

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

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

**PROTÓTIPO EM ESCALA PILOTO PARA PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A
PARTIR DE CONCENTRADO DE PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Eunice Maria Vigânico

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

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

EUNICE MARIA VIGÂNICO

Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Trabalho realizado nos laboratórios LTM (Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental) e LEAMET (Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

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

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires – LQAmb – PUC RS

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva – IMED – Passo Fundo

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – DEMET / PPGE3M - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

**"Mas é preciso ter força
É preciso ter raça
É preciso ter gana sempre
Quem traz no corpo a marca
Maria, Maria
Mistura a dor e a alegria**

**Mas é preciso ter manha
É preciso ter graça
É preciso ter sonho sempre
Quem traz na pele essa marca
Possui a estranha mania
De ter fé na VIDA"**

"Maria Maria" - Milton Nascimento

*** Dedico este trabalho a minha filha amada,
MARIA LUIZA, que ainda nem nasceu e já dividiu
comigo todas as emoções e sentimentos vividos para a
conclusão desta tese. ***

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, guiando e iluminando meu caminho.

Aos meus amores, meu esposo Cristiano, minha filha Maria Luiza e minha mãe Nadir, pela paciência e apoio de sempre.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A paciência de todas as pessoas (família amigos, colegas e conhecidos) que fazem parte da minha vida e que sempre compreenderam as minhas ausências.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivo Schneider, pela oportunidade de crescimento, aprendizado, realização profissional e pessoal e pela confiança em mim depositada.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida e a UFRGS por utilizar suas instalações e laboratórios.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	09
LISTA DE TABELAS.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Carvão Mineral e Meio Ambiente	18
2.2 Oxidação Natural da Pirita	22
2.3 Diagrama pH/Eh do Ferro em Meio Aquoso e o Equilíbrio Químico do Ferro.....	26
2.4 Sulfato Ferroso e suas Aplicações.....	29
2.5 Produção do Sulfato Ferroso	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 MATERIAIS	44
3.1.1 Amostra do Concentrado de Pirita	44
3.1.2 Planta Piloto – Montagem	44
3.1.3 Equipamentos	48
3.1.4 Água e Reagentes	49

3.2 MÉTODOS	50
3.2.1 Amostragem, Preparação e Caracterização do Concentrado Piritoso	51
3.2.2 Operação da Planta Piloto	53
3.2.2.1 Processo de Lixiviação do Resíduo Piritoso- Etapa (a).....	54
3.2.2.2. Processo de Redução do Lixiviado e Produção de Sulfato Ferroso-Etapa (b).....	54
3.2.2.3 Precipitação do Sulfato Ferroso- Etapa (c).....	55
3.2.3. Estudos Complementares de Conversão do Produto e Aproveitamento de Resíduos....	56
3.2.3.1 Recristalização do sulfato ferroso	56
3.2.3.2 Conversão do Sulfato Ferroso Heptahidratado em Monohidratado	57
3.2.3.3 Recuperação do Etanol Residual.....	58
3.3. Análises.....	59
3.3.1 Análise de controle de processo – pH, Eh, Ferro (total, Fe ³⁺ e Fe ²⁺).....	59
3.3.2 Análise do lixiviado.....	60
3.3.3 Análises Cristalina e Elementar do Sulfato Ferroso	61
3.4 Avaliação Técnica e Econômica do Processo de Produção do Sulfato Ferroso.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1 Caracterização do Concentrado de Pirita	64
4.2 Operação da Unidade Piloto para Produção de Sulfato Ferroso.....	68
4.2.1 Lote 1.....	68
4.2.1.1 Lixiviação do Resíduo Piritoso – Etapa (a).....	68

4.2.1.2 Redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} na Água de Lixiviação – Etapa (b).....	67
4.2.1.3 Precipitação (Etapa (c)), Recristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso.....	77
4.2.2 Lote 2	82
4.2.2.1 Lixiviação do Resíduo Piritoso – Etapa (a).....	83
4.2.2.2 Redução do Lixiviado e Produção de Sulfato Ferroso	87
4.2.2.3 Precipitação (Etapa (c)), Recristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso	91
4.3 Considerações Técnicas sobre o Processo de Produção de Sulfato Ferroso.....	95
4.4 Elementos para Considerações Econômicas sobre o Processo de Produção de Sulfato Ferroso.....	103
5 CONCLUSÕES.....	108
6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	112
7 REFERÊNCIAS.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rejeitos do processamento do carvão contendo pirita e DAM (Treviso – SC) .	20
Figura 2. Produção brasileira acumulada de rejeitos de carvão no período de 1925 a 2007.	21
Figura 3. Imagem de uma área impactada com resíduos da mineração de carvão.	22
Figura 4. Nódulos de pirita presentes em rejeitos de carvão. Fonte: Amaral Filho, 2009.	23
Figura 5. Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25 °C.	28
Figura 6. Sulfato ferroso heptahidratado padrão analítico – marca Dinâmica.	30
Figura 7. Plantas de arroz, em fase inicial de crescimento, com deficiência de ferro.	36
Figuras 8 e 9. Imagem do antes e depois do local onde foi instalada a planta piloto, no Centro de Tecnologia – UFRGS.	44
Figura 10. Representação esquemática da planta piloto.	45
Figura 11. Representação da estrutura básica da planta piloto de processamento do concentrado de pirita para a produção de sulfato ferroso.	46
Figura 12: Imagem da planta piloto montada no Centro de Tecnologia da UFRGS para lixiviação/redução do concentrado piritoso e produção de sulfato ferroso.	46
Figura 13. Imagens mostrando detalhes da montagem da unidade piloto.	47
Figura 14: Fluxograma das etapas para o desenvolvimento da pesquisa.	50
Figura 15: Sistema de destilação fracionada utilizado para a purificação do etanol.	58
Figura 16. Difração de raios X da amostra de concentrado de pirita.	65
Figura 17. Imagem da amostra do concentrado piritoso.	67
Figura 18: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de lixiviação – LOTE 1.	71
Figura 19: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado na planta piloto em função do tempo - LOTE 1.	71
Figura 20. Lixiviado férrico/ferroso gerado durante o processo de lixiviação – LOTE 1.	72
Figura 21: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} e Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de redução – LOTE 1.	75
Figura 22: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado reduzido na planta piloto em função do tempo - LOTE 1.	76
Figura 23. Lixiviado ferroso após o processo de redução – LOTE 1 (abaixo) e comparação do aspecto dos lixiviados ao final da etapa de redução com a etapa de oxidação (acima).	76
Figura 24: Processo de filtração do sulfato ferroso precipitado em etanol.	78
Figura 25: Sulfato ferroso após secagem em temperatura ambiente – LOTE 1.	78

Figura 26: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso precipitado – LOTE 1.	79
Figura 27: Aspecto do etanol residual e do etanol residual reutilizado após as etapas de precipitação do sulfato ferroso produzido no LOTE 1.	80
Figuras 28. Sulfato ferroso heptahidratado recristalizado – LOTE 1.	81
Figura 29: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de lixiviação – LOTE 2.	85
Figura 30: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado na planta piloto em função do tempo - LOTE 2.	85
Figura 31. Lixiviado férrico/ferroso gerado durante o processo de lixiviação – etapa (a) do LOTE 2.	86
Figura 32: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} e Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de redução – LOTE 2.	89
Figura 33: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado reduzido na planta piloto em função do tempo - LOTE 2.	90
Figura 34. Lixiviado ferroso após o processo de redução – LOTE 2.	90
Figura 35: Sulfato ferroso após filtração em temperatura ambiente.	91
Figura 36: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso precipitado – LOTE 2.	92
Figuras 37. Sulfato ferroso heptahidratado recristalizado – LOTE 2.	92
Figura 38: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso recristalizado – LOTE 2.	93
Figura 39: Sulfato ferroso monohidratado comercial.	99
Figura 40: Sulfato ferroso monohidratado produzido a partir do concentrado de pirita – LOTE 2.	99
Figura 41: Difratoograma da amostra comercial de sulfato ferroso monohidratado.	100
Figura 42: Difratoograma da amostra sulfato ferroso monohidratado produzido a partir do concentrado de pirita – LOTE 2.	100
Figura 43: Balões contendo material a ser destilado (à direita) e após purificação (à esquerda).	101
Figura 44: Espectros de ^1H RMN para a fração 1 da destilação (a) e fração 2 (b). Expansão da região ao redor das hidroxilas do etanol e da água (c).	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão Mineral no Ano de 2006, em toneladas.	19
Tabela 2. Formas químicas de sulfato ferroso: características, propriedades e aplicações.	34
Tabela 3. Resumo de diversos processos patenteados para produção e sulfato ferroso.	41
Tabela 4: Materiais utilizados para montagem da planta piloto.	48
Tabela 5. Equipamentos empregados.	49
Tabela 6. Condições operacionais do ICP-MS e ICP OES.	60
Tabela 7. Razões m/z e comprimentos de onda (nm) utilizados.	61
Tabela 8. Limites de detecção para as amostras de sulfato ferroso e resíduo de etanol.	62
Tabela 9. Análise imediata e formas de enxofre da amostra de concentrado de pirita.	64
Tabela 10: Fluorescência de raios X da amostra de concentrado de pirita.	65
Tabela 11. Análise elementar da amostra de concentrado de pirita.	66
Tabela 12: Classificação granulométrica do concentrado de pirita.	67
Tabela 13. Valores de pH, Eh, ferro, volume e temperatura em função do tempo no processo de lixiviação – LOTE 1.	69
Tabela 14. Análise elementar do lixiviado férrico/ferroso obtido na etapa de lixiviação do LOTE 1.	73
Tabela 15: Valores de pH, Eh, ferro, volume e temperatura em função do tempo na etapa de redução – LOTE 1.	74
Tabela 16. Análise elementar do sulfato ferroso cristalizado e recristalizado do LOTE 1..	82
Tabela 17: Variações do pH, Eh, ferro, volume, oxigênio dissolvido, temperatura e concentração de bactérias no processo de lixiviação – LOTE 2.	83
Tabela 18. Análise elementar do lixiviado férrico/ferroso obtido na etapa de lixiviação do LOTE 2.	87
Tabela 19: Valores de pH, Eh, ferro, volume, oxigênio dissolvido, temperatura e concentração de bactérias em função do tempo na etapa de redução – LOTE 2.	88
Tabela 20. Análise elementar do sulfato ferroso precipitado e recristalizado – LOTE 2.	94
Tabela 21. Relação entre ferro e metais indesejáveis para o concentrado de pirita, água de lixiviação e sulfato ferroso precipitado e recristalizado nos dois lotes de produção.	96
Tabela 22. Concentração de alguns contaminantes do sulfato ferroso produzido neste trabalho e de amostras de sulfato ferroso comerciais obtidas a partir de líquidos siderúrgicos e de produção de ilmenita	97
Tabela 23. Valores de equilíbrio $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ determinados em função do valor do Eh e medições de ferro via úmida.	98

Tabela 24: Dados gerais do processo de produção de sulfato ferroso.	105
Tabela 25: Custos dos processos de produção de sulfato ferroso heptahidratado nos lotes 1 e 2.	106

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um protótipo para a produção hidrometalúrgica de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – melanterita). A matéria prima foi um concentrado de pirita obtido a partir de rejeitos do beneficiamento de carvão mineral. Construiu-se, em escala piloto, uma planta de lixiviação com 300 kg de um concentrado com 73,2% de pirita. Nesta unidade, realizou-se uma etapa de lixiviação com água, em circuito fechado, sob condições aeróbias, com o intuito de se obter um extrato aquoso rico em íons férrico e sulfato. A seguir, procederam-se mudanças no sistema de forma a estabelecer uma condição anaeróbia ao meio, transformando os íons férricos em ferrosos. O lixiviado, rico em Fe^{2+} , foi precipitado na forma de sulfato ferroso heptahidratado pela adição de etanol. Esse precipitado foi submetido a uma etapa de recristalização, obtendo-se cristais de melanterita de maior pureza. Ambos os produtos foram caracterizado por análise química elementar e difração de raios X. Os cristais de melanterita recristalizados apresentaram alta pureza, com qualidade para uso químico e farmacêutico. Assim, desenvolveu-se uma nova rota para produção de sulfato ferroso tendo como matéria-prima um concentrado de pirita da mineração de carvão (usualmente o sulfato ferroso é produzido como coproduto da produção de ilmenita e aço). A tecnologia apresenta uma elevada conversão do ferro lixiviado em melanterita e os insumos necessários são pirita, água e álcool etílico. A proposta abre uma nova possibilidade de uso dos rejeitos de carvão e a possibilidade de comercialização de outro produto na cadeia produtiva de carvão mineral.

PALAVRAS – CHAVE: carvão mineral, pirita, planta piloto, sulfato ferroso.

ABSTRACT

The aim of this work was to develop a prototype for hydrometallurgical production of ferrous sulfate heptahydrate crystals ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – melanterite). The raw material was a pyrite concentrate obtained from a coal tailing. The leaching system was assembled in pilot scale with 300 kg of a concentrate with 73.2% pyrite. Initially, it was carried out a leaching step in aerobic conditions with the purpose to obtain an aqueous solution rich in ferric ions and sulfate. Next, modifications were proceeded to establish an anaerobic condition in the reactor, converting the ferric to ferrous ions. Ethanol was added to the leaching solution to provide the precipitation of the Fe^{2+} and sulfate as ferrous sulfate heptahydrate. The ferrous sulfate precipitate was recrystallized, allowing producing melanterite crystals of higher purity. The crystals were characterized in terms of chemical and mineralogical composition. The process allowed producing crystals with a high purity attending chemical and pharmaceutical purposes. Thus, it was developed a process to produce ferrous sulfate from coal wastes (usually, ferrous sulfate crystals are produced as a co product from titanium dioxide and steel production). The technology presents a high conversion factor of soluble Fe^{2+} to melanterite and the necessary incomes are pyrite, water, and ethylic alcohol. The hydrometallurgical technique applied in this study allowed production of a commercial grade product from coal mining waste material.

KEY WORDS: mineral coal, pyrite, pilot scale, ferrous sulphate.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o carvão é usado principalmente em termoeletricidade e participa significativamente dentro da matriz energética nacional. As reservas brasileiras de carvão têm cerca de 30 bilhões de toneladas e estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. O carvão brasileiro está associado com minerais indesejáveis, como óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos, sendo esse último predominantemente na forma de dissulfeto de ferro (FeS_2 – cristalizado na forma de pirita). Durante o processo de beneficiamento do carvão, cerca de 60 a 70% do material minerado é refugado, gerando grandes volumes de rejeito dispostos em áreas próximas ao local de mineração e considerados até então sem valor comercial (Amaral Filho et al, 2013).

Uma massa de rejeitos de carvão que é atualmente estimada em 300 milhões de toneladas, está presente em 3.050 hectares de passivos ambientais expostos principalmente na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Esses rejeitos contêm níveis variados de pirita (FeS_2). A pirita se oxida na presença de oxigênio e água, gerando um efluente com baixo pH, altas concentrações de ferro (nas forma Fe^{2+} e Fe^{3+}), sulfatos (SO_4^{2-}) e outros metais presentes na matéria mineral, como alumínio, manganês, zinco, entre outros. Esse fluxo aquoso é considerado um problema grave pela sua natureza, amplitude e dificuldade de resolução (Kontopoulos, 1998; Skousen et al., 1998). Esta é uma questão que vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções que venham minimizar os danos causados ao meio ambiente, pois um passivo ambiental foi deixado, e a geração da drenagem ácida de mineração ainda não cessou (Monteiro, 2004).

Devido à crescente preocupação com a questão ambiental, que tem atingido todos os setores industriais, inclusive a indústria de mineração, alguns instrumentos têm sido desenvolvidos na tentativa de conciliar desenvolvimento econômico e conservação do meio ambiente. A prática da simples disposição de resíduos tem se mostrado ineficiente do ponto de vista ambiental. A aplicação dos conceitos da P+L (produção mais limpa) é importante para a produção sustentável de carvão mineral no Brasil e no mundo, seja reduzindo o volume de rejeitos a serem dispostos nos módulos ou dando destino aos

passivos ambientais (Miller, 2011). Assim, é necessário desenvolver novas tecnologias que visem o reaproveitamento destes materiais. No caso dos resíduos da mineração de carvão, nos lixiviados estão dissolvidos o sulfato férrico, o sulfato ferroso e o ácido sulfúrico, que podem ser recuperados. A partir destes lixiviados, podem ser produzidos materiais com elevado valor agregado como, por exemplo, o sulfato férrico (Menezes, 2009; Colling, 2010; Colling et al, 2011), sulfato ferroso (Vigânico, 2009; Vigânico et al, 2011), nanopartículas de óxido de ferro (Wei e Viadeiro, 2007) e pigmentos inorgânicos (Marcello et al., 2008; Madeira, 2010; Silva, 2010; Silva et al. 2011; Silva et al 2012).

No caso do sulfato ferroso, estudos preliminares foram realizados utilizando-se resíduos da mineração de carvão (rejeito de carvão rico em pirita) e desenvolveu-se em escala de laboratório uma alternativa tecnológica baseada em processos hidrometalúrgicos e fotoquímicos para a produção de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - melanterita) (Vigânico, 2009). O processo consistiu na recirculação de água em colunas de leito empacotado preenchidas com resíduo piritoso, sob condições oxidantes. O rejeito de carvão lixiviado com água resultou na obtenção de um extrato rico em sulfato férrico e algumas impurezas. Este lixiviado foi submetido à ação de radiação ultravioleta, que permitiu a redução do ferro Fe^{3+} para Fe^{2+} , produzindo um lixiviado rico em sulfato ferroso. Os extratos gerados a partir dos resíduos foram evaporados, de forma a permitir a cristalização do sulfato ferroso, o qual foi purificado (Vigânico, 2009; Vigânico et al, 2011).

Contudo, para uma produção em maior escala, verificou-se a necessidade de realizar estudos em escala piloto. Ainda, o uso de radiação UV em estudos anteriores, implicou em consumo de energia, adaptações em equipamentos e em procedimentos de segurança. Neste sentido, o presente trabalho teve como foco a montagem de uma unidade piloto que priorizasse a praticidade e economicidade do processo, sem perder em qualidade no produto final.

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver um protótipo de uma unidade piloto para produção de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - melanterita) a partir de um concentrado de

pirita, aplicando técnicas hidrometalúrgicas. O estudo também avaliou aspectos de controle de processo e qualidade do produto final.

Os objetivos específicos foram:

- caracterizar um concentrado de pirita obtido a partir de rejeitos de carvão da região carbonífera do Paraná;
- projetar e construir uma unidade piloto para a produção de sulfato ferroso, a partir de rejeitos da mineração de carvão;
- operar a unidade piloto, avaliando parâmetros de controle, produzindo lotes de sulfato ferroso e caracterizando o material;
- estudar um procedimento de purificação para o sulfato ferroso heptahidratado produzido na unidade piloto e também, um procedimento para a sua conversão em sulfato ferroso monohidratado;
- avaliar o desempenho da unidade piloto de produção de sulfato ferroso para os seguintes parâmetros:
 - volume final de solução de sulfato ferroso;
 - massa de sulfato ferroso precipitado por lote;
 - valores de recuperação de ferro pirítico;
 - consumo de insumos e energia na operação.

É importante ressaltar a ampla aplicação do sulfato ferroso, que é empregado como suplemento para o tratamento da anemia, rações de animais, como fertilizante, como coagulante no tratamento da água e efluentes. Ainda, é um dos reagentes da Reação de Fenton, um processo oxidativo avançado (POA) com aplicação no tratamento de efluentes com componentes orgânicos (Metcalf&Eddy, 2003).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo aborda questões relativas ao carvão mineral e meio ambiente, reações envolvidas na oxidação natural da pirita em meio aquoso e o equilíbrio químico do ferro em água. Apresenta também dados sobre as aplicações e produção do sulfato ferroso.

2.1. Carvão Mineral e Meio Ambiente

O carvão é um combustível fóssil que teve origem a partir da acumulação de restos de plantas em ambiente aquático que impediram sua oxidação. Com o passar do tempo, esses depósitos foram sendo soterrados por matéria mineral (areia 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).

Na Bacia Sedimentar do Paraná (Brasil), o carvão teve sua origem há cerca de 240 milhões de anos. O regime de deposição trouxe, simultaneamente, matéria vegetal e mineral, o que deu origem a um alto teor de cinzas, reduzindo assim seu poder calorífico. A presença de ferro e de enxofre, no ambiente redutor da turfeira, proporcionou também a cristalização da pirita (FeS_2) (Gomes, 2002).

Os recursos identificados de carvão mineral no Brasil ultrapassam 32 bilhões de toneladas e estão localizados na região coberta por rochas da Bacia do Paraná, no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e, subsidiariamente, no Paraná e São Paulo (Suffert, 1997). De um modo geral, o carvão da Região Sul do Brasil contém maior teor de enxofre e menor conteúdo da matéria inorgânica, do norte para o sul. Assim, no carvão do estado do Paraná o teor médio de enxofre é de 10%, enquanto que o teor de matéria inorgânica é de cerca de 36%. No carvão do estado de Santa Catarina, o teor de matéria inorgânica é de 40 % e o de enxofre 3%. Já no carvão do Rio Grande do Sul, o

teor médio de enxofre é 0,5% e o de matéria inorgânica é 52%. Os teores de cinzas e enxofre implicam diretamente na qualidade do carvão, no seu poder de queima e na quantidade de resíduos gerados (Rubio, 1988; Peralba, 1989).

O carvão é ainda amplamente utilizado para a geração de energia. Cerca de 80% do carvão extraído no mundo é queimado em centrais térmicas de carvão pulverizado (termoelétricas). As termoelétricas brasileiras em atividade, que utilizam carvão como combustível, estão situadas geograficamente junto às principais jazidas de carvão, ou seja, nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (Gomes, 2002).

Na Tabela 1, são mostradas as reservas nacionais de carvão no ano de 2006, em milhões de toneladas. Pode-se observar que as maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul (Plano Nacional de Energia 2030, 2009).

Tabela 1. Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão Mineral no Ano de 2006, em toneladas.

UF	MEDIDA	INDICADA	INFERIDA	TOTAL
Paraná	64.355.563	31.076.010	-	95.431.573
Santa Catarina	1.525.021.083	919.777.017	179.208.810	2.624.006.910
Rio Grande do Sul	5.762.770.050	10.271.090.403	6.375.613.592	22.409.474.045
Total	7.352.146.696	11.221.943.430	6.554.822.402	25.128.912.528

Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral.

As atividades envolvidas na extração e beneficiamento do carvão, quando realizados sem um rígido controle ambiental, podem degradar os recursos hídricos, o solo e a qualidade do ar; contribuindo intensamente para o desaparecimento da fauna e flora regionais (Bortote, Zim-Alexandre, 1995).

Os rejeitos do beneficiamento, ricos em pirita (FeS_2), sob ação do oxigênio atmosférico e da água da chuva, propiciam a formação de drenagens

ácidas, disponibilizando metais bioacumulativos, tornando as águas inadequadas para uso doméstico e agropecuário (Peterson, 2008).

Segundo Skousen (1998), a drenagem ácida de mina (DAM) é uma água contaminada, caracterizada por altos teores de ferro, alumínio e ácido sulfúrico, razão pela qual pode apresentar coloração esverdeada, ou laranja-amarelado à avermelhada, dependendo do estado predominante do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+} , respectivamente) (Figura 1).



Figura 1. Rejeitos do processamento do carvão contendo pirita e DAM (Treviso – SC).

Fonte: Arquivo do Professor Oswaldo Sevã, UNICAMP – SP / Imagens de problemas ambientais no sul de Santa Catarina (UNESC / CASAN / FATMA).

Nas minas de carvão dos três estados brasileiros, o carvão necessita ser beneficiado, gerando grandes volumes de rejeitos. Tipicamente, 40 a 70% do carvão “*run-of-mine*” (ROM) são descartados como rejeito. Esse material é composto por matéria carbonosa misturada com pirita, arenitos, siltitos e folhelhos. A pirita, quando exposta ao oxigênio e a umidade, é extremamente suscetível à oxidação, acarretando a formação de águas ácidas, com elevadas concentrações de sulfato, ferro e outros metais dissolvidos. Áreas impactadas pela mineração, em maior ou menor grau, ocorrem nas minerações dos três estados produtores. Porém, a situação mais grave está na região carbonífera do estado de Santa Catarina.

Em Santa Catarina, mineram-se predominantemente as camadas Barro Branco e Bonito. Tipicamente, os rejeitos de carvão da camada Barro Branco apresentam teores de pirita que variam de 5 a 12% e os rejeitos de carvão da

camada Bonito, teores que variam de 12 a 17%. Os materiais, de ambas as camadas, enquadram-se, em termos de periculosidade conforme a NBR 10004/2004, como *Resíduo Não Perigoso do Tipo Não Inerte – Classe II A*. Entretanto, apresentam um alto potencial de geração de acidez, com valores de “potencial de neutralização líquido” (NNP) da ordem de –250 a –350 kg de CaCO_3/t (Empresas Rio Deserto, 2004).

Por muitos anos não houve em Santa Catarina qualquer preocupação com a recuperação de áreas mineradas de carvão (FATMA & ECP, 1982), o que resultou em um grave impacto ambiental regional. Estima-se que haja na região carbonífera catarinense um passivo ambiental envolvendo cerca de 300 milhões de toneladas de rejeito de carvão. Além do impacto físico decorrente do grande volume de material, esse material é responsável pela geração de 300.000 m^3 diários de águas ácidas que são jogados nos mananciais hídricos (Menezes et al, 2000; Gomes 2006). A Figura 2 apresenta a produção acumulada de rejeitos no período entre 1925 a 2007 e demonstra que neste período foram produzidos 300 milhões de toneladas de rejeitos e a Figura 3 mostra uma área impactada com resíduos da mineração de carvão.

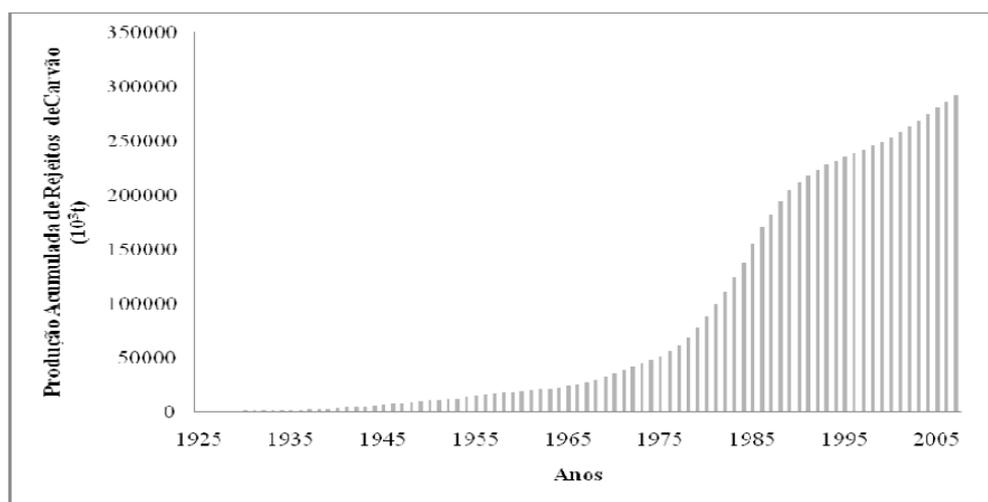


Figura 2. Produção brasileira acumulada de rejeitos de carvão no período de 1925 a 2007. Fonte: Menezes (2009).



Figura 3. Imagem de uma área impactada com resíduos da mineração de carvão. Fonte: Gomes (2006).

Assim, depósitos de rejeito de carvão resultam em sérios danos ao meio ambiente. A metodologia desenvolvida neste trabalho visa apresentar uma alternativa para o aproveitamento da pirita presente em rejeitos de carvão para produzir um material com valor agregado. A seguir estão descritos os fundamentos da oxidação natural da pirita e de como ocorre a geração da DAM.

2.2. Oxidação Natural da Pirita

A Figura 4 ilustra cristais de pirita selecionados a partir de rejeitos de carvão mineral. Esse mineral é o responsável pela geração da DAM na mineração de carvão do Brasil.

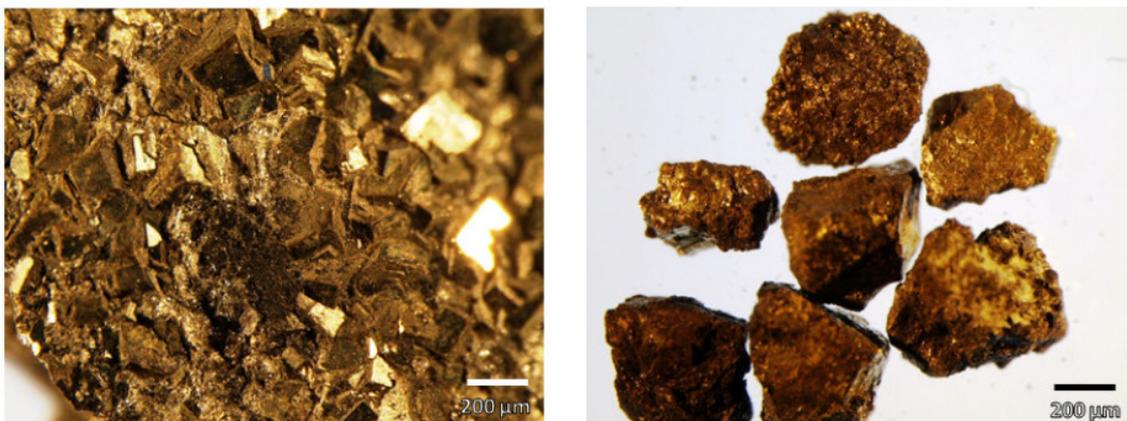


Figura 4. Nódulos de pirita presentes em rejeitos de carvão. Fonte: Amaral Filho, 2009.

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



A reação (1) 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^+ :



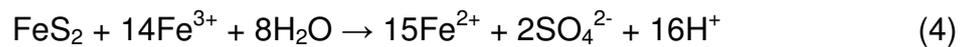
Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5, a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) somente em presença de oxigênio, passa a ser muito baixa.

Entretanto, a reação (2) pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas dos gêneros *Acidithiobacillus* 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 reação (3):



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

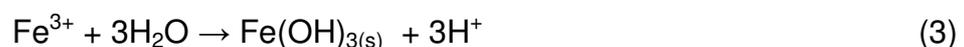


O Fe^{2+} resultante da reação será oxidado para Fe^{3+} pela reação (2) e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando o fenômeno em um ciclo crescente conhecido como autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de mina apresenta valores significativos de alumínio, manganês e zinco. Pode também apresentar traços de cobre, níquel, cromo, chumbo e outros metais.

Assim, resumidamente, a lixiviação de um material rico em pirita pode ser dividida em três etapas:

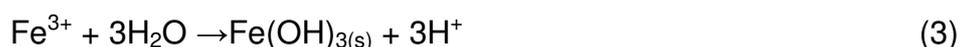
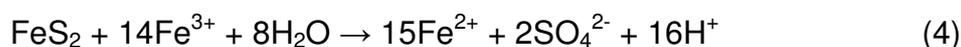
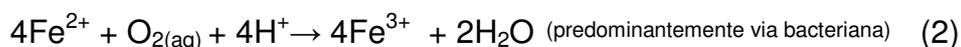
- **Estágio 1** - *pH neutro até pH 4,5*

A oxidação da pirita ocorre abioticamente. Por causa da baixa concentração de Fe^{3+} , a oxidação indireta da pirita não é importante nesse estágio. O ácido produzido pode ser consumido pelas reações de neutralização com minerais básicos existentes no corpo do minério. Nesse pH, como a solubilidade do ferro é limitada, vai ocorrer a precipitação do hidróxido férrico. Uma vez que a alcalinidade é diminuída, o pH irá cair. As reações predominantes são:



- **Estágio 2** - *pH 4,5 até pH 2,5*

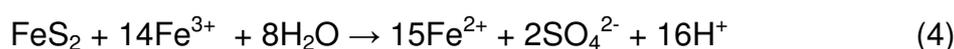
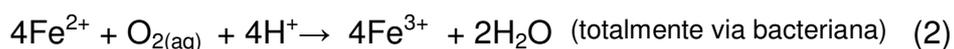
Como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio (1), a oxidação bacteriana pelo *Acidithiobacillus ferrooxidans* (entre outras bactérias) se torna dominante, permitindo que as seguintes reações ocorram a alta velocidade:



A oxidação da pirita passa predominantemente do mecanismo direto para o mecanismo indireto. Em pH menor do que 3,0 há um aumento na solubilidade de Fe^{3+} , resultando na diminuição da precipitação do hidróxido férrico. Porém, ocorre um aumento na atividade do Fe^{3+} em solução, o que acelera mais o processo de oxidação indireta. O resultado do estágio (2) é a produção de uma água ácida com pH entre 4,5 e 2,5, concentração elevada de sulfato, acidez e ferro total. Porém a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ainda é baixa.

- Estágio 3 – pH inferior a 2,5

O processo ocorre predominantemente pelo mecanismo indireto. A oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} é totalmente via ação bacteriana.



O resultado do estágio (3) é a produção de uma água ácida com pH menor que 2,5 bem como altas concentrações de sulfato, acidez, ferro total, relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e metais dissolvidos, tais como alumínio, zinco, manganês entre outros.

Em algumas situações o pH pode-se tornar extremamente ácido, com pH inclusive negativo. Nestas situações, a população bacteriana pode-se alterar, modificando o ciclo de reações acima descrito (Johnson e Hallberg, 2003).

A partir das reações vistas anteriormente, pode-se observar que o processo de lixiviação da pirita da origem a uma solução aquosa rica em ferro e sulfato e esta pode ser utilizada para produção de um material de valor agregado, como por exemplo, o sulfato ferroso. Neste contexto, é importante entender como se estabelece o equilíbrio químico do sistema e as principais variáveis envolvidas, assunto que será abordado a seguir.

2.3. Diagrama pH/Eh do Ferro em Meio Aquoso e o Equilíbrio Químico do Ferro

O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama pH/Eh, é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento.

Da mesma forma que a acidez de uma solução aquosa pode ser regulada pela adição de ácido ou base, o potencial eletroquímico de uma solução pode ser regulado pela adição de um agente oxidante ou redutor. Assim, o pH e o potencial eletroquímico (Eh) podem ser parâmetros de uma solução que podem ser ajustados e medidos.

Algumas reações químicas são quase instantâneas, outras lentas, mas quando o equilíbrio químico é alcançado, constantes de equilíbrio em um tratamento termodinâmico podem ser usadas para prever as espécies químicas existentes no sistema. Assim, diagramas pH/Eh são úteis para qualquer estudo de equilíbrio químico.

Soluções aquosas existem somente em condições onde a água não é reduzida para hidrogênio (gás H_2) ou oxidada para oxigênio (gás O_2). Isso pode ocorrer se fortes agentes redutores ou oxidantes são adicionados. Existem limites de quanto redutor ou quanto oxidante uma solução aquosa pode existir no equilíbrio.

A reação de oxidação da água é descrita por:



que a 25°C tem o seguinte potencial de meia célula:

$$E = E^\circ + \frac{59,2}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (6)$$

Em soluções aquosas, a atividade da água é 1 se p_{O_2} é 1 de atmosfera. Se o potencial é mantido a um valor maior do que $1230 + 59,2 \log[\text{H}^+]$, a formação de oxigênio livre irá ocorrer até que não exista mais água. Pode-se observar que o limite é dependente do pH, e que valores de pH mais altos proporcionam a oxidação da água para oxigênio gasoso com valores de potenciais eletroquímicos menores.

O mesmo raciocínio pode ser feito para a redução da água para hidrogênio gasoso:



que a 25°C tem o seguinte potencial de meia célula

$$E = E^\circ + \frac{59,2}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

Se o limite de pressão é estabelecido em 1 atmosfera, o potencial limite será $E = -59,2 \cdot \text{pH}$. Se o potencial for mantido a um valor inferior do que $59,2 \cdot \log[\text{H}^+]$, a água será reduzida para hidrogênio gasoso até o consumo de toda a água.

A Figura 5 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema Fe-H₂O a 25 °C. Observa-se neste diagrama que as concentrações das espécies iônicas de ferro estão diretamente relacionadas com o potencial de oxidação-redução (Eh). Por esta razão os valores de Eh, medidos durante o processo de lixiviação, podem ser usados para definir se as condições experimentais são favoráveis à manutenção dos íons férricos ou ferrosos no sistema reacional.

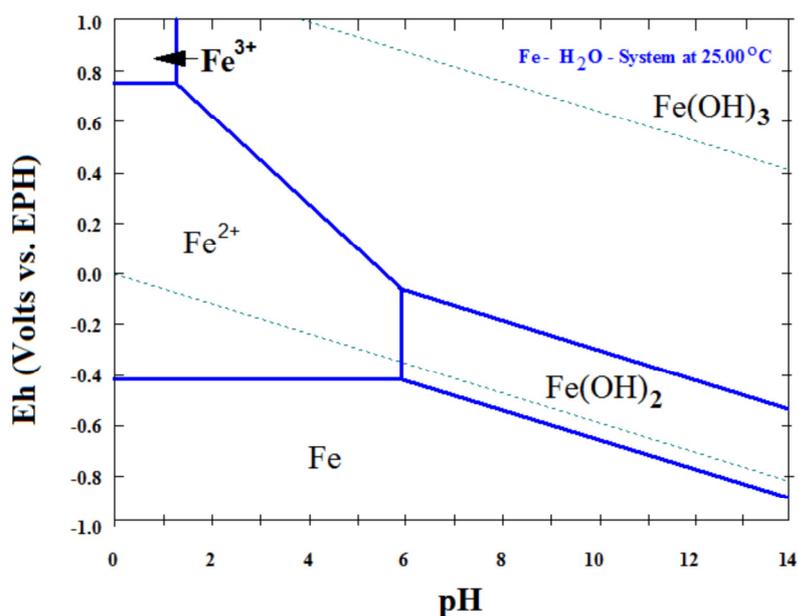
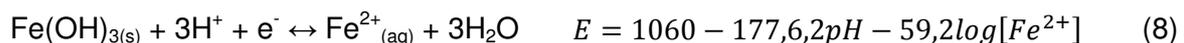


Figura 5. Diagrama de equilíbrio termodinâmico (Eh-pH) do sistema ferro-água à 25 °C. Fonte: *SoftwareHSC (OutoTec) – Peixoto et al, 2010.*

Quando o ferro é introduzido no sistema, algumas reações podem acontecer dependendo do pH e do potencial redox (Quadro 1).

Quadro 1. Reações e equações envolvidas na construção do Diagrama de Pourbaix (Eh/pH) do ferro em meio aquoso (Pourbaix, 1963).

Reação	Equação E – pH
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe_{(s)}$	$E = -440 + \frac{59,2}{2} \log[Fe^{2+}]$ (2)
$Fe(OH)_{2(s)} + 2H^{+} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$	$\log[Fe^{2+}] = 12,9 - 2pH$ (3)



Pode-se observar que em valores baixos de pH, como os existentes nos lixiviados de rejeitos de carvão, que o valor de E depende da relação Fe^{3+} e Fe^{2+} (Equação 4). No equilíbrio químico, quando as duas espécies coexistem na mesma concentração, o valor de E° equivale a 770 mV.

2.4. Sulfato Ferroso e Suas Aplicações

O sulfato ferroso é um sal inorgânico, podendo ser encontrado em vários estados de hidratação. O grau de hidratação pode ser de 1, 4, 5 ou 7 moléculas de água, respectivamente, chamados de mono, tetra, penta ou heptahidratados.

- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mineral: szomolnokita)
- $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mineral: siderotil)
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mineral: melanterita)

É mais comumente encontrado na forma heptahidratada, cristais de cor verde azulada como mostra a Figura 6. Segundo The Merck Index - 2001, a solubilidade em água do sulfato ferroso heptahidratado é de 32 g/100 mL de água a 29,5°C.



Figura 6. Sulfato ferroso heptahidratado padrão analítico – marca Dinâmica.
Fonte: Eunice Maria Vigânico

O sulfato ferroso heptahidratado é facilmente solúvel em água e insolúvel em etanol. Oxida-se em contato com o ar úmido, formando sulfato férrico básico-amarronzado. A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação).

É possível produzir sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação) a partir do sulfato ferroso heptahidratado. A 65°C, o heptahidratado perde água da hidratação, de maneira a formar um monohidratado incolor.

O sulfato ferroso tem aplicações importantes em nosso meio, na área da saúde, agricultura, indústria, entre outros.

Abaixo estão detalhadas algumas aplicações do sulfato ferroso encontradas na literatura:

a) Medicina e Alimentos

O ferro é um nutriente essencial para a vida e atua principalmente na produção das células vermelhas do sangue e no transporte de oxigênio para as células do corpo. Segundo Torres et. al. (1994), dentre as deficiências

nutricionais mais presentes em todo o mundo, a anemia por deficiência de ferro, ou anemia ferropriva, é reconhecida como uma das mais relevantes, especialmente pelo fato de que qualquer grupo etário é vulnerável a essa deficiência.

A anemia por deficiência de ferro é a carência nutricional de maior magnitude no mundo, sendo considerada uma carência em expansão em todos os segmentos sociais, atingindo principalmente crianças menores de dois anos e gestantes.

Segundo a Organização Mundial de Saúde, 30% da população mundial é anêmica, sendo que sua prevalência entre as crianças menores de 2 anos chega a quase 50%. Embora ainda não haja um levantamento nacional, estudos apontam que aproximadamente metade dos pré-escolares brasileiros sejam anêmicos (cerca de 4,8 milhões de crianças) com a prevalência chegando a 67,6% nas idades entre 6 e 24 meses. No caso de gestantes, estima-se uma média nacional de prevalência de anemia em torno de 30%. (apostila Saúde de Ferro – Programa Nacional de Suplementação de Ferro)

Estudos brasileiros têm demonstrado um aumento na prevalência e na gravidade da anemia ferropriva nos últimos 30 anos, independentemente da região estudada ou do nível socioeconômico das amostras. Na década de 70, a prevalência dessa patologia entre menores de 5 anos era de 23%, aproximadamente; na década de 80 chegava a 35% em uma amostra representativa da cidade de São Paulo. Atualmente, cerca de 45% a 50% das crianças brasileiras apresentam anemia por deficiência de ferro, que deve então ser classificada como um problema de saúde pública grave. Quando consideramos a deficiência de ferro com ou sem anemia, esses números podem chegar a mais de 70% (Ferraz, 2011).

Pessoas anêmicas apresentam cansaço, fadiga e desatenção. Em crianças, as consequências são o baixo rendimento escolar, o aumento da susceptibilidade a infecções e, em casos mais severos, o comprometimento do desenvolvimento intelectual. Para adultos, os efeitos sobre a profissionalização

são marcantes: indivíduos submetidos a anemia crônica de início precoce apresentam menor capacidade para o trabalho (Cançado, 2009).

O Brasil possui o Programa Nacional de Suplementação de Ferro (PNSF) que consiste na suplementação medicamentosa de ferro para crianças de 6 a 18 meses de idade, gestantes a partir da 20^a semana e mulheres até o 3^o mês pós-parto.

Os suplementos de ferro são distribuídos, gratuitamente, às unidades de saúde que conformam a rede do Sistema Único de Saúde (SUS) em todos os municípios brasileiros, de acordo com o número de crianças e mulheres que atendam ao perfil de sujeitos da ação do programa. Esse medicamento é fornecido pelo SUS em duas apresentações, solução e comprimidos, conforme a Portaria MS/GM nº 204 / 2007 que regulamentou o bloco de Assistência Farmacêutica.

Atualmente o sulfato ferroso é um dos sais de ferro mais utilizados nas formulações de medicamentos empregados no tratamento de anemias ferropriva e outras enfermidades onde haja deficiência nutricional do elemento ferro (Ferreira, 2010).

Em doses altas o sulfato ferroso pode causar problemas de intoxicação, sendo o envenenamento acidental o mais comum em crianças devido a ingestão excessiva. Em doses terapêuticas, por via oral, apresenta efeitos adversos no estômago, como dores abdominais e irritação gástrica. Apenas 10 a 20% do ferro ingerido é absorvido. A parte não absorvida pode causar sintomas como diarreia, constipação, modificação da flora fecal, como também causar necrose em células da mucosa intestinal (Benoni et al., 1993; Boni et al., 1993; Ker e Davidson, 1999).

De acordo com Ferreira, (2010), o sulfato ferroso está presente como monodroga ou em associações em diferentes formas farmacêuticas destinadas à administração oral, como xaropes, gotas, cápsulas, comprimidos, etc. Contudo, o sulfato ferroso está disponível em diferentes formas químicas, como sulfato ferroso anidro, sulfato ferroso monohidratado e como sulfato ferroso

heptahidratado. Ao manipular um medicamento com este ingrediente ativo, é preciso que o farmacêutico conheça qual forma química empregar em função da forma farmacêutica desejada.

Segundo Trissel (2000) diferença do teor de ferro e a solubilidade variam em função da forma química escolhida. A forma farmacêutica prescrita determina a forma química de sulfato ferroso a ser utilizada. Em formas farmacêuticas sólidas (ex. cápsulas, comprimidos, etc.) emprega-se, preferencialmente, o sulfato de ferroso monohidratado e, raramente, o sulfato ferroso anidro. Além disso, a utilização o sulfato ferroso monohidratado apresenta maior estabilidade em preparações sólidas comparativamente à forma heptahidratada, minimizando a possibilidade de eflorescência em ambientes de umidade muito baixa ou da oxidação em virtude da exposição ao ar úmido.

Para formas farmacêuticas líquidas utiliza-se o sulfato ferroso heptahidratado, pois apresenta maior solubilidade em relação as outras formas de sulfato ferroso. O sulfato ferroso matéria-prima e os produtos preparados com suas formas químicas devem ser armazenados em recipientes bem vedados e protegidos da luz.

A Tabela 2 correlaciona algumas características entre as formas mais comuns de sulfato ferroso e seu emprego na indústria farmacêutica.

Tabela 2. Formas químicas de sulfato ferroso: características, propriedades e aplicações.

Forma química	Fórmula molecular	Peso molecular	Solubilidade em H ₂ O	Teor de Fe	Formas farmacêuticas Aplicáveis
Sulfato ferroso anidro	FeSO ₄	151,9	Solúvel em 2 a 2,2 partes de água a 20° C.	36,8%	Pouco utilizado em preparações farmacêuticas (utilizado nas formas sólidas).
Sulfato ferroso monohidratado	FeSO ₄ .H ₂ O	169,91	Lenta, mas completamente solúvel em água Recentemente fervida e em água resfriada.	30%	Formas farmacêuticas sólidas: cápsulas, comprimidos, granulados e pós orais, etc.
Sulfato ferroso heptaidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,0	Facilmente solúvel em água. Solúvel em 1,5 partes de água.	20%	Formas farmacêuticas líquidas: solução, elixir, suspensão, gotas, xaropes.

Fontes: Lund, 1994; Aliaga *et al.*, 1998; Trissel, 2000; *The Merck Index*, 2001.

Outra alternativa utilizada como estratégia para o controle e redução da anemia por deficiência de ferro é a fortificação de alimentos com nutrientes.

Esta é uma prática aceita e empregada pelos processadores de alimentos desde a metade do século XX (Reilly, 1996) e tem como objetivos reforçar o valor nutritivo e prevenir ou corrigir deficiências de um ou mais nutrientes. O pão é um dos alimentos mais difundidos e uma das principais fontes calóricas da dieta de muitos países (Ilyas, et al., 1996), e por esse motivo vem sendo alvo de muitos estudos de enriquecimento com minerais (Kajishima, et al., 2003).

A utilização de alimentos fortificados com ferro, tais como farinhas de trigo e de milho e o leite, tem se mostrado eficaz. Na cidade de São Paulo, o fornecimento de leite enriquecido com ferro e vitamina C às crianças entre 6 e 8 meses, obteve como resposta a redução na anemia de 73 para 39%, após 3 meses de uso, e para 18% após 6 meses (Torres et al., 2004).

No Brasil, como uma ação de prevenção da anemia ferropriva, foi criada a Resolução RDC nº 344, de 13 de dezembro de 2002. Esta resolução

determina que, a partir de junho de 2004, todas as farinhas de trigo e milho sejam adicionadas de ferro, contendo no mínimo 4,2mg de ferro/100g de farinha.

Nabeshima et al (2005) estudaram a adição de 3 fontes de ferro (sulfato ferroso, ferro reduzido e pirofosfato de ferro), de acordo com características físicas e sensoriais dos pães produzidos. Os resultados demonstraram que todas estas fontes de ferro podem ser utilizadas para a adição de ferro elementar em massas de pães comerciais, não ocorrendo alteração de cor nem de sabor e também mantendo as características físicas de produção.

b) Agricultura

O sulfato ferroso, tanto na forma monohidratada como heptahidratada, é empregado na agricultura, ajudando na prevenção de doenças do trigo e de frutas. Também pode ser utilizado como micronutriente para solos pobres em ferro e em sulfato (Malavolta, 1975; Azevedo, 2006).

O ferro no solo é absorvido aos coloides como cátion trivalente (Fe^{3+}). Grande parte dos solos contém milhares de quilos de ferro, mas devido sua baixa fixação, muito pouco está disponível para as plantas. Sua disponibilidade é afetada por fatores como pH, onde valores iguais ou superiores a 7 induzem deficiência de fixação e valores muito baixos tornam o solo tóxico. Grande presença de matéria orgânica, excesso de fósforo e desequilíbrio de outros micronutrientes, caracterizam solos pobres em ferro (Dias e Fernandes, 2010).

O sulfato ferroso é um quelato que quando junto ao solo, onde há agentes quelantes naturais, formam o complexo que faz com que o ferro possa ser fixado pela planta.

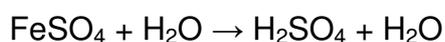
O ferro é absorvido e age como catalisador na formação de clorofila e no transporte de oxigênio. Segundo Fageria (2006), o primeiro sintoma de deficiência de ferro pode ser identificado por uma clorose internervural das folhas mais novas. Com o tempo, toda a planta torna-se amarelada em tom de palha, com as folhas translúcidas nos estádios mais avançados da deficiência,

como mostra a imagem de plantas de arroz na Figura 7. A elevação do pH do solo a valores acima de 6,0 em geral tem sido a principal causa do aparecimento de deficiência de Fe em arroz e de terras altas.



Figura 7. Plantas de arroz, em fase inicial de crescimento, com deficiência de ferro.

Como agente fertilizante, o sulfato ferroso heptahidratado não é tão interessante quanto o sulfato ferroso monohidratado, devido ao seu baixo pH, que o torna ineficaz, ou até mesmo danoso como corretivo de solos, decorrente da quebra da água de hidratação e consequente reversão do equilíbrio da reação descrita de forma simplificada a seguir (Sengik, 2003):



Entretanto, quando em seu estado monohidratado, o sulfato ferroso é largamente utilizado para correção de solos alcalinos e pobres em sulfatos (Sengik, 2003).

No Brasil, entre 2003 e 2012, o consumo de fertilizantes passou de 22,8 milhões de toneladas para 29,6 milhões, o que configurou crescimento de 30% no período. De acordo com a previsão da Organização para Cooperação e

Desenvolvimento Econômico (OCDE), entre 2010 e 2020, somente no Brasil, a produção de alimentos crescerá 40% (Petrobrás, 2013).

Em virtude do alto grau de importação, a demanda por fertilizantes apresenta um impacto considerável sobre a balança comercial brasileira. Segundo dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda), a importação desses insumos correspondeu por quase 25% do déficit de US\$ 8 bilhões na balança comercial de produtos químicos em 2005 (Dias e Fernandes, 2010).

Esta deficiência de fertilizantes no mercado interno brasileiro destaca ainda mais a necessidade de obtenção de matérias primas alternativas para a produção destes insumos agrícolas.

c) Suplemento alimentar para animais

O sulfato ferroso tem sido também utilizado como suplemento para rações animais. Por exemplo, pode-se citar o estudo de Bertechini et al. (2000), que avaliaram o efeito da adição de sulfato ferroso em rações para aves poedeiras e seus efeitos na quantidade e qualidade dos ovos.

Bess (2012) estudou o efeito de fontes de ferro sobre o desempenho de reprodutoras pesadas (aves) e conteúdo de ferro no ovo.

d) Tratamento de Efluentes

O sulfato ferroso heptahidratado também encontra aplicações como reagente no tratamento da água e efluentes. É um dos da Reação de Fenton, um processo oxidativo avançado (POA) que utiliza os reagentes peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso (Fe^{2+}) para formação do radical hidroxila (OH^{\bullet}), potente oxidante altamente reativo e eficiente para tratar poluentes orgânicos, que são oxidados a CO_2 e H_2O . (Metcalf e Eddy, 2003). O processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton vem sendo extensivamente estudado nos

últimos anos e tem sido considerado a técnica de melhor custo benefício entre os processos oxidativos avançados (Englehardt, et al., 2006).

Outra característica interessante do sulfato ferroso é que o seu íon Fe^{2+} é facilmente oxidado a Fe^{3+} e por isso pode ser utilizado como agente redutor para tratar efluentes contendo Cr^{6+} . Por exemplo, pode-se citar o estudo de Franco (2008), que pesquisou a capacidade redutora do sulfato ferroso para o tratamento de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente e os resultados foram bastante satisfatórios.

O sulfato ferroso também pode ser usado como coagulante no tratamento da água e efluentes, substituindo o sal de alumínio.

Segundo Moraes (2004), os sais de alumínio e ferro são os agentes mais utilizados no tratamento de água, por serem de baixo custo e terem capacidade coagulante comprovada. O sulfato ferroso é muito útil para tratar águas com pH elevado, entre 8,5 e 11.

O sulfato ferroso heptahidratado também pode ser o precursor para produção do coagulante sulfato férrico. No Brasil a empresa Kemwater, formada pela sociedade entre o grupo finlandês Kemira (51%), a Millenium Inorganic Chemicals (39%) e a Andrade Gutierrez (10%), em 1996, com o objetivo de desenvolver um produto a partir do resíduo do processo de fabricação do dióxido de titânio da Millenium, no polo petroquímico da Bahia, para o tratamento de água e esgoto, passou a produzir sulfato ferroso para oxidação e conseqüente produção do coagulante inorgânico sulfato férrico.

Embora historicamente o Brasil seja grande consumidor de sulfato de alumínio em potabilização de água, o uso sulfato férrico tem vantagens como o custo de 20% mais barato, menor corrosividade, menor uso de alcalinizante e menor geração de lodo (Ferreira, 2010). Além disso, os sais férricos podem operar com pH de 4 a 11, enquanto o de alumínio, apenas no 6.3, caso contrário deixa residual na água. Segundo Ferreira (2010), as companhias de saneamento, paulista Sabesp e a baiana Embasa, utilizam o sal férrico em

estações de tratamento de água, por ser um coagulante barato e com vantagens.

A Kemwater possui duas fábricas, uma na Bahia, no próprio canteiro da Millenium, onde produz 30 mil t/ano, e a outra em São Bernardo do Campo-SP, com produção de 80 mil t/ano de sulfato férrico. A grande vantagem de usar o sulfato ferroso como precursor para a produção do coagulante sulfato férrico, é a facilidade, segurança de transporte e manuseio de um produto sólido, que pelo processo de obtenção que é a cristalização, pode ser obtido com alto grau de pureza.

Cabe salientar que embora a Millenium Inorganic Chemicals seja uma das maiores indústrias químicas do mundo e a segunda maior produtora mundial do dióxido de titânio, o sulfato ferroso produzido a partir do resíduo do seu processo não supre a demanda brasileira de consumo de sulfato ferroso, sendo necessário importar este insumo, principalmente para o uso na agricultura e na indústria farmacêutica.

2.6. Produção do Sulfato Ferroso

A produção de sulfato ferroso pode ser realizada a partir de processos variados, utilizando diferentes matérias primas, ricas em ferro. A seguir são apresentadas as metodologias de produção encontradas na literatura.

O sulfato ferroso pode ser produzido comercialmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio, que é um pó branco, utilizado como pigmento de tintas. Este processo chama-se sulfatação e inicialmente ocorre através do ataque por ácido sulfúrico à quente, a rocha de ilmenita (FeTiO_2). A separação do titânio do ferro existente no minério, com a formação do sulfato é resultante de uma reação que requer a adição de mais ferro para deslocar o equilíbrio químico da reação, convertendo o sulfato férrico a ferroso, que é cristalizado por resfriamento. Este elemento é proporcionado pela adição de escória siderúrgica ou sucata de ferro, o que resulta no aumento do custo global da produção (Martins e Almeida, 1999).

Outras duas formas de se obter o sulfato ferroso heptahidratado, é através da dissolução de ferro metálico com alta pureza em ácido sulfúrico a quente e também através do processo de decapagem química do aço em ácido sulfúrico, realizado nas usinas siderúrgicas. O processo se dá pela ação do íon sulfato oriundo do ácido sulfúrico, que vai reagir com o ferro do aço, gerando um efluente com altas concentrações de ferro, sulfato e acidez. Este efluente é evaporado, forçando a cristalização do sulfato ferroso, um subproduto do processo de decapagem (EPA 625/2-78-017, 1978).

Segundo Silva (2010), a pureza e a concentração do sulfato ferroso produzido a partir do processo de produção do dióxido de titânio e pela indústria siderúrgica, têm características similares e apresentam uma pureza entre 85 – 96%, podendo conter altos níveis de metais, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu) , entre outros (EPA 625/2-78-017, 1978).

O sulfato ferroso obtido através do processo de dissolução de ferro metálico em ácido sulfúrico a quente permite a obtenção de um produto de elevada pureza (acima de 99,5%), com baixo nível de contaminantes, permitindo sua utilização nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e no tratamento de águas e efluentes (Silva, 2010).

Estudos recentes foram realizados sugerindo a produção do sulfato ferroso a partir da pirita. Ferrow et al. (2005) estudaram a cinética de transformação da pirita em sulfato ferroso utilizando processo pirometalúrgico. A investigação foi conduzida com pirita presente em rejeitos de uma mineração de metais preciosos e os autores conseguiram resultados de conversão da pirita a sulfato ferroso na ordem de 50%. Peterson (2008) propôs uma rota pirometalúrgica de obtenção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão ricos em pirita. O processo consiste na seleção, moagem e limpeza da matéria-prima seguida de uma etapa de tratamento térmico (300 °C e 600 °C). A conversão máxima a sulfato ferroso do mineral pirita foi de 5,7 % em massa.

Vigânico e Silva (2009) estudaram a produção de sulfato ferroso a partir dos rejeitos de carvão mineral a partir de técnicas hidrometalúrgicas para a

obtenção de uma solução concentrada em sulfato férrico. Por um processo fotoquímico utilizando radiação ultravioleta, o ferro trivalente foi reduzido a divalente. A solução concentrada em ferro divalente foi evaporada para a cristalização do sulfato ferroso, na forma heptahidratada (Vigânico, E.M, 2009; Silva, R A, 2010). A recuperação de ferro na forma de sulfato ferroso em relação ao Fe foi de 9,0%.

A rota hidrometalúrgica não necessita de processos térmicos e apresenta um potencial de aproveitamento da pirita superior ao do processo pirometalúrgico. Contudo, a rota hidrometalúrgica de produção de sulfato ferroso foi conduzida até então em laboratório. Estudos em maior escala são necessários para obter parâmetros dados de projeto para posterior produção comercial, sendo este o foco do presente trabalho.

Metodologias para produção de sulfato ferroso também são apresentadas através de processos patenteados, alguns de domínio público, outros mais recentes ainda não. A tabela 3 descreve sucintamente estas patentes.

Tabela 3. Resumo de diversos processos patenteados para produção e sulfato ferroso. Fonte: Adaptado, Silva (2010).

<p>Patente: U.S 2395729 Autor: Dexter Edge Ano:1946</p> <p>Título: Produção de Sulfato Ferroso Monohidratado</p> <p>O processo descrito nesta patente, para produção de sulfato ferroso monohidratado, baseia-se na solubilidade do sulfato ferroso contido no efluente de decapagem da indústria siderúrgica. A cristalização do sulfato ferroso monohidratado foi obtida através do aquecimento do efluente de decapagem a uma temperatura acima de 143°C.</p>
<p>Patente: U.S 3860696 Autor: Patrick J. Mcgauley; Abraham A. Dor Ano:1975</p> <p>Título: Produção de Sulfato Ferroso Monohidratado</p>

O processo para a produção de sulfato férrico monohidratado a partir dos sulfetos metálicos envolve procedimentos de lixiviação, purificação, cristalização e desidratação do sulfato ferroso poli-hidratado recuperando-o como sulfato ferroso monohidratado. O processo pode também apresentar vantagens para lixiviar e separar metais não ferrosos dos sulfetos metálicos em circuito fechado com recuperação total do ferro e outros metais não ferrosos.

Patente: U.S 4659557
Autores: Frechen Uwe Lenz; Brühl Günter Ritter
Ano:1987

Título: Processo para Produzir Sulfato Ferroso na Forma Granular

Para a obtenção de sulfato ferroso na forma granulada, o sulfato ferroso heptahidratado, que é um subproduto da indústria do dióxido de titânio, foi misturado com carvão mineral ou lignina pulverizada com um baixo conteúdo de umidade em varias proporções e tempo de contato variados para a remoção do excesso de umidade e ácido sulfúrico residual. O objetivo deste processo é melhorar o manuseio do produto pela redução da umidade e ácido sulfúrico residual.

Patente: U.S 7097816
Autor: Alexander Kehrmann
Ano: 2006

Título: Método de Produção do Sulfato ferroso Heptahidratado

Neste método o sulfato ferroso monohidratado é convertido em sulfato ferroso heptahidratado dentro de um reator de recristalização, na presença de água. O sulfato ferroso monohidratado é obtido a partir da solução de decapagem contendo cloreto ferroso e ácido clorídrico, que ao reagir com um excesso de ácido sulfúrico dentro do reator forma o sulfato ferroso heptahidratado.

Patente: PI 0400346-2A
Autores: Adilson Silva, Humberto Riella, Henrique Souza, Elita Carvalho, Michael Peterson, Alberto Fernandes
Ano: 2005

Título: Processo para Produção de Sulfato ferroso a Partir de Ferro Mineral

Este método apresenta um novo processo de produção do sulfato ferroso n-hidratado tendo como matéria prima o rejeito de pirita resultante da mineração de carvão mineral. Esta sofre um processo de moagem e um posterior tratamento térmico com atmosfera controlada podendo a partir da relação O₂/S desenvolver duas rotas de

transformação: a primeira com a pirita transformando-se diretamente, e a segunda, com a formação de uma fase intermediária chamada pirrotita.

Patente: PI 1000897-7 A2

Autores: Carlos Henrique Schneider, Vivian Stumpf Madeira.

Ano: 2011

Título: Processo para Produção de Sulfato Ferroso Líquido Concentrado

Este método descreve um processo para a produção de sulfato ferroso líquido concentrado a partir da drenagem ácida de mina forçada ou água ácida de lixiviação da pirita. O sulfato ferroso líquido concentrado é produzido a partir da biolixiviação aeróbia e da consecutiva lixiviação anaeróbia de sulfetos metálicos oriundos da mineração e carvão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados neste trabalho, descrevendo informações sobre as amostras, equipamentos e reagentes utilizados, bem como a metodologia empregada para a produção e caracterização do sulfato ferroso.

3.1.MATERIAIS

3.1.1. Amostra do Concentrado de Pirita

A matéria-prima utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi uma amostra de concentrado de pirita fornecida por uma empresa situada no município de Figueira, Estado do Paraná. A pirita foi concentrada a partir do refugo do beneficiamento gravimétrico de carvão por jigagem. A granulometria do material é grosseira, 100% passante de 50 mm. O material foi quarteado e utilizado no processo de lixiviação, na mesma granulometria fornecida pela empresa. A amostra foi cominuída somente para os estudos de caracterização.

3.1.2. Planta Piloto – Montagem

A montagem da planta piloto e os ensaios de lixiviação do rejeito de carvão foram realizados no Centro de Tecnologia da UFRGS (Figuras 8 e 9). Por uma questão de segurança, a unidade foi implantada sobre um piso impermeável de concreto e o local foi cercado, limitando o acesso de pessoas não autorizadas.



Figuras 8 e 9. Imagem do antes e depois do local onde foi instalada a planta piloto, no Centro de Tecnologia - UFRGS.

Optou-se pelo modelo de lixiviação em um reator de leito empacotado com recirculação do lixiviado. A unidade piloto é composta por dois reservatórios de polietileno de capacidade de 500 litros, denominados de reservatório superior e inferior. O reservatório superior foi devidamente preenchido com a amostra do concentrado de pirita e o reservatório inferior teve a função de armazenar e permitir o bombeamento da água de lixiviação. Empregou-se 300 kg de concentrado de pirita e 300 litros de água de abastecimento público. Um terceiro reservatório, com 150 litros, situado abaixo do reservatório superior, foi mantido para fins de segurança.

O funcionamento da planta se deu por meio da recirculação direta da solução do reservatório inferior para o reservatório superior. Para a recirculação, empregou-se, no reservatório inferior, uma moto bomba submersa de recirculação resistente à acidez (marca Sarlo Better - modelo SB 2000). Esta solução, denominada lixiviado, foi conduzida pelo leito de forma a proporcionar a oxidação da pirita, retornando ao reservatório inferior e passando por um sistema de retenção de partículas constituído por uma tela de polietileno.

A configuração de montagem da planta piloto está representada nas Figuras 10 e 11.

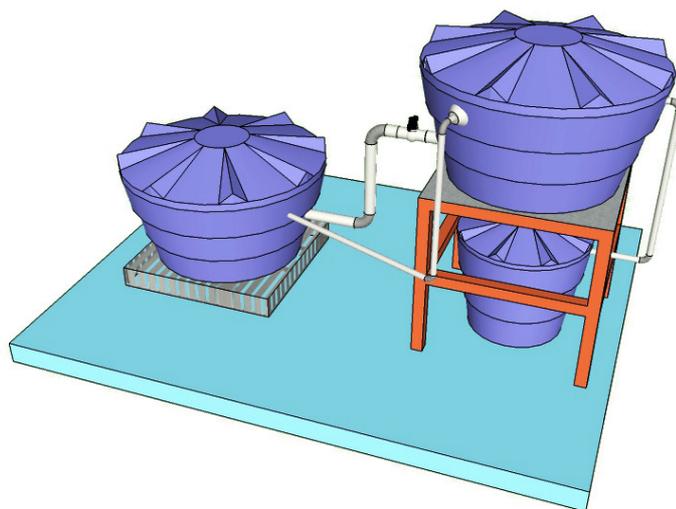


Figura 10. Representação esquemática da planta piloto.

Desenho: Flávio de Buzin

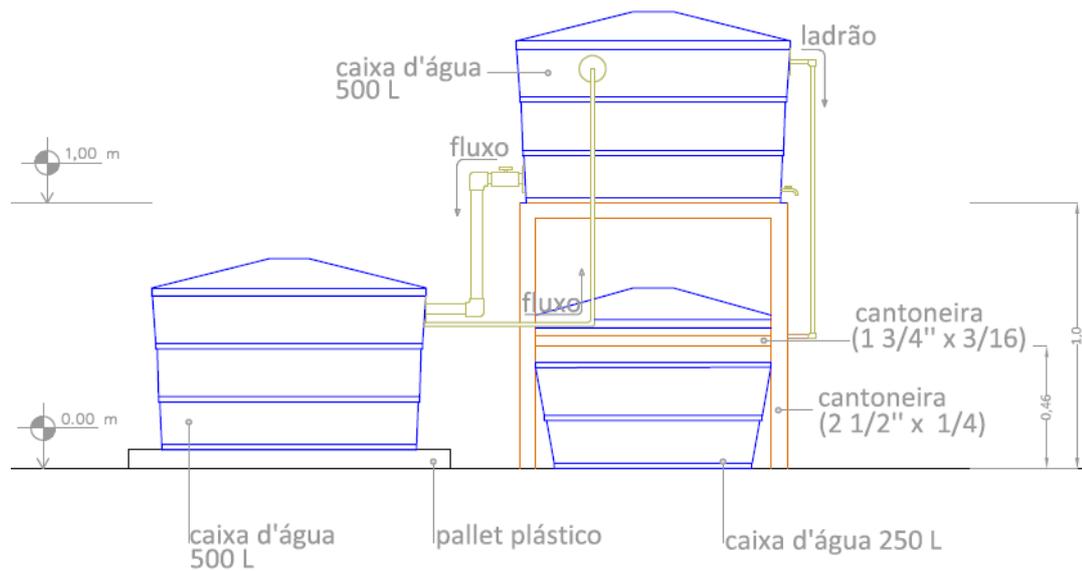


Figura 11. Representação da estrutura básica da planta piloto de processamento do concentrado de pirita para a produção de sulfato ferroso.

Desenho: Beatriz Alicia Vasques Firpo

A Figura 12 mostra uma imagem geral esquemática e a Figura 13 detalhes construtivos da unidade piloto de lixiviação/redução empregada para a produção de sulfato ferroso. A Tabela 4 traz a lista dos materiais utilizados na montagem da planta piloto.



Figura 12: Imagem da planta piloto montada no Centro de Tecnologia da UFRGS para lixiviação/redução do concentrado piritoso e produção de sulfato ferroso.



(a) Sistema de distribuição do lixiviado em operação.



(b) Torneira de amostragem do lixiviado.



(c) Bomba de recirculação no tanque de coleta do lixiviado.



(d) Medidor de nível do lixiviado no reator de lixiviação.

Figura 13. Imagens mostrando detalhes da montagem da unidade piloto.

Tabela 4: Materiais utilizados para montagem da planta piloto.

MATERIAIS	QUANTIDADES
Caixa d'água plástica 500 litros	2 unidades
Caixa d'água plástica 150 litros	1 unidade
Perfil metálico cantoneira 1 3/4" x 3/16	8 metros
Perfil metálico cantoneira 2 1/2" x 1/4	4 metros
Chapa metálica 1000 x 1000 x 6,3 mm	1 unidade
Pallet plástico 1,2 m x 1,2 m	1 unidade
Bomba SarloBetter SB / 2000mca mín. 2,0 m, vazão 1.950 L h ⁻¹ , consumo 30 W	1 unidade
Tubulação soldável PVC 40 mm	mín. 1 metro
Joelho soldável 90° 40 mm	2 unidades
Adaptador soldável com anel para caixa d'água (flange) 40 mm	2 unidades
Registro esfera 40 mm	1 unidade
Torneira	1 unidade
Tubulação soldável PVC 20 mm ou mangueira 20 mm	3,5m
Tubulação soldável PVC 20 mm*	5,0 m
Joelhos soldável 90° 20 mm	9 unidades
"Tê" soldável 20 mm	4 unidades
Adaptador soldável com anel para caixa d'água (flange) soldável 20 mm	3 unidades

* o aspersor foi perfurado com broca 3mm a cada 10 mm em sua porção inferior.

3.1.3. Equipamentos

Os equipamentos empregados na preparação do concentrado de pirita, no controle de operação do processo hidrometalúrgico, nas análises químicas do lixiviado e na caracterização dos cristais de sulfato ferroso, estão listados na Tabela 5:

Tabela 5. Equipamentos empregados.

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
pH-metro	Digimed	DMPH-2
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian	AA240 FS
Chapa de aquecimento	Jung	400
Balança analítica	Leco	Leco-250
Agitador magnético	Tecnal	E085
Estufa	De Leo	9
Forno-Mufla	Quimis	-
Analizador de enxofre 432	Leco	432-SC
Moinho planetário	Fritsc	Pulverisette5
Analizador de CHNS	Elementar	Vario Macro
Difratômetro de raio X	Siemens	D5000
Espectrômetro de fluorescência de raios X.	Rigaku	Rix 2000
Microscópio eletrônico de varredura	Jeol	LX-20
BET (Brunauer, Emmet, Teller)	Quantachrome	5800
Medidor de potencial redox	Digimed	DMPH-2
Termômetro químico Hg	Incoterm	- 10°C a + 150°C
Medidor de oxigênio dissolvido	Hanna	HI 9142N
Forno de micro-ondas	Milestone	Ethos 1
ICP-MS (espectrômetro de massa com plasma acoplado)	Perkin Elmer Sciex	Elan DRC 106 II
ICP-OES (espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)	Perkin Elmer Sciex	Optima 4300 DV

3.1.4. Água e Reagentes

A água empregada nos experimentos de lixiviação do concentrado de pirita em planta piloto foi oriunda do abastecimento público de Porto Alegre. Para as análises químicas, utilizou-se água destilada e deionizada.

Os reagentes empregados nas análises químicas foram de grau analítico, os quais:

- a) peróxido de hidrogênio, marca *Merck* ;
- b) ácido sulfúrico, marca Reagen;
- c) ácido clorídrico, marca Nuclear;

- d) ácido fosfórico, marca Nuclear;
- e) ácido nítrico, marca Reagen;
- f) dicromato de potássio, marca Merck;
- g) difenilaminosulfonato de sódio, marca Reagen;
- h) cloreto estanoso, marca Merck;
- i) clorato de sódio, marca Nuclear;

Os álcoois empregados para os testes preliminares na etapa de precipitação do sulfato ferroso foram:

- j) álcool etílico absoluto p.a. 99,5%, marca Dinâmica;
- k) álcool etílico hidratado 46%, marca Coperalcool;
- l) álcool etílico comercializado em posto de gasolina 94%.

3.2. MÉTODOS

A Figura 14 mostra, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste estudo.

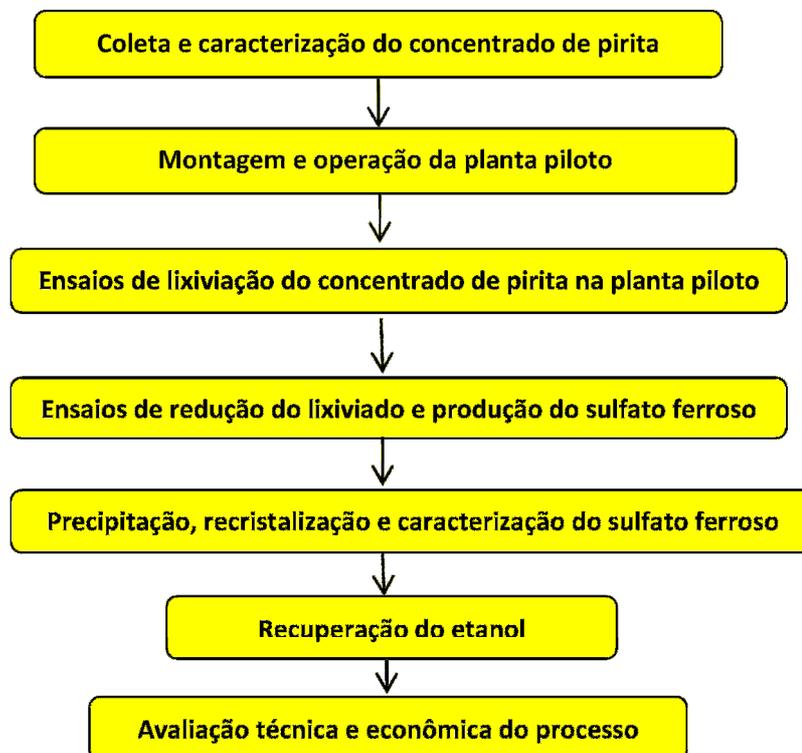


Figura 14: Fluxograma das etapas para o desenvolvimento da pesquisa.

A abordagem metodológica para a produção do sulfato ferroso em escala piloto foi dividida em etapas. Primeiramente foi feita a coleta e caracterização da amostra do concentrado de pirita. Posteriormente, realizou-se a montagem da planta piloto. Quando pronta, iniciaram-se os ensaios de lixiviação para a produção de uma solução rica em íons de ferro, sob condições aeróbias. Após a obtenção do lixiviado, procederam-se os estudos de redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} em meio anaeróbio, para obtenção do sulfato ferroso. O sulfato ferroso em solução foi precipitado, recristalizado (e também, como variante, desidratado) e caracterizado. Ao final deste estudo, foi realizada uma avaliação técnica e econômica desta rota para produção de sulfato ferroso.

Os experimentos em planta piloto foram conduzidos em dois lotes, denominados lote 1 e lote 2. Os experimentos na planta piloto para o lote 2 foram executados após o encerramento dos experimentos do lote 1, empregando-se o mesmo material.

3.2.1. Amostragem, Preparação e Caracterização do Concentrado Piritoso

A amostragem de concentrado de pirita foi efetuada usando os procedimentos recomendados na norma ABNT NBR 10007. A caracterização do material envolveu as seguintes análises: análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e teor de umidade), formas de enxofre, difração de raios X, fluorescência de raios X e análise elementar.

A análise do teor de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de amostra, por 1 hora, a 800°C em forno mufla, conforme NBR 8289 (ABNT, 1983a). A matéria volátil foi determinada pela exposição de 1,0 grama de amostra, durante 7 minutos, a 950°C em forno mufla, seguindo a norma NBR 8290 (ABNT, 1983b). O teor de cinzas e matéria volátil, medidos em base úmida, foram convertidos para base seca a partir da análise de umidade. O teor de umidade foi determinado conforme NBR 8293 (ABNT, 1983c). O procedimento consistiu na secagem de 1,0 grama de amostra a 110°C em estufa por 1 hora. A determinação do carbono fixo foi realizada por diferença,

subtraindo-se de cem a soma das porcentagens cinzas e materiais voláteis em base seca (ABNT, 1983d).

A determinação do enxofre total para as amostras em estudo foi efetuada pela combustão da amostra com detecção por infravermelho, via instrumental no equipamento Elementar Vario Macro, seguindo a metodologia D 5373 (ASTM, 2002). As formas de enxofre sulfático e pirítico foram determinadas por procedimentos titulométricos, normatizados pela ISO 157 (1996). O teor de enxofre sulfático da amostra foi obtido pela extração em solução diluída de ácido clorídrico, uma vez que a forma 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. A forma orgânica do enxofre foi determinada por diferença, entre o enxofre sulfático e pirítico do teor de enxofre total;

A composição mineralógica do concentrado de pirita foi realizada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um difratômetro de raios X marca Siemens, modelo D5000 (com valor de radiação $Cu\alpha$ ($\lambda = 1,406 \text{ \AA}$)), utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

A análise elementar semi-quantitativa foi realizada por fluorescência de raios X em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Rigaku – Rix 2000.

A análise elementar quantitativa envolveu a análise instrumental de C, H, N, S, metais e ânions.

Os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados no equipamento Elementar Vario Macro.

Os outros elementos foram analisados no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria. A extração dos metais foi realizada pelo método 3052 (EPA, 1996). De acordo com a norma, as amostras foram submetidas a um procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas (marca: Ethos 1, modelo: Milestone). Cerca de 1,0 g de amostra foram transferidos para os frascos de decomposição. Foram adicionados 6 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} e 1 mL de HF 40% (m/v). Após a etapa de decomposição, as amostras foram avolumadas a 25 mL com água ultrapura

(Milli-Q) em frascos de polipropileno e posteriormente diluída, quando necessário. As determinações foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer Sciex (modelo: Elan DRC 106 II), equipado com nebulizador concêntrico (marca: Meinhard Associates), câmara de nebulização ciclônica (marca: Glass Expansion, Inc.) e tocha de quartzo com injetor de quartzo (2 mm i.d.) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Perkin Elmer Optima 4300 DV (marca: Perkin Elmer Sciex) com vista axial, injetor de alumina, nebulizador do tipo *cross flow* e câmara de nebulização de duplo passo, resistente a ácido fluorídrico. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (marca: White Martins-Praxair). As determinações de cloro e flúor nas amostras foram feitas por cromatografia de íons, com cromatógrafo da Metrohm (modelo: Modular IC System) composto por um amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba cromatográfica. Para a determinação de mercúrio, cerca de 2,0 g de amostra foram transferidos para frascos de polipropileno juntamente com 3 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹. As soluções foram mantidas em repouso durante 48 horas e então avolumadas a 15 mL com água ultrapura, no próprio frasco. Para a determinação por ICP-MS, foi feita a hifenação com o sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio utilizando-se solução redutora de NaBH₄ 1% (m/m) em NaOH 0,1% (m/m) e solução carreadora de HCl 1 mol L⁻¹.

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento de acordo com a norma NBR NM 248 (ABNT, 2003). Para a execução dos ensaios, empregou-se um conjunto de peneiras (50,8 mm, 19,0 mm e 2,0 mm) em uma mesa vibradora de peneiras (marca: Bertel). Dessa maneira, foram obtidas as massas retidas e acumuladas e, respectivamente, as porcentagens retidas e passantes em cada peneira.

3.2.2. Operação da Planta Piloto

A abordagem metodológica para a produção em escala piloto (lotes 1 e 2) do sulfato ferroso foi dividida em três etapas: Etapa (a) - produção de um lixiviado rico em ferro a partir de um concentrado de pirita; Etapa (b) - redução do Fe³⁺ a Fe²⁺; e Etapa (c) - precipitação do sulfato ferroso.

3.2.2.1. Processo de Lixiviação do Resíduo Piritoso- Etapa (a)

A lixiviação (etapa a) foi realizada em circuito fechado, sob condições aeróbias, para a obtenção de um extrato rico em íons de ferro.

Para que o processo de oxidação da pirita aconteça, é fundamental a presença de oxigênio e por isso optou-se por fornecer uma condição aeróbia ao sistema. A tampa do reator de biolixiviação foi mantida aberta e a recirculação da lixívia foi realizada por gotejamento acelerado, sistema este similar a um chuveiro que foi montado para distribuição efetiva do lixiviado através do material piritoso. A vazão de recirculação foi de aproximadamente 1200 l/h.

Os lixiviados dos lotes 1 e 2 foram monitorados semanalmente e em triplicatas em relação ao teor de ferro (total, Fe^{2+} e Fe^{3+}) pH, Eh, temperatura e volume. No lote 2, analisaram-se também a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Optou-se por não colocar água de reposição no sistema, pois a evaporação natural é considerada benéfica para o processo, e o intuito era obter um lixiviado rico em ferro. O processo foi conduzido até aproximadamente 50 g/L de ferro total no lote 1 e 69,5 g/L no lote 2, o que correspondeu a 12 semanas para ambos os lotes. Ao final das 12 semanas, o lixiviado, além dos parâmetros monitorados semanalmente, foi analisado em relação aos seguintes parâmetros: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, Sn e Zn por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES),

3.2.2.2. Processo de Redução do Lixiviado e Produção de Sulfato Ferroso- Etapa (b)

Uma vez atingida concentração desejada de ferro (aproximadamente 50 g/L), iniciou-se o processo de redução do ferro (etapa b). Nesta etapa, o registro entre o tanque de lixiviação e o tanque de armazenamento do lixiviado foi fechado. A lixívia foi inteiramente bombeada para o tanque de lixiviação,

preenchendo os espaços vazios entre as partículas de concentrado de pirita. O sistema foi lacrado e a superfície do leito de pirita coberta por sacos de areia para evitar a entrada de ar.

O lixiviado foi mantido nesta situação por aproximadamente 3 semanas para o lote 1 e 5 semanas para o lote 2. Nesta condição, propiciou-se que ocorresse o processo de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} pela reação (4). Devido ao consumo de O_2 no meio, houve a inibição da reação (2), proporcionada pela ação bacteriana. Durante o processo de redução anóxica nos lotes 1 e 2, a solução rica em ferro foi monitorada semanalmente (em triplicatas) em relação ao teor de ferro (total, Fe^{2+} e Fe^{3+}) pH, Eh, temperatura e volume. Para o lote 2, também foram realizadas medições de oxigênio dissolvido e análise microbiológica.

3.2.2.3. Precipitação do Sulfato Ferroso- Etapa (c)

A precipitação do sulfato ferroso presente no meio aquoso foi realizada com etanol, devido ao fato deste reagente precipitá-lo na forma heptahidratada (Kotz, et al., 2005).

Foram realizados testes em bancada de laboratório para definir quais as quantidades e a melhor concentração de etanol para realizar a precipitação. Utilizaram-se três tipos de etanol: etanol anidro padrão analítico 99,5%; etanol hidratado 46% e etanol comercializado em posto de gasolina 94%. As quantidades de sulfato ferroso / etanol testadas foram: 1:0,5 - 1:1 – 1:1,5 – 1: 2.

Depois de realizados os testes preliminares para ajuste, as condições ideais para a realização da etapa de cristalização do sulfato ferroso foram:

- adição de etanol anidro padrão analítico 99,5% na solução de sulfato ferroso (nesta ordem), na proporção de 1:1, sob agitação manual (o processo é rápido, eficiente e o etanol residual pode se utilizado até duas vezes);
- filtragem do sulfato ferroso precipitado, em papel filtro qualitativo;
- secagem em temperatura ambiente.

Os cristais de sulfato ferroso precipitado foram analisados por difração de raios X e análise química elementar. A análise elementar foi realizada por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), contemplando os seguintes elementos: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, Sn e Zn.

3.2.3. Estudos Complementares de Conversão do Produto e Aproveitamento de Resíduos

Após o término destas três etapas e obtenção de grandes volumes de sulfato ferroso heptahidratado, estudos complementares foram realizados para a melhoria do produto e aproveitamento dos resíduos, os quais:

- recristalização e purificação do sulfato ferroso;
- processo de desidratação térmica do sulfato ferroso heptahidratado para conversão em sulfato ferroso monohidratado;
- destilação e recuperação do álcool empregado no processo de precipitação.

3.2.3.1 Recristalização do Sulfato Ferroso

Com o objetivo de melhorar a qualidade do sulfato ferroso produzido, optou-se em purificá-lo através da recristalização, método muito utilizado para extrair impurezas de compostos.

O sulfato ferroso heptahidratado é solúvel em água (32,0 g/100 mL de água a 29,5°C) (Farmacopéia, 2010). Assim, o sulfato ferroso precipitado, nos lotes 1 e 2, foi dissolvido em água à temperatura ambiente de 22°C. Primeiramente, os testes foram realizados em 100 mL de água para 38 gramas de sulfato ferroso (soluto), para depois serem aplicados a um volume maior de solvente água, mantendo sempre esta proporção.

Em um béquer, a solubilização foi feita por agitação com bastão de vidro (para dissolver as suas impurezas), até total aparente dissolução do soluto. Esta solução foi deixada em repouso por 24 horas, levando a sua precipitação na forma de cristais, os quais foram lavados com 10 mL de etanol e secos a temperatura ambiente. No lote 2, ao término do processo de recristalização, foram adicionadas algumas gotas de ácido sulfúrico na solução, clarificando o

meio e dissolvendo qualquer contaminante que possa ter ficado na superfície do cristal.

Os cristais de sulfato ferroso foram analisados por difração de raios x e análise química elementar. A análise elementar foi realizada por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), contemplando os seguintes elementos: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, Sn e Zn.

3.2.3.2. Conversão do Sulfato Ferroso Heptahidratado em Monohidratado

Com o objetivo de obter o sulfato ferroso na forma monohidratada, com aplicações farmacêuticas e agrícolas importantes, o sulfato ferroso heptahidratado produzido neste trabalho foi submetido a um processo de desidratação térmica.

Para a obtenção do sulfato ferroso monohidratado, pesou-se duas amostras de 20 gramas cada, de sulfato ferroso heptahidratado precipitado no lote 2, que foi transferido para um vidro de relógio. Logo após, este material foi colocado na estufa à temperatura de 65°C (por um período de aproximadamente duas horas), conforme procedimento descrito em Farmacopeia Brasileira (2010).

A comprovação efetiva da desidratação pode ser observada visualmente, pois o sulfato ferroso passa da forma heptahidratada na coloração verde azulada para esbranquiçada. Ao final do processo de desidratação, observa-se também uma mudança na granulometria do sulfato ferroso monohidratado, que passa da forma de grânulos para a forma aparente de pó. Para deixar o produto final com a granulometria ainda mais fina, igual ao do sulfato ferroso monohidratado comercial, utilizou-se grill e pistilo. O sulfato ferroso monohidratado foi analisado por difração de raios X.

3.2.3.3. Recuperação do Etanol Residual

A grande vantagem de utilizar o etanol é que o resíduo pode ser reaproveitado, recuperando-o por destilação. Como o reagente utilizado para o processo de precipitação do sulfato ferroso neste trabalho foi o etanol anidro p.a 99,5%, estudos com o etanol residual contaminado do lote 2 foram conduzidos em laboratório para verificar a possibilidade de purificá-lo, tendo como alternativa a sua posterior reutilização em outros lotes.

O etanol residual foi purificado utilizando-se um sistema de destilação fracionada, em uma coluna de Vigreux 20 cm, à pressão ambiente (conforme figura 15). Utilizou-se uma amostra de 100 mL de etanol contaminado, que foi colocada em balão de fundo redondo e aquecida lentamente até ebulição, por aproximadamente 1,5 horas. Este procedimento foi realizado em triplicata. Para efetuar o aquecimento, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento, marca Corning e potência 698 Watts (agitação nível 6 - 700 rpm e aquecimento nível 5,5). Amostras das frações foram coletadas durante o processo de destilação fracionada e foram analisadas através de ^1H RMN (Varian, 300 MHz) e índice de refração (BioBrix). Para a análise de ^1H RMN, aproximadamente 0,03 mL (25 mg) de amostra foram dissolvidos em 0,8 mL de água deuterada.



Figura 15: Sistema de destilação fracionada utilizado para a purificação do etanol.

3.3. Análises

3.3.1. Análise de controle de processo – pH, Eh, Ferro (total, Fe³⁺ e Fe²⁺)

As medidas de pH foram realizadas com phmetro de bancada, marca Digimed, modelo DMPH-2.

O potencial redox foi medido com eletrodo de prata/cloreto de prata (em mV) e o potencial medido foi convertido para o potencial padrão de oxigênio pela seguinte equação:

$$Eh = E + 209 - 0,7(t - 25oC) \quad (9)$$

Todas as análises de ferro (total, Fe²⁺ e Fe³⁺) foram realizadas por ensaios titulométricos segundo metodologia do Vogel (Vogel, 1981), em triplicata.

Medidas de oxigênio dissolvido foram realizadas com um medidor de oxigênio dissolvido marca Hanna modelo HI 9142N.

As bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram quantificadas pelo método do NMP - número mais provável – (Beliaeff,1995; Trajistman, 1996), seguindo a metodologia SM 9221C (APHA, 2005). Para tal, empregou-se o meio “9K”, um meio específico para a contagem das bactérias *A. ferrooxidans*. O meio foi formulado com a seguinte composição: Solução A: 3,0 g (NH₄)SO₄; 0,5 g K₂HPO₄; 0,5 g MgSO₄.7H₂O; 0,1 g KCl. O pH da solução foi ajustado a 2,8 com H₂SO₄ e em seguida foi esterilizada em autoclave durante 20 minutos a 120°C. A solução B foi composta de 44,8 g FeSO₄.7H₂O. O pH final foi ajustado para 2,8 e 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. O crescimento da *A. ferrooxidans* foi visualizado por uma mudança de cor no meio, passando da coloração esverdeada para um castanho-avermelhado com precipitados. Tais mudanças são indicativas de oxidação completa de íon Fe²⁺ a Fe³⁺.

3.3.2. Análise do lixiviado

A análise elementar realizada para os lixiviados ao final da etapa (a) dos lotes 1 e 2, foram feitas no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria.

As amostras foram avolumadas a 25 mL com água ultrapura (Milli-Q) em frascos de polipropileno e posteriormente diluídas, quando necessário.

As determinações foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer Sciex (Modelo Elan DRC 106 II, Canadá), equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, USA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., Australia) e tocha de quartzo com injetor de quartzo (2 mm i.d.) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) PerkinElmer Optima 4300 DV (PerkinElmer Sciex, Canada) com vista axial, injetor de alumina, nebulizador do tipo cross flow e câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott), resistente a HF. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (White Martins-Praxair, Brasil). As condições operacionais estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições operacionais do ICP-MS e ICP OES.

Condição	ICP-MS	ICP OES
Potência Gerador RF (W)	1300	1450
Vazão de Ar Principal (L min ⁻¹)	15	15
Vazão de Ar Auxiliar (L min ⁻¹)	1,2	0,2
Vazão de Ar do Nebulizador (L min ⁻¹)	1,05	0,7

A Tabela 7 apresenta os comprimentos de onda e as razões m/z utilizados para a determinação de cada elemento.

Tabela 7. Razões m/z e comprimentos de onda (nm) utilizados.

Elemento	ICP-MS (m/z)	ICP OES (nm)
Al	-	308,215
As	75	193,696
Ba	-	233,527
Ca	-	315,887
Cd	111	214,44
Co	-	228,616
Cr	-	267,716
Cu	-	327,393
Fe	-	239,562
Hg	202	-
K	-	766,491
Mg	-	285,213
Mn	-	257,61
Na	-	589,592
Ni	60	231,604
P	-	214,914
Pb	207	220,353
Se	82	196,026
Si	-	251,611
Sn	118	235,485
Zn	-	213,857

Para a determinação de Hg, cerca de 200 mg de amostra foram transferidos para frascos de polipropileno juntamente com 3 mL de HNO₃ 14 mol⁻¹. As soluções foram mantidas em repouso durante 48 h e então avolumadas a 15 mL com água ultrapura, no próprio frasco. Para a determinação por ICP-MS, foi feita a hifenação com o sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio (FI-CVG-ICP-MS) utilizando-se solução redutora de NaBH₄ 1% (m/m) em NaOH 0,1% (m/m) e solução carreadora de HCl 1 mol L⁻¹.

3.3.3. Análises Cristalina e Elementar do Sulfato Ferroso

A análise cristalina do sulfato ferroso foi realizada por difração de raios X (DRX) no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os difratogramas foram obtidos com a utilização de um difratômetro de

raios X marca Siemens, modelo D5000 (com valor de radiação $Cu\alpha$ ($\lambda = 1,406$ Å)), utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

A análise elementar realizada para os sulfatos ferrosos produzidos nos dois lotes foram executadas no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria, utilizando os mesmos procedimentos e equipamentos empregados para analisar os lixiviados (item 3.3.2), diferenciando somente que as amostras de sulfato ferroso foram diluídas diretamente em água ultrapura, (cerca de 300 mg em 30 mL). Os frascos foram colocados em banho de ultrassom durante 15 min (35 kHz, 550 W) para homogeneização e solubilização completa do material.

Na Tabela 8 encontram-se os limites de detecção para os elementos determinados em sulfato ferroso, por ICP-MS e ICP OES.

Tabela 8. Limites de detecção para as amostras de sulfato ferroso e resíduo de etanol.

Elemento	ICP-MS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ICP OES ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cromat. Íons ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	-	4	-
As	0,65	5	-
Ba	-	0,3	-
Ca	-	1	-
Cd	0,008	0,13	-
Cl	-	-	45
Co	0,015	1,9	-
Cr	-	0,8	-
Cu	0,01	0,4	-
F	-	-	10,2
Fe	-	1,6	-
Hg	0,002	0,5	-
K	-	3,9	-
Mg	-	0,5	-
Mn	0,007	0,08	-
Na	-	4,4	-
Ni	0,019	0,7	-
P	-	12	-
Pb	0,008	0,5	-
Se	1,17	22	-
Si	-	3,9	-
Sn	0,002	23,4	-
Zn	-	1,2	-

3.4. Avaliação Técnica e Econômica do Processo de Produção do Sulfato Ferroso

O desempenho de operação da unidade piloto foi avaliado a partir da produção dos dois lotes de sulfato ferroso produzidos, monitorando os seguintes parâmetros de processo:

- a) volume final de solução de sulfato ferroso;
- b) massa de sulfato ferroso precipitado por lote;
- c) valores de recuperação de ferro pirítico;
- d) consumo de insumos e energia na operação.

Os valores relacionados a custos foram obtidos a partir de consultas a fornecedores no mercado de varejo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Concentrado de Pirita

A composição do concentrado de pirita em termos de análise imediata e formas de enxofre é apresentada na Tabela 9. O material apresenta 66,4% de cinzas, 8,5% de carbono fixo e 25,1% de matéria volátil.

Observa-se que o teor de enxofre total é de 39,9%, sendo que 39,1% são de enxofre pirítico e 0,8% enxofre sulfático. Assim, o teor de pirita (FeS_2) calculado para esta amostra é de 73,2%, sendo este o composto cristalino majoritário. Cabe salientar que o concentrado possui aproximadamente 34,1% de ferro pirítico, com potencial de gerar, com base na estequiometria, aproximadamente 1,8 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterita) ou 1,0 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (szomolkonita) por 1,0 kg do concentrado de pirita.

Tabela 9. Análise imediata e formas de enxofre da amostra de concentrado de pirita.

Parâmetro	Teor
Carbono Fixo (%)	8,5
Matéria volátil (%)	25,1
Enxofre pirítico (%)	39,1
Enxofre sulfático (%)	0,8
Enxofre orgânico (%)	N.D.
Teor Pirita (%)	73,2

A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X. A difração de raios X (Figura 16) demonstrou a presença predominante das seguintes fases cristalinas:

- pirita (FeS_2) – composto predominante;
- quartzo (SiO_2);
- calcita (CaCO_3).

Rejeito Cambui

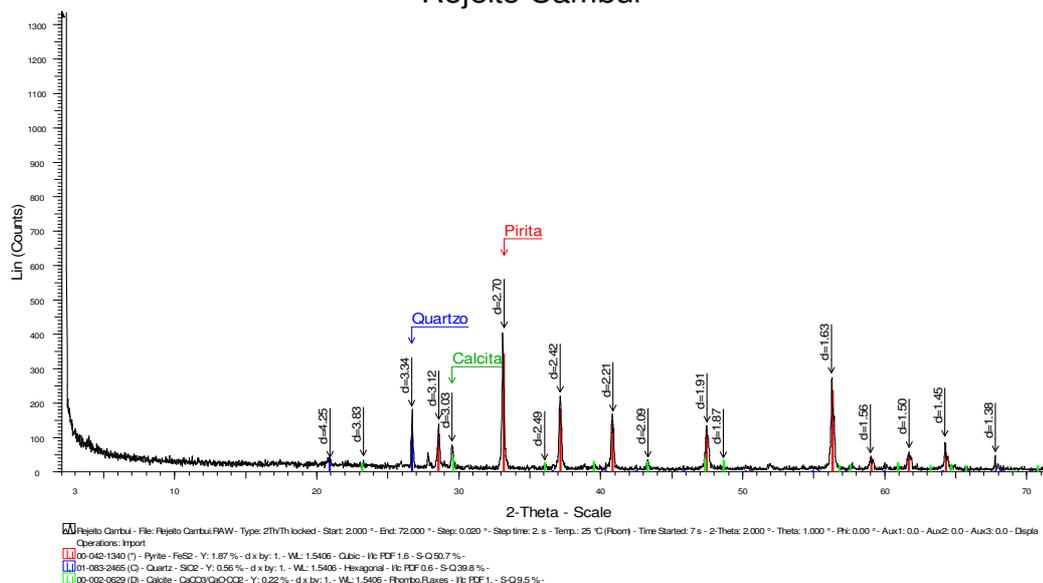


Figura 16. Difração de raios X da amostra de concentrado de pirita.

Realizou-se também uma análise elementar semi-quantitativa por fluorescência de raios X. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 10. Pode-se verificar que há um predomínio do Fe e do S, confirmando a presença majoritária da pirita. Os elementos Si e Ca, dos minerais quartzo e calcita, também foram detectados em concentrações substanciais. Em concentrações menores aparecem o Al, As, Zn, K, P, Mn e La.

Tabela 10: Fluorescência de raios X da amostra de concentrado de pirita.

Elemento	Concentração (%)
Fe	43
S	37,6
Si	8,1
Ca	7,3
Al	1,3
As	0,6
Zn	0,6
K	0,4
P	0,4
Mn	0,3
La	0,1

Os resultados da análise elementar quantitativa estão apresentados na Tabela 11. Os resultados comprovam o predomínio do Fe e S como os elementos majoritários. Observam-se também quantidades significativas de Ca e Si, o que confirma a presença de calcita e quartzo encontrados na análise mineralógica por DRX.

Tabela 11. Análise elementar da amostra de concentrado de pirita.

Elemento	Concentração (%)
C	6,75
H	0,21
N	0,11
S	39,95
Al	0,68
As	0,43
Ba	0,03
Ca	1,94
Cd	0,002
Co	0,002
Cr	0,001
Cu	0,002
Fe	31,8
Hg	traços
K	0,17
Mg	0,04
Mn	0,13
Na	0,13
Ni	0,004
O e EM	7,94
P	0,02
Pb	0,07
Se	ND
Si	9,18
Sn	<3,7
Zn	0,40

ND – não detectado

EM – elementos minoritários

A Figura 17 mostra a imagem do concentrado de pirita. O material é composto por grânulos de pirita intercalados com carbonatos e silicatos.



Figura 17. Imagem da amostra do concentrado piritoso.

Para o processo de lixiviação em planta piloto optou-se em utilizar o concentrado de pirita “in natura”, ou seja, o material não foi britado. Para a classificação granulométrica do material foram utilizadas peneiras e um “agitador mecânico de peneiras”. O rejeito foi peneirado e dividido nas seguintes peneiras: 50,8 mm, 19,0 mm e 2,0 mm.

A Tabela 12 apresenta o resultado da análise granulométrica ou seja, a classificação granulométrica da amostra do concentrado de pirita após as etapas de segregação manual e peneiramento. O material é grosseiro, com 30,1% da massa na fração entre 50,8 e 19,0 mm e 69,3 % entre 19,0 e 2,0 mm. Apenas 0,6% do material possui granulometria inferior a 2,0 mm.

Tabela 12: Classificação granulométrica do concentrado de pirita.

Faixa Granulométrica (mm)	Massa Retida (%)
> 50,8	0,0
50,8 - 19,0	30,1
19,0 - 2,0	69,3
<2,0	0,6
Massa Total	100

Com base nos resultados obtidos na caracterização do concentrado, verifica-se que o material possui uma fração significativa de pirita, sendo

apropriado para os estudos de oxidação da pirita em meio aquoso em planta piloto.

4.2. Operação da Unidade Piloto para Produção de Sulfato Ferroso

Conforme descrito no capítulo de anterior, a operação da unidade piloto foi efetuada envolvendo as seguintes etapas: lixiviação do resíduo piritoso, redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , precipitação e recristalização do sulfato ferroso. Estas operações foram efetuadas em dois lotes de produção em seqüência a partir do mesmo concentrado de pirita. Os resultados obtidos em cada lote de produção estão detalhados a seguir.

4.2.1. Lote 1

O lote 1 foi realizado com o material ainda virgem. O período de execução foi dos meses de novembro/2012 a fevereiro/2013.

4.2.1.1. Lixiviação do Resíduo Piritoso – Etapa (a)

O objetivo principal desta etapa foi oxidar a pirita e obter uma lixívia rica em ferro. A lixiviação do resíduo piritoso foi realizada sob condições aeróbias por um período de 12 semanas. Para que o processo de lixiviação aconteça, é fundamental a presença de oxigênio (reação 1). Ainda, em meio aeróbio, as bactérias acidofílicas atuam, acelerando o processo de oxidação da pirita. Uma vez atingida a concentração desejada de ferro, a lixívia configura a matéria prima que será utilizada para a produção do sulfato ferroso.

A Tabela 13 mostra as condições operacionais monitoradas a cada semana, em termos das variações do pH, Eh, ferro extraído nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} , volume e temperatura durante o processo de lixiviação.

O lixiviado apresentou valores baixos de pH, variando de 2,3 a 1,9 do início ao fim, respectivamente. Isso indica a formação de H_2SO_4 durante o

processo de oxidação da pirita. O Eh do meio variou de 674 a 773 mV. Estas condições são propícias para a oxidação da pirita (Peixoto et al, 2010), o que resultou em um acréscimo significativo na concentração de ferro no meio aquoso. Pode-se observar que, a partir da oitava semana a concentração de ferro total aproximou-se de 50 g/L e que as proporções de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado foram de aproximadamente 50% para cada forma iônica. Observa-se também que o lixiviado evaporou com o passar das semanas e o seu volume diminuiu.

Tabela 13. Valores de pH, Eh, ferro, volume e temperatura em função do tempo no processo de lixiviação – LOTE 1.

	SEMANAS									
	0	1,6	2,6	3,6	4,6	6,1	7,1	8,3	9,7	12
pH	6,6	2,3	2,3	2,3	2,1	2,1	2	1,9	1,9	1,9
Eh (mV)	–	670,5	675,3	679,2	754,7	737,4	788,0	771,4	773,1	775,8
Fe^{Total} (g/L)	–	2,3	4,4	8,6	20,1	34,6	39,4	49,1	50,0	50,2
Fe²⁺ (g/L)	–	0,7	2,5	5,7	14,6	28,5	26,8	24,0	26,0	30,0
Fe³⁺ (g/L)	–	1,6	1,9	2,9	5,5	6,1	12,6	25,1	24,0	20,2
Volume (L)	400	400	300	200	100	65	60	50	50	50
T (°C)	27	30	26	29	34	33	25	23	22	21

As concentrações das espécies iônicas de ferro estão relacionadas ao pH, potencial de oxirredução (Eh) e atividade bacteriana. Por esta razão os valores de Eh, medidos durante o processo de lixiviação, podem ser usados para definir se as condições experimentais são favoráveis à oxidação da pirita. Verifica-se que ao final do processo, o equilíbrio se estabelece em pH 1,9 e Eh em aproximadamente 770 mV. Nesta condição, há o equilíbrio do sistema e uma concentração quase equivalente de Fe^{3+} e Fe^{2+} no sistema. Estes dados estão em pleno acordo com o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Fe-H₂O (Figura 5).

Nota-se também na Tabela 13, uma elevação significativa no valor de Eh a partir da quarta semana de lixiviação. Neste mesmo período ocorre o aumento da concentração de ferro. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da atividade das bactérias acidofílicas, apesar de não quantificadas nesta

etapa do trabalho. As bactérias são responsáveis pelo aumento da taxa de conversão do Fe^{2+} para Fe^{3+} (reação 2), aumentando a disponibilidade de Fe^{3+} para a oxidação da pirita pelo mecanismo indireto (reação 4).

A Figura 18 mostra a massa de ferro extraído (nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) dos 300 kg do concentrado de pirita, durante a etapa de lixiviação no período de 12 semanas. Um total de 2510 g de ferro foi lixiviado. Observa-se um aumento gradual da extração de ferro total com o passar do tempo, sendo que a partir da oitava semana, esta concentração tendeu a ser constante. Até a sexta semana, o ferro na forma Fe^{2+} predominou. Da sexta a oitava semana, o Fe^{2+} foi convertido gradualmente para a forma Fe^{3+} , o que pode ser explicado por uma intensificação na atividade bacteriana, que ao atingir uma concentração maior.

Contudo, o processo de oxidação da pirita parece alcançar um limite, quando tende a se estabilizar. Neste lote, a estabilização ocorreu a partir da 8ª semana, quando a concentração de ferro no atingiu cerca de 50 g/L. A alta concentração de sais no sistema pode ter inibido a atividade microbiana. O sistema se estabilizou nas condições de pressão, temperatura, pH e Eh do meio e a concentração de ferro total lixiviado se manteve constante.

Assim, produziu-se na etapa (a), em meio aeróbio, 50 litros de um extrato rico em sulfato de ferro, com concentração de 50,2 g/L de ferro total, sendo que o equilíbrio se estabeleceu na décima semana com 60% na forma de Fe^{2+} e 40% na forma de Fe^{3+} (Figura 19).

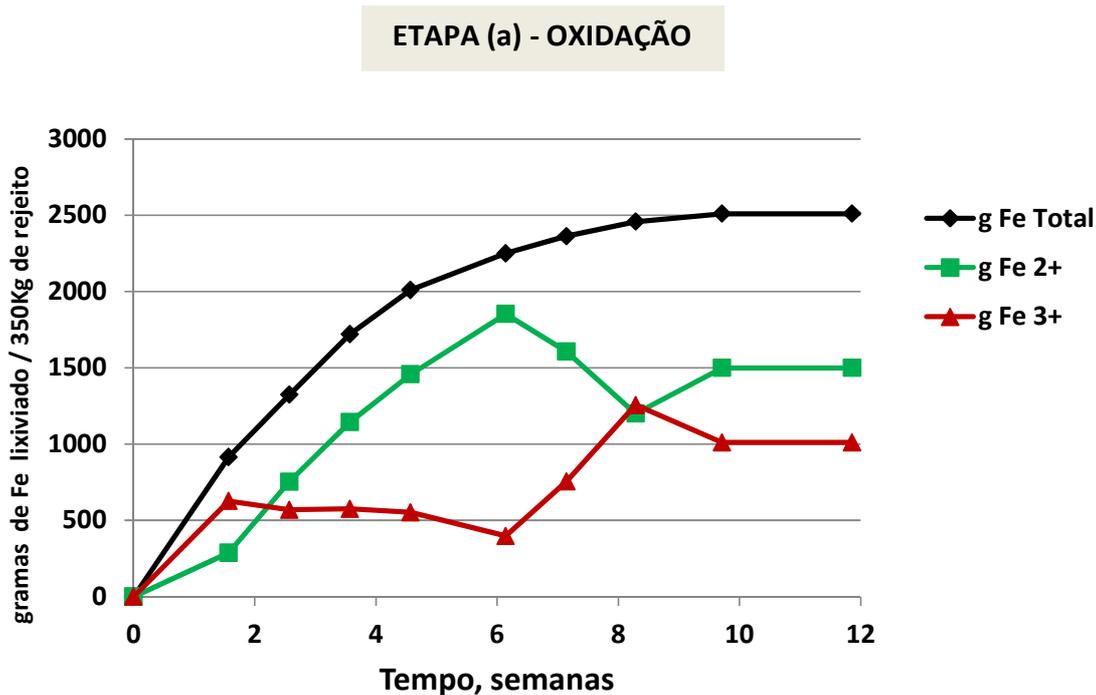


Figura 18: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de lixiviação – LOTE 1.

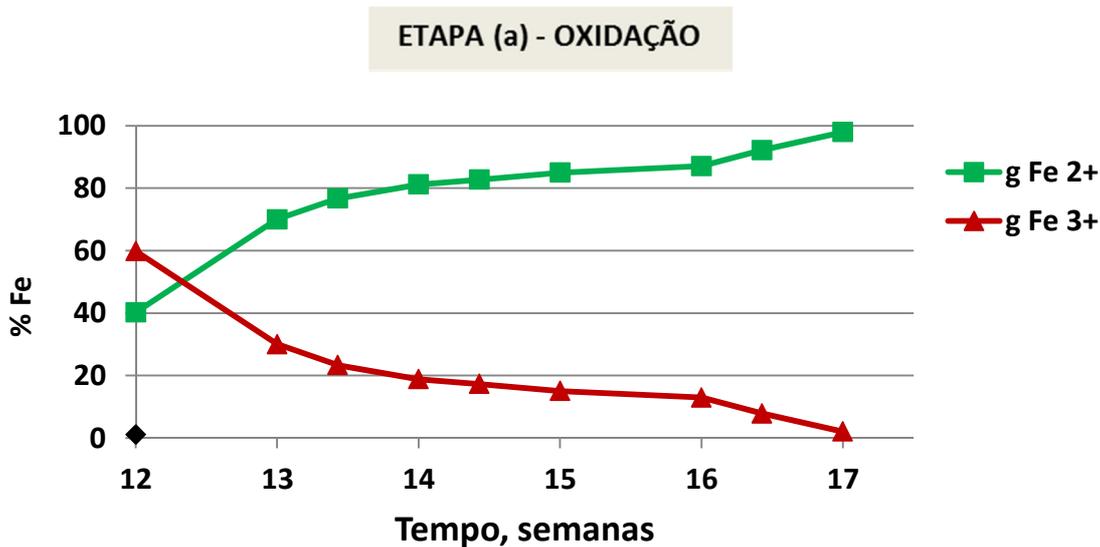


Figura 19: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado na planta piloto em função do tempo - LOTE 1.

A Figura 20 mostra o aspecto visual do lixiviado férrico/ferroso ao final das 12 semanas de lixiviação (etapa (a)).



Figura 20. Lixiviado férrico/ferroso gerado durante o processo de lixiviação – LOTE 1.

A Tabela 14 apresenta as concentrações dos diferentes elementos metálicos presentes no lixiviado ao final das 12 semanas. Verifica-se que a concentração de ferro na lixívia é superior a dos outros elementos, atendendo a expectativa esperada de produção de uma solução rica em ferro e sulfato nesta etapa. Os demais elementos metálicos são provenientes da matéria mineral que está associada ao concentrado piritoso e foram dissolvidos em função da acidez do meio. Em ordem decrescente de concentração, os principais contaminantes são: Zn, Al, Mg, Ca, As e Si.

Tabela 14. Análise elementar do lixiviado férrico/ferroso obtido na etapa de lixiviação do LOTE 1.

Parâmetros	ETAPA (a)- LOTE 1 Lixiviado Férrico / Ferroso (mg L⁻¹)
Al	1249,8
As	586,7
Ba	ND
Ca	641,1
Cd	20,0
Cl	ND
Co	89,6
Cr	7,9
Cu	2,4
F	ND
Fe	56200,0
Hg	0,001
K	0,4
Mg	700,8
Mn	1025,8
Na	1,1
Ni	80,6
P	64,6
Pb	3,5
Se	ND
Si	102,9
Sn	ND
Zn	4100,6

ND – não detectado

4.2.1.2. Redução do Fe³⁺ para Fe²⁺ na Água de Lixiviação – Etapa (b)

O objetivo principal desta etapa foi reduzir o íon férrico do lixiviado a íon ferroso e assim produzir uma solução de sulfato ferroso. O extrato lixiviado foi bombeado e mantido no tanque de lixiviação contendo o concentrado piritoso, com a tampa fechada. Também foram colocados sacos de areia na parte superior do resíduo para isolar ainda mais o contato do lixiviado com o oxigênio do ar. O fluxo de recirculação foi interrompido e manteve-se o lixiviado no ambiente poroso do concentrado de pirita em condições anaeróbicas por três semanas. Após esse período, 99% do ferro presente foi convertido a forma

Fe^{2+} (Figura 22), chegando a meta idealizada de uma solução próxima a 100% de sulfato ferroso. Ao todo, considerando as 12 semanas prévias de lixiviação e as 3 semanas de redução, o processo integralizou 15 semanas.

A Tabela 15 mostra as condições operacionais que foram monitoradas a cada semana, em termos de variações do pH, Eh, ferro extraído nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} , volume e temperatura durante o processo de redução. O lixiviado reduzido apresentou valores de pH baixos. Contudo, houve um pequeno aumento no pH, subindo de 1,9 para 3,0. Este aumento, pode ter ocorrido devido a diminuição da geração de acidez, propiciando que o consumo de carbonatos elevasse levemente o pH. O Eh do meio diminuiu substancialmente, variando de 667,8 a 595,8mV, indicando que o meio deixou de ser oxidante, propiciando reações de redução.

A cada semana as proporções de Fe^{2+} no lixiviado aumentaram. O ambiente não era favorável para a atividade metabólica dos microrganismos e os valores de Eh, em termos termodinâmicos são favoráveis ao Fe^{2+} . Observa-se, na Figura 5 (Diagrama Eh-pH) que os resultados obtidos para Eh e pH na etapa (b) encontram-se no campo de estabilidade do íon ferroso, onde o Fe^{2+} é predominante.

Tabela 15: Valores de pH, Eh, ferro, volume e temperatura em função do tempo na etapa de redução – LOTE 1.

	SEMANAS			
	12	13	14	15
pH	1,9	2,1	2,5	3,0
Eh (mV)	667,8	626,4	601,1	595,7
Fe^{Total} (g/L)	50,2	54,2	60,0	63,1
Fe²⁺ (g/L)	30,0	37,7	49,0	60,6
Fe³⁺ (g/L)	20,2	16,5	11,0	2,5
Volume (L)	50	50	50	50
T (°C)	21	23	22	24

A Figura 21 mostra a massa de ferro (nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) durante o processo de redução do lixiviado. Nesta etapa, como o sistema

manteve-se lacrado, não houve redução de volume. Contudo, a concentração de ferro total aumentou. A extração de ferro passou de 2500 g para 3155 g para os 300 kg de concentrado de pirita no reator. Ainda, observou-se um aumento gradual do íon Fe^{2+} com o passar do tempo, durante as quatro semanas de redução (Figura 22), chegando ao final com resultados próximos a 100% de Fe^{2+} . Assim, produziu-se, na etapa (b), em meio anaeróbico, 50 L de sulfato ferroso com concentração de 60,6 g/L de Fe^{2+} .

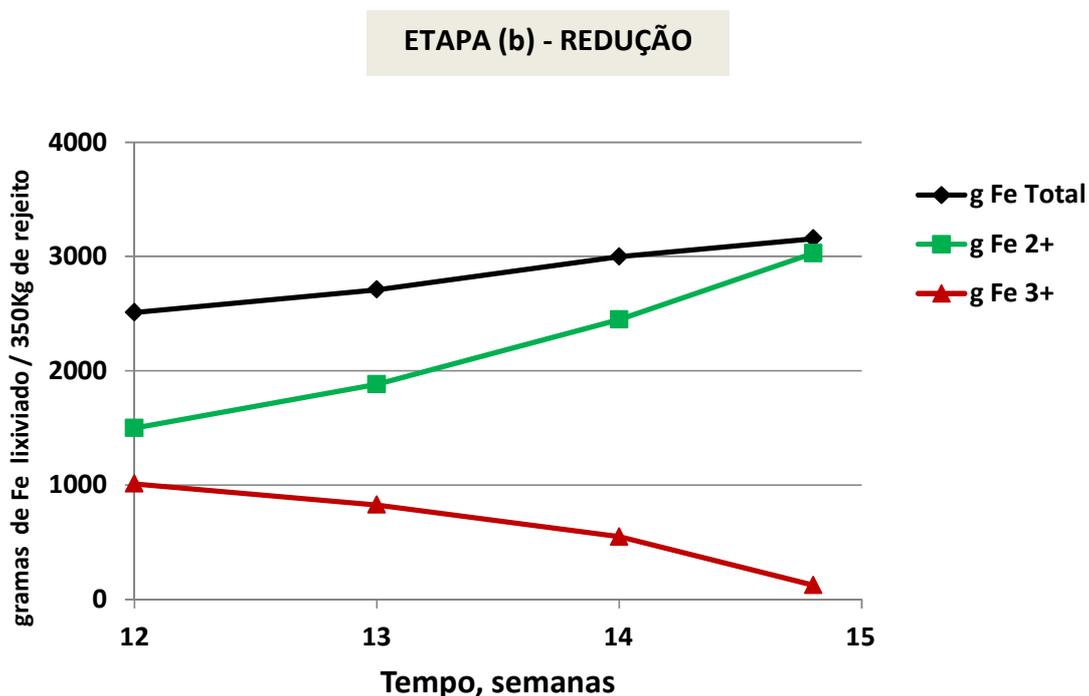


Figura 21: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} e Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de redução – LOTE 1.

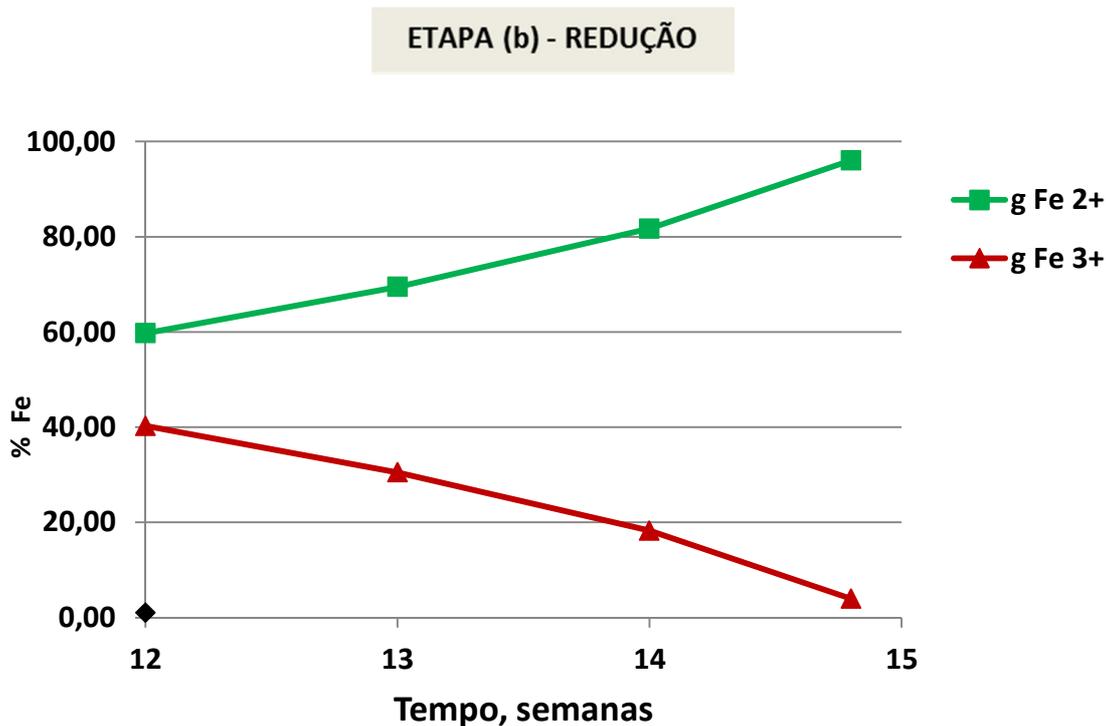


Figura 22: Percentual de Fe²⁺ e Fe³⁺ no lixiviado reduzido na planta piloto em função do tempo - LOTE 1.

A Figura 23 mostra o aspecto visual do sulfato ferroso ao final da terceira semana de redução anaeróbica (etapa (b)), ou seja, décima quinta semana de operação da planta piloto.



Figura 23. Lixiviado ferroso após o processo de redução – LOTE 1 (abaixo) e comparação do aspecto dos lixiviados ao final da etapa de redução com a etapa de oxidação (acima).

4.2.1.3. Precipitação (Etapa (c)), Recristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso

Com a finalidade de precipitar o sulfato ferroso em solução e transformá-lo na forma sólida, ou seja, um precipitado cristalino, optou-se por utilizar etanol como agente precipitante, pois o sulfato ferroso é insolúvel em etanol.

Foram realizados testes em bancada de laboratório para definir quais as quantidades e o tipo de etanol ideal para a precipitação. Utilizaram-se três tipos de etanol: (a) etanol anidro padrão analítico 99,5%; (b) etanol hidratado 46%; e (c) etanol comercializado em posto de gasolina 94%. As quantidades de sulfato ferroso / etanol testadas foram: (a) 1:0,5; (b) 1:1; (c) 1:1,5; e (d) 1:2.

Os resultados obtidos com o etanol anidro p.a. 99,5%, na proporção 1:1, foram os mais satisfatórios. Com a adição deste reagente, formou-se um precipitado cristalino de cor verde clara, na forma de pequenos grãos (aproximadamente de até 1 mm) de formato regular e superfície lisa, que sedimentaram rapidamente e proporcionaram uma fácil filtração. O etanol hidratado 46% não foi eficiente, pois formou muitos precipitados colóides de cor ferrugem, pois a água contida nele oxidou o ferro da solução de sulfato ferroso. O etanol 94% também formou uma quantidade menor de precipitados coloidais de cor amarelada, mas que contaminavam parte do sulfato ferroso precipitado na forma cristalina.

Observou-se, também, que a agitação do meio ajudava na efetividade do processo de precipitação. Após realizados os testes preliminares, as condições idealizadas para a realização da etapa de cristalização do sulfato ferroso foram: adição de etanol na solução de sulfato ferroso (nesta ordem) na proporção de 1:1 sob agitação manual a temperatura ambiente.

O processo de precipitação (etapa c) mostrou-se rápido e eficiente. O precipitado de sulfato ferroso heptahidratado foi filtrado e seco a temperatura ambiente. As Figuras 24 e 25 mostram o aspecto do sulfato ferroso obtido nesta etapa.



Figura 24: Processo de filtração do sulfato ferroso precipitado em etanol.



Figura 25: Sulfato ferroso após secagem em temperatura ambiente – LOTE 1.

Com a finalidade de caracterizar e identificar o grau de hidratação do sulfato ferroso precipitado realizou-se uma análise de difração de raios X (DRX). A Figura 26 apresenta o difratograma (DRX) do sulfato ferroso precipitado. Observa-se que o composto cristalino obtido foi a melanterita - sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

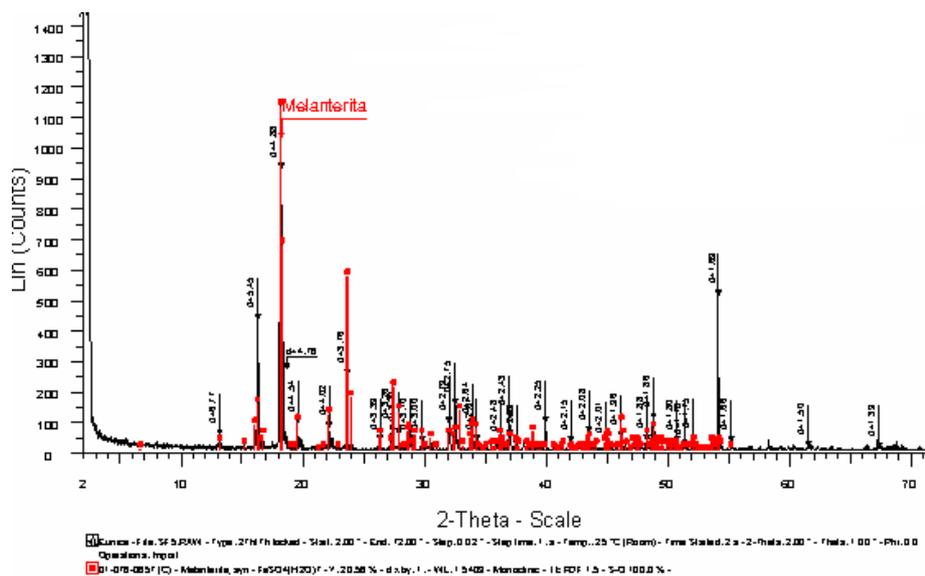


Figura 26: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso precipitado – LOTE 1.

Observou-se também que a solução alcoólica resultante de uma etapa de precipitação pode ser reutilizada pelo menos mais uma vez para a precipitação. Ou seja, para precipitar o total de 50 litros de solução de sulfato ferroso (lote 1) na proporção de 1:1, utilizou-se 25 litros de etanol para precipitar os primeiros 25 litros de solução ferrosa e os outros 25 litros restantes, foram precipitados com o mesmo etanol que sobrou da primeira etapa.

A Figura 27 apresenta o aspecto do etanol após a primeira etapa de precipitação (etanol residual) e o aspecto do etanol após o reuso (etanol residual reutilizado). Pode-se observar que o etanol reutilizado ficou com aspecto mais amarelado, possivelmente devido presença de Fe³⁺ e outras substâncias que ficaram solúveis e preteridas durante a etapa de precipitação. O etanol, após seu uso, foi armazenado e destinado para a central de resíduos químicos do Instituto de Química da UFRGS. Parte foi submetido a estudos de reciclagem e purificação por destilação, assunto que será abordado posteriormente.



Figura 27: Aspecto do etanol residual e do etanol residual reutilizado após as etapas de precipitação do sulfato ferroso produzido no LOTE 1.

Com o objetivo de melhorar a qualidade do sulfato ferroso produzido, optou-se em purificá-lo através da recristalização, método muito utilizado para extrair impurezas de compostos.

Sendo o sulfato ferroso heptahidratado solúvel em água (32,0 g/100 mL de água a 29,5°C), este essencialmente foi dissolvido em água a temperatura ambiente de 22°C, até total aparente dissolução do soluto. Após 24 horas em repouso, os cristais de sulfato ferroso forma formados, os quais foram lavados com 10 mL de etanol e secos a temperatura ambiente. A Figura 28 mostra o aspecto do sulfato ferroso recristalizado.



Figura 28. Sulfato ferroso heptahidratado recristalizado – LOTE 1.

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise elementar realizada para o sulfato ferroso precipitado e para o sulfato ferroso recristalizado. As concentrações dos elementos metálicos presentes no sulfato ferroso recristalizado e recristalizado diminuíram significativamente se comparadas com as concentrações encontradas no lixiviado férrico/ferroso (Tabela 14), o que certifica como vantajosa e seletiva a etapa de precipitação com etanol.

Pode-se observar também que a concentração de ferro no sulfato ferroso heptahidratado precipitado foi medida em 20,2%, praticamente idêntica a estequiométrica, que é de 20,1%. A concentração de ferro na análise do sulfato ferroso recristalizado excede a estequiométrica. Isso pode ser explicado pela presença de formas menos hidratadas de sulfato ferroso na superfície dos cristais (Kotz, et al., 2005).

Algumas impurezas foram detectadas, mas não ultrapassando a 2,00% (precisamente 1,77%) no sulfato ferroso precipitado e inferior a 1,00% (precisamente 0,95%) no sulfato ferroso recristalizado. Os elementos com maior dificuldade para eliminação foram o Zn, Mn, Mg e Ca. Pode-se afirmar que, após o processo de recristalização, obteve-se sulfato ferroso heptahidratado com pureza de 99,0%.

Tabela 16. Análise elementar do sulfato ferroso cristalizado e recristalizado do LOTE 1.

Parâmetros	SF Cristalizado (%)	SF Recristalizado (%)
Al	0,004	0,0003
As	ND	ND
Ba	ND	ND
Ca	0,19	0,03
Cd	0,001	0,001
Cl	ND	ND
Co	0,01	0,001
Cr	ND	ND
Cu	ND	ND
F	ND	ND
Fe	20,2	23,3
Hg	0,0000003	ND
K	ND	ND
Mg	0,24	0,13
Mn	0,26	0,12
Na	0,001	0,001
Ni	0,02	0,01
P	0,01	0,01
Pb	0,001	ND
Se	ND	ND
Si	ND	ND
Sn	ND	ND
Zn	1,03	0,67

ND – não detectado
SF – sulfato ferroso

4.2.2. Lote 2

O lote 2 foi realizado com o mesmo concentrado de pirita empregado no lote 1, agora parcialmente oxidado. O período de execução foi dos meses de abril/2012 a agosto/2013.

4.2.2.1. Lixiviação do Resíduo Piritoso – Etapa (a)

Nesta etapa, assim como no lote 1, a lixiviação do resíduo piritoso foi realizada sob condições aeróbias por um período de 12 semanas, para obtenção de uma lixívia rica em ferro.

A Tabela 17 apresenta as condições operacionais e os resultados do monitoramento semanal em termos de pH, Eh, ferro extraído (nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total}), volume e temperatura durante o processo de lixiviação. Neste segundo lote mediu-se também a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* suspensas.

Os valores de pH variaram de 2,5 a 1,4 e os valores de Eh se mantiveram entre 595,6 e 684,6mV. A concentração de ferro total aumentou gradualmente. A concentração na primeira semana foi de 5,6 g/L e na décima segunda semana chegou a 69,5 g/L. As concentrações de oxigênio dissolvido oscilaram ao longo das 12 semanas de lixiviação, mas todos os valores encontrados foram menores que o valor inicial da água bruta de lixiviação no ponto zero. Na última semana, a concentração de oxigênio no lixiviado reduziu bruscamente, atingindo a menor concentração encontrada durante as 12 semanas, 0,7 mg/L. Mesmo em clima mais frio, o lixiviado evaporou com o passar das semanas e o seu volume diminuiu.

Tabela 17: Variações do pH, Eh, ferro, volume, oxigênio dissolvido, temperatura e concentração de bactérias no processo de lixiviação – LOTE 2.

	SEMANAS												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	6,9	2,5	1,7	2,2	2,1	1,4	2,1	1,7	1,4	2,0	1,7	1,7	1,6
Eh (mV)	–	595,6	684,6	642,1	661,4	655,5	662,88	663,7	668,8	664,0	662,0	613,3	657,7
Fe^{Total}(g/L)	–	5,6	8,9	12,6	18,1	23,2	30,4	38,5	46,1	50,3	54,2	64,2	69,5
Fe²⁺(g/L)	–	3,4	5,3	6,1	10,6	6,7	10,6	10,6	12,0	11,2	18,7	22,3	27,9
Fe³⁺(g/L)	–	2,2	3,6	6,4	7,5	16,5	19,8	27,9	34,1	39,1	35,5	41,9	41,6

Volume (L)	300	232,7	203,4	192,2	159,2	133,7	121,7	104,5	90,3	87,3	87,3	76,0	68,0
OD (mg/L)	7,3	3,9	2,8	2,3	1,8	2,3	4,3	4,5	1,9	2,2	4,8	5,4	0,7
T (°C)	15	17	17	22	13	20	16,6	14	11	15	15	16	14
Conc. bAf (NMP/100 mL)	-	-	-	-	-	-	2,3x10 ⁸	-	-	-	-	2,3x10 ⁵	-

Conc. bAf – concentração de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*

NMP – número mais provável

A Figura 29, mostra a massa de ferro extraído (nas formas Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe^{Total}) durante a etapa de lixiviação. Ao final das 12 semanas um total de 4864 gramas de ferro foi lixiviado, quantidade superior ao do lote1 nesta mesma etapa. A Figura 30 mostra que ao final da etapa (a) as proporções de Fe²⁺ e Fe³⁺ no lixiviado foram de aproximadamente 40% e 60%, respectivamente.

Os experimentos na planta piloto para o segundo lote foram executados após o encerramento dos experimentos do primeiro lote. Verificou-se que o material ficou com aspecto mais quebradiço, resultando numa melhor percolação da solução lixiviante pelo leito mineral e facilitando também a entrada de ar, proporcionando um ambiente ideal para que a oxidação da pirita ocorresse com maior eficiência. Segundo Brandl (2001), as bactérias acidofílicas preferem se concentrar em áreas de superfícies irregulares. A maior atividade bacteriana também pode ter favorecido o processo de lixiviação no lote 2, ocasionando um aumento da extração de ferro e uma maior proporção Fe³⁺/Fe²⁺.

Verificou-se na sexta semana, uma contagem de 2,3x10⁸ bactérias suspensas por 100 mL e na décima primeira semana contagem de 2,3x10⁵ bactérias suspensas por 100 mL, confirmando a ação das bactérias na oxidação da pirita na etapa (a). Possivelmente a concentração de bactérias reduziu um pouco na décima primeira semana em função das condições do sistema e da elevada concentração de sais, fazendo com que a atividade dos microrganismos diminuísse. A presença de altas concentrações de sais em uma solução, com conseqüente aumento da pressão osmótica pode causar morte bacteriana (Sobral et al, 2011).

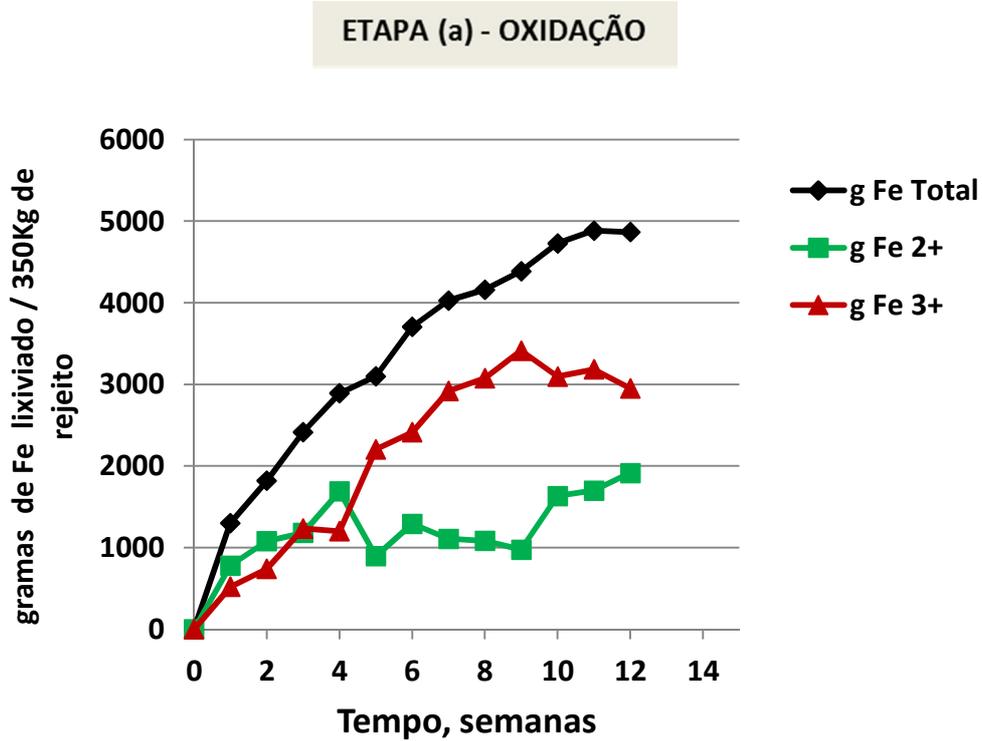


Figura 29: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de lixiviação- LOTE 2.

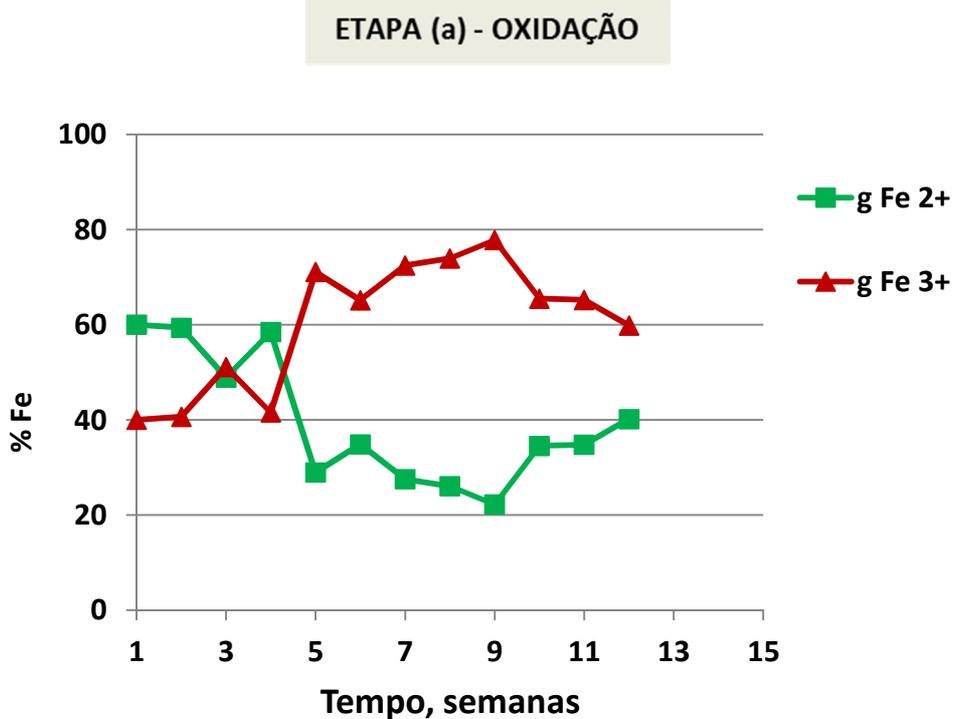


Figura 30: Percentual de Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado na planta piloto em função do tempo - LOTE 2.

A Figura 31 mostra o aspecto visual do lixiviado férrico/ferroso ao final das 12 semanas de lixiviação no segundo lote de produção do sulfato ferroso (etapa (a)).

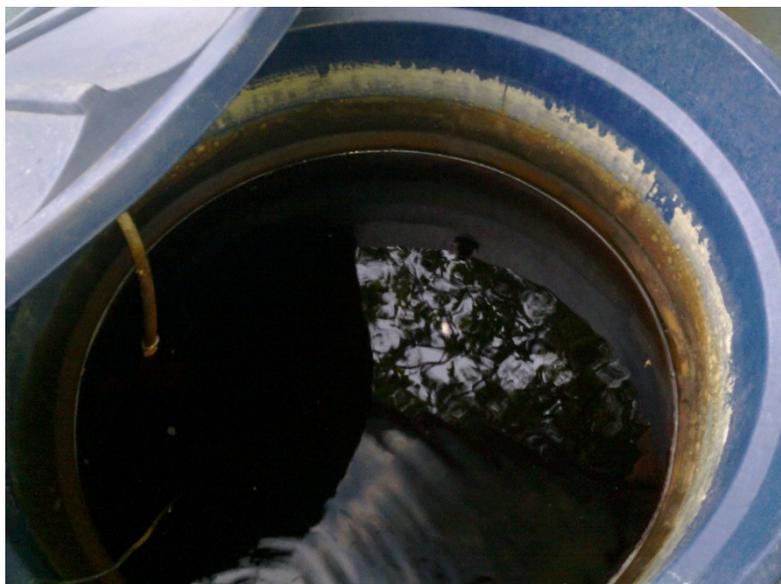


Figura 31. Lixiviado férrico/ferroso gerado durante o processo de lixiviação – etapa (a) do LOTE 2.

A Tabela 18 apresenta as concentrações dos diferentes elementos metálicos presentes no lixiviado ao final das 12 semanas na etapa (a). Observa-se que, da mesma forma que no lote 1, a concentração de ferro na lixívia é superior a dos outros elementos, atendendo a expectativa esperada de produção de uma lixívia rica em ferro na etapa de lixiviação. Em relação aos demais metais, observa-se que estes são provenientes da matéria mineral que está associada ao concentrado piritoso e que foram dissolvidos em função da acidez do meio. Os principais contaminantes, em ordem decrescente foram: Zn, As, Mn, Ca, Mg e Si.

Verificou-se, tanto no lote 1 como no 2, altas concentrações de Zn e As. Esse fato já foi constatado por Flues et al (2008), que afirma que concentração dos elementos químicos Zn e As no carvão de Figueira são maiores do que dos demais carvões brasileiros.

Tabela 18. Análise elementar do lixiviado férrico/ferroso obtido na etapa de lixiviação do LOTE 2.

Parâmetros	ETAPA (a)- LOTE 2 Lixiviado Férrico / Ferroso (mg L⁻¹)
Al	1019,0
As	2308,0
Ba	2,1
Ca	584,5
Cd	55,6
Cl	ND
Co	46,5
Cr	19,19
Cu	31,6
F	ND
Fe	71367,0
Hg	0,01
K	ND
Mg	360,1
Mn	811,97
Na	3,9
Ni	46,3
P	71,6
Pb	5,5
Se	ND
Si	109,6
Sn	ND
Zn	8787,0

ND – não detectado

4.2.2.2. Redução do Lixiviado e Produção de Sulfato Ferroso

Para o lote 2, a etapa (b) foi conduzida da mesma forma que a etapa de redução do lote 1, variando somente o tempo. O extrato lixiviado foi mantido no tanque de lixiviação contendo o concentrado piritoso, com a tampa fechada e lacrado com sacos de areia para anular a entrada de ar, por cinco semanas. Após esse período, 98% do ferro presente no lixiviado estava na forma Fe²⁺ (Figura 33), produzindo assim uma solução de sulfato ferroso.

A Tabela 19 mostra as condições operacionais que foram monitoradas a cada semana, em termos de variações do pH, Eh, ferro extraído nas formas

Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} , volume, oxigênio dissolvido e temperatura durante o processo de redução.

O lixiviado reduzido apresentou valores de pH baixos, com uma leve tendência de crescimento, conforme observado no lote 1. O Eh do meio diminuiu nesta etapa, passando de 657,7mV na primeira semana para 566,7 mV ao final da nona semana. O meio deixou de ser oxidante, propiciando as reações de redução no lixiviado.

Observa-se na Figura 33 que, a cada semana, as proporções de Fe^{2+} : Fe^{3+} no lixiviado aumentaram, comprovando que o ambiente anaeróbio estabelecido para o sistema na etapa (b) foi efetivo. Houve uma interrupção na atuação das bactérias, cuja função é de oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} . Através dos ensaios realizados a presença de bactérias na etapa de redução não foi detectada, confirmando que as condições anaeróbias dadas ao sistema de operação da planta piloto na etapa (b) anularam a atividade bacteriana. O ambiente redutor diminuiu substancialmente a relação Fe^{3+} : Fe^{2+} , o que refletiu diretamente no potencial de oxirredução, resultando na redução dos seus valores a cada semana de redução.

Tabela 19: Valores de pH, Eh, ferro, volume, oxigênio dissolvido, temperatura e concentração de bactérias em função do tempo na etapa de redução – LOTE 2.

	SEMANAS								
	12,0	13,0	13,4	14,0	14,4	15,0	16,0	16,4	17,0
pH	1,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,6	1,7	1,7
Eh (mV)	657,7	634,1	626,1	600,4	605,0	601,7	592,7	571	566,7
Fe^{Total} (g/L)	69,5	72,6	74,3	74,3	74,3	74,3	77,6	81,8	82,3
Fe²⁺ (g/L)	27,9	50,8	57,0	60,3	61,4	63,1	67,6	75,4	80,6
Fe³⁺ (g/L)	41,6	21,8	17,3	14,0	12,8	11,2	10,1	6,4	1,7
Volume (L)	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0
OD (mg/L)	0,7	0,9	0,7	0,9	1,1	1,9	1,8	2,1	2,2
T (°C)	14	12	12	13	15	14	14	15	14
Conc. bAf (NMP/100 mL)	-	-	-	-	-	< 1,8	-	-	-

Conc. bAf – concentração de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*

NMP – número mais provável

A Figura 32 mostra a massa de ferro (nas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{total}) durante o processo de redução do lixiviado para a obtenção do sulfato ferroso. Da mesma forma que ocorreu no lote 1, como o sistema manteve-se lacrado, não houve redução de volume. Mesmo assim, a concentração de ferro total aumentou. A extração de ferro passou de 4726 g para 5596 g por 300 kg de concentrado de pirita no reator. Ainda, observou-se um aumento gradual com o passar do tempo do íon Fe^{2+} durante as cinco semanas de redução (Figura 33), chegando ao final com resultados próximos a 100 % de Fe^{2+} . Assim, produziu-se, na etapa (b), em meio anaeróbico, 68 L de sulfato ferroso com concentração de 80,6 g/L de Fe^{2+} .

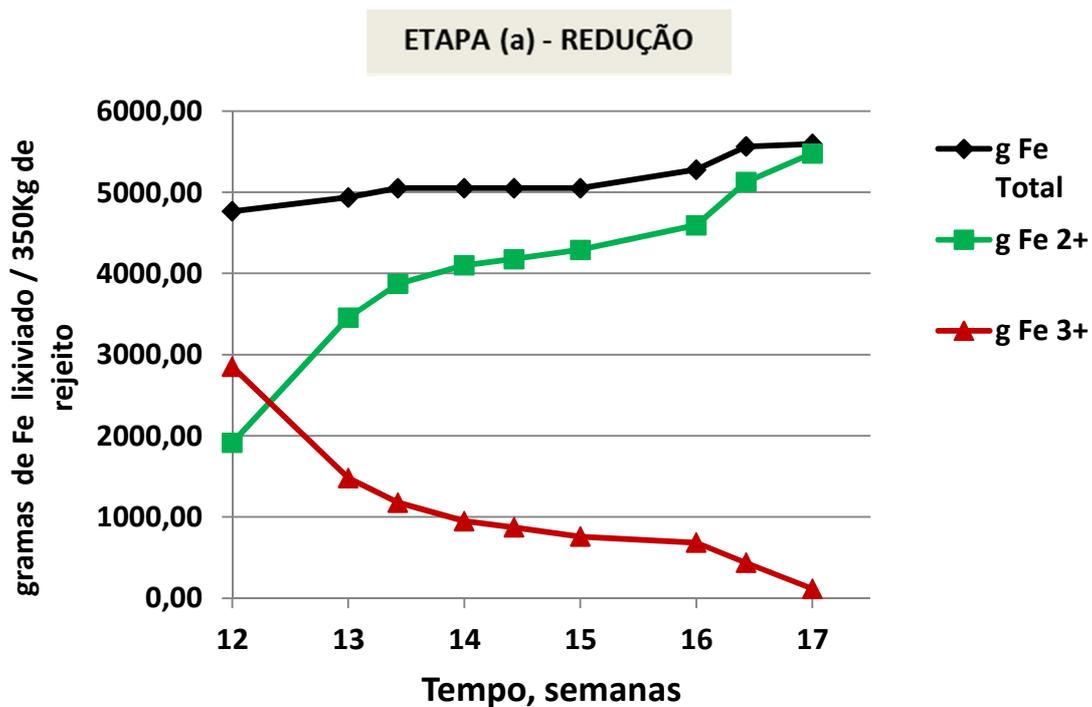


Figura 32: Massa de ferro lixiviado (Fe^{2+} e Fe^{3+} e Fe^{total}) na planta piloto em função do tempo na etapa de redução – LOTE 2.

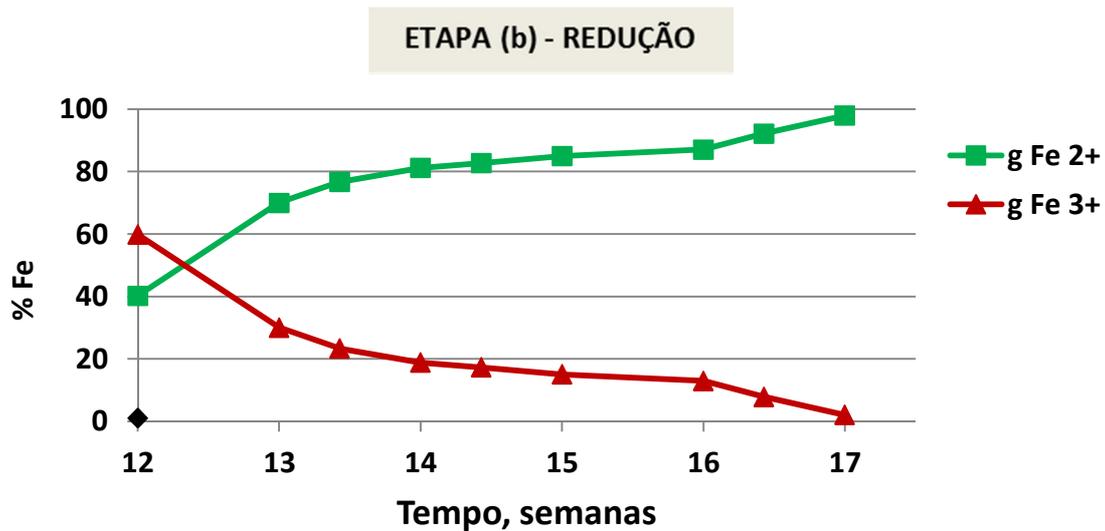


Figura 33: Percentual de Fe²⁺ e Fe³⁺ no lixiviado reduzido na planta piloto em função do tempo - LOTE 2.

A Figura 34 mostra o aspecto visual do sulfato ferroso ao final da quinta semana de redução anaeróbica (etapa (b)), ou seja, décima sétima semana de operação da planta piloto.



Figura 34. Lixiviado ferroso após o processo de redução – LOTE 2.

4.2.2.3. Precipitação (Etapa (c)), Recristalização e Caracterização do Sulfato Ferroso

O sulfato ferroso foi precipitado em etanol (Figura 35), utilizando o mesmo processo realizado para o lote 1.



Figura 35: Sulfato ferroso após filtração em temperatura ambiente.

O material foi caracterizado por difração de raios X (Figura 36), confirmando a presença predominante de melanterita - sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

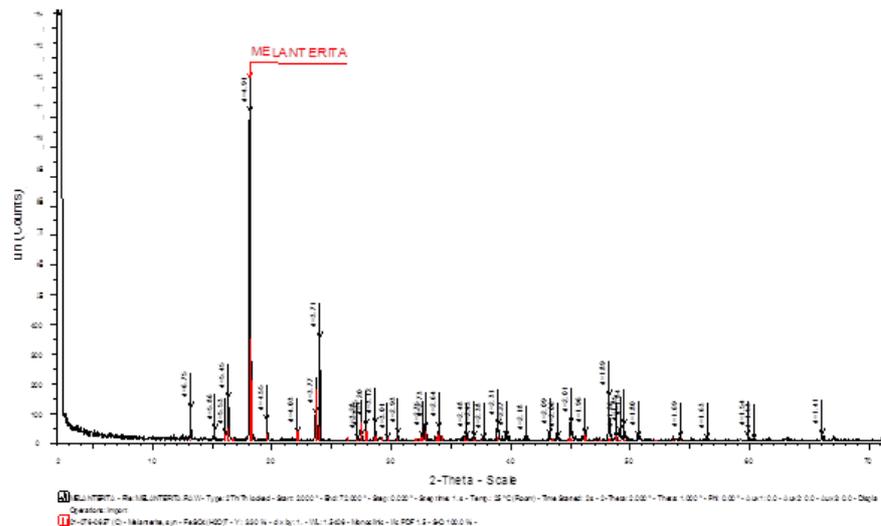


Figura 36: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso precipitado – LOTE 2.

Assim como no lote 1, realizou-se a recristalização do sulfato ferroso precipitado no lote 2, na tentativa de purificá-lo. A Figura 37 mostra o aspecto do sulfato ferroso recristalizado no lote 2.



Figuras 37. Sulfato ferroso heptahidratado recristalizado – LOTE 2.

A Figura 38 apresenta o difratograma (DRX) do sulfato ferroso recristalizado. Observa-se que o composto cristalino obtido foi a melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - sulfato ferroso heptahidratado).

Amostra A

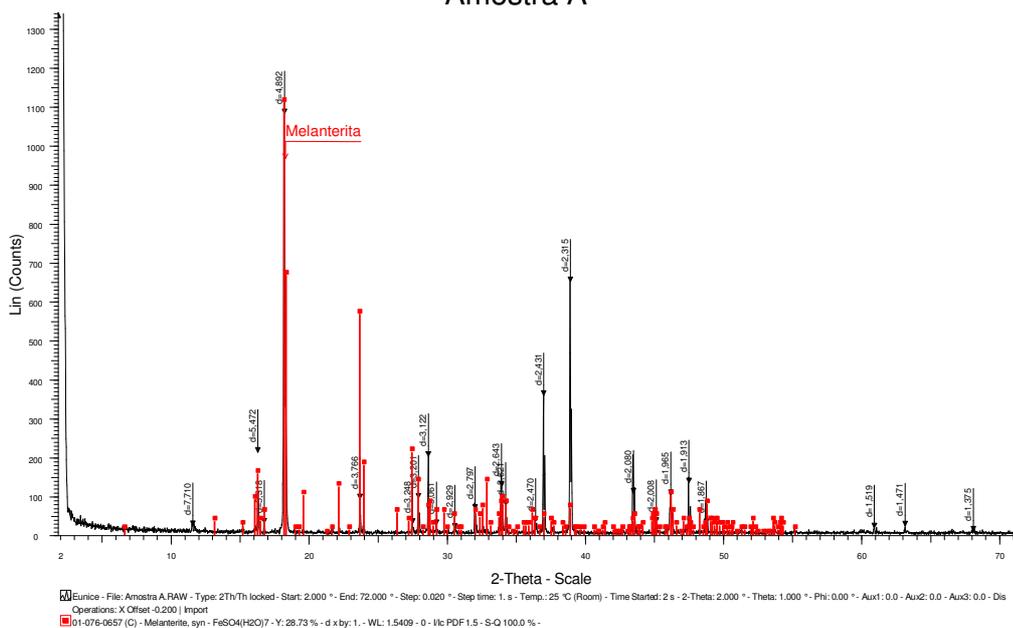


Figura 38: Difratoograma da amostra de sulfato ferroso recristalizado – LOTE 2.

A tabela 20 apresenta os resultados da análise elementar realizada para o sulfato ferroso precipitado e recristalizado. Observa-se que as concentrações de elementos metálicos indesejáveis são muito baixas, o que certifica como vantajosa e eficiente a etapa de precipitação com etanol.

Os resultados obtidos com o processo de recristalização demonstram que o objetivo de conseguir produzir um sulfato ferroso de maior pureza foi atingido. Diferentemente dos resultados encontrados para o lote 1 (Tabela 16), no lote 2, através do processo de recristalização, as quantidades de Ca, Zn, Mn e Mg foram reduzidas significativamente e obteve-se um sulfato ferroso de melhor qualidade. Esta melhoria pode estar associada ao fato de que para o lote 2, foram adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico na solução ao término do processo de recristalização, que resultou na clarificação da solução e dissolução de qualquer contaminante que possa ter ficado na superfície do cristal.

**Tabela 20. Análise elementar do sulfato ferroso precipitado e recristalizado –
LOTE 2.**

Parâmetros	SF Precipitado (%)	SF Recristalizado (%)
Al	0,008	ND
As	0,01	ND
Ba	ND	ND
Ca	0,02	0,01
Cd	0,002	0,0005
Cl	ND	ND
Co	0,01	0,0001
Cr	ND	ND
Cu	0,002	0,0001
F	ND	ND
Fe	20,3	23,4
Hg	ND	ND
K	ND	ND
Mg	0,04	0,001
Mn	0,06	0,09
Na	0,003	0,0006
Ni	0,003	0,001
P	0,01	0,01
Pb	0,001	0,001
Se	ND	ND
Si	ND	ND
Sn	ND	ND
Zn	0,94	0,09

ND – não detectado

SF – sulfato ferroso

Pode-se observar também que a concentração de ferro no sulfato ferroso heptahidratado precipitado foi medida em 20,3%, praticamente idêntica a lote 1, cujo valor foi de 20,2 (lembrando que a concentração estequiométrica de ferro na melanterita é de 20,1%). A concentração de ferro na análise do sulfato ferroso recristalizado foi de 23,4%, também semelhante a lote 1, que foi de 23,3% (ambos com concentração acima da estequiométrica).

Algumas impurezas foram detectadas. O material precipitado apresentou 1,11% e o recristalizado 0,2% de impurezas. Os elementos com maior dificuldade de eliminação foram Zn, seguido do Mn, Mg e Ca.

Através do processo de recristalização, obtiveram-se as melhorias desejadas, pois foi possível produzir um sulfato ferroso heptahidratado com pureza de 99,8%.

4.3. Considerações Técnicas sobre o Processo de Produção de Sulfato Ferroso

Os resultados anteriormente descritos demonstram que o equipamento, a operação e os métodos de controle foram efetivos na produção do sulfato ferroso. Apesar de terem sido realizados apenas dois lotes, o processo mostra-se bastante confiável em relação a possíveis variabilidades da matéria-prima. Este fato se dá principalmente pelo caráter seletivo do processo de precipitação com álcool, que permite a obtenção de cristais com alta pureza.

A Tabela 21 ilustra as relações entre o ferro e alguns elementos presentes no concentrado de pirita, na água de lixiviação e nos cristais de sulfato ferroso precipitado e recristalizado. O objetivo de se estabelecer uma relação Fe/Me foi avaliar, a cada operação, se há ou não a eliminação de impureza. Quanto maior a relação Fe/Metal, maior a pureza do produto obtido.

Pode-se observar que as relações aumentam substancialmente após a precipitação da melanterita e ainda mais após o processo de purificação por recristalização. Os resultados foram ainda melhores no segundo lote (com exceção do zinco), em virtude da menor concentração de elementos contaminantes e pela melhoria realizada na etapa de recristalização. Os elementos remanescentes (Zn, Mn, Ca e Mg) são elementos poucos deletérios a saúde. A relação Fe/Metal não pode ser calculada para casos em que os elementos tóxicos como, As, Cu e Pb não foram detectados, pois seus valores eram inferiores aos limites de detecção dos métodos analíticos empregados.

Tabela 21. Relação entre ferro e metais indesejáveis para o concentrado de pirita, água de lixiviação e sulfato ferroso precipitado e recristalizado nos dois lotes de produção.

Relação	Concentrado de Pirita	LOTE 1			LOTE 2		
		Lixiv.	Precip.	Crist.	Lixiv.	Precip.	Crist.
Fe/Zn	80	14	20	35	8	22	260
Fe/Al	47	45	5050	77666	70	2537	ND
Fe/Mn	245	55	78	194	88	338	260
Fe/Ca	16	88	106	777	122	1015	2340
Fe/Mg	795	80	84	179	198	507	23400
Fe/As	74	96	ND	ND	31	2030	ND
Fe/Cu	15900	23128	ND	ND	2258	10150	234000
Fe/Pb	454	16266	20200	ND	12976	20300	23400

*ND - elemento contaminante não detectado

A comparação das concentrações das impurezas dos lotes de sulfato ferroso heptahidratado produzidos neste trabalho, com lotes comerciais obtidos a partir de liquores siderúrgicos e de produção de ilmenita são apresentados na Tabela 22. Pode-se verificar que o sulfato ferroso produzido a partir da pirita, após o processo de recristalização, apresenta os mesmos índices de contaminantes de 3 produtos disponibilizados no mercado americano. A exceção foi o zinco, que apresentou no lote 1 uma concentração bem mais acentuada. Já no lote 2 a concentração situou-se no mesmo nível de grandeza.

Apesar da busca pela pureza do produto, o zinco é um micronutriente importante para saúde humana, essencial para o funcionamento do nosso organismo. Como suplemento é empregado na forma de sulfato de zinco (Silva et al, 2006). Muito possível que esteja presente nesta forma no material, apesar de não ter sido identificado na DRX devido à concentração muito baixa para detecção por esta técnica de análise.

Tabela 22. Concentração de alguns contaminantes do sulfato ferroso produzido neste trabalho e de amostras de sulfato ferroso comerciais obtidas a partir de liquores siderúrgicos e de produção de ilmenita.

Elemento	Concentrado de Pirita				Siderurgia*	Siderurgia*	Ilmenita*
	Precipitado		Recristalizado				
	Lote 1	Lote 1	Lote 2	Lote 2	A 1	A 2	A U
As (mg/kg)	ND	ND	10	ND	1	1	1
Cd (mg/kg)	10	10	20	5	2	5	2
Cr (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	50	30	11
Cu (mg/kg)	ND	ND	20	1	6	15	11
Pb (mg/kg)	10	ND	10	10	12	17	11
Mg (mg/kg)	2400	1300	400	10	500	127	6400
Mn (mg/kg)	2600	1200	600	900	950	2200	1350
Ni (mg/kg)	200	100	30	10	123	121	55
Zn (mg/kg)	10.300	6.700	9.400	900	160	900	500

Dados disponibilizados pela QC Corporation – Fonte: www.qccorporation.com

*ND – não detectado

Outro aspecto importante do processo é que pode ser monitorado com apenas as seguintes análises: pH, Eh, Fe total e Fe²⁺. As análises de pH e Eh podem ser realizadas via instrumental com um medidor de pH e potencial eletroquímico e as análises de ferro por via úmida.

As concentrações das espécies iônicas de ferro ([Fe³⁺] e [Fe²⁺]) estão diretamente relacionadas com o potencial de oxirredução (Eh). Os resultados do presente trabalho mostraram uma boa correlação entre o Eh e o equilíbrio [Fe³⁺]/[Fe²⁺]. Para exemplificar, foram colocados na Tabela 23 os resultados obtidos de Eh e da relação medida entre [Fe³⁺]/[Fe²⁺] na última semana da etapa de oxidação e na última semana da etapa de redução do lote 1.

Os resultados teóricos para a relação [Fe³⁺]/[Fe²⁺], calculados pela equação 4, estão representados no gráfico da Figura 5.

Tabela 23. Valores de equilíbrio $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ determinados em função do valor do Eh e medições de ferro via úmida.

Lote	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$			
	Oxidação		Redução	
	*Previsto pela medida de Eh	Análise química	*Previsto pela medida de Eh	Análise química
LOTE 1	1,12	0,92	0,01	0,04

* Cálculos baseados na equação 4

Considerando vasta aplicação do sulfato ferroso monohidratado na área da agricultura, como micronutriente e na indústria farmacêutica, como suplemento para doenças ferroprivas, e por esta matéria prima consumida em nosso país não ser de origem nacional, optou-se em realizar estudos de desidratação do sulfato ferroso heptahidratado precipitado (lote 2), a partir do concentrado piritoso para a produção de sulfato ferroso monohidratado.

O sulfato ferroso heptahidratado produzido no lote 2 foi submetido a um processo de desidratação em estufa. A comprovação efetiva da desidratação pode ser observada visualmente, pois o sulfato ferroso passa da forma heptahidratada de coloração verde azulada (melanterita) para a forma monohidratada de coloração esbranquiçada (szomolnokita).

Ao final do processo de desidratação, observou-se também uma mudança na granulometria do sulfato ferroso monohidratado, que passa da forma de grânulos para a forma aparente de pó. Para deixar o produto final com a granulometria ainda mais fina, igual ao do sulfato ferroso monohidratado comercial, utilizou-se moagem com grill e pistilo.

A Figura 39 mostra a imagem do sulfato ferroso monohidratado empregado por uma farmácia comercial. A Figura 40 mostra o sulfato ferroso monohidratado produzido a partir do concentrado de pirita. Observa-se claramente a semelhança visual entre os mesmos.



Figura 39: Sulfato ferroso monohidratado comercial.

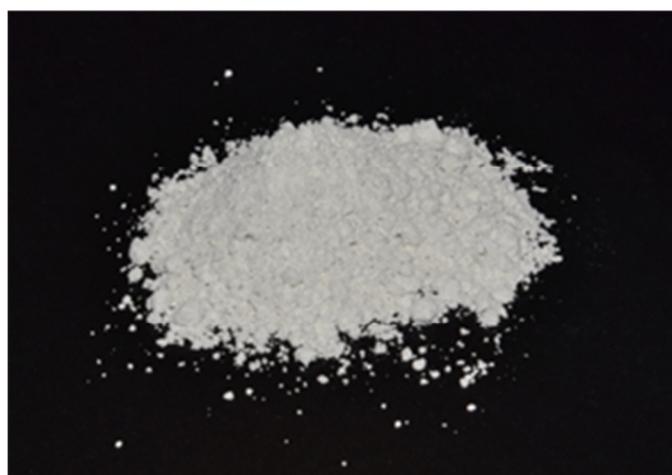


Figura 40: Sulfato ferroso monohidratado produzido a partir do concentrado de pirita – LOTE 2.

As Figuras 41 e 42 mostram, de forma comparativa, os difratogramas do sulfato ferroso monohidratado (szomolnokita) produzido a partir da desidratação e moagem do sulfato ferroso heptahidratado produzido a partir do concentrado de pirita (precipitado no lote 2) e um empregado por uma farmácia comercial. Idênticos são os difratogramas.

Szomolnokita - amostra A

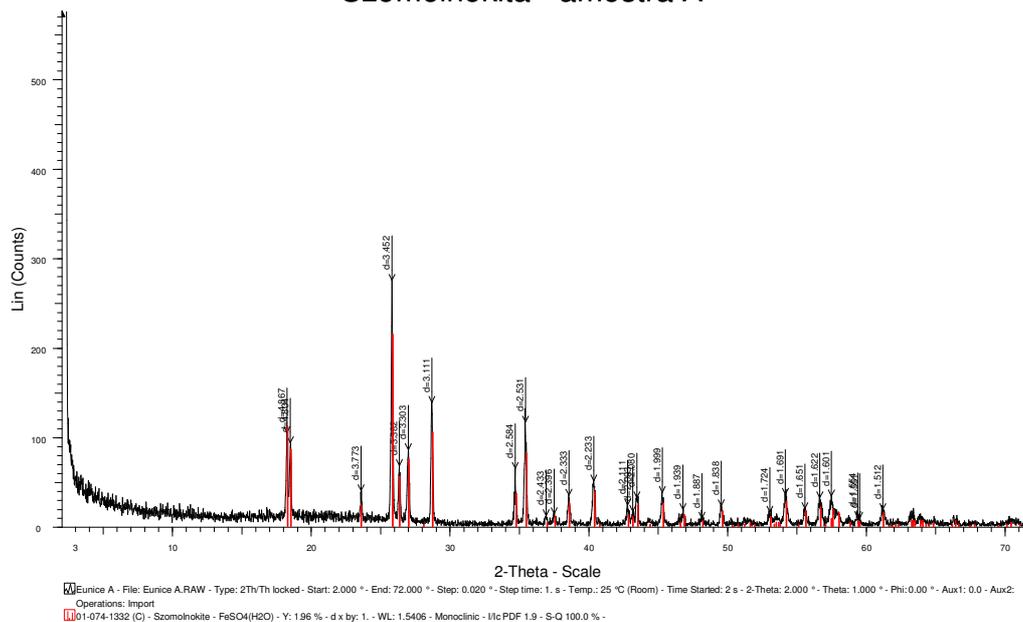


Figura 41: Difratoograma da amostra comercial de sulfato ferroso monohidratado.

Szomolnokita - amostra B

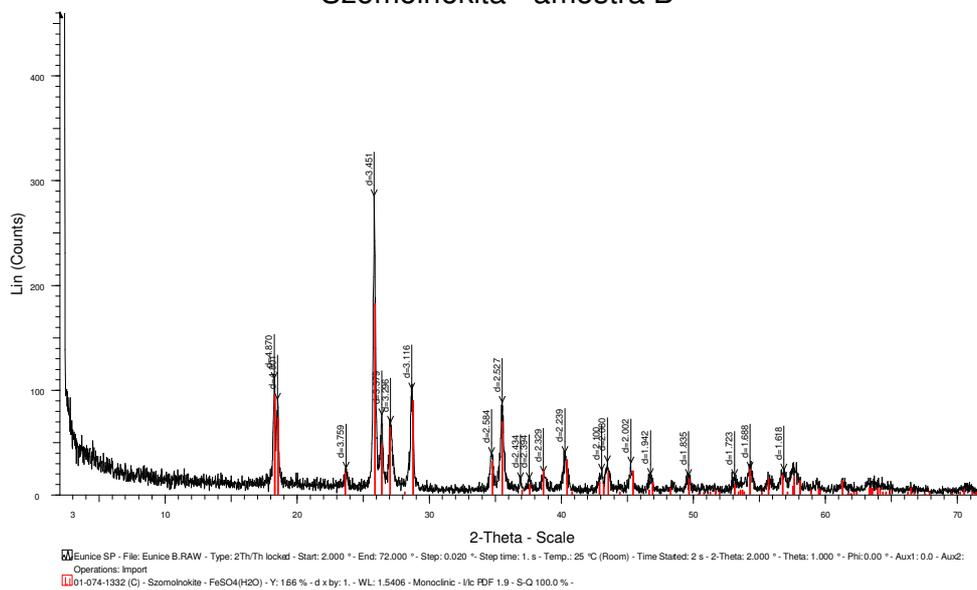


Figura 42: Difratoograma da amostra sulfato ferroso monohidratado produzido a partir do concentrado de pirita – LOTE 2.

Pensando na alternativa de recuperar o etanol residual contaminado oriundo do processo de precipitação do sulfato ferroso heptahidratado obtido no lote 2, foi realizada a purificação deste etanol por destilação fracionada. Partiu-se de 100 mL de amostra e foram obtidas 2 frações: (a) a fração 1, a cabeça de destilação, 6 mL coletados entre 72,2°C e 77,9°C; (b) a fração 2, constituída de etanol e água, 86 mL coletados entre 78,0°C e 79,5°C. No balão original de destilação, foram obtidos 2,8 mL de resíduo.

A mudança de aparência entre etanol residual do processo de precipitação do sulfato ferroso e o etanol destilado (fração 2) pode ser observada na Figura 43.

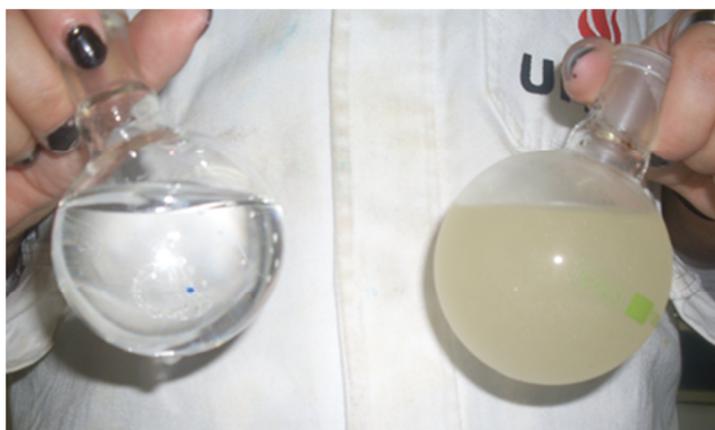
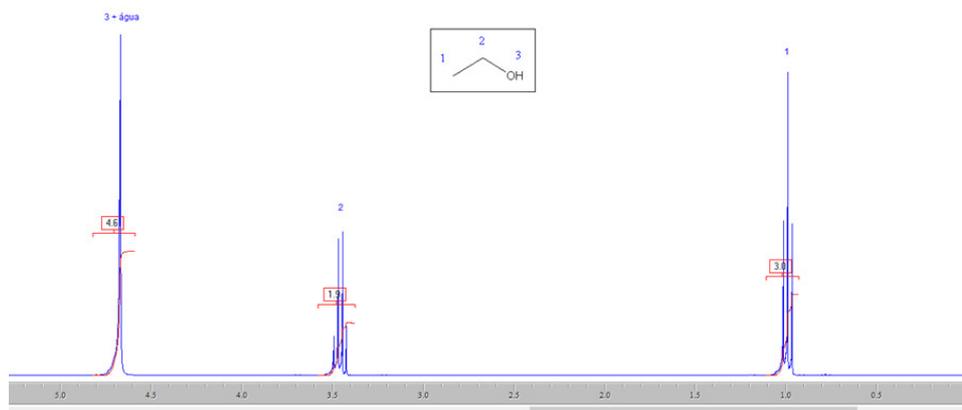
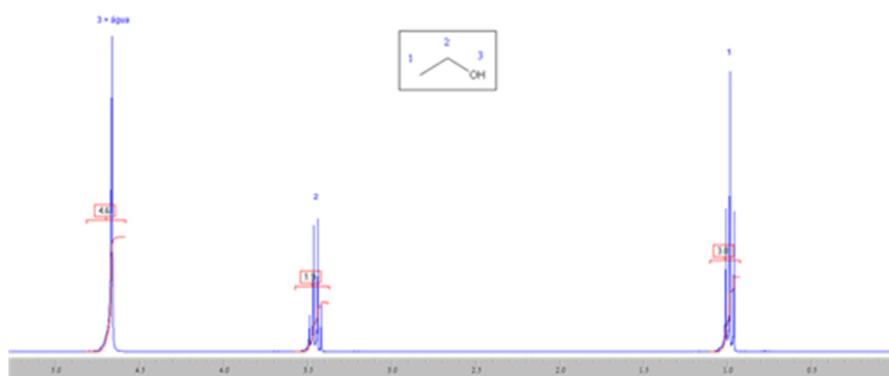


Figura 43: Balões contendo material a ser destilado (à direita) e após purificação (à esquerda).

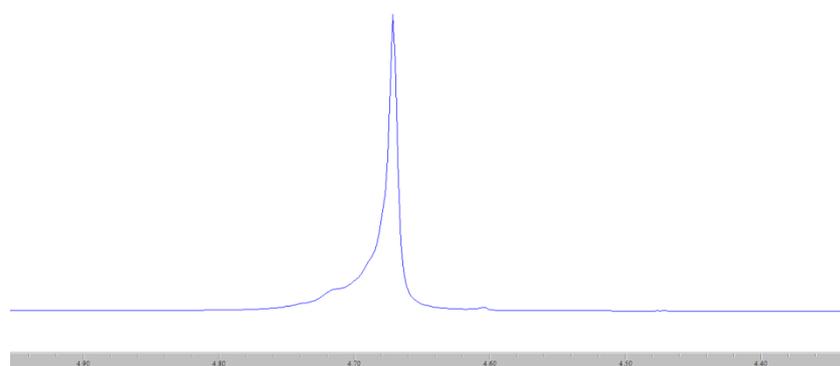
Conforme espectros de ^1H RMN para a fração 1 e 2 da destilação (Figura 44), ambas as frações obtidas apresentam apenas etanol e água. Percebe-se o pico referente à água em 4,69 ppm; o tripleto referente aos hidrogênios metílicos do etanol em 1,22 ppm, e os hidrogênios metilênicos em 3,70 ppm³. O sinal referente à hidroxila alcoólica pode ser visto como um pequeno 'ombro' em 4,72 ppm, quase sobreposto ao sinal da água.



(a)



(b)



(c)

Figura 44: Espectros de ^1H RMN para a fração 1 da destilação (a) e fração 2 (b). Expansão da região ao redor das hidroxilas do etanol e da água (c).

O índice de refração para a cabeça de destilação do processo (fração 1), realizado em equipamento BioBrix, foi de 1,3601, enquanto para o destilado (fração 2) o resultado foi de 1,3606, à temperatura de 29°C. Considerando que o índice de refração sofre variações com a temperatura, a equação 10 foi utilizada para os ajustes necessários de padronização.

$$n(20^{\circ}\text{C}) = n(T^{\circ}\text{C}) \pm 0,00045(T - 20) \quad (10)$$

Sendo assim, o resultado do parâmetro em questão para a cabeça de destilação, a 20°C, corresponde ao valor de 1,3641. Conforme literatura, tal valor para uma mistura de etanol e água indica 8 % de água m/m. O mesmo cálculo foi feito para o destilado, obtendo-se um índice de refração de 1,3647, concluindo-se que a fração apresenta cerca de 12 % m/m de água.

De acordo com as análises, verifica-se a eficiência do processo de purificação do etanol, que apresentou bom rendimento, de 86%, em tempo conveniente de 1,5 h, resultando em frações contendo somente uma mistura de etanol e água. Assim o etanol foi separado de seus contaminantes, mas devido à forte interação intermolecular entre etanol e água, as frações resultantes continham ambos os compostos.

De acordo com os resultados obtidos, o etanol residual do processo de precipitação do sulfato ferroso em solução produzido a partir do concentrado de pirita, poderia ser reutilizado, retornando ao processo de precipitação, reduzindo assim os custos com a compra de novo reagente.

4.4. Elementos para Considerações Econômicas sobre o Processo de Produção de Sulfato Ferroso

O desempenho de operação da unidade piloto foi avaliado a partir da produção dos dois lotes de sulfato ferroso, monitorando os seguintes parâmetros de processo:

- a) volume final de solução de sulfato ferroso;
- b) massa de sulfato ferroso precipitado por lote;

- b) valores de recuperação de ferro pirítico;
- c) consumo de insumos e energia na operação.

A Tabela 24 apresenta os valores de recuperação de melanterita obtidos e os valores gastos para produção de sulfato ferroso heptahidratado nos lotes 1 e 2.

No processo de produção do sulfato ferroso heptahidratado ocorrido no lote 1, ao final de 15 semanas, obteve-se 50 litros de solução de sulfato ferroso, resultando em 15,8 kg de melanterita precipitados, representando, aproximadamente, 99,8% de recuperação de sulfato ferroso produzido na etapa de lixiviação/redução. A recuperação de ferro na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente na planta piloto (300 g de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) foi de 2,9%.

No processo de produção do sulfato ferroso heptahidratado ocorrido no lote 2, ao final de 17 semanas, obteve-se 68 litros de solução de sulfato ferroso, resultando em 28,2 kg de melanterita precipitados, representando, aproximadamente, 99,8% de recuperação de sulfato ferroso produzido no processo de lixiviação/redução. A recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente na planta piloto (300 g de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) foi de 5,2%.

Pode-se então visualizar que o concentrado de pirita apresenta potencial para a realização de muitos outros ciclos iguais aos efetuados neste trabalho, podendo-se extrair ferro até o esgotamento da pirita com uma produção continuada de sulfato ferroso. Estima-se que poderiam ser realizados mais 17 ciclos de lixiviação, produzindo-se aproximadamente 523,3 kg de sulfato ferroso heptahidratado ao total de 19 lotes.

Tabela 24: Dados gerais do processo de produção de sulfato ferroso.

DADOS GERAIS	LOTE 1	LOTE 2
Volume final de solução de sulfato ferroso	50 litros	68 litros
Massa de sulfato ferroso heptahidratado precipitado	15,7 Kg	28,2 Kg
Fe Melanterita / Fe²⁺ Extraído (recuperação de sulfato ferroso na precipitação)	99,8%	99,8%
Fe Melanterita / Fe Pirítico (recuperação de sulfato ferroso na lixiviação - precipitação)	2,9%	5,2%
Valor gasto no processo de produção utilizado neste trabalho por kg de sulfato ferroso heptahidratado produzido	R\$ 49,20*	R\$ 12,86*

*Valores obtidos baseando-se nos valores da Tabela 25

Fica evidente que o desempenho da lixiviação de ferro do lote 2 foi melhor que o do lote 1. Como os experimentos na planta piloto para o segundo lote foram executados após o encerramento dos experimentos do primeiro lote, onde verificou-se pequenas obstruções no concentrado piritoso, devido a oxidação deste material, ele ficou com aspecto mais quebradiço, resultando numa melhor percolação da solução lixiviante pelo leito mineral que estava mais fragmentado, facilitando também a entrada de ar, proporcionando um ambiente ideal para que a oxidação da pirita ocorresse com maior eficiência.

Segundo descreve Brandl (2001), as bactérias acidófilas preferem se concentrar em áreas de superfícies irregulares para realizarem a interação microbiológica, fato que também favoreceu o processo de lixiviação no lote 2, ocasionando numa maior atividade bacteriológica e conseqüentemente, gerando aumento da extração de ferro.

Por fim, podem-se fazer algumas considerações de cunho econômico. A Tabela 25 resume os custos dos processos nos lotes 1 e 2.

Tabela 25: Custos dos processos de produção de sulfato ferroso heptahidratado nos lotes 1 e 2.

	LOTE 1	LOTE 2
CUSTOS	R\$	R\$
Montagem da planta piloto	500,00	–
Energia (motobomba)	21,84	21,84
Água do DMAE	0,60	0,60
Etanol anidro p.a.	250,00	340
CUSTO TOTAL	772,44	362,44
Custo do Kg de SFH produzido	49,20	12,86

SFH = Sulfato ferroso heptahidratado

Os custos de materiais e mão de obra, para a montagem da unidade piloto foram de R\$ 500,00. Durante o processo de lixiviação do resíduo, não foram necessários nenhum insumo químico, somente energia e água de abastecimento público.

Para os lotes 1 e 2, durante as 12 semanas de lixiviação (etapa (a)), contabilizou-se um consumo de energia de R\$ 21,84. O valor calculado para o consumo de água foi de R\$ 0,60 (esta água pode ser captada da chuva, zerando este custo). Para a precipitação do sulfato ferroso no lote 1, utilizou-se 25 litros de etanol p.a., com custo total de R\$ 250,00 e para o lote 2, utilizou-se 34 litros de etanol p.a., com custo total de R\$ 340,00.

Assim, considerando os custos efetivos do processo de produção e o investimento inicial de montagem da unidade piloto, o valor do quilograma de sulfato ferroso heptahidratado produzido no lote 1 ficou em R\$ 49,20. Este é o custo que se teve para produzir um quilograma de sulfato ferroso heptahidratado no lote 1.

Para o lote 2, não foi contabilizado o investimento inicial necessário para construção da planta piloto. Este lote também apresentou uma maior eficiência no processo de extração de ferro (precipitou-se maior quantidade de sulfato ferroso), assim os custos finais com o processo foram menores. O valor calculado para o sulfato ferroso heptahidratado produzido no lote 2 foi de R\$12,86 o quilograma.

No entanto, o investimento inicial para a montagem da unidade piloto poderia ser amortizado em 19 lotes, e o valor do quilograma do sulfato ferroso no lote 1 ficaria em R\$19,03 e no lote 2, R\$13,80. Com base na avaliação econômica preliminar realizada, para os dois lotes de sulfato ferroso produzidos neste trabalho, o aporte final de receita foi positivo, superando os custos de produção.

Os valores aqui estimados para o quilograma de sulfato ferroso produzido podem ser reduzidos se considerarmos a possibilidade de reaproveitamento do etanol através da destilação e adotando também os processos de recristalização e desidratação, que certamente irão agregar valor e qualidade ao produto final, que será o sulfato ferroso monohidratado purificado. Por exemplo, segundo informações obtidas em janeiro de 2014 em uma farmácia de manipulação do estado do Rio Grande do Sul, o quilograma do sulfato ferroso monohidratado importado da Índia, para uso farmacêutico, custa R\$ 108,00 e é revendido ao público por R\$ 120,00 por grama (R\$1200,00 por quilograma).

5. CONCLUSÕES

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

- O concentrado de pirita utilizado nos experimentos deste estudo apresentou um teor de pirita de 73,2%. Os principais minerais de ganga são o quartzo e a calcita. Esse material apresenta aproximadamente 34,1% de ferro pirítico, com potencial de gerar até 1,8 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterita) por kg de rejeito de carvão.

- Construiu-se um sistema para a produção de sulfato ferroso em escala piloto a partir de um concentrado de pirita da mineração de carvão. O sistema de lixiviação é composto por um tanque contendo o concentrado de pirita, um tanque de recebimento do lixiviado e uma bomba de recirculação. O sistema opera em três etapas em seqüência: oxidação da pirita em meio aquoso, redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e precipitação do sulfato ferroso heptahidratado. Os cristais de sulfato ferroso podem, ainda, ser submetidos a uma etapa adicional de purificação por recristalização.

- Os principais parâmetros de controle do processo são: pH, Eh, temperatura e a concentração de ferro (Fe^{3+} , Fe^{2+} e ferro total). Adicionalmente, pode-se monitorar a concentração de bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans* e a concentração de oxigênio dissolvido. Ao final das etapas de lixiviação e redução, pode-se ainda, analisar a concentração de metais indesejáveis.

- O protótipo em escala piloto montado para a realização dos experimentos, permitiu resultados satisfatórios de monitoramento para os dois lotes de produção. No lote 1, a etapa de lixiviação, em condições aeróbias, permitiu a obtenção de uma lixívia com concentração de ferro total de 50,2 g/L, pH 1,9 e Eh 775,8 mV, em 12 semanas. A etapa de redução do ferro necessitou de 3 semanas e o lixiviado apresentou uma concentração de ferro total de 63,1 g/L, pH 3,0 e Eh 595,7 mV. Houve a conversão de 99% do ferro presente para a forma Fe^{2+} . No lote 2, a etapa de lixiviação, em condições aeróbias, promoveu uma lixívia com concentração de ferro total de 69,5 g/L, pH

1,6 e Eh 657,7 mV, em 12 semanas. A etapa de redução do ferro levou 5 semanas, e o lixiviado apresentou uma concentração de ferro total de 82,3 g/L, pH 1,7 e Eh 566,7 mV. Houve a conversão de 98% do ferro presente para a forma Fe^{2+} .

- A etapa de precipitação do sulfato ferroso em solução, com etanol, foi aplicada para os dois lotes. Estudos de recristalização também foram efetuados, possibilitando a obtenção de um produto final ainda mais puro. As concentrações dos elementos metálicos presentes no sulfato ferroso cristalizado e recristalizado diminuíram significativamente se comparadas com as concentrações encontradas no lixiviado férrico/ferroso, o que certifica como vantajosa e seletiva a etapa de precipitação com etanol.

- As impurezas detectadas no lote 1 somaram 1,77% no sulfato ferroso precipitado e 0,95% no sulfato ferroso recristalizado. As impurezas detectadas no lote 2 foram quantificadas em 1,11% no material precipitado e em 0,20% no sulfato ferroso recristalizado. Em ambos os casos, os elementos com maior dificuldade de eliminação foram o Zn, Mn, Mg e Ca. Pode-se afirmar que na etapa de precipitação, é possível obter um sulfato ferroso com 98% de pureza. Após o processo de recristalização, pode-se esperar uma pureza de 99%, chegando, no caso do lote 2, a 99,8%.

- O desempenho da unidade piloto para o lote 2 foi melhor que para lote 1. No lote 1, em 15 semanas, obteve-se 50 litros de solução de sulfato ferroso, resultando em 15,8 kg de melanterita precipitados, representando, aproximadamente, 99,8% de recuperação de sulfato ferroso produzido na etapa de lixiviação/redução. A recuperação de ferro na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente na planta piloto (300 g de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) foi de 2,9%. Para o lote 2, ao final de 17 semanas, obteve-se 68 litros de solução de sulfato ferroso, resultando em 28,2 kg de melanterita precipitados, representando, aproximadamente, 99,8% de recuperação de sulfato ferroso produzido no processo de lixiviação/redução. A recuperação de Fe na forma de melanterita em relação ao Fe pirítico existente na planta piloto (300 g de Fe pirítico por kg de rejeito de carvão) foi de 5,2%. Os experimentos para o segundo lote foram executados após o encerramento do primeiro, onde

verificou-se que o material ficou com aspecto mais quebradiço, resultando numa melhor percolação da solução lixiviante pelo leito mineral, facilitando a entrada de ar e uma maior eficiência da lixiviação .

- A produção do sulfato ferroso heptahidratado, na forma sólida, apresenta uma série de vantagens quando comparado com a forma líquida: não se oxida; possui menor volume de água; e é mais fácil, barato e seguro de se transportar. Atualmente, uma das suas principais aplicações é como reagente para tratamento de águas e efluentes. Também pode ser convertido ao sulfato ferroso monohidratado por desidratação térmica a 65°C. O sulfato ferroso monohidratado é amplamente empregado como fertilizante e no tratamento de anemia ferropriva. Quando comparado ao heptahidratado, apresenta menor solubilidade e um menor conteúdo de água de hidratação.

- Com exceção do concentrado de pirita e água, o único insumo químico empregado no processo foi etanol, sendo que este último pode ser reutilizado e reciclado. O ensaio de destilação fracionada realizado para a recuperação do etanol residual do processo de precipitação do sulfato ferroso, apresentou rendimento de 86% em tempo de 1 hora e 30 minutos. O processo resultou em uma solução contendo somente uma mistura de etanol e água, livre de substâncias indesejáveis (por exemplo, metais). Assim o etanol foi separado de seus diversos contaminantes, podendo retornar ao processo de precipitação, reduzindo os custos com a compra de novo reagente.

- A literatura indica a ampla aplicabilidade do sulfato ferroso, pois é utilizado em diversos setores, como na agricultura, na indústria farmacêutica e para o tratamento de água e efluentes. Em virtude da carência deste sal no Brasil, anualmente são importados substanciais quantias para suprir a demanda nacional, o que reforça ainda mais a justificativa do uso dos resíduos da mineração de carvão para produzir este sal.

- O processo desenvolvido neste trabalho, para produzir sulfato ferroso a partir de um concentrado de pirita, incentiva o aproveitamento econômico da pirita presente nos rejeitos da mineração do carvão brasileiro. Através de técnicas hidrometalúrgicas convencionais, pode-se diversificar a atividade de

mineração, gerar empregos e reduzir despesas no tratamento ativo da DAM. O estudo vem ao encontro dos princípios da sustentabilidade, além de melhorar a qualidade ambiental dos recursos hídricos e de proporcionar ganhos econômicos para as empresas do setor mineral. Pode-se afirmar que é um processo simples, prático, de baixo investimento e viável no contexto da mineração de carvão.

6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Avaliar a variabilidade do processo de produção do sulfato ferroso, produzindo diversos lotes, incluindo estudos do controle estatístico do processo (CEP).
- Repetir os ciclos de lixiviação na planta piloto, até o esgotamento do concentrado de pirita, avaliando a redução do volume e as características finais do material remanescente.
- Realizar o monitoramento da compactação do leito mineral, a fim de aprimorar o protótipo da planta piloto para evitar a colmatação do leito.
- Realizar estudos similares com concentrados de pirita de outras jazidas de carvão (Santa Catarina e Rio Grande do Sul), bem como de outros depósitos minerais.
- Realizar estudos para acelerar o processo de lixiviação (por via bacteriana ou outro processo oxidativo), com o intuito de aumentar a taxa de oxidação da pirita.
- Aprimorar o controle microbiológico do sistema, relacionando as variáveis físico-químicas com as taxas de crescimento e decaimento bacteriano.
- Aplicar e fazer um estudo econômico do processo em escala industrial.

8. REFERÊNCIAS

ALIAGA, J.L.V.; RUBIO, L.R.; GÁRCIA, M.T.A. **Monografias Farmacêuticas**. 1ª ed. Colégio Oficial de Farmacêuticos de La Provincia de Alicante, p. 552-553, 1998.

APHA - American Public Health Association –.Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 1134p., 2005.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8289: determinação do teor de cinza. Rio de Janeiro, 1983a.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8290: determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983b.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8299: carvão mineral: determinação do carbono fixo. Rio de Janeiro, 1983c.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8293: determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983d.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR NM 248: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

AMARAL FILHO, J.R.; SCHNEIDER, I.A.H.; BRUM, I.A.S.; SAMPIO, C.H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C.H. **Caracterização de um Depósito de Rejeitos para o Gerenciamento Integrado dos Resíduos de Mineração na Região Carbonífera de Santa Catarina, Brasil**. REM. Revista Escola de Minas (Impresso). v.66, p.347 - 353, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. ASTM D 5373: test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of coal and coke. USA, 2002.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L., **Retenção de Soluções de Sulfatos por Hidrogel de Policrilamida**. Acta Sci, Agron. Maringá, v. 28, n. 2, p. 287-290, 2006.

BELIAEFF, B.; MARY, J. Y.; **The Most Probable Number Estimates and the Usefulness of Confidence Intervals**. Comment on War. Res. Public Health Laboratory Service Communicable Disease Surveillance Centre, v. 29 (4), p. 1213-1214, 1995.

BENONI, g.; CUZZOLIN, L.; ZAMBRERI, D.; DONINI, M.; DELSODATO, P.; CARAMAZZA, I. **Gastrointestinal Effects of Single and Repeated Doses do Ferrrous Sulphate in Rats**. Pharmacol Res, v. 27, n.1, p. 73-80, 1993.

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

BESS, F.; **Efeito de Fontes Dietéticas de Ferro Sobre o Desempenho de Reprodutoras Pesadas e Conteúdo de Ferro em Ovo**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul ,Porto Alegre (RS). 93 p, 2012.

BONI, R. E.; HUCKBONI, R. A.; GALBRAITH, R. A.; DRUMMOND, G. S.; KAPPAS, A.; **Tin Mesoporphyrin Inhibits Heme Oxygenase Activity and Heme Iron Absorption in the Intestine**. Pharmacol. v. 5, p. 318-29, 1993.,

BORTOTE, A.; ZIM, A. N. **Programa de Proteção e Melhoria da Qualidade Ambiental da Bacia do Rio Tubarão e Complexo Lagunar**. Revista Tecnologia e Ambiente, Criciúma, v.1, p.55-74, 1995.

BRANDL, H.; **Microbial Leaching of Metals in Microbial Diversity in Bioleaching Environments**. Capítulo 8, p. 192-206. 2001.

BRASIL. FARMACOPEIA BRASILEIRA, Volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. 904p., 2v/il.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Manual operacional do Programa Nacional de**

Suplementação de Ferro. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. - Brasília : Ministério da Saúde, 2005. 28p.

BRASIL. Resolução n.º 344, de 13 de dezembro de 2002. **Regulamento Técnico para Fortificação das Farinhas de Trigo e das Farinhas de Milho com ferro e Ácido Fólico.** Diário Oficial da União, Brasília, 18 de dezembro de 2002. Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em : 05 outubro de 2013.

CANÇADO, R. D. **Deficiência de Ferro.** *Revista Prática Hospitalar.* Ano XI. Nº 61. jan / fev 2009.

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

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes, Uma Visão Global e Sintética,**2010.

GOMES, A. J. P. **Estratégica na Produção de Eletricidade no Sul do Brasil,** Carvão do Brasil, Turfa Agrícola/ Geologia, Meio Ambiente e Participação, Porto Alegre: EST, p 164, 2002.

ENGLEHARDT, J. D.; Deng, Y.; Meeroff, D.; Legrenzi, Y.; Mognol, J.; Polar, J.; **Technical Report;** University of Florida, EUA, 2006.

EPA Method 3050B, **Environmental Protection Agency.** Acid digestion of sediments, sludges, and soils, United States, Washington, 1996.

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

FERRAZ, S. T. **Anemia ferropriva na infância: estratégias para prevenção e tratamento.** *Pediatria Moderna*, v. 48, n.3. São Paulo (SP), 2011.

FERREIRA, A. O.; **Sulfato Ferroso: Qual forma química utilizar?** Dicas Farmacotécnicas. Artigos Técnicos. 2008.

FERREIRA 2010 – Revista Química e Derivados Edição nº497 - Maio de 2010 <http://www.quimica.com.br/revista/qd424/efluentes5.htm> Acesso em janeiro de 2012.

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

FLUES, M.; SATO, I.M.; COTRIM, M. B.; FILHO, P. M. F.; CAMARGO, I. M. C.; **Avaliação da Influência da Operação da Termoelétrica a Carvão na Concentração dos Metais e As no Solo de Figueira, (PR) - Brasil.** Química nova, v. 31, n.1, 25-30, 2008.

FRANCO, D. V.; Tratamento Redutivo de Solo e Água Subterrânea Contaminados com Cromo Hexavalente, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química - Campinas, SP, 2008.

ILYAS, M.; KHALIL, J.; KHAN, S.; AKHTAR, S.; **The effect of iron fortification on the quality of fortified bread.** Sarhad Journal of Agricultural, v.12, n.2, p.11711-175,1996.

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.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. ISO 157: hard coal: determination of forms of sulfur. Genebra, 1996.

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

KAJISHIMA, S.; PUMAR, M.; GERMANI, R.; **Efeito de Adição de Diferentes Sais de Cálcio nas Características da Massa e na Elaboração de Pão Francês. Ciências Tecnologia Alimentos.**, v.23, n.2, p.222-225,2003.

KER, D. M. D.; DAVIDSON, S. **Gastrointestinal Intolerance to oral iron preparation.** Recista Lancet, v.2, p. 19, 1999.

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.

KOTZ, C.J.; TREICHEL, M.P.J. **Química geral II e reações químicas.** 5 ed. 2005.

LUND, W. **The Pharmaceutical Codex.** 12th ed. London: The Pharmaceutical Press. p.866-868, 1994.

MALAVOLTA, E.; ROMERO, J. P., **Manual da adubação.** 376p. Ed K Richard, São Paulo, 1975.

MARCELLO, R.R.; GALATO, S., PETERSON M.; RIELLA, H.G.; BERNARDIN, A.M. **Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage**
MILLER, B.G. **Clean Coal Engineering Technology.** Burlington: Elsevier, 2011. 661p.

Treatment sludge. Journal of Environmental Management, v. 88, p.1280-1284, 2008.

MARTINS, G.; ALMEIDA, A. F. **Reuso e Reciclo de Águas em Indústria Química de Processamento Dióxido De Titânio.** Monografia, Salvador (BA), Universidade Federal da Bahia, Escola politécnica. 69p, 1999.

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

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

MILLER, B.G. **Clean Coal Engineering Technology**. Burlington: Elsevier, 2011. 661p.

MONTEIRO, K.V. **Carvão: O Combustível de Ontem**. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra, 82p. 2004.

MORAES, J. E. F.; SILVA, D. N.; QUINA, F. H.; CHIAVONE-FILHO, O.; Nascimento, C. A. O.; Environ. Science. Technology. 2004, 38, 3746.

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

PEIXOTO, G. H. C.; **Biolixiviação de Concentrado Piritoso Visando à Produção de Pigmento a Base de Óxidos de Ferro**. Jornada de Iniciação Científica. 18, Rio de Janeiro (RJ) - Anais. CETEM/MCT, 2010.

PERALBA, M. C. **Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros**. São Paulo – SP, USP, Dissertação de Mestrado, 1989.

PETERSON, M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir da Pirita: Desenvolvimento Sustentável**. Tese de Doutorado, Florianópolis (SC), Universidade Federal de Santa Catarina. 127p, 2008.

PETROBRÁS, Acessado em: outubro 2013.

<http://fatosedados.blogspotpetrobras.com.br/2013/07/07/entenda-por-que-a-petrobras-investe-em-fertilizantes/?gclid=CJiPIdKII7wCFYNQ7Aod8mlAfw>

PITT, G. J.; MILLWARD, G. R. **Coal and Modern Coal Processing an Introduction**. Ed. Academic Press, p 210, 1979.

PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030. Disponível em <http://www.epe.gov.br>, acesso em 05/06/2009.

POURBAIX, M., **Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25 °C**, Gauthier-Villars Paris, 1963.

REILLY, C. Toomuch of a good thing? The problem of trace element fortification of foods. *Trends in Food Science e Technology*, v.7, p. 139-142, 1996.

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

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

SENGIK, Erico S.; *Os Macronutrientes e os Micronutrientes das Plantas*, Versão 2003.

SILVA, A. P. R.; VITOLLO, M. R.; ZARA, L.F.; CASTRO, C. F. S.; **Efeito da Suplementação de Zinco a Crianças de 1 a 5 Anos de Idade**. *Jornal de Pediatria*, Rio de Janeiro, (RJ). vol.82, nº3, p. 227-231, 2006.

SILVA, R. A. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais por Precipitação Seletiva da Drenagem Ácida de Minas**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2010.

SILVA, R.A.; CASTRO, C.D.; PETTER, C.O.; SCHNEIDER, I.A.H.. **Production of iron pigments (goethite and hematite) from acid mine drainage**. In: 11th International Mine Water Association Congress Mine Water Managing the Challenges, 2011, Aachen. *Mine Water Managing the Challenges*. Aachen : RWTH Aachen University, 2011. p.469-473.

SILVA, R.A.; CASTRO, VIGÂNICO, E.M.; C.D.; PETTER, C.O.; SCHNEIDER, I.A.H. Selective precipitation/UV production of magnetite particles obtained from

the iron recovered from acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 29, p.22-27, 2012.

SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDERL, G., FOREMAN, J., EVANS, R., HELLIER, W.A **Handbook of Technologies for Avoidance and Reclamation of Acid Mine Drainage**. Morgantown, WV: National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, 1998.

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Informe de Recursos Minerais, Série Oportunidades Minerais, CPRM, Porto Alegre, 39p,1997.

TRAJSTMAN, A. C. A.; **Note on the Characterisation of the Most Probable Number**. *Statistics Probability Letters*, V. 29, p.293-295,1996.

The Merck Index. 13th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co. INC., 2001.

TRISSEL, L.A. **Stability of Compounded Formulations**. 2nd ed. Washington, DC.: American Pharmaceutical Association, p.152-153, 2000.

TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S.; **Terapêuticas com Doses Profiláticas de Sulfato Ferroso como Medida de Intervenção no Combate à Carência de Ferro em Crianças Atendidas em Unidades Básicas de Saúde**. *Revista de Saúde Pública*, v. 28, n. 6, p. 410-415, 2004.

TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S.; **O Leite em Pó Fortificado com Ferro e Vitamina C como Medida de Intervenção no Combate a Anemia Carencial Ferropriva em Crianças Atendidas em unidade Básica de Saúde** . *Arch Lationoamericanos Nutr*, v. 46, p.239-45, 1994.

TRISSEL, L.A. Trissel's **Stability of Compounded Formulations**. 2nd ed. Washington,DC.: American Pharmaceutical Association, 2000. P.152-153.

VIGÂNICO, E.M. **Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Rejeitos de Carvão**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 70p. 2009.

VIGÂNICO, E.M.; COLLING, A. V.; SILVA, R. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; **Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings.** Minerals Engineering, v.24. p.1146–1148, 2011.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Qualitativa**, 5a ed., Editora Mestre: São Paulo, 1981.

VOGEL, A. I.; **Química Orgânica, Análise Orgânica Qualitativa**, vol.1, 3ª edição, R.J. 1979.

VOLPATO, T. G. - **Vidas Marcadas: trabalhadores do carvão.** Tubarão: Unisul, 2001.