

POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE SULFATO FÉRRICO A PARTIR DE REJEITOS DE CARVÃO DOS ESTADOS DO RIO GRANDE DO SUL, SANTA CATARINA E PARANÁ

Jean Carlo S.S. Menezes, Priscila S. Silveira & Ivo André H. Schneider

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
LEAMET - Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia
Centro de Tecnologia, Av. Bento Gonçalves, 9500. Bairro Agronomia. CEP: 91501-970. Porto Alegre - RS
Tel. (0xx) 51 3308 7104, Fax. (0xx) 51 3308 7116.
E-mail: jean.menezes@ufrgs.br, ivo.andre@ufrgs.br

RESUMO

Estudos recentes demonstram a possibilidade de produção de um coagulante à base de sulfato férrico a partir do processamento hidrometalúrgico de rejeitos de carvão. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a qualidade do reagente produzido considerando diferentes fontes de rejeitos de carvão, a saber: (a) rejeito obtido pela jigagem do carvão da região do baixo Jacuí do Rio Grande do Sul; (b) rejeito obtido pela jigagem do carvão da Camada Barro Branco de Santa Catarina; (c) rejeito rebeneficiado por jigagem para concentração da pirita da Mina do Cambuí do Paraná. A metodologia do trabalho consistiu na percolação de água sob condições oxidantes para a produção de uma lixívia rica em sulfato férrico. A lixívia foi evaporada para obtenção de uma solução de sulfato férrico com concentração próxima a 10%. 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 rejeitos 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 pirita da amostra, maior a 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.

PALAVRAS-CHAVES: rejeitos de carvão, drenagem ácida de minas (DAM), sulfato férrico, coagulante.

ABSTRACT

Recent studies showed the viability of producing a ferric sulphate coagulant by hydrometallurgical processing of coal tailings. The objective of this study was to evaluate the quality of the reagent considering different sources of coal tailings, namely: (a) a coal tailing from Jacuí mining area, Rio Grande do Sul; (b) a coal tailing from "Barro Branco" layer, Santa Catarina; (c) a pyrite concentrate from the coal layer "Bonito"; (d) a pyrite concentrate from coal extraction in Paraná. Pyrite oxidation was carried out by water percolation under oxidizing conditions to produce a liquor rich in ferric sulphate. The liquor was evaporated to obtain an iron concentration close to 10%. The quality of the coagulant was evaluated in terms of Fe, Al, Ca, Mn, Zn, Cu and sulfates concentration. The results showed that all tailings can be used for the production of the coagulant. Among the contaminants found, there are the elements aluminum, calcium, manganese and zinc. However, the samples with higher pyrite content produced a coagulant with a higher degree of purity. It was concluded that the concentration of pyrite from coal tailings allow to produced a ferric sulphate of better quality.

KEY WORDS: coal tailings, acid mine drainage (AMD), ferric sulphate, coagulant.

1. INTRODUÇÃO

As atividades de extração mineral podem representar uma oportunidade de desenvolvimento e melhora das condições de vida das populações que vivem no seu entorno. No entanto, se práticas de controle ambiental não forem adotadas, as atividades de mineração podem contribuir de forma muito intensa para a degradação do meio ambiente na região onde a atividade de exploração se desenvolve.

No caso da mineração de carvão, o principal problema ambiental que pode ocorrer é a geração de drenagem ácida de minas (DAM). O controle da geração da DAM é realizado por métodos preventivos, de contenção e de remediação (Kontopoulos, 1998). A geração da DAM, depois de iniciada, é de muito difícil controle e apresenta um custo de tratamento elevado (Johnson e Hallberg, 2003).

No caso dos rejeitos de carvão da mineração de carvão, nos lixiviados estão dissolvidos sulfato férrico, sulfato ferroso e ácido sulfúrico, aos quais poderiam ser recuperados. Assim, esse efluente pode ser uma fonte para a produção de óxidos e sais de ferro, materiais com elevado valor agregado, como por exemplo coagulantes (Menezes e Schneider, 2007), nanopartículas de óxido de ferro (Wei e Viadeiro, 2007) e pigmentos inorgânicos (Marcello *et al.*, 2008).

Na produção de coagulantes, em estudo anterior, Menezes e Schneider (2007) e Menezes *et al.* (2008) desenvolveram uma rota hidrometalúrgica para a produção de uma solução concentrada de sulfato férrico a partir de um rejeito de carvão da região carbonífera de Santa Catarina com 23% de pirita. O processo consistiu na recirculação de água em uma coluna de leito empacotado preenchida com rejeito de carvão, em circuito fechado, sob condições oxidantes e presença de bactérias acidofílicas. O resultado foi a obtenção de um extrato rico em sulfato férrico, sulfato de alumínio e algumas impurezas. O lixiviado foi aplicado como coagulante no tratamento de esgoto, com resultados equivalentes aos coagulantes comerciais.

Porém, observou-se que os índices de metais indesejados no coagulante poderiam ser menores empregando-se matérias-primas mais ricas em pirita. Uma alternativa para essa situação é a concentração da pirita (FeS_2), promovendo a separação dos demais minerais presentes no rejeito, obtendo-se assim, uma matéria-prima para a produção de um coagulante de melhor qualidade. É possível, por processos de beneficiamento, obter um concentrado de pirita a partir de processos gravimétricos ou físico-químicos (Rubio, 1988; Tavares e Sampaio, 2005).

Assim, neste trabalho avaliou-se o efeito da variação do teor de pirita no rejeito de carvão na produção do coagulante sulfato férrico. Estudou-se o uso de vários rejeitos e concentrados piritosos proveniente de minas de carvão localizadas na região sul do Brasil, com o objetivo de se produzir uma solução coagulante à base de ferro (Fe^{3+}) para ser utilizada em processos de tratamento de água e efluentes.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostras de Rejeitos de Carvão

Empregaram-se neste trabalho as seguintes amostras: (a) rejeito obtido pela jigagem do carvão da região do baixo Jacuí do Rio Grande do Sul, fornecido pela Copelmi Mineração Ltda; (b) rejeito obtido pela jigagem do carvão da Camada Barro Branco de Santa Catarina, fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A.; (c) rejeito de carvão rebeneficiado por jigagem para concentração da pirita da Camada Bonito de Santa Catarina, fornecido pelas Empresas Rio Deserto; e (d) rejeito rebeneficiado por jigagem para concentração da pirita da Mina do Cambuí do Paraná, fornecido pela Companhia Carbonífera Cambuí. Todos os materiais foram devidamente quarteados, cominuídos e peneirados para granulometria entre 2 e 6 mm para execução dos ensaios de lixiviação.

2.2. Caracterização das Amostras

O concentrado de pirita foi caracterizado em relação ao teor de enxofre, carbono, hidrogênio e nitrogênio. Ainda sua composição mineralógica e análise imediata. Os teores de carbono, enxofre total, hidrogênio e nitrogênio foram medidos em um analisador CHNS Elementar Vario Macro. Os enxofres piritico e sulfático foram determinados por via úmida conforme descrito na norma ISO 157 (1996). O enxofre orgânico foi calculado a partir da subtração do valor de enxofre piritico e sulfático do valor de enxofre total. A análise mineralógica por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Siemens D 5000 Kristalloflex. Na análise imediata foram avaliados os seguintes parâmetros: cinzas, matéria volátil e carbono fixo (ABNT, 1983a; ABNT, 1983b). Os valores obtidos foram corrigidos em relação ao teor de umidade, medida pela secagem de 1,0 g de amostra, por 1 hora a 110°C, conforme a norma NBR 8293 (ABNT, 1983c).

2.3. Produção dos Coagulantes

Foi desenvolvido no laboratório um reator de lixiviação com recirculação do material lixiviado, para proporcionar a oxidação da pirita em meio aquoso e obtenção de uma lixívia rica em sulfato de ferro. O reator desenvolvido (Figura 1) consiste em um tubo cilíndrico de vidro com altura igual a 30 cm e diâmetro de 7 cm, com sistema de coleta para recirculação de água. A recirculação foi realizada utilizando uma bomba Sarle modelo 180.

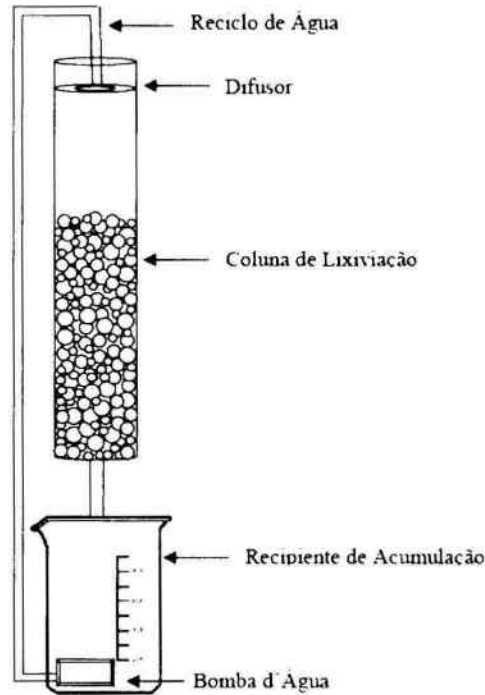


Figura 1. Reator de lixiviação para a produção dos coagulantes.

Utilizou-se uma massa de material rico em pirita igual a 1 kg com a granulometria das partículas compreendida entre 2 e 6 mm. O volume de água empregado foi de 1 L. Este material foi lixiviado por períodos de tempo denominados ciclos, que tiveram a duração de 5 semanas sem interrupção. A cada semana adicionava-se água para repor a fração evaporada. Ao final, a solução produzida foi recolhida e evaporada a uma temperatura de 30°C até se alcançar a concentração de elemento ativo (Fe^{3+}) desejada.

2.4. Caracterização Química dos Coagulantes Produzidos

Os coagulantes produzidos a partir da lixiviação dos rejeitos piritosos foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, alumínio, cálcio, chumbo, cobre, cromo, magnésio, manganês, zinco e ferro. As mesmas análises foram realizadas em uma solução de sulfato férrico produzida a partir de sucata ferrosa fornecida por uma empresa que comercializa coagulantes inorgânicos no Estado do Rio Grande do Sul. Essas análises seguiram os procedimentos descritos no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os resultados da análise imediata e dos tipos de enxofre das amostras de rejeitos de carvão e concentrados de pirita. Os resultados obtidos demonstram que os rejeitos de carvão obtidos pela jigagem do carvão do Baixo Jacuí (RS) e do carvão da camada Barro Branco (SC) apresentam um teor de pirita de 23,8% e 18,0%, respectivamente. Os rejeitos rebeneficiados da Camada Bonito (SC) da Mina do Cambuí (PR) possuem um teor de pirita de 62,2% e 64,4%, respectivamente.

Tabela I. Resultados da análise imediata dos materiais.

Propriedades	Rejeito Carvão	Rejeito Carvão	Conc. Pirita	Conc. Pirita
	Baixo Jacuí - RS	Cam. B. Branco - SC	Camada Bonito- SC	Cambuí - PR
Carbono Fixo (%)	39,7	7,2	13,1	37,5
Matéria volátil (%)	18,5	12,4	26,9	24,6
Cinzas (%)	41,8	80,4	60,0	37,9
Enxofre total (%)	15,7	9,7	33,4	40,5
Enxofre pirítico (%)	12,7	9,6	33,3	34,9
Enxofre sulfático (%)	1,3	0,1	0,1	2,5
Enxofre orgânico (%)	1,7	ND	ND	3,1
Teor Pirita (%)	23,8	18,0	62,2	65,4
Carbono (%)	15,3	6,5	10,3	6,0
Hidrogênio (%)	1,9	1,0	0,9	0,8
Nitrogênio (%)	0,3	0,1	0,1	0,1

Na Tabela II estão apresentados os resultados obtidos nas análises de difração de raios-x das amostras estudadas. A amostra de rejeito originária da Região do Baixo Jacuí, demonstrou a presença de quartzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$), pirita (FeS_2) e feldespato alcalino (KAlSi_3O_8) como fases predominantes e ainda a presença de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em menor quantidade. No rejeito da camada Barro Branco foi detectada a presença de quartzo (SiO_2), pirita (FeS_2), caolinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) e mica ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$) sendo o quartzo e pirita os compostos cristalinos predominantes. O material originário da Camada Bonito apresentou na análise de difração de raios-x, como composto majoritário, a pirita (FeS_2), mas foi detectada também o quartzo (SiO_2), a cristobalita (SiO_2) a coquimbilita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), a magadiita ($\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a caolinita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$). O concentrado de pirita da Mina do Cambuí apresentou a maior diversidade de compostos, sendo que o majoritário foi a pirita (FeS_2), seguida do 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).

Tabela II. Resultados de difração de raios x dos materiais.

Rejeito Carvão Baixo Jacuí - RS	Rejeito Carvão Cam. B. Branco - SC	Concentrado de Pirita Camada Bonito - SC	Concentrado de Pirita Cambuí - PR
Quartzo	Quartzo	Pirita	Pirita
SiO_2	SiO_2	FeS_2	FeS_2
Caolinita	Pirita	Quartzo	Quartzo
$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	FeS_2	SiO_2	SiO_2
Pirita	Caolinita	Coquimbilita	Magnetita
FeS_2	$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fe_3O_4
Feldespato Alcalino	Mica	Cristobalita	Calcite
KAlSi_3O_8	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$	(SiO_2)	CaCO_3
Gipsita		Magadiita	Barita
$\text{Al}(\text{OH})_3$		$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BaSO_4
		Caolinita	Gibbsita
		$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$

* De cima para baixo minerais de maior para os de menor concentração na amostra.

A Tabela III apresenta as características dos coagulantes produzidos a partir da lixiviação dos rejeitos piritosos após por um período de 5 semanas. Os lixiviados foram recolhidos, evaporados e analisados como o objetivo de avaliar o pH e as concentrações dos elementos alumínio, cálcio, chumbo, cobre, cromo, magnésio, manganês, zinco e o teor de ferro no coagulante obtido. Os resultados demonstram que, em todas as amostras, pela simples lixiviação dos rejeitos ou concentrados de pirita pode-se obter uma solução com alta concentração de ferro apta a ser utilizada como agente coagulante para o tratamento de águas e efluentes. Muitas das impurezas estão em níveis mais baixos do que do coagulante comercial comparado, como alumínio, cromo e manganês. Alguns outros metais, como chumbo e cobre, em alguns materiais a concentração ficou abaixo e em outros acima quando comparados com o produto comercial. Os metais cálcio e magnésio sempre estão em concentrações mais altas do que o sulfato férrico comercial.

Tabela III. Composição química dos coagulantes produzidos.

Parâmetros Analisados	Rejeito Carvão Baixo Jacuí (RS)	Rejeito Carvão Cam. B. Branco (SC)	Conc. Pirita Cam. Bonito (SC)	Conc. Pirita Cambuí (PR)	Sulfato Férrico Comercial
pH	1,20	1,99	1,19	1,10	1,80
Alumínio (mg/L)	387,45	2069,19	411,84	55,80	4419
Cálcio (mg/L)	1328,40	1295,54	581,04	401,76	56,80
Chumbo (mg/L)	5,97	28,88	17,14	14,13	15,20
Cobre (mg/L)	3,48	36,85	38,64	7,49	11,50
Cromo (mg/L)	5,12	26,89	1,04	1,54	305,00
Ferro (mg/L)	120700,05	119831,25	119680,00	120194,25	115000,00
Magnésio (mg/L)	317,42	477,83	685,23	14,60	160,60
Manganês (mg/L)	81,18	383,46	56,32	20,46	1585,00
Zinco (mg/L)	394,83	720,23	190,08	83,34	22,40

Pode-se também visualizar que o beneficiamento para concentração de pirita nos rejeitos das camadas Bonito e Cambuí colaborou para a produção de soluções com um menor teor de contaminantes. Quando comparados os rejeitos de Carvão do Baixo Jacuí (RS) com o Rejeito de Carvão da Camada Barro Branco (SC), com níveis semelhantes de pirita, o rejeito gaúcho apresentou um índice menor de metais tóxicos (Al, Pb, Cu, Cr, Mn e Zn).

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que todos os rejeitos estudados apresentaram potencial de produção do coagulante por processo biodrometalúrgico. Entre os contaminantes encontrados, destacam-se os elementos alumínio, cálcio, magnésio e zinco. Entretanto, quanto maior o teor de pirita da amostra, maior a 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.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq (processo 475990/2006-4) pelas bolsas e auxílio financeiro para o desenvolvimento do presente projeto. Agradecem também à Copelmi Mineração Ltda, Carabonífera Criciúma S/A.; Empresas Rio Deserto S/A. e Carbonífera do Cambuí Ltda pelo fornecimento das amostras de rejeito de carvão e concentrados de pirita.

6. REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Determinação do teor de cinza. NBR 8289. Rio de Janeiro, 4p., 1983a.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Determinação do teor de matérias voláteis. NBR 8290. Rio de Janeiro, 3p., 1983b.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Determinação de umidade. NBR 8293. Rio de Janeiro, 6p., 1983c.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 2005.
- ISO - International Organization for Standardization. Hard Coal - Determination of forms of sulfur. ISO 157.15p., 1996.
- Johnson, D.B.; Hallberg, K.B. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*, v.154, p.466-473, 2003.
- Kontopoulos, 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.
- 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. *Journal of Environmental Management*, v. 88, p.1280-1284, 2008.
- Menezes, J.C.S.S.; Schneider, I.A.H. Produção de um coagulante a base de ferro ($Fe_2(SO_4)_3$) a partir de rejeito de mineração de carvão(pirita). In: *XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology*, 2007, Ouro Preto. Anais do XXII Encon-

- tro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, 2007.
- Menezes, J.C.S.S.; Bienert, L.; Schneider, I.A.H. . Produção e Uso de Coagulante Obtido a Partir da Pirita Presente em Rejeitos de Carvão no Tratamento do Efluente de uma Universidade. In: IX Simpósio Ítalo- Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008, Florença. Anais do IX Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008.
- Rubio, J. Carvão Mineral Caracterização e Beneficiamento. Porto Alegre: Nova Linha Artes Gráficas, 1988.
- Tavares, L.M.M.; Sampaio, C.H. Beneficiamento Gravimétrico. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2005.
- Wei, X.; Viadero, Jr, R.C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: implications for environmental engineering. Colloids and Surfaces, A, Physicochem. Eng. Aspects, v.294, p.280-286, 2007.