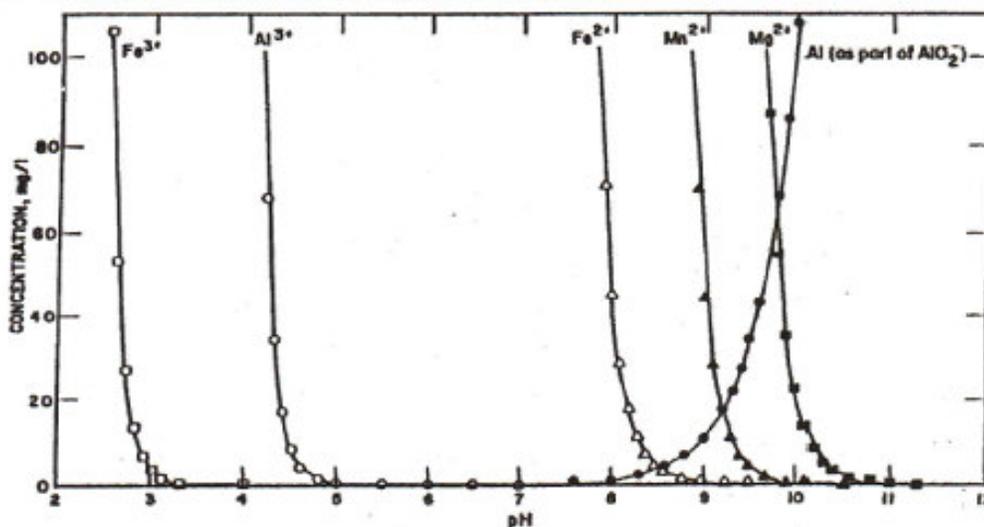
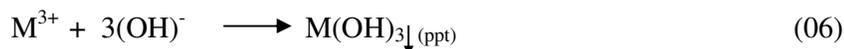
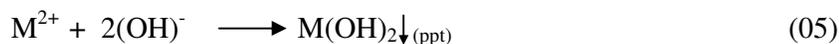


Figura 10. Faixas de equilíbrio da solubilidade iônica (Fonte: Barbosa et al, 2002).

Para o tratamento da DAM, o processo ativo por neutralização/precipitação tem sido o preferido pelas indústrias de mineração de carvão no Brasil (Tabela 7). O processo de separação sólido-líquido varia, sendo aplicados em lagoas de sedimentação, decantadores

convencionais, decantadores de lamelas e unidades de flotação por ar dissolvido. Os processos, de modo geral, foram recentemente implantados, mas apresentam bom nível de desempenho. Entretanto, o processo de neutralização/precipitação requer uso de reagentes químicos (agente neutralizante, polímero floculante e, no caso da flotação, oleato de sódio), o que acarreta em um alto custo (Rubio et al, 2009; Rubio e da Silva, 2009). Ainda, o processo gera uma grande quantidade de lodo, rico em hidróxidos metálicos, que precisa ser destinado de forma segura. A Figura 11 ilustra uma unidade de tratamento ativo implantada na região carbonífera de Santa Catarina.

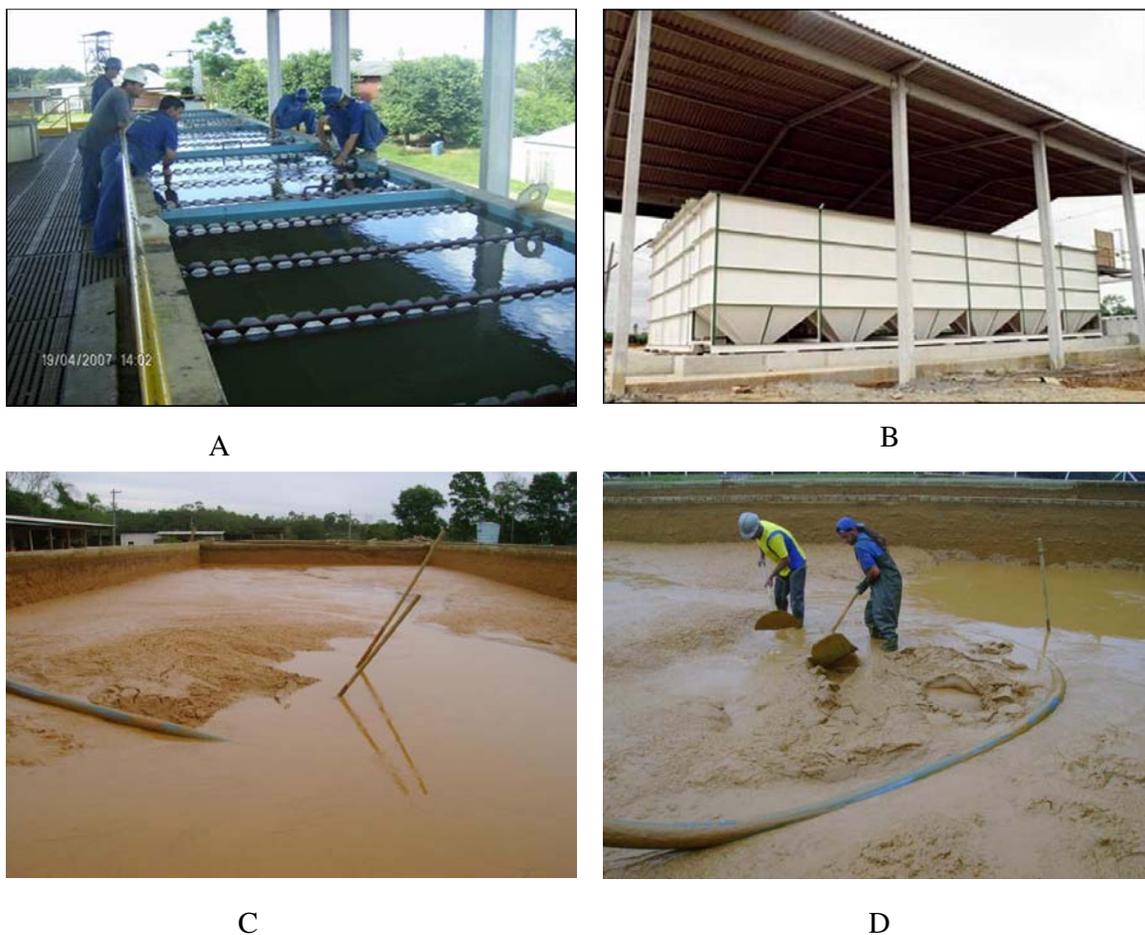


Figura 11. A e B Sedimentador de Lamelas Utilizado no Tratamento da DAM em Empresa de Mineração de Carvão na Região Carbonífera de Santa Catarina, C e D Lodo Férrico Resultante da Neutralização da DAM (Fonte: Silva, R.D., 2009).

Tabela 7. Estações de tratamento de efluentes de DAM da mineração de carvão em operação no Brasil (Fonte: Schneider, 2006; consulta pessoal do autor, 2009).

Empresa/Unidade	Método / Princípio	Vazão Tratada
Cambuí	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	50 m ³ /h
Carbonífera Criciúma S/A UM II -Verdinho	Tratamento ativo por neutralização com soda ou cal baseado na interação com finos em suspensão e aeração mecânica promovida no processo de beneficiamento mineral seguido de sedimentação em lagoas.	1.200 m ³ /h
Minageo Santa Augusta	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	20 m ³ /h
Metropolitana Mel	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação	150 m ³ /h
Metropolitana Caixa de Embarque	Tratamento ativo por neutralização/precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	12 m ³ /h
Metropolitana Esperança/Fontanella	Tratamento ativo por neutralização/precipitação seguido de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido.	270 m ³ /h
Metropolitana Ingusa	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	50 m ³ /h
Rio Deserto Barro Branco	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	125 m ³ /h
Rio Deserto Novo Horizonte	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150 m ³ /h
Rio Deserto Cruz de Malta	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacia de sedimentação.	150 m ³ /h
Cooperminas	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em sedimentador de lamelas.	200 m ³ /h
Copelmi Capão da Roça	Tratamento ativo por neutralização/precipitação e separação sólido-líquido em bacias de sedimentação	43 m ³ /h

2.2.4. O Lodo Gerado no Tratamento Ativo da DAM

Segundo Neto et al, (2005), o lodo resultante da neutralização da DAM é classificado conforme a NBR 10004/2004, como Resíduo Não Perigoso do Tipo Não Inerte – Classe II-A. Tipicamente, a geração de lodo varia 0,5 a 20 kg m⁻³ em b.s. e é uma função da concentração de metais na DAM. Ainda, porém, dependendo do processo de separação sólidos-líquido, pode apresentar valores de umidade que variam de 90 a 95%. A sua disposição em aterros exige a impermeabilização com argila e geomembrana de PEAD (polietileno de alta densidade), sistema de drenagem e tratamento dos efluentes e um programa de monitoramento com custos elevados. Investigações para o aproveitamento do lodo, tanto em nível mundial como no Brasil, foram poucos, estando listados na tabela 8.

A atual visão da drenagem ácida de minas (DAM) é de uma fonte poluidora que deve ser tratada para que o efluente atinja os níveis de emissão exigidos pelos órgãos ambientais. O uso e aproveitamento do lodo gerado em processos ativos de neutralização/precipitação é ainda um assunto pouco investigado. Entretanto, alguns pesquisadores já vislumbram a DAM como uma fonte de materiais de interesse econômico. A Tabela 8 relaciona as principais pesquisas e os objetivos na recuperação dos metais contidos na DAM e seus usos. Pode-se observar que alguns estudos objetivam o aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento como um todo. Outras visam a precipitação seletiva dos diferentes materiais, buscando obter produtos com maior pureza e valor agregado.

Entretanto, o único trabalho realizado no sentido de produção de coagulante foi o desenvolvido por Rao et al, (1992). Os autores demonstraram que é possível produzir uma solução de sulfato férrico a partir do lodo da DAM de uma mina de sulfetos polimetálicos no Canadá. Em laboratório, realizaram a precipitação seletiva do ferro férrico contido na DAM em pH 3,5-3,6 na presença de amina, seguido da ressolubilização do hidróxido férrico com ácido sulfúrico. A solução de sulfato férrico foi eficientemente empregada como agente coagulante para o tratamento de águas e efluentes.

Tabela 8. Principais pesquisas na recuperação de metais contidos na DAM.

Pesquisador	Contribuição
Marcello et al, 2008	Usaram o lodo de uma planta de tratamento de DAM para produzir um pigmento inorgânico que pode ser usado na indústria cerâmica.
Herrera et al, 2007	Estudaram duas rotas para precipitar o ferro da DAM e convertê-lo em ferrita magnética, avaliando a interferência do alumínio e do silício na magnetização e a redução do volume do lodo.
Wei et al, 2006	Utilizaram ferro férrico recuperado da DAM via oxidação e precipitação seletiva como uma das matérias primas para síntese de magnetita nanoparticulada que poderia ser usado como adsorvente de metais pesados em tratamento de efluentes.
Wei et al, 2005	Recuperaram o ferro e o alumínio da DAM por precipitação seletiva e obtiveram um produto com alta pureza.
Neto et al, 2005	Avaliaram a aplicabilidade industrial do lodo proveniente do tratamento ativo de DAM misturado com argilas utilizadas pela indústria cerâmica do sul de Santa Catarina para produção de cerâmicos e tijolos.
Rao et al, 1992	Produziram um coagulante a partir do lodo de hidróxido férrico da DAM ressolubilizado com ácido sulfúrico.

2.3. Agentes Coagulantes

Devido ao enfoque do presente trabalho em obter um coagulante à base de ferro a partir de resíduos da mineração de carvão, alguns conceitos sobre estabilidade de colóides e o fenômeno de coagulação serão abordados bem como aspectos relativos à produção de coagulantes e sua aplicação no tratamento de água e efluentes.

2.3.1. Sistemas coloidais

Partículas que provocam turbidez têm seu tamanho variando de 0,01 a 100 micrometros aproximadamente, sendo que as frações maiores possuem mais facilidade para sedimentar ou serem filtradas. A fração de partículas de menor tamanho, ou fração coloidal (0,01 a 5 μm), é a que realmente apresenta dificuldades de separação, uma vez que o tempo de sedimentação é alto e as mesmas facilmente passam/escapam pelos meios filtrantes (Ravina, 1993).

O comportamento dos colóides na água é fortemente influenciado pela sua carga superficial. Cada partícula coloidal possui uma carga, geralmente negativa em situações de tratamento de efluentes, que faz com que as partículas adjacentes sejam repelidas, impedindo assim que se aglomerem ou formem flocos, resultando que estas permanecem dispersas e em suspensão no meio. Um modelo das partículas coloidais em meio aquoso é apresentado na Figura 12(a) e 12(b) (Ravina, 1993).

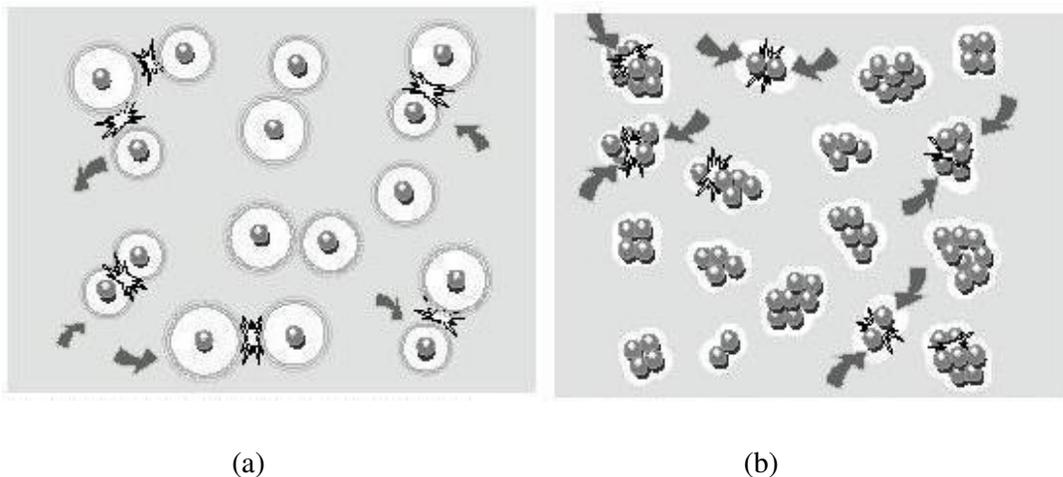


Figura 12. Partículas coloidais suspensas em meio aquoso (Ravina, 1993). (a) Partículas eletricamente carregadas em repulsão. (b) Partículas “sem carga”, livres para colidir e se agregarem.

Entretanto se a carga for reduzida significativamente ou eliminada, a aglomeração poderá ocorrer, primeiramente em pequenos grupos, depois a agregados maiores e finalmente em flocos de partículas visíveis que sedimentam com rapidez e podem ser filtradas com facilidade (Ravina, 1993).

2.3.2. Modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE)

O modelo da dupla camada elétrica é usado para visualizar o ambiente iônico nas vizinhanças de um colóide e explica como as forças elétricas repulsivas atuam. As partículas coloidais possuem cargas, as quais atraem uma grande quantidade de íons de carga oposta presentes na solução, chamados de contra-íons. Geralmente, na maioria das situações de efluentes líquidos, os sólidos suspensos apresentam carga negativa.

Porém, devido às dimensões das superfícies das partículas, apenas um número limitado de íons positivos consegue ser adsorvido formando uma rígida camada ao redor da superfície do colóide, camada esta denominada de Camada Compacta ou Camada de Stern. Estes íons positivos adicionais são atraídos pela carga negativa do colóide, mas são repelidos pelos íons positivos da camada de Stern e também por outros íons positivos que tentam se aproximar do colóide. Um equilíbrio dinâmico se estabelece formando uma camada difusa de contra-íons com concentração maior próximo ao colóide, diminuindo em função da distância até que um equilíbrio seja atingido.

De maneira similar, porém oposta, existe uma carência de íons negativos (chamados co-íons) ao redor da camada compacta, uma vez que os mesmos são repelidos pela carga negativa do colóide. A sua concentração vai gradativamente aumentando em função da distância à medida que as forças repulsivas do colóide diminuem, até que um equilíbrio seja atingido.

O conjunto das camadas, compacta e difusa, resulta na denominada dupla camada elétrica (DCE), conforme ilustrado na Figura 13. A espessura da camada depende da concentração de íons em solução, sendo que soluções mais concentradas significam maior presença de íons disponíveis para neutralizar a carga do colóide resultando numa dupla camada com menor espessura. Por este motivo, um aumento da concentração de íons em solução ocasiona o fenômeno conhecido como "compressão da dupla camada elétrica".

Pela inacessibilidade de determinação do potencial elétrico da partícula, é comum na prática medir o potencial no plano de cisalhamento, situado entre uma partícula em movimento e o líquido circundante. O potencial neste plano é conhecido como potencial zeta. A localização do plano de cisalhamento dentro da dupla camada elétrica, porém atualmente tem sido adotado como muito próximo da Camada de Stern. O potencial zeta é uma maneira eficiente de averiguar o comportamento dos colóides, já que indica alterações no potencial superficial dos colóides e nas forças de repulsão dos mesmos (Hunter, 1981).

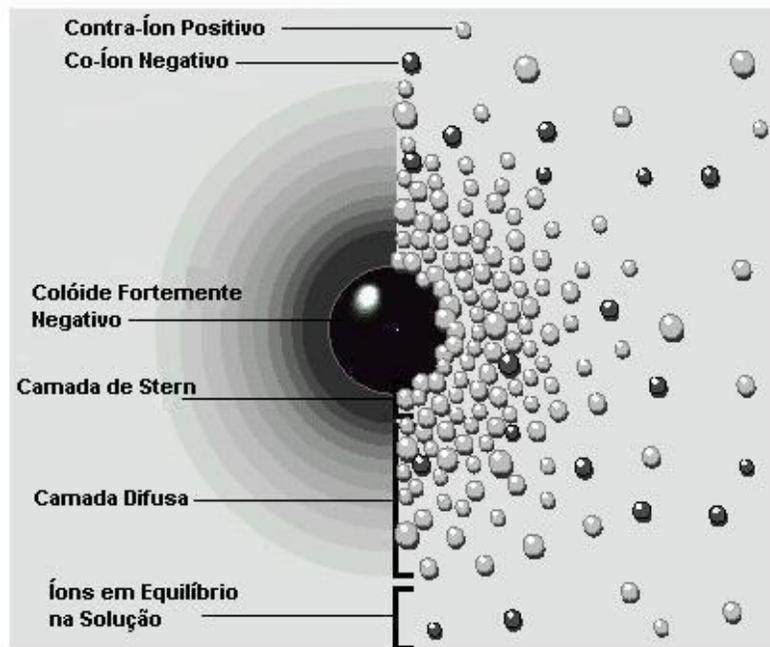


Figura 13. Modelo da dupla camada elétrica (Ravina, 1993).

2.3.3. Teoria DLVO – Balanceamento de Forças

Esta teoria tem seu nome derivado das iniciais dos nomes dos cientistas que desenvolveram o modelo (Derjaguin, Landau, Verwery e Overbeek) (Adamson, 1990). É uma explicação clássica de como as partículas interagem. Baseia-se na resultante das contribuições de duas forças opostas, as forças eletrostáticas de repulsão (DCE) e as forças de atração (Van der Waals), mostrando com isto porque alguns colóides aglomeram e formam flocos e outros não.

Assim, pela teoria DLVO, para se ter uma suspensão estável, é necessário que as forças de interações repulsivas superem as forças de atração de Van der Waals. Desta forma, para curtas ou longas distâncias (ver Figura 14) sempre o efeito entre as partículas é atrativo; no entanto, a partir de uma distância "d" da superfície da partícula, a repulsão predomina em um certo intervalo de distância.

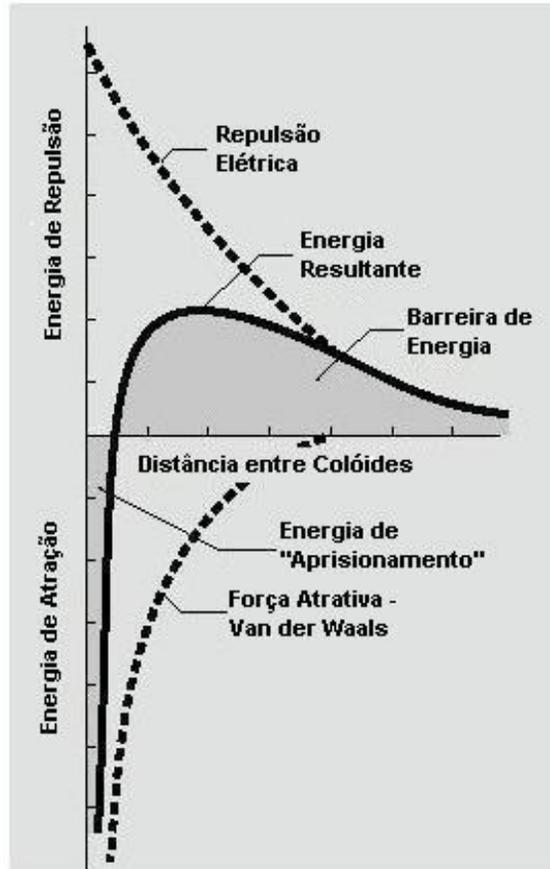


Figura 14. Barreira de energia para a interação entre partículas coloidais (Ravina, 1993).

Entretanto, a teoria DLVO aplica-se somente a sólidos que não modificam as propriedades estruturais da água. Sólidos suspensos com características hidrofóbicas ou sólidos suspensos hidrofílicos (com alta afinidade pelas moléculas de água) apresentam comportamentos distintos ao previsto pela teoria DLVO, sendo melhor descritos pela teoria DLVO extendida. Detalhes sobre as forças hidrofóbicas e estruturais da água envolvidas na estabilidade e desestabilização de colóides podem ser encontrados em Israelaschvili (1991).

2.3.4. Tratamento de Água e Por Coagulação/Floculação e Separação Sólido/Líquido

A coagulação e/ou floculação são processos físico-químicos que fazem com que as partículas coloidais sejam agregadas, provocando a aglomeração das impurezas suspensas, facilitando a sua remoção. Pode-se definir esses fenômenos como (Bratby, 1980):

- Coagulação - corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, devido à compressão ou redução da dupla camada elétrica. Aplica-se também este termo à desestabilização pela adição de eletrólitos hidrolisáveis, tais como Fe^{+3} ou Al^{+3} .

- Floculação – agregação das partículas coloidais através do uso de polímeros orgânicos de alto peso molecular; em muitos casos esta etapa é realizada após a coagulação para proporcionar agregados ainda maiores aos obtidos na coagulação.

- Agregação – termo geral empregado para desestabilização de sistemas coloidais.

Os principais mecanismos que atuam na agregação (coagulação e floculação) das partículas seguem abaixo e foram compilados dos seguintes autores: (Bratby 1980; Ravina, 1993; Adamson, 1990):

- Compressão da dupla camada elétrica;
- Neutralização de cargas;
- Varredura;
- Formação de pontes.

Compressão da dupla camada elétrica

Esse mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de grande quantidade de íons de carga contrária (que não se adsorvem na superfície do colóide). A teoria DLVO indica que isto resulta em uma diminuição ou eliminação da barreira de energia repulsiva. É importante notar que este processo apenas comprime/diminui a área de influência ao redor do colóide sem necessariamente reduzir a carga do mesmo.

Neutralização de Cargas

A neutralização de cargas envolve a adsorção de um eletrólito carregado sobre a superfície do colóide (íon determinante de potencial), resultando em uma carga líquida

próximo a zero. A neutralização é uma maneira prática de se diminuir a barreira de energia repulsiva e formar flocos estáveis.

Varredura ou aprisionamento

Neste mecanismo são adicionadas quantidades relativamente grandes de coagulante (normalmente sais de ferro ou alumínio) que precipitam na forma de hidróxido. Alguma neutralização de cargas ocorre, mas como a quantidade de coagulante é adicionada em excesso ao necessário para a neutralização, os colóides são aprisionados no flocos do precipitado metálico sendo literalmente "varridos" do meio.

Mecanismo de pontes

A formação de pontes ocorre quando um floculante se adsorve primeiramente a um colóide capturando-o e depois se liga a diversos outros formando uma malha ou entrelaçamento que mantém todos unidos. Esse mecanismo é predominante no uso de polímeros orgânicos, tais como poliamidas, poliacrilamidas e polióxido de etileno. Quanto maior o peso molecular do floculante, maior o seu comprimento de cadeia, e conseqüentemente melhor é a formação de pontes.

A coagulação e floculação são sensíveis a diversas variáveis, por exemplo, a natureza da substância produtoras da turbidez e da cor, tipo e dosagem do coagulante, pH da água, tipo e concentração de componentes solúveis, temperatura, entre outros.

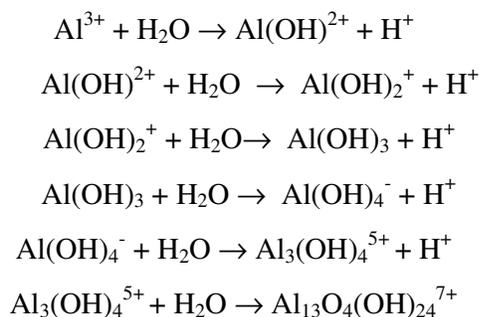
Das diversas variáveis que podem ser controladas, o ajuste do pH é o mais importante. Geralmente, os tipos de coagulante e auxiliares de coagulação a serem usados são definidos em laboratório, considerando a qualidade final da água e particularidades de cada situação. Evidentemente, as dosagens dessas substâncias podem ser reguladas para atender as mudanças na qualidade da água bruta. Também a floculação mecânica pode ser ajustada, variando-se a velocidade das pás dos floculadores.

Os testes de coagulação/floculação são extensivamente usados para determinar as dosagens químicas ótimas no tratamento. A interpretação dos resultados envolve observações visuais e químicas do efluente tratado.

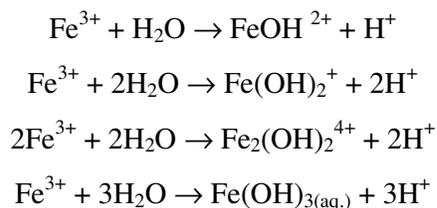
Em sistemas de tratamento de água predominam os processos de coagulação com íons trivalentes. A coagulação por sais de íons trivalentes, ou divalentes, ocorre por um mecanismo diferente dos sais íons monovalentes, pois, além do efeito da compressão da dupla camada elétrica, os sais hidrolisados formam complexos tridimensionais poliméricos ou oligoméricos com vários extremos ativos. Essas moléculas se adsorvem especificamente e podem modificar a carga dos colóides, além da elevada energia superficial das moléculas ou oligômeros formados favorecer a adsorção de íons na matriz do precipitado.

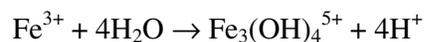
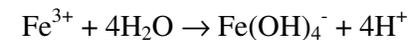
A regra empírica de Schulze-Hardy afirma serem os colóides coagulados com maior eficiência por íons de carga oposta e com carga elevada (Atkins,1999). A regra de Schulze-Hardy é expressa por: $(1/z)^6$; onde z é a carga do íon, esta expressão dá a relação entre a molaridade dos íons monovalentes, divalentes e trivalentes e determina a sua efetividade para uso na coagulação dos colóides.

O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou SA) é o reagente mais utilizado entre os coagulantes. Entretanto, os sais de ferros como cloreto férrico (FeCl_3 ou CF) e o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou SF) também são bastante empregados. A hidrólise do íon de alumínio em solução é complexa. A coagulação com alumínio é, geralmente, efetiva na faixa de pH entre 5,5 a 8,0. As reações de hidrólise do alumínio (Stumm e Morgan, 1996) são:



As reações de hidrólise do Ferro (Fe^{3+}) (Stumm e Morgan, 1996) são:





A adição de sais de alumínio e de ferro diminui significativamente o pH do meio, necessitando o posterior ajuste até se atingir o valor de pH desejado. Os agentes reguladores de pH mais empregados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

Muitas vezes, os coágulos formados através da adição de sais hidrolisáveis de alumínio e ferro apresentam velocidades de sedimentação muito baixas, sendo necessária a aplicação de um agente auxiliar de agregação, geralmente os polímeros floculantes.

Os polímeros floculantes são macromoléculas orgânicas de cadeias longas que contém, ou não, grupos ionizados. São classificados de acordo com a natureza química em naturais ou sintéticos. Podem ser catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa), não iônicos (sem carga) ou anfotéricos (carga positiva e negativa).

Os polímeros de alto peso molecular causam a floculação por meio de um mecanismo eletrostático e/ou de formação de pontes poliméricas. Essas pontes devem ser de tal amplitude que possam superar a distância na quais as forças de repulsão entre as partículas atuam (Hesselink, 1983).

Mesmo sendo as partículas geralmente carregadas negativamente em alguns casos, polímeros aniônicos são eficientes para flocular partículas negativas, apesar da carga de mesmo sinal. A maioria dos floculantes aniônicos sintéticos é baseada em policrilamida que se hidrolisam convertendo os grupos amida em grupos de ácido acrílico que, em pH neutro, são ionizados formando grupos carboxilados durante a fabricação.

A presença de cátions divalentes em solução afeta a adsorção de polímeros aniônicos em sólidos de mesma carga. Isso se deve a compressão da dupla camada elétrica das partículas, diminuindo a força de repulsão entre as partículas e os polímeros. Outra explicação é a formação de complexos entre os cátions divalentes e os grupos carboxila do ácido poliacrílico na interface partícula/solução (Weber, 1972; Gregory, 1993).

Quando as partículas e os polímeros apresentam cargas opostas, surge a possibilidade de desestabilização por redução da carga da partícula. A ação dos floculantes catiônicos pode ser explicada em termos de sua forte adsorção em partículas negativas e a consequente redução da repulsão da dupla camada, permitindo que a agregação ocorra (Gregory, 1993).

Após a coagulação/floculação é necessária a separação das partículas agregadas do meio líquido. A sedimentação, ou decantação, é o processo de separação sólido-líquido geralmente empregado nos sistemas primários de tratamento de efluentes industriais (Solari, 1981). Pode ser classificado na clarificação ou espessamento (Fitch e Stevenson, 1977). Na clarificação, o objetivo é somente remover do fluido os sólidos presentes. No espessamento, procura-se o deságüe dos sólidos. Em certas situações, ambos objetivos devem ser alcançados.

O efeito das condições hidrodinâmicas é outro fator relevante na desestabilização de sistemas coloidais através de eletrólitos hidrolisáveis e/ou polímeros. Geralmente, após a adição do agente que promoverá a desestabilização de um sistema, segue uma etapa de mistura rápida e uma etapa de agitação lenta (Bratby, 1980; Tchobanoglous et al, 2003).

A mistura rápida é responsável pela difusão dos reagentes e pela quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e entre partículas. Originam-se os flocos primários que terão significativa influência sobre a cinética dos processos posteriores. Após o aparecimento dos flocos primários no estágio de mistura rápida, a etapa de agitação lenta permite a formação de flocos maiores.

A energia para o processo de agregação dos colóides é proporcionada pelo movimento browniano ou através da indução de gradientes de velocidade dentro do sistema. O efluente deve ser então levado para uma etapa de separação sólido-líquido, onde geralmente é aplicado processo de sedimentação (alternativamente flotação ou filtração), para que os flocos gerados sejam removidos (Bratby, 1980; Tchobanoglous et al, 2003).

2.3.5. Aplicações dos Agentes Coagulantes

Os principais agentes coagulantes consumidos no Brasil são o sulfato de alumínio (SA), o cloreto de alumínio (CA), o cloreto férrico (CF) e mais recentemente o sulfato férrico (SF). São reagentes empregados em larga escala no tratamento de águas e efluentes. Por

exemplo, a produção de sulfato de alumínio no Brasil em 2008 foi da ordem de 300.161,1 t/ano (Abiquim, 2008). Deste total aproximadamente 62,6% do sulfato de alumínio produzido foi usado no tratamento de água, 23,5% destinou-se à indústria de papel e celulose, 8,3% foi usado no tratamento de efluentes e os 5,6% restantes tiveram outros usos. Os coagulantes são comercializados na forma sólida ou líquida. Algumas informações sobre estes sais estão abaixo descritas.

O sulfato de alumínio é aplicado principalmente no tratamento de água. É um efetivo agente coagulante, principalmente nos sistemas de tratamento de água para abastecimento público (Figura 15). Ainda é utilizado em tratamento de águas nos mais diversos tipos de atividades industriais.

O cloreto férrico é um agente coagulante inorgânico, à base de ferro trivalente, bastante eficiente nas operações de coagulação e muito utilizado para o tratamento de água potável, esgotos domésticos, efluentes líquidos industriais e condicionamento de lodos em estações de tratamento de efluentes. Apresenta como principal problema à excessiva corrosividade, que acaba acarretando danos nas partes metálicas de sistemas de tratamento.

O sulfato férrico é um excelente coagulante inorgânico, também à base de ferro trivalente, usado em sistemas de tratamento de água potável, esgotos domésticos, efluentes líquidos industriais e também para o condicionamento de lodos de estações de tratamento. Os coágulos formados com sulfato férrico sedimentam mais rápido que os flocos de sulfato de alumínio devido ao seu maior peso, além de possuírem alta eficácia na remoção de algas e fósforo. O sulfato férrico é um coagulante que se equivalente ao cloreto férrico, quanto à efetividade de seu poder coagulante, mas com a vantagem de apresentar um menor custo, menor acidez e índices de corrosão mais baixos nas instalações de tratamento de água e efluentes.

A Figura 15 ilustra alguns tipos de coagulantes comerciais e um esquema de funcionamento de uma estação de tratamento de águas (ETA). Esses coagulantes podem ser comercializados na forma sólida ou líquida. Atualmente, muitos coagulantes têm sido comercializados na forma líquida como polialumínio sulfato, polialumínio cloreto, poliférrico sulfato e poliférrico cloreto. Esses reagentes são vendidos em forma pré-hidrolisada (que reduz o consumo de agente neutralizante) e em apresentam uma relação estequiométrica

diferente do sal inorgânico, apresentando um teor metálico maior em relação com os ânions de sua composição química.

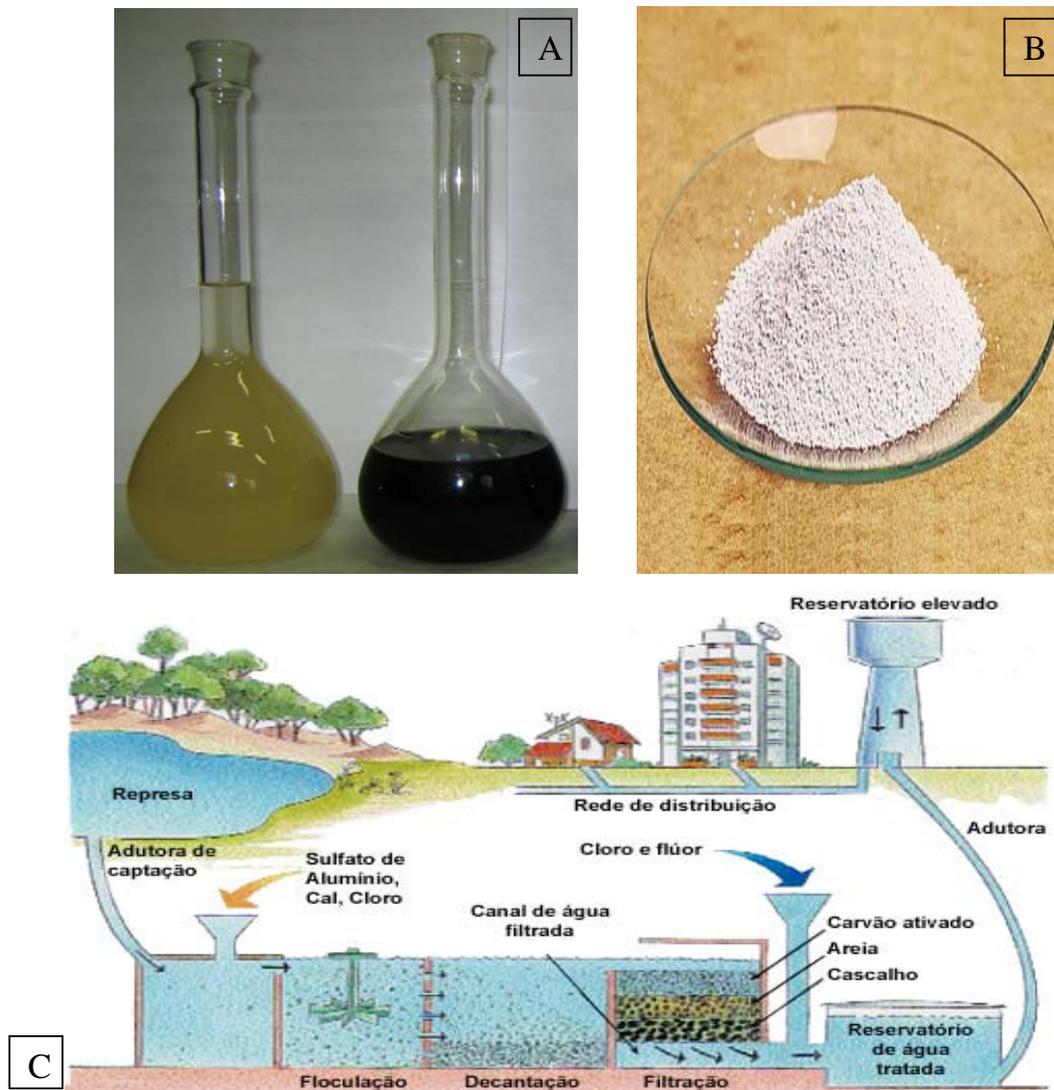


Figura 15. A) Sulfato de alumínio comercial líquido, B) sulfato férrico comercial e C) esquema de uma estações de tratamento de água (Fonte SABESP, 2009) .

Nos últimos 20 anos foi dada atenção considerável atenção ao estudo dos coagulantes inorgânicos pré-hidrolisados baseados em ferro e alumínio poliférrico cloreto e polialumínio cloreto. O coagulantes poliférrico sulfato é uma relativamente nova classe de reagentes coagulantes, que apresenta desempenho superior aos coagulantes tradicionais na performance da coagulação e na remoção de compostos como fosfatos de águas (Zouboulis et al, 2008).

2.3.6. Processos de Fabricação de Coagulantes

No Brasil existem atualmente quatorze indústrias que atuam na fabricação de sulfato de alumínio, seis empresas que produzem o cloreto férrico e três empresas que produzem o sulfato férrico (Abiquim, 2008).

Praticamente todo o sulfato de alumínio é produzido a partir da bauxita (hidróxido de alumínio dihidratado: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que reage diretamente com o ácido sulfúrico a 66° Bé. Pelo tratamento da bauxita, através do processo Bayer, obtém-se hidróxido de alumínio, o qual reage com ácido sulfúrico em condições especiais, originando sulfato de alumínio. Para se obter um bom produto é necessário partir de bauxita com elevada pureza (pouca sílica e ferro).

O cloreto férrico é na maioria das vezes obtido pela reação do ácido clorídrico com minério de ferro de alta pureza, o que resulta na formação de cloreto férrico com baixa concentração de contaminantes. Porém, existe uma tendência atual de se usar sucata como fonte de ferro. Esse procedimento pode resultar em problemas de contaminação por elementos indesejáveis no coagulante, uma vez que a sucata pode apresentar outros metais em sua composição.

O sulfato férrico é obtido pela reação do minério de ferro ou sucata com ácido sulfúrico a 66° Bé sob aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 90°C. O ferro fica em contato com o ácido sulfúrico até que se obtenha uma solução de sulfato férrico com uma concentração de ferro (Fe^{3+}) entre 9-17% .

Os coagulantes do tipo: coagulantes poliméricos inorgânicos(CPI), como o poliférrico sulfato, são coagulantes pré-hidrolisados preparados pela neutralização parcial dos sais de ferro. Durante a etapa de neutralização ocorrem diversas reações que resultam na formação de várias espécies polimerizadas de ferro. Estes coagulantes contém espécies iônicas polinucleares em sua composição como $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, formadas por pontes de OH e um grande número de compostos macromoleculares (Zouboulis et al, 2008).

2.3.7. Drenagem Ácida de Minas como Fonte de Agentes Coagulantes

O emprego da drenagem ácida de minas como fonte de agente coagulante foi muito pouco investigado. Porém, em vários locais de ocorrência de DAM, esta quando entra em contato com outros fluxos de água contendo sólidos suspensos, como os esgotos domésticos, ao ocorrer a elevação do pH, observa-se a formação de coágulos. E conseqüentemente há a clarificação do esgoto.

Com essas observações, Pearson e Nesbit (1974), nos Estados Unidos, propuseram o tratamento conjunto de DAM com esgoto doméstico. Os autores demonstraram que a mistura dos efluentes reduziu a turbidez e as concentrações de ferro e fósforo no efluente tratado bem como diminuiu os custos do processo devido à economia em reagentes para o ajuste do pH. Porém, a carga hidráulica do efluente a ser tratado aumenta substancialmente.

Rao et al (1992) também estudaram a DAM como agente coagulante, porém com um outro enfoque. Produziram o agente coagulante a partir da adição de ácido sulfúrico no lodo gerado após o tratamento por precipitação-sedimentação. Entretanto, como a DAM era oriunda de minas de sulfetos polimetálicos, o coagulante, apesar de rico em ferro, apresentava concentrações altas de metais indesejados, como zinco e cobre bem como níveis significativos de níquel, cádmio e chumbo. Assim, os autores investigaram condições físico-químicas de evitar a co-precipitação dos metais indesejados com o ferro. Ao final, produziram um coagulante que proporcionou uma boa clarificação de esgoto doméstico.

Desta forma, entende-se que pesquisas de uso da DAM como agente coagulante podem seguir três linhas distintas: (a) a mistura de fluxos da DAM com o efluente a ser tratado; (b) produção do coagulante a partir do lodo gerado em estações de tratamento de DAM; (c) produção do coagulante a partir da oxidação controlada da pirita existente nos rejeitos de carvão.

A primeira opção, de mistura de fluxos, é bastante restrita em termos geográficos, pois poderia ser aplicada em centros urbanos atingidos pela DAM. Poderia se prestar para o tratamento de esgotos, porém não para o tratamento de água potável.

A segunda opção é promissora, uma vez que o lodo gerado no tratamento da DAM de carvão é rico em ferro e alumínio, apresentando poucos metais indesejáveis. Implica na aquisição de um reagente adicional, o ácido sulfúrico para sua produção. Porém, necessita de uma avaliação para verificar sua viabilidade e, por isso, foi estudado no presente trabalho.

A terceira opção, a produção do coagulante sulfato férrico a partir da oxidação da pirita presente nos rejeitos de carvão, não necessita de nenhum reagente em especial, com exceção de oxigênio atmosférico e água., e foi o principal enfoque do presente trabalho. A pirita, concentrada, será processada por técnicas hidrometalúrgicas para a produção de um reagente que poderá ser comercializado para o tratamento de águas e efluentes. Espera-se que, quanto maior for o índice de pureza da pirita, maior será o grau de pureza do reagente – uma solução aquosa de sulfato férrico. As vantagens ambientais vem de uma maneira indireta, uma vez que uma menor quantidade de pirita será disponibilizada nos depósitos de rejeito de carvão, minimizando a carga de acidez liberada ao meio ambiente.

3. EXPERIMENTAL

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos empregados neste trabalho para a produção do coagulante sulfato férrico a partir de resíduos da mineração de carvão.

3.1. Materiais

A seguir serão descritos informações sobre as amostras, os equipamentos e os reagentes utilizados durante a realização deste trabalho.

3.1.1. Amostra de DAM

Uma amostra de drenagem ácida de mina (DAM), proveniente da percolação de águas pluviais em um depósito de rejeito de mineração localizado na região carbonífera de Santa Catarina, foi coletada de forma aleatória e acondicionada em bombona de polietileno de alta densidade (PEAD). A amostra foi transportada ao laboratório onde foi armazenada e caracterizada quimicamente.

3.1.2. Amostra de Rejeito de Carvão

O rejeito mineração de carvão, usado no desenvolvimento deste trabalho, foi uma amostra de rejeito rico em pirita de uma mina de carvão localizada na região sul do Brasil. A amostra é o rejeito primário (R1) oriunda do beneficiamento do carvão pelo processo de jigagem de uma mina que minera a “Camada Barro Branco”, localizada na região carbonífera do sul do Estado de Santa Catarina. A amostragem foi realizada em uma pilha de rejeitos no ano de 2006 e seguiu os procedimentos recomendados pela NBR 10007 (ABNT, 2004). O R1 representa 28,3% do ROM e 55% do total de rejeitos gerados no beneficiamento do carvão e a concentração de enxofre total varia na faixa de 7 a 12%.

3.1.3. Amostra de Concentrado de Pirita

O concentrado de pirita utilizado neste trabalho é proveniente do Estado do Paraná. O rejeito de carvão beneficiado por jigagem foi rebritado e concentrado em um jigue Yuba com intuito de concentrar a pirita. O material obtido apresenta um alto teor de pirita em sua

composição. Esse concentrado de pirita era normalmente produzido para comercialização como matéria-prima para a produção de ácido sulfúrico. A pirita concentrada tinha como especificações os seguintes teores médios: enxofre de 39 - 44%, ferro de 35 - 40%, carbono 4,5 - 8,5%, sílica (máximo) 5%, peso específico 3,9 - 4,5 ($t\ m^{-3}$) e densidade aparente 2,0 - 2,30 ($t\ m^{-3}$). A amostragem foi realizada em uma pilha deste concentrado no ano de 2008 e foi realizada de acordo com a NBR 10007(ABNT, 2004).

3.1.4. Amostras de Água e Esgoto

Nos ensaios de tratamento de água para abastecimento público empregou-se a água bruta do Lago Guaíba que abastece a cidade de Porto Alegre-RS. Nos ensaios de tratamento de esgoto empregou-se o esgoto gerado no Campus do Vale da UFRGS em Porto Alegre-RS. Em ambos os casos, as amostras foram utilizadas nos testes no mesmo dia da sua coleta.

3.1.5. Água, Reagentes Analíticos e Reagentes Comerciais

Nos experimentos de produção de coagulantes, tanto a partir do lodo de tratamento da DAM como de materiais piritosos, empregou-se água destilada/deionizada, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico de grau analítico e oxigênio atmosférico.

Nos experimentos de tratamento de água e esgoto, empregaram-se os coagulantes gerados neste trabalho bem como coagulantes comerciais sulfato férrico e sulfato de alumínio. O coagulante comercial sulfato férrico foi produzido a partir da dissolução de sucata ferrosa em ácido sulfúrico e o coagulante comercial sulfato de alumínio foi produzido a partir da dissolução da bauxita em ácido sulfúrico. O coagulante sulfato férrico comercial foi fornecido pela Empresa Sulfato Rio Grande, enquanto o sulfato de alumínio de grau comercial foi fornecido pela empresa Companhia Industrial Eletroquímica (CIEL). O ajuste de pH foi realizado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico em grau analítico. Nos experimentos de tratamento do esgoto do Campus do Vale, empregou-se também o floculante catiônico Nalco® 8589 (fornecido pela Nalco do Brasil).

Os reagentes utilizados em todas as análises (incluindo os rejeitos e carvão e concentrado de pirita, coagulantes, águas e efluentes brutos e tratados) foram todos de grau analítico e a água empregada foi destilada/deionizada.

Ainda foram de grau analítico os agentes alcalinizantes utilizados na neutralização da DAM para obtenção de um lodo rico em ferro, assim como o ácido sulfúrico utilizado para produzir o coagulante férrico pela dissolução do lodo resultante da neutralização da DAM.

3.1.6. Equipamentos

Os equipamentos empregados na realização deste trabalho estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Equipamentos utilizados na realização do trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo
pH-metro	Digimed	DMPH-2
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian	FS 240
Espectrofotômetro UV-Visível	Hach	DR 2800
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Leco	Leco-250
Agitador magnético	Tecnal	E085
Aparelho ‘Jar-test’	Policontrol	Floc Control II
Oxímetro	Instruterm	MO 900
Condutivímetro	Analion	C 702
Estufa	De Leo	009
Forno-Mufla	Quimis	-
Banho Maria	Quimis	-
Analisador CHNS	Elementar	Vario Macro
Moinho planetário	Fritsc	Pulverisette 5
Turbidímetro	Servilab	TB 1000
Difratômetro de raio X	Siemens	D5000
Espectrômetro de fluorescência de raios X	Rigaku	Rix 2000
Bomba de Água	Sarlo	Sarlo 180

3.2. Métodos

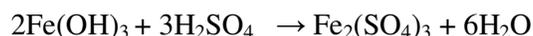
A seguir estão descritos os métodos utilizados nas diferentes etapas da realização deste estudo que incluem: a produção do coagulante sulfato férrico a partir do lodo gerado por precipitação seletiva da DAM, a produção do coagulante sulfato férrico a partir de um rejeito de carvão, a produção do coagulante sulfato férrico a partir de um concentrado de pirita, análise dos coagulantes, testes de tratamento em água de abastecimento público e esgoto bem como as análises físicas, químicas e microbiológicas realizadas nos materiais.

3.2.1. Produção de Sulfato Férrico por Precipitação Seletiva da DAM

A amostra de drenagem ácida de mina (DAM), armazenada na bombona de polietileno de alta densidade (PEAD), foi encaminhada ao laboratório. A amostra foi deixada em repouso para a sedimentação de eventuais sólidos e filtrada em uma membrana de 0,45 µm, para então ser caracterizada quimicamente. As análises realizadas foram pH e concentração de Fe (total, Fe²⁺ e Fe³⁺), Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb, Zn e SO₄²⁻. A seguir, foi aerada em pH entre 2,5 - 3,0 para conversão de todo o Fe²⁺ para Fe³⁺.

A precipitação seletiva foi realizada em pH 3,8, escolha baseada em dados de literatura (Wei et al, 2005) e de um curva de titulação (NaOH 4 M x pH) realizada na drenagem ácida de minas (conforme procedimento descrito por Jenke e Diebold, 1983). Assim, em 2 L de amostra, o pH da DAM foi ajustado para 3,8 +/-0,1 com a adição de uma solução de 4 M de NaOH para a precipitação do ferro como hidróxido férrico. O precipitado foi centrifugado a 3.000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante descartado. O precipitado foi lavado com água destilada em pH 3,8 +/-0,1, ressuspenso e centrifugado novamente; esse ciclo foi repetido 3 vezes visando eliminar o efeito de arraste de contaminantes na água presente no lodo férrico.

O precipitado final foi dissolvido em ácido sulfúrico previamente aquecido a uma temperatura de 90°C. Reagiu sob estas condições por um período de 1(uma) hora até a clarificação da solução devido a dissolução do lodo férrico pelo ácido sulfúrico de acordo com a reação:



A solução gerada foi evaporada em banho maria a 30°C para que a concentração de ferro na solução atingisse 12% m/m, conforme especificação da SABESP em suas licitações para aquisição de sulfato férrico para uso no tratamento de águas. O coagulante produzido foi filtrado e analisado em relação ao pH, parâmetros de interesse (ferro e alumínio), metais indesejados (As, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn) e SO_4^{2-} . O coagulante gerado (SF-PS_{DAM}) foi armazenado em frasco plástico e guardado em temperatura ambiente para os ensaios de tratamento de água.

Um diagrama da produção de coagulante férrico a partir do lodo obtido pela neutralização de uma DAM é apresentado na Figura 16.

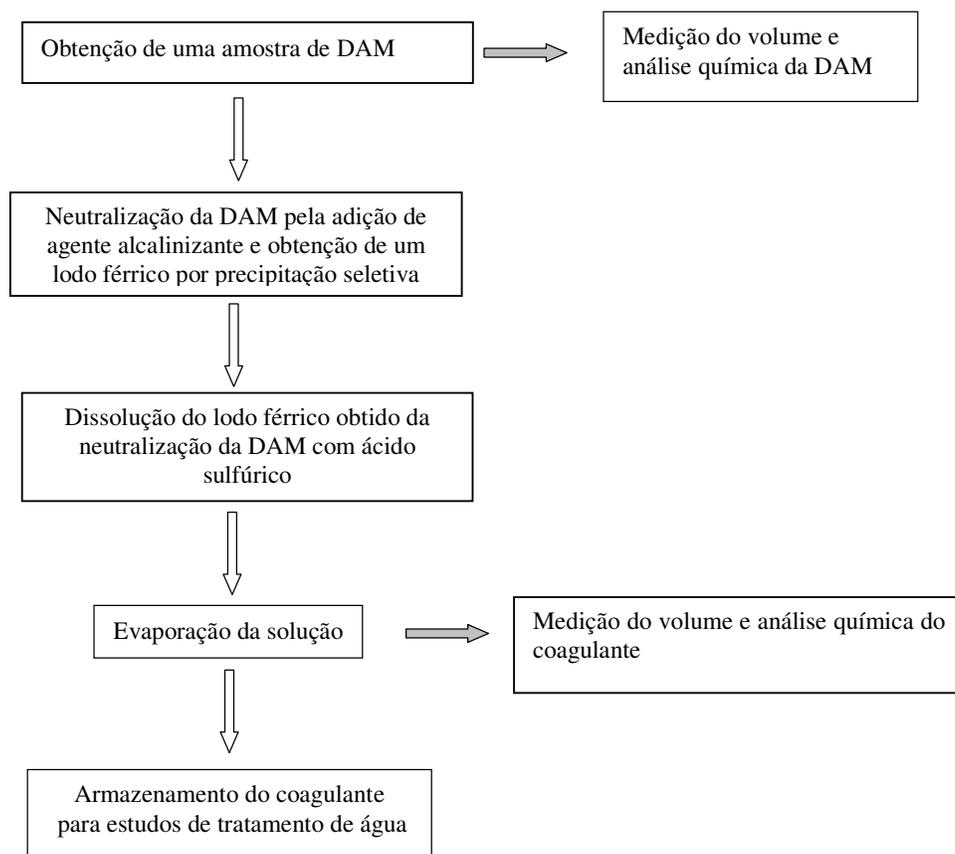


Figura 16. Esquema geral da produção do coagulante sulfato férrico a partir da precipitação seletiva do ferro presente drenagem ácida de minas (SF-PS_{DAM}).

3.2.2. Produção de Coagulante a Partir de Rejeito de Carvão e Concentrado de Pirita

O rejeito, britado e classificado entre 2,0 e 6,0 mm, foi inicialmente caracterizado em relação ao teor de cinzas, matéria carbonosa, enxofre total, enxofre pirítico, enxofre sulfático, enxofre orgânico. Mediu-se o potencial de geração de acidez e realizaram-se também a análise elementar, por difração de raios-x, fluorescência de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

Os estudos de lixiviação foram realizados em um reator de laboratório (Figura 17), desenvolvido para proporcionar a oxidação da pirita em meio aquoso e permitir a obtenção de uma lixívia rica em ferro que apresentasse potencial para ser utilizada como agente coagulante no tratamento de águas e efluentes. O reator consiste em uma coluna de leito empacotado, construído em vidro, com altura de 30 cm e diâmetro de 7 cm. O reator apresenta um sistema de coleta e circulação da água de lixiviação utilizada na produção do coagulante. A coleta é feita em um recipiente de vidro com volume de 1000 mL. A recirculação foi propiciada pelo uso de uma bomba Sarle modelo 180, que permite a recirculação do lixiviado a uma vazão igual a 12 litros/hora.

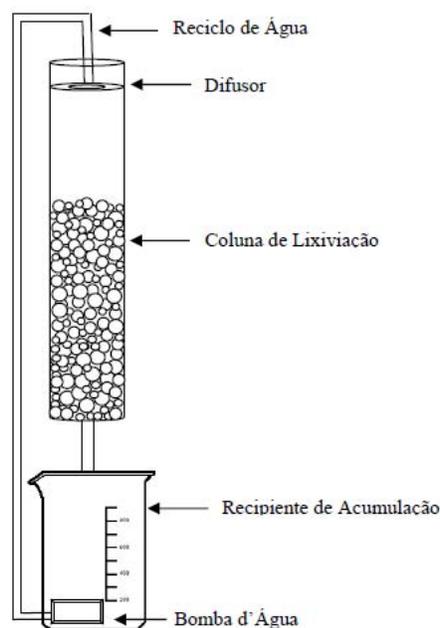


Figura 17. Reator de Lixiviação com Recirculação do Material Lixiviado.

Foi utilizada uma massa de material igual a 1 kg com a granulometria das partículas compreendida entre 2 e 6 mm e o volume de água utilizado na lixiviação foi igual a 1 L. A água foi recirculada continuamente, sendo analisada em relação ao pH, potencial redox, Fe^{2+} e Fe^{3+} ao final de cada semana. Observou-se que a concentração do lixiviado produzido aumentava de forma mais significativa até a 5ª semana. Assim, a cada 5 semanas, o extrato era recolhido e adicionava-se uma 1 L de água nova, iniciando um novo ciclo de produção. A intenção foi, para cada material, produzir ao máximo o sulfato férrico e deixar no mínimo o potencial de geração de acidez, de forma que o material cause o menor impacto possível ao meio ambiente quando a mesmo for descartado.

A solução gerada ao final de cada ciclo de lixiviação foi analisada em relação aos parâmetros de interesse, pH, E_{Redox} , ferro, alumínio e sulfatos. Também foi quantificada a presença de contaminantes metálicos, cálcio, chumbo, cobre, cromo, magnésio, manganês, zinco. Essas análises seguiram os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA, 2005). O objetivo desta etapa foi avaliar a qualidade do coagulante gerado (DAM) quanto aos parâmetros acima descritos e verificar a presença de elementos tóxicos no coagulante gerado, visando definir as possíveis aplicações futuras do mesmo.

Foi realizada uma análise pontual para contagem de bactérias acidofílicas presentes na fase líquida suspensa, pelo emprego do método dos tubos múltiplos. Para isto foi utilizado o meio “9K”, específico para a contagem de *Thiobacillus ferrooxidans*. O meio apresenta a seguinte composição: solução A: 3,0g $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$; 0,5g K_2HPO_4 ; 0,5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,1g KCl. O pH da solução A foi ajustado a 2,8 com H_2SO_4 e esterilizado em autoclave durante 20 minutos a 120°C . A solução B foi composta de 44,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o pH final foi ajustado para 2,8 e a solução foi filtrada em membrana (0,45 μm de diâmetro de poro). No momento do uso, misturaram-se as soluções A e B na proporção de 7:3, respectivamente (APHA, 2005). O meio foi colocado em tubos de ensaio onde foi adicionado o lixiviado em vários níveis de diluição. O crescimento do *Thiobacillus ferrooxidans* foi considerado positivo pela mudança de cor no meio, que passava de levemente esverdeada para um castanho-avermelhado com precipitados. Tais mudanças são indicativas de oxidação completa de íon Fe^{2+} a Fe^{3+} pela ação microbiana.

Também foi feita uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a décima semana do início das lixiviações experimento. Coletou-se uma amostra do rejeito de carvão e outra do concentrado de pirita, para observação das bactérias aderidas ao sólido. Para a confecção das imagens foi utilizado o equipamento de MEV Jeol – JSM 5800 Scanning Microscope do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Com objetivo de alcançar uma maior concentração de ferro também foi necessário realizar a evaporação das soluções obtidas nas lixiviações. A evaporação foi realizada em Banho-Maria a uma temperatura de 30°C, até se obter a redução de volume de água desejada para atingir a concentração de ferro de no mínimo 120g/L. Após a evaporação, o coagulante produzido foi novamente caracterizado quimicamente visando avaliar a qualidade do produto final obtido. Os parâmetros analisados nos coagulantes produzidos foram: ferro, alumínio, arsênio, cálcio, cádmio, chumbo, cromo, cobre, magnésio, manganês, mercúrio, zinco e sulfatos. Um resumo dos procedimentos experimentais adotados na produção dos coagulantes férricos pela lixiviação de um rejeito de carvão (SF-RC) e de um concentrado de pirita (SF-CP) é apresentado na Figura 18.

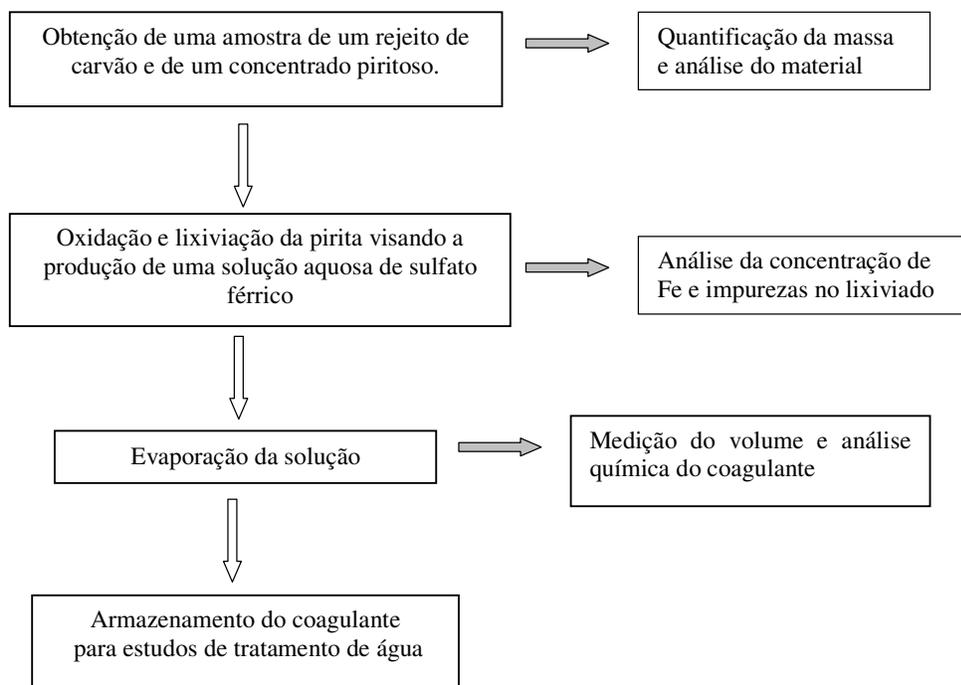


Figura 18. Esquema geral da produção do coagulante sulfato férrico a partir de rejeito de carvão (SF-RC) ou concentrado de pirita (SF-CP).

3.2.3. Aplicações do Coagulante no Tratamento de Água e Esgoto

Os coagulantes obtidos nas etapas anteriores foram utilizados para o tratamento de água do Lago Guaíba usada para abastecimento público de Porto Alegre-RS e no tratamento de esgoto cloacal do Campus do Vale da UFRGS localizado em Porto Alegre-RS. Esses experimentos foram realizados em equipamento de "Jar Test" de forma comparativa com reagentes comerciais. Sendo que as concentrações de coagulantes utilizadas foram determinadas experimentalmente por ensaio de "Jar Test" preliminares à realização dos experimentos.

O tratamento de água de abastecimento público, realizado em equipamento do tipo "Jar Test", seguiu o seguinte procedimento: (a) coleta da amostra de água no dia de realização dos testes; (b) adição de uma quantidade de 24 mg/L de Fe+Al em 2 L de amostra dos coagulantes e agitação do meio a 100 RPM por 5 minutos; (c) ajuste do pH da amostra para 7,0 sob agitação; (d) etapa de agitação lenta a 20 RPM por 3 minutos visando a agregação dos coágulos produzidos; (e) decantação do efluente tratado por 1 hora; (f) coleta do clarificado e conservação da amostra para análise. A água bruta e clarificada foi analisada em relação aos seguintes parâmetros: pH, sólidos suspensos, turbidez, cor, Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Na, Pb, Se, Zn, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², surfactantes e dureza.

O tratamento do esgoto do Campus do Vale da UFRGS, também efetuado em equipamento do tipo "Jar Test", teve as seguintes etapas. : (a) coleta da amostra do esgoto no dia de realização dos testes; (b) adição de uma quantidade de 100 mg/L de Fe+Al em 2 L de amostra dos coagulantes e agitação do meio a 100 RPM por 5 minutos; (c) ajuste do pH da amostra para 8,0 e adição de 1 mg/L de polímero catiônico; (d) agitação rápida de 100 RPM por 2 minutos seguido de etapa de agitação lenta a 20 RPM por 3 minutos visando a agregação dos coágulos produzidos; (e) decantação do efluente tratado por 1 hora; (f) coleta do clarificado e conservação da amostra para análise. O esgoto bruto e clarificado foi analisado em relação aos parâmetros pH, DQO, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, turbidez, Fe total, Al, Mn e Zn.

3.2.4. Caracterização do Rejeito de Carvão e do Concentrado de Pirita

O rejeito de carvão e o concentrado de pirita usados neste trabalho foram caracterizados em relação aos seguintes parâmetros:

Análise Imediata e Mineralógica

Uma análise elementar preliminar por fluorescência de raios-x foi realizada nos materiais utilizando um Espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku modelo Rix 2000. Para análise imediata e mineralógica, as amostras foram cominuídas para granulometria inferior a 60# tyler. Na análise imediata foram avaliados os seguintes parâmetros: umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. A análise de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de carvão, por 1 hora, a 800 °C em mufla, conforme NBR 8289 (ABNT, 1983). A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,0 grama de amostra, por 5 minutos, a 950 °C, em mufla, seguindo a norma NBR 8290 (ABNT, 1983). Os valores obtidos foram corrigidos em relação ao teor de umidade, cujo procedimento consiste na secagem de 1,0 g de amostra a 110°C, conforme a norma NBR 8293 (ABNT, 1983).

O enxofre total foi analisado via instrumental, pelo equipamento LECO SC 457. As formas de enxofre sulfático e pirítico foram determinadas por procedimentos titulométricos, normatizados pela ISO 157-1996 (*Hard Coal – determination of forms of sulfur*). O teor de enxofre sulfático da amostra foi obtido pela sua extração em solução diluída de ácido clorídrico, uma vez que as formas orgânica e pirítica são insolúveis, não reagindo com o diluente. Posteriormente, o enxofre pirítico foi determinado pela sua extração em solução de ácido nítrico diluído, sendo feita a determinação pela quantidade de ferro presente na pirita (FeS₂). A forma orgânica do enxofre foi determinada por diferença, por subtração do enxofre sulfático e pirítico do teor de enxofre total, de acordo com a equação 18.

$$\% S_{\text{Orgânico}} = \% S_{\text{Total}} - \% S_{\text{SO}_4} - \% S_{\text{Pirítico}} \quad \dots(18)$$

A análise mineralógica foi realizada por difração de raios-X no Instituto de Geociência da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Análise Elementar

A análise elementar de C, H, N e S foi realizada de forma instrumental em um analisador Elementar Vario Macro. As análises de metais foram realizadas por absorção atômica conforme o método EPA 3052 (EPA, 1996). A abertura de amostra consiste em uma digestão ácida utilizando ácido fluorídrico e auxílio de microondas para a digestão das amostras. A análise dos metais foi realizada por ICP para os seguintes metais: Alumínio, Cálcio, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Silício, Titânio e Zinco.

Potencial de Geração de Acidez

O potencial de geração de acidez foi medido pelo método de contabilização de ácidos e bases desenvolvido por Sobek (Sobek et al, 1978). Este é um ensaio que tem por objetivo determinar o balanço entre a produção de acidez e consumo de acidez (neutralização) pelos componentes minerais de uma amostra.

O teste envolve o cálculo do potencial de produção acidez (AP) da amostra a partir de medidas da concentração de enxofre e a medição do potencial de neutralização (NP) (EPA, 1994).

A partir desses dados foram calculados:

- potencial de neutralização líquido (NNP)= NP – AP
- razão do potencial de neutralização (NPR)= NP/AP
- onde o AP, NP e NNP são geralmente expressos em kg CaCO₃/t de amostra.

O procedimento para a determinação do potencial de acidez (AP) será a partir do teor de enxofre total (Sobek) ou pirítico - FeS₂ (Sobek Modificado). Estequiometricamente, um mol de CaCO₃ é requerido por mol de S:

$$\text{AP (kg CaCO}_3\text{/t amostra)} = (1000/32) \times \text{peso\% S}$$

A Determinação do Potencial de Neutralização será realizado pelo ataque da amostra com ácido aquecido a 90°C para consumir os minerais neutralizantes e titulação com NaOH até pH 7,0.

$$\text{NP (kg CaCO}_3\text{/t amostra)} = (\text{HCl cons., g/g de amostra}) \times (50/36,5) \times 1000$$

Os critérios ABA para identificação do potencial de geração de acidez dos materiais são (NNP e NPR):

Valores de NNP menores do que - 20 irão formar ácido

Valores de NNP maiores do que + 20 não irão formar ácido

Valores de NNP entre -20 e + 20 é difícil de verificar o potencial.

Valores do NPR menores 1:1 indicam a provável geração de DAM

Valores de NPR entre 1:1 e 2:1 indicam a possível geração de DAM

Valores de NPR entre 2:1 e 4:1 indicam que a DAM não é esperada

Valores de NPR maiores que 4:1 indicam que não será gerada a DAM.

3.2.5. Análises Químicas em Amostra de Água e Esgoto

Visando avaliar o desempenho dos diferentes coagulantes utilizados no processo de tratamento da mesma amostra efluente, foram analisadas as amostras antes e após o tratamento. Os parâmetros de qualidade de água analisados foram adotados de forma a seguir a Portaria 518 da ANVISA que é procedimento de qualidade das águas de abastecimento adotado pela CORSAN. As amostras de esgoto foram avaliadas em relação a Resolução 357 do CONAMA.

Nas amostras de esgoto, o despejo bruto e os tratados tiveram os seguintes parâmetros analisados: pH, DQO, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, turbidez, ferro, alumínio, manganês e zinco. Com objetivo de avaliar a eficiência do uso dos coagulantes produzidos em comparação com coagulantes comerciais, quando empregados no tratamento do esgoto produzido no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As metodologias analíticas utilizadas nas análises das amostras líquidas do esgoto bruto e dos tratados estão descritas na Tabela 10 as análises seguiram os procedimentos do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

Tabela 10. Metodologias Utilizadas na Realização dos Ensaio de Qualidade do Esgoto Bruto e Tratado.

Parâmetros	Metodologia	Método
pH	Potenciométrico	STM 4500 H ⁺
DQO	Dicromatometria	STM 5220 C
S. suspensos	Gravimetria	STM 2540 D
S. sedimentáveis	Gravimetria	STM 2540 F
Ferro	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B
Alumínio	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B
Turbidez	Turbidimetria	STM 2130 A
Manganês	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B
Zinco	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B

Nas amostras de água de abastecimento, o efluente bruto e tratado, tiveram os seguintes parâmetros analisados: antimônio, arsênio, bário, cádmio, cianetos, chumbo, cobre, cromo, ferro, fluoretos, manganês, mercúrio, selênio, sódio, zinco, nitrato, nitrito, alcalinidade, alumínio, amônia (NH₃), cloretos, cor aparente, dureza, etilbenzeno, monoclorobenzeno, odor, gosto, sólidos dissolvidos totais, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, sulfatos, sulfeto de hidrogênio, surfactantes, tolueno, turbidez e xileno.

As metodologias analíticas utilizadas nas análises das amostras líquidas de água de abastecimento utilizadas neste trabalho estão descritas na Tabela 11. Todas essas análises seguiram os procedimentos do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005).

Tabela 11. Metodologias Utilizadas na Realização dos Ensaios de Qualidade da Água Bruta e Tratada.

Parâmetros	Metodologia	Método	LD
Antimônio	Esp. Absorção Atômica	STM 3111B	0,005
Arsênio	Esp. Absorção Atômica	STM 3113 B	1,5
Bário	Esp. Absorção Atômica	STM 3113 B	0,5
Cádmio	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,005
Cianeto	Colorimetria	STM 4500 CN ⁻ E	0,025
Chumbo	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,05
Cobre	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,0015
Cromo	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,003
Fluoreto	Eletrodo íon seletivo	STM 4500 F C	zero
Mercúrio	Esp. Absorção Atômica	STM 3112 B	0,05
Nitrato	Colorimetria	STM 4500 N B	0,10
Nitrito	Colorimetria	STM 4500 N B	0,01
Selênio	Esp. Absorção Atômica	STM 3113 B	2
Alcalinidade	Titulometria	STM 2320 B	zero
Alumínio	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,2
Amônia(NH ₃)	Nessler	STM 4500 NH ₃ C	0,2
Cloretos	Método de Mohr	STM 4500 Cl ⁻ B	zero
Cor Aparente	Espectrofotometria	STM 2120 B	zero
Dureza	Titulometria EDTA	STM 2340 C	zero
Etilbenzeno	Cromatografia Gasosa	STM 6200 B	0,10
Ferro	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,005
Manganês	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,0015
Monoclorobenzeno	EPA 8015	STM 6200 B	0,008
Odor	Análise sensorial	STM 2150 B	-
Gosto	Análise sensorial	STM 2160 B	-
Sódio	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,001
S. dissolvidos totais	Gravimetria	STM 2540 C	Zero
S. sedimentáveis	Gravimetria	STM 2540 F	Zero
S. suspensos	Gravimetria	STM 2540 D	Zero
Sulfatos	Colorimétrico	STM 4500 SO ₄ ²⁻ E	5,0
Sulfeto de Hidrogênio	Eletrodo íon seletivo	STM 4500 S ²⁻ G	0,05
Surfactantes	Azul de metileno	STM 5540 C	0,01
Tolueno	Cromatografia Gasosa	STM 6200 B	0,10
Turbidez	Turbidimetria	STM 2130 A	zero
Xileno	Cromatografia Gasosa	STM 6200 B	0,10
Zinco	Esp. Absorção Atômica	STM 3111 B	0,0015
DQO	Dicromatometria	STM 5220 C	zero

Todas as análises realizadas nos coagulantes produzidos, amostras de esgoto bruto e tratado e água bruta e tratada, foram realizadas em triplicata e os valores foram expressos em pela média obtida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na produção do coagulante férrico nas três vias propostas, por precipitação seletiva a partir da DAM, por solubilização da pirita presente em um rejeito de carvão e por solubilização da pirita presente em um concentrado. Também são apresentados os resultados alcançados no tratamento de água com os coagulantes produzidos e comerciais. Ao final, discutem-se os possíveis benefícios econômicos e ambientais das técnicas desenvolvidas.

4.1. Produção do Coagulante Férrico por Precipitação Seletiva da DAM - SF-PS_{DAM}

Como as atuais estações de tratamento operam em uma faixa de pH para a precipitação conjunta de todos os metais presentes na DAM, a precipitação seletiva do ferro presente no efluente foi realizada em laboratório. Assim, para a produção do coagulante férrico, caracterizou-se uma amostra de DAM, precipitou-se seletivamente o ferro e produziu-se o coagulante pela solubilização do lodo em ácido sulfúrico. Ao final, testou-se o coagulante gerado no tratamento de água para abastecimento público. Todas estas etapas estão a seguir detalhadas.

4.1.1. Caracterização da DAM

As características da amostra de DAM empregada estão apresentadas na Tabela 12. Os principais metais presentes na DAM eram o Fe (70% como Fe⁺² e 30% como Fe⁺³) e o Al; outros metais, tais como Mn, Zn, Ca e Mg estavam presentes, porém em concentrações bem mais baixas. O pH em 2,3, bem como as concentrações de Fe, Al, Mn e Zn não atingem os limites de emissão de efluentes estabelecidos pela legislação brasileira (Resolução CONAMA 357/2005). Assim, a DAM necessita passar por uma etapa de tratamento físico-químico, onde a neutralização irá gerar um lodo rico em metais. Diante deste contexto, são necessários esforços visando o aproveitamento deste material, de forma que a sua disposição no meio ambiente seja evitada.

Essa DAM é típica da gerada na Módulo B de rejeitos da Carabonífera Criciúma, que minera a Camada Barro Branco. Dados de Schneider (2006a), da DAM do mesmo módulo de rejeito, reportam valores de pH que variaram de 2,0 a 2,7, de Fe entre 720 a 14.500 mg L⁻¹, de

Al entre 210 e 3000 mg L⁻¹, de Mn entre 25 e 300 mg L⁻¹, de Zn entre 16 e 90 mg L⁻¹ e de SO₄⁻² sulfatos entre 5.200 a 16.000 mg L⁻¹.

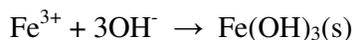
Tabela 12. Características da drenagem ácida de mina (DAM) utilizada para a produção do lodo férrico.

Parâmetros	Concentração de metais na DAM	Padrão Brasileiro Para Descarte de Efluentes (CONAMA 357/2005)
pH	2,3	5 – 9
Fe (mg L ⁻¹)	5.900	15,0
Al (mg L ⁻¹)	2.000	-
Ca (mg L ⁻¹)	11,8	-
Mg (mg L ⁻¹)	8,4	-
Mn (mg L ⁻¹)	129,0	1,0
Zn (mg L ⁻¹)	65,0	5,0
Cu (mg L ⁻¹)	0,07	1,0
Cr (mg L ⁻¹)	0,24	0,5
Cd (mg L ⁻¹)	0,06	0,2
As (mg L ⁻¹)	< 0,02	0,5
Pb (mg L ⁻¹)	< 0,03	0,5
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	9.120	-

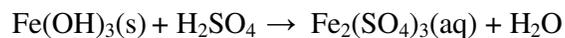
Outro aspecto que pode ser analisado é a relação Fe/Al e Fe/outros metais. Por exemplo, na amostra coletada, a relação Fe/Al é de 2,95 (≈ 3) e da relação Fe/Mn é de 45,7 (≈ 46). Os dados da relação Fe/Al da DAM gerada neste mesmo local de coleta variam de 28,8 a 50,2 (Schneider, 2006a). Essa situação também ocorre em DAM de outros depósitos de rejeito no Brasil, como no Capão da Roça (RS), cujo valor médio da relação Fe/Al é de 2,92 e de Fe/Mn de 46,2 (Schneider, 2006b).

4.1.2. Produção e Caracterização do Coagulante

A DAM foi tratada pela adição de hidróxido de sódio em pH 3,8 +/-0,1 visando precipitar seletivamente o Fe dos demais metais. Neste pH, o ferro reage com os radicais OH⁻, precipitando predominantemente na forma de hidróxido, conforme a seguinte reação:



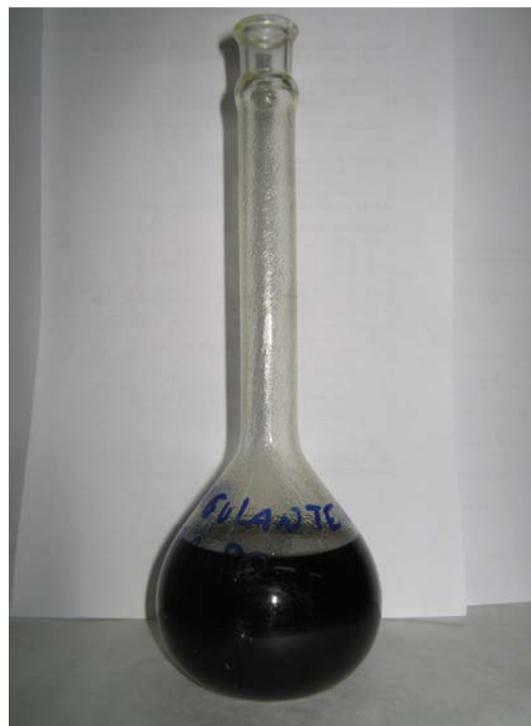
O lodo férrico obtido foi então misturado com ácido sulfúrico, visando a obtenção de uma solução de sulfato férrico de acordo com a reação:



Após a realização desta etapa a solução foi evaporada, gerando um coagulante rico em sulfato férrico (SF-PS_{DAM} – sulfato férrico de precipitação seletiva de drenagem ácida de minas) (Figura 19). O reagente produzido foi caracterizado em função dos parâmetros de interesse para avaliar a sua qualidade. Os resultados foram comparados com um coagulante sulfato férrico (SF) e com um sulfato de alumínio (SA), ambos com grau de pureza comercial (Tabela 13). Foram analisados os seguintes parâmetros de qualidade nos coagulantes: pH, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, As, SO_4^{-2} e massa específica.



A



B

Figura 19. Fotografia do lodo (A) e do coagulante produzido (B) por precipitação seletiva do ferro presente na DAM.

Tabela 13. Composição química do coagulante SF-PS_{DAM} (produzido a partir da precipitação seletiva da DAM) e do coagulante SF (produzido a partir de sucata metálica) e do coagulante SA (produzido a partir da bauxita).

Parâmetros	SF-PS_{DAM}	SF	SA	Especificação da SABESP para o sulfato férrico
pH	1,7	1,8	2,4	< 2,0
Fe (mg L ⁻¹)	124.000	115.000	112,5	12
Al (mg L ⁻¹)	13.000	4.419	47.662	< 340
Ca (mg L ⁻¹)	4,7	56,8	8,4	-
Mg (mg L ⁻¹)	43,7	160,6	0,4	-
Mn (mg L ⁻¹)	19,0	1.585	1,3	< 1200
Zn (mg L ⁻¹)	65,0	22,4	3,8	-
Cu (mg L ⁻¹)	< 0,004	11,5	< 0,004	-
Cr (mg L ⁻¹)	< 0,004	305	12,0	< 50,0
Cd (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 5,0
Hg (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 1,0
Pb (mg L ⁻¹)	< 0,02	15,2	7,5	< 50
As (mg L ⁻¹)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 50,0
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	117.500	330.000	88.550	-
Volume (mL SF L ⁻¹ de DAM)	43	-	-	-
Densidade (g cm ⁻³)	1,5	1,4	1,2	-

O coagulante é composto por sulfato férrico (90,5%) e sulfato de alumínio (9,5%) e concentrações muito baixas de Ca, Mg, Mn e Zn. A Tabela 14 exprime as relações entre o Fe e os demais elementos presentes da DAM bruto e no coagulante produzido. Comparado com a DAM bruta, a relação Fe/Al aumentou de 2,9 para 9,5, a relação Fe/Ca de 500 para 26.383, a relação Fe/Mg de 702 para 2.837, a relação Fe/Mn de 45,7 para 6.530 e a relação Fe/Zn de 90,8 para 27.000, demonstrando que o processo de precipitação em pH 3,8 foi parcialmente seletivo para o alumínio e muito seletivo para os demais metais. A recuperação de ferro e alumínio no processo de precipitação seletiva foi 90% e 28%, respectivamente.

Tabela 14. Relação mássica entre o Fe e os demais componentes na DAM bruta e no SF-PS_{DAM}.

Relação	DAM bruta	SF-PS _{DAM}
Fe/Al (m m ⁻¹)	2,9	9,5
Fe/Ca (m m ⁻¹)	500	26.383
Fe/Mg (m m ⁻¹)	702	2.837
Fe/Mn (m m ⁻¹)	45,7	6.526
Fe/Zn (m m ⁻¹)	90,8	1.908
Fe/Cu (m m ⁻¹)	84.285	-
Fe/Pb (m m ⁻¹)	-	-
(Fe+Al)/SO ₄ ⁻² (m m ⁻¹)	0,9	1,2
(Fe+Al)/SO ₄ ⁻² (M M ⁻¹)	2,0	2,3

As concentrações de contaminantes indesejáveis no SF-PS_{DAM} podem ser consideradas baixas. A amostra de sulfato férrico comercial fornecida para este trabalho (SF), produzido a partir de sucata metálica, apresentou concentrações maiores de metais indesejáveis do que SF-PS_{DAM}, notadamente Pb, Cr e Mn. Por sua vez, o SF-PS_{DAM} apresentou uma maior concentração de Zn do que o SF. A amostra de sulfato de alumínio (SA), produzido a partir do mineral bauxita, apresentou pouca contaminação por metais indesejados.

Outro aspecto a ser mencionado é que a relação Fe/SO₄⁻² ou (Fe+Al)/SO₄⁻² do SF-PS_{DAM} está acima da estequiométrica para o sal Fe₂(SO₄)₃, que é de 0,67, caracterizando o produto como um poli-ferro sulfato (PFS) ou um poli-alumino-ferro sulfato (PAFS). A presença de alumínio no coagulante, apesar de estar fora da especificação SABESP para o sulfato férrico, não pode ser considerado como uma desvantagem. Coagulantes mistos de ferro e alumínio já provaram ser eficientes, atingindo concentrações residuais de metais inferiores a de PFS, SF e AS (Jiang and Graham, 2003).

4.1.3. Tratamento de Água de Abastecimento com o SF-PS_{DAM}

Com objetivo de avaliar a qualidade do coagulante produzido foi realizado um ensaio de tratamento de amostra de água de abastecimento utilizando o coagulante férrico produzido a partir da DAM, em comparação com amostras de coagulantes comerciais sulfato férrico (SF) e sulfato de alumínio (SA). Os resultados destes tratamentos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-PS_{DAM}, SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1.

Parâmetros	Água Bruta	Tratada com SF-PS _{DAM}	Tratada com SF	Tratada com SA	Padrão Brasileiro Para AP
pH	7,0	7,0	7,0	7,0	-
Sólidos Susp. (mg L ⁻¹)	23,0	0,0	0,0	0,0	-
Turbidez (NTU)	81,3	0,4	0,5	0,3	5,0
Cor (Hazen)	44,0	1,0	2,0	2,0	15,0
Condut., 25°C (mS cm ⁻¹)	0,13	1,01	0,59	0,97	-
Al (mg L ⁻¹)	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,2
As (mg L ⁻¹)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01
Cd (mg L ⁻¹)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,005
Cr (mg L ⁻¹)	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,05
Cu (mg L ⁻¹)	< 0,004	< 0,004	0,02	< 0,004	2,0
Fe (mg L ⁻¹)	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,3
Mn (mg L ⁻¹)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1
Pb (mg L ⁻¹)	0,06	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,01
Zn (mg L ⁻¹)	0,04	< 0,02	0,06	0,11	5,0
Dureza (mg L ⁻¹ CaCO ₃)	22	127	134	86	500
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	7,8	88,7	82,9	60,2	250

Pode-se observar que a amostra de água bruta do Lago Guaíba apresentava os parâmetros turbidez, cor e Pb acima dos limites exigidos pela legislação brasileira, tornando necessário o seu tratamento para abastecimento público. Todos os coagulantes foram igualmente eficientes em termos de residual de sólidos suspensos, turbidez e cor. As concentrações residuais de metais pesados na água tratada também foram baixas para todos os coagulantes empregados, mesmo no SF produzido a partir de sucata metálica, que apresentou um pequeno aumento para Zn e Cu. A água do lago atingiu os padrões para água potável previstos pela legislação em todos os parâmetros analisados.

Os resultados obtidos demonstram a boa qualidade da água obtida como o SF-PS_{DAM}. Assim, a produção de coagulante poderá constituir-se em uma alternativa de reuso do lodo gerado em estações de tratamento da DAM. O que atualmente é um rejeito do processo de tratamento dos efluentes das empresas de mineração de carvão poderá vir a ser a fonte de ferro para produção de coagulantes.

4.2. Produção do Coagulante Férrico a Partir de um Rejeito de Carvão – SF-RC.

Na produção do SF-PS_{DAM}, foi necessária a adição de H₂SO₄, insumo com maior custo na produção de coagulantes. Assim, investigou-se uma outra possibilidade de produção do coagulante, a partir da dissolução da pirita presente em rejeitos de carvão. Nessa situação, nenhum insumo químico foi empregado, com exceção da água e oxigênio atmosférico. A seguir estão descritos os resultados obtidos na caracterização da amostra de rejeito de carvão, na oxidação da pirita em meio aquoso para a produção do coagulante, na aplicação do reagente no tratamento de água e esgoto e, por fim, nas características finais do rejeito de carvão exaurido após as etapas de lixiviação.

4.2.1. Caracterização preliminar do Rejeito de Carvão – SF-RC

O rejeito de carvão originário da Camada Barro Branco, após as operações de moagem e peneiramento, foi submetido a uma caracterização preliminar que envolveu a análise imediata e difração de raios x. Os resultados da análise elementar estão resumidos na Tabela 16 e o difratograma é apresentado na Figura 20.

O material apresenta 80,4% de cinzas, 7,1% de carbono fixo e 12,4% de matéria volátil. O teor de S total é de 9,7%, sendo que 9,6% é pirítico, o que corresponde a 18% de FeS₂. A difração de raios-x demonstrou a presença, como compostos cristalinos majoritários, de quartzo (SiO₂), caolinita (Al₄(OH)₈(Si₄O₁₀), mica (KAl₂(AlSi₃O₁₀) e pirita (FeS₂).

Tabela 16. Características do rejeito de carvão da Camada Barro Branco.

Propriedades	Rejeito da Camada Barro Branco - SC
Cinzas (%)	80,4
Carbono Fixo (%)	7,2
Matéria volátil (%)	12,4
Enxofre total (%)	9,7
Enxofre pirítico (%)	9,6
Enxofre sulfático (%)	0,1
Enxofre orgânico (%)	ND
Teor Pirita (%)	18,0

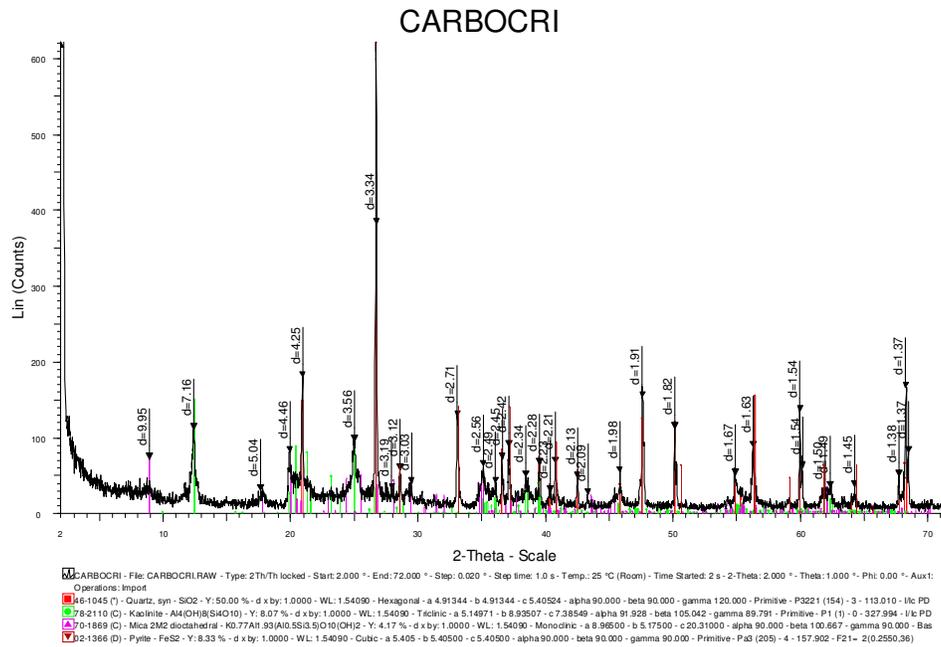


Figura 20. Difração de Raios-x da amostra de rejeito de carvão da Camada Barro Branco.

O teor 80,4% de cinzas e 9,7% de enxofre total enquadram a amostra empregada dentro da variação típica dos R1 (rejeito primário) obtidos no processo de jigagem do carvão da Camada Barro Branco. Os valores do R1 na Região Carbonífera de Santa Catarina variam de 76 a 81% no teor de cinzas e de 7 a 12% de enxofre total (Redivo, 2004).

Também foram realizadas análises de fluorescência de raios-x no material utilizado para a obtenção de coagulante férrico por lixiviação. Os resultados obtidos nestas análises estão descritos na Tabela 17.

Os resultados obtidos na análise de fluorescência de raios-x demonstram que os elementos predominantes na amostra são o Fe e o Si, confirmando os resultados da difração de raios-x. Contudo, os resultados da fluorescência de raios-x são semi-quantitativos e servem somente para proporcionar uma avaliação preliminar da composição do material analisado.

Tabela 17. Fluorescência de raios-x da amostra de rejeito de carvão da Camada Barro Branco em termos de massa elementar percentual.

Elemento	Massa (%)
Si	24,4
Al	11,3
Ti	0,62
Fe	8,6
Mn	0,03
Mg	0,17
Ca	0,55
Na	0,0
K	1,5
P	0
Outros	52,83

Para o estudos de lixiviação, o material foi preparado em duas granulometrias, uma entre 1 e 2 mm e a outra entre 2 e 6 mm. Entretanto, o material com granulometria entre 1 e 2 mm, quando colocado na coluna, apresentou problemas de colmatação, de forma que se decidiu usar somente o material com granulometria compreendida na faixa entre 2 e 6 mm. Assim, para o material particulado nesta faixa granulométrica determinou-se a massa específica real, massa específica aparente e a porosidade, sendo os valores apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Massa específica real, massa específica aparente e porosidade do leito de rejeito de carvão com granulometria entre 2 e 6 mm.

Amostra	ρ real (g cm ⁻³)	ρ aparente (g cm ⁻³)	Porosidade (%)
Rejeito de Carvão da Camada Barro Branco	2,41	1,30	46,2

Assim, constatada a presença de uma fração significativa de pirita e que o material fornece condições apropriadas de percolação de água, iniciaram-se os estudos de oxidação da pirita em meio aquoso em colunas de percolação.

4.2.2. Lixiviação do Rejeito de Carvão

As Figuras 21, 22 e 23 apresentam as condições operacionais a cada semana em termos de pH, Eh e ferro extraído, nas formas Fe^{+2} e Fe^{+3} , do processo de lixiviação aplicado ao rejeito de carvão. Efetuaram-se quatro ciclos. Ao final do quarto ciclo, houve o colapso do material, impedindo a devida percolação da água no meio, exigindo a parada do processo.

Em relação ao pH da solução de lixiviação, observou-se uma tendência de decréscimo no decorrer de cada ciclo. No primeiro ciclo, o pH foi de 2,0 ao final da primeira semana, chegando a 0,8 ao final da quinta semana. No segundo e terceiro ciclo, o pH foi de 1,3 ao final da primeira semana e de 0,9 ao final da quinta semana. No quarto ciclo, o pH decresceu de 1,5 ao final da primeira semana para 1,0 ao final da quinta semana, sugerindo já um decréscimo no processo de oxidação da pirita. O E_{Redox} do meio variou de 620 a 720 mV, mostrando que o processo ocorreu sob condições oxidantes.

Em cada ciclo, houve um acréscimo significativo na concentração de ferro a cada semana. O ferro extraído na lixívia apresentou-se essencialmente na forma trivalente, devido a presença de bactérias acidofílicas que convertem o Fe^{+2} a Fe^{+3} . A presença de bactérias, tanto na forma suspensa com aderida, foi detectada. Medidas realizadas no extrato pelo método de tubos múltiplos indicam a concentração de bactérias acidofílicas *Thiobacillus ferrooxidans* na ordem 2×10^7 bactérias/100 mL. Entretanto, esta medida não contempla as bactérias aderidas como demonstrado na Figura 24. Pode-se observar pela imagem obtida no MEV que microrganismos, principalmente bacilos, estão aderidos na superfície do material lixiviado. A presença destes organismos indica que as condições para oxidação da pirita são extremamente favoráveis. A ação bacteriana catalisa a conversão do Fe^{+2} para Fe^{+3} , propiciando a oxidação da pirita provavelmente pelo mecanismo indireto (equação 4), aumentando a concentração o Fe no extrato a cada semana em todos os ciclos.

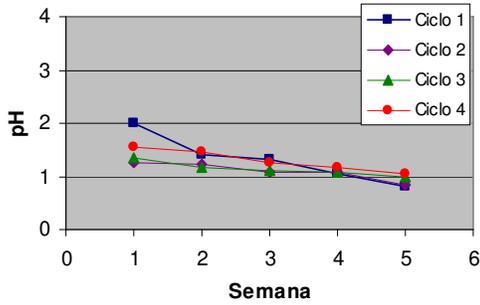


Figura 21. pH da solução aquosa ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC.

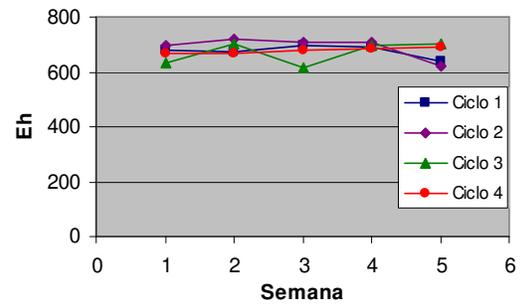


Figura 22. Eh da solução aquosa ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC.

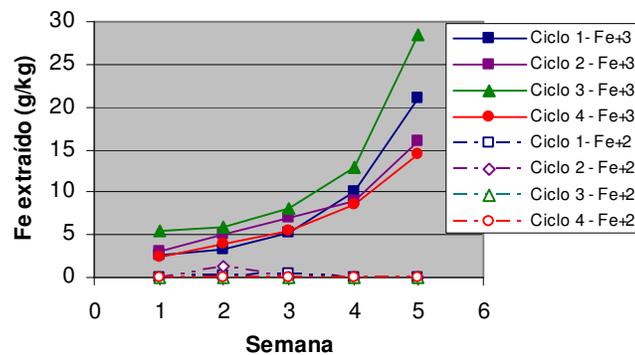


Figura 23. Fe^{+2} e Fe^{+3} extraídos ao final de cada semana nos 4 ciclos de biolixiviação do RC.

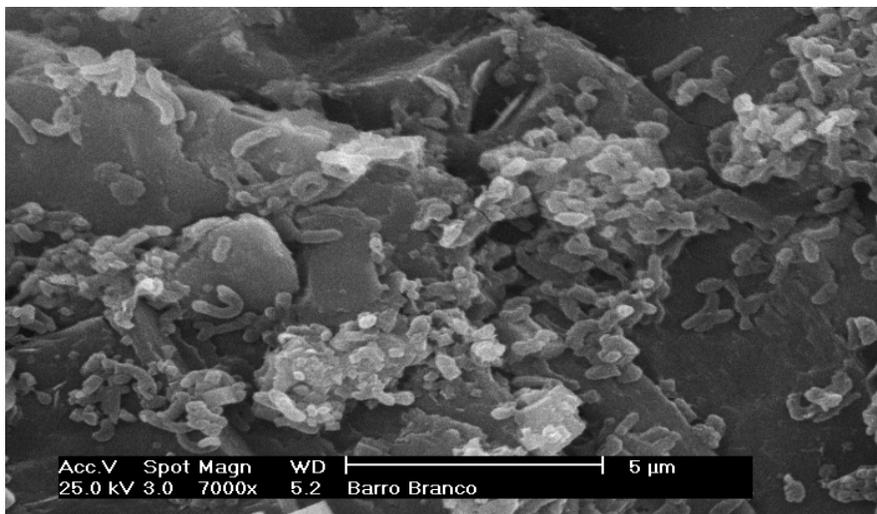


Figura 24. Fotografia do rejeito de carvão da Camada Barro Branco durante o processo de oxidação da pirita mostrando a presença de bactérias acidofílicas.

A Tabela 19 apresenta as características da água de lixiviação ao final de cada ciclo. O volume inicial, que era de 1 L, reduziu-se para a faixa de 400 a 480 mL. Essa diminuição do volume de água ocorreu por evaporação, sendo a variação decorrente das condições climáticas de cada semana. Observa-se, também, que as substâncias presentes em maior concentração no extrato é o Fe na forma trivalente e o SO_4^{2-} , atendendo a expectativa esperada de produção de uma lixívia rica em sulfato férrico. Complementando estes dados, as Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 e 33 apresentam de forma gráfica as massas extraídas dos metais Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu e Pb bem como do SO_4^{2-} . A extração de ferro, foco principal do trabalho, foi de 21 g kg^{-1} no 1º ciclo, 14 g kg^{-1} no 2º ciclo, 28 g kg^{-1} no 3º ciclo e 15 g kg^{-1} no 4º ciclo (Figura 25). Em relação aos demais metais, com exceção do cálcio, houve uma diminuição após cada ciclo de lixiviação, demonstrando que no decorrer do processo, é possível obter extratos com índices crescentes de pureza. Por fim, verifica-se que o comportamento dos gráficos de extração de Fe e SO_4^{2-} é similar, indicando que ambos são provenientes da oxidação da pirita.

Tabela 19. Volume gerado e concentração de metais e sulfatos após cada ciclo de lixiviação do rejeito de carvão.

Parâmetro	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo
Volume (mL kg^{-1})	430	480	450	400
Fe (g L^{-1})	48,1	30,1	63,2	36,9
Al (mg L^{-1})	831	318	478	343
Ca (mg L^{-1})	520	960	449	708
Mg (mg L^{-1})	192	57,7	11,7	7,4
Mn (mg L^{-1})	154	36,4	12,0	8,5
Zn (mg L^{-1})	289	88,5	60,5	72,4
Cu (mg L^{-1})	36,8	11,9	4,3	2,4
Cd (mg L^{-1})	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pb (mg L^{-1})	11,6	3,4	1,2	0,8
SO_4^{2-} (g L^{-1})	149,3	90,1	170,5	107,7

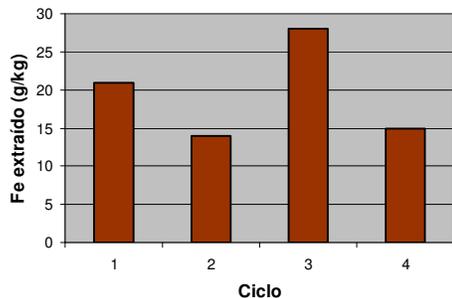


Figura 25. Massa de ferro extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

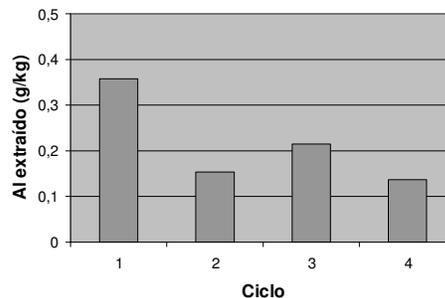


Figura 26. Massa de alumínio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

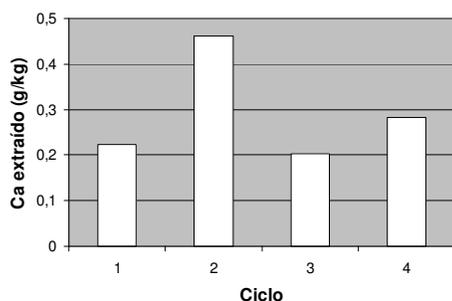


Figura 27. Massa de cálcio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

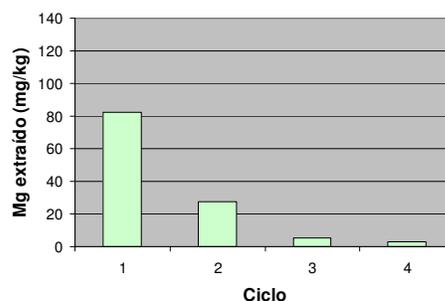


Figura 28. Massa de magnésio extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

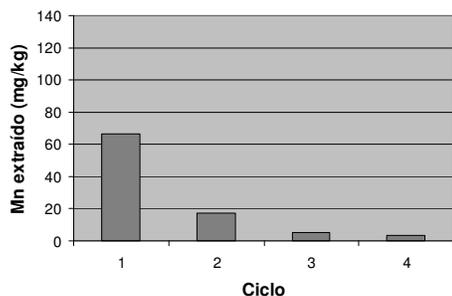


Figura 29. Massa de manganês extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

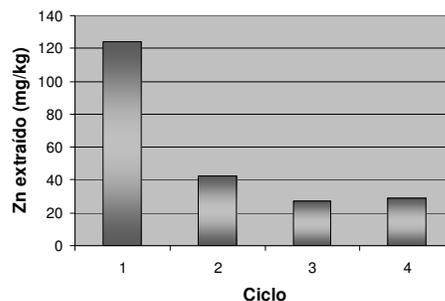


Figura 30. Massa de zinco extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

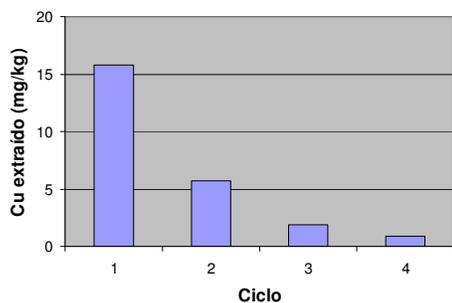


Figura 31. Massa de cobre extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

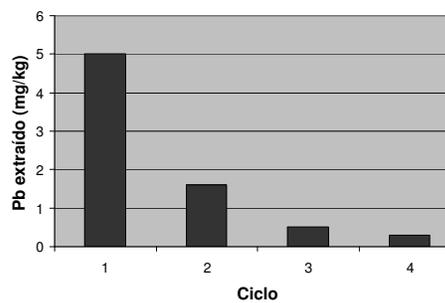


Figura 32. Massa de chumbo extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

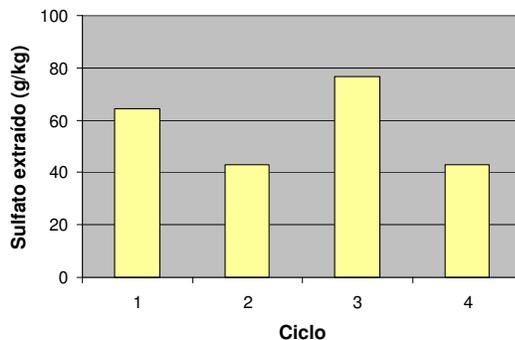


Figura 33. Massa de sulfato extraída em cada ciclo de lixiviação no RC.

A Tabela 20 apresenta relação mássica entre o ferro e os demais metais e a relação mássica entre o ferro e sulfatos. Também apresenta a relação Molar entre Fe e SO_4^{2-} . Quanto maior a relação Fe/Metal, maior é a pureza do produto obtido. Pode-se observar que, de modo geral, esse valor aumenta no decorrer do processo para as relações Fe/Al, Fe/Mg, Fe/Mn, Fe/Zn, Fe/Cu e Fe/Pb. Para alguns elementos, houve uma diminuição deste valor do 3º para o 4º ciclo, entretanto este fato foi muito mais decorrente da diminuição da concentração de ferro no extrato do 4º ciclo do que de um aumento da concentração dos metais interferentes. A exceção foi a relação Fe/Ca, que não demonstrou uma tendência nítida durante o processo. As Figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39 e 40 mostram as tendências observadas para as relações mássicas Fe/Metal para cada ciclo e a Figura 41 a relação molar Fe/ SO_4^{2-} .

Tabela 20. Relação entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para cada ciclo de lixiviação do rejeito de carvão.

Relação	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo
Fe/Al	57,9	94,7	134,4	107,7
Fe/Ca	92,5	31,4	141,0	52,1
Fe/Mg	250,6	522,0	5406,8	4990,5
Fe/Mn	312,3	828,4	5243,7	4365,2
Fe/Zn	166,4	340,4	1045,9	510,2
Fe/Cu	1305,9	2528,9	14657,0	15852,3
Fe/Cd	-	-	-	-
Fe/Pb	4148,7	8858,8	52716,6	46162,5
Fe/ SO_4^{2-}	0,32	0,33	0,37	0,34
Fe/ SO_4^{2-} (M M ⁻¹)	0,55	0,57	0,63	0,59

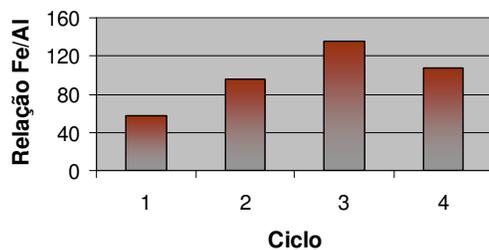


Figura 34. Relação mássica da concentração entre Fe/Al no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

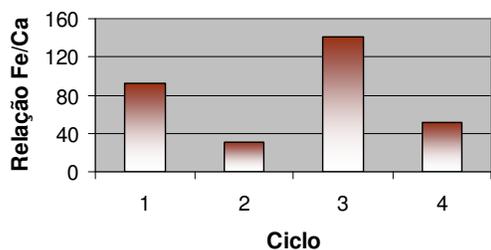


Figura 35. Relação mássica da concentração entre Fe/Ca no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

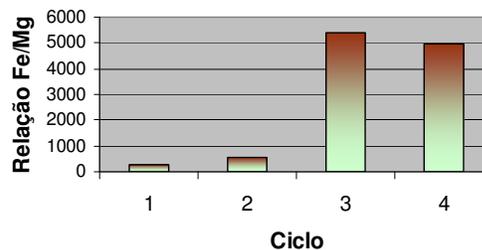


Figura 36. Relação mássica da concentração entre Fe/Mg no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

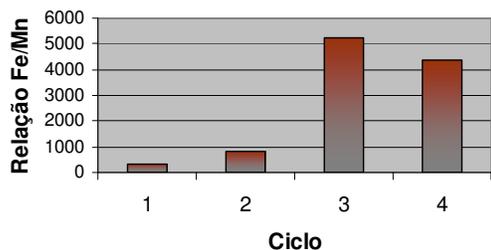


Figura 37. Relação mássica da concentração entre Fe/Mn no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

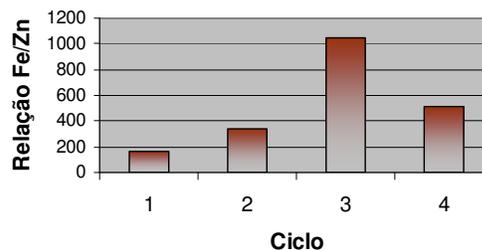


Figura 38. Relação mássica da concentração entre Fe/Zn no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

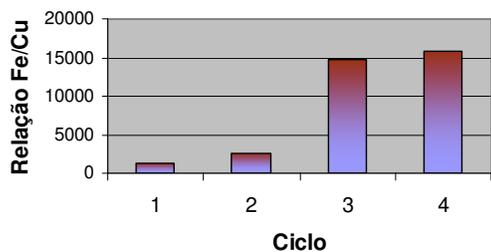


Figura 39. Relação mássica da concentração entre Fe/Cu no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

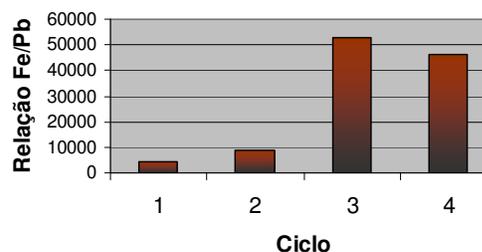


Figura 40. Relação mássica da concentração entre Fe/Pb no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

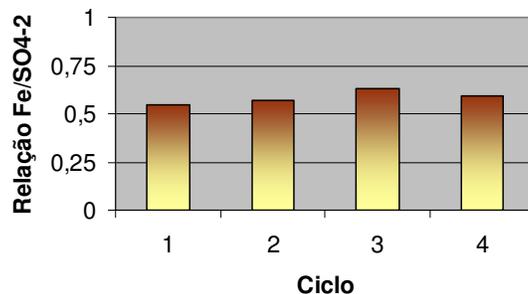


Figura 41. Relação molar da concentração entre Fe/SO₄²⁻ no extrato após cada ciclo de lixiviação no RC.

A relação Molar Fe/SO₄²⁻ ficou sempre próxima ou um pouco acima do que 0,5. Esse é o valor esperado, uma vez que ambos componentes são provenientes da oxidação da pirita (FeS₂) principalmente pela reação (4). Valores acima desta relação indicam que o ferro presente em outros minerais que não seja a pirita foram dissolvidos.

Observa-se que a concentração de ferro na lixívia é bastante superior a dos outros elementos, sugerindo a possibilidade de produção de uma forma comercial de sulfato férrico. Porém, a concentração de ferro ficou no intervalo de 3 a 6%, ainda abaixo do exigido para a comercialização, que é de 12%. Assim, realizou-se a evaporação dos extratos da lixiviação.

4.2.3. Evaporação dos Extratos da Lixiviação

Em função das características dos extratos obtidos após cada ciclo de extração, optou-se em reunir os extratos do 1º e 2º ciclo e os extratos do 3 e 4º ciclo, obtendo-se assim, um coagulante com menor pureza (SF-RC 1º/2º ciclos) e outro com maior pureza (SF-RC 3º/4º ciclos). A evaporação foi conduzida a temperatura de 30°C permitindo uma redução do volume para 1/3 do original. A Figura 42 mostra uma foto esquemática de um extrato evaporado que já atingiu a concentração de ferro necessária para ser comercializado.

A Tabela 21 mostra composição dos coagulantes bem como a composição do sulfato férrico comercial (SF). A Tabela mostra também a especificação do reagente exigida pela SABESP. Os coagulantes produzidos a partir da pirita atendem todos os padrões, com exceção do alumínio. Ainda, observa-se que o coagulante produzido a partir dos 3º/4º ciclo apresenta um índice de pureza maior do que do 1º/2º ciclo, bem como alguns níveis de metais melhores do que o sulfato férrico comercial produzido a partir de sucata ferrosa (Tabela 21).



Figura 42. Fotografia do extrato evaporado do rejeito de carvão rico em sulfato férrico.

Tabela 21. Volume gerado e concentração de metais e sulfatos nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do rejeito de carvão (SF-RC) e do sulfato férrico comercial (SF).

Parâmetros	SF-RC 1º e 2º Ciclos	SF-RC 3º e 4º Ciclos	SF Comercial	Especificação da SABESP para o SF
Fe (g L ⁻¹)	120,9	160,0	115,0	12%
Al (mg L ⁻¹)	1.124	869	4419	< 340
As (µg L ⁻¹)	<1,50	<1,5	<1,50	< 50,0
Ca (mg L ⁻¹)	473,0	372,0	56,7	-
Cd (mg L ⁻¹)	<0,005	<0,005	<0,005	< 5,0
Cr (mg L ⁻¹)	26,9	10,3	305	< 50,0
Cu (mg L ⁻¹)	51,6	7,8	11,5	-
Hg (mg L ⁻¹)	<0,05	<0,05	<0,05	<1,0
Mg (mg L ⁻¹)	258	21,3	160	-
Mn (mg L ⁻¹)	291	34,3	1.585	< 1200
Pb (mg L ⁻¹)	11,7	3,2	15,2	< 50
Zn (mg L ⁻¹)	549	213	22,4	-
SO ₄ ⁻² (g L ⁻¹)	266,6	308,0	330,0	-
Volume (mL kg ⁻¹)	291	270	-	-
Densidade(g cm ⁻³)	1,4	1,5	1,4	-

A Tabela 22 apresenta a relação mássica entre Fe/metais e $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ bem como a relação molar $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ para os coagulantes SF-RC 1º/2º ciclos, SF-RC 3º/4º ciclos e o SF comercial. Como esperado, a relação Fe/metais é superior em todos os casos para o SF-RC 3º/4º ciclos quando comparado ao SF-RC 1º/2º ciclos.

Tabela 22. Relação entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para os coagulantes produzidos a partir do rejeito de carvão.

Relação	SF-RC 1º e 2º Ciclos	SF-RC 3º e 4º Ciclos	SF Comercial
Fe/Al	108	184	26
Fe/Ca	256	430	2028
Fe/Mg	469	7510	719
Fe/Mn	416	4664	72
Fe/Zn	220	750	5134
Fe/Cu	2343	20509	10000
Fe/Pb	10335	49990	7566
$\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$	0,45	0,52	0,35
$\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ (M M^{-1})	0,78	0,89	0,60

A relação molar $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$, comparado que nos extratos lixiviados era da ordem de 0,5 a 0,6 aumentou para aproximadamente 0,7 a 0,9 após o processo de evaporação. Isso se deve ao fato de no processo de evaporação houve a precipitação do CaSO_4 , o que foi observado visualmente. Pode-se verificar que a concentração de Ca no coagulante é inferior do que nos extratos iniciais. A relação molar $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ no SF comercial é 0,60, bem próxima da estequiométrica que é de 0,67 para o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Assim, a partir do rejeito de carvão foi possível obter coagulantes, tanto o SF-RC 1º/2º ciclos como o SF-RC 3º/4º com uma concentração de Fe superior a 12% e de alumínio igual ou inferior 0,1%. A relação estequiométrica $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,7 a 0,9 está próxima, ou levemente acima, da do sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, o que caracteriza o produto como um sulfato férrico.

4.2.4. Tratamento de Água de Abastecimento Público

Com o objetivo de testar a eficiência do coagulante produzido com o rejeito de carvão e compará-lo com coagulantes comerciais (sulfato férrico e sulfato de alumínio), conduziu-se

um experimento de tratamento de água de abastecimento público. No presente caso, empregou-se o SF-RC 1º/2º ciclos, o reagente com menor grau de pureza. A água bruta e tratada foram analisadas em relação a todos os parâmetros da Portaria 518 da Anvisa.

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 23 e indicam que todos os coagulantes cumpriram bem a sua função de agregar o material coloidal que se encontrava disperso, promovendo uma boa clarificação da água. Coágulos grandes e bem formados foram observados no “Teste de Jarros”, conforme Figura 43. Na Figura 44 pode-se observar o efeito visual dos tratamentos em relação a água bruta utilizada nos ensaios.

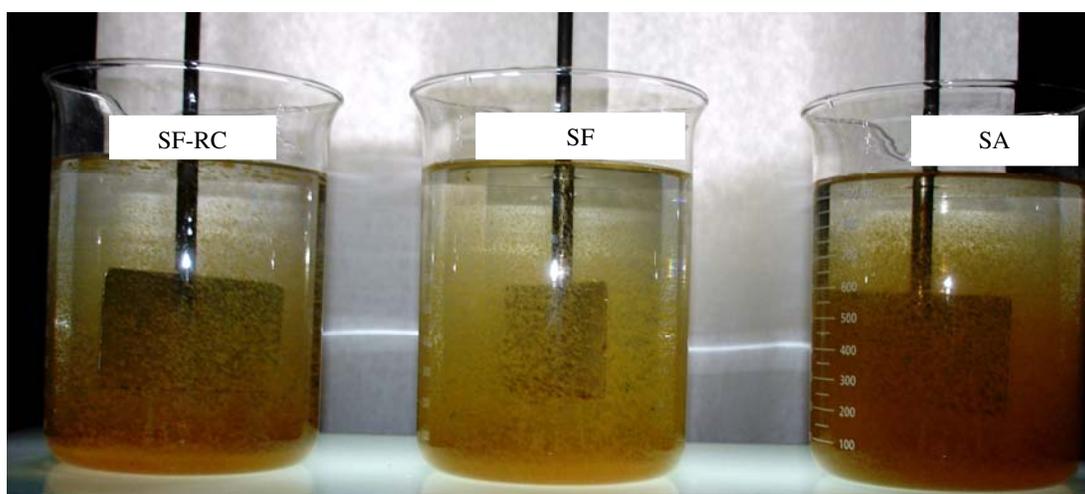


Figura 43. Teste de Jarros aplicado no tratamento de água de abastecimento público.

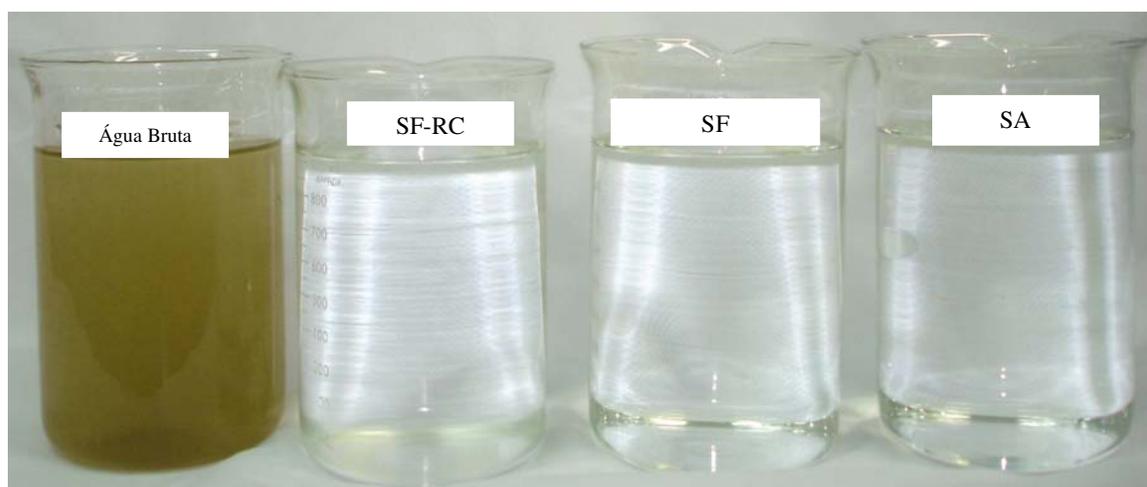


Figura 44. Fotografia da água bruta e tratada com os SF-RC, SF e SA.

Tabela 23. Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-RC 1^o/2^o ciclos, SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1

Parâmetros	Água bruta	Tratado com SF-RC 1 ^o /2 ^o Ciclos	Tratado com SF	Tratado com SA	Padrão Brasileiro Para AP
pH	6,8	7,0	7,0	7,0	-
Sólidos Susp. (mg L ⁻¹)	23	0,0	0,0	0,0	-
Sólidos Dissolv. (mg L ⁻¹)	305	645	461	313	1000
Turbidez (NTU)	12	0,40	0,60	0,30	5
Cor (Hazen)	44	1	2	2	15
Al (mg L ⁻¹)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2
Sb (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005
As (µg L ⁻¹)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	10
Ba (mg L ⁻¹)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,70
Cd (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005
Cu (mg L ⁻¹)	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	2
Cr (mg L ⁻¹)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,05
Fe (mg L ⁻¹)	1,23	< 0,005	< 0,005	0,021	0,3
Hg (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,001
Mn (mg L ⁻¹)	0,027	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	0,1
Na (mg L ⁻¹)	8,8	9,5	9,7	9,5	200
Pb (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,01
Se (µg L ⁻¹)	< 2	< 2	< 2	< 2	10
Zn (mg L ⁻¹)	0,064	0,073	0,079	0,115	5
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	11,8	13,2	17,4	11,1	250
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,041	0,040	0,039	1
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,75	0,92	1,00	1,04	10
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	5,2	223,4	82,9	60,4	250
CN ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,07
F ⁻ (mg L ⁻¹)	0,08	0,06	0,06	0,06	1,5
NH ₃ (mg L ⁻¹)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,5
H ₂ S (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Surfactantes (mg L ⁻¹)	10	0,04	0,2	0,4	250
Dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	22	283	134	86	500
Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	200
Monoclorobenzeno (µg L ⁻¹)	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,12
Tolueno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	170
Xileno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	300

4.2.5. Tratamento de Esgoto de uma Instituição de Ensino Superior com o SF-RC

Com o objetivo de testar a eficiência do coagulante produzido com o rejeito de carvão (SF-RC 1º/2º ciclos) e compará-lo com o coagulante comercial (SF), foi realizado um teste em uma amostra do esgoto da estação de tratamento de efluentes da UFRGS, no Campus do Vale. O efluente bruto e os efluentes tratados com ambos coagulantes foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, DQO, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, turbidez, Fe, Al, Mn e Zn.

Os resultados obtidos nos tratamentos dos efluentes estão listados na Tabela 24. Os parâmetros de qualidade da água demonstram que ambos os coagulantes cumpriram bem a sua função de agregar o material coloidal que se encontrava disperso no efluente. Coágulos grandes e bem formados foram observados no “Teste de Jarros”. Ambos os efluentes tratados apresentaram bons resultados em relação aos parâmetros analisados na água clarificada e são passíveis de utilização para o tratamento deste tipo de efluente.

Tabela 24. Características do esgoto bruto e tratado com os coagulantes SF-RC 1º/2º ciclos e SF para uma dosagem de 100mg/L (Fe) em pH 7,0 +/-0,1.

Parâmetros	Esgoto bruto	Tratado com SF-RC 1º/2º Ciclos	Tratado com SF
pH	6,30	8,0	8,0
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	582	100	95
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	510	5	8
S. sedimentáveis (mg L ⁻¹)	30	ND	ND
Turbidez (NTU)	46,7	0,5	0,5
Fe (mg L ⁻¹)	0,11	ND	ND
Al (mg L ⁻¹)	ND	ND	ND
Mn (mg L ⁻¹)	ND	ND	ND
Zn (mg L ⁻¹)	ND	ND	0,05

4.2.6. Características do Rejeito de Carvão Antes e Após o Processo de Produção do Coagulante

A Tabela 25 apresenta as características do rejeito de carvão originário da camada Barro Branco antes e após o processo de lixiviação. As análises foram realizadas com o intuito de identificar as mudanças ocorridas no material, pois são determinantes no tipo de destinação do mesmo e dos possíveis impactos ambientais.

Tabela 25. Resultados das análises do rejeito de carvão antes e após o processo de lixiviação.

Parâmetros analisados	Rejeito de carvão antes do processo de lixiviação	Rejeito de carvão após o processo de lixiviação
Massa (g)	1000	902
Cinzas (%)	80,4	83,5
Matéria volátil (%)	12,4	10,6
Carbono fixo (%)	7,2	5,9
S total (%)	9,7	3,0
S pirítico (%)	9,6	1,8
S sulfático (%)	0,1	0,2
S orgânico (%)	ND	1,0
Teor de pirita (%)	23,0	3,4
AP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	304	95
NP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	0	0
NNP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	- 304	- 95
C (%)	5,3	6,5
H (%)	1,0	1,4
N (%)	0,1	0,1
Fe (%)	9,9	1,9
Al (%)	7,8	0,6
Ca (%)	0,27	0,07
Mg (%)	0,14	ND
Mn (mg kg ⁻¹)	119,0	11,5
Zn (mg kg ⁻¹)	62,0	28,0
Cu (mg kg ⁻¹)	36,0	11,0
Ti (%)	0,48	ND
Si (%)	19,0	19,0

Pode-se observar que originalmente o material é rico em enxofre, estando predominantemente na forma de pirita. Baseado no teor de enxofre pirítico de 9,6%, pode-se calcular a quantidade de pirita em 23,0%. O NNP deste material foi medido em - 304 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$, o que demonstra o alto potencial de geração da DAM (ou de lixiviado contendo ferro e sulfato). Como referência, os rejeitos primários obtidos no beneficiamento de carvão de Santa Catarina apresentam valores de NNP que variam - 300 a - 500 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$, enquanto que nos rejeitos de beneficiamento de carvão do Rio Grande do Sul esses valores ficam na faixa de - 100 a - 200 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ (Empresas Rio Deserto, 2004; Lilge e outros, 2005).

Após os quatro ciclos de lixiviação, houve uma redução do conteúdo de enxofre do material. O teor de S pirítico passou para 1,8%, o que corresponde a 3,4% de pirita. Devido a redução no teor de S, houve uma redução do potencial de geração de acidez e, conseqüentemente, do NNP, que foi calculado em -95 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$, de forma que o material sofreu uma atenuação na sua capacidade de gerar DAM.

Também se observa uma redução significativa de todos os elementos metálicos presentes no rejeito de carvão. Em relação ao Fe, pode-se observar uma redução 80% na concentração deste elemento.

Assim, o processo de lixiviação reduziu o potencial poluidor do rejeito de carvão. As vantagens do processo foram evidentes, desde uma redução em massa de material (aproximadamente 10%) como uma atenuação da potencial de geração de acidez e de metais disponíveis para solubilização. Mesmo que o material ainda seja gerador de DAM, os níveis de acidez e conteúdo metálico serão significativamente inferiores, reduzindo os custos de tratamento.

4.3. Produção do Coagulante a Partir do Concentrado Piritoso da Camada Cambuí

A qualidade do coagulante sulfato férrico produzido pela lixiviação do Rejeito Primário (R1) do beneficiamento do carvão da Camada Bonito bem como os testes aplicados ao tratamento de água foram bastante promissores. Porém, o coagulante ainda apresenta um teor de Al e de outros metais que podem restringir a sua comercialização. Por exemplo, a concentração de Al foi superior a especificado pela SABESP. Esse elemento é originário da matéria mineral e é dissolvido em função da grande acidez existente no meio. Assim, para aumentar a pureza do reagente realizou-se um estudo com um concentrado de pirita, ou seja, um material com menor concentração de minerais de ganga.

4.3.1. Caracterização Preliminar do Concentrado de Pirita - CP

O concentrado de pirita, originário do beneficiamento do rejeito de carvão da Camada Cambuí, após as etapas de cominuição e classificação granulométrica, foi submetido a uma caracterização preliminar que envolveu a análise imediata, difração de raios x, fluorescência de raio e análises de massa específica real, aparente e porosidade.

Os resultados da análise elementar estão resumidos na Tabela 26. O material apresenta 37,4% de cinzas, 54,5% de matéria volátil e 8,1 % de carbono fixo. O teor de S total é de 40,5%, sendo que 34,9% é pirítico, o que corresponde a 65% de FeS_2 . Esse material está dentro da especificação de mercado para concentrados de pirita, cujo teor de enxofre varia de 39 a 44 %, o teor de ferro de 35 a 40%, teor de carbono de 4,5 a 6,5% e teor máximo de sílica de 5% (Carbonífera Metropolitana, 2009).

Tabela 26. Características do concentrado de pirita da Camada Cambuí.

Propriedades	Rejeito da Camada Barro Branco – SC
Cinzas (%)	37,4
Carbono Fixo (%)	8,1
Matéria Volátil (%)	54,5
Enxofre Total (%)	40,5
Enxofre Pirítico (%)	34,9
Enxofre Sulfático (%)	2,5
Enxofre Orgânico (%)	3,1
Teor Pirita (%)	65

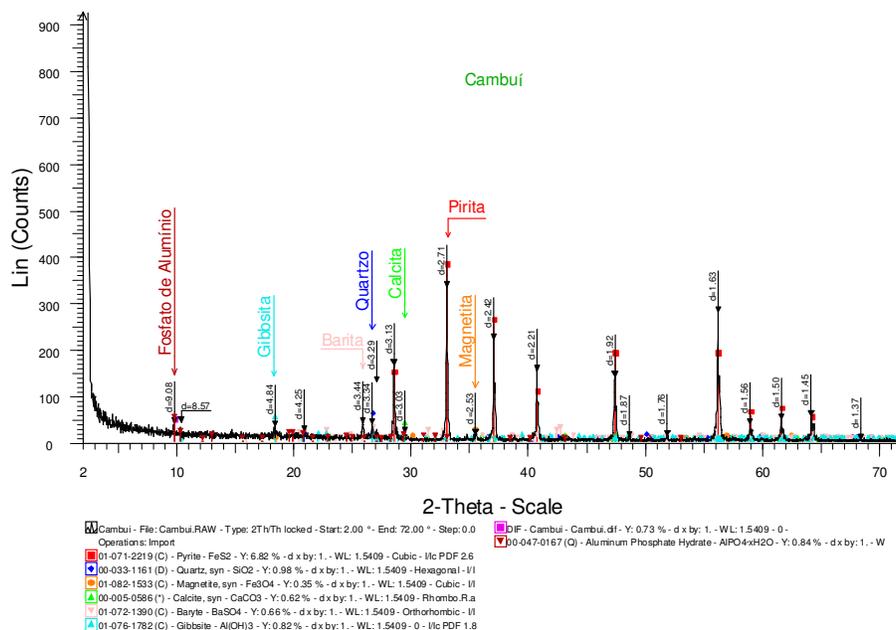


Figura 45. Difração de raios-x do concentrado de pirita da Camada Cambuí.

A amostra originária da Camada Cambuí apresenta um maior teor de pirita em sua composição. A maior concentração de pirita neste material deve-se ao fato do mesmo ter sido concentrado gravimetricamente em um jigue tipo Yuba. Mesmo assim, o material apresentou uma maior diversidade de compostos do que o proveniente da Camada Barro Branco. Na análise de difração de raios x (Figura 45), o composto cristalino majoritário é a pirita (FeS_2), porém também se identificou o quartzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), calcita (CaCO_3), barita (BaSO_4), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e fosfato de alumínio (AlPO_4).

A amostra também foi submetida a análise de fluorescência de raios-x, cujos valores estão listados na Tabela 27. Os dados obtidos na análise de fluorescência de raios-x demonstram que o elemento predominante é o ferro, o que é favorável para a produção de coagulante férrico. Porém, os resultados da fluorescência de raios-x são semi-quantitativos, servindo para dar uma idéia aproximada da composição do material analisado.

Tabela 27. Fluorescência de raios-x da amostra de concentrado de pirita da Camada Cambuí em termos de massa elementar percentual.

Elemento	Massa (%)
Si	3,5
Al	1,0
Ti	0,1
Fe	33,0
Mn	0,01
Mg	0,04
Ca	0,17
Na	0,0
K	0,18
P	0,004
Outros	62,00

Da mesma forma que o rejeito da Camada Barro Branco, o material foi preparado em duas granulometrias, entre 1 e 2 mm e entre 2 e 6 mm para os estudos de lixiviação. Entretanto, como o material com granulometria entre 1 e 2 mm também apresentou problemas de colmatação, decidiu-se usar somente a granulometria compreendida na faixa entre 2 e 6 mm. Assim, mediu-se a massa específica real, massa específica aparente e a porosidade, sendo os valores obtidos nestes ensaios apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Massa específica real, massa específica aparente e porosidade do leito de concentrado de pirita com granulometria entre 2 e 6 mm.

Amostra	ρ real (g cm⁻³)	ρ aparente (g cm⁻³)	Porosidade (%)
Camada Cambuí	2,94	1,65	44,0

O material originário da Camada Cambuí apresenta densidade real e aparente maior que o material originário da Camada Barro Branco. Essa alteração é esperada, uma vez que o concentrado apresenta uma concentração maior de pirita.

Assim, iniciaram-se os estudos de oxidação da pirita em meio aquoso em colunas de percolação.

4.3.2. Lixiviação do Concentrado de Pirita

As Figuras 46, 47, 48 e 49 apresentam as condições operacionais a cada semana em termos de pH, Eh e ferro extraído, nas formas Fe^{+2} e Fe^{+3} , no processo de lixiviação aplicado ao concentrado de pirita da Camada Cambuí. Efetuaram-se dez ciclos quando, ao final, houve esgotamento da produção de Fe^{+3} .

Em relação ao pH da solução de lixiviação, observou-se uma tendência lógica de decréscimo no decorrer de cada ciclo. Por exemplo, no primeiro ciclo, o pH foi de 1,2 ao final da primeira semana, chegando a 0,8 ao final da quinta semana. Nos ciclos seguintes, houve uma tendência de redução do pH, possivelmente decorrente do aumento da atividade bacteriana. Nos ciclos finais, devido a redução do teor de pirita, houve uma pequena elevação do pH. No último ciclo, o pH ao final da primeira semana foi de 2,3, chegando a 1,0 ao final da quinta semana. O Eh do meio variou de 550 a 760 mV, mostrando que o processo ocorreu sob condições oxidantes.

Em cada ciclo, houve um acréscimo significativo na concentração de ferro a cada semana. O ferro extraído na lixívia apresentou-se predominantemente na forma trivalente, devido à presença de bactérias acidofílicas que convertem o Fe^{+2} a Fe^{+3} . Porém, de forma um pouco diferente do que ocorreu como o Rejeito da Camada Barro Branco, onde a presença de Fe^{+2} foi sempre próximo a zero, a proporção de Fe^{+2} foi um pouco maior no extratos do concentrado da Camada Cambuí, chegando a valores de até 12% ao final dos ciclos 3 e 4. Várias razões podem ser postuladas para isso, entre as quais uma maior concentração de Fe no sistema e/ou uma menor atividade bacteriana. Entretanto, nos ciclos, finais, a concentração Fe^{+2} foi praticamente nula.

Medidas qualitativas realizadas no extrato indicaram a concentração de bactérias acidofílicas. Bactérias aderidas também foram identificadas, como demonstrado na Figura 50. Pode-se observar pela imagem obtida no MEV que as bactérias são bacilos, provavelmente das espécies *Thiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus ferrooxidans*, comumente presentes em sulfetos.

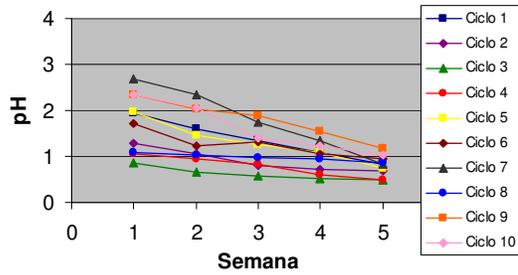


Figura 46. pH da solução aquosa ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP.

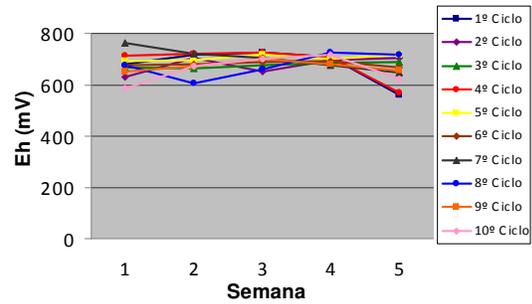


Figura 47. Eh da solução aquosa ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP.

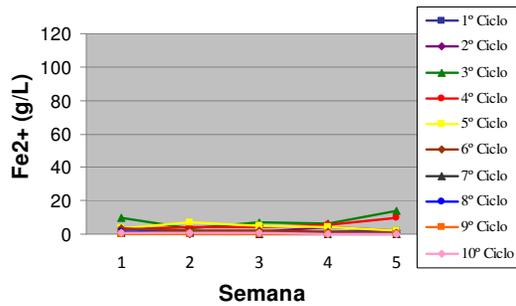


Figura 48. Fe²⁺ extraído ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP.

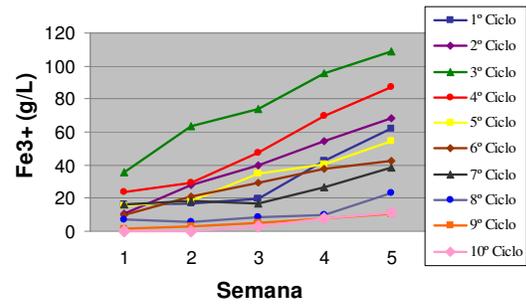


Figura 49. Fe³⁺ extraído ao final de cada semana nos 10 ciclos de biolixiviação do CP.

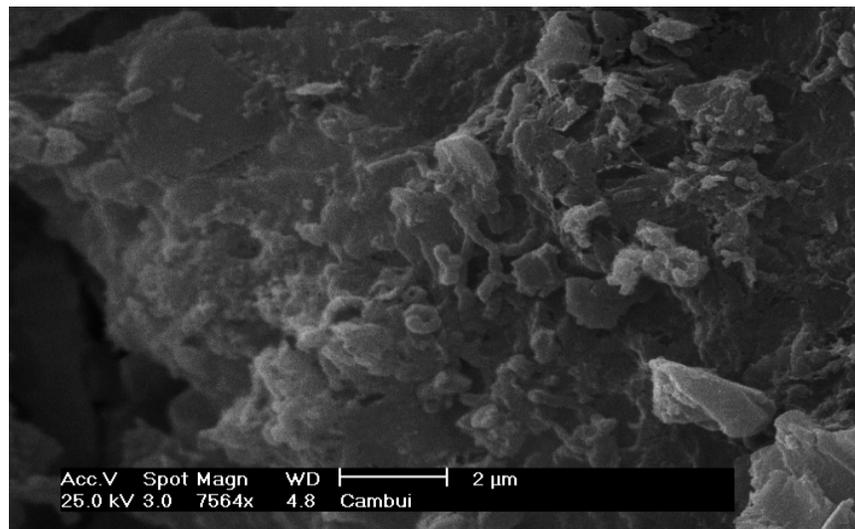


Figura 50. Fotografia do concentrado de pirita da Camada Cambuí durante o processo de oxidação da pirita mostrando a presença de bactérias acidofílicas.

A Tabela 29 apresenta as características da água de lixiviação ao final de cada ciclo. O volume inicial, que era de 1 L, reduziu-se para a faixa de 400 a 880 mL. Essa diminuição do volume de água ocorreu por evaporação, sendo a variação decorrente das condições climáticas de cada semana. Observa-se, também, ainda de forma mais acentuada do que com o rejeito de carvão da Camada Barro Branco, que o elemento presente em maior concentração no extrato é o ferro em todos os lixiviados obtidos. A concentração em alguns extratos foi tão elevada, que já atinge a especificação de 12% de Fe para a comercialização como coagulante sem necessitar de uma etapa de evaporação.

As Figuras 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58 e 59 apresentam as massas extraídas dos metais Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu e Pb e de sulfato, respectivamente. Pode-se observar a extração de Fe e sulfato foi maior no 2º e 3º ciclos, demonstrando que foi necessário um período de adaptação para a máxima produtividade do processo, possivelmente para o crescimento bacteriano. Em relação aos demais metais, os valores mais altos de extração ocorreram no 1º e 2º ciclos, com um decaimento após cada ciclo de lixiviação, demonstrando que no decorrer do processo é possível obter extratos com índices crescentes de pureza.

Tabela 29. Volume de extrato e concentração de metais e sulfato após cada ciclo de lixiviação no concentrado de pirita da Camada Cambuí.

Parâmetros	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo	7º Ciclo	8º Ciclo	9º Ciclo	10º Ciclo
Vol. (mL kg ⁻¹)	590	880	480	500	530	640	570	530	720	400
Fe (g L ⁻¹)	64,3	70,1	122,7	97,2	56,4	43,6	38,0	23,0	10,7	11,3
Al (mg L ⁻¹)	30,0	37,0	36,0	34,0	27,1	25,7	22,1	23,6	19,7	28,4
Ca (mg L ⁻¹)	216,0	156,0	128,0	178,0	90,8	88,4	89,7	83,5	90,5	46,0
Mg (mg L ⁻¹)	7,85	6,35	2,92	2,46	1,94	1,22	2,57	4,42	2,60	1,16
Mn (mg L ⁻¹)	11,6	11,0	11,0	9,3	14,1	7,4	5,0	3,7	2,6	3,3
Zn (mg L ⁻¹)	44,8	30,8	16,9	10,5	9,8	8,9	8,2	4,5	3,0	2,3
Cd (mg L ⁻¹)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cu (mg L ⁻¹)	4,03	1,96	1,90	2,47	2,27	1,92	1,53	1,25	0,89	1,24
Pb (mg L ⁻¹)	7,60	2,54	2,21	2,88	2,22	2,44	1,86	1,46	1,65	1,01
SO ₄ ⁻² (g L ⁻¹)	151,5	169,2	193,3	147,0	153,1	136,0	127,7	95,0	37,5	35,9

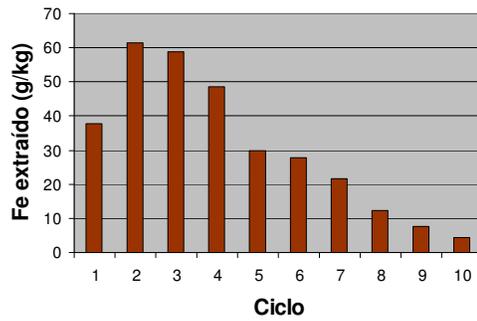


Figura 51. Massa de ferro extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

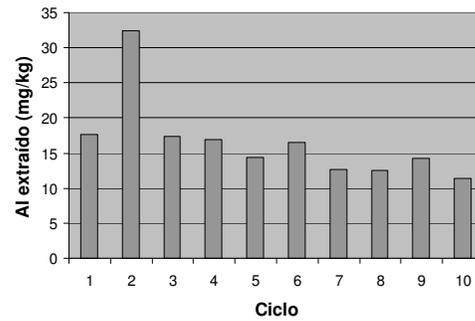


Figura 52. Massa de alumínio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

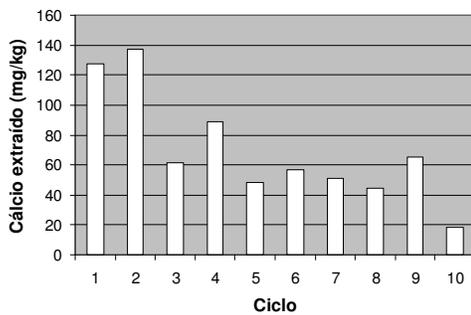


Figura 53. Massa de cálcio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

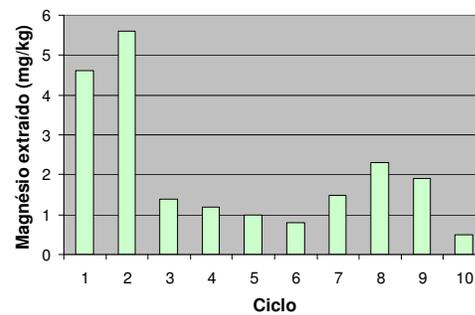


Figura 54. Massa de magnésio extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

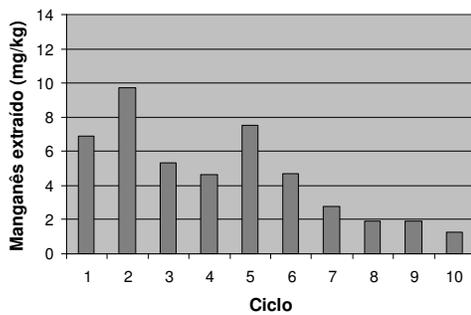


Figura 55. Massa de manganês extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

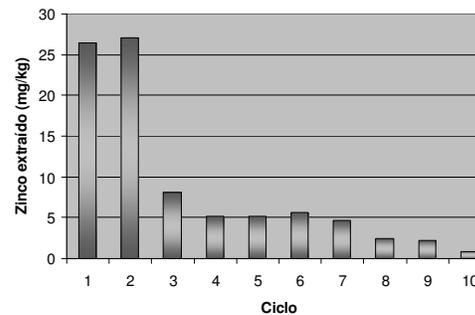


Figura 56. Massa de zinco extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

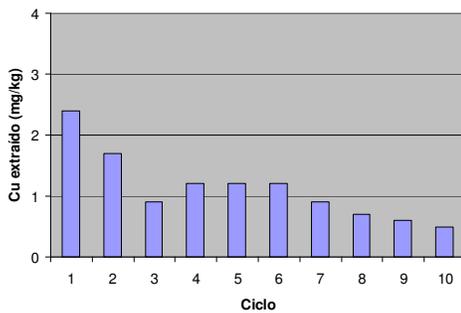


Figura 57. Massa de cobre extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

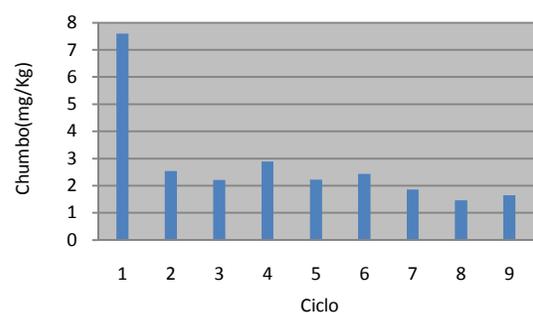


Figura 58. Massa de chumbo extraído em cada ciclo de lixiviação no CP.

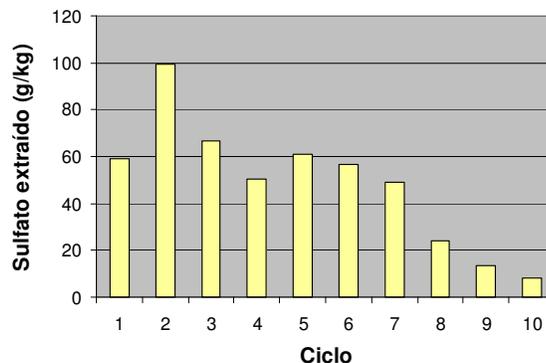


Figura 59. Massa de sulfato gerada em cada ciclo de lixiviação no CP.

A Tabela 30 apresenta a relação mássica entre o elemento ferro e os demais metais e o sulfato bem como a relação molar entre o ferro e sulfatos a final de cada ciclo. As Figuras 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66 e 67 mostram graficamente os resultados. Pode-se observar que os extratos com maior índice de pureza, para a maioria os metais, foram obtidos nos 3º e 4º ciclos, ou, em alguns casos, do 3º ao 7º ciclo. A maior pureza é decorrente da quantidade de ferro extraído, que foi significativamente maior nos 2º, 3º e 4º ciclos e da quantidade de metais contaminantes extraídos, maiores nos ciclos iniciais e mais baixos nos ciclos finais. Deve-se ressaltar que de modo geral em todos os ciclos de lixiviação do concentrado de pirita da Camada Cambuí obteve-se uma maior pureza da solução de sulfato férrico quando comparado com os lixiviados obtidos do rejeito de carvão da Camada Barro Branco.

Tabela 30. Relação entre o elemento ferro e demais metais e ferro e sulfato para cada ciclo de lixiviação do concentrado de pirita.

Relação	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo	6º Ciclo	7º Ciclo	8º Ciclo	9º Ciclo	10º Ciclo
Fe/Al	2142	1894	3408	2857	2081	1695	1724	975	542	396
Fe/Ca	297	449	958	545	621	493	424	275	117	244
Fe/Mg	8191	11034	42020	39544	29027	35749	14805	5201	4101	9706
Fe/Mn	8457	6370	11185	10472	4000	5910	7626	6281	4097	3439
Fe/Zn	2275	2275	7256	9279	5766	4915	4640	5143	3572	4905
Fe/Cu	15949	35755	64578	39336	24845	22734	24869	18393	11983	9079
Fe/Pb	1434	27590	55520	33736	25405	17889	20456	15747	6463	11147
Fe/SO ₄ ⁻²	0,42	0,41	0,63	0,66	0,37	0,33	0,30	0,25	0,28	0,31
Fe/SO ₄ ⁻² (M M ⁻¹)	0,73	0,72	1,09	1,13	0,64	0,55	0,51	0,41	0,49	0,54

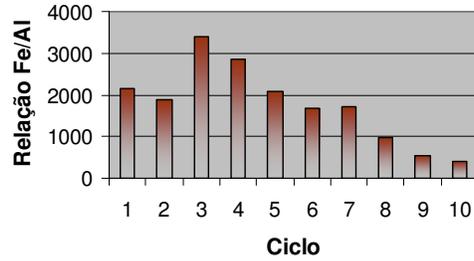


Figura 60. Relação mássica da concentração entre Fe/Al no extrato após cada ciclo de lixiviação do CP.

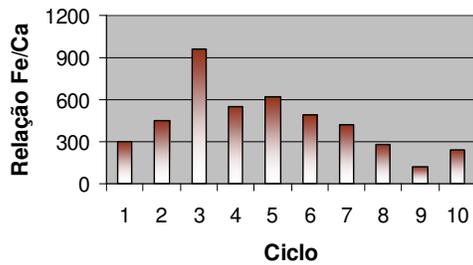


Figura 61. Relação mássica da concentração entre Fe/Ca no extrato após cada ciclo de lixiviação do CP.

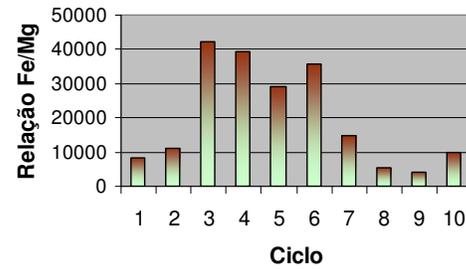


Figura 62. Relação mássica da concentração entre Fe/Mg no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

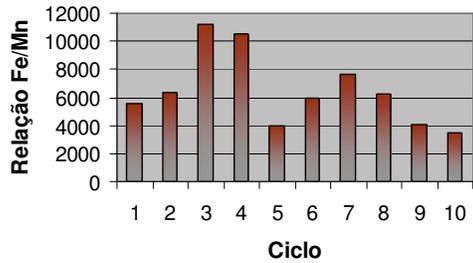


Figura 63. Relação mássica da concentração entre Fe/Mn no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

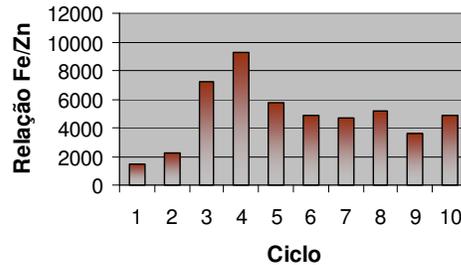


Figura 64. Relação mássica da concentração entre Fe/Zn no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

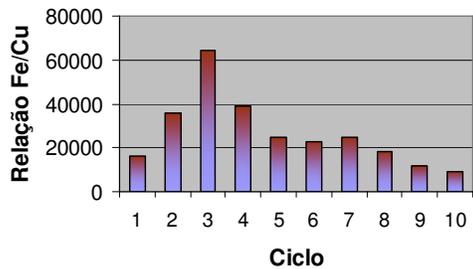


Figura 65. Relação mássica da concentração entre Fe/Cu no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

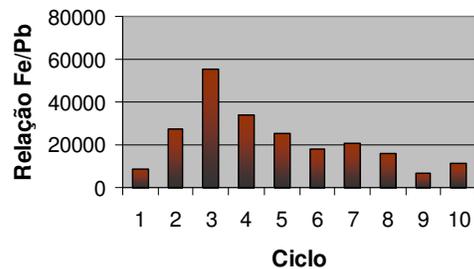


Figura 66. Relação mássica da concentração entre Fe/Pb no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

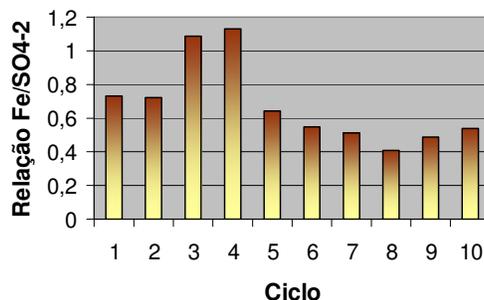


Figura 67. Relação mássica da concentração entre $\text{Fe}/\text{SO}_4^{-2}$ no extrato após cada ciclo de lixiviação no CP.

A relação Molar entre $\text{Fe}/\text{SO}_4^{-2}$ foi de aproximadamente 0,7 nos 1º e 2º ciclos, passando para valores acima de 1 nos 3º e 4º ciclos e baixando para um valor médio próximo a 0,5 entre os 5º e 10º ciclos. Os valores altos que ocorreram nos ciclos iniciais podem ser explicados pela solubilização de ferro presente na pirita e em outros minerais. Após o esgotamento do ferro presente nos outros minerais, a estequiometria se equilibra no valor de 0,5, típico da oxidação exclusiva da pirita.

Observa-se que a concentração de ferro na lixívia é bastante superior a dos outros elementos, ainda maior do que do rejeito de carvão da camada Barro Branco, sugerindo a possibilidade de produção de uma forma comercial de sulfato férrico. Porém, a concentração de ferro variou muito, de 122g/L no 3º ciclo a até 10g/L nos 9º e 10º ciclos. Assim, realizou-se a mistura e evaporação dos extratos da lixiviação para que atingisse a concentração de comercialização que é de 120 g/L Fe.

4.3.3. Evaporação dos Extratos da Lixiviação da Camada Cambuí

Com objetivo de conseguir uma solução de coagulante com uma maior concentração de ferro, após os ciclos de lixiviação seguiu-se um processo de evaporação dos coagulantes produzidos, visando obter uma concentração compatível com a dos coagulantes férricos comercializados no Brasil.

Os lixiviados produzidos a partir do concentrado piritoso da Camada Cambuí foram reunidos em dois grupos, o primeiro grupo composto dos lixiviados obtidos do 1º ao 5º ciclos de lixiviação e o segundo grupo contendo os lixiviados produzidos do 6º ao 10º ciclo. Os extratos misturados foram aquecidos a uma temperatura de 30°C, até se obter a concentração

desejada de Fe em sua composição. Após a evaporação o coagulante obtido foi caracterizado quimicamente sendo que os resultados são apresentados na Tabela 31 juntamente com a composição do sulfato férrico comercial (SF).

Tabela 31. Volume gerado e concentração de metais e sulfatos nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do concentrado de pirita (SF-CP) e do sulfato férrico comercial (SF).

Parâmetros	SF-CP 1º ao 5º Ciclos	SF-RC 6º e 10º Ciclos	SF Comercial	Especificação da SABESP para o SF
Fe (g L ⁻¹)	165,4	170,1	115,0	12 % (m/m)
Al (mg L ⁻¹)	68,35	176,10	4419	< 340 (mg kg ⁻¹)
As(µg L ⁻¹)	<1,50	<1,50	<1,50	< 50,0 (mg kg ⁻¹)
Ca (mg L ⁻¹)	320,28	586,70	56,70	-
Cd (mg L ⁻¹)	<0,005	<0,005	<0,005	<5,0 (mg kg ⁻¹)
Cr (mg L ⁻¹)	6,52	6,04	305,00	<50,0 (mg kg ⁻¹)
Cu (mg L ⁻¹)	5,26	10,06	11,50	-
Hg (mg L ⁻¹)	<0,05	<0,05	<0,05	<1,0 (mg kg ⁻¹)
Mg (mg L ⁻¹)	8,96	17,64	160	-
Mn (mg L ⁻¹)	23,74	32,29	1585	<1200 (mg kg ⁻¹)
Pb (mg L ⁻¹)	7,26	12,41	15,20	<50 (mg kg ⁻¹)
Zn (mg L ⁻¹)	46,98	39,55	22,40	-
SO ₄ ²⁻ (g L ⁻¹)	353,8	415,6	330,0	-
Volume (mL kg ⁻¹)	496	135	-	-
Densidade(g cm ⁻³)	1,55	1,60	1,41	-

A Tabela 32 apresenta a relação mássica entre Fe/metais e Fe/SO₄²⁻ bem como a relação molar Fe/SO₄²⁻ para os coagulantes SF-CP 1º/5º ciclos, SF-RC 6º/10º ciclos e o SF comercial. Na presente situação, a relação Fe/metais foi superior em todos os casos, com exceção do Zn, para o SF-CP 1º/5º ciclos quando comparado ao SF-CP 5º/10º ciclos.

Tabela 32. Relação mássica entre o elemento ferro e demais metais nos coagulantes produzidos após a evaporação dos extratos lixiviados do concentrado de pirita.

Relação	SF-CP 1º ao 5º Ciclo	SF-CP 6º e 10º Ciclo	SF Comercial
Fe/Al	2420	966	26
Fe/Ca	516	290	2028
Fe/Mg	18465	9642	719
Fe/Mn	6969	5267	72
Fe/Zn	3521	4300	5134
Fe/Cu	31454	16907	10000
Fe/Pb	22789	13706	7566
Fe/SO ₄ ²⁻	0,47	0,41	0,35
Fe/SO ₄ ²⁻ (M M ⁻¹)	0,80	0,70	0,60

Os resultados obtidos na avaliação da relação mássica do ferro com os outros elementos metálicos analisados e os sulfatos, demonstram que os coagulantes obtidos a partir da lixiviação do concentrado originário da Camada Cambuí apresentou uma relação mássica maior para todos os elementos analisados. Esta relação maior indica que os coagulantes produzidos tendo como matéria-prima um concentrado de pirita apresentaram um maior grau de pureza que aqueles que foram produzidos a partir de um rejeito da mineração de carvão. Neste caso, atingiu-se, para todos os metais, as purezas exigidas na especificação da SABESP para sulfato férrico.

A relação molar Fe/SO₄²⁻ é de 0,8 SF-CP 1º/5º ciclo e em 0,7 SF-CP 6º/10º ciclo. Nesse caso, não ocorreu a precipitação de CaSO₄, pois a concentração de Ca nos extratos era baixa. Assim, a partir do concentrado de pirita foi possível obter coagulantes, tanto o SF-CP 1º/5º como o SF-CP 6º/10º com uma concentração de Fe superior a 12% e de Al igual ou inferior 0,02%. A relação estequiométrica Fe/SO₄²⁻ de 0,7 a 0,8 está próxima, ou levemente acima, da do sal Fe₂(SO₄)₃, mas que ainda caracteriza o produto como um sulfato férrico.

4.3.4. Tratamento de Água de Abastecimento Público com o SF-CP

Com o objetivo de testar a eficiência do coagulante produzido com o concentrado de pirita e compará-lo com coagulantes comerciais (sulfato férrico e sulfato de alumínio), conduziu-se um experimento de tratamento de água de abastecimento público. Neste caso, empregou-se o SF-CP 1º/5º ciclo. A água bruta e tratada foi analisada em relação a todos os parâmetros da Portaria 518 da Anvisa. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 33.

Os resultados das análises químicas realizadas após o tratamento da amostra de água de abastecimento com os diferentes coagulantes comerciais utilizados nos ensaios de tratamento da água de abastecimento foram bastante efetivos. Os coagulantes cumpriram bem a sua função de agregar o material coloidal que se encontrava disperso, promovendo uma boa clarificação da água.

Coágulos grandes e bem formados foram observados no “Teste de Jarros”, conforme Figura 68. Na Figura 69 pode-se observar o efeito visual dos tratamentos em relação a água bruta utilizada nos ensaios.



Figura 68. Teste de Jarros aplicado no tratamento de água de abastecimento público.

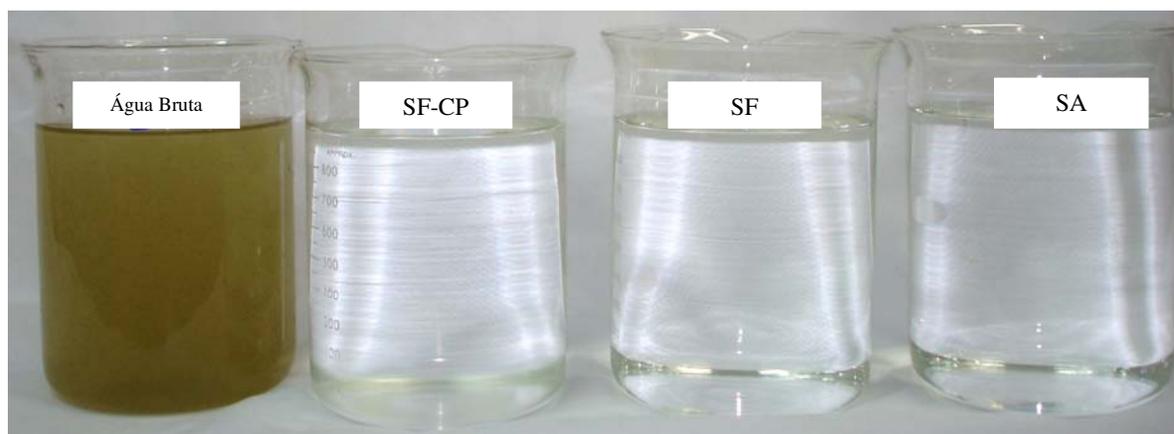


Figura 69. Fotografia da água bruta e tratada com os SF-RC, SF e SA.

Tabela 33. Características da água bruta e tratada com os coagulantes SF-CP 1º/5º ciclos, SF e SA para uma dosagem de 0,04 M (Fe + Al) a pH 7,0 +/-0,1.

Parâmetros	Água bruta	Tratado com SF-CP 1º/5º Ciclos	Tratado com SF	Tratado com SA	Padrão Brasileiro Para AP
pH	6,8	7,0	7,0	7,0	-
Sólidos Susp. (mg L ⁻¹)	23	0,0	0,0	0,0	-
Sólidos Dissolv. (mg L ⁻¹)	305	345	461	313	1000
Turbidez (NTU)	12	0,30	0,60	0,30	5
Cor (Hazen)	44	1	2	2	15
Al (mg L ⁻¹)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2
Sb (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005
As (µg L ⁻¹)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	10
Ba (mg L ⁻¹)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,70
Cd (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005
Cu (mg L ⁻¹)	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	2
Cr (mg L ⁻¹)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,05
Fe (mg L ⁻¹)	1,23	< 0,005	< 0,005	0,021	0,3
Hg (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,001
Mn (mg L ⁻¹)	0,027	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	0,1
Na (mg L ⁻¹)	8,8	9,5	9,7	9,5	200
Pb (mg L ⁻¹)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,01
Se (µg L ⁻¹)	< 2	< 2	< 2	< 2	10
Zn (mg L ⁻¹)	0,064	0,04	0,079	0,115	5
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	11,8	17,5	17,4	11,1	250
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,01	0,041	0,040	0,039	1
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,75	0,92	1,00	1,04	10
SO ₄ ⁻² (mg L ⁻¹)	5,2	128,5	82,9	60,4	250
CN ⁻ (mg L ⁻¹)	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,07
F ⁻ (mg L ⁻¹)	0,08	0,06	0,06	0,06	1,5
NH ₃ (mg L ⁻¹)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,5
H ₂ S (mg L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Surfactantes (mg L ⁻¹)	10	0,04	0,2	0,4	250
Dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	22	49	134	86	500
Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	200
Monoclorobenzeno (µg L ⁻¹)	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,12
Tolueno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	170
Xileno (µg L ⁻¹)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	300

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 33 e indicam que o coagulante produzido pela lixiviação do concentrado piritoso da Camada Cambuí cumpriu bem a sua função principal, agregar o material coloidal que se encontrava disperso, promovendo uma boa clarificação da água. Como pode ser observado visualmente pela figura. Ainda, os resultados obtidos com este SF-CP foram ainda melhores do que os objetivos com o SF-RC, principalmente em relação a dureza residual. Os valores de dureza na água tratada com o SF-RC foram de 283 mg CaCO₃ L⁻¹, enquanto que com o SF-CP foi de 49 mg CaCO₃ L⁻¹.

4.3.5. Tratamento de Esgoto de uma Instituição de Ensino Superior com o SF-CP

Com o objetivo de testar a eficiência do coagulante produzido com o rejeito de carvão e compará-lo com o coagulante comercial, foi realizado um teste em uma amostra do esgoto da estação de tratamento de efluentes da UFRGS, no Campus do Vale. O efluente bruto e os efluentes tratados com ambos coagulantes foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, DQO, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis, turbidez, Fe, Al, Mn e Zn. Os resultados obtidos nos tratamentos dos efluentes estão listados na Tabela 34.

Tabela 34. Características do esgoto bruto e tratado com os coagulantes SF-CP 1°/5° ciclos e SF para uma dosagem de 100mg/L (Fe) em pH 7,0 +/-0,1.

Parâmetros	Esgoto bruto	SF-CP	SF
pH	6,30	8,0	8,0
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	582	63	95
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	510	4	8
S. sedimentáveis (mg L ⁻¹)	30	ND	ND
Turbidez (NTU)	46,7	0,4	0,5
Fe (mg L ⁻¹)	0,11	ND	ND
Al (mg L ⁻¹)	ND	ND	ND
Mn (mg L ⁻¹)	ND	ND	ND
Zn (mg L ⁻¹)	ND	ND	0,05

Os resultados obtidos indicam que o SF-CP cumpriu bem a sua função de agregar o material coloidal que se encontrava disperso no esgoto com resultados semelhantes ou superiores ao coagulante comercial (SF). Flocos grandes e bem formados foram observados no “Teste de Jarros”, confirmando a eficiência do coagulante também para o tratamento para este tipo de efluente.

4.3.6. Características do Concentrado de Pirita Antes e Após o Processo de Produção do Coagulante

A Tabela 35 apresenta as características do concentrado piritoso da Camada Cambuí, após a realização dos ensaios de lixiviação para a obtenção dos coagulantes. O objetivo foi caracterizar o material depois das lixiviações e identificar as mudanças ocorridas no material.

Tabela 35. Análises do concentrado de pirita antes e após o processo de lixiviação.

Parâmetros analisados	Concentrado de pirita antes do processo de lixiviação	Concentrado de pirita após o processo de lixiviação
Massa (g)	1000	610
Cinzas (%)	37,4	60,0
Matéria volátil (%)	54,5	26,9
Carbono fixo (%)	8,1	13,1
S total (%)	40,5	4,0
S pirítico (%)	34,9	2,5
S sulfático (%)	2,5	1,3
S orgânico (%)	3,1	0,2
Teor de pirita (%)	65,4	3,4
AP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	1265	125
NP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	0	0
NNP (kg CaCO ₃ t ⁻¹)	- 1265	- 125
C (%)	6,0	18,6
H (%)	0,	1,2
N (%)	0,1	0,4
Fe (%)	32,6	2,3
Al (mg kg ⁻¹)	175,6	12,8
Ca (mg kg ⁻¹)	768,3	56,2
Mg (mg kg ⁻¹)	22,8	1,6
Mn (mg kg ⁻¹)	50,2	3,7
Zn (mg kg ⁻¹)	98,3	7,2
Cu (mg kg ⁻¹)	12,9	0,9
Ti (%)	0,04	ND
Si (%)	2,6	5,8

Em relação aos resultados obtidos nas análises do concentrado da Camada Cambuí após os ciclos de lixiviação, observou-se uma redução significativa da massa do material. Dos 1000 g iniciais, ao final sobraram 620 g, que corresponde a 38%.

Houve também uma redução do conteúdo de enxofre do material, passando de 40,4% a 4%. Assim, o potencial de geração de acidez baixou de - 1265 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ para - 125 kg $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$. O conteúdo metálico no material, avaliado pelo método EPA 3052, também foi substancialmente reduzido. Por exemplo, a remoção de Fe foi 95%. Esses dados mostram que o material sofreu uma atenuação na sua capacidade de gerar a DAM e liberar elementos metálicos e que benefícios ambientais, já discutidos como o rejeito de carvão da Camada Barro Branco, foram alcançados.

4.4. Considerações Sobre a Produção Industrial de Coagulantes Como Apresentada no Presente Estudo

A partir dos resultados obtidos, uma análise técnica e ambiental dos reagentes produzidos pode ser realizada. Em relação ao aproveitamento do lodo, adaptações devem ser feitas nas atuais estações de tratamento de DAM existentes no Brasil (Figura 70). Equipamentos deverão ser instalados para a precipitação do ferro presente na DAM em pH 3,8, separação sólido-líquido (por exemplo, decantador de lamelas e filtro prensa) bem com um tanque para a dissolução do lodo em ácido sulfúrico e evaporação. As águas de saída, tanto no decantador como do filtro-prensa, deverão ainda ser tratadas visando o ajuste final do pH e a remoção de Al, Mn e Zn, entre outros metais.

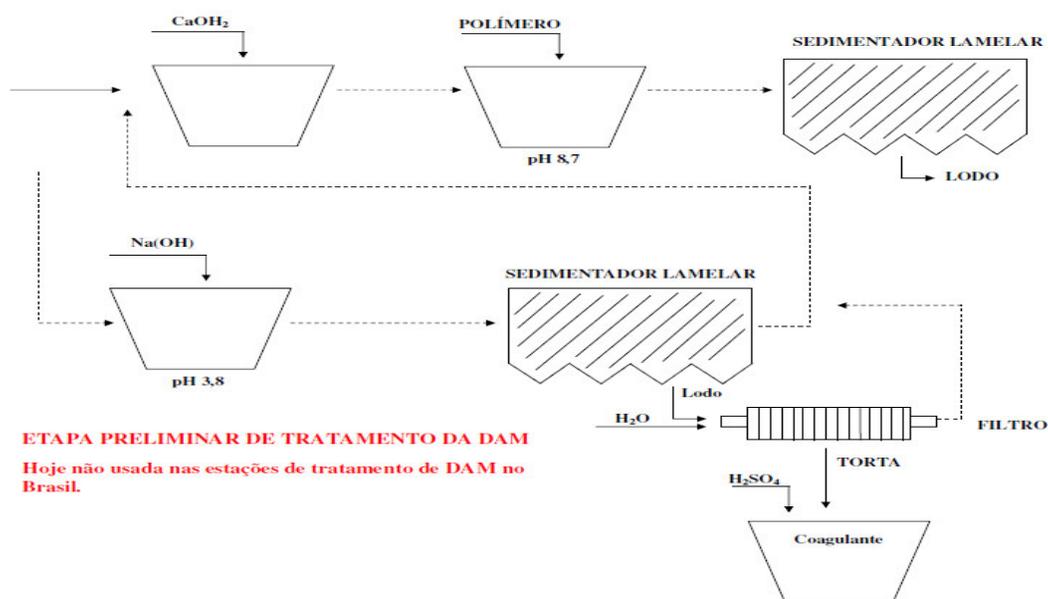


Figura 70. Concepção de um sistema para produção de coagulante (SF-PS_{DAM}) a partir da precipitação seletiva do ferro em estações de tratamento de DAM .

A Tabela 36 resume a quantidade de DAM, reagentes químicos (NaOH e H₂SO₄) e água necessária para a produção do SF-PS_{DAM}. Usando estes materiais, o custo para produção do coagulante não deve exceder a R\$ 400,00 considerando-se o preço dos insumos à nível de fabricante, enquanto que o sulfato férrico comercial é vendido a um preço que varia de R\$ 800,00 a R\$ 900,00. Considerando a DAM usada neste trabalho, a fluxo de 1.200 m³ dia⁻¹, seria possível produzir 51,7 m³ dia⁻¹ de SF-PS_{DAM}, suficiente para tratar água para uma população de 850.000 habitantes.

Tabela 36. Materiais necessários para a produção do PS_{DAM} .

Material	Quantidade
DAM (m ³ m ⁻³ de coagulante)	23,2
NaOH (kg m ⁻³ de coagulante)	354
Água (lavagem do precipitado) (m ³ m ⁻³ de coagulante)	~ 14
H ₂ SO ₄ (L m ⁻³ de coagulante)	70

As vantagens ambientais estão relacionadas a valorização do rejeito resultante da neutralização da DAM. Com os dados obtidos neste trabalho, a redução do volume de lodo a ser descartado é de 70%. Outro aspecto que poderia ser investigado é a produção do lodo misto de ferro e alumínio por precipitação. Estudos da literatura indicam que coagulantes mistos de ferro e alumínio apresentam resultados até melhores do que os coagulantes exclusivos de ferro ou exclusivos de alumínio, proporcionando concentrações menores destes metais na água tratada (Jiang e Graham, 2003).

Com relação aos coagulantes produzidos a partir da pirita, as adaptações poderão ser realizadas nas usinas de beneficiamento para a concentração da pirita. A pirita, presente predominantemente na forma nodular (Amaral Filho, 2009), presta-se muito bem para ser concentrada por processos gravimétricos nas frações mais grossas, e, nas mais finas, por flotação.

O processo de produção do coagulante poderá ser realizado conforme a sugerido na Figura 71. O sistema deverá contar com um sistema impermeabilizado para o recebimento do rejeito, adição de água da chuva, um sistema de coleta do lixiviado e um sistema de

recirculação do mesmo. Ajustes na concentração do coagulante deverão ser realizados contanto com a evaporação natural e/ou adição de água da chuva.

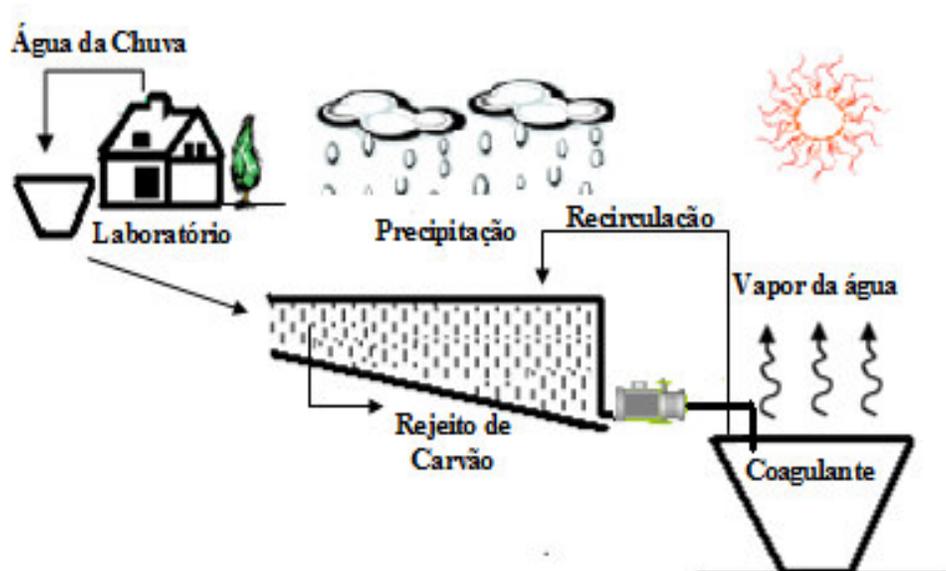


Figura 71. Concepção de um sistema para produção de coagulante por lixiviação dos materiais ricos em pirita.

A Tabela 37 apresenta alguns dados de processo de produção dos coagulantes a partir dos materiais ricos em pirita. Pode-se observar que os únicos insumos químicos necessários requeridos no processo são a água e o oxigênio atmosférico. Se considerarmos que a produção de R1 na empresa que forneceu o material para este estudo é de $30.000 \text{ t mês}^{-1}$, poderiam ser produzidos 3.750 m^3 de coagulante por mês ou 125 m^3 de coagulante por dia de SF-RC, o suficiente para tratar água para uma população de 2.050.000 habitantes.

Tabela 36. Materiais necessários para a produção do SF-RC e SF-CP .

Material	Quantidade SF-RC	Quantidade SF-CP
Rejeito de carvão (L de coagulante t^{-1} de rejeito)	561	631
Água (suprimento da evaporação) ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$ de coagulante)	~ 16	~ 26
Taxa de produção (L de coagulante t^{-1} de rejeito mês^{-1})	125	57

Deve-se enfatizar que a taxa de produção de coagulante pode ainda ser melhorada se forem fornecidas as condições otimizadas para o crescimento bacteriano. Estudos de Colling et al (2009) demonstram que, sob condições ideais para o crescimento bacteriano, levando em conta a inoculação de bactérias, temperatura de 30°C e micronutrientes, a taxa de produção de coagulante pode aumentar em até 3x chegando a valores de 375 L de coagulante t⁻¹ de rejeito mês⁻¹.

As vantagens ambientais estão relacionadas a valorização do rejeito resultante do beneficiamento de carvões. Com os dados obtidos neste trabalho, a redução de pirita pode chegar a 80%, minimizando o impacto ambiental de geração de acidez. Ainda, o processo incentiva a concentração da pirita, de forma que esse mineral poderia a passar a ser considerado um co-produto da mineração de carvão.

5. CONCLUSÕES

A partir da revisão bibliográfica e dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- A mineração de carvão no Brasil gera milhões de toneladas de rejeitos de carvão, ricos em pirita, que geram a DAM com grande impacto ambiental. Para solucionar tal problema, as empresas têm investido em estações de tratamento de efluentes, com altos custos de operação, que geram quantidades substanciais de lodo. Entretanto, os lodos das estações de tratamento de DAM bem como os rejeitos de carvão podem-se constituir em matéria prima para a produção do coagulante sulfato férrico.

- Foi desenvolvida uma rota para a produção de coagulante férrico a partir da precipitação do ferro da DAM em pH 3,8 seguido da dissolução do lodo em ácido sulfúrico produziu um coagulante com 124 g/L de ferro (Fe^{3+}) e 13 g/L de alumínio (SF-PS_{DAM}). Ensaio de tratamento de água conduzidos em laboratório demonstraram que este coagulante é igualmente eficiente quando comparado com coagulantes comerciais. A produção do coagulante pode ser adotada em estações de tratamento de DAM, minimizando problemas de descarte do lodo e produzindo um reagente químico com valor econômico.

- Foi desenvolvida uma rota para a produção do coagulante pela lixiviação da pirita presente em um rejeito da mineração de carvão (SF-RC), com uma concentração de 9,7% de enxofre total (18% de pirita), permitiu obter um coagulante à base de sulfato férrico com um teor de 120,9 g/L de ferro (Fe^{3+}) e concentrações de alumínio inferiores a 1,1g/L. O processo de oxidação da pirita (FeS_2) ocorreu na presença de ar, água e bactérias acidofílicas, sem a adição de nenhum outro insumo químico. O reagente enquadra-se dentro da especificação da SABESP para sulfato férrico em relação a todos os parâmetros, com exceção do alumínio.

- Foi aprimorada a rota de produção do coagulante pela lixiviação da pirita pelo emprego de um concentrado de pirita (SF-CP), com uma concentração de 40,5% de enxofre total (65% de pirita), permitiu obter um coagulante à base de sulfato férrico com teor de até 165,4 g/L de ferro (Fe^{3+}) e concentrações de alumínio inferiores a 0,2 g/L. Igualmente, o

processo de oxidação da (FeS_2) se deu na presença de ar, água e bactérias acidofílicas, sem a adição de nenhum outro insumo químico. O coagulante produzido enquadra-se, em relação a todos os parâmetros, na especificação da SABESP para sulfato férrico.

- Ambos coagulantes, SF-RC como o SF-CP, mostraram-se eficientes no tratamento no tratamento de água e esgoto, com resultados semelhantes aos obtidos com coagulantes comerciais. Nos estudos de tratamento de água, todos os parâmetros da água tratada atenderam a Portaria 518 da ANVISA.

- Na produção de coagulantes com rejeito de carvão ou concentrado de pirita, índices diversos de pureza do coagulante podem ser obtidos selecionando os extratos. Esse índice pode medido pela relação Fe/Metal. Os extratos iniciais apresentam índices maiores de metais indesejados, decorrentes da solubilização dos mesmos pela acidez do meio, acarretando em valores da relação Fe/Metal baixos. Esse índice tende a se elevar, uma vez o processo da oxidação da pirita acelera pelo aumento da atividade microbiana, solubilizando o ferro pirítico; ao mesmo tempo em que há uma diminuição da solubilização de metais indesejados dos minerais de ganga. Ao final do processo, com o esgotamento da pirita, a relação Fe/Metal tende a novamente diminuir, uma vez que a solubilização do Fe pirítico decresce.

- A pureza do coagulante sulfato férrico também está diretamente relacionada com a concentração de pirita no material. Quanto maior a concentração de pirita e menor a concentração de minerais indesejados, melhor será a qualidade do coagulante. Assim, procedimentos de concentração da pirita presente em rejeitos de carvão devem ser incentivados e desenvolvidos.

- Após os ciclos de lixiviação, houve uma atenuação do potencial de geração de acidez dos materiais, decorrente da oxidação da pirita. Nos estudos com rejeito de carvão (RC), a remoção de pirita chegou a 80%. Nos estudos com o concentrado de pirita (CP), a oxidação da pirita alcançou 95%. O abatimento do NNP indica que material pode ter sua disposição no ambiente facilitada em função da diminuição da capacidade de geração de DAM, ou que, no mínimo, os custos em reagentes para o tratamento da DAM serão substancialmente inferiores.

- A concentração da pirita e o uso de técnicas hidrometalúrgicas convencionais permitem a produção de um reagente químico amplamente empregado no tratamento de água e de esgoto. Potencialmente outros efluentes industriais poderão ser tratado empregando-se os coagulantes desenvolvidos neste trabalho. Esse processo valoriza a pirita presente nos rejeitos de carvão de tal forma que pode ser encarado como um co-produto da mineração de carvão.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

- Estudos de processos para a concentração da pirita presente em rejeitos de carvão, com o intuito de aprimorar a qualidade da matéria prima para a produção do coagulante.

- Estudos para otimização do processo de biolixiviação, com o intuito de aumentar a taxa de oxidação da pirita.

- Desenvolvimento de estudos para a produção de sulfato ferroso a partir da lixiviação da pirita presente em rejeitos de carvão.

- Desenvolvimento de estudos de produção dos coagulantes em escala piloto, incluindo índices de controle estatístico do processo (CEP).

- Realização de estudos para aplicação dos coagulantes (SF-PS_{DAM}, SF-RC, SF-CP) no tratamento de esgotos municipais, chorume de aterros sanitários e diferentes efluentes industriais.

7. REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Anuário Brasileiro da Indústria Química. São Paulo, 2006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação do teor de cinza**. NBR 8289. Rio de Janeiro, 4p., 1983a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Determinação do teor de matérias voláteis**. NBR 8290. Rio de Janeiro, 3p., 1983b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **Determinação de umidade**. NBR 8293. Rio de Janeiro, 6p., 1983c.

ABNT –ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos: Classificação**. NBR – 10.004. Rio de Janeiro: 2004a.

ABNT –ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos: Procedimento**. NBR – 10.007. Rio de Janeiro: 2004.

ADAMSON, A.W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5.ed. New York: John Wiley Sons, Inc. 1990. 777p.

AGRICOLA, G. **De Re Metallica**. 638 p., 1556.

AKCIL, A.; KOLDAS, S.; Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. **Journal of Cleaner Production**. v.14, Issues 12-13, p. 1139-1145, 2006.

AMARAL FILHO, J.G. Dissertação (Mestrado) Apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

ANEEL. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 2ª Ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica:2005. 243p.

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.

ATKINS, P.W. **Química Física**: 6ª. ed. Barcelona : Omega, 1999.1018 p.

BECARIA, A.; LAHIRI, D.K.; BONDY, S.C.; CHEN, D.; HAMADEH, A.; LI, H.; TAYLOR, R.; CAMPBELL, A. Aluminum and copper in drinking water enhance inflammatory or oxidative events specially in the brain. **Journal of Neuroimmunology**, v.176, p.16-23, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28 p.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation: With an Emphasis on Water and Wastewater Treatment**. Croydon: Upland Press, 1980. 354p.

BUTLER, J. A. **Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations.**, New York: John Wiley & Sons, 1998

CARUCCIO, F.T., GEIDELL, G., SEWELL, J.M. The Character of Drainage as a Function of the Occurrence of Framboidal Pyrite and Ground Water Quality in Eastern Kentucky. 6th Symposium Coal Mine Drainage Research. Louisville, 1976.

CENTRO DE ECOLOGIA (UFRGS). **Carvão e Meio Ambiente**. Editora: UFRGS. Porto Alegre, 2000.1006p.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL(CETEM). **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente. Eds. Paulo Sergio Moreira Soares, Maria Dionísia Costa dos Santos, Mario Valente Possa. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL(CETEM). **Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas**. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2004-154-00.pdf>
Acesso em 09 de novembro de 2009.

COLLING, A.V.; MENEZES, J.C.S.S.; SCHNEIDER, I.A.H.; Biolixiviação de Rejeitos de Carvão Para a Produção do Coagulante Sulfato Férrico. **XXIII ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalúrgia Extrativa**. Gramado, 2009.

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministerio do Meio Ambiente. Resolucao Nº 357. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes**. Brasília, março 2005.

De LUCA, S. Medidas corretivas e preventivas de impactos da mineração de carvão. In: **Carvão Mineral**. Volume II. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1991.

DNPM. **Balanco Mineral Brasileiro: Carvão Mineral**, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/BalancoMineral2001/carvao.pdf>
Acesso em 10 de Outubro de 2007.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001.

EIA(Energy Information Administration). Annual Energy Outlook 2007 , DOE/EIA-0383(2006). Washington,DC, 2007. Disponível em: www.eia.doe.gov/oiaf/aeo.
Acesso em 10 de abril de 2008.

EPA-3052: **Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Biomatrices**. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>.
Acessado em 19 de Novembro de 2005.

Environmental Protection Agency - EPA. Technical Document. **Acid Mine Drainage Prediction**. EPA530-R-94-036, 48p., 1994.

EVANGELOU, V.P. *Pyrite Oxidation and its Control*, Editorial press CRC, New York, 1995.

FERRIS, F.G.; HALLBECK, L.; KENNEDY, C.B.; PEDERSEN, K. Geochemistry of acidic Rio Tinto head waters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. **Chemical Geology**, v.212, p.291-300, 2004.

FITCH, E.B.; STEVENSON, D.G. Gravity separation equipment: clarification and thickening. In: **PURCHAS, D.B.(Ed.). Solids/liquid Separation Equipment Scale-up**. Croydon: Upland Press, 1977. Cap.4, p.81-153.

GOMES, C.J.B. **Projeto para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: Relatório de Atividades** – Fevereiro de 2004.

Disponível em : [www.siecesc.com.br/meio ambiente](http://www.siecesc.com.br/meioambiente).

Acessado em 10 de abril de 2006.

GOLDER ASSOCIATES LIMITED CONSULTANTS (2000) - Vancouver, Canadá. Short Course: SEM Environment Management Systems - Theory and Case Studies. Rio de Janeiro, CETEM, 2000.

GREGORY, J. The role of colloid interaction in solid-liquid separation. **Water Science and Technology**, London, v.27, n.10, p.1-17, 1993.

HERRERA, P., UCHIYAMA, H., IGARAH, T., ASAKURA, K., OCHI, Y., IYATOMI, N., NAGAE, S., Treatment of Acid Mine Drainage through a Ferrite Formation Process in Central Hokkaido, Japan: Evaluation of Dissolved Silica and Aluminium Interference in Ferrite Formation. **Minerals Engineering**, v.20, p.1255-1260, 2007.

HUNTER, R.J. **Zeta Potential in Colloid Science**. London: Academic Press, 1981. 386p.

ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and Surface Forces**. London: Academic Press, 1991. 450p.

INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO LTDA. **Análise do Potencial de Acidificação e de Neutralização em Rejeitos do Beneficiamento do Carvão Mineral da Região Carbonífera**. Relatório Técnico, Empresas Rio Deserto, Criciúma, SC, 58p., 2004.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Hard Coal - Determination of Forms of Sulfur**. ISO 157, 1996.

Jiang, J-Q, Graham, N.J.D., 2003. Development of optimal poly-alumino-iron sulphate coagulant. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, p. 699-708.

JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. The microbiology of acidic mine waters. **Research in Microbiology**, v.154, p.466-473, 2003.

JOHNSON, D.B.; HALLBERG, K.B. Acid mine drainage options: a review. **Science of the Total Environment**, v.338, p.3-14, 2005.

KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., ZILBERCHMIDT, M., GROUDEV, S., Environmental Impacts at Coal Waste Disposal Sites - Efficiency of Desulfurization Technologies. **Global Nest: the International Journal**, v.3, n.2, p.109-116, 2001.

KOUTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. In: **Effluent Treatment in the Mining Industry**. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A.; (Eds.). University of Concepción, 1998.

LILGE.; D.S.; HAHN, M.B.; SILVA, G.S.R.; GOMES, K.M.S.; GOMES, C.J.B.; SCHNEIDER, I.A.H. Ensaio Estáticos e Cinéticos na Previsão da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão do Sul do Estado de Santa Catarina, SC - Brasil. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005, Natal. **CD ROM...** Natal : Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

MARCELLO, R.R., GALATO, S., PETERSON, M., RIELLA, H.G., BERNARDIN, A.M., Inorganic Pigments Made From the Recycling of Coal Mine Drainage Treatment Sludge. **Environmental Management**, v.88, p.1280-1284, 2008.

MELLADO, J.M., GALVÍN, R.M., **Fisicoquímica de Águas**. Madrid: Ed. Díaz de Santos, 1999.

MENEZES, C.B.T.; NOSSE, E.O.; NASCIMENTO, T.L.; SANTOS, M.G.S.; RICKEN, C. **Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para o Controle de Drenagem Ácida e Tratamento de Efluentes da Indústria Carbonífera**. Convênio UNESC/IPAT – COOPERMINAS – Relatório Final, 2000, 183.

MENEZES, J.C.S.S., SCHNEIDER, I.A.H., Produção de Coagulante - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - para o Tratamento de Águas e Efluentes a Partir da Pirita Presente em Rejeitos de Carvão. **XXII ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa / VII MSHMT** – Ouro Preto-MG, novembro 2007.

MIAO, X.X., ZHANG, J., FENG, M. Waste-filling in Fully-mechanized Coal Mining and its Application. **Journal of China University of Mining & Technology**. V.18, n.4, p. 479-482, 2008.

MONTEIRO, K.V. (Coordenadora Geral). **Carvão: O Combustível de Ontem geral**. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004.

NETO, R.R., SANTOS DOS, E.F., IZIDORO, G., VIEIRA, P.C., SCHNEIDER, I.A.H., Utilização do Lodo de uma Estação de Tratamento de Drenagens Ácida de Minas em Materiais Cerâmicos. **XXI ENTMME** – Natal-RN, novembro 2005.

NIETO, J.M.; SARMIENTO, A.S.; OLÍAS, M.; CANOVAS, C.R.; RIBA, I.; KALMAN, J.; DELVALLS, T.A. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. **Environmental International**, v.33, p.445-455, 2007.

NORDSTROM, D.K.; ALPERS, C.N.; PTACEK, C.J.; BLOWES, D.W. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, Califórnia. **Environmental Science and Technology**, v.34, p.254-258, 2000.

POSSA, M.V., SANTOS DOS, M.D.C., Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. CETEM. **Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas**, v.1, p.233-252, dezembro 2003.

PEARSON, F.H.; NESBITT, J.B. Acid Mine Drainage as a Chemical Coagulant for Treatment of Municipal Wastewater. Proc. 5th Symposium Coal Mine Drainage Research Lousville. P. 181 – 191, 1974.

RAO, S.R.; GEHR, R.; RIENDENAU, M.; LU, D.; FINCH, J.A. Acid mine drainage as a coagulant. **Minerals Engineering**, v.5, n.9, p.1011-1020, 1992.

RAVINA, L. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation**. Staunton: Zeta-Meter Inc. 1993. 36p.

REDIVO, R.V., KAHN, H., **Caracterização Tecnológica do Carvão das Camadas Barro Branco e Bonito para fins Energéticos na Região de Criciúma – SC**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

REDIVO, R.V. **Análise do Potencial de Acidificação e de Neutralização em Rejeitos de Beneficiamento do Carvão Mineral da Região Carbonífera**. Relatório Técnico, Empresas Rio Deserto. Criciúma,SC: 2004.

RUBIO, J. **Carvão Mineral Caracterização e Beneficiamento**. v1. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988. 240p.

RUBIO, J., DA SILVA, R.D.R., DA SILVEIRA, A.N., Técnicas para Tratamento e Aproveitamento de Águas Ácidas Residuais da Mineração de Carvão. **III Workshop Gestão e Reuso de Água na Indústria**. - Florianópolis, Santa Catarina, novembro de 2007.

RUBIO, J., SILVA, R.D.R. Tratamento Ativo de Drenagem Ácida de Minas de Carvão: Situação Atual e Tendências Tecnológicas. **XXIII ENTMME – Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalúrgia Extrativa**. Gramado-RS, 2009.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, 2009.
Requisitos Para o Fornecimento de Sulfato Férrico.
Comunicação via e-mail.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico de São Paulo, 2009.
Disponível em:
<http://www.sabesp.com.br/CalandraWeb/CalandraRedirect/?temp=4&proj=sabesp&pub=T&db=&docid=600967CDD4F6B9C0832571AE0059F4A4>
Acessado em 30 de outubro de 2009.

SCHNEIDER, I.A.H., **Controle da DAM na Área do Capão da Roça – Relatório Técnico Copelmi**. 2006.

SCHNEIDER.C.H., **Controle da Drenagem Ácida de Minas na Mineração de Carvão de Santa Catarina: Caso da mina UM II-VERDINHO**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia-PPGEM/UFRGS. Porto Alegre, 2006.

SIECESC. Comunicação Eletrônica via e-mail, 2009.

SILVA, R.D.R. Comunicação Eletrônica via e-mail, 2009.

SILVEIRA, A.N., SILVA, R.D.R., RUBIO, J., 2009. Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil. Comparative Active Processes and Water Reuse. **International Journal of Mineral Processing**, v. 29, p. 92-202.

SINGER, P.C. and STUMM, W.. Acid Mine Drainage: The Rate Determining Step. **Science**, v. 167. P. 1121-1123, 1970.

SKOUSEN, J.; ROSE, A.; GEIDEL G.; FOREMAN, J.; EVANS, R.; Hellier, W.A. **Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage**. West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, 1998. 132p.

SOARES, A.B., UBALDO, M.O., SOUZA, V.P., SOARES, P.S.M., BARBOSA, M.C., MENDONÇA, M.G. Design of a Dry Cover Pilot Test for Acid Mine Drainage Abatement in Southern Brazil. I: Materials Characterization and Numerical Modeling. **Mine Water and Environment**, v. 28, n.3, p. 219-231, 2009.

SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R., SMITH, R.M. **Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils**. United States Environmental Protection Agency(EPA) 600/Z-78-054, 1978.

SOLARI, J. A. Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido. **Engenharia Sanitária**, Rio de Janeiro: v.20,n.3,p.332-335, 1981.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry: Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3rd Ed. New York: Willey-Interscience, 1996. 1024p.

TAVARES, L.M.M., SAMPAIO, C.H. **Beneficiamento Gravimétrico**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2005. 601p.

The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal. London: World Coal Institute, 2004. 44p.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON F., STENSEL, H.D., **Wastewater Engineering Treatment and Reuse: Metcalf & Eddy**. Boston: McGraw Hill, 2003. 1819p.

WALTON, J.R. Aluminum in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's Disease. **NeuroToxicology**, v.27, p.385-394, 2006.

WEBER Jr. ,W.J. **Physicochemical Processes for Water Quality Control**. New York: Wiley-Interscience, 1972. 750p.

WEI, X., VIADERO, R.C., BUZBY, K.M., Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. **Environmental Engineering**, v.22, n.6, p.745-755, 2005.

WEI, X., VIADERO, R.C., Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Ferric Iron Recovered from Acid Mine Drainage: Implications for environmental engineering, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n 294, p.280-286, 2007.